

Entgasung und Kristallisation beim Aufstieg dazitischer Magmen zur Erdoberfläche

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
“Doctor rerum naturalium”
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Geowissenschaften / Geographie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Nils Blum-Oeste

aus Kassel, Deutschland

Göttingen 2014

Betreuungsausschuss

Dr. Burkhard Schmidt	Exp. und Angew. Mineralogie	Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Gerhard Wörner	Geochemie	Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Sharon Webb	Exp. und Angew. Mineralogie	Georg-August-Universität Göttingen

Prüfungskommission

Referentin:

Prof. Dr. Sharon Webb	Exp. und Angew. Mineralogie	Georg-August-Universität Göttingen
-----------------------	-----------------------------	------------------------------------

Korreferent:

Dr. Burkhard Schmidt	Exp. und Angew. Mineralogie	Georg-August-Universität Göttingen
----------------------	-----------------------------	------------------------------------

Korreferent:

Prof. Dr. Gerhard Wörner	Geochemie	Georg-August-Universität Göttingen
--------------------------	-----------	------------------------------------

weitere Mitglieder:

Prof. Dr. rer. nat. Harald Behrens	Petrologie	Leibniz Universität Hannover
Prof. Dr. rer. nat. Francois Holtz	Petrologie	Leibniz Universität Hannover
Dr. Andreas Kronz	Geochemie	Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2014

Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden kinetische Prozesse beim experimentell simulierten Aufstieg dazitischer Magmen, den Eruptionsprodukten vom Vulkan Taapaca nachempfunden, untersucht. Der Schwerpunkt lag auf der Entgasung der wassergesättigten Proben und der mit dem resultierenden Anstieg der Liquidustemperaturen einhergehenden Kristallisation von Plagioklas. Desweiteren wurden enthaltene Amphibole auf eine mögliche Reaktion als Folge der Dekompression untersucht.

Die Entgasung während der Dekompression erfolgte bei einer Temperatur von 850 °C in isothermen Dekompressionsraten von 6,3 bar/h bis 450 bar/h stets nahe an der Gleichgewichtskonzentration von Wasser, welche unabhängig durch Gleichgewichtsexperimente bestimmte wurde. So nehmen die Wassergehalte bei einer Dekompressionsrate von 50 bar/h von 4,93 Gew.-% bei 1550 bar zu niedrigeren Drücken kontinuierlich ab. Eine systematische Abhängigkeit von der Dekompressionsrate konnte für die Unterschiede in den jeweiligen Wassergehalten nicht gefunden werden.

Die Anpassung der residualen Glaszusammensetzung während der Dekompression wird vor allem von der für die Reaktionen zur Verfügung stehenden Zeit kontrolliert, wie die in dieser Studie eingeführten Größen "Reequilibrationsindex" (REI) und "-geschwindigkeit" (RES) zeigen: Experimente mit Dekompressionsraten von $\leq 21,4$ bar/h erreichen eine weitgehendere Reequilibration als die schneller dekomprimierten Proben, obwohl die letztgenannten RES aufweisen, die auf eine bis zu 10-fach schnellere Reaktionskinetik hinweisen. Dies kompensiert nicht die wesentlich kürzere, für die Reaktionen zur Verfügung stehenden Zeiten.

Die Kristallisation von Plagioklas wurde (neben der Entgasung) als wichtigster Prozess während der Dekompression identifiziert. Weitere signifikante Reaktionen unter Beteiligung von Mineralen konnten nicht gefunden werden. Die Kristallrößenverteilungen (CSD) von Plagioklasen bei unterschiedlichen Dekompressionsraten unterscheiden sich signifikant bei 500 bar, wo langsamer dekomprimierte Proben eine steile CSD mit höheren Populationsdichten bei kleinen Kristallgrößenklassen erreichen. Bei 50 bar hingegen tritt dieser Unterschied nicht mehr auf. Wenngleich unterschiedliche Dekompressionsraten zur sehr ähnlichen CSDs bei geringen Drücken führen, so unterscheidet sich dennoch die Gewichtung mit welcher Keimbildung und Wachstum zur Kristallisation bei höheren Drücken im jeweiligen Experiment beitragen.

Die Zusammensetzungen der Plagioklase aus Dekompressionsexperimenten sind im Schnitt Anreicherter als die jeweiligen Kristalle aus Gleichgewichtsexperimenten. Während in Gleichgewichtsexperimenten bei niedrigen Drücken ein Anstieg der K₂O-Komponente beobachtet werden kann, so tritt dies in den Dekompressionsexperimenten nicht auf. Die Kristallzusammensetzungen von Dekompressions- und Gleichgewichtsexperimenten unterscheiden sich demnach signifikant.

In Amphibolen konnten keinerlei Reaktionen auf die Dekompression beobachtet werden. Die Zusammensetzungen der Amphibole bleibt konstant und es bilden sich keine Konzentrationsprofile von Kernen zu Rändern. Auch wurde keine Zerfallsreaktion vorgefunden, obwohl während der Dekompressionsexperimente das Stabilitätsfeld von Amphibol früh verlassen wurde.

Die Aufstiegsraten am natürlichen System des Vulkans Taapaca können anhand der vorliegenden Daten zur Entgasung, der Kristallisation von Plagioklas, sowie den Ergebnissen zu Amphibolen nicht eingegrenzt werden. Die Beobachtungen anhand von simulierten Dekompressionsraten von 6,3 bar/h bis 450 bar/h sind mit den natürlichen Proben vereinbar. Allerdings kann ein systematischer Fehler hier nicht ausgeschlossen werden, da sich das natürliche System vor der Eruption in einem Ungleichgewichtszustand befindet, der mittels der Experimente nicht rekonstruiert werden konnte.

Darüber hinaus wurden Wasserlöslichkeiten in der dazitischen Schmelze bei 1000 bis 1250 °C und 250 bis 2500 bar bestimmt. Bei 1200 °C steigen die Wasserlöslichkeiten von 1,6 Gew.-% bei 250 bar auf 6,5 Gew.-% bei 2500 bar an. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Wasserlöslichkeit bei konstantem Druck ab. Bei 1 kbar von 4,3 Gew.-% bei 1000 °C auf 3,3 Gew.-% bei 1250 °C, bei 2 kbar von 6 Gew.-% auf 5,5 Gew.-% im gleichen Temperaturintervall.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Kinetische Prozesse während des Magmenaufstiegs	11
1.1.1. Aufstieg und Dekompression	11
1.1.2. Entgasung von Wasser und Wechselwirkungen	11
1.1.3. Magmenaufstieg und Gefüge	12
1.1.4. Magmenaufstieg und Eruptionsverhalten	12
1.2. Stand der Forschung	12
1.2.1. Präeruptive Bedingungen	12
1.2.2. Entgasung von Schmelzen	13
1.2.3. Dekompressionsinduzierte Kristallisation und Entgasung	14
1.2.4. Zerfallsreaktionen während des Aufstiegs	15
1.3. Zielsetzung	15
1.4. Taapaca Vulkan	16
1.5. Forschungsansatz	16
2. Experimentelle Methoden	17
2.1. Versuchsapparate	17
2.1.1. Hydrothermal-Hochdruckanlage (CSPV)	17
2.1.2. Intern beheizte Gasdruckanlage (IHPV)	19
2.2. Experimente	20
2.2.1. Ausgangsmaterial	20
2.2.2. Wasserlöslichkeit	20
2.2.3. Gleichgewicht und Phasenbeziehungen	22
2.2.4. Dekompression	23
3. Analytische Methoden	29
3.1. Thermogravimetrie	29
3.1.1. Proben- und Messpräparation	29
3.1.2. Messung	29
3.1.3. Auswertung	29
3.2. Konfokale μ Raman-Spektroskopie (μ Raman)	31
3.2.1. Gerätespezifikationen	31
3.2.2. Spektrometerkalibration	31
3.2.3. Probenpräparation	32
3.2.4. Messbedingungen und -durchführung	32
3.2.5. Beschreibung der Spektren	33
3.2.6. Bestimmung des Wassergehalts	35
3.3. Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)	37
3.3.1. Probenpräparation	37
3.3.2. Messung	37
3.3.3. Datenreduktion	38
3.4. Bildanalyse für Kristallgrößenverteilungen	39
3.4.1. Bildgebende Verfahren	39
3.4.2. Bildverarbeitung	39
3.4.3. Datenreduktion mit CSDCorrections	42

3.4.4. Kristallgrößenverteilungen (CSDs)	42
4. Ergebnisse	44
4.1. Phasengleichgewicht	44
4.2. Wassergehalte und -löslichkeit	44
4.2.1. Dazitische Schmelze	46
4.2.2. Residuale Schmelze in Gleichgewichtsexperimenten	46
4.2.3. Dekompressionsexperimente	47
4.3. Glaszusammensetzung	50
4.3.1. Gleichgewichtsgläser	50
4.3.2. Dekompressionsgläser	53
4.4. Mineralzusammensetzungen	55
4.4.1. Plagioklas	55
4.4.2. Amphibol	68
4.5. Plagioklas Kristallgrößenverteilungen (CSD)	72
5. Diskussion	77
5.1. Wasserlöslichkeiten	77
5.1.1. Dazitische Schmelze	77
5.1.2. Rhyolithische Restschmelze in teilkristallinen Proben	79
5.2. Schmelzentwicklung während der Dekompression	82
5.2.1. Entgasung	82
5.2.2. Zusammensetzung	82
5.3. Plagioklaskristallisation während der Dekompression	84
5.3.1. Kristallgrößenverteilung (CSD)	84
5.3.2. Zusammensetzung	88
5.4. Unterkühlung bei schnellem Aufstieg	89
5.5. Amphibolbarometer und -zersetzung während der Dekompression	90
5.6. Taapaca Vulkan	95
5.6.1. Präeruptives Ungleichgewicht	95
5.6.2. Magmenaufstieg	95
Anhang	101
A. μRaman Kalibration	101
B. Chemische Analysen	103
B.1. Gläser	103
B.2. Feldspäte	106
B.3. Amphibole	108
C. Thermogravimetrische Analysen	111
D. Softwareverzeichnis	124
E. Hinweise zum elektronischen Anhang	125
E.1. μ Raman	125
E.2. EMS	125
E.2.1. Analysenbezeichnungen	132
E.3. Thermogravimetrie	132

Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufbau der Hydrothermal-Hochdruckapparaturen	18
2.2. Kalibration zur Bestimmung der Temperatur am Ort der Probenkapsel in Hydrothermal-Experimenten	18
2.3. Sauerstoffugazität im verwendeten Hydrothermal-Versuchsaufbau	19
2.4. Sternförmig deformierte Probenkapsel	25
2.5. Schrittweise Dekompression während der MSD-Experimente	27
3.1. Änderung der Masse einer Probe während des Aufheizens in der Thermogravimetrie	30
3.2. Bestimmung des Wassergehalts mittels Thermogravimetrie	31
3.3. Ramanspektrum einer Probe mit ~ 6 Gew.-% Wasser	33
3.4. Ramanspektren von Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten	34
3.5. Vergleich der Raman-Bande von OH bei Gläsern mit unterschiedlichen Wassergehalten	35
3.6. Vergleich der μ Raman-Kalibrationen von dazitischen und rhyolithischen Gläsern.	36
3.7. Basislinienkorrektur zur Bestimmung des Wassergehalts mittels Integration der Raman-Bande bei 3500 cm^{-1}	37
3.8. Kalibration zur Bestimmung von Wassergehalten mittels Raman-Spektroskopie	38
3.9. Gang der Bildanalyse zur Bestimmung der CSD	40
3.10. Beispiele von Kristallgrößenverteilungen (CSD).	43
4.1. pT-Phasendiagramm des untersuchten Systems unter wassergesättigten Bedingungen	44
4.2. Druckabhängigkeit der Wasserlöslichkeit in der dazitischen Schmelze bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$	47
4.3. Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit der dazitischen Schmelze bei 1 kbar und 2 kbar.	48
4.4. Wasserlöslichkeit der residualen Schmelze in Gleichgewichtsexperimenten bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ mit EMS und μ Raman bestimmt	48
4.5. Wassergehalte im residualen Glas von Dekompressionsexperimenten bei $850\text{ }^\circ\text{C}$	49
4.6. Zusammensetzung der residualen Gläser aus Gleichgewichtsexperimenten bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Drücken	51
4.7. Hauptelementkonzentrationen in Dekompressionsgläsern.	54
4.8. Reequilibrationsindex (REI) bei einem Enddruck von 500 bar für unterschiedliche Dekompressionsraten	55
4.9. Reequilibrationsgeschwindigkeit (RES) bei einem Enddruck von 500 bar für unterschiedliche Dekompressionsraten	56
4.10. Plagioklaszusammensetzungen der Gleichgewichtsexperimente bei $850\text{ }^\circ\text{C}$	57
4.11. Feldspat-Komponenten der Plagioklase in Gleichgewichtsexperimenten bei unterschiedlichen Drücken und $850\text{ }^\circ\text{C}$	58
4.12. Plagioklaszusammensetzungen nach der Dekompression bei unterschiedlichen Dekompressionsraten	59
4.13. Plagioklaszusammensetzungen nach der Dekompression auf 500 bar und 50 bar	60
4.14. Feldspat-Komponenten der Plagioklase in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 450 bar/h.	61
4.15. Feldspat-Komponenten der Plagioklase in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 150 bar/h.	62
4.16. Feldspat-Komponenten der Plagioklase in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 80 bar/h.	62

4.17. Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 10,7 bar/h.	63
4.18. Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Dekompressionsraten und einem Enddruck von 500 bar	63
4.19. Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Dekompressionsraten und einem Enddruck von 50 bar	64
4.20. Plagioklaszusammensetzungen aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten von 2 kbar auf unterschiedliche Enddrücke und mit unterschiedlich langen Laufzeiten nach der Dekompression	66
4.21. Negative Korrelation von relativem K_2O -Gehalt (als Indikator für die Or-Komponente) und dem Al_2O_3 -Gehalt der Feldspäte. Die Al_2O_3 -Gehalte erreichen niedrigere Werte als für die bestimmten Komponenten der Feldspäte zu erwarten wäre.	67
4.22. Al^{tot} in Amphibolen aus Gleichgewichtsexperimenten bei unterschiedlichen Drücken im Vergleich mit den Modellen nach JOHNSON & RUTHERFORD (1989), SCHMIDT (1992) und RIDOLFI et al. (2010).	68
4.23. Al^{tot} in Amphibolrändern aus Dekompressionsexperimenten bei 850 °C mit unterschiedlichen Dekompressionsraten bei einem Enddruck von 500 bar	69
4.24. Amphibole ohne Reaktionsränder nach Dekompression auf 500 bar	70
4.25. Aluminiumgehalte in Amphibolrändern und -kernen in Dekompressionsexperimenten mit 150 bar/h bei unterschiedlichen Enddrücken	71
4.26. Einfluss der Dekompressionsrate auf die Kristallgrößenverteilungen (CSD) von Plagioklas aus Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken	73
4.27. Entwicklung der Kristallgrößenverteilungen (CSD) von Plagioklas aus Dekompressionsexperimenten entlang des Dekompressionspfades für unterschiedliche Dekompressionsraten	75
4.28. CSDs von Plagioklasen aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten auf 500 bar mit unterschiedlich langen Verweildauern beim Enddruck	76
5.1. Wasserlöslichkeiten für dazitische Schmelze bei 1200 °C aus Experimenten und nach dem Modell von MOORE et al. (1998)	77
5.2. Wasserlöslichkeiten für dazitische Schmelze bei 1200 °C aus Experimenten und nach dem Modell von PAPALE et al. (2006) mit unterschiedlichen Fe_2O_3/FeO -Verhältnissen. Der Oxidationszustand von Fe ist in den experimentellen Proben nicht bekannt.	78
5.3. Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit der dazitischen Schmelze bei 1 kbar und 2 kbar.	80
5.4. Wasserlöslichkeiten für die residuale, rhyolithische Restschmelze in Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C mit dazitischer Gesamtzusammensetzung. (Ergebnisse der μ Raman-Methode wurden teilweise zur Besserung Lesbarkeit entlang der Druck-Achse verschoben.)	81
5.5. Wassergehalte im residualen Glas von Dekompressionsexperimenten bei 850 °C	83
5.6. Dauer der Dekompression von 2000 bar auf 500 bar in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate	84
5.7. Keimbildungs- (I) und Wachstumsraten (Y) von Plagioklas in Abhängigkeit von der effektiven Unterkühlung (T_{eff}), aus HAMMER & RUTHERFORD (2002)	85
5.8. CSD-Entwicklung bei langsam dekomprimierten Proben: Im Gegensatz zu schnell dekomprimierten Proben	87
5.9. Vergleich von Plagioklas-CSDs aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten (SSD) mit Mehrschrittdekompressionsexperimenten (MSD) bei 500 bar	89
5.10. Al^{tot} in Amphibolen aus Gleichgewichtsexperimenten bei unterschiedlichen Drücken im Vergleich mit den Modellen nach JOHNSON & RUTHERFORD (1989), SCHMIDT (1992) und RIDOLFI et al. (2010).	90

5.11. Vergleich von experimentellen und anhand von Al^{tot} in Amphibolen vorhergesagten Drücken nach unterschiedlichen Modellen	91
5.12. Al^{tot} in Amphibolen aus Dekompressionsexperimenten bei 850 °C mit unterschiedlichen Dekompressionsraten bei einem Enddruck von 500 bar	92
5.13. Aluminiumgehalte in Amphibolrändern und -kernen in Dekompressionsexperimenten mit 150 bar/h bei unterschiedlichen Enddrücken	94
5.14. Ausgangsbild der CSD-Bestimmung für das natürliche System.	97
5.15. Ausgangsbild der CSD-Bestimmung für das Dekompressionsexperiment mit der Dekompressionsrate 10,7 bar/h und einem Enddruck von 50 bar.	97
5.16. Histogramm der Häufigkeit unterschiedlicher Kristallgrößenklassen von Plagioklas in der natürlichen Probe vom Vulkan Taapaca	98
5.17. Amphibole ohne Reaktionsrand in natürlichen Proben vom Vulkan Taapaca	99

Tabellenverzeichnis

2.1.	Zusammensetzung von Taapaca Daziten und den synthetisierten Äquivalenten, welche für die Experimente genutzt wurden	21
2.2.	Experimentelle Bedingungen der Experimente zur Wasserlöslichkeit in Daziten.	22
2.3.	Experimentelle Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente.	24
2.4.	Experimentelle Bedingungen der erfolgreichen SSD-Experimente	26
2.5.	Experimentelle Bedingungen der erfolgreichen MSD-Experimente	27
3.1.	Technische Spezifikationen des verwendeten Raman-Spektrometers.	31
3.2.	Messparameter für Ramanmessungen	32
3.3.	Analysierte Elemente und Spektrometerkonfiguration für die EMS	38
3.4.	Röntgenreflexe, Messzeiten und Standards für die Elementanalysen mittels EMS.	39
3.5.	Parameter der Funktion „Analyze Particles“ der Software ImageJ	41
3.6.	Aktivierte Messparameter der Funktion „Analyze Particles“ in der Software ImageJ	41
3.7.	Kristallgrößenklassen der CSDs in μm	42
4.1.	Experimentelle Bedingungen und stabile Phasen aus Gleichgewichtsexperimenten unter wassergesättigten Bedingungen	45
4.2.	Experimentelle Bedingungen und Wassergehalte in erfolgreichen Wasserlöslichkeitsexperimenten	46
4.3.	Zusammensetzung residuärer Gläser aus Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C, bestimmt mittels EMS. Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H ₂ O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.	52
5.1.	Plagioklas Volumenanteile in Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten auf 500 bar.	89
5.2.	Plagioklas Volumenanteile in Mehrschrittschritt-Dekompressionsexperimenten mit einem Enddruck von 500 bar.	89
A.1.	Zusammensetzung des für die μ Raman-Kalibration verwendeten Granits vom Königskopf.101	
B.1.	Zusammensetzung residuärer Gläser aus SSD-Dekompressionsexperimenten. Für die hier nicht aufgeführten Proben TSD30, TSD26, TSD31 und TSD36 (vgl. Tab. 2.4) wurden Experimente durchgeführt, aber die chemischen Analysen sind ausstehend). Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H ₂ O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.	103
B.2.	Zusammensetzung residuärer Gläser aus MSD-Dekompressionsexperimenten. Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H ₂ O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.	104
B.3.	Zusammensetzung residuärer Gläser aus Gleichgewichtsexperimenten. Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H ₂ O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.	105
B.4.	Zusammensetzung von Feldspäten in PE Experimenten	106

B.5. Zusammensetzung von Feldspäten in TMD Experimenten	107
B.6. Zusammensetzung von Feldspäten in TSD Experimenten	107
B.7. Zusammensetzung von Amphibolen in PE-Experimenten	108
B.8. Zusammensetzung von Amphibolen in TMD-Experimenten	109
B.9. Zusammensetzung von Amphibolen in TSD-Experimenten	110
D.1. Verwendete Spezial-Software	124
E.1. Ordner und Dateinamen der Raman-Spektren, welche zur Kalibration der Wasserbestimmung verwendet wurden (GKR Probenserie). Die konstanten Messbedingungen finden sich in Tabelle 3.2.	125
E.2. Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen der PE-Serie	126
E.2. Fortsetzung	127
E.3. Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen der TSD-Serie	127
E.3. Fortsetzung	128
E.4. Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen der TMD-Serie	128
E.4. Fortsetzung	129
E.4. Fortsetzung	130
E.4. Fortsetzung	131
E.5. Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen synthetischer und natürlicher Gläser . . .	131
E.5. Fortsetzung	132
E.6. Teilweise verwendete Abkürzungen für Probenserien in EMS-Analysen.	132

1. Einleitung

1.1. Kinetische Prozesse während des Magmenaufstiegs

Vulkanische Aktivität stellt einen fundamentalen, geologischen Prozess dar, welcher die Erdoberfläche gestaltet und signifikant zur chemischen und physikalischen Entwicklung des gesamten Planets beiträgt. Um einen Vulkan zu bilden, muss Magma vom Erdinneren zur Erdoberfläche aufsteigen, um dort auszutreten. Wenngleich die dabei stattfindenden Prozesse bereits Gegenstand zahlreicher Studien waren, so ist eine quantifizierte Beschreibung noch immer nicht vollständig möglich (s. RUTHERFORD (2008) und dortige Quellen).

Die Erhebung quantitativer Daten und darauf aufbauende Modelle für kinetische Prozesse während des Magmenaufstiegs werden benötigt, um vulkanische Prozesse und deren mannigfaltige Einflüsse auf die Geosphäre besser zu verstehen.

1.1.1. Aufstieg und Dekompression

Die Bewegung des Magmas von der Magmenkammer zur Erdoberfläche kann durch die Aufstiegsrate dz/dt beschrieben werden. Der lithostatische Druck p nimmt während des Aufstiegs ab, da sich die Auflast überlagernden Gesteins verringert. Somit kann die Dekompressionsrate dp/dt als äquivalente Beschreibung herangezogen werden, sofern die mittlere Dichte ρ des überlagernden Materials bekannt ist:

$$\frac{dp}{dt} = \rho(z) \frac{dz}{dt} \quad (1.1)$$

Diese Druckänderung ist die Ursache für viele kinetische Prozesse, die während des Aufstiegs auftreten. Insbesondere entgast Wasser aus wasserhaltigen Schmelzen, da die Wasserlöslichkeit stark vom Druck abhängt und unter Atmosphärendruck nahezu kein Wasser in der Schmelze gelöst werden kann (BOTCHARNIKOV et al., 2005; MOORE et al., 1998; PAPAIE et al., 2006).

1.1.2. Entgasung von Wasser und Wechselwirkungen

Die Entgasung ist ein kinetischer Prozess, so dass während des Magmenaufstiegs Ungleichgewichtszustände auftreten können. Erfolgt die Dekompression schnell genug, kann eine Übersättigung von Wasser auftreten (MARTEL & SCHMIDT, 2003).

Die Wassergehalte in magmatischen Schmelzen haben wiederum einen starken Einfluss auf zahlreiche Eigenschaften des Magmas, wie Phasenstabilität, Diffusivitäten und Viskositäten. Es ergibt sich ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlicher Prozesse, die untereinander positive oder negative Rückkopplungen zeigen.

Beispielsweise führen abnehmende Wassergehalte zu einem Anstieg der Viskosität (SHAW, 1965), was einen mechanischen Transport des Magmas erschwert. Die so verminderte Dekompressionsrate hat eine Rückkopplung mit der Entgasung zur Folge. Ebenso kann Wasserverlust beim Aufstieg von Magmen zur Kristallisation führen, da die Liquidustemperatur zunimmt (CASHMAN, 1992). Die Kristallinität kann einen erheblichen Einfluss auf die Rheologie und den weiteren Magmenaufstieg haben (LANGE, 1994; SPARKS et al., 1994). Andererseits reduzieren sich die Diffusivitäten der meisten chemischen Komponenten mit abnehmendem Wassergehalt, was eine diffusionskontrollierte Kristallisation hemmt und so ebenfalls zu einer Rückkopplung führt (TORAMARU (1991)).

1.1.3. Magmenaufstieg und Gefüge

Entgasung und Kristallisation beeinflussen das Gefüge eines magmatischen Gestein. Die Entgasung volatiler Spezies führt zunächst zur Bildung von gasgefüllten Hohlräumen im Magma. Unter Umständen kann das Gas aus dem Magma entweichen, so dass sich die Hohlräume wieder schließen und keinen bleibenden Einfluss auf das Gefüge hinterlassen.

Die Kristallisation wirkt sich durch das Wachstum bestehender Kristalle oder die Bildung neuer Kristalle maßgeblich auf das Gesteinsgefüge aus. In der Regel wird sich der Einfluss der Kristallisation vor allem in der Grundmasse der magmatischen Gesteine zeigen. Eventuell vorhandene Phenokristalle entstammen der präeruptiven Kristallisationsgeschichte des Magmas, da die Zeiträume während des Magmenaufstiegs in natürlichen System nicht für die Ausbildung von Phenokristen ausreicht (MARSH, 1998).

Als wichtiges quantitatives Maß für das Gefüge eines Magmatits haben sich Kristallgrößenverteilungen („crystal size distributions“ kurz CSD) etabliert (z.B. MARSH, 1988; GESCHWIND & RUTHERFORD, 1995; MARSH, 1998; BRUGGER & HAMMER, 2010a). Diese geben nicht nur die Kristallinität der Probe wieder, sondern auch eine Einteilung in Größenklassen, welche Rückschlüsse auf die Einflüsse von Kristallwachstum und Keimbildung erlaubt. Neben der Größenverteilung lassen sich auch aus der Kristallmorphologie Rückschlüsse auf die Wachstumsbedingungen der Kristalle schließen (LOFGREN, 1974; HAMMER & RUTHERFORD, 2002).

1.1.4. Magmenaufstieg und Eruptionsverhalten

Die unterschiedlichen Eruptionstypen und deren Explosivität korrespondieren mit den auftretenden Masseneruptionenraten (WILSON et al., 1980). Diese wiederum ergeben sich in Kombination mit den geometrischen Gegebenheiten des Vulkanschlotes direkt aus den Aufstiegsraten des Magmas. Durch die Aufstiegsrate kontrollierte kinetische Prozesse können für das Eruptionsverhalten eines Vulkans entscheidend sein (RUTHERFORD, 2008): Wie von SPARKS et al. (1998) gezeigt, hat die Rate, mit der Wasser aus der aufsteigenden Schmelze entgast und entweichen konnte den wesentlichen Einfluss auf die wechselnden Eruptionsformen am Soufrière Hills Vulkan ausgeübt.

Natürliche, vulkanische Systeme mit dazitischen Magmen zeigen das komplette Spektrum vulkanischer Aktivität von dombildenden bis zu hochexplosiven, plinianischen Eruptionen.

Weltweit bilden dazitische Systeme einen wichtigen Untersuchungsgegenstand der vulkanologischen Forschung. Solche Systeme zeigen oft explosive Eruptionen und sind recht häufig. Somit stellen dazitische Vulkane, insbesondere in besiedelten Gebieten, ein großes Gefahrenpotential dar. Die zugrunde liegenden kinetischen Prozesse während der Eruption wurden in zahlreichen Studien adressiert, darunter WOLF & EICHELBERGER (1997) (Redoubt), BLUNDY & CASHMAN (2001) (Mount St. Helens) und CICHY et al. (2010) (Unzen). .

1.2. Stand der Forschung

1.2.1. Präeruptive Bedingungen

Um die Prozesse während des Magmenaufstiegs verstehen zu können, ist es nötig, den prä-eruptiven Zustand des betrachteten Systems zu kennen. Dies liefert den Ausgangszustand, in dem sich das Magma vor der Eruption befindet und bestimmt somit maßgeblich die Entwicklung während des weiteren Aufstiegs.

Die Ränder von Phenokristallen und die Restschmelze zwischen den Kristallen sind häufig nah am thermodynamischen Gleichgewicht (RUTHERFORD et al., 1985; RUTHERFORD & DEVINE, 1996). Dies gilt jedoch keineswegs für das Gesamtsystem:

Sowohl in den Ablagerungen großer, silikatreicher Eruptionen (BACHMANN & BERGANTZ, 2008) als auch in Mineralzusammensetzungen und -gefügen (STRECK, 2008) wird ersichtlich, dass in vielen Magmenkammern vor der Eruption kein Gleichgewicht vorliegt. Stattdessen handelt es sich in der

Regel um offene Systeme, die über Stoff- und Wärmeaustausch in Kontakt mit der Umgebung stehen. Bereits im präeruptiven System ist also mit kinetischen Prozessen wie Kristallisation, Entgasung und Mineralreaktionen zu rechnen.

1.2.2. Entgasung von Schmelzen

Die Entgasung von Wasser aus einer Schmelze während der Dekompression wurde in zahlreichen Studien untersucht. Die experimentelle Studie von HURWITZ & NAVON (1994) hat die große Bedeutung der heterogenen Blasenbildung in rhyolithischen Schmelzen herausgestellt. Insbesondere FeTi-Oxide erleichtern die initiale Blasenbildung. In Gegenwart solcher Oxide, findet die Entgasung über Blasenbildung bereits bei geringen Dekompressionen unter 10 bar statt. Während der Dekompression kristallhaltiger, rhyolithischer Schmelzen befänden sich Gas und Schmelze somit stets nahe am thermodynamischen Gleichgewicht.

Das Wachstum von Blasen in rhyolithischen, kristallfreien Schmelzen wurde experimentell von GARDNER et al. (1999) untersucht. Hierbei wurde bei Dekompressionsraten ≥ 9 kbar/h bis zu einem Enddruck von 1,4 kbar eine Übersättigung der Schmelzen an Wasser festgestellt. Bei weiterer Dekompression unter 1,4 kbar stellten sich Wassergehalte, nah am Gleichgewichtszustand ein. Bei einer Dekompressionsrate von 0,9 kbar/h hingegen wurde keine wesentliche Übersättigung beobachtet. In dem untersuchten Druck und Dekompressionsbereich beschränkte sich die Blasennukleation im Wesentlichen auf eine initiale heterogene Blasenbildung. Im Anschluss erfolgte die Entgasung durch das Wachstum bestehender Blasen. Während dombildender Eruptionen würden rhyolithische Schmelzen aufgrund der Ergebnisse Wassergehalte nah am Gleichgewicht bewahren. Eine Übersättigung könne nur bei sehr hohen Dekompressionsraten in der Fragmentierungsphase explosiver Eruptionen auftreten.

Die homogene Blasenbildung in kristallfreien, rhyolithischen Schmelzen wurde von MOURTADA-BONNEFOI & LAPORTE (1999) untersucht. In dieser Studie wurde gezeigt, dass der nötige Übersättigungsdruck, um eine homogene Blasenbildung auszulösen bei über 1,5 kbar liegt. Dies ist eine Größenordnung mehr, als die in HURWITZ & NAVON (1994) und GARDNER et al. (1999) berichteten Übersättigungen, die für eine heterogene Blasenbildung erforderlich sind. Des weiteren zeigen MOURTADA-BONNEFOI & LAPORTE (1999), dass die nötige Übersättigung für die homogene Blasenbildung ebenfalls von einer CO_2 -Komponente der gelösten Volatile stark beeinflusst werden kann.

Die homogene Blasenbildung von reinem Wasser und CO_2 -haltigen Volatilen in rhyolithischen Schmelzen wurde in MANGAN & SISSON (2000) weiter untersucht. Die nötige Übersättigung fällt mit 1,2 – 1,5 kbar ähnlich aus, wie bei MOURTADA-BONNEFOI & LAPORTE (1999). Die Blasenbildungsrate seien im homogenen und heterogenen Fall ähnlich. Da die homogene Blasenbildung jedoch deutlich höhere Übersättigungen erfordert, steht für kristallfreie Schmelzen mit homogener Blasenbildung während des Aufstiegs weniger Zeit für die Entgasung zur Verfügung. Nach MANGAN & SISSON (2000) ist die homogene Blasenbildung dominant bis zu Kristalldichten (Anzahl Kristalle pro Volumen) von 10^4 cm^{-3} oder gar 10^6 cm^{-3} .

MOURTADA-BONNEFOI & LAPORTE (2004) fanden eine für die homogene Blasenbildung nötige Übersättigung, die mit vorherigen Arbeiten übereinstimmt. Diese ist kaum von der Dekompressionsrate abhängig. Die Blasenanzahldichte (“bubble number density”) hingegen zeigt eine starke Korrelation mit der Dekompressionsrate. Bei ~ 1 kbar/h betrug die Dichte 470 mm^{-3} , bei ~ 6 kbar/h betrug die Dichte 5800 mm^{-3} . Aufgrund größerer Blasen bei geringen Dekompressionsraten, war die Vesikularität nahezu unabhängig von der Dekompressionsrate. Aus dem Vergleich mit Blasenanzahldichten in natürlichen Bimsen schließen MOURTADA-BONNEFOI & LAPORTE (2004), dass diese zumindest zweimal ein Blasennukleationsereignis erlebt haben müssen. Eines zu Beginn des Aufstiegs und ein zweites mal beim sprunghaften Anstieg der Dekompressionsrate im Vulkanschlot während explosiver Eruptionen. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass bei einem langsamen Aufstieg, die Gleichgewichtsentgasung durch die geringe Blasenanzahldichte erschwert wird. Die geringere Blasenanzahldichte erfordert längere Diffusionswege, was dem Erreichen des Gleichgewichts hinderlich ist.

IACONO MARZIANO et al. (2007) haben die Entgasung von Wasser aus einer phonolithischen Schmelze des Vulkans Vesuv untersucht. Alle Experimente zeigten eine inhomogene Blasenbildung am Rand der Probenkapseln. Eine homogene Kristallisation setzte erst bei Dekompressionsraten über 61,2 kbar/h ein. Bei diesen hohen Dekompressionsraten wurde eine starke Wasserübersättigung bei Enddrücken bis 1 kbar gefunden. Bei niedrigen Enddrücken von unter 500 bar führte eine verstärkte Entgasung dazu, dass diese Übersättigung verschwand. Bei langsamerer Dekompression erfolgte die Entgasung durch das Wachstum der inhomogen gebildeten Blasen am Kapselrand. Eine leichte Übersättigung war auch bei der langsameren Dekompression zu beobachten. Bei einer Dekompressionsrate von 0,1 kbar/h erfolgte die Entgasung nah an den Gleichgewichtskonzentrationen.

Für die gleiche Zusammensetzung der Vesuv 79AD Eruption wie IACONO MARZIANO et al. (2007) fanden SHEA et al. (2010) bei einer Dekompressionsrate von 9 kbar/h bei einer niedrigeren Temperatur von 850 °C statt 1050 °C (IACONO MARZIANO et al., 2007) eine Entgasung entlang der Gleichgewichtskonzentrationen. Für das natürliche System schließen SHEA et al. (2010) deshalb eine Übersättigung an Wasser und folglich deren Einfluss auf die Explosivität der Eruption aus. Aus dem Vergleich der Blasengrößenverteilungen in den Experimenten und natürlichen Proben, wurde eine geringere Variabilität in den experimentellen Proben gefunden. Dies erklären SHEA et al. (2010) durch schwankende Dekompressionsraten im natürlichen System.

1.2.3. Dekompressionsinduzierte Kristallisation und Entgasung

GESCHWIND & RUTHERFORD (1995) zeigten, dass bei der Mount St. Helens Eruption von 1980 Plagioklaskristallisation während des Aufstiegs auftrat. Diese Kristallisation wird mit der Entgasung von Wasser erklärt und eine Kristallisation in einer flachen Magmakammer ausgeschlossen.

HAMMER et al. (1999) haben am Beispiel des Pinatubo gezeigt, wie der Plagioklasgehalt eines während des Aufstiegs entgasenden Dazitits durch dekompressionsinduzierte Mikrolith-Kristallisation beeinflusst werden kann. Darüber hinaus konnte aus den unterschiedlichen Kristallinitäten bei gleichem residualen Wassergehalt, auf einen periodisch stagnierenden Magmenaufstieg geschlossen werden.

Von BLUNDY & CASHMAN (2001) wurde gezeigt, dass während des Aufstiegs sowohl Mikrolithe als auch Phenokristallränder, als Folge der Wasser-Entgasung in dazitischen Magmen gebildet werden können. Die so häufige Zonierung von Plagioklas-Phenokristallen gehe möglicherweise auf solche Kristallisation zurück. BLUNDY & CASHMAN (2001) zeigten, dass die Kristallisation während des Aufstiegs nicht nur in Mikrolithkristallisation resultiert, sondern auch das vormals allein präeruptiven Prozessen zugeschriebene Phenokristallwachstum beeinflusst.

Eine Quantifizierung der dekompressionsinduzierten Plagioklaskristallisation in wassergesättigten Daziten wurde experimentell von HAMMER & RUTHERFORD (2002) durchgeführt. Die Abhängigkeiten von Keimbildung und Kristallwachstum vom Grad der Wasserübersättigung wurden bestimmt. Die schnellste Angleichung an ein neues Gleichgewicht stelle sich bei geringer bis mittlerer Unterkühlung durch ein rasches Kristallwachstum ein. Als zweit schnellster Prozess wird die Nukleation bei stärkerer Unterkühlung angeführt, welche allerdings nur in einem engen Unterkühlungsintervall auftritt.

MARTEL & SCHMIDT (2003) haben für rhyolithische Zusammensetzungen bei Dekompressionsraten von 60 – 60.000 bar/h Wassergehalte im residualen Glas festgestellt, die nah an der Gleichgewichtskonzentration liegen. Zu geringe Porositäten zeigen jedoch einen Übersättigungsdruck innerhalb der Blasen an. Für noch höhere Dekompressionsraten entfernen sich auch die Konzentrationen im residualen Glas vom Gleichgewicht, das Glas ist folglich an Wasser übersättigt. Darüber hinaus stellten MARTEL & SCHMIDT (2003) eine Abhängigkeit der Plagioklaskristallisation von dem Druckbereich fest: Bei Drücken unter 500 bar dominiert Keimbildung und der Kristallisationsprozess ist langsam. Über 500 bar dominiert das Wachstum bestehender Kristalle und der Angleich an das Gleichgewicht erfolgt rascher.

Dekompressionsexperimente mit kontinuierlich, statt schrittweise, sinkendem Druck wurden von BRUGGER & HAMMER (2010b) durchgeführt, um die Kristallisation von Plagioklas während des Aufstiegs von Rhyodaziten zu untersuchen. In diesen Experimenten erzeugte Plagioklase weisen von der

erwarteten Gleichgewichtszusammensetzung ab und weisen eine erhöhte An-Komponente auf. Als beste Indikatoren für die Aufstiegsrate in natürlichen Systemen werden die Mikrolithanzahldichte und die Kristallmorphologie der Mikrolithe genannt. Darüber hinaus stellt diese Arbeit die Bedeutung der Aufstiegsweise heraus: Eine gemittelte Aufstiegsrate ist keine ausreichende Beschreibung: Bei in Schritten dekomprimierten Proben weisen die Plagioklase Charakteristika auf, die denen aus kontinuierlich, aber mit höherer Rate dekomprimierten Proben entsprechen.

CICHY et al. (2010) haben eine experimentelle Studie zur Rekonstruktion der Aufstiegsraten rhyodazitischer Magmen am Vulkan Unzen (Japan) durchgeführt. Anhand von Dekompressionsexperimenten wurde sowohl die Blasenbildung als auch die Kristallisation untersucht. Die Aufstiegsrate im natürlichen System konnte anhand der Größe der kristallisierenden Plagioklase eingeschränkt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bei Dekompressionsraten über 360 bar/h Blasenwachstum, darunter Blasenbildung dominiert. Die vermehrte Blasenbildung bei langsamer Dekompression wird einer vorausgegangenen Kristallisation von Mikrolithen, welche als Blasenbildungskeime fungieren, zugeschrieben. Das Auftreten einer Übersättigung der Volatile in der Schmelze wurde bei Dekompressionsraten über 3.600 bar/h beobachtet.

Die häufig verwendete Metrik der Kristallgrößenverteilungen (CSD) von Plagioklasen wurde von BRUGGER & HAMMER (2010a) in einer experimentellen Studie untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Wachstumsraten von Plagioklas während der Dekompression stark von der Dekompressionsrate abhängt. Ohne eine unabhängige Kenntnis von der Wachstumsrate lassen sich somit aus CSDs nicht auf die Aufstiegsrate des Magmas schließen. Kristallmorphologien seien verlässlichere Indikatoren für die Aufstiegsrate und statt der Bestimmung von CSDs können einfachere Methoden, wie die Messung der längsten Kristalle verwendet werden.

1.2.4. Zerfallsreaktionen während des Aufstiegs

Neben der Kristallisation von Mikrolithen und der Blasenbildung durch Entgasung, treten in dekomprimierten, wassergesättigten Daziten Zerfallsreaktionen auf.

RUTHERFORD & HILL (1993) zeigten dass Amphibol-Phenokristalle während der Mount St. Helens Eruptionen 1980-1986 während des Aufstiegs mit der umgebenden Schmelze reagieren. Ursächlich hierfür ist der abnehmende Wassergehalt in der residualen Schmelze während der Dekompression. Mittels experimenteller Methoden wurde eine Korrelation zwischen Dekompressionsrate und Dicke der Reaktionsränder belegt. Anhand dieser Kalibration wurden Aufstiegsraten von 15 – 50 m/h ($\sim 4 - 14$ bar/h) für die genannten Eruptionen bestimmt. Variable Dicken der Reaktionsränder innerhalb einer Probe werden als Mischung frischen und alten, aufsteigenden Magmas erklärt.

Eine vergleichbare Kalibration wurde von RUTHERFORD & DEVINE (2003) für andesitische Magmen des Soufrière Hills Vulkans (Montserrat) durchgeführt.

Die Bildungsbedingungen für solche Reaktionsränder an Amphibolen in dazitischen Magmen (der Eruption von 1989 am Vulkan Redoubt, Alaska nachempfunden), während der Dekompression wurden von BROWNE & GARDNER (2006) experimentell untersucht. Die Reaktionsränder bilden sich bevorzugt bei Drücken von 100 – 400 bar. Bei Drücken unter 10 bar werden solche Reaktionsränder weder ausgebildet, noch wachsen vorhandene Ränder. Dies wird der hohen Viskosität der residualen, wasserarmen Schmelze zugeschrieben. Die Reaktionsränder in Laven und sehr flachen magmatischen Körpern, sind folglich als abgeschreckt anzusehen.

1.3. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen kinetische Prozesse, welche durch die Entgasung von Wasser während des Aufstiegs eines dazitischen Magmas von der Magmenkammer zur Erdoberfläche ausgelöst werden, untersucht werden. Die untersuchte Magmenzusammensetzung entspricht Gesteinen des Vulkans Taapaca in Nordchile.

Besonderes Augenmerk liegt auf der Quantifizierung der Entgasungs- und Kristallisationsprozesse in dazitischen Systemen. Dazitische Magmen haben aufgrund ihrer Häufigkeit und dem hohen Gefah-

renpotential assoziierter Eruptionen einen großen Stellenwert in der Vulkanologie und benachbarter Forschungsdisziplinen.

Neben der Quantifizierung kinetischer Prozesse beim Aufstieg dazitischer Magmen im Allgemeinen, sollen anhand der erhobenen Daten, die Aufstiegsraten am Vulkan Taapaca eingegrenzt werden.

1.4. Taapaca Vulkan

Taapaca ist ein Vulkankomplex in Nordchile ($18^{\circ}06'S$, $69^{\circ}30'W$), am Rand des Altiplano Hochplateaus, im westlichen Grenzbereich der aktiven vulkanischen Zone. Die Eruptionsprodukte des Komplexes dehnen sich auf über 250 km^2 aus und das Vulkangebäude hat ein Volumen von etwa 35 km^3 (CLAVERO et al., 2004).

Es handelt sich um einen aktiven, dazitischen Domkomplex, der seit 1,5 Ma aktiv ist. Die dominierende Eruptionsform stellen domformende Eruptionen dar. Damit einher gehen Kollapse des Vulkangebäudes und die Ausbildung von vulkanischen Schutt-, sowie 'block and ash flows'. Die letzte Eruption ist im Holozän belegt (8,6 – 7,8 ka bp, WÖRNER et al., 2000).

Sowohl die Eruptionsform, als auch die chemische Zusammensetzung des eruptierten Materials ist über die gesamte Aktivität des Vulkans auffallend unveränderlich. Lediglich in der frühesten Phase des Vulkans traten andesitische Lavaströme auf. Daran schließen sich die bereits geschilderten, uniformen, dazitischen, dombildenden Eruptionen an.

1.5. Forschungsansatz

Da sich die zu untersuchenden, kinetischen Prozesse der unmittelbaren Beobachtung im natürlichen System entziehen, bilden Experimente zur Simulation des Magmenaufstiegs die wesentliche Grundlage dieser Studie. Solche Experimente erlauben die Kontrolle der Dekompressionsrate und somit der simulierten Aufstiegsrate. Eine direkte Beobachtung der Prozesse ist mit den verwendeten experimentellen Methoden zwar ebenfalls nicht möglich, jedoch erlaubt der gewählte Ansatz, den Zustand der experimentellen Proben während des simulierten Aufstiegs zu beliebigen Zeitpunkten in abgeschreckten Proben zu untersuchen. Aus diesen „Momentaufnahmen“ wird auf die stattfindenden Prozesse geschlossen und diese quantifiziert.

Zur Quantifizierung werden chemische Analysen mit hoher räumlicher Auflösung und bildgebende Verfahren eingesetzt. So können die Zusammensetzung unterschiedlicher Phasen und das Gefüge bestimmt werden, um den Zustand des Systems zu beschreiben.

2. Experimentelle Methoden

2.1. Versuchsapparate

Zwei unterschiedliche Versuchsapparate wurden benutzt. Experimente zur Untersuchung kinetischer Prozesse wurde in Hydrothermal-Hochdruckapparaturen, so genannten „cold seal pressure vessels“ (CSPV) durchgeführt, welche über die Möglichkeit verfügen die Proben sehr schnell abzukühlen und somit abzuschrecken.

Die Experimente zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit in dazitischen Schmelzen wurde in einer intern beheizten Gasdruckanlage („internally heated pressure vessel“, IHPV) durchgeführt, da für diese Experimente höhere Temperaturen nötig waren, als CSPV erlauben.

Beide Versuchsaufbauten werden im Folgenden beschrieben.

2.1.1. Hydrothermal-Hochdruckanlage (CSPV)

Der hier verwendete Versuchsaufbau geht auf TUTTLE (1949) und Verbesserungen durch MATTHEWS et al. (2003) zurück.

Das für die experimentellen Bedingungen wesentlich Bauteil der Hydrothermal-Hochdruckanlage ist der eigentliche Hochdruckautoklav, in welchem sich die Probe während des Experiments befindet (Abb. 2.1). Der Autoklav ist aus einer Ni-reichen Legierung (IN713-LC) gefertigt und während des Experiments mit Wasser als Druckmedium befüllt.

Der Druck wird direkt von einer über Hochdruckleitungen und Ventile angeschlossenen Pumpe erzeugt. Für Experimente deutlich über 2 kbar steht ein Druckverstärker zur Verfügung, dieser wurde für Experimente bei 2,5 kbar eingesetzt.

Um die nötigen Temperaturen zu erreichen, kann der Autoklav vertikal in einen Ofen mit elektrischer Heizwendel eingeführt und fixiert werden. Der Autoklav und die darin befindliche Probenkammer werden gemeinsam aufgeheizt. Am unteren Ende des in den Ofen eingeführten Autoklavens ist eine wasserdurchströmte Metallmanschette angeschraubt an der wiederum ein Verlängerungsrohr angebracht ist. Im Bereich der Metallmanschette herrschen auch während des Versuchs niedrige Temperaturen von < 70 °C. Dies gewährleistet die Dichtheit der Autoklavenverbindung bei hohen Drücken. Darüber hinaus eignet sich dieser relativ kühle Bereich, um eine heiße Probe abzuschrecken: Die Probe kann während des laufenden Experiments unter Zuhilfenahme eines Magneten im Autoklaven auf und ab bewegt werden. Der Bewegungsspielraum für die Probe erstreckt sich von der Kühlmanschette bis zur Spitze der Autoklavenbohrung. Somit kann die Probe innerhalb von Sekunden von der heißen in die kalte Zone (oder umgekehrt) gebracht werden. Es ergibt sich eine Kühlrate von etwa $50 - 100$ °C/s.

Zur Kontrolle und Steuerung der Temperatur befinden sich sowohl in einer Bohrung an der Autoklavenaußenseite, als auch nahe der Heizwendel des Ofens Thermoelemente (K-Typ). Das Thermoelement im Ofen dient zur automatischen Regelung der Heizleistung, um eine konstante Temperatur zu gewährleisten. Das Thermoelement am Autoklaven dient als Referenz für die Bestimmung der Temperatur im Autoklaven. Hierzu liegen Kalibrationen der Temperatur im Autoklaven gegenüber der Temperatur an der Außenseite des Autoklaven vor (s. Abb. 2.2).

Der Temperaturgradient innerhalb der Probenkammer wurde mittels zweier eingeführter Thermoelemente bestimmt. Die derart bestimmten Gradienten lagen bei maximal $11,3$ °C/cm bei 850 °C. Bei niedrigeren Temperaturen fällt der Temperaturgradient niedriger aus.

Diese Versuchsapparatur erlaubt Experimente bis etwa 900 °C und 4 kbar, wobei höchste Temperaturen und höchste Drücke sich gegenseitig ausschließen.

2.1. Versuchsapparate

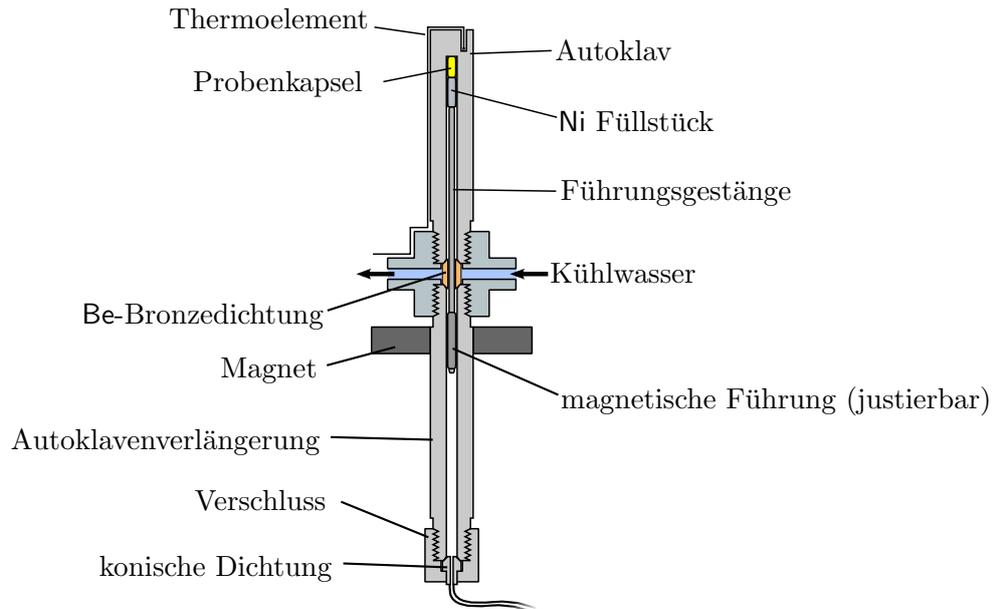


Abbildung 2.1.: Aufbau der Hydrothermal-Hochdruckapparaturen mit Einrichtung zum schnellen Abschrecken (verändert nach MATTHEWS et al., 2003).

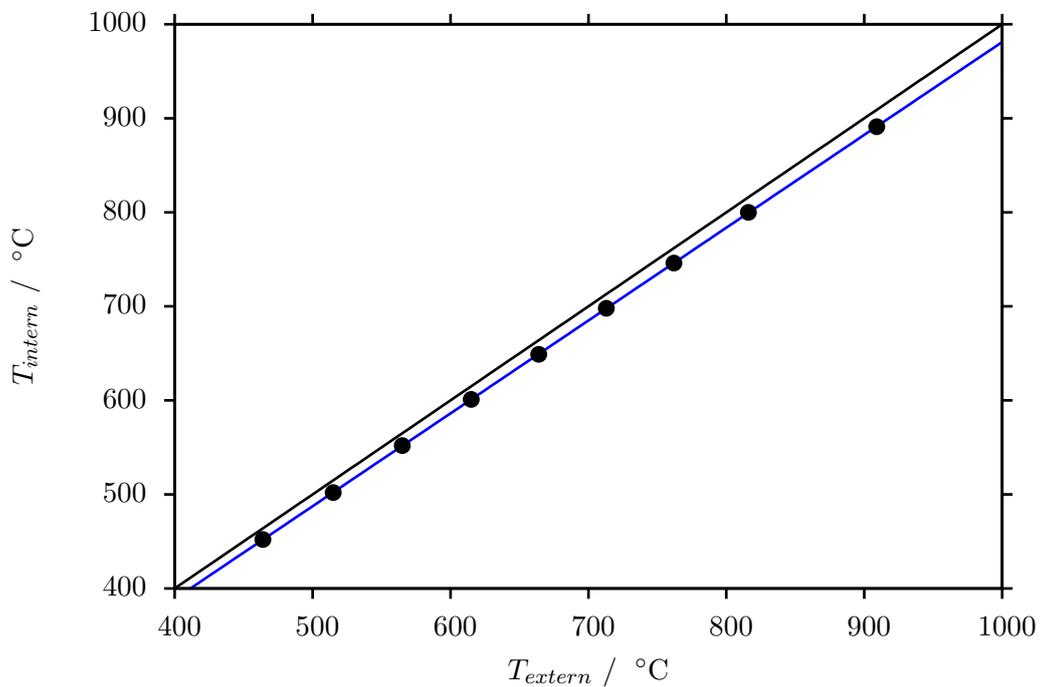


Abbildung 2.2.: Kalibration zur Bestimmung der Temperatur am Ort der Probenkapsel. Während der Kalibration wird die Probe und das haltende Gestänge (s. Abb. 2.1) durch ein Thermoelement zur Messung von T_{intern} ersetzt. Auf der schwarzen Kurve wären T_{intern} und T_{extern} identisch.

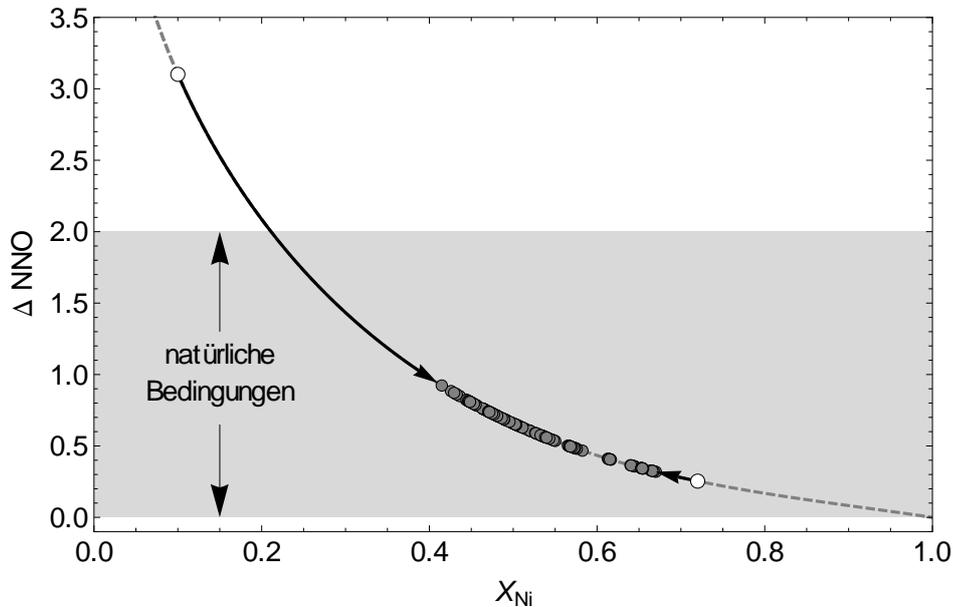


Abbildung 2.3.: Sauerstoffugazität im verwendeten CSPV-Versuchsaufbau. ΔNNO stellt die Abweichung vom Ni – NiO-Puffer dar. Die Fugazitäten wurden nach TAYLOR et al. (1992) bestimmt. Graue Punkte zeigen die ermittelten Fugazitäten, weiße Punkte stellen die Ausgangszusammensetzungen der verwendeten Sensoren dar. Ebenfalls dargestellt ist der Bereich der natürlichen Petrogenese von Taapaca Dazititen nach (persönliche Mitteilung Magdalena Banaszak).

Das während der Experimente überkritische Wasser kann mit dem Ni-reichen Autoklavenstahl reagieren:



Somit liegen metallisches Ni und NiO reaktionsfähig nebeneinander und die Sauerstoffugazität f_{O_2} im Autoklaven liegt nahe beim Ni-NiO-Puffer (NNO-Puffer), da H_2O und Ni in sehr großen Mengen vorliegen.

Da die verwendeten Edelmetallkapseln der Proben permeabel für H_2 sind, findet über Wasserstoffdiffusion durch die Kapsel eine Equilibrierung der Sauerstoffugazitäten zwischen Druckmedium und Kapselinnerem statt. Die Pufferreaktion im Kapselinneren lautet:



Über die Wasserstoffdiffusion wird diese Reaktion von dem in Gleichung 2.1 beschriebenen Puffer kontrolliert und es stellt sich auch im Probeninneren eine Sauerstoffugazität nahe am NNO-Puffer ein.

Die Sauerstoffugazitäten im Versuchsaufbau wurden nach TAYLOR et al. (1992) mit f_{O_2} -sensitiven Sensoren bestimmt und sind in Abb. 2.3 dargestellt. Diese Experimente zur Bestimmung der Sauerstoffugazität wurden bei 850 °C und 1500 bar durchgeführt.

2.1.2. Intern beheizte Gasdruckanlage (IHPV)

Bei der intern beheizten Gasdruckanlage handelt es sich ebenfalls im wesentlichen um einen heizbaren, metallenen Hochdruckautoklaven der die Probe enthält. Als Druckmedium wird Argongas verwendet. Die Druckerzeugung erfolgt mithilfe eines Kompressors und bis zu drei nachgeschaltete Druckverstärker.

Im Gegensatz zur ebenfalls verwendeten CSPV, befindet sich bei der IHPV der Ofen im Hochdruckbereich im inneren des Autoklaven. Der gesamte Autoklavenkörper wird an der Außenseite durch eine

Wasserkühlung gekühlt. Dies bedingt einen größeren, technischen Aufwand und eine erhöhte Fehleranfälligkeit, erlaubt jedoch deutlich höhere Temperaturen als extern beheizte Autoklaven. Die für diese Studie verwendete Anlage erlaubt Versuchstemperaturen bis 1300 °C, andere IHPV ermöglichen bis zu 1400 °C. Um den Temperaturgradienten im Bereich der Probe zu vermindern, werden zwei Heizwicklungen verwendet. Die Heizwicklungen bestehen aus Pt-Draht. Eine detaillierte Beschreibung der IHPV findet sich in SCHMIDT & BEHRENS (2008).

Im Inneren des Ofens, nahe an der Probe befinden sich vertikal angeordnet drei Thermoelemente, welche zur Messung der Proben temperatur und eines eventuell vorhandenen thermischen Gradientens in der Probenkammer dienen. Die Leistung des Ofens wird automatisch geregelt, um die Temperatur möglichst konstant zu halten. Die Probe befindet sich vor und während des Experiments an einer festen Position innerhalb des Versuchsaufbaus. Dementsprechend wird die Probe während des Aufheizens der Apparatur ebenfalls aufgeheizt. Die Probe ist mit einem dünnen Pt-Draht innerhalb des Ofens aufgehängt. Dieser Draht kann gezielt durch eine angeschlossene Stromquelle zum Durchglühen gebracht werden. Dadurch fällt die Probe aus der heißen Zone des Ofens in einen kalten Bereich ($T < 50$ °C) und wird so abgeschreckt. Die so erreichte Kühlrate liegt bei etwa 150 °C/s, wie von BENNE & BEHRENS (2003) in ähnlichen Experimenten gezeigt wurde.

Aufgrund der Verwendung von Argon als Druckmedium herrscht im Inneren des Autoklavens eine gegenüber der normalen Atmosphäre deutlich reduzierte Sauerstoff fugazität. Andere Studien haben die Sauerstoff fugazität in ähnlichen Aufbauten zu NNO+2 bis NNO+4 (\log_{10} Einheiten über Gleichgewicht des Ni-NiO-Puffers) bestimmt (LINNEN et al., 1996; SCHMIDT et al., 1997; WILKE & BEHRENS, 1999).

2.2. Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vier unterschiedliche Typen von Experimenten durchgeführt. Alle diese Experimente wurden mit identischen Ausgangsmaterialien vollzogen. Im Folgenden wird die Synthese des Ausgangsmaterials und die Durchführung der unterschiedlichen Experimenttypen beschrieben.

2.2.1. Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Experimente wurde ein wasserfreies, dazitisches Glas synthetisiert. Dafür wurden getrocknete Karbonate und Oxide eingewogen, gemischt und in Pt-Tiegel abgefüllt. Dieses Pulver wurde zunächst bei durch Aufheizen in einem Ofen dekarbonatisiert, um die Blasenbildung bei der eigentlichen Glassynthese zu minimieren.

Anschließend wurde das dekarbonatisierte Pulver bei 1600 °C für 30 min aufgeschmolzen. Um die Schmelze zu einem Glas abzuschrecken wurde der Pt-Tiegel aus dem Ofen direkt in eine flache Schale mit Wasser gestellt. Das so gewonnene Glas wurde aus dem Tiegel entfernt, gemörsert, durchmischt und dann erneut nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen und abgeschreckt. Das resultierende Glas wurde erneut gemörsert, um als Ausgangsmaterial für die weiteren Experimente verwendet zu werden. Aufgrund der hohen Anzahl durchgeführter Experimente musste im Verlauf der Studie eine zweite Charge des Ausgangsmaterials synthetisiert werden.

Ein Vergleich der Zusammensetzungen der natürlichen Dazite und der synthetisierten Gläser findet sich in Tabelle 2.1.

2.2.2. Wasserlöslichkeit

Die Experimente zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit in der dazitischen Schmelze wurden in der IHPV durchgeführt.

Tabelle 2.1.: Zusammensetzung von Taapaca Daziten und den synthetisierten Äquivalenten, welche für die Experimente genutzt wurden. Es wurden zwei Chargen synthetisierter Gläser benutzt: C1 und C2.

Oxid	natürlich Gew. -%	synth. C1 ^a Gew. -%	synth. C2 Gew. -%
SiO ₂	63,63(35)	63,60(64)	64,43(43)
TiO ₂	0,79(7)	0,77(1)	0,77(9)
Al ₂ O ₃	16,56(18)	16,23(17)	16,99(22)
Fe ₂ O ₃	4,23(13)	4,39(5)	4,24(16)
MgO	1,66(7)	1,68(2)	1,69(9)
CaO	3,88(11)	3,98(4)	3,89(13)
Na ₂ O	4,58(15)	4,38(5)	4,49(18)
K ₂ O	3,25(10)	3,04(4)	3,28(12)
MnO	0,06(5)	0,06(1)	0,08(5)
P ₂ O ₅	0,31(8)	0,29(1)	0,39(11)
BaO	0,10(8)	k.A.	0,12(14)
SrO	0,09(7)	k.A.	0,10(12)

^a Diese Charge sowie die Analysen stammen von PUKALLUS (2008) und wurden mittels Röntgenfluoreszenz an Glasetabletten durchgeführt. Fehler der Analysen wurden in der Studie nicht angegeben, so dass hier der relative Fehler mit 1% abgeschätzt wurde.

Präparation der Proben

Für die Wasserlöslichkeitsexperimente wurden Au₇₅Pd₂₅-Kapseln mit einem Außendurchmesser von 4 mm, einer Wandstärke von 0,2mm und einer Länge von ~ 20 mm verwendet.

In eine solche Kapsel wurde ausreichend viel, destilliertes Wasser pipettiert um für die geschätzte Probenmenge die Wassersättigung sicher zu stellen. Anschließend wurde die Kapsel mit dem gemörsernten Ausgangsmaterial befüllt. Das offene Ende der Kapsel wurde sorgfältig auf der Innenseite gereinigt, mit einer Flachzange zugekniffen und mit einem Seitenschneider ab geknipst. Die Kapsel wurde dann gewogen, um die Masse vorm Schweißen zu bestimmen. Anschließend wurde die Kapsel in ein nasses Papiertuch gewickelt und mit einem Lichtbogenschweißgerät zugeschweißt. Die Schweißnaht wurde unter einem Binokular optisch geprüft und ggf. korrigiert. Anhand eines erneuten Wägens wurde sichergestellt, dass während des Schweißens kein Wasserverlust durch Verdampfung auftrat. Um eine homogene Verteilung des Wassers in der Kapsel zu fördern wurde diese für mindestens 24 h im Trockenschrank bei 120 °C aufbewahrt. Danach wurde die Kapsel wieder gewogen, um erneut die Dichtheit der Kapsel zu prüfen.

Durchführung der Experimente

Die Kapseln wurden in einen kleinen Pt-Topf gestellt und dieser an den Quenchdraht der IHPV-Apparatur eingehängt (vgl. Kapitel 2.1.2). Im Anschluss an den Zusammenbau der Anlage wurde diese mit Ar-Gas gespült, um möglichst wenig Atmosphärgas während des Experiments in dem Druckautoklaven zu haben und somit für möglichst identische Sauerstoffkonzentrationen während der Experimente zu sorgen. Nach dem Spülvorgang wurde die Anlage druckdicht verschlossen .

Das Aufheizen erfolgte durch manuelle Regulierung der Stromleistung an den Heizspulen. Es wurde darauf geachtet möglichst schnell aufzuheizen und den Temperaturgradienten innerhalb des Probenbereichs gering zu halten. Der während des Aufheizens steigende Druck wurde wenn nötig durch Ablassen von Gas reduziert, um Drücke über dem Zieldruck des Experiments zu verhindern.

In Experimenten, die nach dem Erreichen der Zieltemperatur noch nicht den gewünschten Druck

Tabelle 2.2.: Experimentelle Bedingungen der Experimente zur Wasserlöslichkeit in Daziten.

Probe	Druck / bar	Temperatur / °C	Dauer / Tage
TWS04	250	1100	3
TWS02	250	1200	3
TWS11	500	1250	3
TWSM1 ^a	500	1200	3
TWS08	1000	1000	3
TWS12	1000	1000	3
TWS09	1000	1050	3
TWS07	1000	1100	3
TWS05	1000	1100	3
TWS01	1000	1200	3
TWS06	1000	1250	3
TWSM2 ^a	1250	1200	3
TWSM3 ^a	1500	1200	3
TWS13	2000	1000	3
TWS16	2000	1100	3
TWSM4 ^a	2000	1200	3
TWS19	2000	1250	3
TWS18	2500	1000	3
TWSM5 ^a	2500	1200	3

^a Die Experimente der Serie TWSM wurden bereits im Vorfeld der Arbeit durchgeführt.

erreicht hatten, wurde der Druck mittels Gaskompressor und Druckverstärker auf den Zieldruck reguliert.

Nach dem Erreichen der gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen wurden die Messwerte aller Thermoelemente und des Drucksensors regelmäßig notiert, um die Versuchsbedingungen zu protokollieren.

Die Druck und Temperaturbedingungen, sowie die Dauer der durchgeführten Experimente kann Tabelle 2.2 entnommen werden.

Nachdem die Dauer des Experiments erreicht wurde, wurde mittels eines Netzteils eine ausreichend hohe Stromleistung an den Quenchdraht abgegeben, um diesen durch zu schmelzen. Die Probe fiel dabei in den kalten Bereich des Autoklavens und wurde so abgeschreckt. Im Anschluss wurde der Ofen der Versuchsapparatur abgeschaltet, das Druckmedium abgelassen und die Probe aus dem Versuchsaufbau entnommen.

2.2.3. Gleichgewicht und Phasenbeziehungen

Die Experimente zur Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen im untersuchten System bei Temperaturen von 775 – 900 °C und Drücken von 120 – 2500 bar wurden in der CSPV-Apparatur durchgeführt.

Präparation der Proben

Das Ausgangsmaterial (s. Kapitel 2.2.1) und die Präparation der Kapseln (s. Kapitel 2.2.2) sind identisch mit den Experimenten zur Wasserlöslichkeit. Allerdings wurden reine Au-Kapseln mit einem Außendurchmesser von 3 mm, einer Wandstärke von 0,2 mm und einer Länge von ~ 20 mm verwendet. Die verringerten Kapselabmessungen sind aufgrund des kleineren Volumens der Probenkammer nötig.

Durchführung der Experimente

Die vorbereitete Probenkapsel wurde an die vorgesehene Position in den Versuchsaufbau eingebracht (s. Kapitel 2.1.1), der Autoklav mit destilliertem Wasser befüllt und verschlossen. Während des sich anschließenden Aufheizens befand sich die Proben im kalten Bereich des Autoklaven, wurde also vom langsamen Aufheizvorgang selbst nicht beeinflusst. Um den Autoklaven aufzuheizen wurde dieser in vertikaler Stellung in den bereits vorgeheizten Ofen eingeschoben und dort fixiert. Nachdem sich der Autoklav im Ofen thermisch bei der Zieltemperatur equilibriert hatte, wurde mittels der Pumpe bzw. durch Ablassen des Druckmediums der gewünscht Druck eingestellt.

Im Anschluss wurde die Probe mittels des externen Magneten (s. Kapitel 2.1.1) in die heiße Zone der Probenkammer bewegt, um das Experiment zu starten. Da hierbei Teile des Druckmediums von der heißen Zone in die kalte Zone verdrängt werden, wurde der Druck nach Bewegen der Probe auf den gewünschten Druck während des Experiments korrigiert. Anschließend verweilt die Probe bei konstantem Druck in der heißen Zone der Probenkammer.

Die Druck und Temperaturbedingungen, sowie die Dauer der durchgeführten Experimente kann Tabelle 2.3 entnommen werden.

Nach dem Erreichen der Versuchsdauer wurde die Probe abgeschreckt, indem der externe Magnet rasch (< 5 s) nach unten geführt wurde. Gleichzeitig wurde mit einem Kunststoffhammer auf den Autoklaven geklopft, um das Herabfallen der Probe in den kalten Bereich der Probenkammer zu gewährleisten.

Anschließend wurde der Autoklav aus dem Ofen gezogen und mit Druckluft abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde das Druckmedium abgelassen und die Probenkapsel entnommen.

2.2.4. Dekompression

Dekompressionsexperimente stellen die wichtigsten Experimente dieser Studie dar. Durchgeführt wurden diese Experimente in der CSPV-Anlage (s. Kapitel 2.1.1).

Präparation der Proben

Das Ausgangsmaterial für diese Experimente war ein kristallfreies, dazitisches Glas (s. Kapitel 2.2.1), welches auch für die anderen Experimente verwendet wurde.

Die Präparation der Kapsel deckt sich weitgehend mit der Präparation der Kapseln für Wasserlöslichkeitsexperimente (s. Kapitel 2.2.2). Allerdings wurden für die Dekompressionsexperimente reine Au-Kapseln verwendet. Die Außendurchmesser betragen 3 oder 5 mm. Vorwiegend wurden die Kapseln mit größerem Durchmesser verwendet. Die Wandstärke betrug 0,2 mm, die Länge der Kapsel betrug ~ 20 mm.

Nach dem Verschweißen des ersten Endes, aber vor dem Einfüllen des Wasser wurden die Kapseln mit Hilfe eines Bohrfutters sternförmig deformiert (s. Abb. 2.4). Diese Deformation der Kapseln erlaubt eine Zunahme des Probenvolumens während der Experimente, ohne dass die Kapsel zerbricht. Aufgrund der sich bildenden, freien Gasphase ist dies für die Dekompressionsexperimente entscheidend, um die Lösung der Proben im Kontakt mit dem Druckmedium zu verhindern.

Durchführung der Experimente

Die Dekompressionsexperimente wurden zunächst genauso durchgeführt wie die Gleichgewichtsexperimente (s. Kapitel 2.2.3). Die initiale Equilibrierungsphase führt dazu, dass bei den gegebenen Druck und Temperaturbedingungen eine teilweise Kristallisation bis zum Gleichgewichtszustand stattfindet. Dieser Zustand stellt den simulierten präeruptiven Zustand dar und sollte mit den entsprechenden Gleichgewichtsexperimenten übereinstimmen. Dies stellt den Ausgangszustand der Dekompressionsexperimente dar.

Tabelle 2.3.: Experimentelle Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente.

Probe	Druck / bar	Temperatur / °C	Dauer / Tage
PE45	120	850	32
PE44	330	850	32
PE02	500	775	5
PE03	500	800	5
PE04	500	825	5
PE05	500	850	5
PE01	500	900	5
PE43	750	850	32
PE07	1000	775	5
PE08	1000	800	5
PE11	1000	825	5
PE12	1000	850	5
PE10	1000	875	5
PE06	1000	875	5
PE09	1000	900	5
PE48	1250	850	8
PE20	1500	800	7
PE21	1500	825	7
PE22	1500	850	7
PE23	1500	875	7
PE19	1500	900	7
PE14	2000	775	7
PE30	2000	775	7
PE31	2000	775	14
PE32	2000	775	32
PE15	2000	800	7
PE16	2000	825	7
PE17	2000	850	7
PE18	2000	875	7
PE13	2000	900	7
PE26	2500	775	5
PE27	2500	800	6
PE28	2500	825	5
PE29	2500	850	6
PE24	2500	875	6
PE25	2500	900	5

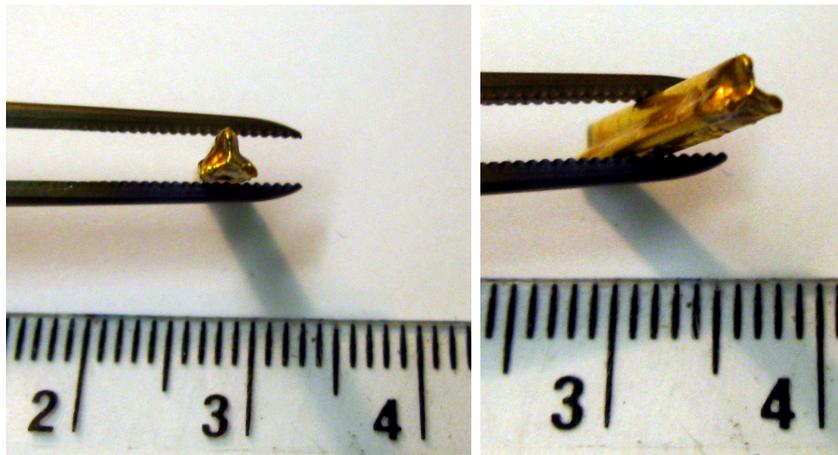


Abbildung 2.4.: Sternförmig deformierte Kapsel. Die Kapseln für Dekompressionsexperimente wurden mit einem Bohrfutter in der gezeigten Weise verformt. So ist eine größere Volumenausdehnung der Kapsel möglich, bevor diese aufplatzt.

Nach der initialen Equilibrierungsphase von 7 d wurde mit der Dekompression begonnen, indem manuell über ein Ventil Druckmedium abgelassen wurde. Die beiden unterschiedlichen Dekompressionstypen werden im Folgenden beschrieben:

Einzelschritt-Dekompression (SSD)

In Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten erfolgt nach der initialen Equilibrierung in einem einzelnen Schritt die Dekompression auf den gewünschten Enddruck. Die Dekompression erfolgt so schnell wie möglich. Nach der Dekompression verweilt die Probe über die gewünschte Versuchsdauer bei dem neuen, konstanten Druck.

Die experimentellen Bedingungen der SSD-Experimente sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Mehrfachschritt-Dekompression (MSD)

In Mehrfachschritt-Dekompressionsexperimenten wird nach der initialen Equilibrierung wiederholt Druckmedium abgelassen, um den im Experiment wirkenden Druck nach und nach zu verringern (s. Abb. 2.5). Die einzelnen Schritte zur Druckminderung in einem Experiment verringern den Druck um einen konstanten Betrag Δp . Nach einem solchen Dekompressionsschritt wird der Druck für eine bestimmte Zeit Δt konstant gehalten, um anschließend den nächsten Dekompressionsschritt durchzuführen. Durch Variation der Dauer konstanten Drucks lassen sich Experimente mit unterschiedlichen Dekompressionsraten $\partial p/\partial t$ simulieren:

$$\frac{\partial p}{\partial t} \approx \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (2.3)$$

Das Abschrecken der Proben erfolgte stets nachdem die Verweildauer Δt nach einem Dekompressionsschritt verstrichen war. Um die Proben abzuschrecken wurde die Probe innerhalb weniger Sekunden in den wassergekühlten Bereich des Autoklaven geführt (s. Kapitel 2.1.1).

Die experimentellen Bedingungen der MSD-Experimente sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Bedeutung der Dekompressionsexperimente

SSD- und MSD-Experimente lassen unterschiedliche Rückschlüsse auf das untersuchte System zu: MSD-Experimente simulieren den natürlichen Magmenaufstieg. Ziel dieser Experimente ist es, dass die Proben die gleichen Zustandsänderungen durchlaufen, wie ein im Vulkan aufsteigendes Magma es tut. Im Idealfall wären die Prozesse und folglich die experimentellen und natürlichen Proben identisch. Hierfür werden die Proben einer kontrollierten Dekompressionsrate ausgesetzt, um so unterschiedliche Aufstiegsgeschwindigkeiten des natürlichen Systems zu simulieren. Während der Experimente muss im Allgemeinen von einer Änderung des Grades der Unterkühlung ausgegangen werden. Dieser wird

Tabelle 2.4.: Experimentelle Bedingungen der erfolgreichen SSD-Experimente. Die Temperatur betrug stets 850 °C und der Druck vor der Dekompression stets 2 kbar.

Probe	Enddruck / bar	Dauer nach Dekompression / h
TSD39	50	0,0
TSD25	50	0,25
TSD30	100	0,0
TSD22	100	0,25
TSD17	100	0,5
TSD07	100	1,0
TSD10	100	2,0
TSD26	100	3,0
TSD31	250	0,0
TSD23	250	0,25
TSD20	250	0,5
TSD08	250	1,0
TSD09	250	2,0
TSD28	250	3,0
TSD32	500	0,0
TSD24	500	0,25
TSD16	500	0,5
TSD01	500	1,0
TSD02	500	1,0
TSD03	500	1,0
TSD05	500	2,0
TSD29	500	3,0
TSD27	500	10,0
TSD36	500	30,0
TSD35	500	100,0
TSD46	500	196,0
TSD33	500	287,0

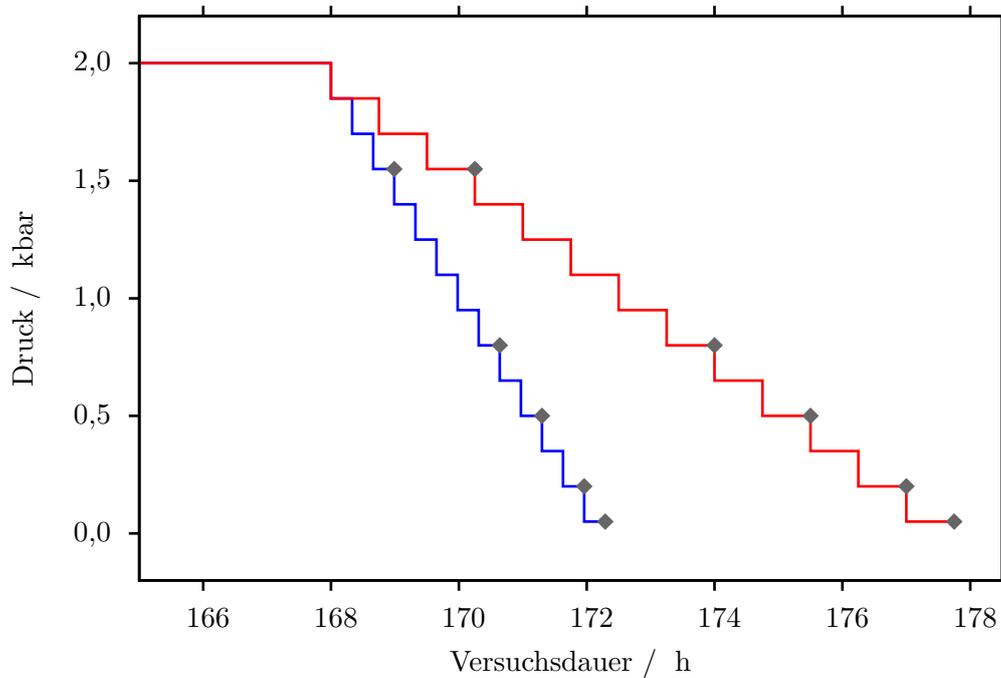


Abbildung 2.5.: Schrittweise Dekompression während der MSD-Experimente. Nach einer initialen Equilibrierung wird der Druck schrittweise abgelassen. Die grauen Punkte markieren Druck und Zeitpunkt abgeschreckter Experimente. Dargestellt sind zwei Experimente mit unterschiedlichen Dekompressionsraten. Die initiale Equilibrierung startet beim Zeitpunkt $t = 0$ h.

Tabelle 2.5.: Experimentelle Bedingungen der erfolgreichen MSD-Experimente. Die Temperatur betrug stets 850 °C und der Druck vor der Dekompression stets 2 kbar.

Probe	simulierte Dekompressionsrate / bar/h	Enddruck / bar
TMD04	6,3	500
TMD06	10,7	50
TMD02	10,7	500
TMD08	10,7	800
TMD03	21,4	500
TMD43	50	50
TMD45	50	500
TMD47	50	800
TMD46	50	1550
TMD40	80,0	50
TMD41	80,0	500
TMD42	80,0	800
TMD36	80,0	1550
TMD25	150,0	50
TMD26	150,0	200
TMD27	150,0	500
TMD28	150,0	800
TMD29	150,0	1550
TMD09	450,0	50
TMD10	450,0	200
TMD12	450,0	500

durch die Dynamik des Systems als Reaktion auf die sich wiederholt ändernden Druckbedingungen verursacht.

Die SSD-Experimente hingegen dienen der Untersuchung der Reaktion der Proben auf eine definierte Unterkühlung. Das Ziel dieser Experimente ist es, das thermodynamische Verhalten, insbesondere die Kristallisation, besser zu verstehen und quantitative Daten zu erheben. In diesen Experimenten wird die Probe einer kontrollierten, durch den initialen Dekompressionsschritt definierten, Unterkühlung ausgesetzt. Durch unterschiedlich lange Laufzeiten zwischen dieser Dekompression und dem Abschrecken der Probe lässt sich untersuchen, wie sich das System als Reaktion auf die Unterkühlung entwickelt.

3. Analytische Methoden

3.1. Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer Probe während des Aufheizens bestimmt. Für diese Studie wurde Thermogravimetrie verwendet, um Wassergehalte von kristallfreien Gläsern der Wasserlöslichkeitsexperimente (s. Kapitel 2.2.2) zu bestimmen. Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um eine Thermowaage vom Typ Setaram TGA 92.

3.1.1. Proben- und Messpräparation

Die zu messenden Glasproben wurden in einem Achat-Mörser zerstoßen. Die so erhaltenen Bruchstücke hatten eine Größe im Bereich einiger mm. Diese Bruchstücke wurde in einen Pt-Tiegel mit einem Innendurchmesser von 3.6 mm und einer Länge von 10 mm gegeben. Anschließend wurde der Tiegel mit einem nicht luftdicht abschließenden Deckel versehen, um Probenverlust oder das Hereinfallen von Fremdkörpern zu verhindern. Die Masse von Tiegel samt Deckel wurde stets vor dem Einfüllen der Probe bestimmt und notiert.

Der befüllte Tiegel wurde an die Waage in der Probenkammer der Thermogravimetrie-Apparatur eingehängt. Anschließend wurde die Probenkammer in den Ofenbereich der Apparatur abgesenkt. Da die Probe an der Waage durch die Bewegung in Schwingung geraten kann, wurde nach der Bewegung stets gewartet, bis die Waage eine konstante Masse der Probe anzeigt.

3.1.2. Messung

Für die Messung wurde ein Messprogramm in der zugehörigen Steuersoftware erstellt. Die Messung erfolgt dann vollautomatisch anhand des Messprogramms. Die wichtigsten Parameter in einer Analyse der Wassergehalte stellen die maximale Temperatur, die Heizrate und die Dauer der Messung dar. Eine entsprechende Wahl dieser Parameter stellt sicher, dass das gesamte Wasser der Probe als Gasphase entweicht und sich der Wassergehalt somit als Massenverlust der Probe während der Messung erfassen lässt.

Im Anschluss an die eigentliche Messung des Wassergehaltes wurden wiederholt sogenannte „blank“ Messungen durchgeführt: Das Messprogramm wird mit der bereits entgasten Probe erneut durchlaufen. Hierbei tritt erneut eine Gewichtsänderung der Probe auf, da sich beim Aufheizen des Probenraums die Dichte des die Probe umgebenden Gases verringert. Die resultierende Gewichtszunahme der Probe wird bei der Auswertung zur Bestimmung des Wassergehaltes berücksichtigt.

3.1.3. Auswertung

Die Auswertung der thermogravimetrischen Analyse beruht auf der Entwicklung der Probenmasse $m_{Prb}(T)$ während des Aufheizens, sowie der sich ändernden, scheinbaren Masse $m_{Sch}(T)$ einer bereits entgasten Probe während des Aufheizens (s. Abb. 3.1) und der Masse m_{Tie} , des die Probe enthaltenden Tiegels samt Deckel.

Unter der Annahme, dass der gesamte, wahre Massenverlust Δm der Probe auf den Verlust von Wasser beim Aufheizen von Raumtemperatur T_{min} zur maximalen Temperatur $T_{max} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ zurückgeht, ergibt sich die entwichene Wassermasse $m_{\text{H}_2\text{O}}$ zu:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m = m_{Prb}(T_{min}) - m_{Sch}(T_{min}) - m_{Prb}(T_{max}) + m_{Sch}(T_{max}) \quad (3.1)$$

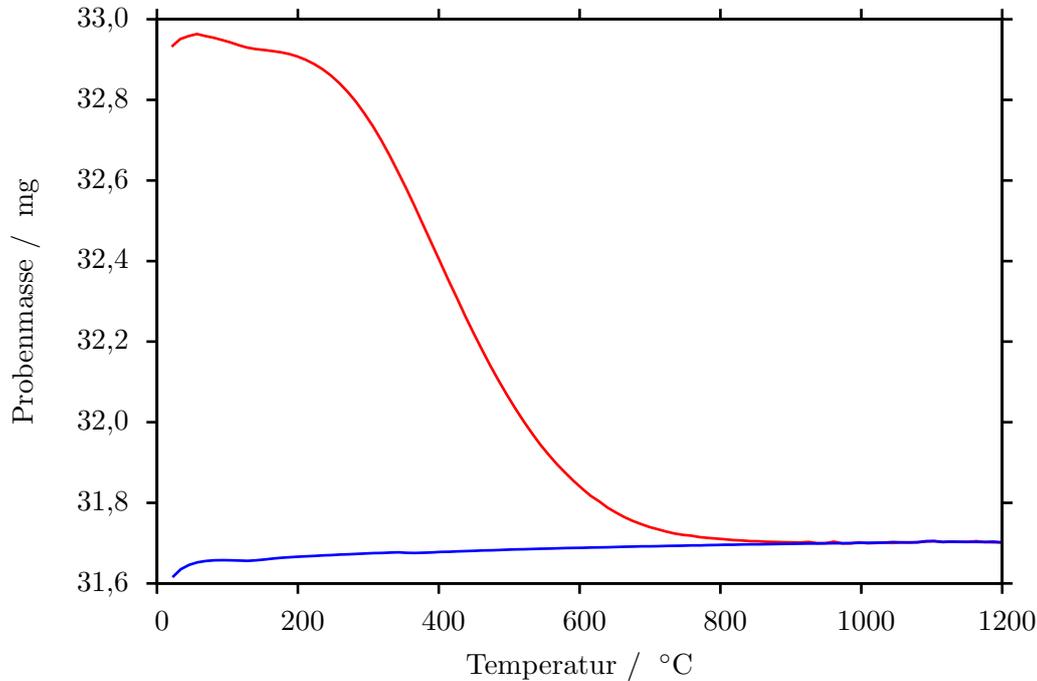


Abbildung 3.1.: Änderung der Masse einer Probe während des Aufheizens in der Thermogravimetrie. Die rote Kurve zeigt die Entgasung der wasserhaltigen Probe (m_{Prb}), die blaue Kurve hingegen zeigt die scheinbare Massenänderung (m_{Sch}) der bereits entgasten Probe beim Aufheizen.

Da die Masse m_0 des im Tiegel eingefüllten Glases zu Beginn der Messung bestimmt wird, lässt sich der Wassergehalt w_{H_2O} in Gew.-% berechnen:

$$\begin{aligned}
 w_{H_2O} &= 100 \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_0} \\
 &= 100 \cdot \frac{m_{Prb}(T_{min}) - m_{Sch}(T_{min}) - m_{Prb}(T_{max}) + m_{Sch}(T_{max})}{m_0}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Um eine Abschätzung des Messfehlers zu erhalten, wurden jeweils maximale und minimale Wassergehalte bestimmt (s. Abb. 3.2). Zur Bestimmung des maximalen Wassergehalts wurde das maximale Probengewicht bei niedrigen Temperaturen mit dem minimalen Probengewicht bei der Maximaltemperatur verwendet, um w_{H_2O} nach Gleichung 3.2 zu berechnen. Für die Bestimmung minimaler Wassergehalte wurden in der Gleichung die minimalen Probengewichte bei niedrigen Temperaturen und die maximalen Probengewichte bei hohen Temperaturen verwendet.

Als Messergebnis für den Wassergehalt wurde dann der Mittelwert aus minimalem und maximalem Wassergehalt angenommen.

Die Methode zur Bestimmung der Wassergehalte silikatischer Gläser mittels Thermogravimetrie wurde von SCHMIDT & BEHRENS (2008) mit der Karl-Fischer-Titration verglichen. Für Fe^{2+} -haltige Gläser wäre denkbar, dass vorhandenes Wasser aufgrund einer Redoxreaktion zu H_2 reagiert und als solches austritt:



Folglich würde der Wassergehalt durch die Thermogravimetrie unterschätzt werden. Dies wurde von SCHMIDT & BEHRENS (2008) bei vergleichbaren Fe-Gehalten (4 Gew.-%) für phonolithische Schmelzen widerlegt.

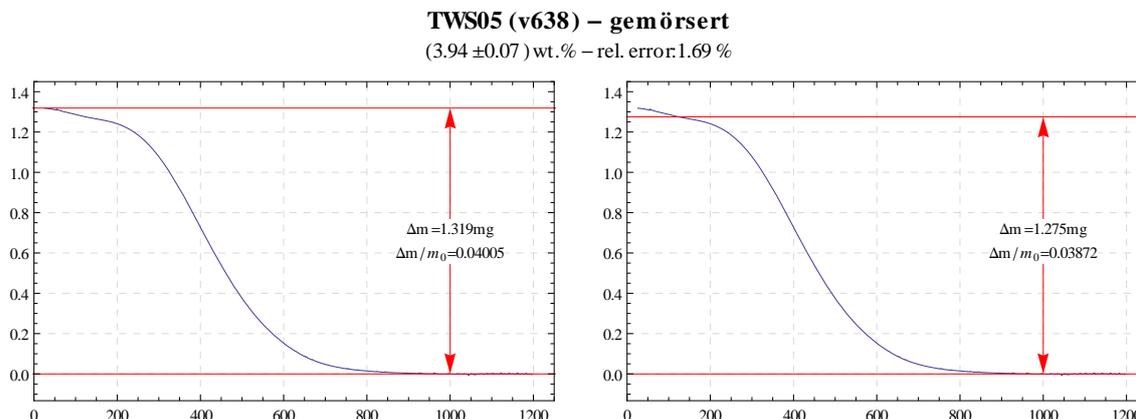


Abbildung 3.2.: Bestimmung des Wassergehalts mittels Thermogravimetrie. Für alle Messungen wurden die maximalen (links) und minimalen Wassergehalte (rechts) bestimmt. Als Messergebnis wurde der Mittelwert daraus angenommen.

3.2. Konfokale μ Raman-Spektroskopie (μ Raman)

Um die Wassergehalte des residualen Glases in teilkristallinen Proben aus Gleichgewichts- und Dekompressionsexperimenten zu bestimmen, wurde die konfokale μ Raman-Spektroskopie ergänzend zur Elektronenstrahlmikrosonde eingesetzt. Die für kristallfreie Proben eingesetzte thermogravimetrische Methode (s. Kapitel 3.1) eignet sich nicht zur Bestimmung des Wassergehalt im residualen Glas kristallhaltiger Proben, da der Massenanteil des Glases unbekannt ist und neben dem Glas auch wasserhaltige Minerale wie Amphibol und Biotit während des Aufheizens entgasen würden.

Konfokale μ Raman-Spektroskopie erlaubt die Messung von Wassergehalten in silikatischen Gläsern mit einer räumlichen Auflösung im Bereich einiger μm (THOMAS, 2000). Als Vorteile dieser noch jungen Methode gelten die hohe räumliche Auflösung, die Zerstörungsfreiheit, sowie geringe Kosten der Analysen. Inhärente Nachteile sind eventuell vorhandene Fluoreszenz, sowie die schwierige Reproduzierbarkeit des analysierten Volumens. Beide Nachteile erschweren insbesondere die quantitative Analyse von Komponenten im zu untersuchenden Material.

3.2.1. Gerätespezifikationen

Im Rahmen diese Studie wurde ein Horiba Jobin Yvon Labram HR 800-UV der Abteilung Experimentelle und Angewandte Mineralogie des Geowissenschaftlichen Zentrum Göttingens eingesetzt. Die Spezifikationen der wichtigsten Komponenten des Geräts können Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1.: Technische Spezifikationen des verwendeten Raman-Spektrometers.

Gerät	Name und Spezifikation
Spektrometer	Horiba Jobin Yvon Labram HR 800-UV
Detektor	Andor CCD, 1024x256px
Mikroskop	Olympus BX 41, 100x Objektiv, NA=0.9
Laser	488 nm, Ar-Laser, 20mW

Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Geräts findet sich bei BENDEL & SCHMIDT (2008).

3.2.2. Spektrometerkalibration

Zu Beginn eines jeden Messtages wurde die Spektrometerkalibration anhand eines Si-Standards überprüft und ggf. korrigiert. Hierzu wurde von poliertem, reinen Si ein Spektrum aufgenommen.

Si weist eine sehr markante und schmale Bande bei $\sim 520,4 \text{ cm}^{-1}$ auf. Wuch diese Bandenposition im gemessenen Spektrum um mehrere cm^{-1} ab, so wurde die Spektrometerkalibration korrigiert, bis die erwartete Position in wiederholten Aufnahmen stimmte. Dies stellt sicher, dass sich die Ramanbanden an den korrekten Positionen im Spektrum finden. Eine Verschiebung der Spektren sollte dennoch keinen großen Einfluss auf die Bestimmung der Wassergehalte haben, die hierfür die exakte Position der Banden keine Rolle spielt, sondern das Integral über die Banden verwendet wird.

3.2.3. Probenpräparation

Nach den Experimenten wurden die Probenkapseln mittels eines thermoplastischen Klebers auf einen Glasobjektträger aufgeklebt und mit einer langsam drehenden Säge entlang der Längsachse in zwei Hälften gesägt. Eine der so gewonnenen Hälften wurde mit der Schnittfläche auf einen neuen Glasobjektträger aufgeklebt. Neben die Probe wurden Glasblöcke einer definierten Dicke aufgeklebt. Anschließend wurde die Probenkapsel per Hand auf die Dicke der Glasblöcke geschliffen und ebenso poliert. Die letzte Politurstufe erfolgte auf Al_2O_3 -Pulver mit einer Korngröße von $1 \mu\text{m}$. Zuletzt wurden die Proben im Ultraschallbad von Rückständen des Poliermittels befreit.

Derart hergestellte Präparate weisen eine gute Parallelität von Probenoberfläche und Unterseite des Objektträgers auf (Planparallelität). Somit trifft der Laserstrahl während der Messungen senkrecht auf die Probenoberfläche. Dies stellt eine wichtige Bedingung dar, um verlässliche, quantitative Messungen durchführen zu können.

Abweichungen von der Planparallelität der Präparate könnten sich auf das analysierte Volumen (in Abhängigkeit von der Fokustiefe, s. 3.2.4) und das optische Verhalten (Brechung, Reflexion) auswirken. Reproduzierbarkeit und die Anwendbarkeit nötiger Kalibrationen wären somit nicht mehr gegeben. Dies wird mit der geschilderten Vorgehensweise verhindert.

3.2.4. Messbedingungen und -durchführung

Die Messbedingungen der durchgeführten Analysen sind in Tabelle 3.2 angegeben. Diese Parameter wurden stets gleich gewählt, um eine Vergleichbarkeit der Proben mit den Kalibrationsmessungen zu sichern. Abgesehen von der Fokustiefe handelt es sich um Geräteeinstellungen, welche als gut kontrollierbar und konstant angesehen werden.

Die wesentlichen Parameter der Messbedingungen, welche die gemessenen Intensitäten bestimmen sind die Laserleistung P , die Messzeit t , die gewählte konfokale Blende, sowie die Fokustiefe Δz .

Die Fokustiefe wurde vor jeder Messung erneut eingestellt: Zunächst wurde an der gewünschten Messposition mittels des Mikroskops auf die Probenoberfläche fokussiert. Von dieser Position ausgehend wurde mittels Feintrieb und dessen Skala der Probentisch um einen Versatz $\Delta z = 4 \mu\text{m}$ angehoben, um so den Fokuspunkt um Δz in die Probe hinein zu verlegen. Da die Fokustiefe gemeinsam mit der gewählten konfokalen Blende das analysierte Volumen bestimmt, ist eine möglichst exakte Einhaltung der Fokustiefe wichtig.

Tabelle 3.2.: Messparameter für Ramanmessungen

Parameter	Einstellung / Wert
Laserleistung	20 mW
Fokustiefe	$4 \mu\text{m}$
konfokale Blende	$100 \mu\text{m}$
Gitter	600
Messzeit	30 s
wiederholte Messungen	3

Nach der Kalibration der Spektrometerposition wurden Spektren von kristallfreien Gläsern aus den Experimenten zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit aufgenommen (s. Kapitel 2.2.2). Die Wasserge-

halte dieser Proben wurden mittels Thermogravimetrie bestimmt (s. Kapitel 3.1). Die Spektren dieser Standards dienten als Grundlage, um die Reproduzierbarkeit und Gültigkeit der ermittelten Wassergehalte zu prüfen. Nach der Messung der Glasstandards wurden die Proben mit zu bestimmenden Wassergehalten gemessen.

Vor Beginn jeder einzelnen Messung wurde eine ausreichend große Glasfläche zur Messung ausgewählt und mit Hilfe des Mikroskops auf die korrekte Position $4\ \mu\text{m}$ unter der Probenoberfläche fokussiert (s.o.). Im Anschluss wurde die Messung gestartet.

3.2.5. Beschreibung der Spektren

Ein Beispiel eines typischen Ramanspektrums der wasserhaltigen Gläsern aus den experimentellen Produkten ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Im Folgenden werden die auftretenden Banden des Spektrums erläutert:

Unter $200\ \text{cm}^{-1}$ sowie zwischen $1750\ \text{cm}^{-1}$ und $2750\ \text{cm}^{-1}$ treten Artefakte auf, welche durch den verwendeten Kantenfilter des Spektrometers entstehen. Es handelt sich hierbei folglich nicht um Resultate des Ramaneffekts. Bei über $4000\ \text{cm}^{-1}$ weisen die meisten Proben eine sehr deutliche Fluoreszenz auf, welche für den starken Anstieg der Intensität verantwortlich ist. Bei manchen Proben tritt die Fluoreszenz bereits unter $4000\ \text{cm}^{-1}$ auf und überlagert sich mit der OH-Bande bei $3500\ \text{cm}^{-1}$.

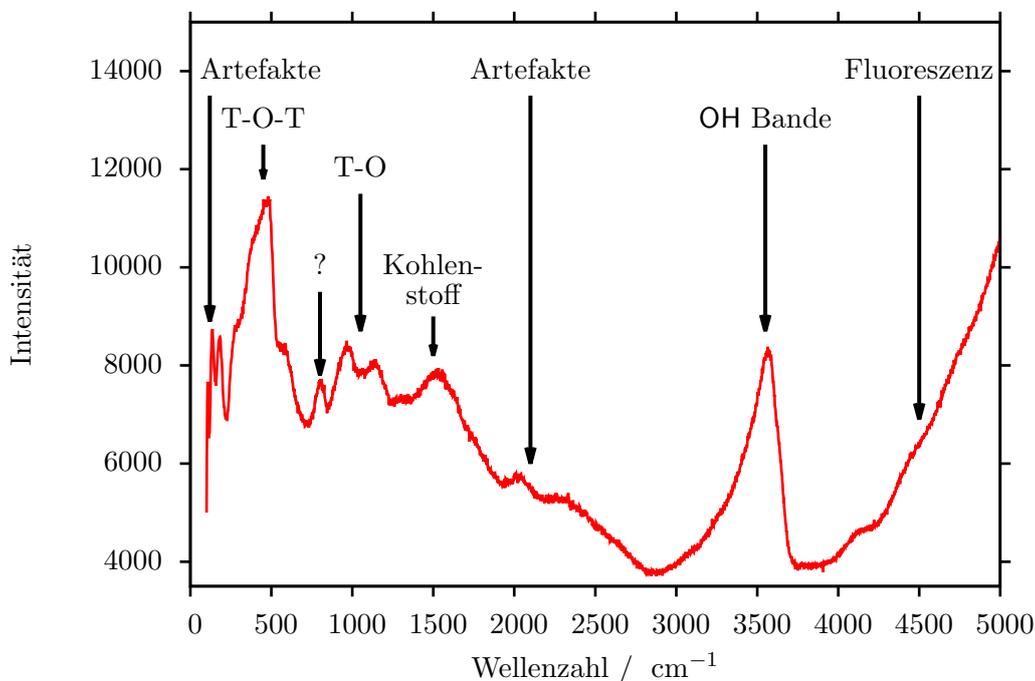


Abbildung 3.3.: Ramanspektrum einer Probe mit ~ 6 Gew.-% Wasser. Markiert sind wesentlichen Banden, die sich in den Gläsern der experimentellen Proben finden lassen. Neben den relevanten Schwingungen von Silikattetraedern (T) mit Sauerstoff (O) und der Bande von OH treten Artefakte und eine starke Fluoreszenz auf (weitere Erläuterung in Kap. 3.2.5).

Bei Wellenzahlen bis etwa $1200\ \text{cm}^{-1}$ treten unterschiedliche Schwingungen des Silikatgerüsts der Gläser auf (nach THOMAS (2000)): Bei etwa $500\ \text{cm}^{-1}$ tritt deutlich die Bande von Knickschwingungen der “Tetraeder-Sauerstoff-Tetraeder” Bindung auf (T-O-T). Bei $\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ zeigt sich eine kleinere, aber dennoch deutliche Bande, deren Ursache noch kontrovers diskutiert wird. Als nächstes folgen bei etwa $1000\ \text{cm}^{-1}$ und $1100\ \text{cm}^{-1}$ zwei Banden, die der Streckschwingung von T-O Bindungen zugeschrieben wird.

In dem Spektrum ist eine Bande bei $\sim 1600\ \text{cm}^{-1}$ zu sehen, welche auf Schwingungen von Kohlenstoff zurück geht. Kohlenstoff ist nicht Bestandteil der verwendeten Zusammensetzung, sondern rührt in diesem Beispiel von unvollständigen Entfernung einer vorherigen Bedampfung mit C für die

EMS-Analyse her.

Etwa bei 3500 cm^{-1} findet sich die Raman aktive Bande der Streckschwingung von OH (s. Abb. 3.3). Diese Bande repräsentiert folglich das Vorkommen von OH, H_2O sowie anderen OH-haltigen Verbindungen (bspw. Si – OH). Diese Bande stellt die Grundlage für die quantitative Analyse der Wassergehalte dar.

Als Schwierigkeit bei der Auswertung dieser Spektren stellte sich insbesondere die klare Isolation einzelner Banden dar. Überlappende Banden sowie Artefakte und Fluoreszenz verhindern es, die exakten Grenzen einzelner Banden festzulegen. Dies gilt sowohl für die entscheidende OH-Bande, als auch die Banden des Silikatgerüsts bei niedrigeren Wellenzahlen.

Einfluss von Wasser auf die Spektren

Mit zunehmenden Wassergehalten, wird die OH-Bande im Ramanspektrum ausgeprägter: Sowohl die Intensität, als auch das Integral über diese Bande steigen gemeinsam mit dem Wassergehalt an (s. Abb. 3.4 und 3.5).

Des weiteren hängt auch die bei Wellenzahlen über 3000 cm^{-1} einsetzende Fluoreszenz vom Wassergehalt ab. Mit zunehmenden Wassergehalten reduziert sich die Intensität der Fluoreszenz (s. Abb. 3.4).

Für die Banden der Schwingungen des Silikatgerüsts bei niedrigen Wellenzahlen zeigt sich hingegen keine Abhängigkeit vom Wassergehalt. Für eine, abgesehen vom Wassergehalt, konstante Zusammensetzung und identische Messbedingungen weisen diese Banden keine signifikanten Unterschiede auf.

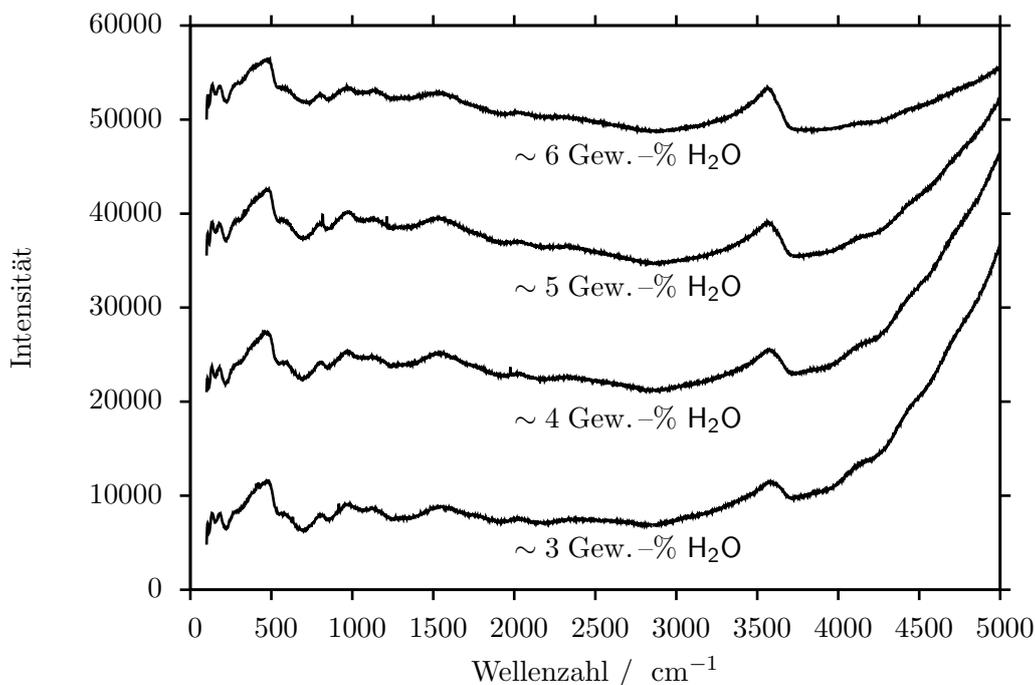


Abbildung 3.4.: Ramanspektren von Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten. Die OH-Bande bei $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ spiegelt die Wassergehalte wieder (siehe auch Abb. 3.5). Die Fluoreszenz bei über 3000 cm^{-1} wird ebenfalls vom Wassergehalt beeinflusst und nimmt mit höheren Wassergehalten ab. Die Banden des Silikatgerüsts bei niedrigen Wellenzahlen werden hingegen nicht vom Wassergehalt beeinflusst.

Einfluss der Glaszusammensetzung

Zwar treten im Bereich der OH-Bande keine überlappenden Banden des Silikatgerüsts auf, dennoch wird die Intensität der Bande von der wasserfreien Zusammensetzung der Gläser beeinflusst: Die OH-Schwingungen selbst können von der Umgebung direkt beeinflusst werden. Darüber hinaus hängt die

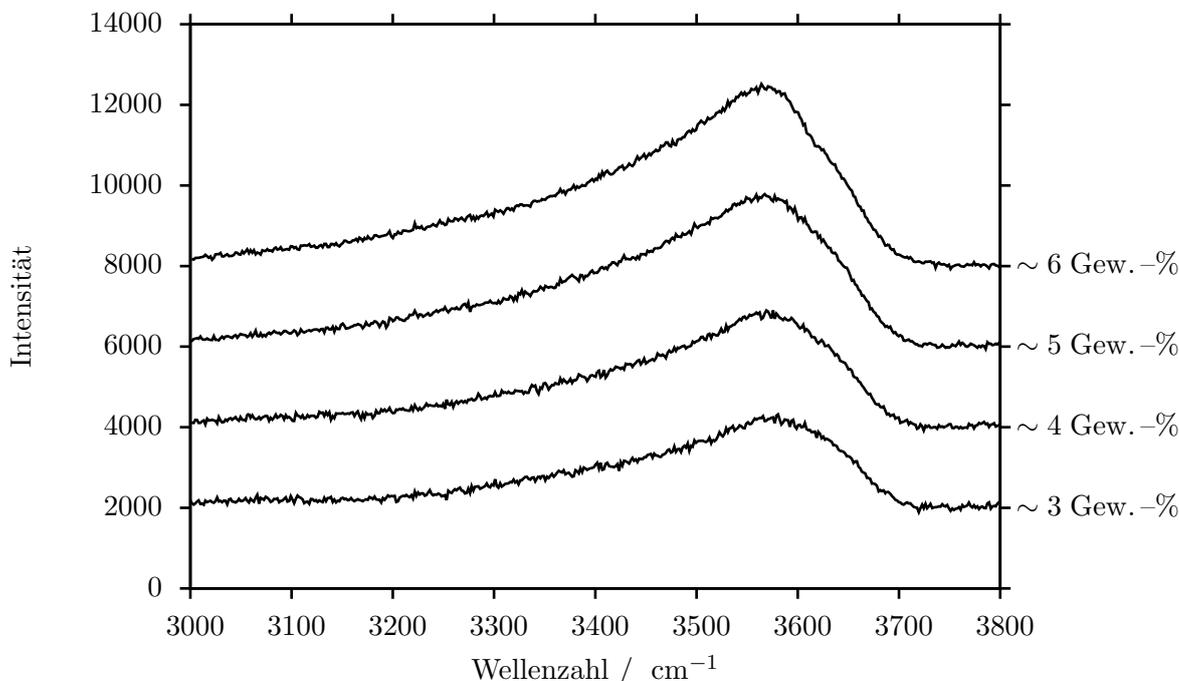


Abbildung 3.5.: Vergleich der Raman-Bande von OH bei Gläsern mit unterschiedlichen Wassergehalten. Die jeweiligen Wassergehalte sind an der rechten Seite angegeben. Die gezeigten Spektren wurden durch eine lineare Basislinie korrigiert (s. Text), um eine bessere Vergleichbarkeit trotz unterschiedlicher starker Fluoreszenz in diesem Wellenzahlenbereich zu erlauben.

beobachtete Intensität auch von optischen Eigenschaft wie dem Brechungsindex und der Opazität der Probe ab.

Der Unterschied zwischen Kalibrationen für ein dazitisches und ein rhyolithisches Glas sind in Abb. 3.6 dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass zumindest für diese Zusammensetzungen, die Kalibration mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie in den zu untersuchenden Proben erwartete durchgeführt werden muss.

Untersucht werden sollten die residualen Gläser, teilkristallisierter, dazitischer Proben. Diese Residuen weisen eine rhyolithische Zusammensetzung auf (vgl. Tab. B.2). Deshalb wurde die nötige Kalibration der Ramananalysen an einem rhyolithischen Glas durchgeführt.

3.2.6. Bestimmung des Wassergehalts

Unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung des Wassergehaltes im Glas mittels dieser Bande wurden von unter anderem von THOMAS (2000); CHABIRON et al. (2004); ZAJACZ et al. (2005); BEHRENS et al. (2006); DI MURO et al. (2006) veröffentlicht.

Für die vorliegende Studie wurden bei allen Messungen möglichst exakt gleiche Messbedingungen gewählt (s. Kap. 3.2.4 und das Integral über die Intensität bei 3500 cm^{-1} nach einer Basislinienkorrektur als Kalibrationsgröße gewählt.

Basislinienkorrektur

Da die im Bereich der OH-Bande auftretende Fluoreszenz ebenfalls vom Wassergehalt abhängt und sich mit der genannten Band überlagert, wurde eine Korrektur am Spektrum vorgenommen, um diesen Einfluss zu minimieren.

Dazu wurde zunächst eine lineare Basislinie $g(\lambda)$ an das Spektrum $I(\lambda)$ angelegt: Zur Bestimmung der linearen Basislinie wurden per Hand zwei Datenpunkte L und U des Spektrums als Stützstellen ausgewählt, so dass die lineare Basislinie möglichst gut an dem scheinbaren Minimum oberhalb von 3500 cm^{-1} und an dem annähernd linearen Verlauf des Spektrums unterhalb von 3000 cm^{-1} anliegt.

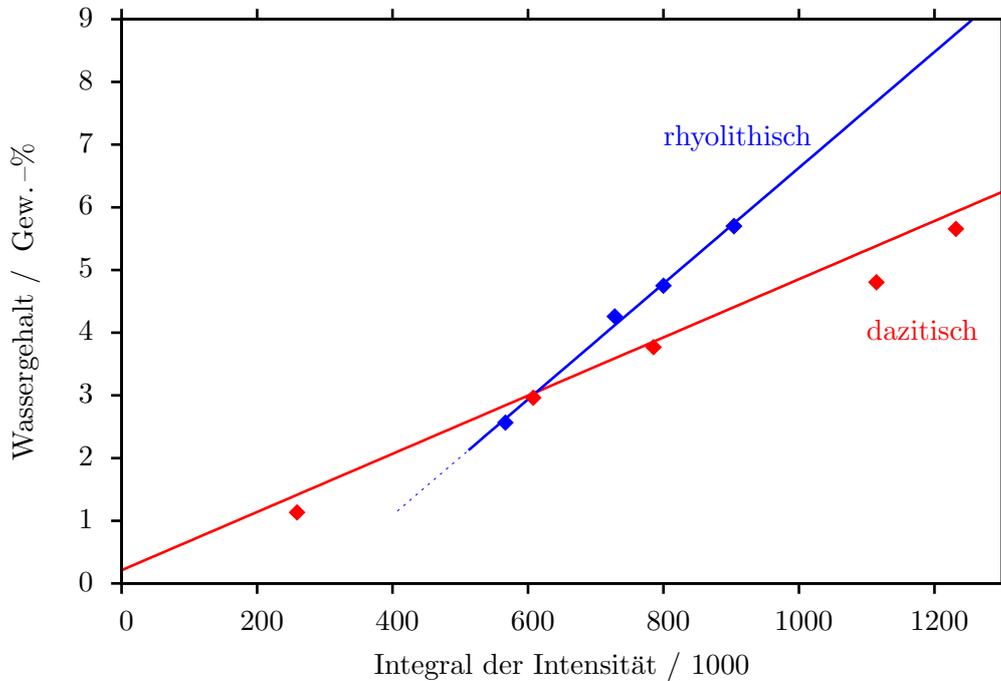


Abbildung 3.6.: Vergleich der Kalibrationen von dazitischen und rhyolithischen Gläsern. Die Kalibration der rhyolithischen Zusammensetzung lässt sich nicht linear zu niedrigen Wassergehalten extrapolieren: Die Kurve verlief weitab des Punktes $(0|0)$, was sich nicht physikalisch begründen ließe. Die hier gezeigten Kalibrationen wurden nicht für die Bestimmung von Wassergehalten verwendet.

Für die Korrektur, wurde diese Basislinie von der Intensität des Spektrums subtrahiert. Das derart korrigierte Spektrum ergibt sich somit zu:

$$I'(\lambda) = I(\lambda) - g(\lambda) \quad (3.4)$$

Integration

Mit dem unteren Stützpunkt $L = (\lambda_L, I_L)$ und dem oberen Stützpunkt $U = (\lambda_U, I_U)$ ergibt sich das zur Berechnung der Wassergehalte nötige Integral zu:

$$A_{\text{OH}} = \int_{\lambda_L}^{\lambda_U} I'(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

Die exakte Position der Integrationsgrenzen hat keinen gravierenden Einfluss auf die Berechnung des Integrals, da $I'(\lambda) \approx 0$ in der Nähe der Stützstellen, bedingt durch die vorherige Basislinienkorrektur.

Kalibration

Anhand von Proben mit bekanntem Wassergehalt $w_{\text{H}_2\text{O}}$ wurden die Parameter a und b einer linearen Funktion mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, wobei A_{OH} das Integral über die Intensität der OH-Bande darstellt:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = m \cdot A_{\text{OH}} + b \quad (3.6)$$

A_{OH} wurde sowohl für die Kalibrationsproben, als auch für die Proben mit zu bestimmendem Wassergehalt, mittels Basislinienkorrektur und Integration bestimmt.

Die resultierende Kalibrationskurve und die zugrunde liegenden Daten sind in Abb. 3.8 dargestellt.

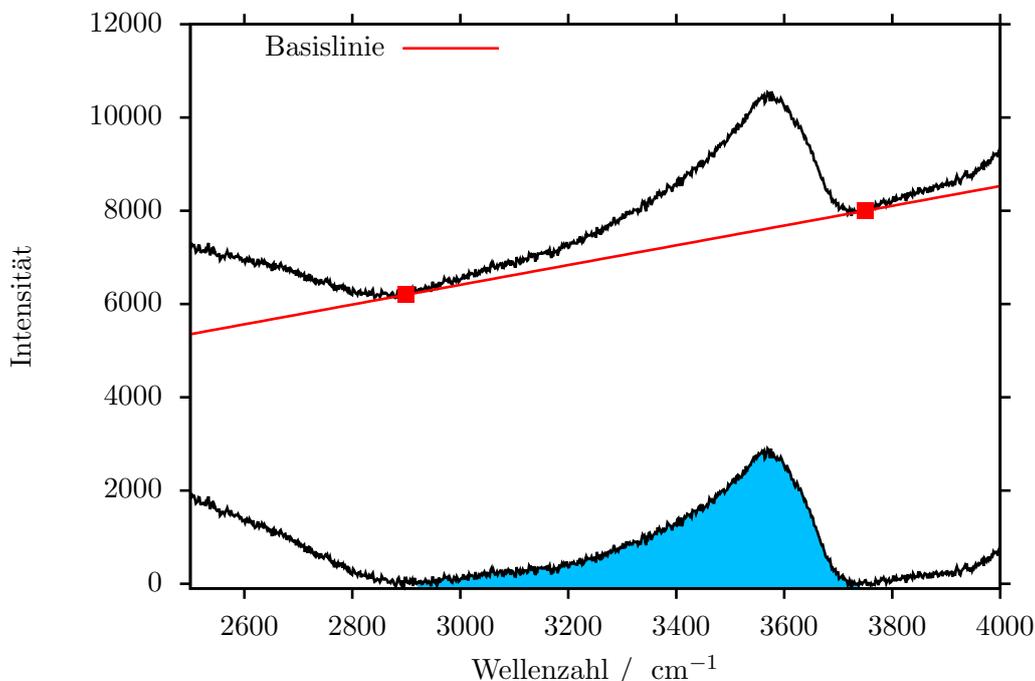


Abbildung 3.7.: Basislinienkorrektur zur Bestimmung des Wassergehalts mittels Integration der Raman-Bande bei 3500 cm^{-1} . Dargestellt sind das Originalspektrum samt Basislinie (oben), sowie das resultierende Spektrum nach Subtraktion der Basislinie (unten). Die Basislinie beruht auf der linearen Regression zweier Stützstellen, welche als rote Quadrate dargestellt sind. Die blaue Fläche veranschaulicht das zur Kalibration verwendete Integral. Das Spektrum stammt von einer Probe mit $\sim 4\text{ Gew.}\%$ Wasser.

Berechnung der Wassergehalte gemessener Proben

Anhand der Kalibrationsgleichung 3.6 können aus der gemessenen Intensität auf die unbekanntes Wassergehalte geschlossen werden.

3.3. Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)

Eine Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ JEOL JXA-8900 wurde verwendet, um die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Phasen zu bestimmen.

3.3.1. Probenpräparation

Die experimentellen Proben wurden aufgesägt und in Epoxidharz eingegossen. Nach Aushärten des Harzes wurde die zu messende Seite der Präparate geschliffen und poliert. Der letzte Politurschritt erfolgte mit Al_2O_3 -Pulver der Körnung $1\text{ }\mu\text{m}$.

Die polierten Proben wurden im Ultraschallbad von Resten des Poliermittels befreit, anschließend getrocknet und mit Ethanol gereinigt. Anschließend wurde die Proben an den Rändern mit Leitsilber versehen und dann in einem Vakuumtrockenschrank bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens 72 h aufbewahrt. Danach wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit der Oberfläche zu gewährleisten.

3.3.2. Messung

Gemessen wurden alle Elemente, die bei der Glassynthese (s. Kapitel 2.2.1) hinzugefügt wurden. Die Spektrometerkonfiguration ist in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Messkonfiguration für die einzelnen Elemente ist in Tabelle 3.4 angegeben.

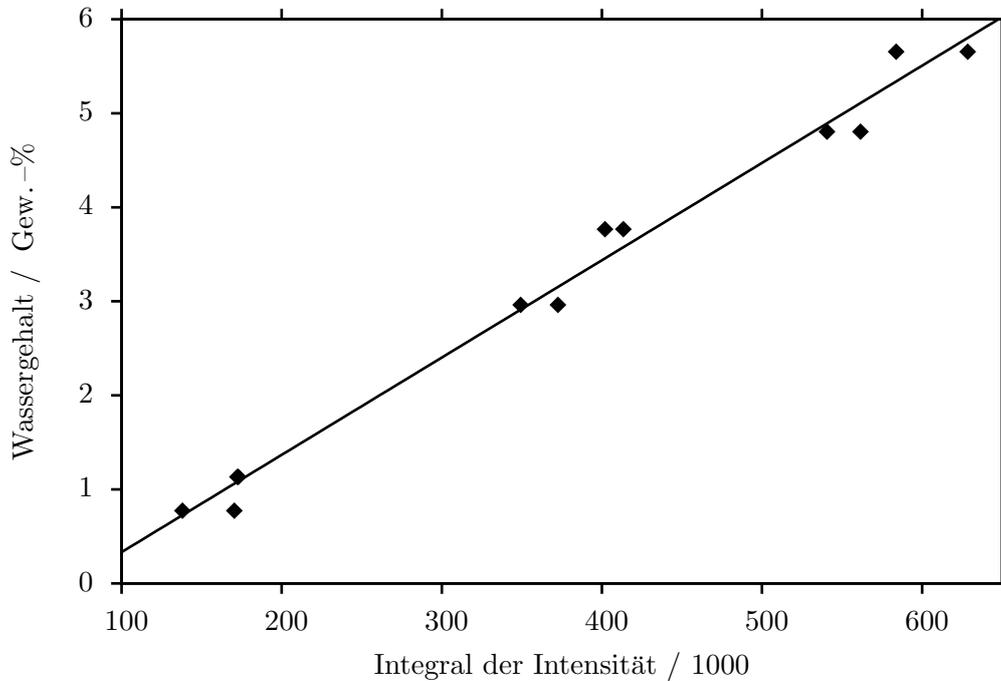


Abbildung 3.8.: Kalibration zur Bestimmung von Wassergehalten mittels Raman-Spektroskopie. Die eingezeichnete Kurve stellt die Kalibrationskurve dar. Diese Kalibrationskurve liegt den in der vorliegenden Studie mittels Raman-Spektroskopie bestimmten Wassergehalten zugrunde. Für die Kalibration wurden rhyolithische Gläser verwendet, um der teilweisen Kristallisation der experimentellen, dazitischen Proben Rechnung zu tragen. Die niedrigeren Intensitäten gegenüber Abb.3.6 gehen auf eine reduzierte Laserleistung und anderweitig veränderte Messbedingungen zurück.

Tabelle 3.3.: Analysierte Elemente und Spektrometerkonfiguration für die EMS. Für jeden Kanal sind das analysierte Element und in Klammern der verwendete Analysatorkristall angegeben.

Reihenfolge	Spektrometerkanal				
	1	2	3	4	5
1	Si (TAP)	Na (TAP)	K (PETJ)	Ca (PETJ)	Fe (LIFH)
2	Al (TAP)	Mg (TAP)	P (PETJ)	Ti (PETJ)	Mn (LIFH)
3			Sr (PETJ)		Ba (LIFH)

3.3.3. Datenreduktion

Aus den gemessenen Röntgenintensitäten wurden durch die mitgelieferte Gerätesoftware Konzentrationen anhand zuvor gemessener Standards berechnet. Bei der Berechnung von Konzentrationen in Mineralphasen wurde eine $\phi\rho Z$ -Korrektur, für die Glasanalysen hingegen eine ZAF-Korrektur durchgeführt.

Die Gläser enthalten teilweise mehrere Gewichtsprozent Wasser, Wasserstoff lässt sich aufgrund geringer Röntgenintensitäten jedoch nicht mittels EMS direkt bestimmen. Somit liegt die Summe der Konzentrationen aller gemessenen Elemente unter 100 %.

H₂O wurde deshalb als zu berechnendes Oxid in die Berechnung der Konzentrationen aufgenommen. Unter der Bedingung, dass H₂O den zu 100 % fehlenden Teil der Zusammensetzung darstellt, wurde Wasser im numerischen Algorithmus der Auswertesoftware berücksichtigt. Dies ist nur mit der ZAF-Korrektur möglich, so dass diese für die Gläser verwendet werden musste.

Tabelle 3.4.: Röntgenreflexe, Messzeiten und Standards für die Elementanalysen mittels EMS.

Element	Röntgenreflex	Messzeiten / s		Standard
		Reflex	Hintergrund	
Si	K_{α}	15	5	Wollastonit
Na	K_{α}	15	5	Albit
K	K_{α}	15	5	Sanidin
Ca	K_{α}	15	5	Wollastonit
Fe	K_{α}	15	5	Hämatit
Al	K_{α}	15	5	Anorthit
Mg	K_{α}	15	5	Olivin
P	K_{α}	15	5	Apatit
Ti	K_{α}	15	5	Rutil
Mn	K_{α}	15	5	Rhodonit
Sr	L_{α}	30	15	Coelestit
Ba	L_{α}	30	15	Celsian

3.4. Bildanalyse für Kristallgrößenverteilungen

Um die Korngrößenverteilung von Plagioklas in den Proben zu bestimmen wurden elektronenmikroskopische Bilder aufgenommen und per Bildanalyse ausgewertet.

3.4.1. Bildgebende Verfahren

An einer JEOL JXA-8900 Elektronenstrahlmikrosonde wurden elektronenmikroskopische Bilder aufgenommen. Die Bilder wurden an den gleichen Präparaten wie die chemische Analyse mittels EMS aufgezeichnet (s. Kapitel 3.3.1). Für die Aufnahme der Bilder wurden die Messparameter Beschleunigungsspannung U , Strahlstromstärke I und Rastergeschwindigkeit v variiert um eine möglichst gute Auflösung, einen guten Grauwertkontrast zwischen Plagioklas und den anderen Phasen und ein möglichst rauscharmes Bild zu erhalten.

3.4.2. Bildverarbeitung

Für die Auswertung der erhaltenen Graustufenbilder (s. Abb. 3.9) ist es nötig, die von der zu untersuchenden Phase (Plagioklas) eingenommenen Pixel im Bild zu identifizieren. Das Ziel der Bildverarbeitung ist demnach ein sogenanntes Binärbild mit einer 1 bit Farbtiefe. Die Phase deren Größenverteilung bestimmt werden soll erhält die Codierung 0, alle anderen Bereiche erhalten die Codierung 1.

Die Graustufenbilder (s. Abb. 3.9a) wurden teilweise mittels bildverarbeitenden Methoden optimiert, bevor sie in Binärbilder umgewandelt wurden. Bilder mit starkem Rauschen wurden durch einen auf Fouriertransformation beruhenden Tiefpass verbessert. Auf Bilder mit einem graduellen Grauwertverlauf in der glasigen Grundmasse wurde anhand der Fouriertransformation ein Hochpass angewandt. Diese Methoden wurden mit der Funktion „FFT“ der Software ImageJ umgesetzt.

Um Binärbilder zu erhalten wurde für jedes Bild ein Graustufenintervall $[G_{min}, G_{max}]$ festgelegt. Um das Binärbild zu Erzeugen wird für jeden Pixel überprüft, ob dessen Grauwert innerhalb des Intervalls liegt. Falls ja erhält der Pixel im Binärbild den Wert 0, falls nicht erhält er den Wert 1 (s. Abb. 3.9b). Diese Umwandlung in ein Binärbild erfolgte mit der Funktion „Treshold“ der Software gimp.

Auf das erhaltene Binärbild wurde stets ein Medianfilter angewandt. Dieser Filter führt zu einer Glättung des Bildes und löscht kleine, als vermeintliche Kristalle erkannte Pixeldomänen, bei denen eine sichere Identifikation aufgrund der Auflösung der Bilder unmöglich ist (vgl. Abb. 3.9b und 3.9c).

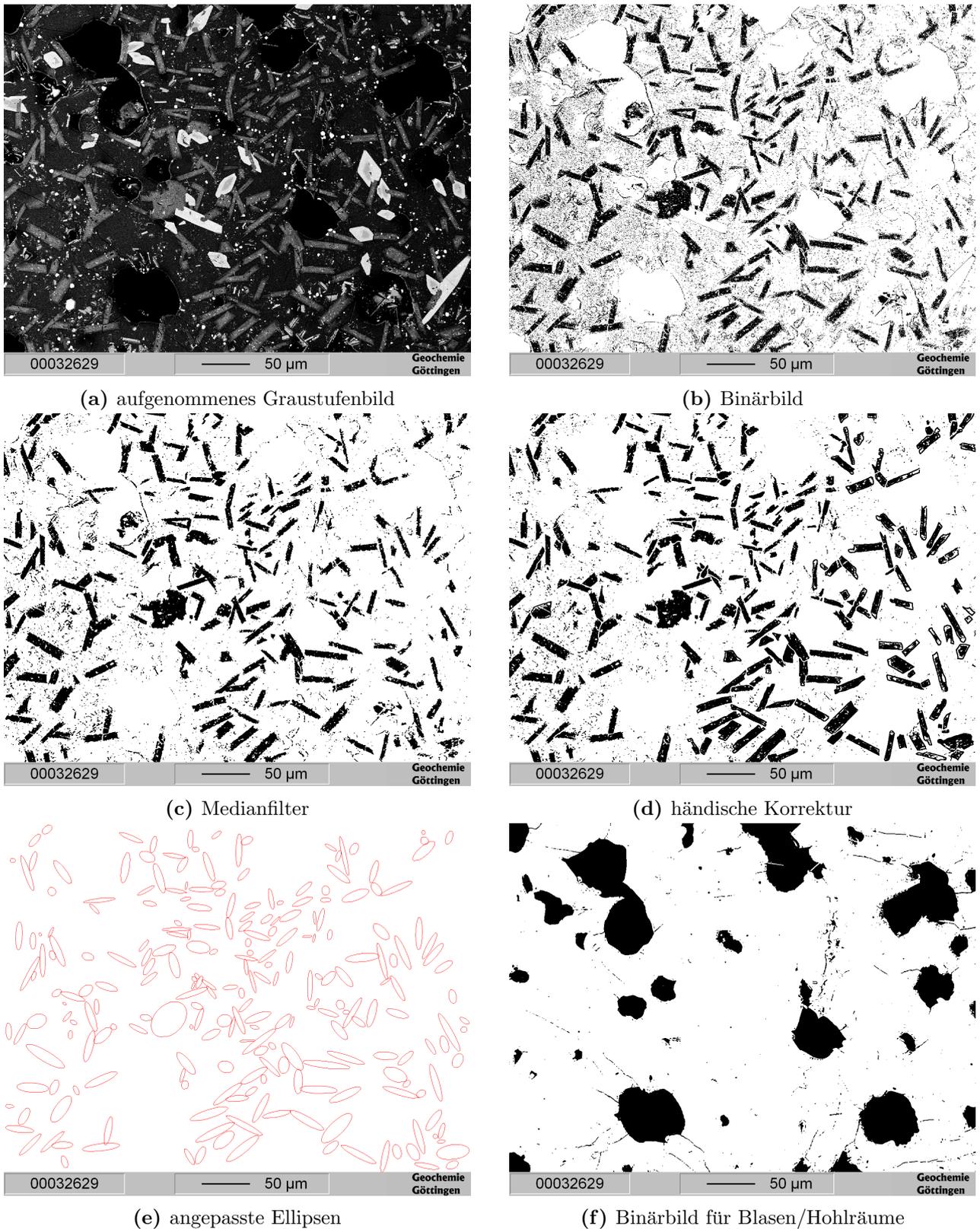


Abbildung 3.9.: Gang der Bildanalyse zur Bestimmung der CSD. Zunächst wird ein Binärbild erstellt, um Kristalle und den Rest der Probe zu trennen (b). Dieses Binärbild wird anschließend korrigiert, um die Kristalle möglichst optimal wiederzugeben (c + d). Im letzten Schritt werden Ellipsen an die identifizierten Kristalle angepasst, so dass die Ellipsenparameter (Position und Achsenparameter) die Kristalle möglichst gut repräsentieren (e). Das Binärbild der Hohlräume (f) dient allein dazu, den Flächenanteil der Hohlräume zu bestimmen. Weitere Erläuterungen im Text.

Tabelle 3.5.: Parameter der Funktion „Analyze Particles“ der Software ImageJ. Nicht aufgeführte Optionen wurden deaktiviert.

Parameter	Einstellung
Size (pixel ²)	50-Infinity
Circularity	0.00-1.00
Show	Ellipses
Display Results	On
Clear Results	On
Summarize	On
Exclude on edges	On

Tabelle 3.6.: Aktivierte Messparameter der Funktion „Analyze Particles“ in der Software ImageJ. Nicht aufgeführte Parameter wurden deaktiviert.

Parameter	Einstellung
Area	On
Centroid	On
Fit Ellipse	On

Dieser Filter wurde mittels der Funktion „Despeckle“ der Software gimp umgesetzt. Stets wurden die Optionen „Adaptive“ und „Recursive“ deaktiviert, sowie „Black level“ auf 0 und „White level“ auf 255 gesetzt. Der Radius für die Filterung wurde je nach Bild auf 2 – 5 px gesetzt.

Nach dieser letzten Filterung wurde das Binärbild händisch korrigiert: Mit Zeichenwerkzeugen wurden die markierten Kristalle im Binärbild korrigiert, um die im Graustufenbild zu erkennenden Kristalle möglichst exakt wiederzugeben (s. Abb. 3.9d). Dabei wurden sich berührende Kristalle durch eine 1 – 2 px breite Linie manuell separiert. Sich kreuzende Kristalle wurden ebenfalls durch eingezeichnete Linien voneinander getrennt. Besonderes Augenmerk wurde darüber hinaus darauf gelegt, dass Bereiche, die im Graustufenbild eindeutig keine Kristalle darstellen auch im Binärbild nicht als Kristalle markiert wurden.

Das derart korrigierte Binärbild wurde in der Software ImageJ geladen und die Funktion „Analyze Particles“ angewandt. Die Parameter für die Partikelanalyse sind in Tabelle 3.5 angegeben. Die genannte ImageJ-Funktion passt an jeden identifizierten Kristalle die Hauptachsenparameter einer Ellipse an, so dass diese möglichst gut die Kristallform wiedergibt (s. Abb. 3.9e).

Aus den resultierenden Ellipsen wurde ein neues Bild konstruiert, welches die Ellipsen überlagend zu dem Graustufenbild oder dem Binärbild darstellt. Anhand dieser Überlagerung wurde geprüft, ob die Ellipsen die Kristalle angemessen wiedergeben. Wo nötig wurden händische Korrekturen am Binärbild durchgeführt und die Partikelanalyse erneut durchgeführt. Dieser Prozess wurde wiederholt, bis eine sehr gute Übereinstimmung der Ellipsen mit den Kristallen im Bild erreicht wurde.

Basierend auf dem originalen Graustufenbild wurde ein weiteres Binärbild erstellt, in welchem die angeschnittenen Blasen der Probe mit 0 und die restliche Fläche mit 1 codiert sind (s. Abb. 3.9f). Hierfür wurde ebenfalls ein Grauwertintervall $[0, G_{max}]$ festgelegt und für jeden Pixel eine entsprechende Klassifikation und Codierung mit gimp vorgenommen. Auf das resultierende Bild wurde wie für die Plagioklas-Binärbilder ein Medianfilter angewandt. Abschließend wurde das Bild manuell mit Zeichenwerkzeugen in gimp korrigiert, um die im Graustufenbild zu erkennenden Blasen möglichst gut wiederzugeben. Aus dem so erhaltenen Binärbild wurde der Anteil der von Blasen eingenommenen Fläche an der Gesamtfläche des Bildes mittels der ImageJ-Funktion „Analyze Particles“ und dem Messparameter „Area Fraction“ bestimmt.

Tabelle 3.7.: Kristallgrößenklassen der CSDs in μm . Pro Größenordnung wurden 5 Klassen unterteilt. Die sich ergebenden Größenklassen (1-9) sind durch folgende Grenzen definiert (in μm).

Untergrenze 1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	Obergrenze 9
1,00	1,58	2,51	3,98	6,31	10,00	15,80	25,10	39,80	63,10

3.4.3. Datenreduktion mit CSDCorrections

Die Hauptachsenparameter der optimal angepassten Ellipsen dienten als Eingabedaten für das Programm CSDCorrections. Verwendet wurde hierfür das ImageJ plugin „CSD_output“ mit den in Tabelle 3.6 angegebenen Messgrößen. Die Parameter zur Kristallform wurden auf den vom Plugin übergebenen Parametern belassen. Als Skalierung der Kristallgrößen wurde \log_{10} mit 5 Intervallen pro Dekade gewählt.

Die Grenzen der resultierenden Größenklassen sind in Tabelle 3.7 wiedergegeben. Diese Klassen wurden für alle CSDs dieser Studie verwendet, allerdings weisen nicht alle Proben Kristalle in allen Klassen auf.

Als weiterer Eingabeparameter diente der aus dem Binärbild der Blasen bestimmte Flächenanteil der Blasen. Als Idealisierung wurde von kugelförmigen Blasen ausgegangen, so dass der Flächenanteil im Schnittbild identisch mit dem Volumenanteil der Blasen sei.

Anhand dieser Daten und Parameter wurden die Kristallgrößenverteilungen und statistische Kenngrößen mit CSDCorrections berechnet.

3.4.4. Kristallgrößenverteilungen (CSDs)

Unter Kristallgrößenverteilungen versteht man die Verteilung der Anzahl von Kristalle in einem bestimmten Volumen (Populationsdichte) über unterschiedliche Größenklassen der Kristalle. Es handelt sich also um ein Maß, wie viele Kristalle einer bestimmten Größe in einem pro Volumen vorkommen.

Anhand von CSDs lassen sich Kristallisationsbedingungen in Proben unterscheiden (sofern diese sich auf die Größenverteilung auswirken). Die Entstehung neuer Kristalle in einer Keimbildungsphase beispielsweise, würde in der Zunahme der Populationsdichte kleiner Kristallgrößen resultieren. Ein Kristallwachstum wiederum würde sich in der Abnahme kleiner Kristalle und der Zunahme größerer Kristalle äußern, da kleine Kristalle zu größeren heranwachsen. Eine Überlagerung unterschiedlicher Prozesse äußert sich entsprechend mit komplexeren Auswirkungen auf die CSDs.

Die Kristallgrößenverteilungen werden in der Regel dargestellt, indem die Populationsdichte auf der Ordinate und die Kristallgrößenklasse auf der Abszisse eines kartesischen Koordinatensystems aufgetragen werden. Der in den Darstellungen verwendete Logarithmus der Populationsdichte, zur Basis 10, bezieht sich stets auf die Populationsdichte in μm^{-3} .

Ein Beispiel ist in Abb. 3.10 dargestellt. Aufgrund der Einteilung in Größenklassen böte sich grundsätzlich die Darstellung als Histogramm an, allerdings vereinfacht die stattdessen gewählte Darstellung den Vergleich mehrerer CSDs in einem Diagramm. Aus dem gleichen Grund wurden die Datenpunkte mit Linien verbunden, dies ist nicht als funktionaler Zusammenhang zu verstehen.

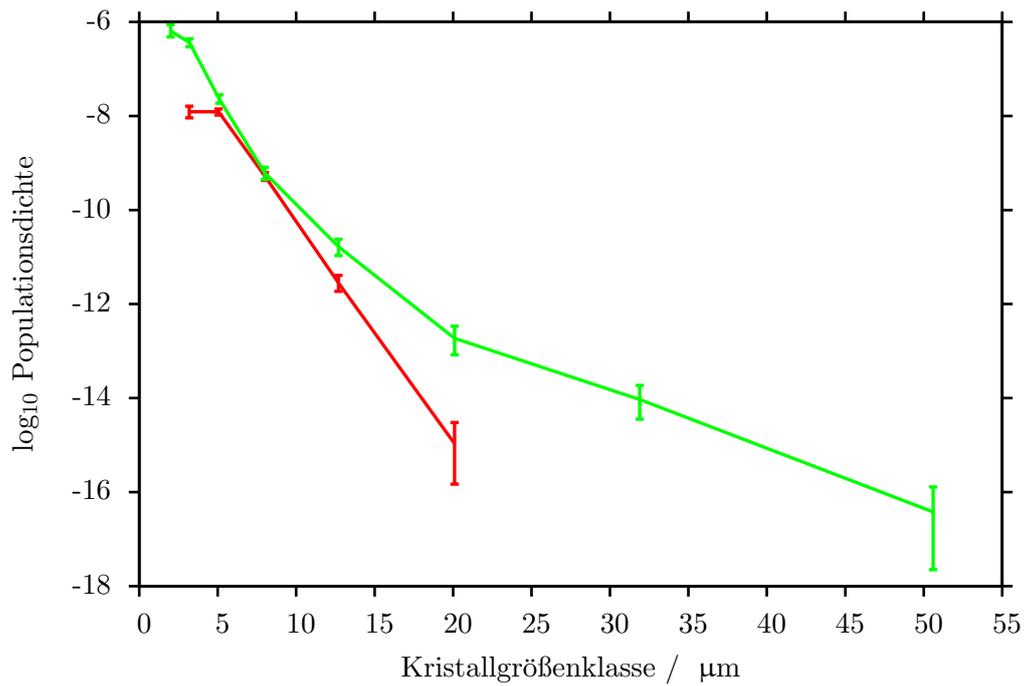


Abbildung 3.10.: Beispiele von Kristallgrößenverteilungen (CSD). Die zugrunde liegende Populationsdichte ist stets in μm^{-3} bemessen. Als Abszissen-Parameter wird die Mitte der jeweiligen Kristallgrößenklassen (s. Tab. 3.7) verwendet. Die durchgezogene Linie durch die Datenpunkte dient allein zum Vergleich mit den Daten anderer Proben und stellt keinen funktionalen Zusammenhang dar. Die Fehlerbalken stellen 2σ -Umgebungen dar.

4. Ergebnisse

4.1. Phasengleichgewicht

Gleichgewichtsexperimente zur Bestimmung des Phasengleichgewichts sowie der Wasserstättigung im untersuchten System bei Temperaturen zwischen 775 °C und 900 °C, sowie Drücken zwischen 500 bar und 2000 bar wurden von PUKALLUS (2008) durchgeführt. Die Identifikation der Phasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und μ Raman.

Die Arbeit von PUKALLUS (2008) wurde ergänzt durch Experimente bei höheren Drücken (2,5 kbar) und weiteren Experimenten bei 850 °C. Die Phasenidentifikation für diese Experimente erfolgte mittels μ Raman und EMS. In Abbildung 4.1 ist das ermittelte pT-Phasendiagramm dargestellt. Details zu den vorhandenen Phasengleichgewichten finden sich in Tabelle 4.1.

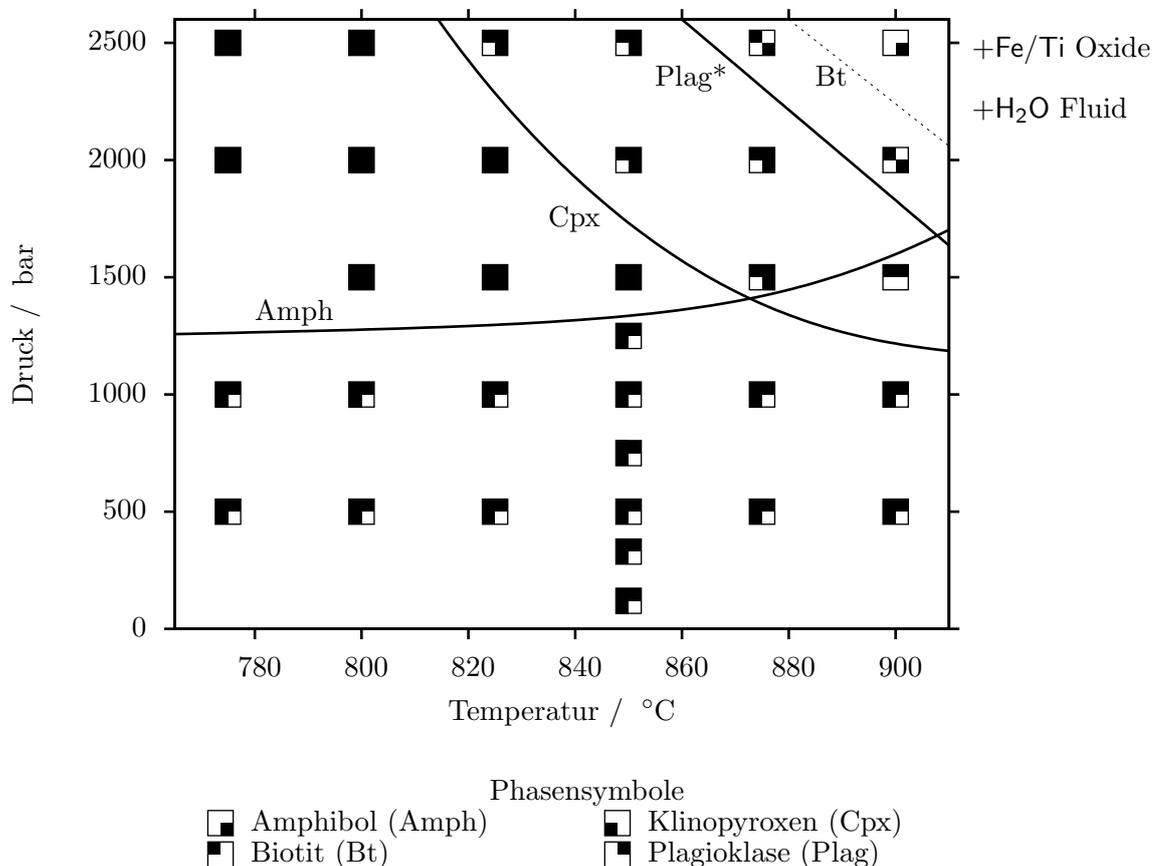


Abbildung 4.1.: pT-Phasendiagramm des untersuchten Systems unter wassergesättigten Bedingungen. Für auftretende Phasen ist der jeweilige Quadrant des verwendeten Symbols ausgefüllt (s. “Phasensymbole”) dargestellt.

4.2. Wassergehalte und -löslichkeit

Die Wasserlöslichkeit wurde in kristallfreier, dazitischer Schmelze und in der residualen Schmelze von teilkristallisierten Gleichgewichtsexperimenten bestimmt.

Tabelle 4.1.: Experimentelle Bedingungen und stabile Phasen aus Gleichgewichtsexperimenten unter wasser-gesättigten Bedingungen. Vorhandene Phasen sind mit einem + markiert

Probe	Druck	Temperatur	Dauer	Ox	Bt	Plag	Amph	Cpx
PE45	120	850	32d	+	+	+		+
PE44	330	850	32d	+	+	+		+
PE02 ^a	500	775	5d	+	+	+		+
PE03 ^a	500	800	5d	+	+	+		+
PE04 ^a	500	825	5d	+	+	+		+
PE05 ^a	500	850	5d	+	+	+		+
PE01 ^a	500	900	5d	+	+	+		+
PE43	750	850	32d	+	+	+		+
PE07 ^a	1000	775	5d	+	+	+		+
PE08 ^a	1000	800	5d	+	+	+		+
PE11 ^a	1000	825	5d	+	+	+		+
PE12 ^a	1000	850	5d	+	+	+		+
PE06 ^a	1000	875	5d	+	+	+		+
PE10 ^a	1000	875	5d	+	+	+		+
PE09 ^a	1000	900	5d	+	+	+		+
PE48	1250	850	8d	+	+	+		+
PE20 ^a	1500	800	7d	+	+	+	+	+
PE21 ^a	1500	825	7d	+	+	+	+	+
PE22 ^a	1500	850	7d	+	+	+	+	+
PE23 ^a	1500	875	7d	+	+	+	+	
PE19 ^a	1500	900	7d	+	+			+
PE14 ^a	2000	775	7d	+	+	+	+	+
PE30	2000	775	7d	+	+	+	+	+
PE31	2000	775	14d	+	+	+	+	+
PE32	2000	775	32d	+	+	+	+	+
PE15 ^a	2000	800	7d	+	+	+	+	+
PE16 ^a	2000	825	7d	+	+	+	+	+
PE17 ^a	2000	850	7d	+	+	+	+	
PE18 ^a	2000	875	7d	+	+	+	+	
PE13 ^a	2000	900	7d	+	+		+	
PE26	2500	775	5d	+	+	+	+	+
PE27	2500	800	6d	+	+	+	+	+
PE28	2500	825	5d	+	+	+	+	
PE29	2500	850	6d	+	+	+	+	
PE24	2500	875	6d	+	+		+	
PE25	2500	900	5d	+			+	

^a durchgeführt von PUKALLUS (2008)

Ox = FeTi-Oxide, Bt = Biotit, Plag = Plagioklas, Amph = Amphibol, Cpx = Klinopyroxen

Tabelle 4.2.: Experimentelle Bedingungen und Wassergehalte in erfolgreichen Wasserlöslichkeitsexperimenten. Die Fehler stellen die doppelte Standardabweichung wiederholter Messungen dar.

Probe	Druck bar	Temperatur °C	Dauer Tage	H ₂ O Gew.-%	Anzahl Messungen	Anmerkungen
TWS04	250	1100	3	1,74(10)	2	
TWS02	250	1200	3	1,66(13)	3	
TWS11	500	1250	3	2,47(12)	3	
TWSM1 ^a	500	1200	3	2,54(5)	3	
TWS08	1000	1000	3	3,79(2)	2	C-Puffer ^b
TWS12	1000	1000	3	4,32(10)	3	
TWS09	1000	1050	3	3,50(2)	3	
TWS07	1000	1100	3	4,02(5)	2	C-Puffer ^b
TWS05	1000	1100	3	3,91(11)	2	
TWS01	1000	1200	3	3,62(9)	3	
TWS06	1000	1250	3	3,38(11)	3	
TWSM2 ^a	1250	1200	3	4,24(4)	3	
TWSM3 ^a	1500	1200	3	4,71(9)	2	
TWS13	2000	1000	3	5,98(3)	2	C-Puffer ^b
TWS16	2000	1100	3	5,70(2)	2	
TWSM4 ^a	2000	1200	3	5,66(9)	2	
TWS19	2000	1250	3	5,55(9)	3	
TWS18	2500	1000	3	6,73(9)	2	
TWSM5 ^a	2500	1200	3	6,47(30)	2	

^a Die Experimente der Serie TWSM wurden bereits im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführt, die Analysen der Wassergehalte (wie hier angegeben) jedoch erneut durchgeführt.

^b Die Probenkapsel war während des Experiments von einem Kohlenstoffröhrchen umgeben, um so die Sauerstoffugazität zu senken.

4.2.1. Dazitische Schmelze

Die Wassergehalte der abgeschreckten, dazitischen Gläser aus Experimenten in der IHPV wurden mittels Thermogravimetrie bestimmt. Untersucht wurde der Druckbereich von 250 bar bis 2500 bar und Temperaturen zwischen 1000 °C und 1250 °C.

Druckabhängigkeit Es liegt eine positive Korrelation zwischen Druck und Wasserlöslichkeit vor: Gläser von Experimenten bei 1200 °C weisen steigende Wassergehalte von 1.6 Gew.-% bei 250 bar zu 6.5 Gew.-% bei 2500 bar auf. Der Anstieg der Wasserlöslichkeit ist im untersuchten Bereich nahezu linear (Abb. 4.2).

Temperaturabhängigkeit Mit steigenden Temperaturen nimmt die Wasserlöslichkeit bei konstantem Druck ab: Bei 1 kbar verringert sich die Wasserlöslichkeit von 4.3 Gew.-% bei 1000 °C auf 3.3 Gew.-% bei 1250 °C. Bei 2 kbar sinkt sie im gleichen Temperaturbereich von 6.0 Gew.-% auf 5.5 Gew.-% (Abb. 4.3).

4.2.2. Residuale Schmelze in Gleichgewichtsexperimenten

Die Wassergehalte in der residualen Schmelze von Gleichgewichtsexperimenten wurden mittels EMS (Kap. 3.3) und μ Raman (Kap. 3.2) ermittelt. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Methode für Gleichgewichtsexperimente bei 850 °C ist in Abb. 4.4 dargestellt.

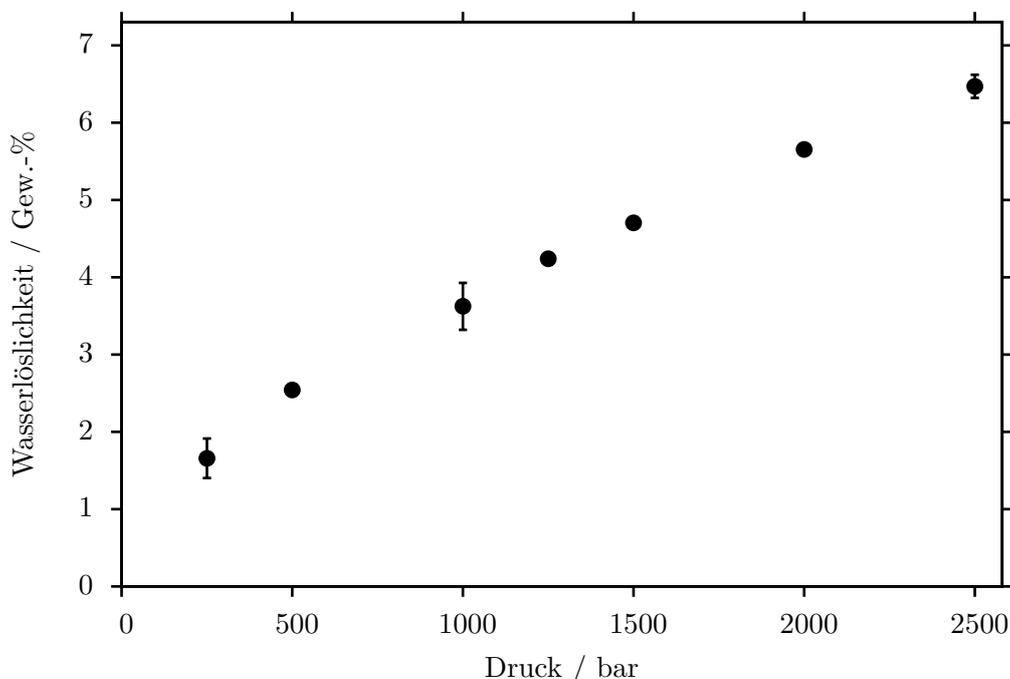


Abbildung 4.2.: Druckabhängigkeit der Wasserlöslichkeit in der dazitischen Schmelze bei 1200 °C.

Die mittels EMS bestimmte Wasserlöslichkeit steigt nahezu linear von 2.8 Gew.-% bei 500 bar auf 7.0 Gew.-% bei 2000 bar an. Von 2000 bar auf 2500 bar findet kein weiterer, signifikanter Anstieg statt.

Die durch μ Raman bestimmten Löslichkeiten steigen, ähnlich den Ergebnissen der EMS, von 3.7 Gew.-% bei 1000 bar auf 7.0 Gew.-% bei 2000 bar an. Bei 2500 bar wurde im Vergleich zur EMS ein sehr hoher Wassergehalt von 9.0 Gew.-% bestimmt.

4.2.3. Dekompressionsexperimente

Die Wassergehalte residualer Gläser aus Dekompressionsexperimenten sind in Abbildung 4.5 für unterschiedliche Dekompressionsraten dargestellt. Die Wassergehalte wurden mittels EMS bestimmt. Da in diesen dynamischen Experimenten nicht von der Erreichung eines thermodynamischen Gleichgewichts ausgegangen werden kann, handelt es sich bei diesen Wassergehalten nicht um Löslichkeiten.

Der Startdruck betrug stets 2000 bar. Die Wassergehalte im residualen Glas nehmen von hohen Enddrücken zu niedrigen Enddrücken ab. Die höchsten gemessenen Wassergehalte betragen $\sim 5,9$ Gew.-% und finden sich bei einer Dekompressionsrate von 150 bar/h und einem Enddruck von 1550 bar.

Die am schnellsten dekomprimierten Serien mit 450 bar/h bzw. 150 bar/h weisen tendenziell höhere Wassergehalte als die langsamer dekomprimierten Proben auf. Allerdings überschneiden sich die durch die jeweiligen Standardabweichungen wiederholter Messungen gegebenen Intervalle der Wassergehalte weitgehend. Teilweise liegen die höheren Wassergehalte bei schnellerer Dekompression also innerhalb der bei langsamerer Dekompression und dem gleichen Enddruck an einer einzelnen Probe auftretenden Variabilität.

4.2. Wassergehalte und -löslichkeit

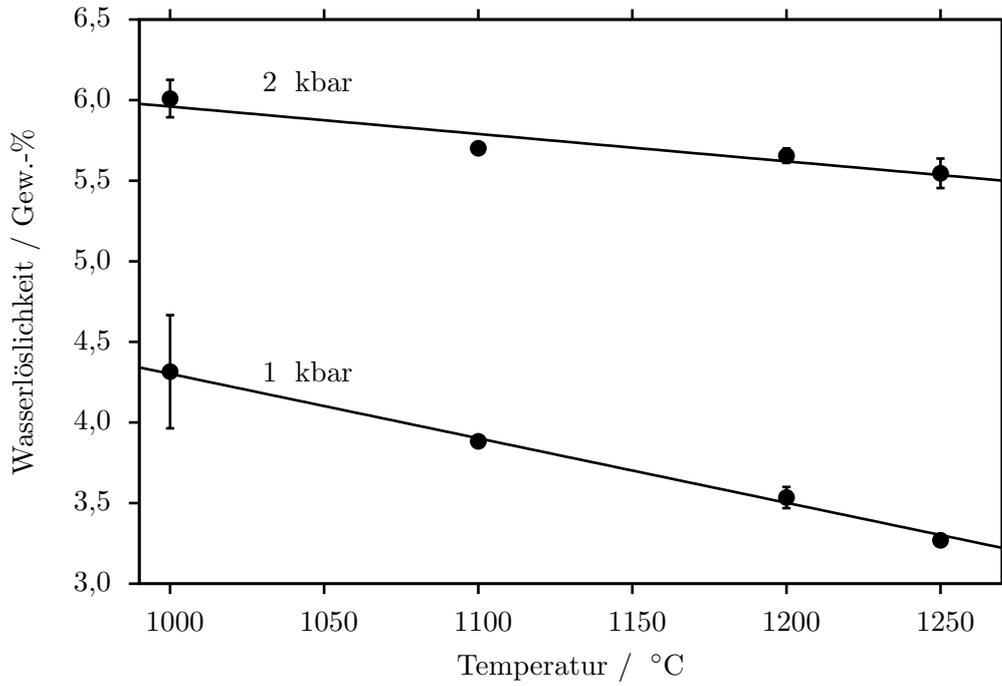


Abbildung 4.3.: Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit der dazitischen Schmelze bei 1 kbar und 2 kbar.

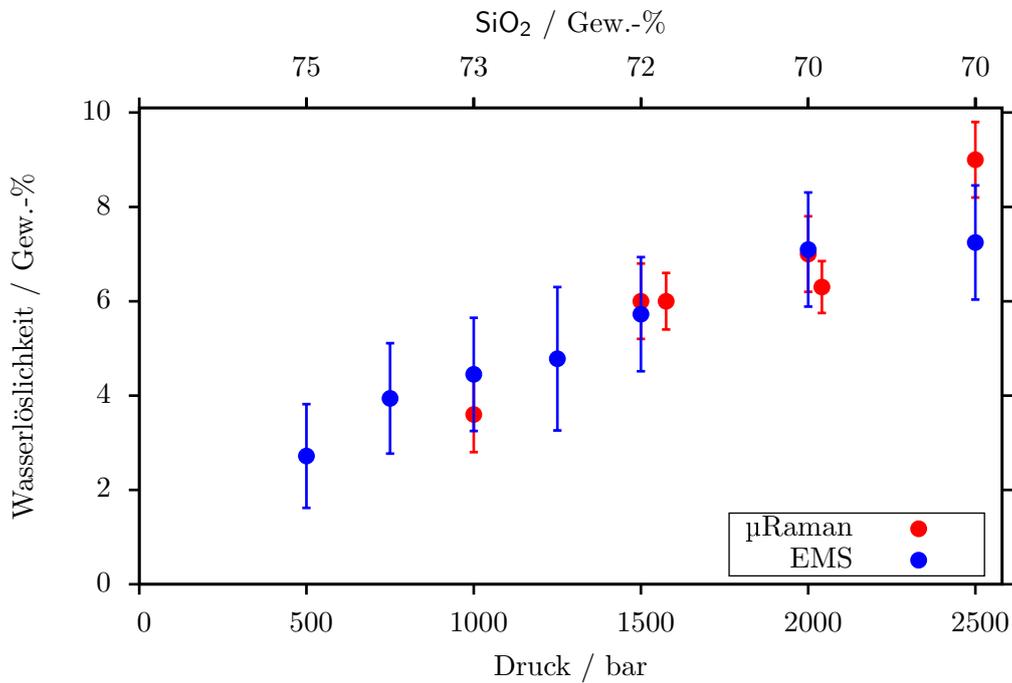


Abbildung 4.4.: Wasserlöslichkeit der residualen Schmelze in Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C mit EMS und μ Raman bestimmt. Die SiO₂-Gehalte der residualen Schmelze sind an der oberen Achse dargestellt.

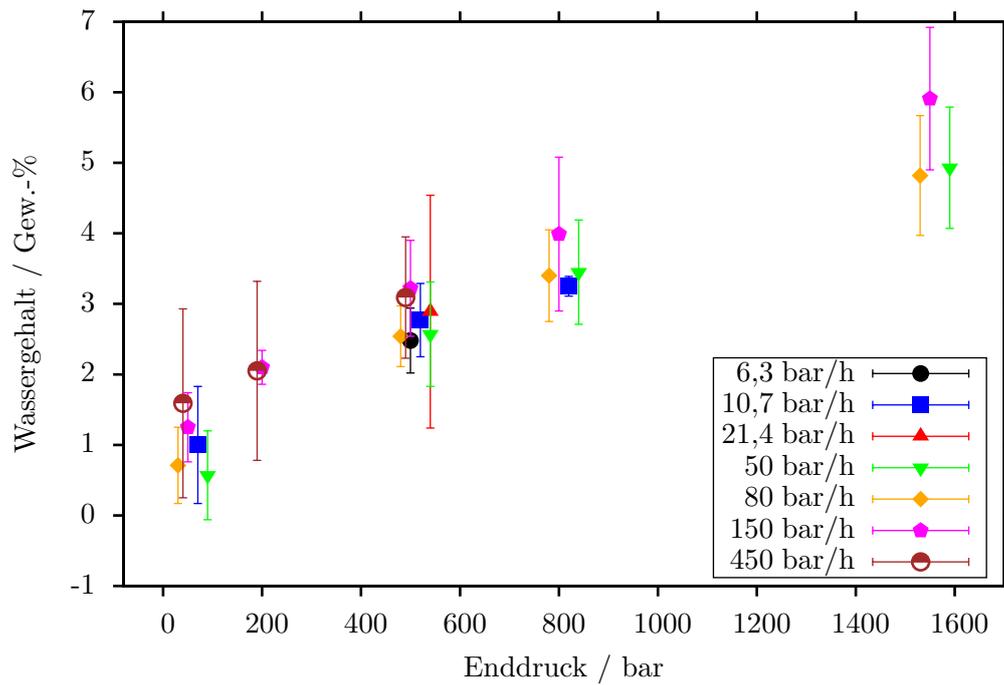


Abbildung 4.5.: Wassergehalte im residualen Glas von Dekompressionsexperimenten bei 850 °C. Bestimmt mittels EMS. Um die Lesbarkeit zu verbessern wurden die Datenpunkte für bestimmte Dekompressionsraten entlang der Druckachse um bis zu 40 bar versetzt.

4.3. Glaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der residualen Gläser aus Gleichgewichts- und Dekompressionsexperimenten wurden mittels EMS bestimmt. In manchen Proben mit nur noch geringem Schmelzanteil reichte die Auflösung der Methode nicht aus, um die Zusammensetzung sicher zu bestimmen. Die Zusammensetzungen aller Gläser finden sich in tabellarischer Form im Anhang B.1.

4.3.1. Gleichgewichtsgläser

Die Zusammensetzungen bei 850 °C sind in Abb. 4.6 und Tabelle 4.3 dargestellt. SiO₂ steigt von 69,7 Gew.-% bei 2,5 kbar auf 74,7 Gew.-% bei 0,5 kbar an. Im gleichen Druckintervall nimmt die K₂O-Konzentration von 3,78 Gew.-% auf 5,64 Gew.-% zu.

Abnehmende Konzentrationen wurden beobachtet bei Na₂O (von 4,36 Gew.-% bei 2 kbar auf 3,38 Gew.-%), CaO (von 2,33 Gew.-% nach 0,71 Gew.-%), MgO (von 0,5 Gew.-% bei 2 kbar auf 0,18 Gew.-%) und Al₂O₃ (17,10 Gew.-% nach 13,60 Gew.-%). Die FeO-Konzentrationen zeigen ein Plateau bei 1,83 – 1,89 Gew.-% für Drücke \geq 1 kbar. Unter 1 kbar verringern sich die FeO-Konzentrationen bis auf 1,22 Gew.-% bei 0,5 kbar.

Die Konzentrationen von TiO₂, MnO, P₂O₅, BaO und SrO zeigen keine signifikanten, systematischen Änderungen im untersuchten Druckbereich.

4.3. Glaszusammensetzung

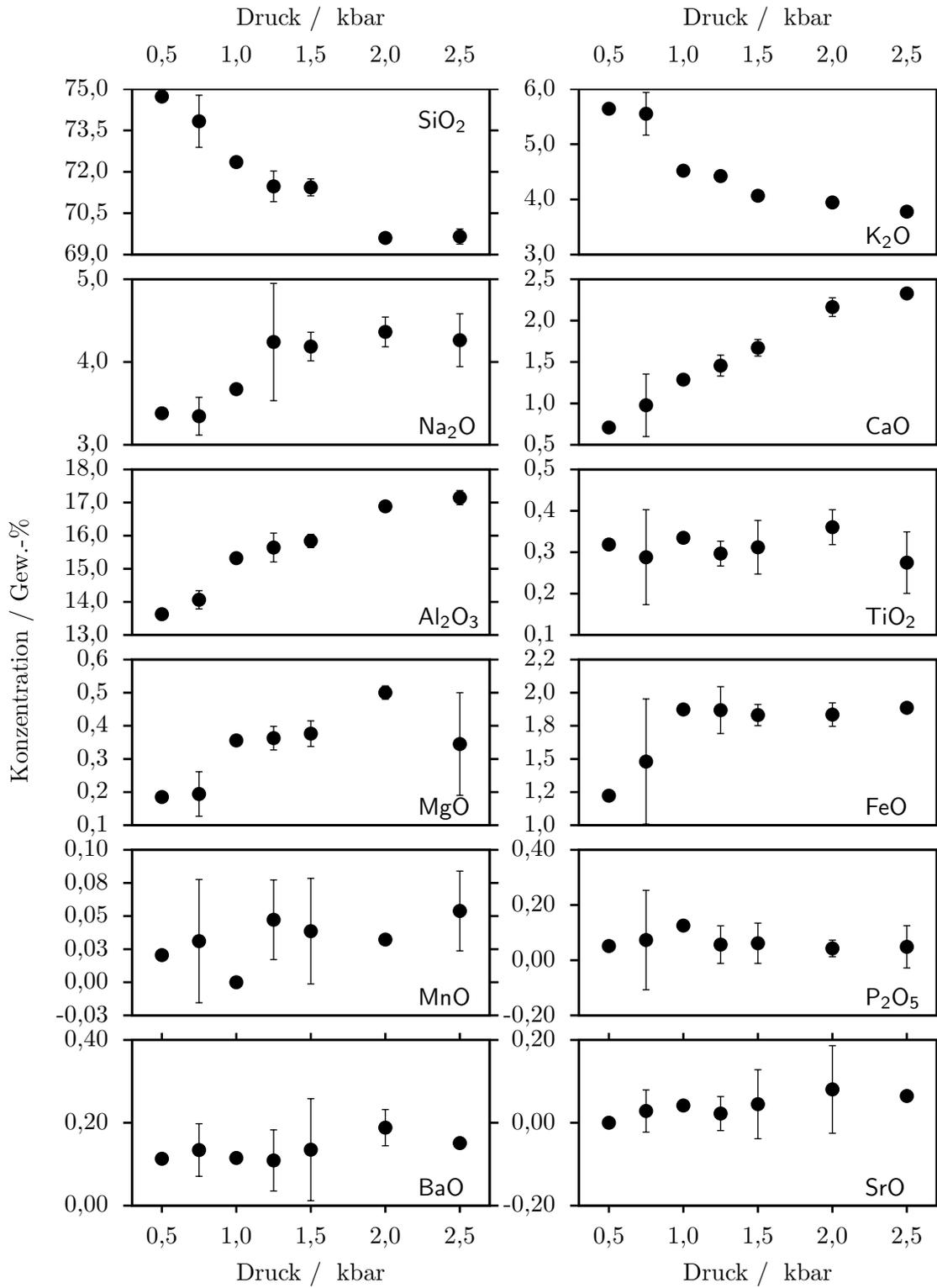


Abbildung 4.6.: Zusammensetzung der residualen Gläser aus Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C und unterschiedlichen Drücken, bestimmt mittels EMS (die Ordinatenachse zeigt für alle Oxide die Konzentration in Gew.-%).

Tabelle 4.3.: Zusammensetzung residualer Gläser aus Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C, bestimmt mittels EMS. Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H₂O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.

Probe	Druck kbar	SiO ₂ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	FeO Gew.-%	MgO Gew.-%	CaO Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	MnO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	BaO Gew.-%	SrO Gew.-%	H ₂ O Gew.-%
PE29	2,50	69,7(3)	0,27(8)	17,1(3)	1,89(2)	0,35(16)	2,33(2)	4,26(32)	3,78(5)	0,05(3)	0,05(8)	0,15(1)	0,06(1)	7,24(1,21)
PE17	2,00	69,6(2)	0,36(5)	16,9(2)	1,83(9)	0,50(2)	2,16(12)	4,36(18)	3,94(1)	0,03(1)	0,04(3)	0,19(5)	0,08(10)	7,10(1,21)
PE22	1,50	71,4(4)	0,31(7)	15,8(3)	1,83(8)	0,38(4)	1,67(10)	4,19(18)	4,07(9)	0,04(4)	0,06(7)	0,13(13)	0,04(8)	5,73(1,21)
PE48	1,25	71,5(6)	0,30(3)	15,6(5)	1,87(18)	0,36(4)	1,46(13)	4,24(71)	4,42(10)	0,05(3)	0,06(7)	0,11(8)	0,02(4)	4,78(1,52)
PE12	1,00	72,4(4)	0,33(5)	15,3(1,7)	1,87(10)	0,36(4)	1,29(7)	3,67(13)	4,52(13)	0,00(0)	0,13(6)	0,12(7)	0,04(7)	4,45(1,2)
PE43	0,75	73,8(1,0)	0,29(11)	14,1(3)	1,48(48)	0,19(7)	0,98(38)	3,35(23)	5,55(39)	0,03(5)	0,07(18)	0,13(7)	0,03(5)	3,94(1,17)
PE05	0,50	74,7(4)	0,32(5)	13,6(2)	1,22(8)	0,18(3)	0,71(5)	3,38(12)	5,64(12)	0,02(4)	0,05(5)	0,11(7)	0,00(0)	2,72(1,1)

4.3.2. Dekompressionsgläser

Die Zusammensetzungen residualer Gläser aus Dekompressionsexperimenten bei 850 °C mit Dekompressionsraten von 6,3 bar/h bis 450 bar/h sind in Abb. 4.7 (nur Hauptelemente) dargestellt.

Grundsätzlich entwickeln sich sämtliche Oxidkonzentrationen von den Gleichgewichtsbedingungen beim Startdruck von 2 kbar in Richtung der Gleichgewichtskonzentrationen bei niedrigeren Drücken. Dies geschieht für die meisten Elemente umso vollständiger, je langsamer die Dekompression erfolgt.

Für Dekompressionsraten von $\leq 21,4$ bar/h stellt sich für die Hauptelemente bei 500 bar ein Plateau ein, langsamere Dekompression führt nicht zu signifikant unterschiedlichen Konzentrationen (s. Abb. 4.7).

Während sich für die Hauptelement-Oxide SiO_2 , K_2O , CaO und Al_2O_3 recht konsistente Trends, wie zuvor geschildert ergeben, so zeigt sich bei Na_2O praktisch keine nachweisbare Änderung der Konzentration über die unterschiedlichen Drücke und Dekompressionsraten. Als ungewöhnlich niedrige Konzentrationen fallen die Werte bei 50 bar und 10,7 bar/h, sowie 200 bar und 150 bar/h auf.

Für FeO wiederum ergibt sich keine konsistente Entwicklung, wenngleich die Variabilität größer als bei Na_2O ausfällt.

Um eine einfachere Vergleichbarkeit des Annäherns an einen neuen Gleichgewichtszustand zwischen den unterschiedlichen Dekompressionsraten zu erreichen, werden im folgenden die Größen Reequilibrationsindex und -geschwindigkeit definiert.

Reequilibrationsindex (REI)

Um die Vollständigkeit der Reequilibrierung in Dekompressionsexperimenten zu quantifizieren wird hier die Größe "Reequilibrationsindex" (REI) definiert. Der REI wurde für alle Oxide j berechnet: Der REI_j basiert auf den Oxidkonzentrationen in Gleichgewichtsexperimenten beim Druck vor der Dekompression ($C_{j,ini}$), beim Enddruck ($C_{j,fin}$) und der Konzentration im Glas des Dekompressionsexperiments (C_j):

$$\text{REI}_j := \frac{C_{j,ini} - C_j}{C_{j,ini} - C_{j,fin}} \quad (4.1)$$

Gemäß Gleichung 4.1 bedeutet $\text{REI} = 1$, dass der Gleichgewichtszustand des Enddrucks im Dekompressionsexperiment erreicht wurde. $\text{REI} = 0$ hingegen bedeutet, dass keinerlei Annäherung an ein neues Gleichgewicht während der Dekompression stattfand, die jeweilige Oxidkonzentration hat sich während der Dekompression nicht verändert.

Für ausgewählte Oxide ist der REI in Abbildung 4.8 für Dekompressionsexperimente mit einem Enddruck von 500 bar (Startdruck 2000 bar) in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate dargestellt. Im Allgemeinen nimmt der REI von niedrigen zu hohen Dekompressionsraten ab. Bei niedrigen Dekompressionsraten wird also eine weitgehendere Equilibrierung der chemischen Zusammensetzung erreicht. Darüber hinaus gibt es signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Oxiden. CaO erreicht bereits bei mittleren Dekompressionsraten von 50 bar/h die Gleichgewichtskonzentration bei 500 bar. MgO erreicht erst bei 10 bar/h und K_2O erst bei 6,3 bar/h einen $\text{REI} > 0,9$. Bei 6,3 bar/h zeigt der REI von Al_2O_3 eine ähnlich fortgeschrittene Equilibrierung wie bei K_2O . SiO_2 und FeO zeigen deutlich niedrigere REIs.

Na_2O verhält sich inkonsistent zu den übrigen Elementen. Bei Dekompressionsraten unter 50 bar/h zeigt sich eine systematische Zunahme des REI mit sinkenden Dekompressionsraten. Allerdings liegt der REI in diesem Bereich stets unter 0,3, die Equilibrierung ist also sehr unvollständig. Bei Dekompressionsraten oberhalb von 50 bar/h zeigen sich oszillierende REIs mit einem maximalen Wert von 0,41 bei 150 bar/h.

Reequilibrationsgeschwindigkeit (RES)

In Abhängigkeit von der Dekompressionsrate ergeben sich unterschiedlich lange Versuchszeiten für Experimente mit gleichem Enddruck, so dass mehr Zeit für die Reequilibrierung zur Verfügung steht.

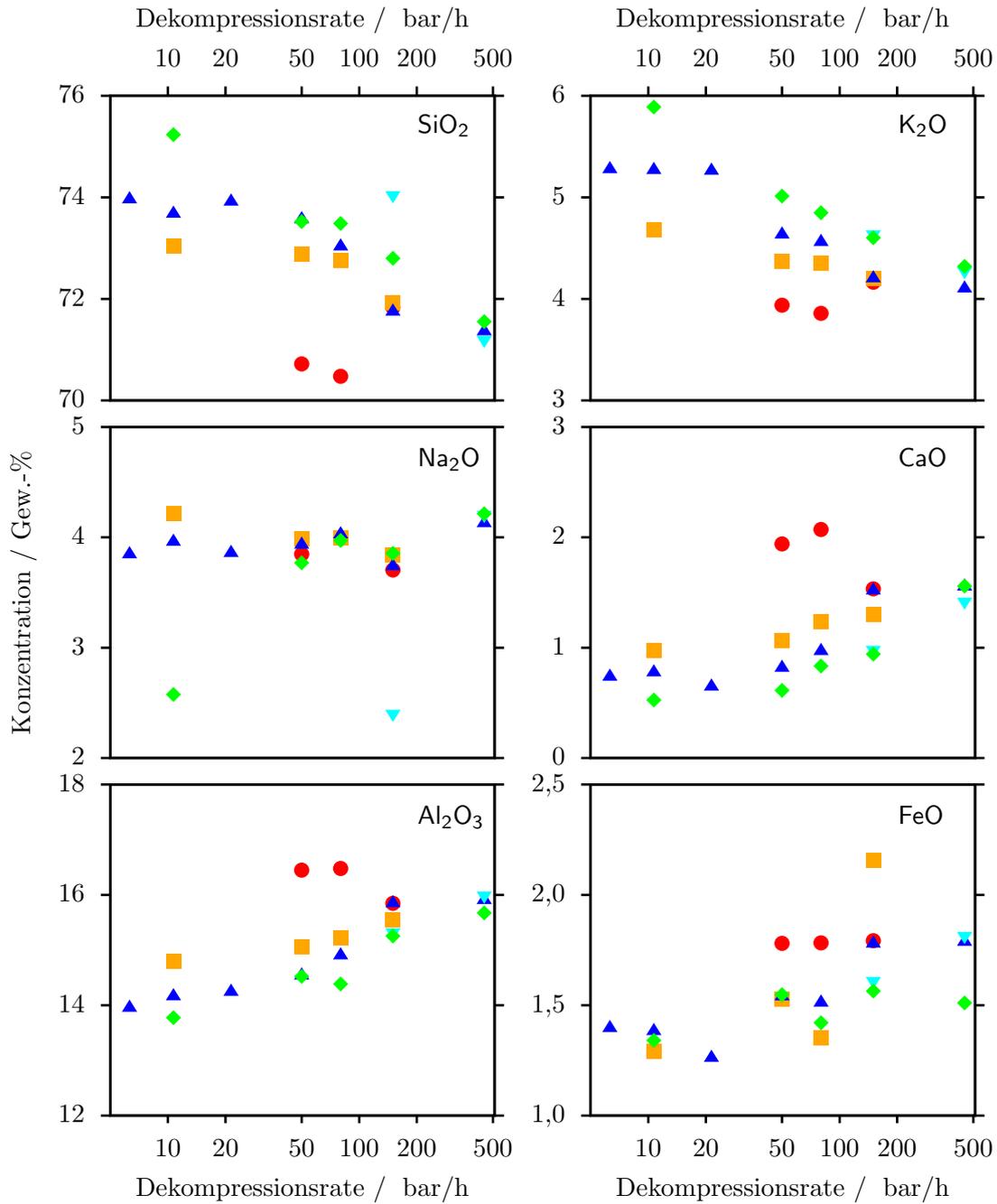


Abbildung 4.7.: Hauptelementkonzentrationen in Dekompressionsgläsern. Nicht für alle Kombinationen aus Drücken und Dekompressionsraten liegen Analysen vor (s. Tab.B.2).

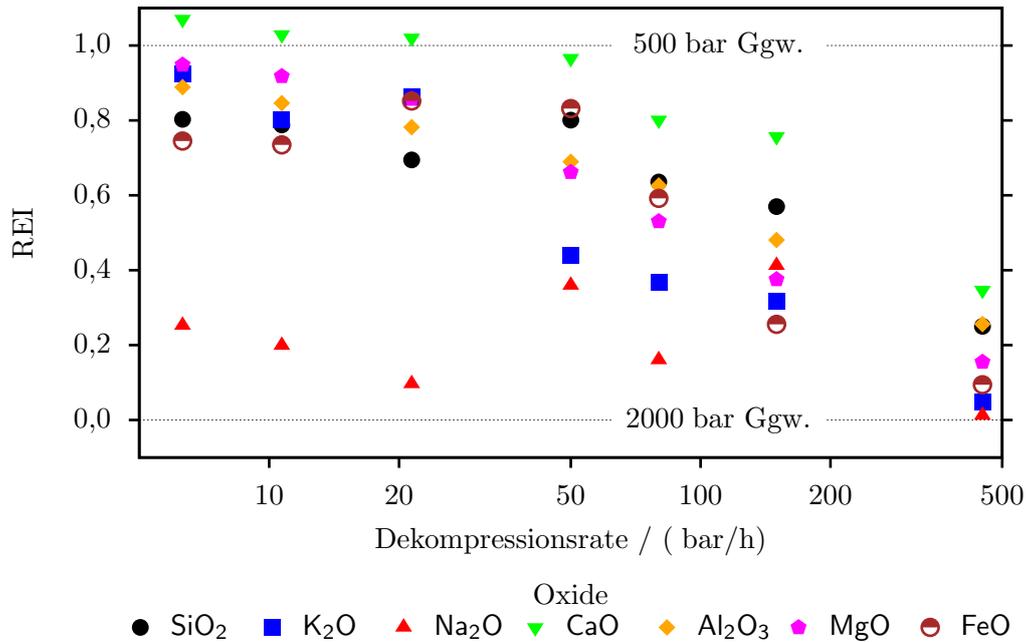


Abbildung 4.8.: Reequilibrationsindex (REI) bei einem Enddruck von 500 bar für unterschiedliche Dekompressionsraten. Der Index gibt die Vollständigkeit des Angleichs an neue Gleichgewichtsbedingungen wieder.

Um neben der Vollständigkeit auch die Geschwindigkeit bzw. Rate der Reequilibration zu quantifizieren, wird deshalb hier die “Reequilibrationsgeschwindigkeit” (RES) definiert. Mit der Dauer τ von Beginn der Dekompression bis zum Abschrecken ergibt sich:

$$\text{RES}_j := \frac{\text{REI}_j}{\tau} \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.9 sind die RES für ausgewählte Oxide und Experimente mit einem Enddruck von 500 bar in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate dargestellt. Mit zunehmender Dekompressionsrate nehmen sowohl die maximal erreichte RES als auch die Streuung der Werte zu.

Für CaO steigt die RES von 6,3 bar/h nach 450 bar/h um 2900% an. Von CaO über Al₂O₃ und SiO₂ zu MgO nimmt dieser relative Anstieg auf etwa 820% ab. Die restlichen Oxide zeigen tendenziell niedrigere RES und weisen bei den höchsten Dekompressionsraten niedrigere RES als bei der zweithöchsten Dekompressionsrate auf.

Bei Na₂O spiegelt sich das inkonsistente Verhalten wieder, welches bereits für die Reequilibrationsindizes besprochen wurde und sich aufgrund der Berechnung auf die RES überträgt.

4.4. Mineralzusammensetzungen

4.4.1. Plagioklas

Die chemische Zusammensetzung der Plagioklasse wurde mittels EMS (s. Kapitel 3.3) bestimmt. In tabellarischer Form finden sich die Zusammensetzungen im Anhang B.2.

Gleichgewicht

Die Zusammensetzungen der Plagioklasse aus Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C sind im ternären System Ab-Or-An in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Abbildung 4.11 zeigt die Feldspat-Komponenten in Abhängigkeit vom jeweiligen Druck.

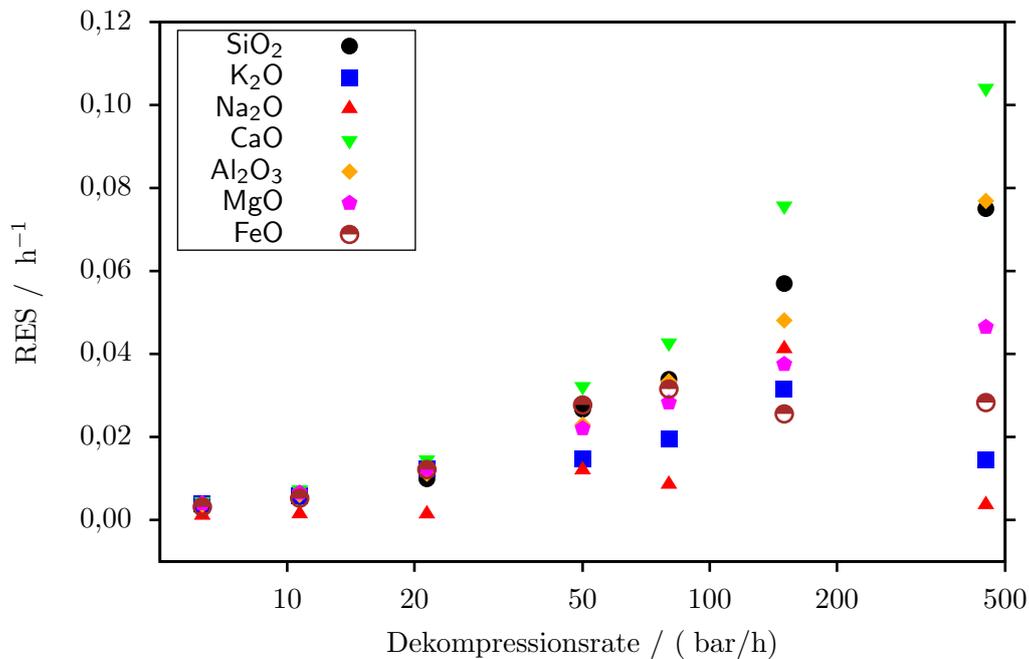


Abbildung 4.9.: Reequilibrationsgeschwindigkeit (RES) bei einem Enddruck von 500 bar für unterschiedliche Dekompressionsraten. Die RES gibt wieder, wie schnell sich das System an den neuen Gleichgewichtszustand anpasst.

Bei den höchsten Drücken von 2500 bar treten mit Ab_{49} die Ab-ärmsten Plagioklase auf. Mit abnehmendem Druck nimmt der Ab-Gehalt bis auf 60 % bei 1000 bar zu, während der Or-Anteil auf etwa 4 % abnimmt und eine geringere Varianz innerhalb eines Drucks aufweist.

Zu noch geringeren Drücken von 750 bar ändert sich dieser Trend sehr deutlich: Der Or-Anteil nimmt stark zu auf bis zu 18 % während der Anteil der Ab-Komponente sich geringfügig auf etwa 56 % reduziert. Dementsprechend stark nimmt die An-Komponente auf etwa 26 % ab.

Diese beiden Trends sind in Abb. 4.10 durch graue Pfeile veranschaulicht.

Die Zusammensetzungen bei 750 bar liegen teilweise innerhalb der von FUHRMAN & LINDSLEY (1988) bestimmten Mischungslücke für 900 °C. Diese Überschneidung liegt jedoch innerhalb des Messfehlers, so dass die Ergebnisse als mit FUHRMAN & LINDSLEY (1988) vereinbar angesehen werden.

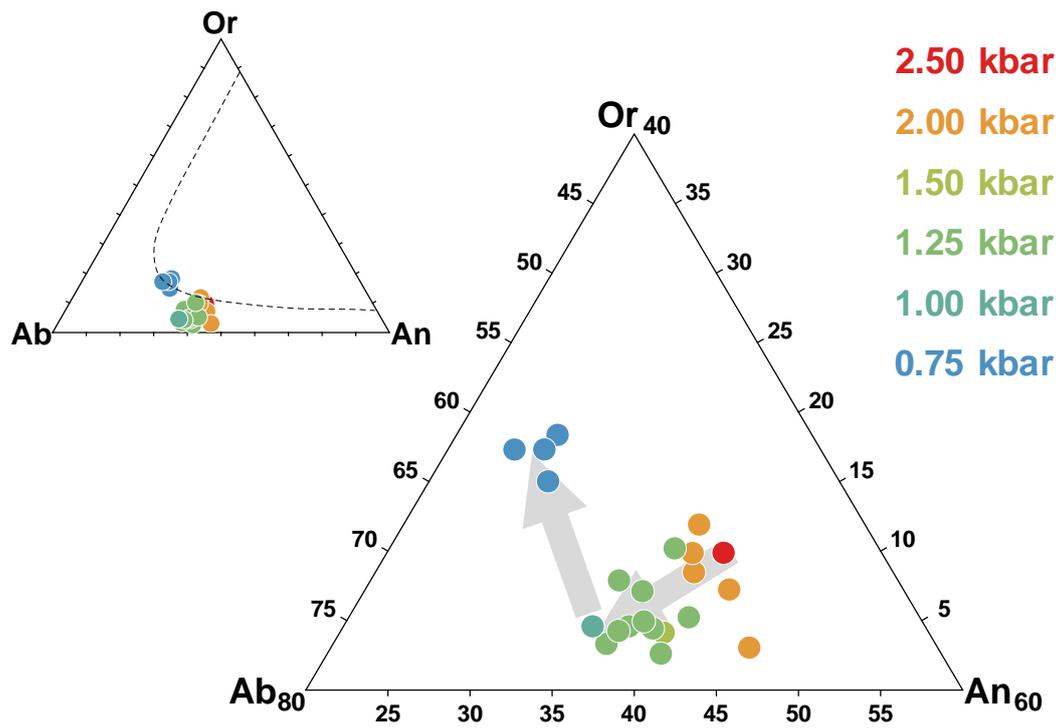


Abbildung 4.10.: Plagioklaszusammensetzungen der Gleichgewichtsexperimente bei 850 °C. Tendenzen der chemischen Entwicklung von hohen zu niedrigen Drücken sind als graue Pfeile veranschaulicht. Die gestrichelte Linie veranschaulicht die Mischungslücke bei 900 °C nach FUHRMAN & LINDSLEY (1988).

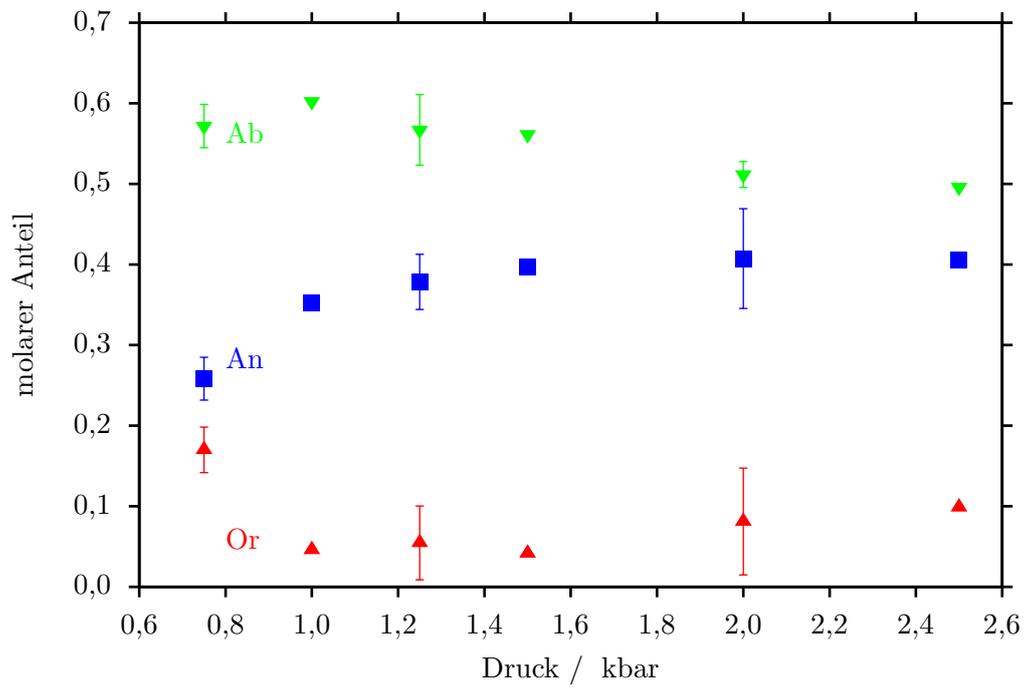


Abbildung 4.11.: Feldspat-Komponenten der Plagioklase in Gleichgewichtsexperimenten bei unterschiedlichen Drücken und 850 °C

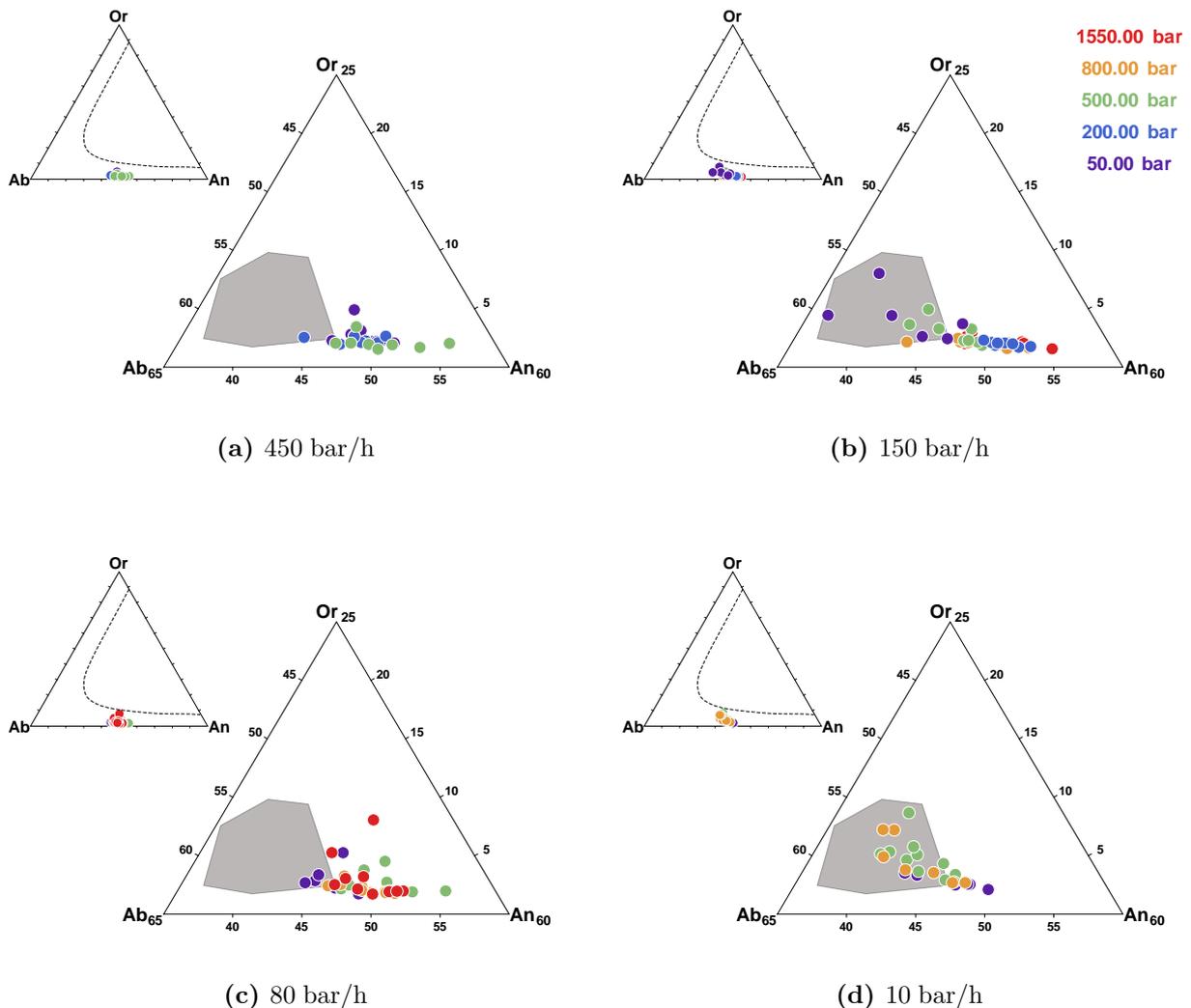


Abbildung 4.12.: Plagioklaszusammensetzungen nach der Dekompression bei unterschiedlichen Dekompressionsraten. Der grau schattierte Bereich zeigt die Verteilung der Plagioklaszusammensetzungen in Gleichgewichtsexperimenten mit einem Druck ≥ 1 kbar. Es sind jeweils das vollständige Dreiecksdiagramm, sowie eine Vergrößerung, welche alle vorhandenen Punkte umfasst, dargestellt.

Mehrfachschritt-Dekompression

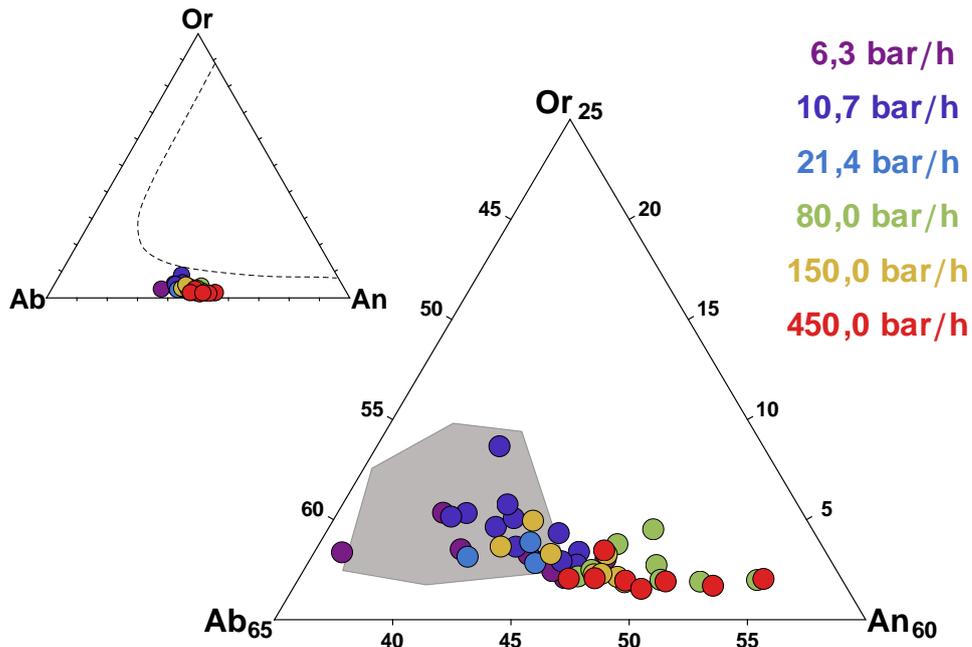
Die Zusammensetzungen der Feldspäte aus Dekompressionsexperimenten mit unterschiedlichen Dekompressionsraten und Enddrücken sind in ternären Diagrammen in Abbildung 4.12 dargestellt.

Für die Enddrücke von 500 bar bzw. 50 bar sind die Ergebnisse aus den unterschiedlich schnell dekomprimierten Experimenten in Abbildung 4.13 gemeinsam dargestellt.

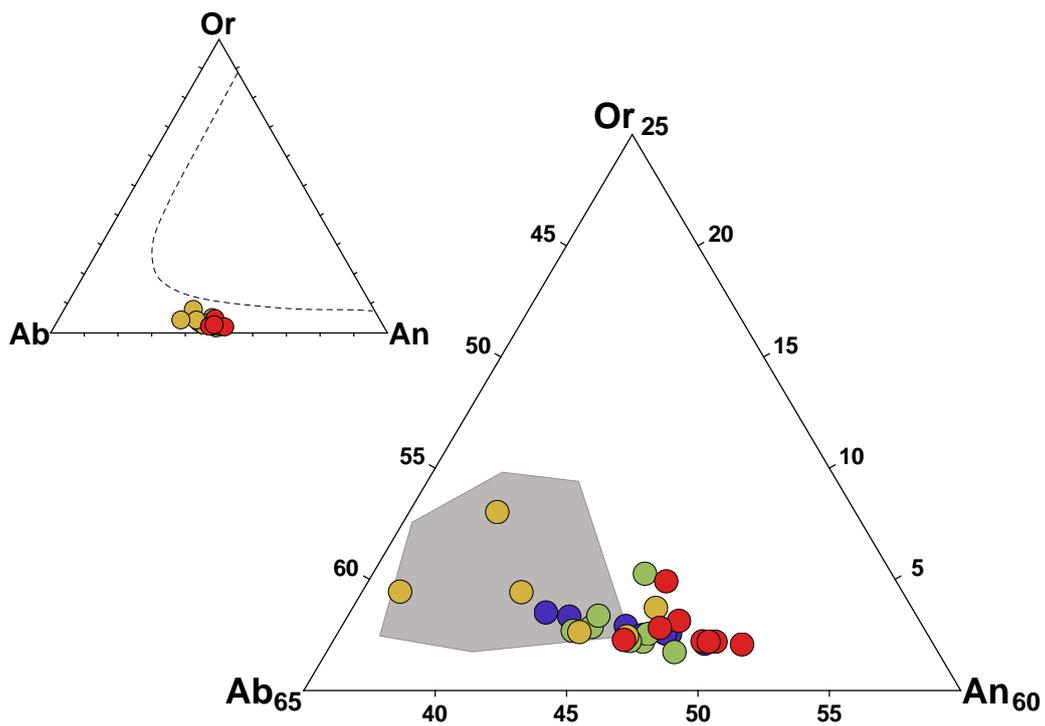
Vergleich mit Gleichgewichtsexperimenten Tendenzuell weisen die Plagioklase aus Dekompressionsexperimenten etwas höhere An-Gehalte auf, als die Plagioklase aus Gleichgewichtsexperimenten. Außer für die niedrigste Dekompressionsrate von 10 bar/h treten bei allen Serien An-Gehalte von über 54 % auf (s. Abb. 4.12).

Für Dekompressionsraten von 450 bar/h und 80 bar/h liegen nur wenige Plagioklaszusammensetzungen innerhalb des Bereichs der Gleichgewichtsexperimente.

Bei einer Dekompressionsrate von 150 bar/h liegen fünf von sechs Proben bei einem Enddruck von 50 bar innerhalb des Bereichs der Gleichgewichtsexperimente. Darüber hinaus fällt bei diesen Zusammensetzungen eine starke Streuung auf, dies deutet auf inhomogene Kristallzusammensetzungen



(a) 500 bar



(b) 50 bar

Abbildung 4.13.: Plagioklaszusammensetzungen nach der Dekompression auf 500 bar und 50 bar. Der grau schattierte Bereich zeigt die Verteilung der Plagioklaszusammensetzungen in Gleichgewichtsexperimenten mit einem Druck ≥ 1 kbar.

oder mögliche Probleme bei den Analysen dieser sehr kleinen Kristalle hin.

Plagioklase der am langsamsten dekomprimierten Proben zeigen eine noch weitergehende Überschneidung von Zusammensetzungen mit den Gleichgewichtsexperimenten. Insbesondere bei Enddrücken von 800 bar und 500 bar trifft dies zu.

Dies spiegelt sich auch in Abb. 4.13 wieder: Bei einem Enddruck von 500 bar findet sich eine größere Überschneidung der Zusammensetzungen von Gleichgewichts und Dekompressionsexperimenten als bei 50 bar.

Entwicklung während der Dekompression Bei 450 bar/h lässt sich keine klare Entwicklung der Plagioklaszusammensetzungen im Laufe der Dekompression erkennen (s. Abb. 4.14).

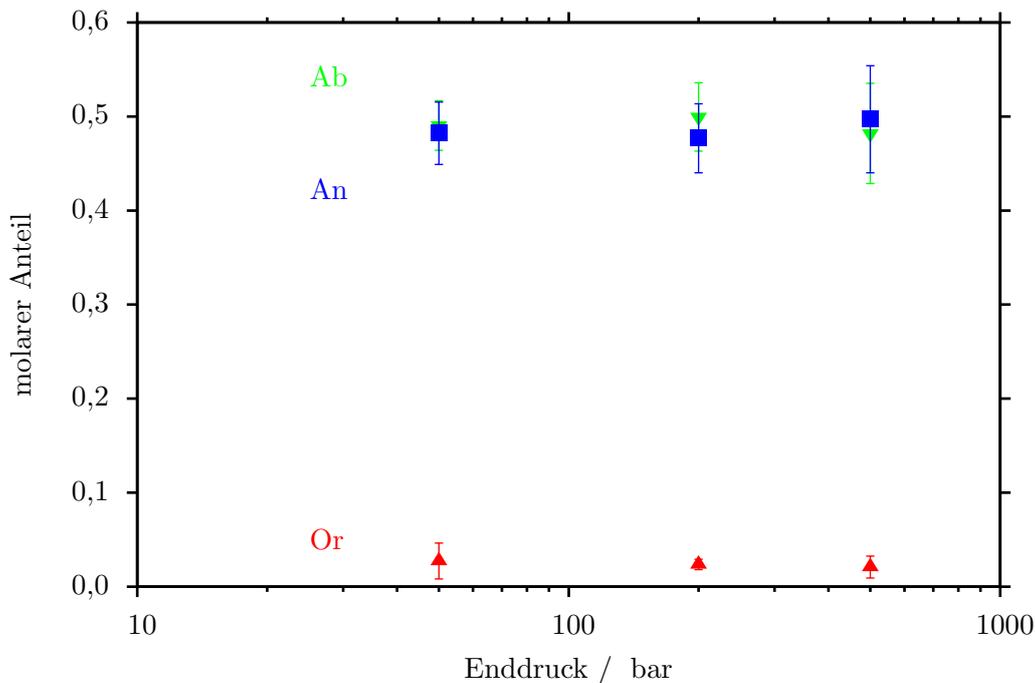


Abbildung 4.14.: Feldspat-Komponenten der Plagioklase in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 450 bar/h.

Die langsamere Dekompression mit 150 bar/h von 1550 bar bis 250 bar lässt keine signifikante Änderung erkennen. Zu 50 bar nimmt der An-Gehalt ab, während Or- und Ab-Gehalte leicht ansteigen (s. Abb. 4.15).

Bei einer Dekompressionsrate von 80 bar/h ist bei Drücken von mindestens 500 bar keine signifikante Änderung der Zusammensetzungen erkennbar. Bei 50 bar ist der Ab-Gehalt zugunsten des An-Gehalts leicht erhöht (s. Abb. 4.16).

Für eine Dekompressionsrate von 10,7 bar/h zeigt sich von hohen zu niedrigen Enddrücken ein leichter Anstieg des An-Gehalts, während der Ab-Gehalt abnimmt (s. Abb. 4.17).

Bei einem Enddruck von 500 bar fällt auf, dass bei Dekompressionsraten ≥ 80 bar/h die An- und Ab-Gehalte sehr ähnlich ausfallen und sich innerhalb der jeweiligen doppelten Standardabweichungen überschneiden (s. Abb. 4.18). Bei Dekompressionsraten $\leq 21,4$ bar/h hingegen sind die An-Gehalte niedriger als die jeweiligen Ab-Gehalte. Die Or-Komponente zeigt keine klare Entwicklung über die unterschiedlichen Dekompressionsraten.

Für den Enddruck von 50 bar hingegen zeigt sich auch bei Dekompressionsraten von 80 und 150 bar/h ein gegenüber Ab reduzierter An-Gehalt in den Plagioklasen (s. Abb. 4.19). Or zeigt auch hier keinen klaren Trend, bei 150 bar/h wurden jedoch leicht erhöhte Gehalte gegenüber den anderen Dekompressionsraten bestimmt.

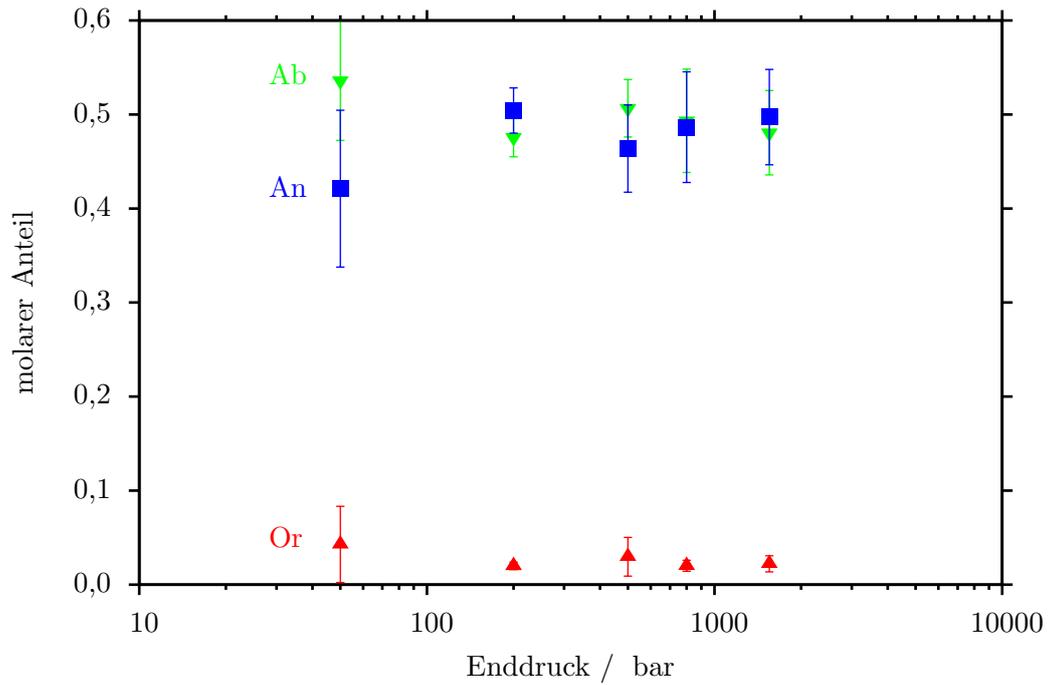


Abbildung 4.15.: Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 150 bar/h.

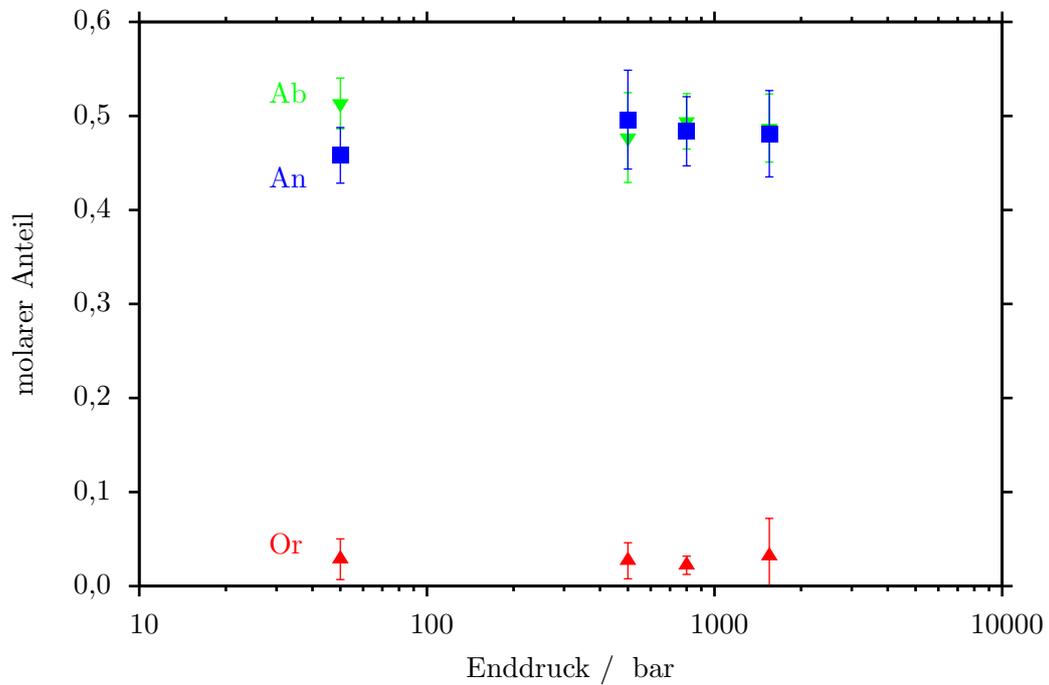


Abbildung 4.16.: Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 80 bar/h.

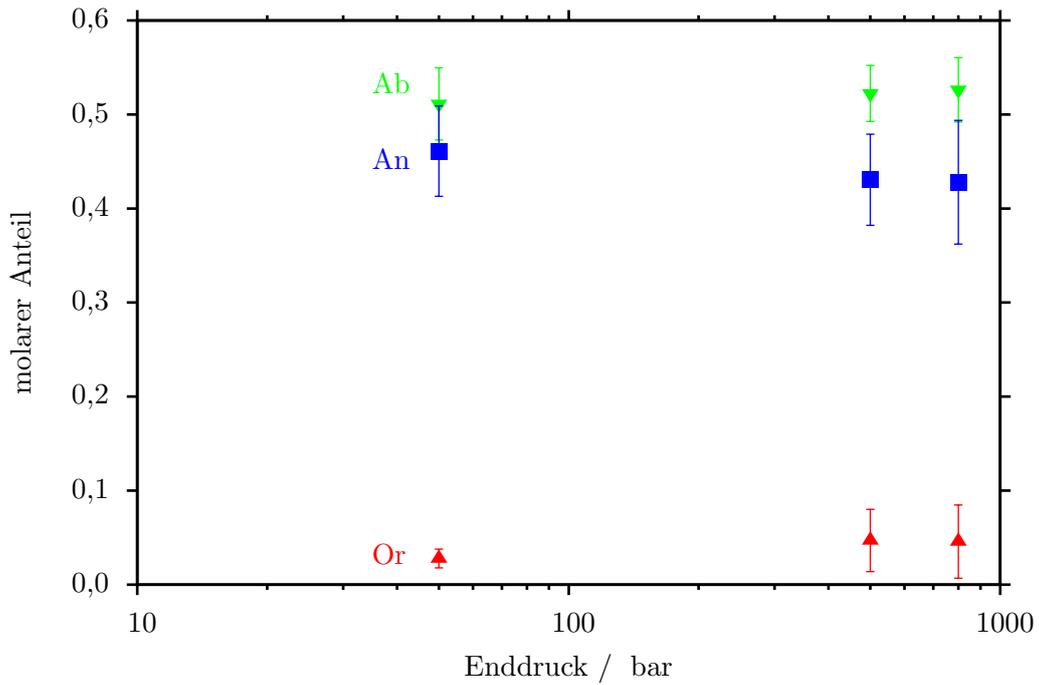


Abbildung 4.17.: Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken und einer Dekompressionsrate von 10,7 bar/h.

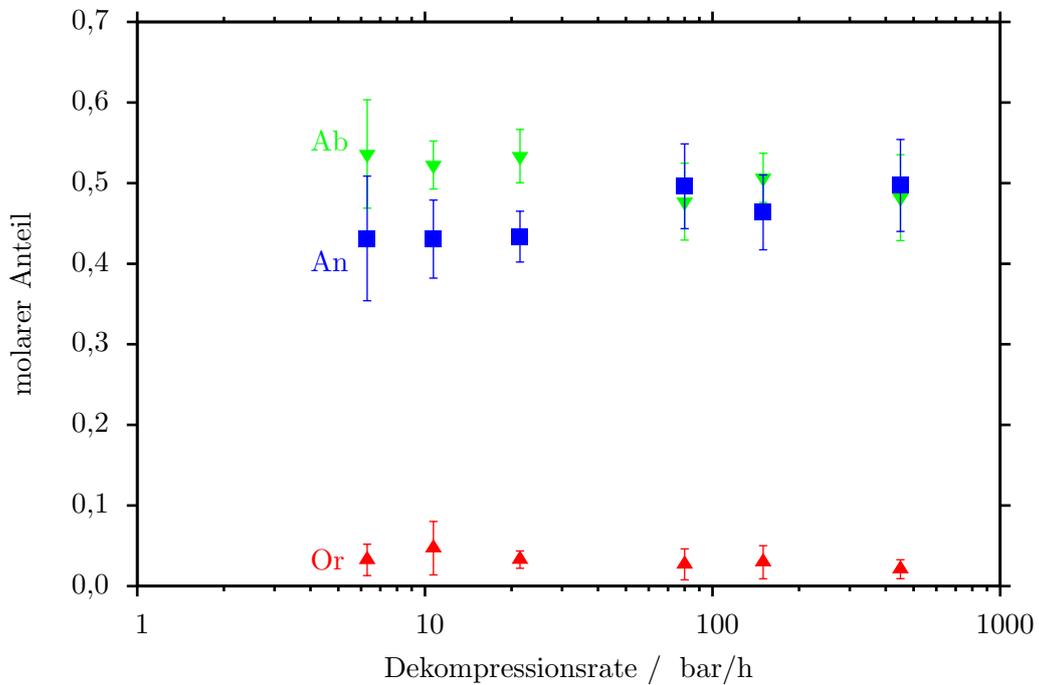


Abbildung 4.18.: Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Dekompressionsraten und einem Enddruck von 500 bar

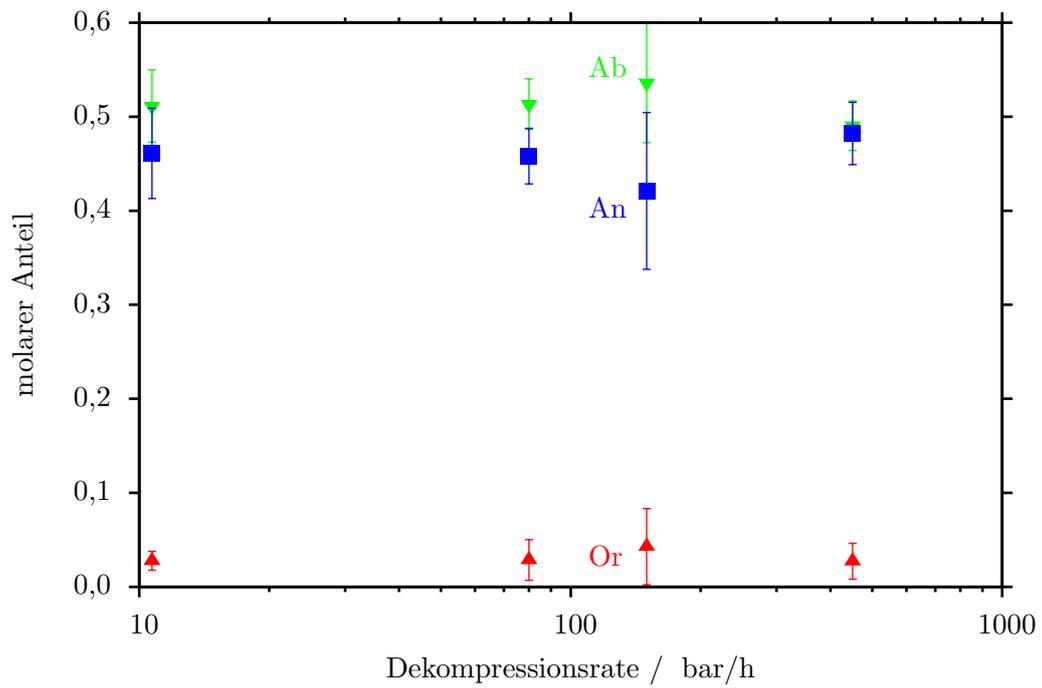


Abbildung 4.19.: Feldspat-Komponenten der Plagioklasse in Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Dekompressionsraten und einem Enddruck von 50 bar

Einzelschritt-Dekompression (SSD)

Die Zusammensetzung von Plagioklasen aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten sind für verschiedene Enddrücke und Verweildauern bei diesen jeweiligen Drücken in Abb. 4.20 dargestellt.

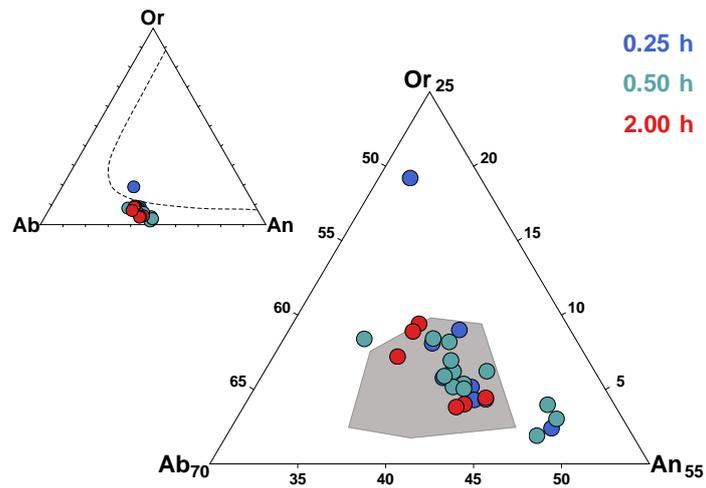
Es zeigt sich eine weitgehende Überlagerung mit den Zusammensetzungen der Plagioklase aus Gleichgewichtsexperimenten mit einem Druck von über 1 kbar. Dies steht im Gegensatz zu den Anreicherungen Zusammensetzungen der Mehrschrittdekompressionsexperimente (s. Abb. 4.13).

Bei Drücken von 100 und 250 bar treten Zusammensetzungen auf, die deutlich innerhalb der Mischungslücke der Feldspäte liegen. Diese Feldspäte weisen darüber hinaus sehr niedrige Al_2O_3 -Gehalte auf.

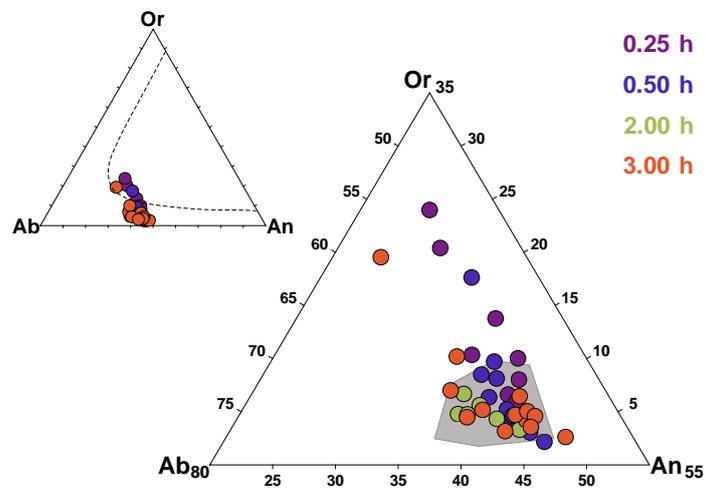
Die Al_2O_3 -Gehalte zeigen eine negative Korrelation mit der Or-Komponente der Feldspäte (s. Abb. 4.21). Dies ist aufgrund der jeweiligen Mineralformeln der Endglieder zu erwarten, allerdings erreichen die Al_2O_3 -Gehalte niedrigere Werte als aufgrund der Kristallchemie zu erwarten wäre: So tritt bei einem Enddruck von 250 bar und einer Verweildauer von 0,25 h eine Zusammensetzung von etwa $\text{Or}_{18}\text{An}_{32}\text{An}_{50}$ auf. Hier wäre ein Al_2O_3 -Gehalt von etwa 24 Gew.-% zu erwarten. Die entsprechende Probe weist allerdings einen Al_2O_3 -Gehalt von 17,8 Gew.-% auf, was selbst für reine Ab- oder Or-Endglieder zu gering wäre.

Da die umgebende residuale Schmelze deutlich niedrigere Al_2O_3 -Gehalt aufweist, kann es sich um Mischanalysen von Kristallen und Gläsern handeln.

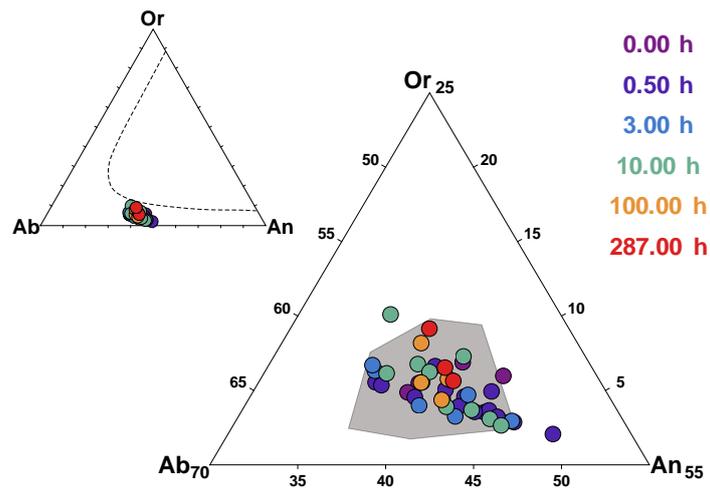
4.4. Mineralzusammensetzungen



(a) 100 bar



(b) 250 bar



(c) 500 bar

Abbildung 4.20.: Plagioklaszusammensetzungen aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten von 2 kbar auf unterschiedliche Enddrücke und mit unterschiedlich langen Laufzeiten nach der Dekompression. Der grau schattierte Bereich zeigt die Verteilung der Plagioklaszusammensetzungen in Gleichgewichtsexperimenten mit einem Druck ≥ 1 kbar.

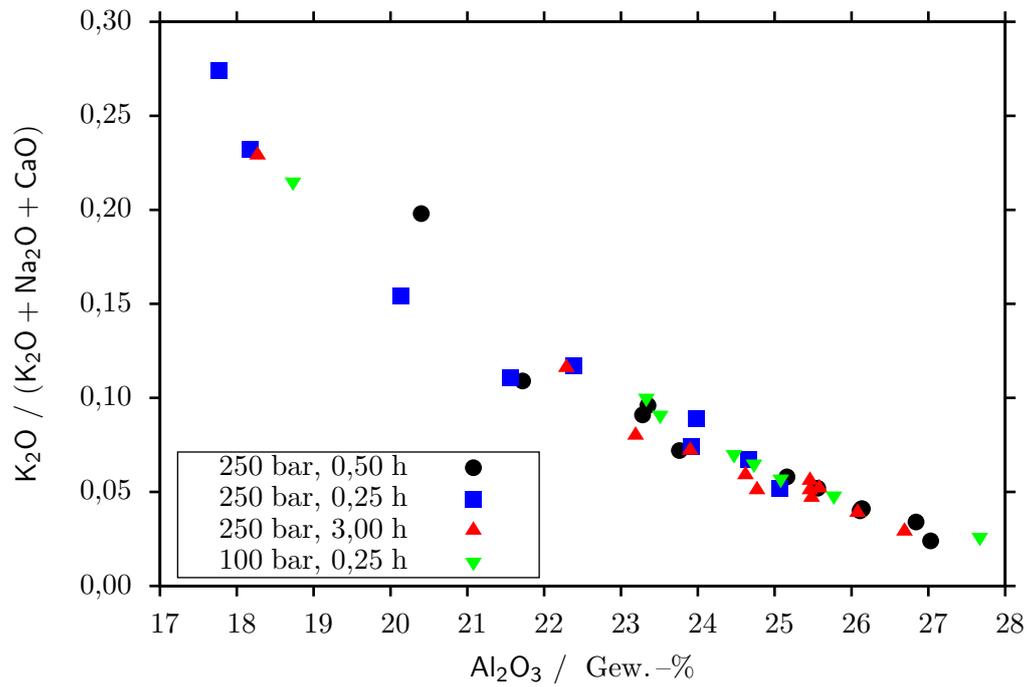


Abbildung 4.21.: Negative Korrelation von relativem K₂O-Gehalt (als Indikator für die Or-Komponente) und dem Al₂O₃-Gehalt der Feldspäte. Die Al₂O₃-Gehalte erreichen niedrigere Werte als für die bestimmten Komponenten der Feldspäte zu erwarten wäre.

4.4.2. Amphibol

Die Amphibole in den experimentellen Proben wurden ebenfalls mittels EMS chemisch analysiert. In tabellarischer Form finden sich die Zusammensetzungen im Anhang B.3. Es handelt sich vorwiegend um Magnesiohornblende und Magnesiohastingsite. Vereinzelt handelt es sich um Tschermakite.

In Bezug auf die Untersuchung des Magmenaufstiegs lag der Schwerpunkt der Amphibolanalysen auf dem Vergleich mit bestehenden Geobarometern und der möglichen Ausbildung von Reaktionsrändern beim Verlassen des Amphibol-Stabilitätsfeldes während der Dekompression (vgl. Abb. 4.1).

Im Folgenden werden die hierfür relevanten Ergebnisse beschrieben.

Aluminiumgehalte in Gleichgewichtsexperimenten

Seit JOHNSON & RUTHERFORD (1989) wird die Anzahl Al-Atome pro Formeleinheit in Hornblenden (Al^{tot}) als Barometer in magmatischen Systemen benutzt. Neuere Barometer wurden von SCHMIDT (1992) und RIDOLFI et al. (2010) veröffentlicht.

In Abb. 4.22 werden diese Modelle gemeinsam mit den tatsächlichen Al^{tot} -Gehalten aus den Gleichgewichtsexperimenten dargestellt. Die Al^{tot} -Gehalte der Amphibole sind sehr viel höher als von JOHNSON & RUTHERFORD (1989) und SCHMIDT (1992) vorhergesagt. Mit RIDOLFI et al. (2010) überlappt sich die doppelte Standardabweichung der Al^{tot} -Gehalte bei 2,5 kbar. Bei 2 und 1,5 kbar liegen die Al^{tot} -Gehalte einschließlich deren doppelter Standardabweichung außerhalb des Vorhersagebereichs des Modells.

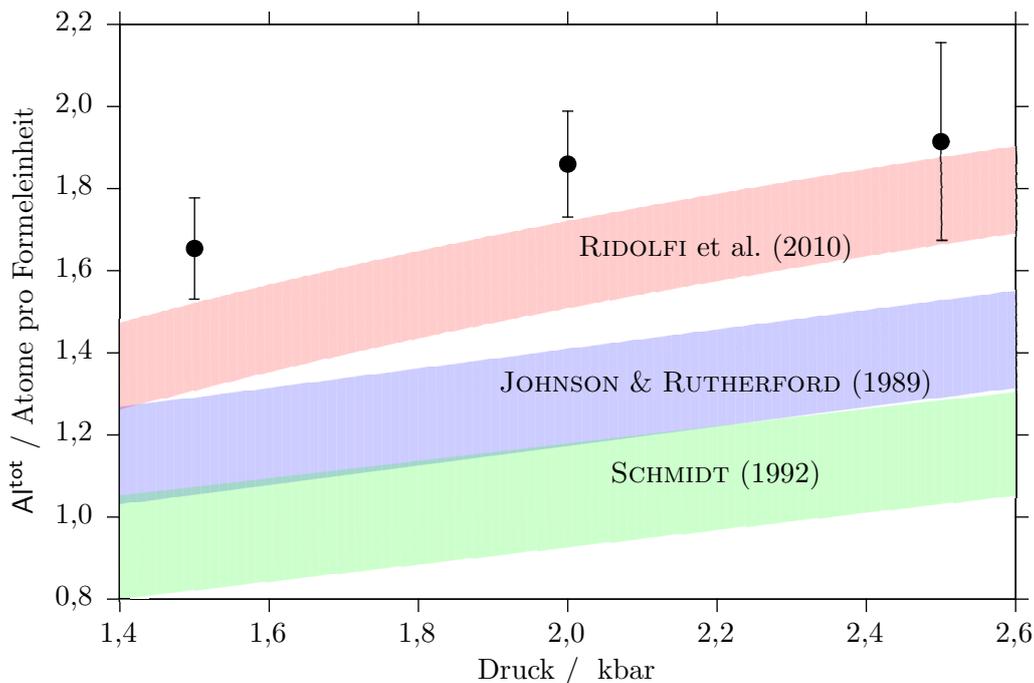


Abbildung 4.22.: Al^{tot} in Amphibolen aus Gleichgewichtsexperimenten bei unterschiedlichen Drücken im Vergleich mit den Modellen nach JOHNSON & RUTHERFORD (1989), SCHMIDT (1992) und RIDOLFI et al. (2010).

Aluminiumgehalte während der Dekompression

Vor dem Hintergrund der Dekompressionsexperimente sollte untersucht werden, ob sich an den Rändern der Amphibole während der Dekompression die Druckabnahme in verminderten Al^{tot} -Gehalten zeigt. Die Ergebnisse für einen Enddruck von 500 bar sind in Abb. 4.23 dargestellt.

Bei den drei schnellsten Dekompressionsraten lässt sich keine Abweichung von dem Gleichgewichtszustand bei 2 kbar nach einer Dekompression auf 500 bar feststellen. Das Gleiche gilt für die langsamste Dekompression mit 6,3 bar/h. Die Dekompression mit 10,7 bar/h ergibt Al^{tot} -Gehalte deutlich unter denen des Gleichgewichts. Bei 21,4 bar/h zeichnen sich ebenfalls reduzierte Gehalte ab, wenn gleich deren doppelte Standardabweichung noch immer bis über den Gleichgewichtszustand reicht.

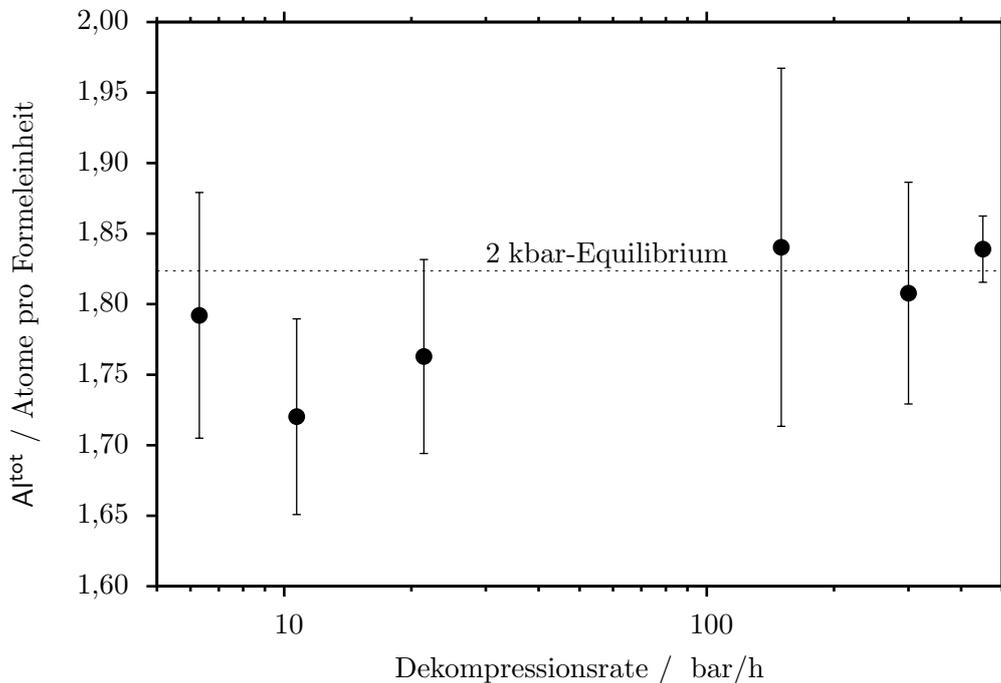


Abbildung 4.23.: Al^{tot} in Amphibolrändern aus Dekompressionsexperimenten bei 850 °C mit unterschiedlichen Dekompressionsraten bei einem Enddruck von 500 bar. Als gestrichelte Linie ist der Al^{tot} -Gehalt unter Gleichgewichtsbedingungen bei 2 kbar dargestellt.

Reaktionsränder in Dekompressionsexperimenten

Zerfallsreaktionen in Plagioklas, Pyroxene und Oxide an den Rändern der experimentellen Amphibole konnten entgegen früheren Studien (z.B. RUTHERFORD & HILL, 1993) nicht beobachtet werden (s. Abb. 4.24). Um einen möglichen Stoffaustausch des im Laufe der Dekompression instabil werdenden Amphibols mit der umgebenden residualen Schmelze zu untersuchen, wurden EMS-Analysen an Kernen und Rändern der Kristalle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.25 dargestellt.

Die einzigen signifikanten Unterschiede zwischen Kern- und Randzusammensetzungen treten für die Oxide FeO, MgO und TiO_2 bei Drücken von 800 und 500 bar auf.

Während die Gehalte dieser Oxide bei 1550 und 50 bar bei Rändern und Kernen übereinstimmen, zeigen sich für FeO bei 800 und 500 bar niedrigere Gehalte in den Kernen: Während alle Ränder, sowie die Kerne bei den niedrigsten und höchsten Drücken FeO-Gehalte über 12 Gew.-% aufweisen, liegen die Gehalte in den Kernen bei den mittleren Drücken bei etwa 10 Gew.-%. Da sich mit den Rändern und den Kernen der Extremdrücke ein recht konstantes Plateau er FeO-Gehalte ergibt, werden die FeO-Gehalte der Kerne bei mittleren Drücken als reduziert angesehen.

Für MgO lässt sich nicht in gleicher Weise sagen, ob die Kerne erhöhte Werte oder die Ränder reduzierte Werte aufweisen. Ähnliches gilt für TiO_2 , wo zwar ein signifikanter Unterschied vorliegt, allerdings die Ränder leicht erhöhte Gehalte und die Kerne leicht niedrigere Gehalte aufweisen als bei den jeweiligen Extremdrücken.

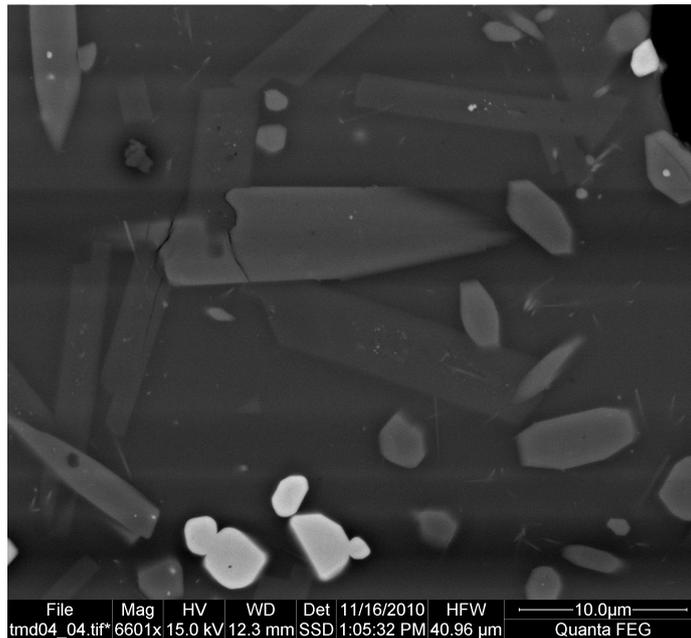


Abbildung 4.24.: Amphibole (hellgrau) zeigen nach der Dekompression auf 500 bar mit einer Dekompressionsrate von 6,3 bar/h keine Anzeichen einer Ausbildung von Reaktionsrändern mit der umgebenden Schmelze (elektronenmikroskopische Aufnahme, breite horizontale Streifung geht auf einen Defekt am Detektor zurück).

4.4. Mineralzusammensetzungen

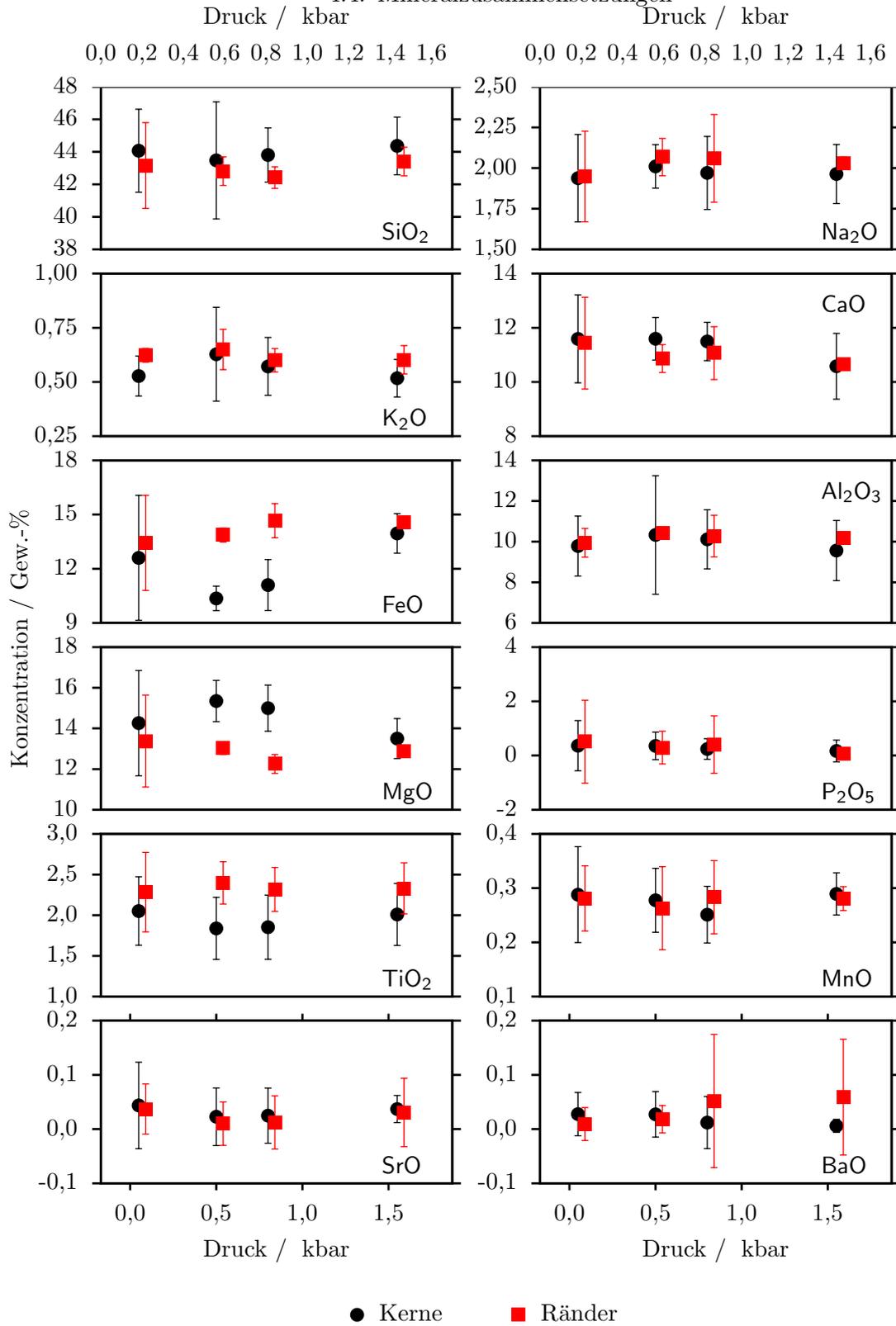


Abbildung 4.25.: Aluminiumgehalte in Amphibolrändern und -kernen in Dekompressionsexperimenten mit 150 bar/h bei unterschiedlichen Enddrücken. Es handelt sich um Mittelwerte und doppelte Standardabweichungen von wiederholten Messungen der Ränder bzw. Kerne eines Kristalls. (Aus Darstellungsgründen wurden die Datenpunkte der Ränder in der Abbildung um +40 bar verschoben.)

4.5. Plagioklas Kristallgrößenverteilungen (CSD)

Mittels bildgebender Verfahren und Bildanalyse wurden Kristallgrößenverteilungen von Plagioklas in den Dekompressionsexperimenten, dem Gleichgewichtsexperiment bei 2 kbar und einer natürlichen Probe bestimmt (s. Kapitel 3.4).

Mehrfachschriff-Dekompressionsexperimente (MSD)

In Abbildung 4.26 sind die CSD bei unterschiedlichen Enddrücken und für verschiedene Dekompressionsraten dargestellt. Verwendet werden die in Tab. 3.7 aufgeführten Kristallgrößenklassen.

Dekompression bis 500 bar Bei einem Enddruck von 500 bar können zwei unterschiedliche Gruppen identifiziert werden: Für Dekompressionsraten ≤ 50 bar/h ergeben sich relativ steile CSDs für Dekompressionsraten ≥ 80 bar/h hingegen wurden deutlich flachere CSDs ermittelt (s. Abbildung 4.26).

Im Vergleich mit der CSD von Gleichgewichtsexperimenten bei 2 kbar, welche den Zustand vor Beginn der Dekompression darstellen lässt sich festhalten, dass die steilen CSDs der langsam dekomprimierten Experimente im Mittel eine sehr ähnliche Steigung aufweisen, wie das Gleichgewichtsexperiment bei 2 kbar. Allerdings weisen Kristalle ab einer Korngröße $\geq 12,7$ μm in den dekomprimierten Proben eine höhere Populationsdichte auf, als vor der Dekompression. Die größten Kristalle fallen in die CSD Klasse mit einer Größe von 31,9 μm .

Bei Korngrößen $\leq 8,01$ μm ergeben sich in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate unterschiedliche Relationen zwischen den CSDs der Dekompressionsexperimente und der des Gleichgewichtsexperiments: Bei Dekompressionsraten von 6,3, 10,7 und 50 bar/h ähneln sich die CSDs stark, überschneiden sich innerhalb der Fehlerbereiche und werden als nicht signifikant unterscheidbar angesehen. Bei einer Dekompressionsrate von 21,4 bar/h liegen bei Korngrößen $\leq 8,01$ μm höhere Populationsdichten als bei den anderen genannten Experimenten vor. Bei 15,8 μm liegt die Populationsdichte im Bereich der anderen Dekompressionsexperimente. Bei 20,1 μm entspricht die Populationsdichte der, des Gleichgewichtsfalls.

Im Vergleich zu der CSD vor der Dekompression und den langsam dekomprimierten Proben, weisen die CSDs der schnell dekomprimierten Proben eine flachere Steigung und größere, maximale Korngrößen auf. Bei Dekompressionsraten ≥ 80 bar/h ähneln sich die CSDs sehr stark. Abgesehen von einer relativ geringen Populationsdichte für Kristalle der Größenklasse 5,06 μm in der mit 450 bar/h am schnellsten dekomprimierten Probe, werden die CSDs als nicht signifikant unterscheidbar angesehen. Die größte vertretene Korngrößenklasse liegt bei diesen Proben bei 50,6 μm .

Dekompression bis 50 bar Bei fortschreitender Dekompression bis auf 50 bar mit einer Dekompressionsrate von 10,7 bar/h nimmt die Populationsdichte kleiner Kristallgrößen ab, während diese für größere Kristalle zunimmt (s. Abb 4.26).

Für die Dekompressionsrate 150 bar/h ergeben sich keine so gravierenden Änderungen gegenüber der CSD bei 500 bar. Lediglich bei Kristallgrößen unter 10 μm reduziert sich die Populationsdichte deutlich.

Bei einer Dekompressionsrate von 450 bar/h fällt die CSD bei 50 bar ebenfalls ähnlich aus wie bei 500 bar.

CSD-Entwicklung während Dekompression Die CSDs von entlang des Dekompressionspfades abgeschreckten Proben mit unterschiedlichen Dekompressionsraten ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die CSDs mit Enddrücken von 50 und 500 bar wurden bereits im vorherigen Absatz erwähnt.

Bei einer Dekompressionsrate von 10,7 bar/h (s. Abbildung 4.27) weisen die CSDs bei Enddrücken von 800 und 500 bar, gemittelt über den gesamten Kristallgrößenbereich, eine relativ steile Steigung auf. Die CSD bei einem Enddruck von 800 bar zeigt im Vergleich mit der Gleichgewichtsprobe

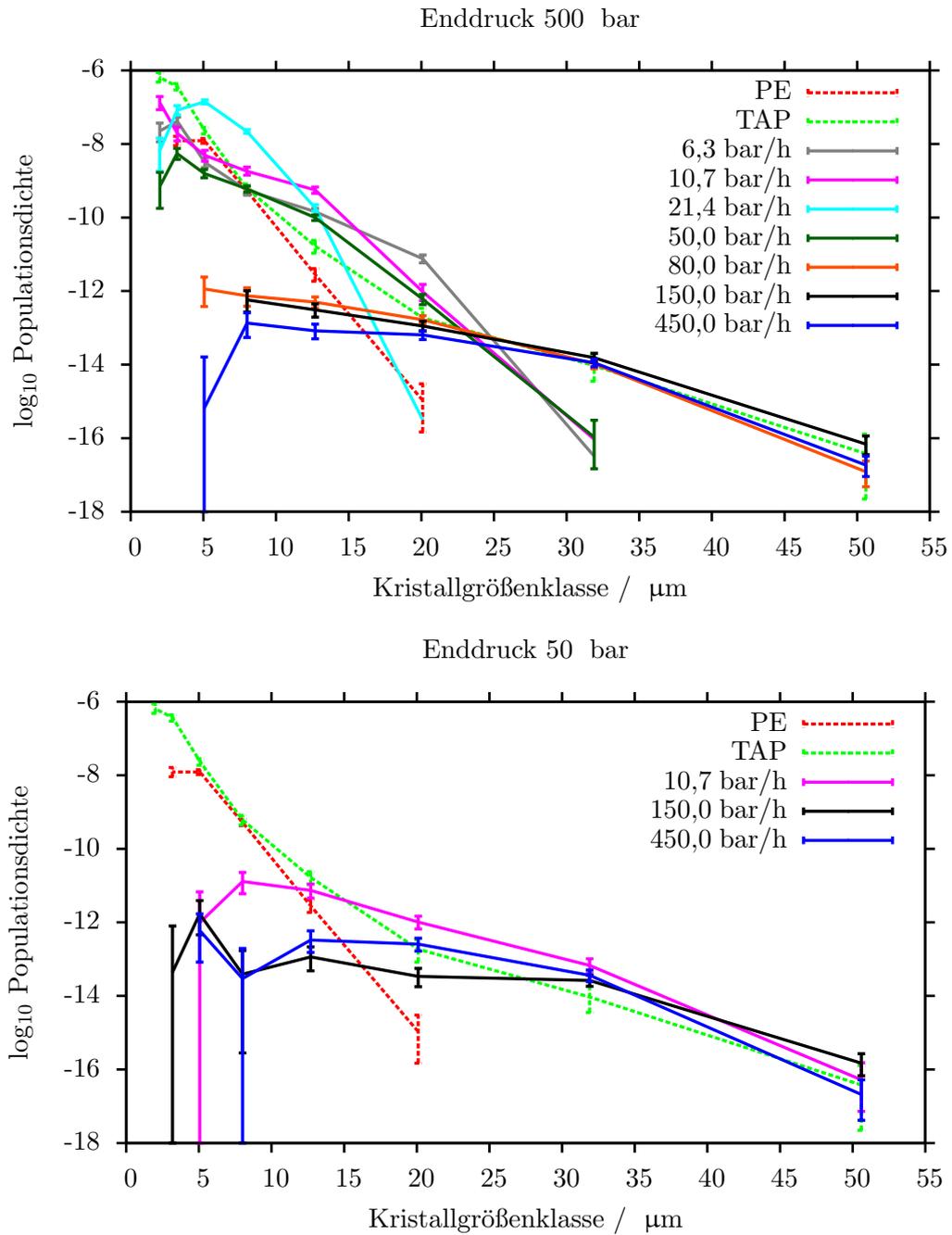


Abbildung 4.26.: Einfluss der Dekompressionsrate auf die Kristallgrößenverteilungen (CSD) von Plagioklas aus Dekompressionsexperimenten bei unterschiedlichen Enddrücken. Als Vergleich sind die CSD des 2 kbar Gleichgewichtsexperiments (PE) und der natürlichen Probe von Taapaca (TAP) angegeben. Die Populationsdichte wurde in μm^{-3} bestimmt.

für Kristallgrößen $\leq 5,06$ niedrigere und für Größen $\geq 12,7$ μm höhere Populationsdichten. Bei einem Enddruck von 500 bar liegt bei der kleinsten, vertretenen Korngrößenklasse eine gegenüber der Gleichgewichtsprobe signifikant erhöhte Populationsdichte vor. Für die größeren Klassen treten leicht erhöhte Populationsdichten gegenüber der CSD für einen Enddruck von 800 bar auf. Darüber hinaus ist im Gegensatz zur letztgenannten Probe auch die Größenklasse von 31,9 μm vertreten.

Bis zu einem Enddruck von 50 bar hat sich die CSD deutlich verändert. Die Steigung fällt geringer aus, die kleinste, vertretene Größenklasse liegt bei 5,06 μm und die größte, vertretene Klasse liegt bei 50,6 μm . Bei der Größenklasse 20,1 μm zeigen die CSDs dieser Dekompressionsrate etwa gleich Populationsdichten. Die Probe mit einem Enddruck von 50 bar weist bei kleineren Klassen die geringste Populationsdichte und bei größeren Klassen die höchste Populationsdichte auf.

Bei hohen Dekompressionsraten von 150 und 450 bar/h treten keine steilen, sondern nur flache CSD-Kurven auf. Selbst bei einem hohem Enddruck von 1550 bar und einer Dekompressionsrate von 150 bar/h ist die Steigung der CSD relativ flach (s. Abbildung 4.27). Bei einer Dekompressionsrate von 450 bar/h und Enddrücken von 500 und 50 bar finden sich ebenfalls flache CSDs (s. Abbildung 4.27). Für kleine Korngrößen treten zudem positive Steigungen in den CSDs auf. CSDs mit dieser Dekompressionsrate und höheren Enddrücken liegen aufgrund des Misslingens der entsprechenden Experimente nicht vor.

4.5. Plagioklas Kristallgrößenverteilungen (CSD)

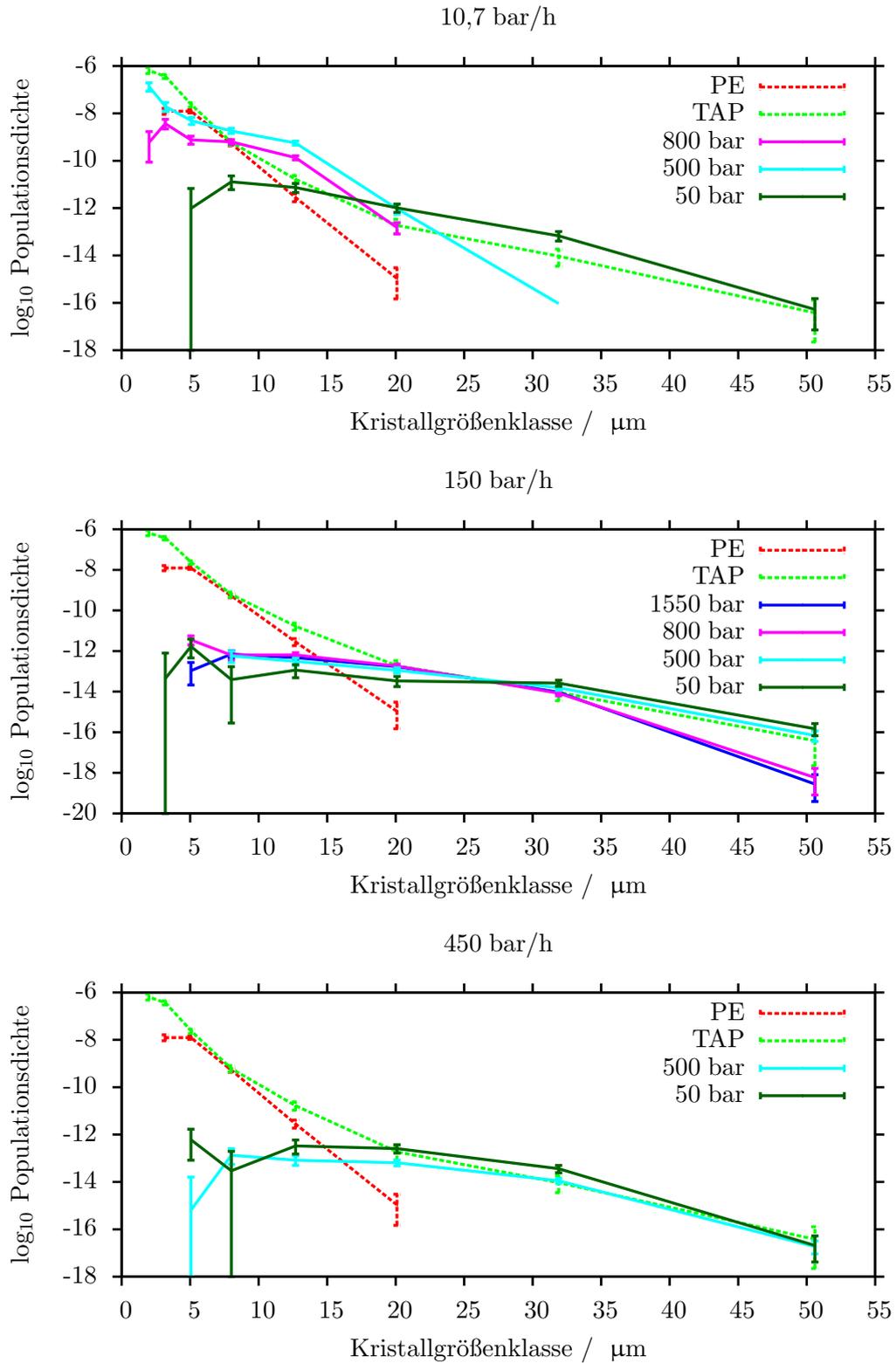


Abbildung 4.27.: Entwicklung der Kristallgrößenverteilungen (CSD) von Plagioklas aus Dekompressionsexperimenten entlang des Dekompressionspfades für unterschiedliche Dekompressionsraten. Als Vergleich sind die CSD des 2 kbar Gleichgewichtsexperiments (PE) und der natürlichen Probe von Taapaca (TAP) angegeben. Die Populationsdichte wurde in μm^{-3} bestimmt.

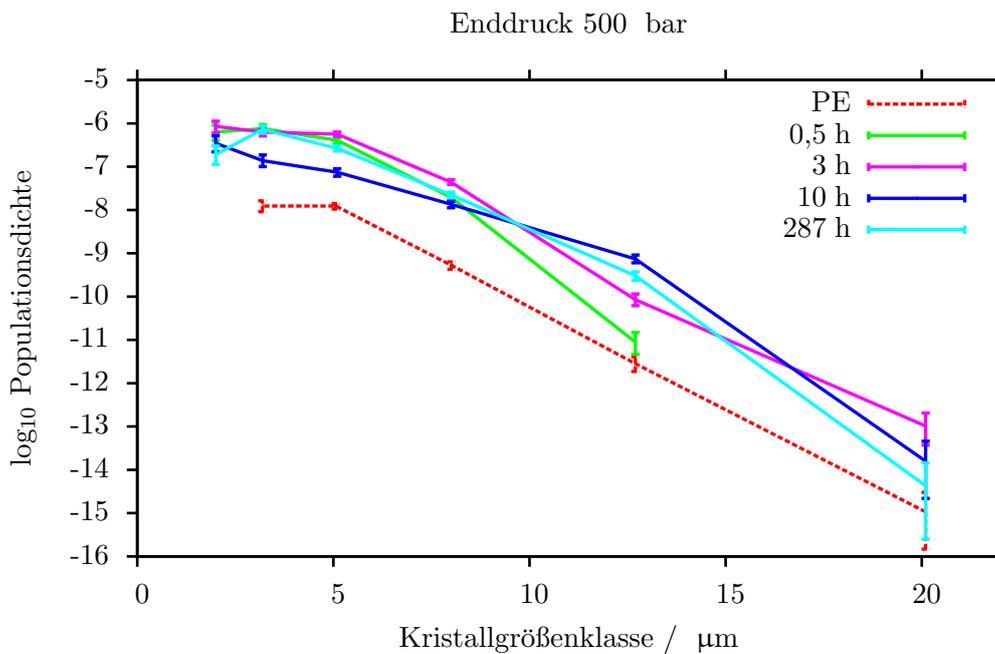


Abbildung 4.28.: CSDs von Plagioklasen aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten auf 500 bar mit unterschiedlich langen Verweildauern beim Enddruck. Als Vergleich ist die CSD vom Gleichgewichtsexperiment bei 2 kbar angegeben (PE). Die Populationsdichte wurde in μm^{-1} berechnet.

Einzelschritt-Dekompressionsexperimente (SSD)

Für SSD-Experimente wurden die CSDs bei einem Enddruck von 500 bar bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.28 dargestellt. Die Populationsdichten in den Dekompressionsexperimenten fallen stets höher aus, als bei dem Gleichgewichtsexperiment. Zudem wurde in den Dekompressionsexperimenten eine Populationsdichte für die Größenklasse 1,58 – 2,51 μm bestimmt, welche bei dem Gleichgewichtsexperiment nicht auftritt.

Untereinander unterschieden sich die CSDs der Dekompressionsexperimente nur wenig. Bei einer Laufzeit von 0,5 h wurden jedoch keine Kristalle für die Korngrößenklasse 15,8 – 25,1 μm gefunden. Aufgrund der geringen Anzahl von Kristallen dieser Größe kann es sich hierbei jedoch um ein analytisches Artefakt handeln.

Für die Größenklasse 10 – 15,8 μm findet sich für eine Verweildauer von 0,5 h eine geringere Populationsdichte als für die längeren Verweildauern. Die genannte Populationsdichte liegt nur knapp über der des Gleichgewichtsexperiments.

5. Diskussion

5.1. Wasserlöslichkeiten

5.1.1. Dazitische Schmelze

Die für eine kristallfreie, dazitische Schmelze bestimmten Wasserlöslichkeiten decken sich mit früheren Studien zu Bestimmung der Löslichkeit, in chemisch ähnlichen, silikatischen Schmelzen. Für dazitische Systeme existiert bisher keine experimentelle Studie, in der die Löslichkeit reinen Wassers untersucht wurde.

Im Folgenden wird die in der vorliegenden Studie bestimmte Druckabhängigkeit der Wasserlöslichkeit mit bestehenden Löslichkeitsmodellen und anderen experimentellen Studien verglichen. Anschließend erfolgt eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.

Vergleich mit Löslichkeitsmodellen

Die experimentellen Ergebnisse sind mit den nach MOORE et al. (1998) modellierten Löslichkeiten in Abb. 5.1 dargestellt. Bis 1,5 kbar zeigt sich eine überaus gute Übereinstimmung mit dem Modell. Bei 2 kbar und 2,5 kbar liefert das Modell zu geringe Löslichkeiten. Bei 2,5 kbar liegt die experimentell bestimmte Löslichkeit $\sim 0,5$ Gew.-% über der des Modells.

Mit der zunehmenden Differenz von 2 kbar nach 2,5 kbar deutet sich an, dass das Modell zu höheren Drücken noch stärker von den tatsächlichen Löslichkeiten abweichen könnte. Dies ist in Einklang mit den Beobachtungen von BEHRENS & JANTOS (2001) bei rhyolithischen Zusammensetzungen und Drücken bis zu 5 kbar.

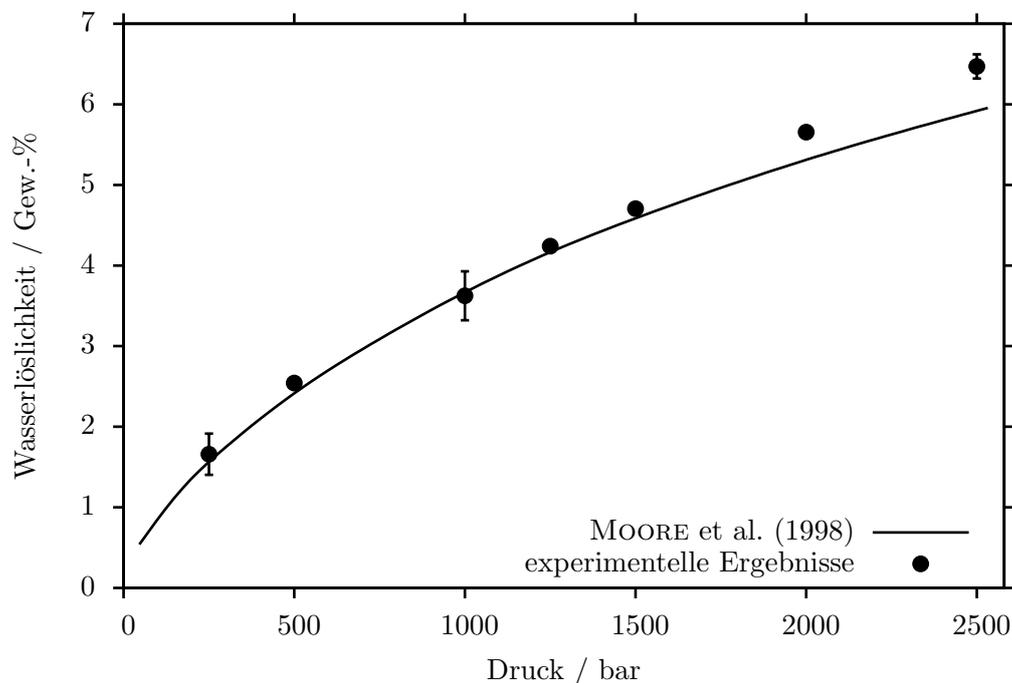


Abbildung 5.1.: Wasserlöslichkeiten für dazitische Schmelze bei 1200 °C aus Experimenten und nach dem Modell von MOORE et al. (1998)

Ein Vergleich mit dem Löslichkeitsmodell von PAPALE et al. (2006) ist in Abb. 5.2 dargestellt. Für die Modellrechnung wurde ein $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ -Massenanteilsverhältnis von 0,66 angenommen. Im

Vergleich zu den modellierten Vorhersagen finden sich durchgehend höhere, aber dennoch gut übereinstimmende Wassergehalte.

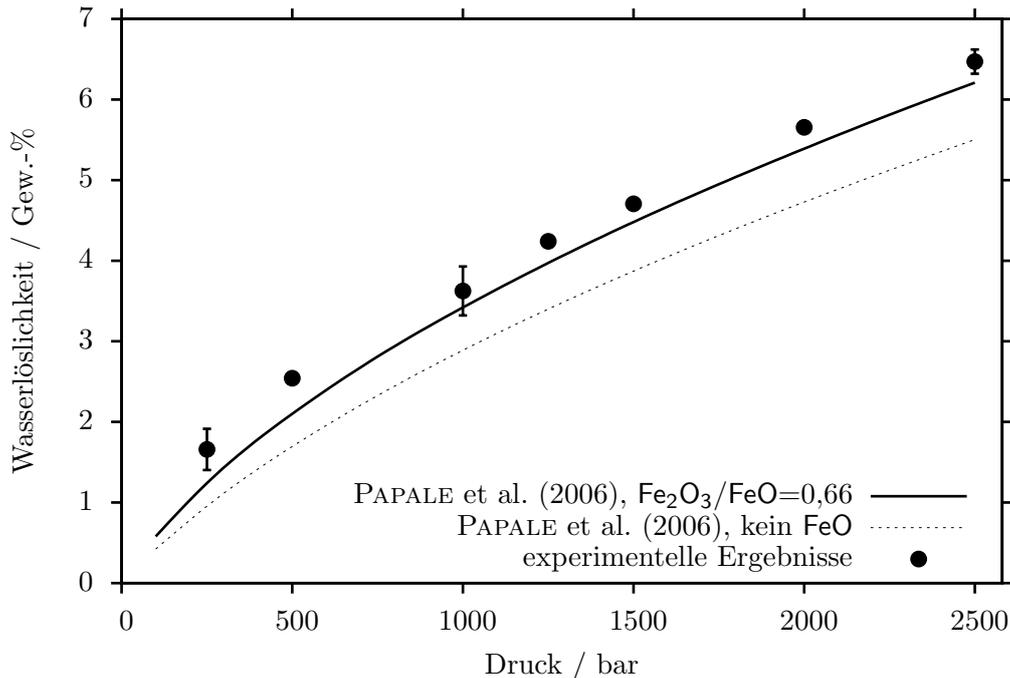


Abbildung 5.2.: Wasserlöslichkeiten für dazitische Schmelze bei 1200 °C aus Experimenten und nach dem Modell von PAPALE et al. (2006) mit unterschiedlichen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ -Verhältnissen. Der Oxidationszustand von Fe ist in den experimentellen Proben nicht bekannt.

Die Unterschiede in den Wassergehalten zwischen Vorhersage und gemessenen Werten nehmen von 0,42 Gew.-% bei 250 bar auf 0,26 Gew.-% bei 2500 bar ab. Es handelt sich jedoch nicht um ein streng monotonen Abnehmen der Differenz. Die Differenzen lassen sich in einem Mittelwert $0,3 \pm 0,21$ Gew.-% zusammenfassen.

Im Gegensatz zu dem Modell von MOORE et al. (1998) gibt das Modell von PAPALE et al. (2006) die Löslichkeiten im gesamten, untersuchten Druckbereich gut wieder.

Das Modell von PAPALE et al. (2006) ist sehr sensitiv gegenüber Änderungen im $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ -Verhältnis der verwendeten Zusammensetzung. Unter der Annahme es läge ausschließlich Fe_2O_3 vor, nimmt der Mittelwert der Differenzen der Löslichkeit auf $0,8 \pm 0,2$ Gew.-% zu (s. Abb. 5.2).

Eine Analyse der Oxidationszustände des Eisens im durchgeführten Experiment liegt nicht vor. Aufgrund der relativ oxidierenden Verhältnisse (NNO+2 bis NNO+4) während der Versuchsdurchführung in der IHPV (s. Kapitel 2.1.2), erscheint das für eine Übereinstimmung mit dem Löslichkeitsmodell nötige Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0,66$ als sehr niedrig.

Mit der Variation des angenommenen Oxidationszustandes lässt sich eine gute Übereinstimmung von modellierten und experimentellen Daten erreichen. Zu prüfen blieben die tatsächlichen Oxidationszustände von Fe in den experimentellen Proben, um einen verlässlicheren Abgleich von Modell und Experimenten vollziehen zu können.

Die gegenüber dem Modell erhöhten Löslichkeiten lassen sich zwar durch sehr niedrige Fe_2O_3 -Anteile am Gesamteisengehalt erklären, könnten jedoch ebenso ein Indikator dafür sein, dass dazitische Schmelzen tatsächlich höhere Fluidlöslichkeiten als vom Modell hervorgesagt aufweisen. Dazitische Schmelzen fanden keinen Eingang in das Modell von PAPALE et al. (2006). Die erhöhte Löslichkeit bei Daziten wird also möglicherweise aufgrund der bei dieser Zusammensetzung lückenhaften Datengrundlage im Modell nicht wiedergegeben.

Vergleich mit anderen experimentellen Studien

Experimentelle Studien zur Untersuchung der reinen Wasserlöslichkeit in Daziten liegen nicht vor. Als Vergleich werden Studien zur Löslichkeit gemischter C–O–H–Fluide in Daziten und Wasserlöslichkeitsstudien an anderen silikatischen Zusammensetzungen herangezogen.

BEHRENS et al. (2004) haben die CO₂-Löslichkeit in Daziten unter Verwendung von C–O–H–Fluiden bestimmt. Die Experimente wurden ebenfalls in einer IHPV durchgeführt, die Temperatur betrug 1250 °C. Extrapoliert man die Ergebnisse dieser Studie zu einer reinen H₂O–Zusammensetzung des Fluids, so erhält man Wasserlöslichkeiten von ~ 4 Gew.-% bei 1 kbar und ~ 5,8 Gew.-% bei 2 kbar (BOTCHARNIKOV et al., 2005). Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Studie bei 2 kbar ($5,7 \pm 0,1$ Gew.-%) und annähernder Übereinstimmung bei 1 kbar ($3,6 \pm 0,3$ Gew.-%).

Die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit von der Zusammensetzung rhyolithischer Schmelzen wurde von BEHRENS & JANTOS (2001) untersucht. Bei 2 kbar wurde eine Löslichkeit von ~ 6,2 Gew.-% bestimmt. Bei 1 kbar betrug die Wasserlöslichkeit ~ 4,3 Gew.-%. Die Temperatur während der Experimente betrug 800 °C. Diese Löslichkeiten liegen 0,5 Gew.-% bzw. 0,7 Gew.-% über den in dieser Studie bestimmten Werten für dazitische Schmelzen.

Es zeigt sich ein signifikanter Unterschied in der Wasserlöslichkeit zwischen der rhyolithischen und der dazitischen Zusammensetzung. Neben den unterschiedlichen Zusammensetzungen unterscheiden sich diese Studien jedoch ebenfalls in der Temperatur und der Sauerstoffugazität. Sowohl die niedrigere Temperatur, als auch die niedrigeren Sauerstoffugazitäten bei BEHRENS & JANTOS (2001) begünstigen höhere Wasserlöslichkeiten. Dies relativiert den möglichen Einfluss einer kompositionellen Kontrolle der Löslichkeit, wenngleich hier keine qualitative Untersuchung durchgeführt wird. Die beobachteten Unterschiede gehen möglicherweise auf Unterschiede in den experimentellen Rahmenbedingungen zurück und nur in geringerem Ausmaß auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Temperaturabhängigkeit

Die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5.3 gemeinsam mit den Löslichkeiten nach PAPALE et al. (2006) dargestellt. Bei Temperaturen unter 1200 °C fallen die Löslichkeiten sowohl bei 1 kbar als auch bei 2 kbar höher aus, als von PAPALE et al. (2006) vorhergesagt.

Bei 1 kbar und 1200 °C sowie 1250 °C stimmen die experimentellen Ergebnisse mit dem Löslichkeitsmodell überein.

Das Regressionsmodell bei 2 kbar liefert auch für diese Temperaturen höhere Werte als das Modell von PAPALE et al. (2006). Allerdings beträgt die Differenz ab einer Temperatur von 1100 °C weniger als 0,25 Gew.-%. Bereits ab 1100 °C liegt also eine gute Annäherung von Modell und experimentellen Ergebnissen vor.

In dieser experimentellen Studie sowie in dem Modell nach PAPALE et al. (2006) nimmt die Wasserlöslichkeit von hohen zu niedrigen Temperaturen zu. Bei PAPALE et al. (2006) fällt dieser Anstieg jedoch geringer aus. Sowohl bei hohen als auch niedrigen Drücken, bei einer Temperatur von 1000 °C die Löslichkeiten durch das Modell von PAPALE et al. (2006) jeweils um über 0,5 Gew.-% unterschätzt werden.

5.1.2. Rhyolithische Restschmelze in teilkristallinen Proben

Die Wasserlöslichkeit in der Restschmelze teilkristalliner Proben konnte mittels EMS und μ Raman erfolgreich bestimmt werden. Beide Methoden zeigen eine weitgehend, gute Übereinstimmung bei den bestimmten Wassergehalten.

Gemeinsam mit einer Modellierung nach PAPALE et al. (2006) sind die Wasserlöslichkeiten in Abb. 5.4) dargestellt. Für die Modellierung wurden Stützpunkte für die jeweiligen Zusammensetzungen bei 500, 750, 1000, 1250, 1500, 2000 und 2500 bar nach PAPALE et al. (2006) berechnet. Die sich

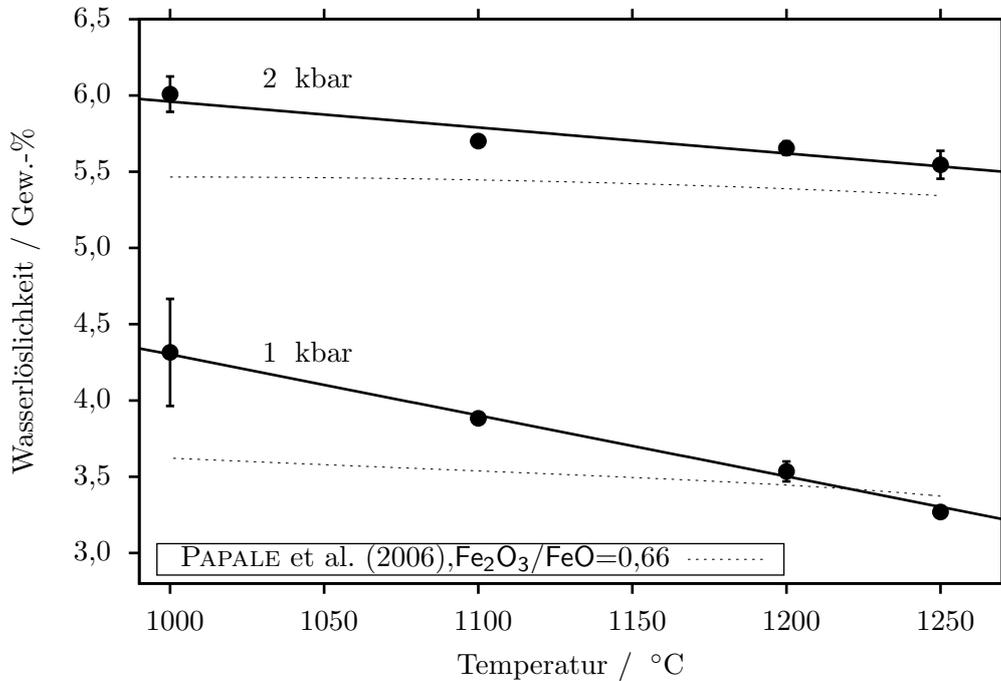


Abbildung 5.3.: Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit der dazitischen Schmelze bei 1 kbar und 2 kbar.

ändernde Zusammensetzung wurde also in der Modellierung berücksichtigt. Außerdem wurde eine Löslichkeit von 0 Gew.-% bei 0 bar angenommen.

Tendenziell werden die Wassergehalte nach PAPALE et al. (2006), wie auch bereits für die rein dazitischen Schmelzen, unterschätzt. Dies trifft vor allem auf höhere Drücke zu. Bei Drücken von 1000 und 500 bar hingegen zeigt sich eine gute, leicht zu niedrige Abschätzung der Löslichkeiten in der residualen Schmelze.

Vergleich der Methoden EMS und μ Raman

Die an teilkristallinen bestimmten Wassergehalte zeigen für beide Methoden weitgehende Übereinstimmung (s. Abb. 5.4). Lediglich bei 2500 bar zeigt sich für die μ Raman-Methode ein gegenüber der EMS-Methode stark erhöhter Wassergehalt von etwa 9 Gew.-%. Dieser sehr hohe Wassergehalt wurde bei diesem Druck nur für die Temperatur von 850 °C ermittelt. Bei 900 °C und 2500 bar wurde mittels μ Raman ein Wassergehalt von $\sim 6,8$ Gew.-% bestimmt. Mit der relativ gering ausfallenden Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit (s. Abb. 5.3) ergibt sich auch hier eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der EMS-Methode bei 850 °C. Die Verwendung einer Kalibration an Gläsern mit rhyolithischer Zusammensetzung könnte dazu führen, dass bei wenig fortgeschrittener Differentiation der residualen Schmelze Wassergehalte überschätzt würden (s. Abb. 3.6). Aufgrund der zuvor erwähnten, niedrigeren Wassergehalte bei 900 °C kann dies im vorliegenden Fall jedoch ausgeschlossen werden.

Das μ Raman-Ergebnis des erhöhten Wassergehalts von 9 Gew.-% wird folglich als fehlerhafte Messung betrachtet. Eine wiederholte Messung könnte Einsichten in die zugrunde liegenden Ursachen bieten.

Die quantitativen Fehler der Messungen fallen für die μ Raman-Methode systematisch geringer als bei der EMS-Methode aus. In beiden Fällen handelt es sich um die doppelten Standardabweichungen wiederholter Messungen. Die Fehler spiegeln also die bei einem bestimmten Wassergehalt zu erwartende Varianz wider.

Weitere Unterschiede gibt es über die quantitative Betrachtung hinaus:

Die μ Raman-Methode erlaubt theoretisch eine höhere räumliche Auflösung als die EMS-Methode.

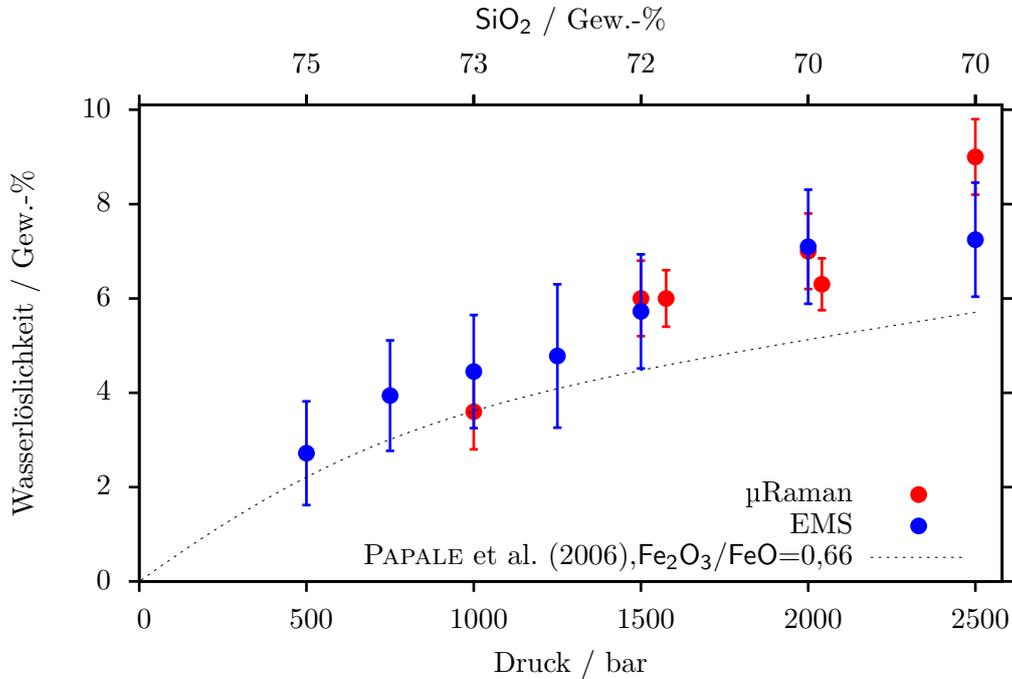


Abbildung 5.4.: Wasserlöslichkeiten für die residuale, rhyolithische Restschmelze in Gleichgewichtsexperimenten bei 850 °C mit dazitischer Gesamtzusammensetzung. (Ergebnisse der μ Raman-Methode wurden teilweise zur Besserung Lesbarkeit entlang der Druck-Achse verschoben.)

In der praktischen Anwendung war es dennoch schwierig bei hoher Kristallinität ein kristallfreies Volumen zu messen. Da die Kalibration voraussetzt, dass es sich bei dem gesamten analysierten Volumen um Glas handelt, würde eine solche Messung das Ergebnis verfälschen. Das gleiche gilt für die EMS-Methode, ein Vorteil der μ Raman-Methode stellt hierbei dar, dass die Anwesenheit von Kristallen im analysierten Volumen häufig durch eindeutige Signale im Spektrum erkannt werden kann. Bei der EMS-Methode kann dies weniger offensichtlich ausfallen, wenn das analysierte Glas und die fälschlicherweise enthaltenen Kristalle eine ähnliche Zusammensetzung haben.

Ein großer Vorteil der EMS-Methode für die vorliegende Studie war, dass diese neben den Wassergehalten ebenfalls die chemische Zusammensetzung des Glases bestimmt. Insbesondere deshalb wurde dieser Methode der Vorzug gegeben.

Zu Bedenken ist für diesen Anwendungsfall, dass Wasser mit der EMS-Methode nicht direkt gemessen wird, sondern auf der Annahme beruht, dass die zwischen den gemessenen Oxiden und 100 % auftretende Differenz allein von Wasser gebildet wird. Nicht nur muss diese Annahme gerechtfertigt sein, d.h. es treten keine weiteren, nicht gemessenen Oxide auf, sondern das Ergebnis wird auch von möglicherweise variablen und unbekanntem Oxidationszuständen der gemessenen Elemente, sowie in geringerem Maße von der Spezifikation des Wasser im Glas (H_2O vs OH) verfälscht. Im letztgenannten Fall beträgt der Fehler maximal $\sim 6\%$, was sich aus der Relation der entsprechenden molaren Massen ergibt.

5.2. Schmelzentwicklung während der Dekompression

5.2.1. Entgasung

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass im untersuchten, dazitischen System, bei Dekompressionsraten, die den natürlichen Bedingungen von dombildenden bis hin zu explosiven Eruptionen entsprechen, Entmischung von signifikanten Mengen Wasser aus der Schmelze stattfindet.

Von MARTEL & SCHMIDT (2003) wurde für rhyolithische Schmelzen gezeigt, dass bei sehr hohen Dekompressionsraten $> 60 \text{ kbar h}^{-1}$ eine starke Übersättigung von Wasser im entsprechenden System auftreten kann. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.3 zeigen, kann die vorliegende Studie für die beobachteten Dekompressionsraten keine eindeutige, signifikante Übersättigung verlässlich feststellen. Für Dekompressionsraten von 450 bar/h und 150 bar/h treten leicht erhöhte Wassergehalte und somit möglicherweise eine Übersättigung auf. Diese leicht erhöhten Wassergehalte liegen allerdings noch innerhalb der Variabilität der Wassergehalte wiederholter Messungen an einzelnen Proben mit geringerer Dekompressionsrate, lassen sich also innerhalb der Messgenauigkeit bzw. der Reproduzierbarkeit nicht eindeutig trennen.

Darüber hinaus erschwert der höhere Kristallgehalt bei geringen Enddrücken die Analyse mittels EMS. Insbesondere die notwendige stärkere Fokussierung des Elektronenstrahls kann zu stärker fehlerbehafteten Analyseergebnissen führen.

Bei geringen Enddrücken liegen gegenüber dem Modell von PAPAIE et al. (2006) leicht erhöhte Wassergehalte vor. Dies trifft allerdings auch bereits für weite Druckbereiche der Gleichgewichtsexperimente zu (s. Abb. 5.4).

Die Dekompressionsraten mit potentieller Übersättigung fallen mit 150 bar/h und 450 bar/h deutlich geringer aus, als die von MARTEL & SCHMIDT (2003) genannte untere Grenze für das Auftreten der Übersättigung von $> 60 \text{ kbar/h}$. Möglicherweise setzt in dem hier untersuchten, dazitischen System also bereits bei geringeren Dekompressionsraten eine Übersättigung von Wasser während des Magmenaufstiegs ein. Eine Fortführung der Studie mit noch höheren Dekompressionsraten und einer verbesserten Analytik hätte das Potential, das Einsetzen der Übersättigung verlässlicher zu belegen.

Bei Dekompressionsraten unter 150 bar/h erfolgt die Entgasung hingegen kontinuierlich und nahe am Gleichgewichtszustand. Dies ist innerhalb dieser Dekompressionsraten konsistent mit anderen Dekompressionsstudien (s. Kapitel 1.2.2 und 1.2.3).

5.2.2. Zusammensetzung

Zur Untersuchung der Entwicklung der residualen Schmelze in teilkristallisierten Dekompressionsexperimenten ist insbesondere interessant, wie vollständig und wie schnell sich die residuale Schmelze an die Gleichgewichtsbedingungen des jeweiligen Enddrucks anpasst. Im Folgenden wird die Zusammensetzung der Restschmelze aus Dekompressionsexperimenten darauf hin diskutiert.

Der in dieser Studie eingeführte Reequilibrationsindex (REI, s. Kap. 4.3.2) gibt wieder, wie vollständig sich die residuale Schmelze an den für den jeweiligen Druck gültigen Gleichgewichtszustand angepasst hat. Dies erlaubt einen einfachen Vergleich über die unterschiedlichen Dekompressionsraten hinweg.

Im Wesentlichen erreichten die langsamer dekomprimierten Proben eine höhere Vollständigkeit des Angleichs an das Gleichgewicht bei 500 bar. Das Gleichgewicht wird jedoch in keinem der Experimente vollständig erreicht. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der Plagioklaskristallisation und der Amphibolzersetzung: Die kristallisierenden Plagioklase weichen von den Zusammensetzungen der Plagioklase im Gleichgewicht ab. Insbesondere sind die Plagioklase aus Dekompressionsexperimenten Ca-reicher. Die Amphibole wiederum, welche aufgrund der initialen Equilibrierung bei 2 kbar auch in den Dekompressionsexperimenten enthalten sind, zeigen keinerlei nachweisbare Reaktion mit der umgebenden Schmelze. Da Amphibol bei Drücken unter $\sim 1250 \text{ bar}$ keine stabile Phase darstellt, müsste für das vollständige Erreichen des Gleichgewichts eine Zersetzung der Amphibole einsetzen. Aufgrund dieser Umstände wird selbst in den am langsamsten dekomprimierten Proben die Gleichgewichtszusammensetzung der residualen Glases nicht vollständig erreicht.

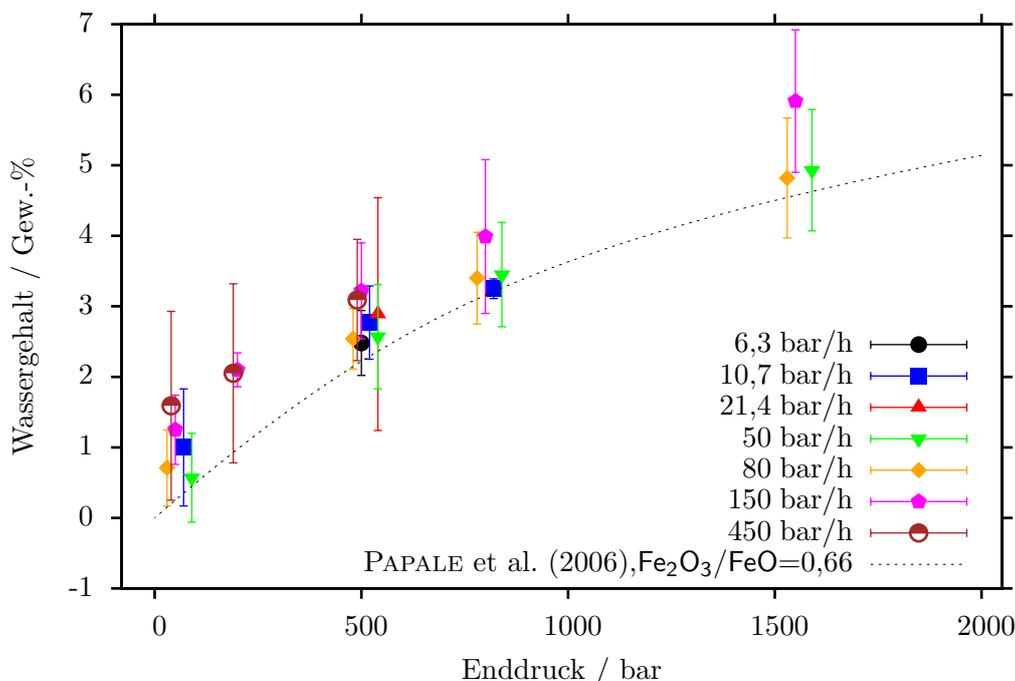


Abbildung 5.5.: Wassergehalte im residualen Glas von Dekompressionsexperimenten bei 850 °C. Bestimmt mittels EMS. Um die Lesbarkeit zu verbessern wurden die Datenpunkte für bestimmte Dekompressionsraten entlang der Druckachse um bis zu 40 bar versetzt.

Wie weit die für das Erreichen des Gleichgewichts nötigen Reaktionen fortschreiten können wird von der Reaktionsgeschwindigkeit, sowie von der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Zeit bestimmt. Die Dauer der Experimente für einen gegebenen Enddruck ist proportional zum Kehrwert der Dekompressionsrate, für Experimente mit Dekompressionsraten unter 80 bar/h steigt die Dekompressionsdauer somit rapide an (s. Abb. 5.6). Dementsprechend tragen diese längeren Zeiten zu einem weitergehenden Erreichen der Gleichgewichtszustände bei.

Um die Geschwindigkeit der stattfindenden Reaktionen über die unterschiedlichen Dekompressionsraten zu vergleichen, wurde die Reequilibrationsgeschwindigkeit RES eingeführt (s. Kap. 4.3.2). Es handelt sich um eine Normierung des REI auf die jeweilige Dekompressionsdauer. Die RES nimmt mit zunehmender Dekompressionsrate zu, schneller dekomprimierte Proben nähern sich also rascher dem jeweiligen Gleichgewichtszustand an. Darüber hinaus fällt auf, dass die Variabilität der RES zwischen den unterschiedlichen Oxiden zu höheren Dekompressionsraten zunimmt. Dies erklärt sich teilweise aus der Definition des zugrunde liegenden REI: Da sich die Konzentrationen stets in Richtung der Gleichgewichtskonzentrationen entwickeln, ist der REI stets > 0 . Somit ist die RES ebenfalls nach unten begrenzt.

Die höheren RES bei hohen Dekompressionsraten kompensieren jedoch nicht die sehr viel kürzeren Zeiten, die zur Reaktion zur Verfügung stehen, so dass die Angleichung an den neuen Gleichgewichtszustand bei schnell dekomprimierten Proben weniger vollständig ausfällt.

Neben den hier vorgestellten Anwendungen von REI und RES für eine einzelne Gesamtzusammensetzung, wäre ein Vergleich der Entwicklung von Dekompressionsexperimenten mit anderen Gesamtzusammensetzungen möglich, wenn für diese bei den jeweiligen Enddrücken ebenfalls die Gleichgewichtsbedingungen bestimmt würden. Dies würde erlauben, die Gesamtheit der Effekte welche zur Anpassung an neue Gleichgewichtszustände beitragen (Entgasung, Kristallisation) zwischen unterschiedlichen Gesamtzusammensetzungen als normalisierte Werte zu vergleichen.

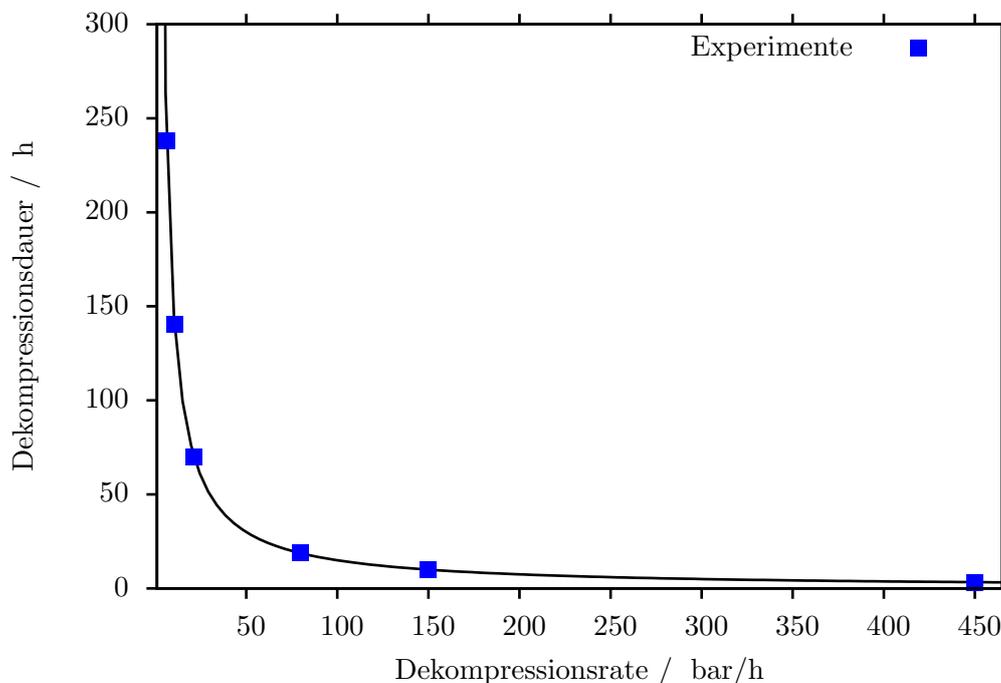


Abbildung 5.6.: Dauer der Dekompression von 2000 bar auf 500 bar in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate. In dieser Studie wurden Dekompressionsraten von 6,3 bis 450 bar/h angewandt.

5.3. Plagioklaskristallisation während der Dekompression

5.3.1. Kristallgrößenverteilung (CSD)

Die Kristallisation von Plagioklas stellt den wichtigsten Kristallisationsprozess während der Experimente dar. Die Kristallgrößenverteilungen zeigen, dass die Kristallisation in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate entweder von Keimbildung (langsame Dekompression) oder Wachstum (schnelle Dekompression) dominiert wird.

Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Dekompression wurde von BRUGGER & HAMMER (2010a) gezeigt und ein analoger Zusammenhang mit der Abkühlrate basaltischer Magmen findet sich bei CASHMAN (1993).

Die unterschiedlichen Kristallisationsregimes von Plagioklasen wurden von HAMMER & RUTHERFORD (2002) untersucht und die Abhängigkeit vom Grad der Unterkühlung bestimmt.

Wie aus Abbildung 5.7 ersichtlich, tritt eine starke Keimbildung bei hoher Unterkühlung und ein starkes Wachstum bei weniger starker Unterkühlung auf. Folglich müsste bei langsamer Dekompression eine starke Unterkühlung und bei schneller Dekompression eine geringe Unterkühlung auftreten, um die beobachteten CSDs erklären zu können.

Die Dynamik der Kristallisation wird von der Entgasung des enthaltenen Wassers bestimmt. Der Grad der Unterkühlung ergibt sich aus der Geschwindigkeit der Entgasung und der Kinetik der Kristallisation, welche dem sich stets ändernden Gleichgewichtszustand während der Dekompression entgegen strebt.

Da die Entgasung von Wasser im untersuchten Bereich der Dekompressionsraten stets nah am Gleichgewicht erfolgt (s. Kap. 5.2.1), tritt bei schneller Dekompression eine höhere Entgasungsrate auf: Eine Druckdifferenz wird schneller durchschritten und die Wassergehalte sind ähnlich wie bei langsamerer Dekompression.

Dies scheint im Gegensatz zu den Beobachtungen zu stehen. Die schnellere Entgasung von Wasser würde bei gleicher Kristallisationskinetik zu einer erhöhten Unterkühlung und somit zu einer verstärkten Keimbildung führen.

Dieser scheinbare Widerspruch legt nahe, dass eine zeitabhängige Dynamik der Reaktionskinetik

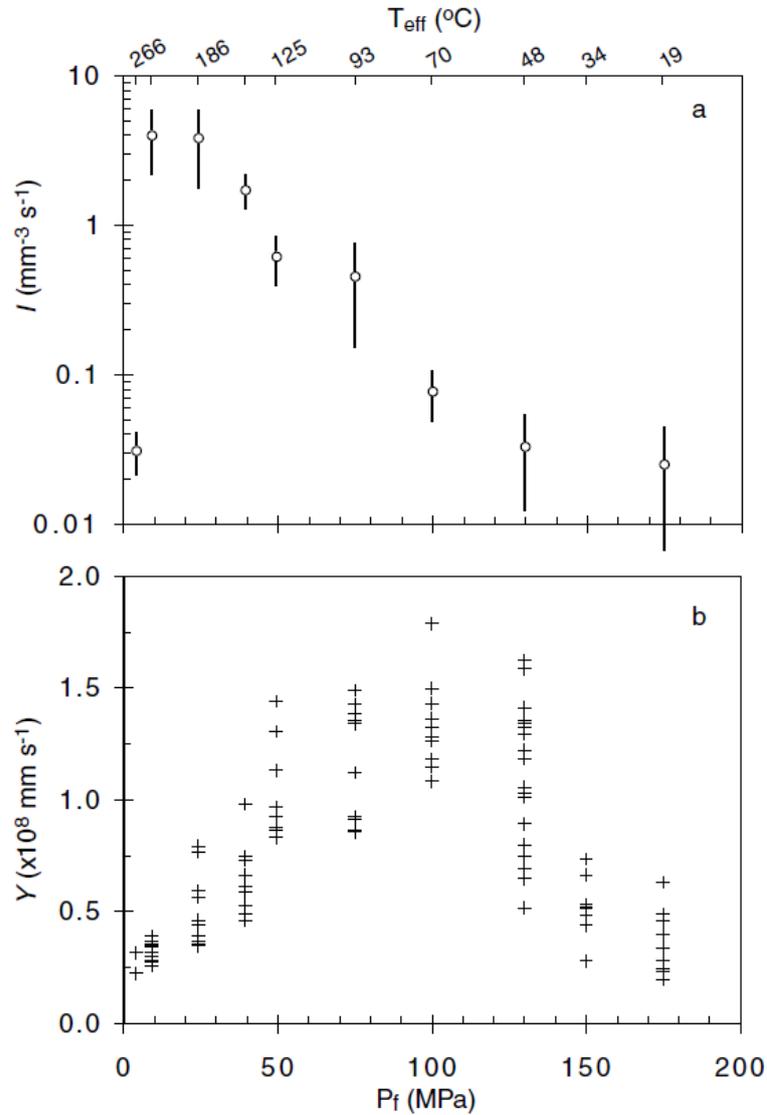


Abbildung 5.7.: Keimbildungs- (I) und Wachstumsraten (Y) von Plagioklas in Abhängigkeit von der effektiven Unterkühlung (T_{eff}), aus HAMMER & RUTHERFORD (2002). Es handelt sich um Ergebnisse aus SSD-Experimenten (vgl. Kap. 2.2.4): Die effektive Unterkühlung kommt zustande, weil die wassergesättigten Proben von Gleichgewichtsbedingungen auf unterschiedliche Drücke P_f isotherm dekomprimiert wurden. Durch die Entgasung von Wasser steigen die Plagioklas Liquidustemperaturen an und die Differenz zur Temperatur des Systems ergibt die effektive Unterkühlung T_{eff} .

vorliegt. Dies deutet sich in den ermittelten CSDs an. Während die schnell dekomprimierten Proben stets flache CSDs aufweisen, sind die CSDs langsam dekomprimierter Proben zunächst steil und werden zu niedrigeren Drücken flacher (s. Abb. 5.8). Während der langsamen Dekompression ändert sich also das Kristallisationsregime von keimbildungs- zu wachstumsdominiert. Möglicherweise gibt es eine kritische, minimale Populationsdichte, ab der Kristallwachstum statt Keimbildung der energetisch günstigere Prozess zur Transformation des Systems in Richtung Gleichgewicht darstellt. Wenn diese Populationsdichte erreicht wird, ändert sich das Kristallisationsregime von Keimbildung zu Wachstum.

Bei schneller Dekompression muss davon ausgegangen werden, dass nach dem initialen Dekompressionsschritt und der anschließenden Equilibationsphase eine größere Unterkühlung vorherrscht als bei langsamerer Dekompression. Würde bei langsamer als auch schneller Dekompression die gleiche Annäherung an den neuen Gleichgewichtszustand erfolgen, so würden keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der Dekompressionsrate auftreten.

Diese größere Unterkühlung wird durch folgende Dekompressionsschritte potentiell noch größer gegenüber den langsam dekomprimierten Proben. Folglich träte hier in der Tat eine größere Unterkühlung und somit eine keimbildungsdominierte Kristallisation auf.

Eine stärkere Keimbildung während der schnellen Dekompression würde dazu führen, dass die kritische Populationsdichte, welche den Übergang zu wachstumsdominierter Kristallisation markiert schneller erreicht würde.

Dies könnte erklären, warum die schnell dekomprimierten Proben bereits bei 1550 bar eine flache CSD aufweisen, die langsam dekomprimierten Proben eine solche aber erst später, das heißt bei niedrigeren Enddrücken erreichen (s. Abb. 5.8). Für eine verlässliche Aussage über die Gültigkeit dieser These, wären weitere CSDs im frühen Stadium der schnellen Dekompression zwischen 1550 bar und 2000 bar nötig, um zu prüfen, ob hier tatsächlich hohe Populationsdichten bei kleinen Kristallgrößen und somit eine keimbildungsdominierte Kristallisation auftreten.

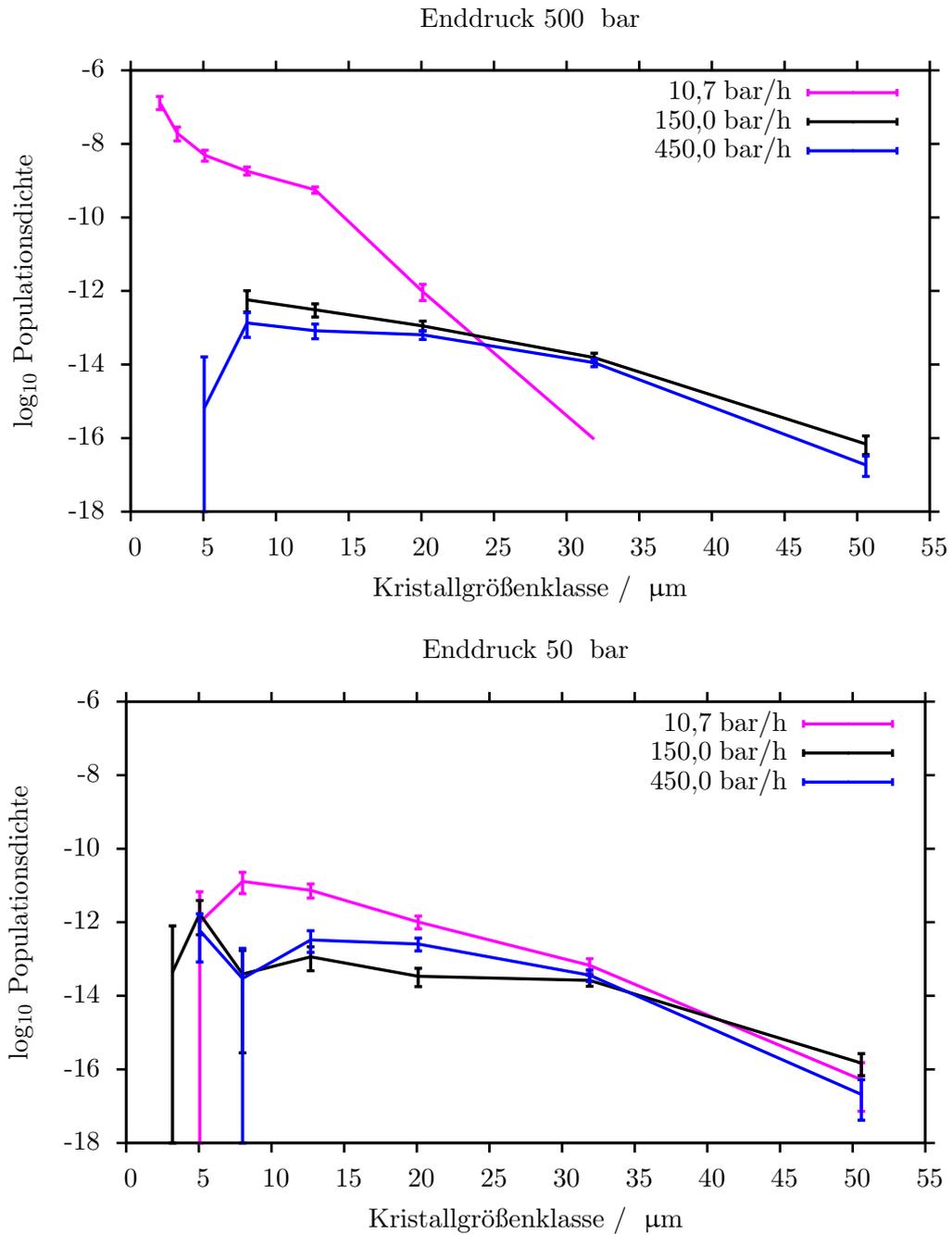


Abbildung 5.8.: CSD-Entwicklung bei langsam dekomprimierten Proben: Im Gegensatz zu schnell dekomprimierten Proben, liegen bei 500 bar hohe Populationsdichten bei kleinen Kristallen vor. Bei 50 bar tritt dieser Unterschied nicht mehr auf.

5.3.2. Zusammensetzung

In den Gleichgewichtsexperimenten zeigt sich tendenziell ein Anstieg des K_2O -Gehaltes der kristallisierenden Feldspäte zu niedrigen Drücken. Dies ist schlüssig mit den hohen K_2O -Gehalten der Gesamtzusammensetzung. Im natürlichen System tritt als K-reiche Phase Sanidin auf (CLAVERO et al., 2004), welche in den Experimenten nicht reproduziert werden konnte. Allerdings sind die Sanidin-Anteile in den natürlichen Proben gering, so dass kein starker Einfluss auf das Phasengleichgewicht und die Zusammensetzungen in Bezug auf die experimentellen Ergebnisse zu erwarten wäre.

Annäherung an Gleichgewichtszusammensetzungen während der Dekompression

Bei Dekompressionsexperimenten tritt kein Anstieg der K_2O -Gehalte auf. Lediglich für eine Dekompressionsrate von 150 bar/h lässt sich ein leichter Anstieg erkennen (s. Abb. 4.15).

Der Großteil der Plagioklase ist reicher in der An-Komponente, als die Gleichgewichtsexperimente bei 2 kbar, welches den Ausgangsdruck aller Dekompressionsexperimente darstellt. Die starke Abnahme des An-Gehalts und die sprunghafte Zunahme des Or-Gehalts, welche sich in den Gleichgewichtsexperimenten von 1 kbar auf 500 bar zeigt, tritt in keiner Weise in den Dekompressionsexperimenten auf.

Dies resultiert in einer raschen Annäherung der CaO-Gehalte im residualen Glas gegenüber der nur unvollständigen Annäherung bei Na_2O und K_2O im residualen Glas (s. Abb. 4.8 und 4.9). Aufgrund der höheren An-Gehalte in den Plagioklasen der Dekompressionsexperimente haben die residualen Gläser in Experimenten bei Dekompressionsraten $\leq 21,4$ bar/h niedrigere Ca-Gehalte als die entsprechenden Gleichgewichtsexperimente (s. Abb. 4.8), die Ca-Gehalte "schießen" also über den Gleichgewichtszustand hinaus. Die Dekompression fördert also die Kristallisation An-reicherer Plagioklase gegenüber den jeweiligen Gleichgewichtszusammensetzungen. Dies stimmt mit den Beobachtungen von BRUGGER & HAMMER (2010b) überein.

Für die Interpretation der Kristallisationsprozesse in aufsteigenden, natürlichen Magmen ist es in Bezug auf die Plagioklaszusammensetzungen folglich entscheidend, nicht von der Kristallisation mit Zusammensetzungen nahe des jeweiligen Gleichgewichts auszugehen. Stattdessen sollten die Zusammensetzungen aus entsprechenden Dekompressionsexperimenten als Referenz herangezogen werden.

Bedeutung der Ergebnisse aus Einzelschritt-Dekompressionen

Im Vergleich der Mehrschrittschritt- (MSD) mit den Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten (SSD) fällt auf, dass die Plagioklase aus MSD-Experimenten An-reicher ausfallen. Die Plagioklase aus SSD-Experimenten hingegen überlappen weitgehend mit den Ergebnissen aus den Gleichgewichtsexperimenten bei Drücken von mindestens 1 kbar. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von HAMMER & RUTHERFORD (2002). Auch dort wurden für die Einzelschrittdekompressionen niedrigere An-Gehalte gefunden.

Bei HAMMER & RUTHERFORD (2002) wurde dies auf erhöhte Plagioklas-Volumenanteile in den SSD-Experimenten zurück geführt. Im Rahmen der vorliegenden Studie fallen die Volumenanteile von Plagioklas bei den SSD-Experimenten ebenfalls tendenziell höher aus (s. Tab. 5.1 und 5.2). Dies wird auch ersichtlich aus den in der Regel höheren Populationsdichten über alle Kristallgrößenklassen in den SSD-Experimenten gegenüber den MSD-Experimenten (s. Abb. 5.9). Allerdings sind diese erhöhten Plagioklasgehalte zwischen den unterschiedlichen Probenserien nicht ganz konsistent. So haben die Plagioklase für eine Dekompressionsrate von 21,4 bar/h mit 23,8% einen vergleichbaren Plagioklas-Volumenanteil wie die Einzelschritt-Dekompressionsexperimente. Dennoch sind in diesen Proben die An-Gehalte der Plagioklase erhöht gegenüber den Gleichgewichtsexperimenten.

Neben dem reinen Ausmaß der Kristallisation, also den Volumenanteilen von Plagioklas, beeinflussen also auch die Bedingungen unter denen die Kristallisation stattfindet die Zusammensetzung der Plagioklase. Selbst beim Erreichen von Volumenanteilen, die mit den Gleichgewichtsexperimenten vergleichbar sind, treten nicht zwangsläufig auch Gleichgewichtszusammensetzungen auf.

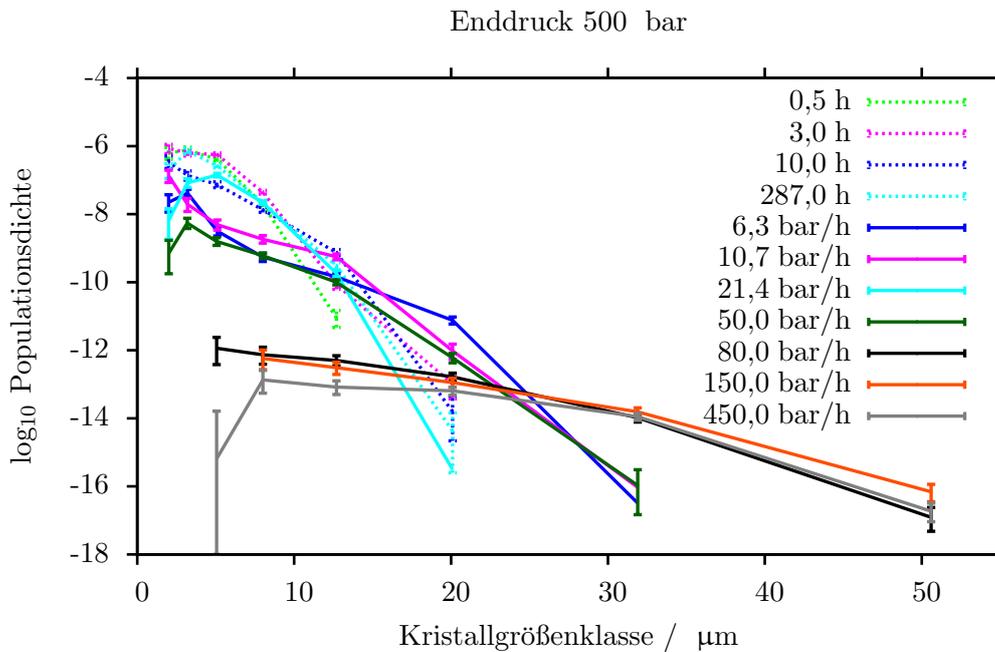


Abbildung 5.9.: Vergleich von Plagioklas-CSDs aus Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten (SSD) auf 500 bar mit unterschiedlich langen Verweildauern beim Enddruck und Mehrschrittdekompressionsexperimenten (MSD) mit dem gleichen Enddruck und unterschiedlichen Dekompressionsraten. Die Populationsdichte wurde in μm^{-1} berechnet.

Tabelle 5.1.: Plagioklas Volumenanteile in Einzelschritt-Dekompressionsexperimenten auf 500 bar.

Verweildauer / h	Anteil / Vol.-%
0,5	20,54
3	27,56
10	23,33
287	27,48

Tabelle 5.2.: Plagioklas Volumenanteile in Mehrschrittdekompressionsexperimenten mit einem Enddruck von 500 bar.

Dekompressionsrate / bar/h	Anteil / Vol.-%
6,3	21,36
10,7	19,77
21,4	23,8
150	19,03
450	16,09

5.4. Unterkühlung bei schnellem Aufstieg

In vielen Fällen werden schnelle Aufstiegsraten mit explosiven Eruptionen assoziiert. Dabei werden häufig vulkanische Produkte gefördert, die hohe Volumenanteile Glas aufweisen. Um Restschmelze zu Glas abzuschrecken müssen zwangsläufig hohe Abkühlungsraten bis unter die Glasübergangstemperatur auftreten.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen jedoch, dass die CSDs von schnell dekomprimierten, also schnell aufgestiegenen Magmen, während der Eruption eher von Kristallwachstum bei geringer Unterkühlung

als von Keimbildung beeinflusst werden. Die für die Glasbildung nötige rasche Abkühlung muss also strikt von der aus der Entgasung resultierenden Unterkühlung unterschieden werden.

Die Ergebnisse legen nahe, dass bei einer explosiven Eruption mit glashaltigen Eruptionsprodukten, zunächst im Schlot geringe Unterkühlung auftritt. In den heißen Eruptionsprodukten muss von einer schnellen Wasserdiffusion ausgegangen werden. Nach der Eruption müssen die Eruptionsprodukte also schnell abkühlen, um zu Glas zu erstarren. Erleichtert wird dies durch die Oberflächenvergrößerung bei der Fragmentierung während der Explosionen.

Allerdings wurde in dieser Studie nur der isotherme Aufstieg betrachtet. Zieht man eine signifikante Temperaturänderung des Magmas während des Aufstiegs in Betracht, so beeinflusst diese sowohl die Glasbildung also auch die Kristallisationsprozesse während des Aufstiegs.

5.5. Amphibolbarometer und -zersetzung während der Dekompression

Hornblende Barometer

Da die Synthesebedingungen der Amphibole wohl bekannt sind, eignen sich diese hervorragend, um die oftmals angewandten Barometer von SCHMIDT (1992), JOHNSON & RUTHERFORD (1989) und RIDOLFI et al. (2010), welche auf dem Al-Gehalt in Hornblenden beruhen, zu validieren.

Wie bereits im Kapitel Ergebnisse beschrieben, unterschätzen die genannten Modelle die Al^{tot} -Gehalte in Amphibolen aus Gleichgewichtsexperimenten mit der gewählten Gesamtzusammensetzung (s. Abb. 5.10).

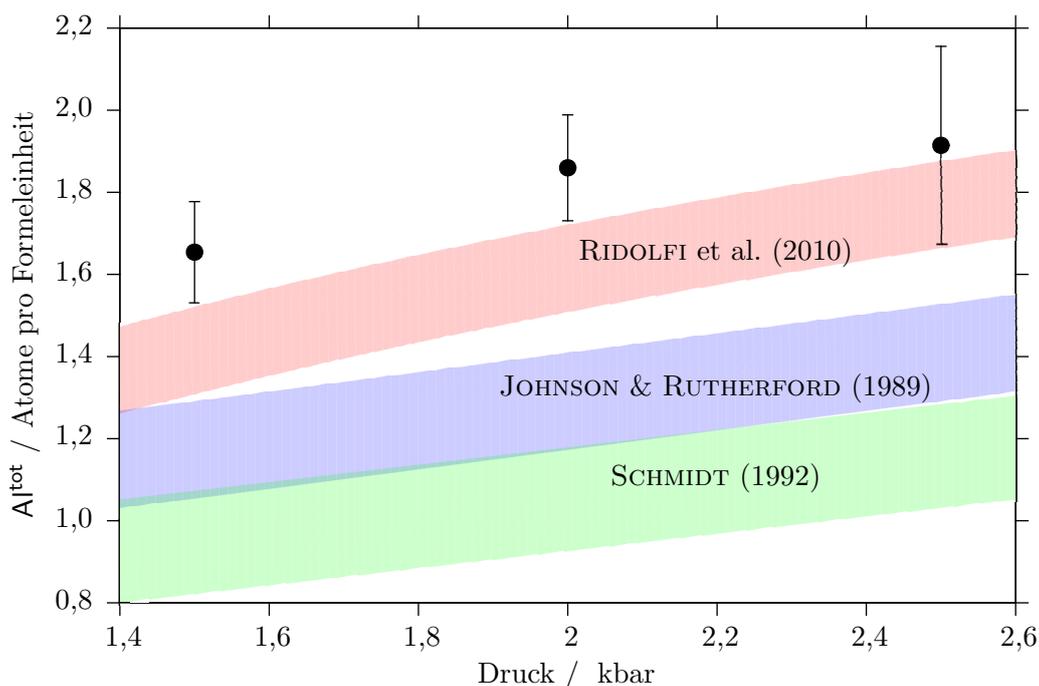


Abbildung 5.10.: Al^{tot} in Amphibolen aus Gleichgewichtsexperimenten bei unterschiedlichen Drücken im Vergleich mit den Modellen nach JOHNSON & RUTHERFORD (1989), SCHMIDT (1992) und RIDOLFI et al. (2010).

Die Modelle von JOHNSON & RUTHERFORD (1989) und SCHMIDT (1992) wären nicht sinnvoll anwendbar, um die Drücke dieser Experimente zu bestimmen. Der wahre Druck würde bei 2 kbar um etwa 4 kbar nach SCHMIDT (1992) und um etwa 2,5 kbar nach JOHNSON & RUTHERFORD (1989) überschätzt (s. Abb. 5.11). Beide Modelle werden somit als unbrauchbar für das untersuchte System erachtet.

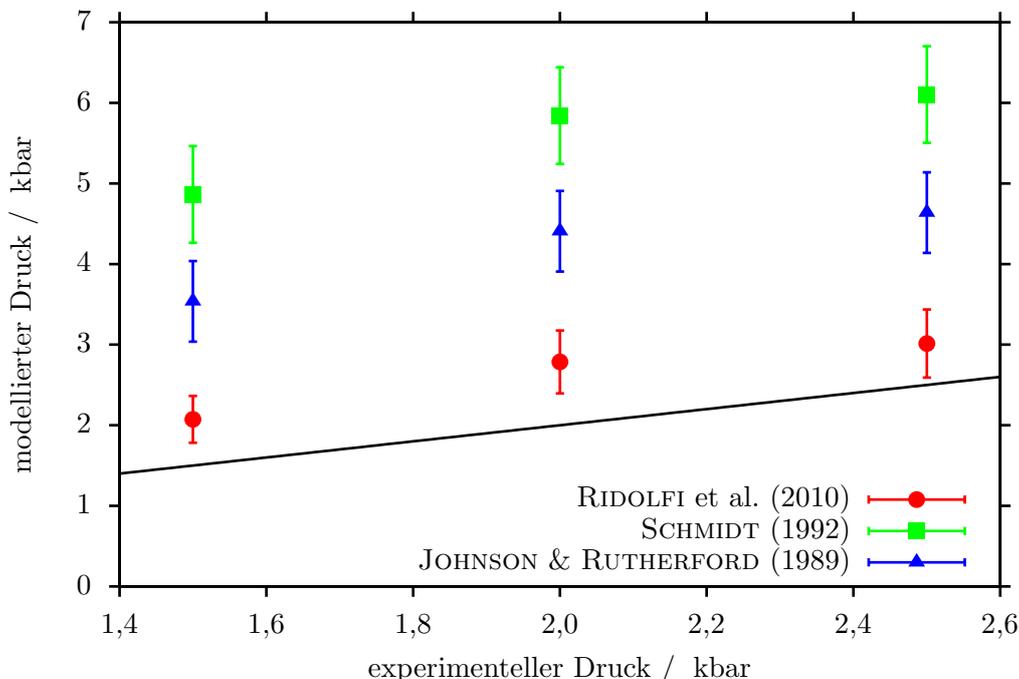


Abbildung 5.11.: Vergleich von experimentellen und anhand von Al^{tot} in Amphibolen vorhergesagten Drücken nach unterschiedlichen Modellen. Die schwarze Linie gibt die Identität zwischen experimentellen und vorhergesagten Drücken, also den Idealfall wieder. Für die Modellierung wurden Al^{tot} -Gehalte von Gleichgewichtsexperimenten verwendet (s. Abb. 5.10).

Im von JOHNSON & RUTHERFORD (1989) für die Kalibration verwendeten, granitischen System traten Quarz und Sanidin als stabile Phasen auf. Darüber hinaus wurden die Experimente bei Temperaturen $< 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nur bei Drücken ab 2 kbar durchgeführt. Einzelne diese Abweichungen oder deren Summe mögen die starke Überschätzung des Drucks für das hier untersuchte, dazitische System erklären.

Ähnliches gilt für das Modell von SCHMIDT (1992): Hier traten Quarz und Orthoklas auf, es handelte sich um eine tonalitische Zusammensetzung und Drücke von über 2,5 kbar sowie Temperaturen $< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden in den Experimenten verwendet.

Diese beiden Modelle sind folglich nicht anwendbar, da das untersuchte System zu stark von den für die Modellierung verwendeten Bedingungen abweicht. Bei einer Anwendung dieser Modelle auf andere magmatische Systeme ist die Validierung der Anwendbarkeit also unbedingt erforderlich.

Das Modell von RIDOLFI et al. (2010) hingegen liefert eine deutliche bessere Vorhersage der Drücke. Die Abweichung fällt bei 2 kbar am stärksten aus und beträgt dort etwa 780 bar. Es handelt sich also selbst bei diesem Modell noch um eine signifikante, starke Abweichung von etwa 39%.

Aufgrund des sich vermindernenden Druckes, hätte erwartet werden können, dass die Amphibole durch Diffusion Al verlieren, um sich an einen neuen Gleichgewichtszustand anzunähern. Die Gleichgewichtsexperimente zeigen, dass zwischen 2 kbar und 1,55 kbar der Al^{tot} -Gleichgewichtsgehalt der Amphibole signifikant abnimmt (s. Abb. 5.10). In Dekompressionsexperimenten konnte jedoch keine signifikante Anpassung der Al^{tot} -Gehalte an den sich vermindernenden Druck gefunden werden (s. Abb. 5.12).

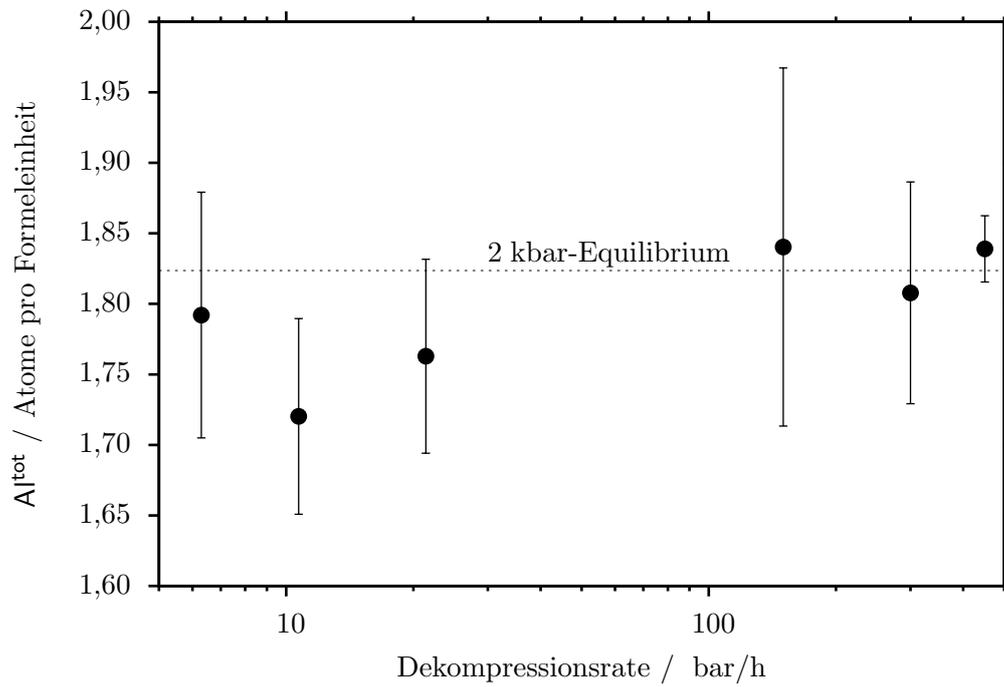


Abbildung 5.12.: Al^{tot} in Amphibolen aus Dekompressionsexperimenten bei 850 °C mit unterschiedlichen Dekompressionsraten bei einem Enddruck von 500 bar. Als gestrichelte Linie ist der Al^{tot} -Gehalt unter Gleichgewichtsbedingungen bei 2 kbar dargestellt.

Zerfallsreaktionen von Amphibol bei niedrigen Drücken

Unterhalb von 1550 bar kann nicht mehr von einem Gleichgewichtszustand des Al^{tot} -Gehaltes gesprochen werden, da hier das Stabilitätsfeld von Amphibol verlassen wird (s. Abb. 4.1). Wie von RUTHERFORD & HILL (1993), RUTHERFORD & DEVINE (2003) und MCCANTA et al. (2007) gezeigt wurde, könnte anhand sich ausbildender Reaktionsränder ggfs. Aufstiegsraten von Magmen rekonstruiert werden. Diese Reaktionsränder werden als Zerfallsreaktionen des Amphibols nach Verlassen des Stabilitätsfeldes angesehen.

Reaktionsränder konnten unter den in dieser Studie gewählten Bedingungen nicht hervorgebracht werden. In keinem der Dekompressionsexperimente gab es Anzeichen für solche Zerfallsreaktionen. Ein Vergleich der Zusammensetzung von Kernen und Rändern der Amphibole liefert ebenfalls keine starken Indikatoren für eine ausgeprägte Reaktion mit der umgebenden Schmelze. Wie aus Abb. 5.13 ersichtlich wird, zeigen sich lediglich bei FeO , MgO und TiO_2 signifikante Unterschiede zwischen Kernen und Rändern. Diese lassen allerdings keine kontinuierliche und systematische Änderung von hohen zu niedrigen Drücken erkennen, da die Abweichungen bei mittleren Enddrücken von 800 und 500 bar auftreten, aber weder bei höheren, noch bei niedrigeren Drücken beobachtet wurden.

Eine Zerfallsreaktion der Amphibole konnte demnach im Rahmen dieser Studie nicht nachgewiesen werden und scheint folglich nicht stattgefunden zu haben.

5.5. Amphibolbarometer und -zersetzung während der Dekompression

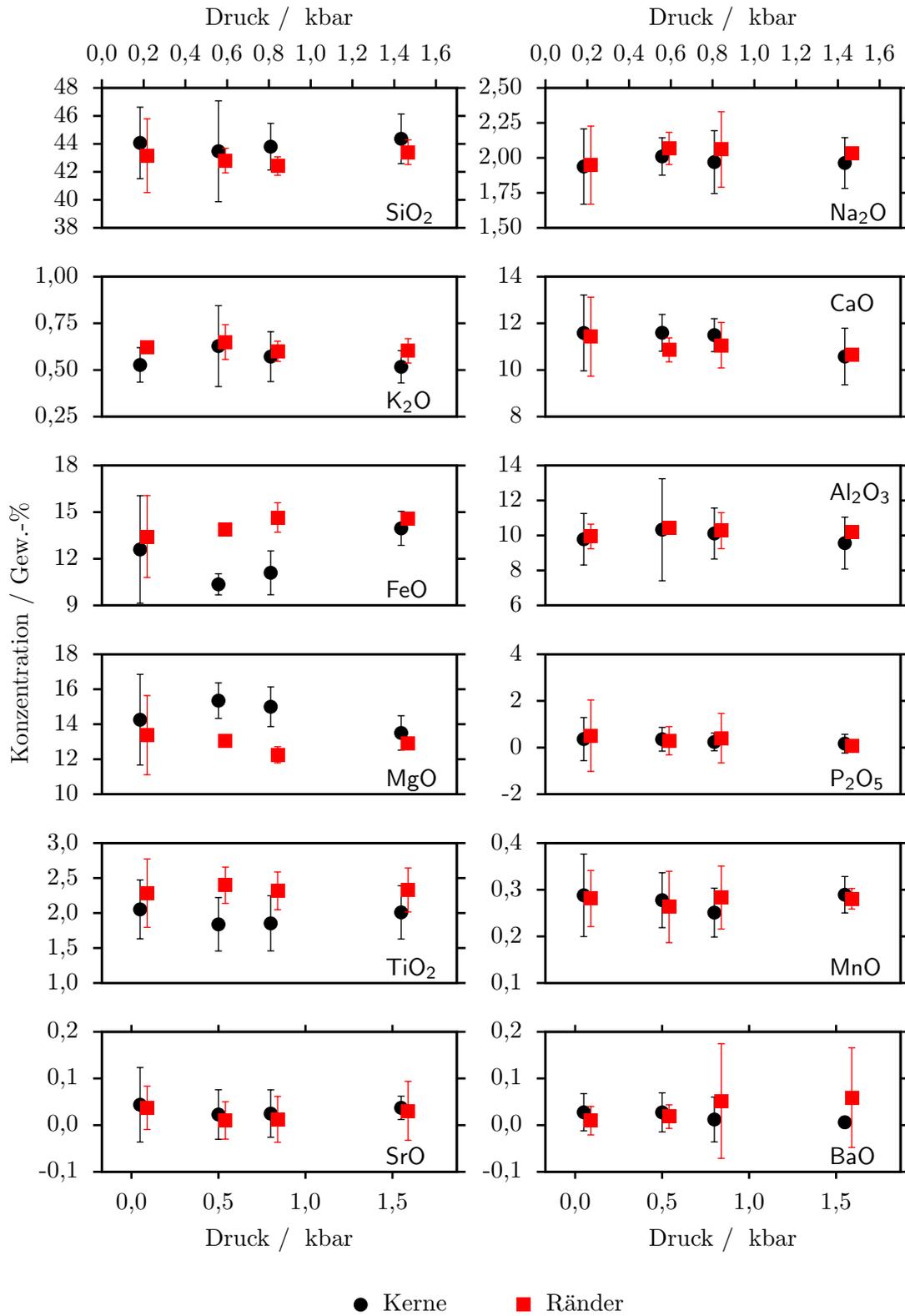


Abbildung 5.13.: Aluminiumgehalte in Amphibolrändern und -kernen in Dekompressionsexperimenten mit 150 bar/h bei unterschiedlichen Enddrücken. Es handelt sich um Mittelwerte und doppelte Standardabweichungen von wiederholten Messungen der Ränder bzw. Kerne eines Kristalls. (Aus Darstellungsgründen wurden die Datenpunkte der Ränder in der Abbildung um +40 bar verschoben.)

5.6. Taapaca Vulkan

5.6.1. Präruptives Ungleichgewicht

Der Phasenbestand der natürlichen Gesteine konnte in Experimenten nicht rekonstruiert werden. Insbesondere fehlt in den ermittelten Phasendiagrammen Sanidin, welcher in den natürlichen Gesteinen als Megakristen vorkommt. Ebenso konnten die Zusammensetzungen von Amphibolen in Taapaca Daziten nicht rekonstruiert werden.

Das Vorhandensein der zwei Amphibol-Populationen (Hastingsite und Hornblenden) in den natürlichen Gesteinen zeigt bereits das vorliegende Ungleichgewicht an, was durch die Untersuchungen zum Phasengleichgewicht gestützt wird.

Aufgrund der uniformen und monotonen petrographischen Eigenschaften der eruptierten Dazite am Vulkan Taapaca, ist davon auszugehen, dass über die vergangenen 1,5 Ma ein magmatischer Prozess bestehen konnte, der Gesteine im stets gleichen Ungleichgewichtszustand zu produzieren vermochte.

Eine nähere Untersuchung dieses präruptiven Ungleichgewichts und der zugrunde liegenden Prozesse ist nicht Teil dieser Arbeit. Allerdings hat die Feststellung dieses Ungleichgewichts Konsequenzen für die Interpretation der Dekompressionsexperimente: Der gewählte experimentelle Ansatz etabliert vor Beginn der Dekompression einen Gleichgewichtszustand der gewählten Zusammensetzung. Da dieser Gleichgewichtszustand im natürlichen System zu Beginn der Eruption nicht vorliegt, muss davon ausgegangen werden, dass auch die sich anschließenden, kinetischen Prozesse von den experimentellen Beobachtungen abweichen können.

Als wichtige, sich unterscheidende, präruptive Größen müssen insbesondere die residuale Glaszusammensetzung, Phasengrenzen als Katalysatoren für heterogene Kristall- und Blasenkeimbildung, sowie im natürlichen System bereits stattfindende Reaktionen, samt resultierender chemischer Inhomogenitäten, wie Diffusionsprofile, in Betracht gezogen werden.

Darüber hinaus kann aus den Gleichgewichtsexperimenten nicht auf die Druck- und Temperaturbedingungen geschlossen werden, unter denen im natürlichen System der Aufstieg während einer Eruption beginnt.

Bei Rückschlüssen von den experimentellen Ergebnissen auf natürliche, kinetische Prozesse muss den genannten Unterschieden in der Interpretation Rechnung getragen werden.

5.6.2. Magmenaufstieg

Der Schwerpunkt dieser Studie lag auf den drei kinetischen Prozessen der Entgasung von Wasser, der Kristallisation und einer eventuellen Zerfallsreaktion von Amphibol während der Dekompression. Im Folgenden werden diese Prozesse in Bezug auf die Rekonstruktion des Magmenaufstiegs am natürlichen System des Vulkans Taapaca diskutiert.

Entgasung von Wasser

Eine eventuelle Übersättigung von Wasser während der Dekompression hätte signifikanten Einfluss nicht nur auf das Eruptionsverhalten im natürlichen System, sondern auch auf kinetische Prozesse, welche zur Bestimmung der Aufstiegsraten dienen könnten haben können. Da die dekompressionsinduzierte Kristallisation vor allem auf den Verlust von Wasser und somit steigende Liquidustemperaturen zurück geht, würde eine unvollständige Entgasung zu verminderter Unterkühlung und verändertem Kristallisationsverhalten führen.

Im untersuchten Bereich der Dekompressionsraten von 6,3 bis 450 bar/h konnte keine signifikante Übersättigung an Wasser während der Dekompression gefunden werden (s. Abb. 5.5).

Wassergehalte welche sich während der Dekompression nahe an der Gleichgewichtskonzentration halten sind konsistent mit den Ergebnissen von GARDNER et al. (1999), IACONO MARZIANO et al. (2007) und MARTEL & SCHMIDT (2003). Wenngleich diese und weitere Studien (s. Kap. 1.2.2 und 1.2.3) an anderen Zusammensetzungen durchgeführt wurden, so wurden dort Übersättigungen nur

für Dekompressionsraten über mindestens 9 kbar/h, also dem 20-fachen der maximalen Dekompressionsrate der vorliegenden Studie, gefunden.

Da die Entgasung stets nah am Gleichgewicht erfolgte, lässt sich für die untersuchten Dekompressionsraten nicht auf ein unterschiedliches Entgasungsverhalten schließen. Dementsprechend, lässt sich von diesen Versuchsergebnissen die natürliche Aufstiegsrate nicht eingrenzen.

Kristallisation von Plagioklas

Im Idealfall würden die CSDs bestimmter Dekompressionsexperimente mit denen der natürlichen Proben übereinstimmen und so eine Eingrenzung der Dekompressionsraten im natürlichen System erlauben.

Da es sich bei der zum Vergleich analysierten Probe um eine Domablagerung handelt, werden die niedrigsten Enddrücke als Referenz angesehen. Wie in Abb. 4.26 ersichtlich wird, ist eine Übereinstimmung zwischen natürlichen und experimentellen CSDs für die niedrigsten Enddrücke von 50 bar nicht vorzufinden. Zwar findet sich eine Übereinstimmung mit den Korngrößenklassen $> 10 \mu\text{m}$, jedoch ist die Populationsdichte bei Korngrößenklassen $< 10 \mu\text{m}$ in den natürlichen Proben viel größer als bei experimentell dekomprimierten Proben mit einem Enddruck von 50 bar.

Für die kleinen Kristallgrößen ähnelt die CSD der Taapaca Probe in der Steigung der CSD des Gleichgewichtsexperiments bei 2 kbar, welches den Ausgangspunkt für alle Dekompressionsexperimente darstellt. Allerdings weicht es von dieser CSD bei großen Korngrößenklassen ab, da diese Klassen im Gleichgewichtsexperiment mit geringerer Populationsdichte bzw. gar nicht auftreten.

Ähnliches gilt für den Vergleich mit CSDs von Dekompressionsexperimenten mit einer Dekompressionsrate $< 50 \text{ bar/h}$ und einem Enddruck von 500 bar.

Da die geschilderten Unterschiede sehr prägnant ausfallen, wird von einer detaillierteren Betrachtung der involvierten CSDs abgesehen.

Im Vergleich der beiden für die CSD-Bestimmung verwendeten Bilder für die natürliche Probe (Abb. 5.14) und die experimentelle Probe mit einer Dekompressionsrate von 10,7 bar/h bis auf einen Enddruck von 50 bar (Abb. 5.15) erscheint die Kristallgrößenverteilung in der experimentellen Probe recht homogen, während die natürliche Probe unterschiedliche Kristallgenerationen aufzuweisen scheint. Diese Generationen treten als große prismatische Kristalle mit geringem Verhältnis Länge zu Breite und als kleine, nadelige Kristalle mit großem Verhältnis von Länge zu Breite auf. Eine solche bimodale Verteilung lässt sich in den Längen der für die CSDs Bestimmung an die Kristalle angepassten Ellipsen (vgl. Kap. refsec:imageanalysis) allerdings nicht offensichtlich erkennen (s. Abb. 5.16). Eine mögliche Ursache sind die geringe Anzahl der Kristalle in der Generation mit größeren Abmessungen. Möglicherweise handelt es sich auch allein um eine Täuschung bei der optischen Wahrnehmung der entsprechenden Bilder.

Geht man von der Existenz zweier Plagioklas-Generationen in den natürlichen Proben aus, so böte dies mögliche Erklärungen für die Abweichungen der CSD von den experimentellen Ergebnisse: Die Kristallisation während der natürlichen Dekompression könnte diskontinuierlich ausfallen oder zusätzlich zur Dekompression ein weiterer Auslöser für eine Kristallisation auftreten. Insbesondere Letztgenanntes scheint plausibel: Die Experimente werden mit Erreichen der Gesamtversuchsdauer abgeschreckt, während die natürlichen Proben nach dem Aufstieg noch eine Abkühlung erfahren haben müssen. Neben einer einfachen, langsamen Abkühlung im Inneren eines Doms käme als Prozess der zu einer relativ starken Unterkühlung und somit zur vermehrten Keimbildung führen könnte ein (partieller) Domkollaps infrage. Mit Zerbrechen des Doms würde eine vergrößerte Oberfläche für eine rasche Abkühlung des Gesteins sorgen. Dies könnte die erneute Keimbildung, welche zur relativ hohen Populationsdichte bei kleinen Kristallgrößenklassen in den natürlichen Proben gegenüber den experimentellen CSDs führt erklären.

Dieses konzeptionelle Modell wäre mit CSDs aus allen Experimenten vereinbar, da diese bei größeren Korngrößen und niedrigen Enddrücken weitgehend überlappen, sowohl untereinander als auch mit der CSD der natürlichen Probe. Die vorliegenden CSDs aus Dekompressionsexperimenten erlauben also keine Einschränkung der natürlichen Aufstiegsraten am Vulkan Taapaca.

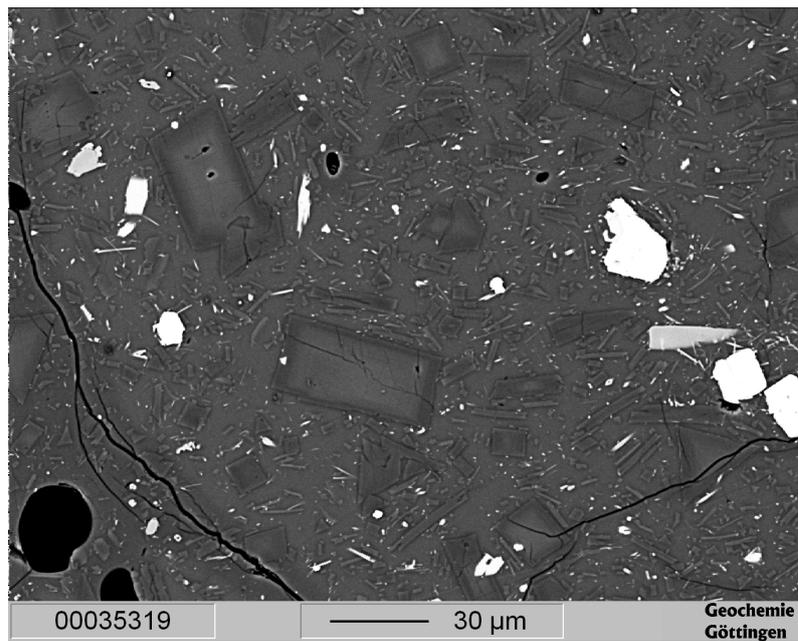


Abbildung 5.14.: Ausgangsbild der CSD-Bestimmung für das natürliche System.

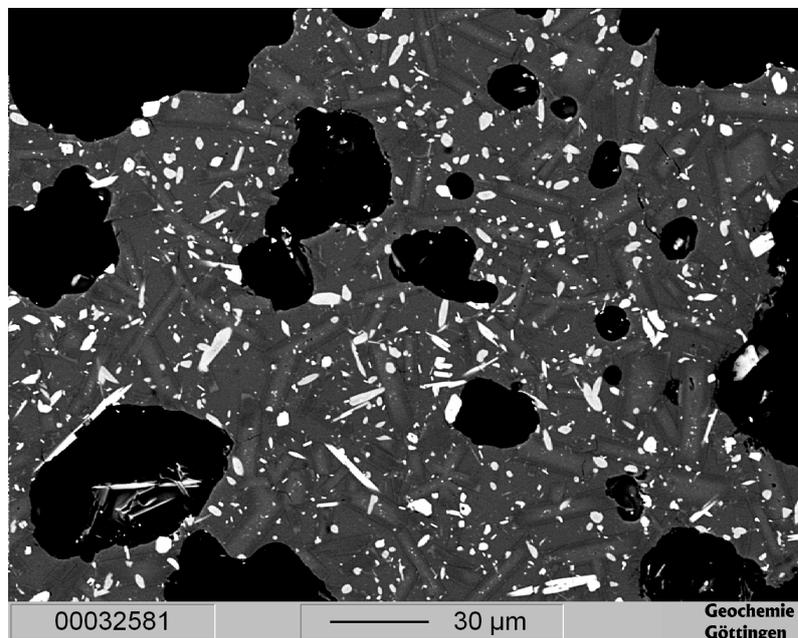


Abbildung 5.15.: Ausgangsbild der CSD-Bestimmung für das Dekompressionsexperiment mit der Dekompressionsrate 10,7 bar/h und einem Enddruck von 50 bar.

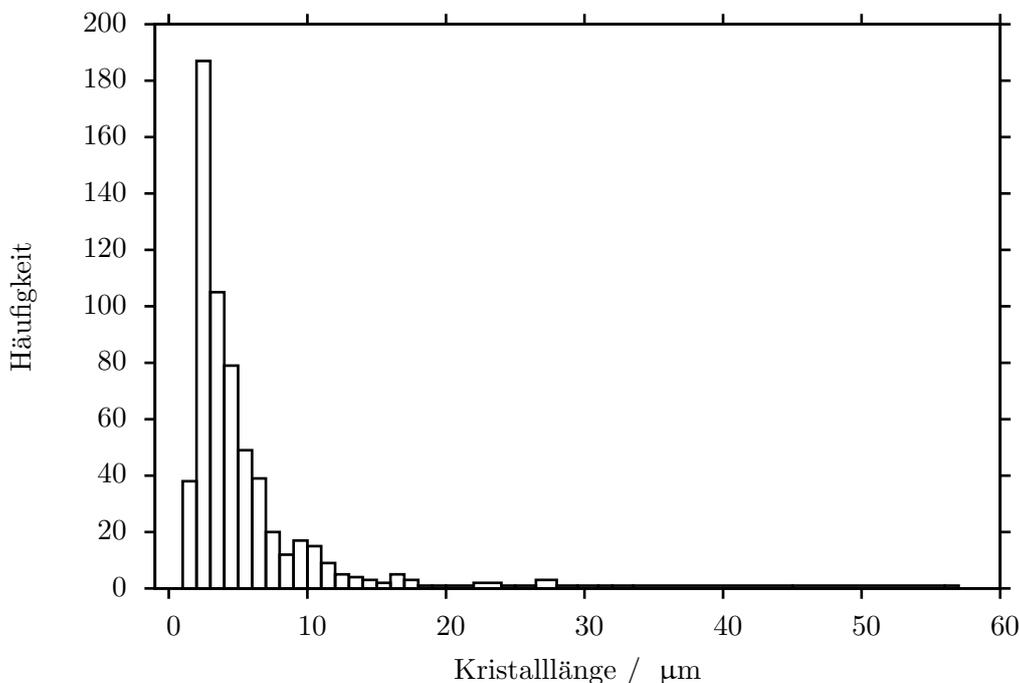


Abbildung 5.16.: Histogramm der Häufigkeit unterschiedlicher Kristallgrößenklassen von Plagioklas in der natürlichen Probe vom Vulkan Taapaca. Eine Bimodalität ist nicht klar zu erkennen, wenngleich die entsprechenden Bilder (s. Abb. 5.14) eine solche aufzuweisen scheinen.

Zerfall von Amphibol

Die von RUTHERFORD & HILL (1993) durchgeführte Studie lässt vermuten, dass sich während der Dekompressionsexperimente Reaktionsränder an Amphibolen nach dem Verlassen des Stabilitätsfeldes bilden würden. Von RUTHERFORD & HILL (1993) wurde eine dazitische Zusammensetzung vom Vulkan Mount St. Helens verwendet, um von der Dicke der Reaktionsränder auf die Aufstiegsdauer bzw. Aufstiegsraten des Magmas zu schließen.

Mit der von RUTHERFORD & HILL (1993) entwickelten Kalibration wäre bei einem Enddruck von 500 bar und einer Dekompressionsrate von 6,3 bar/h sowie bei 50 bar und 10,7 bar/h mit Reaktionsrändern von einigen µm Dicke zu rechnen gewesen. Für die Abschätzung wurde das Verlassen des Amphibol-Stabilitätsfeldes bei 1300 bar angenommen (s. Abb. 4.1) und nur die Dauer des Experiments unterhalb des Stabilitätsdrucks berücksichtigt.

Im Gegensatz zur vorliegenden Studie wurde von RUTHERFORD & HILL (1993) eine Temperatur von 900 °C statt der hier verwendeten 850 °C angewandt. Diese höheren Temperaturen begünstigen vermutlich eine raschere Reaktion in den Experimenten von RUTHERFORD & HILL (1993).

Da keine Reaktionsränder beobachtet werden konnten (s. Abb. 4.24), ist davon auszugehen, dass im untersuchten System noch längere Reaktionszeiten nötig sind, um die Reaktionsränder zu produzieren. Die niedrigere, verwendete Temperatur legt dies nahe. Darüber hinaus kommen als weitere mögliche Einflüsse Unterschiede in der Gesamtzusammensetzung und die leicht abweichenden Startbedingungen für die initiale Equilibrierung infrage.

Im natürlichen System treten innerhalb einzelner Dünnschliffe Amphibole mit sehr unterschiedlichen Reaktionsrändern auf. Oft findet sich ein Spektrum von Amphibolen komplett ohne Ränder (s. Abb. 5.17) bis hin zu vollständig zersetzten, mehrere 10er µm großen Kristallen.

Da die Amphibolstabilität auf Drücke über ~ 1300 bar beschränkt ist, müssen alle Amphibole der Taapaca Laven von diesem Druck auf Atmosphärendruck dekomprimiert worden sein. Diese Dekompressionsgeschichte sollte in benachbarten Amphibolkristallen weitgehend identisch sein. Die Amphibolreaktionsränder scheinen also eher die Folge einer präeruptiven Reaktion zu sein. Insbesondere da sich das System präeruptiv nicht im Gleichgewicht befand und in den Proben unter-

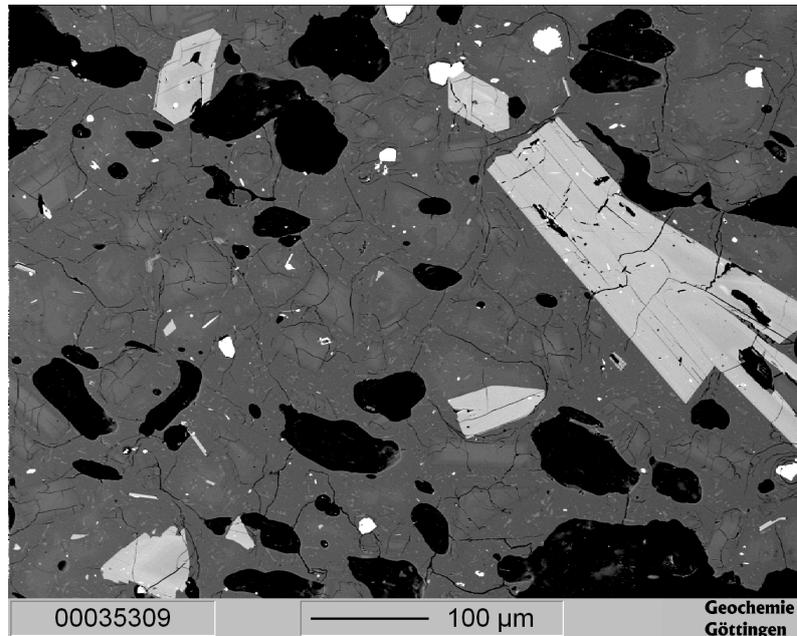


Abbildung 5.17.: Amphibole (hellgrau) ohne Reaktionsrand in natürlichen Proben vom Vulkan Taapaca (elektronenmikroskopische Aufnahme). Bei dem sehr großen Kristall am rechten Rand handelt es sich um Biotit.

schiedliche Amphibole auftreten, scheint eine Reaktion von Amphibol mit der umgebenden Schmelze unter diesen Bedingungen naheliegend. Eine mögliche Ursache könnte die Mischung unterschiedlicher Magmen sein, wobei die beiden unterschiedlichen Amphibolpopulationen unterschiedlichen Magmen entstammen und im Kontakt mit der komplementären Schmelze bzw. einer gemischten Schmelze Reaktionsränder entwickeln.

Das Vorhandensein von Amphibolen ohne Reaktionsränder ist vereinbar mit dem gesamten Spektrum der in dieser experimentellen Studie untersuchten Dekompressionsraten von 6,3 bis 450 bar/h. Eine Einschränkung der natürlichen Dekompressions- bzw. Aufstiegsraten ist deshalb anhand der Ergebnisse für Amphibolreaktionsränder nicht möglich.

Anhang

A. μ Raman Kalibration

Tabelle A.1.: Wasserfreie Zusammensetzung des für die μ Raman-Kalibration verwendeten Granits vom Königskopf (Harz, Deutschland), bestimmt mittels Elektronenstrahlmikrosonde. Die Oxidkonzentrationen stellen Mittelwerte wiederholter Messungen dar. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die doppelte Standardabweichung der wiederholten Messungen.

Oxid	Königskopf-Granit (GKR) Gew. -%
SiO ₂	75,42(49)
TiO ₂	0,21(6)
Al ₂ O ₃	13,26(40)
FeO	1,71(19)
MgO	0,23(4)
CaO	0,58(5)
Na ₂ O	11,14(2,27)
K ₂ O	5,94(41)
MnO	0,05(5)
P ₂ O ₅	0,05(4)
BaO	0,05(6)
SrO	0,02(5)

Tabelle A.2.: Kalibrationsdaten zur Bestimmung von Wassergehalten mit der μ Raman-Spektroskopie. Für jede Probe wurden jeweils zwei unabhängige Messungen verwendet. Die Messbedingungen und -parameter sind in Tab. 3.1 und 3.2 aufgeführt. Die Wassergehalte wurden mittels Thermogravimetrie bestimmt.

Messung	Probe	Wassergehalt Gew. -%	OH-Intensität ^a cm^{-1}
1	GKR2H	0,77	137982
2	GKR2H	0,77	170418
3	GKR1H	1,13	172895
4	GKR1H	1,13	172372
5	GKR3H	2,96	372537
6	GKR3H	2,96	349214
7	GKR4H	3,77	401933
8	GKR4H	3,77	413389
9	GKR5H	4,80	540558
10	GKR5H	4,80	561532
11	GKR6H	5,66	583795
12	GKR6H	5,66	628503

^a Integral über die Intensität der OH-Bande bei $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$

B. Chemische Analysen

B.1. Gläser

Tabelle B.1.: Zusammensetzung residualer Gläser aus SSD-Dekompressionsexperimenten. Für die hier nicht aufgeführten Proben TSD30, TSD26, TSD31 und TSD36 (vgl. Tab. 2.4) wurden Experimente durchgeführt, aber die chemischen Analysen sind ausstehend). Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H₂O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.

Probe	Enddruck bar	Verweil- dauer h	SiO ₂ Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	CaO Gew.-%	FeO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	MgO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	SrO Gew.-%	BaO Gew.-%	H ₂ O Gew.-%
TSD39	50	0,0	66,79(87)	6,25(26)	5,21(48)	1,01(31)	1,55(11)	18,36(17)	0,08(4)	0,13(20)	0,38(12)	0,02(3)	0,08(8)	0,15(9)	1,58(47)
TSD25	50	0,25	69,20(1,20)	4,50(23)	4,20(24)	2,42(72)	1,83(35)	16,67(88)	0,45(2)	0,16(14)	0,37(7)	0,06(5)	0,02(3)	0,13(6)	1,36(49)
TSD22	100	0,25	69,40(19)	4,62(15)	4,29(14)	2,15(15)	1,86(9)	16,48(43)	0,44(3)	0,14(7)	0,35(9)	0,04(2)	0,10(1)	0,14(2)	2,46(2,90)
TSD17	100	0,5	69,61(72)	4,27(21)	4,53(10)	2,14(38)	1,72(14)	16,60(11)	0,43(7)	0,13(22)	0,37(6)	0,03(3)	0,02(4)	0,15(7)	1,59(43)
TSD07	100	1,0	69,69(25)	4,32(11)	4,47(9)	2,18(8)	1,79(7)	16,33(18)	0,44(3)	0,08(3)	0,40(7)	0,03(7)	0,07(13)	0,19(1)	1,26(49)
TSD10	100	2,0	69,55(37)	4,06(58)	5,17(48)	1,86(51)	1,91(25)	16,53(20)	0,36(3)	0,06(10)	0,31(8)	0,04(1)	0,00(2)	0,14(10)	1,35(38)
TSD23	250	0,25	69,66(53)	4,60(32)	4,52(10)	2,02(15)	1,66(23)	16,36(14)	0,49(17)	0,08(11)	0,39(4)	0,05(2)	0,05(7)	0,12(6)	2,26(27)
TSD20	250	0,5	69,54(64)	4,46(19)	4,80(22)	2,00(21)	1,55(31)	16,39(23)	0,46(6)	0,15(18)	0,40(6)	0,05(9)	0,05(5)	0,15(1)	2,07(47)
TSD08	250	1,0	69,79(65)	3,89(15)	5,24(26)	1,81(49)	1,97(58)	16,18(30)	0,37(9)	0,16(11)	0,32(7)	0,06(11)	0,08(5)	0,14(10)	1,98(68)
TSD09	250	2,0	70,20(1,81)	3,95(21)	5,74(36)	1,31(39)	1,52(6)	16,16(1,04)	0,41(7)	0,11(18)	0,36(6)	0,06(5)	0,00(1)	0,18(10)	2,40(70)
TSD28	250	3,0	71,72(23)	3,63(4)	5,74(13)	1,12(16)	1,63(2)	15,28(24)	0,35(3)	0,07(17)	0,35(15)	0,02(3)	0,00(0)	0,10(11)	2,69(99)
TSD32	500	0,0	68,58(1,73)	4,37(21)	4,19(11)	2,23(9)	2,84(2,03)	16,44(27)	0,45(2)	0,23(3)	0,47(32)	0,02(1)	0,02(2)	0,16(11)	2,49(54)
TSD24	500	0,25	70,08(1,07)	4,11(12)	4,77(40)	1,85(17)	1,77(17)	16,48(30)	0,36(11)	0,05(4)	0,34(7)	0,04(5)	0,01(4)	0,14(10)	3,80(67)
TSD16	500	0,5	69,58(37)	4,40(6)	5,07(10)	1,84(2)	1,66(10)	16,39(24)	0,37(4)	0,11(12)	0,39(6)	0,02(4)	0,05(8)	0,13(10)	3,00(34)
TSD01	500	1,0	69,71(67)	3,99(19)	5,09(16)	1,83(41)	1,72(21)	16,62(19)	0,38(1)	0,07(2)	0,33(7)	0,06(3)	0,04(10)	0,15(4)	2,65(2,13)
TSD02	500	1,0	69,12(17)	3,95(1)	5,24(13)	1,84(24)	1,73(5)	17,06(6)	0,40(2)	0,09(5)	0,31(3)	0,06(9)	0,03(2)	0,17(8)	2,17(8)
TSD03	500	1,0	70,75(95)	3,90(14)	5,25(8)	1,42(18)	1,54(13)	16,08(75)	0,36(1)	0,18(20)	0,31(8)	0,05(1)	0,02(7)	0,16(1)	2,33(20)
TSD05	500	2,0	72,21(1,59)	3,77(32)	5,39(9)	0,92(31)	1,52(8)	15,23(100)	0,32(5)	0,11(3)	0,32(8)	0,03(2)	0,03(5)	0,15(4)	3,13(54)
TSD29	500	3,0	72,33(2,25)	3,78(35)	5,57(15)	0,85(30)	1,49(32)	15,07(1,30)	0,34(28)	0,06(4)	0,36(13)	0,05(6)	0,00(1)	0,10(8)	3,44(1,40)
TSD27	500	10,0	72,98(61)	3,74(22)	5,47(15)	0,78(15)	1,54(12)	14,69(51)	0,25(3)	0,07(8)	0,27(8)	0,05(2)	0,02(5)	0,12(7)	3,19(89)
TSD35	500	100,0	73,67(1,46)	3,60(33)	5,69(64)	0,95(68)	1,32(6)	13,96(82)	0,26(27)	0,08(7)	0,31(10)	0,02(3)	0,00(0)	0,14(9)	2,52(59)
TSD46	500	196,0	74,67(33)	3,37(8)	5,40(27)	0,74(15)	1,26(10)	13,96(29)	0,15(2)	0,05(7)	0,28(12)	0,01(4)	0,00(0)	0,09(5)	2,76(54)
TSD33	500	287,0	73,99(1,01)	3,33(12)	6,05(11)	0,77(23)	1,42(35)	13,69(20)	0,23(27)	0,06(6)	0,28(6)	0,04(6)	0,01(2)	0,14(19)	2,47(20)

Tabelle B.2.: Zusammensetzung residueller Gläser aus MSD-Dekompressionsexperimenten. Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H₂O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.

Probe	Dekompressionsrate bar/h	Enddruck bar	SiO ₂ Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	CaO Gew.-%	FeO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	MgO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	SrO Gew.-%	BaO Gew.-%	H ₂ O Gew.-%
TMD04	6,3	500	73,96(1,20)	3,84(56)	5,28(54)	0,74(52)	1,40(46)	13,95(38)	0,24(35)	0,11(28)	0,33(28)	0,04(4)	0,02(4)	0,10(11)	2,48(46)
TMD06	10,7	50	75,23(1,78)	2,58(1,48)	5,89(24)	0,53(42)	1,34(39)	13,77(51)	0,18(30)	0,05(3)	0,35(9)	0,02(5)	0,03(8)	0,03(4)	1,00(83)
TMD02	10,7	500	73,67(60)	3,96(51)	5,27(22)	0,77(55)	1,38(5)	14,16(24)	0,22(2)	0,16(36)	0,24(9)	0,03(4)	0,01(5)	0,13(9)	2,77(53)
TMD08	10,7	800	73,05(25)	4,22(13)	4,68(14)	0,97(19)	1,29(9)	14,80(26)	0,34(9)	0,10(12)	0,33(6)	0,03(3)	0,03(11)	0,15(8)	3,24(14)
TMD03	21,4	500	73,91(1,52)	3,86(79)	5,26(29)	0,65(47)	1,26(17)	14,24(35)	0,23(5)	0,17(31)	0,23(5)	0,05(3)	0,01(4)	0,14(9)	2,89(1,65)
TMD43	50,0	50	73,53(1,72)	3,77(24)	5,01(13)	0,61(34)	1,55(87)	14,52(1,67)	0,30(6)	0,22(34)	0,28(21)	0,05(5)	0,01(4)	0,15(7)	0,57(63)
TMD45	50,0	500	73,56(1,48)	3,93(25)	4,63(23)	0,82(41)	1,54(1,34)	14,54(59)	0,30(7)	0,19(29)	0,30(21)	0,07(5)	0,03(4)	0,09(7)	2,57(74)
TMD47	50,0	800	72,89(50)	3,99(42)	4,37(14)	1,07(19)	1,53(17)	15,07(33)	0,39(7)	0,17(13)	0,32(9)	0,05(4)	0,03(6)	0,14(11)	3,45(74)
TMD46	50,0	1550	70,72(79)	3,85(63)	3,94(17)	1,94(37)	1,78(17)	16,45(31)	0,48(5)	0,23(28)	0,35(5)	0,07(7)	0,08(8)	0,12(10)	4,93(86)
TMD40	80,0	50	73,49(1,42)	3,97(45)	4,85(16)	0,83(50)	1,42(32)	14,39(1,07)	0,32(10)	0,19(39)	0,32(42)	0,08(4)	0,02(6)	0,12(6)	0,71(54)
TMD41	80,0	500	73,03(1,43)	4,02(47)	4,56(10)	0,97(26)	1,51(22)	14,90(76)	0,34(6)	0,14(16)	0,29(14)	0,07(5)	0,04(9)	0,12(9)	2,54(43)
TMD42	80,0	800	72,75(1,02)	3,99(58)	4,35(14)	1,24(25)	1,35(9)	15,22(60)	0,39(7)	0,18(22)	0,31(8)	0,06(4)	0,02(6)	0,13(9)	3,40(65)
TMD36	80,0	1550	70,48(88)	4,00(70)	3,86(13)	2,07(39)	1,78(14)	16,48(40)	0,51(7)	0,24(30)	0,35(9)	0,06(8)	0,05(7)	0,12(13)	4,82(85)
TMD25	150,0	50	72,80(56)	3,86(28)	4,60(10)	0,94(12)	1,56(23)	15,25(37)	0,37(10)	0,11(11)	0,25(10)	0,08(6)	0,02(8)	0,15(12)	1,25(49)
TMD26	150,0	200	74,05(1,55)	2,40(1,02)	4,64(18)	0,98(16)	1,61(15)	15,33(97)	0,37(5)	0,15(16)	0,27(7)	0,07(5)	0,01(3)	0,11(9)	2,10(24)
TMD27	150,0	500	71,75(2,09)	3,74(67)	4,20(71)	1,52(1,22)	1,78(28)	15,84(1,34)	0,43(13)	0,19(46)	0,30(12)	0,06(4)	0,07(11)	0,13(7)	4,22(2,81)
TMD28	150,0	800	71,93(78)	3,84(18)	4,21(15)	1,30(20)	2,16(32)	15,55(60)	0,40(3)	0,10(6)	0,27(6)	0,07(4)	0,03(6)	0,15(8)	3,99(1,09)
TMD29	150,0	1550	71,10(40)	3,59(33)	3,91(8)	1,90(39)	1,87(10)	16,39(44)	0,48(3)	0,20(30)	0,31(5)	0,05(5)	0,07(11)	0,13(9)	5,91(1,01)
TMD09	450,0	50	71,55(1,37)	4,21(43)	4,32(24)	1,56(64)	1,51(19)	15,67(78)	0,40(3)	0,26(33)	0,31(4)	0,05(5)	0,03(6)	0,13(8)	1,59(1,34)
TMD10	450,0	200	71,20(1,19)	4,21(38)	4,28(28)	1,42(24)	1,82(13)	15,99(80)	0,43(7)	0,14(14)	0,28(5)	0,08(6)	0,03(8)	0,13(12)	2,05(1,27)
TMD12	450,0	500	71,36(1,52)	4,13(53)	4,10(22)	1,55(44)	1,79(10)	15,90(48)	0,46(7)	0,18(21)	0,31(6)	0,07(5)	0,04(9)	0,12(7)	3,09(86)

Tabelle B.3.: Zusammensetzung residualer Gläser aus Gleichgewichtsexperimenten. Die angegebenen Anteile der Hauptelementoxide beziehen sich auf eine wasserfreie Zusammensetzung, summieren sich also ohne H₂O bereits auf 100 Gew.-%. Die Wassergehalte wurden vor dieser Normierung mittels der EMS-Differenzenmethode bestimmt.

Probe	Druck bar	Temperatur °C	SiO ₂ Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	CaO Gew.-%	FeO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	MgO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	SrO Gew.-%	BaO Gew.-%	H ₂ O Gew.-%
PE04	500	825	68,25(34)	5,55(15)	2,64(8)	3,05(9)	1,47(8)	17,44(17)	0,07(3)	0,34(8)	0,88(7)	0,05(4)	0,12(7)	0,13(6)	0,02(1,27)
PE05	500	850	74,73(36)	3,38(12)	5,64(12)	0,71(5)	1,22(8)	13,63(15)	0,18(3)	0,05(4)	0,32(5)	0,02(4)	0,00(0)	0,11(7)	2,70(1,1)
PE43	750	850	73,83(95)	3,35(23)	5,55(39)	0,98(38)	1,48(47)	14,06(28)	0,19(7)	0,07(18)	0,29(11)	0,03(5)	0,03(5)	0,13(6)	3,94(1,35)
PE11	1000	825	74,22(1,98)	3,11(39)	4,48(42)	1,33(68)	1,48(55)	14,49(0)	0,29(25)	0,10(6)	0,38(41)	0,01(3)	0,02(1)	0,10(1)	5,53(1,34)
PE12	1000	850	72,35(37)	3,67(13)	4,52(11)	1,29(6)	1,87(10)	15,32(17)	0,36(4)	0,13(5)	0,33(5)	0,00(4)	0,04(7)	0,12(6)	4,44(1,2)
PE10	1000	875	70,00(37)	4,13(14)	4,41(11)	1,85(8)	2,60(12)	15,25(17)	0,88(6)	0,31(6)	0,43(6)	0,04(4)	0,00(0)	0,10(6)	4,44(1,19)
PE06	1000	875	72,60(2,28)	3,67(36)	5,11(76)	1,22(89)	1,64(15)	14,93(1,83)	0,23(3)	0,05(3)	0,35(3)	0,03(7)	0,04(10)	0,15(10)	2,24(34)
PE09	1000	900	68,96(36)	4,40(14)	4,20(11)	2,08(7)	2,62(11)	16,29(17)	0,57(4)	0,16(4)	0,54(6)	0,04(4)	0,03(6)	0,13(7)	4,46(1,23)
PE48	1250	850	71,47(55)	4,24(71)	4,42(9)	1,46(13)	1,87(18)	15,64(43)	0,36(4)	0,06(7)	0,30(3)	0,05(3)	0,02(4)	0,11(7)	4,78(75)
PE20	1500	800	73,18(36)	3,71(13)	3,98(11)	1,92(7)	1,33(8)	14,97(17)	0,39(4)	0,09(3)	0,23(5)	0,04(4)	0,07(6)	0,07(6)	6,23(1,18)
PE21	1500	825	73,47(37)	3,81(13)	3,96(11)	1,42(6)	1,57(10)	14,88(17)	0,35(3)	0,07(5)	0,28(5)	0,04(4)	0,04(6)	0,11(6)	4,91(1,2)
PE22	1500	850	71,44(31)	4,19(17)	4,07(9)	1,67(10)	1,83(8)	15,84(20)	0,38(4)	0,06(7)	0,31(6)	0,04(4)	0,04(8)	0,13(12)	5,11(97)
PE23	1500	875	69,36(37)	4,26(15)	3,99(11)	2,19(9)	2,30(11)	16,54(18)	0,53(4)	0,15(4)	0,42(5)	0,05(4)	0,02(7)	0,18(7)	5,60(1,25)
PE19	1500	900	67,62(20)	4,36(18)	3,56(23)	2,84(9)	2,91(8)	17,00(18)	0,72(3)	0,16(5)	0,54(6)	0,04(2)	0,11(2)	0,13(6)	5,25(35)
PE14	2000	775	75,24(37)	2,97(12)	4,31(12)	1,30(6)	0,93(7)	14,68(17)	0,22(3)	0,03(3)	0,18(5)	0,03(4)	0,04(6)	0,06(7)	7,04(1,16)
PE30	2000	775	74,13(37)	3,95(13)	4,08(11)	1,34(7)	1,16(8)	14,81(17)	0,18(3)	0,02(3)	0,15(4)	0,04(4)	0,05(7)	0,09(6)	6,76(1,17)
PE31	2000	775	74,95(25)	2,81(5)	4,11(25)	1,37(22)	1,14(1)	14,88(23)	0,28(12)	0,09(8)	0,18(4)	0,04(5)	0,05(0)	0,10(0)	7,41(1,63)
PE32	2000	775	73,52(4,53)	2,79(9)	4,08(34)	1,76(53)	1,73(1,94)	14,70(1,16)	0,32(57)	0,25(58)	0,72(1,61)	0,02(3)	0,02(2)	0,09(5)	7,77(18)
PE15	2000	800	73,80(36)	3,34(13)	4,00(11)	1,47(6)	1,42(8)	15,34(17)	0,22(3)	0,06(5)	0,23(5)	0,01(4)	0,01(7)	0,10(6)	6,23(1,2)
PE16	2000	825	71,75(39)	3,92(40)	3,96(2)	1,75(5)	1,67(8)	16,08(10)	0,33(1)	0,05(0)	0,26(0)	0,06(1)	0,07(5)	0,11(3)	6,67(33)
PE17	2000	850	69,60(11)	4,36(18)	3,94(1)	2,16(11)	1,83(9)	16,89(11)	0,50(2)	0,04(3)	0,36(4)	0,03(0)	0,08(11)	0,19(4)	7,08(91)
PE18	2000	875	68,16(6)	4,36(18)	3,63(9)	2,77(7)	2,56(20)	17,09(28)	0,61(11)	0,12(8)	0,45(3)	0,02(3)	0,08(11)	0,14(9)	6,22(27)
PE13	2000	900	66,69(98)	4,10(1,14)	3,45(11)	3,34(17)	3,13(13)	17,26(28)	0,93(5)	0,21(13)	0,60(3)	0,06(5)	0,11(4)	0,12(5)	6,40(67)
PE26	2500	775	72,87(37)	2,92(12)	4,01(10)	2,09(7)	1,44(8)	15,63(17)	0,20(3)	0,31(8)	0,38(6)	0,04(4)	0,00(0)	0,10(6)	7,81(1,16)
PE27	2500	800	72,05(37)	3,84(13)	4,06(13)	2,07(8)	1,21(8)	15,79(17)	0,21(3)	0,33(8)	0,23(5)	0,04(4)	0,04(6)	0,13(6)	7,90(1,22)
PE28	2500	825	69,76(15)	4,53(13)	4,04(10)	2,06(8)	1,65(8)	16,97(2)	0,36(2)	0,06(1)	0,31(6)	0,05(3)	0,08(7)	0,14(1)	7,14(1,20)
PE29	2500	850	69,66(27)	4,26(32)	3,78(4)	2,33(1)	1,89(1)	17,15(22)	0,35(15)	0,05(8)	0,27(7)	0,05(3)	0,06(0)	0,15(0)	7,23(65)
PE24	2500	875	67,50(2,8)	4,29(3,36)	3,50(1,33)	3,32(1,33)	2,15(22)	17,47(62)	0,75(20)	0,19(17)	0,49(16)	0,06(8)	0,13(15)	0,13(15)	6,98(1,34)
PE25	2500	900	68,71(3,59)	1,95(3,62)	2,94(1,42)	3,33(24)	3,25(25)	17,87(75)	0,91(21)	0,16(19)	0,63(17)	0,04(9)	0,09(15)	0,11(16)	8,02(1,32)

B.2. Feldspäte

Tabelle B.4.: Zusammensetzung von Feldspäten in PE Experimenten

Probe	SiO ₂ Gew. -%	Na ₂ O Gew. -%	K ₂ O Gew. -%	CaO Gew. -%	Al ₂ O ₃ Gew. -%	MgO Gew. -%	P ₂ O ₅ Gew. -%	TiO ₂ Gew. -%	MnO Gew. -%	SrO Gew. -%	BaO Gew. -%	Fe ₂ O ₃ Gew. -%	Summe Gew. -%
PE01	60,34(33)	6,65(16)	1,29(6)	6,27(12)	23,68(20)	0,32(3)	0,11(5)	0,15(4)	0,03(4)	0,16(8)	0,18(7)	1,07(7)	100,20(1,28)
PE06	61,67(33)	6,33(16)	1,60(7)	5,79(12)	23,31(20)	0,11(3)	0,08(5)	0,13(5)	0,03(4)	0,30(8)	0,13(6)	1,14(8)	100,60(1,27)
PE09	56,73(32)	5,13(15)	0,72(5)	7,02(13)	21,96(20)	3,20(9)	0,20(6)	0,23(5)	0,06(5)	0,26(8)	0,08(7)	4,22(13)	99,81(1,36)
PE10	57,95(49)	6,51(14)	0,67(24)	7,64(42)	25,96(51)	0,16(33)	0,05(4)	0,09(9)	0,01(3)	0,35(7)	0,08(6)	0,88(39)	100,30(46)
PE11	60,19(33)	6,67(16)	1,43(6)	5,68(12)	23,38(20)	0,32(4)	0,24(6)	0,20(5)	0,02(4)	0,16(7)	0,15(7)	1,30(8)	99,73(1,29)
PE12	58,55(33)	6,72(16)	0,78(5)	7,10(13)	25,23(21)	0,03(3)	0,07(5)	0,08(4)	0,02(4)	0,34(9)	0,08(7)	0,64(6)	99,64(1,28)
PE16	56,07(31)	6,27(16)	0,48(4)	8,26(14)	25,72(21)	0,08(3)	0,17(4)	0,15(5)	0,05(4)	0,37(9)	0,02(6)	1,52(8)	99,15(1,26)
PE17	57,51(2,81)	4,93(1,05)	1,16(88)	7,12(2,20)	23,33(3,60)	0,24(26)	0,15(10)	0,30(61)	0,02(3)	0,30(19)	0,08(12)	1,64(90)	96,78(2,92)
PE18	57,17(32)	4,84(14)	1,29(6)	7,51(14)	23,67(20)	0,30(3)	0,12(6)	0,19(5)	0,02(4)	0,34(9)	0,09(6)	1,89(9)	97,42(1,29)
PE19	55,35(2,60)	4,82(79)	0,94(94)	9,00(2,39)	25,46(3,69)	0,19(16)	0,19(21)	0,19(11)	0,01(3)	0,34(28)	0,02(1)	1,64(90)	98,14(4,26)
PE20	59,68(32)	5,96(15)	1,51(6)	5,67(12)	21,72(20)	0,51(4)	0,30(5)	0,49(6)	0,03(4)	0,16(8)	0,14(6)	2,13(9)	98,29(1,28)
PE21	56,85(55)	6,35(30)	0,62(26)	7,82(28)	25,88(62)	0,25(46)	0,02(7)	0,14(23)	0,03(2)	0,29(5)	0,10(7)	0,93(81)	99,29(8)
PE22	56,71(32)	6,21(16)	0,69(5)	7,95(14)	25,91(21)	0,34(3)	0,00(0)	0,12(5)	0,00(0)	0,24(8)	0,04(6)	0,89(7)	99,09(1,16)
PE23	57,80(1,82)	5,21(6)	1,32(45)	7,48(92)	24,09(1,17)	0,30(8)	0,16(19)	0,19(2)	0,02(1)	0,30(12)	0,10(5)	1,87(24)	98,84(25)
PE26	56,98(40)	6,64(14)	0,68(12)	7,29(58)	24,57(1,57)	0,26(5)	0,21(14)	0,19(10)	0,00(0)	0,29(18)	0,08(7)	2,18(1,89)	99,36(29)
PE27	57,31(69)	6,31(38)	0,69(33)	7,77(31)	24,82(1,42)	0,23(32)	0,24(12)	0,10(5)	0,01(2)	0,34(14)	0,10(3)	1,26(50)	99,18(1,04)
PE28	57,88(2,07)	4,86(1,22)	1,58(1,12)	6,51(2,71)	22,31(5,08)	0,30(43)	0,12(10)	0,20(16)	0,03(6)	0,28(13)	0,05(5)	1,32(88)	95,44(4,56)
PE29	57,78(32)	4,76(14)	1,44(6)	7,03(13)	23,09(20)	0,10(3)	0,10(6)	0,18(5)	0,00(0)	0,33(9)	0,02(7)	1,10(7)	95,92(1,22)
PE30	57,39(32)	6,78(16)	0,60()	7,64(14)	25,30(21)	0,16(3)	0,21(6)	0,08(4)	0,00(0)	0,32(9)	0,02(6)	0,95(7)	99,44(1,22)
PE31	59,75(32)	7,22(17)	0,87(5)	6,14(12)	24,23(20)	0,02(2)	0,00(0)	0,04(4)	0,02(4)	0,17(8)	0,12(7)	0,49(6)	99,06(1,17)
PE32	60,61(3,44)	6,71(1,54)	1,30(31)	5,53(1,87)	22,41(88)	0,20(34)	0,15(26)	0,11(14)	0,01(2)	0,19(12)	0,09(4)	0,98(70)	98,30(1,13)
PE43	63,80(1,78)	5,67(42)	2,56(36)	4,64(54)	19,98(69)	0,18(17)	0,27(20)	0,32(49)	0,01(1)	0,13(12)	0,13(4)	1,48(1,03)	99,16(73)
PE44	62,91(4,25)	5,98(1,34)	2,82(1,54)	4,26(1,71)	20,69(3,33)	0,19(38)	0,24(8)	0,17(18)	0,02(3)	0,11(6)	0,19(16)	0,90(92)	98,47(3,25)
PE48	58,42(1,97)	6,10(1,19)	0,87(59)	7,36(1,39)	23,89(3,41)	0,37(57)	0,14(16)	0,17(14)	0,01(4)	0,27(20)	0,08(14)	1,51(1,22)	99,20(2,59)

Tabelle B.5.: Zusammensetzung von Feldspäten in TMD Experimenten

Probe	SiO ₂ Gew. -%	Na ₂ O Gew. -%	K ₂ O Gew. -%	CaO Gew. -%	Al ₂ O ₃ Gew. -%	MgO Gew. -%	P ₂ O ₅ Gew. -%	TiO ₂ Gew. -%	MnO Gew. -%	SrO Gew. -%	BaO Gew. -%	Fe ₂ O ₃ Gew. -%	Summe Gew. -%
TMD02	57,03(2,92)	5,73(34)	0,78(54)	8,55(1,29)	25,69(2,25)	0,14(18)	0,21(46)	0,27(1,19)	0,02(4)	0,40(18)	0,08(14)	1,23(1,07)	100,10(1,04)
TMD03	56,13(28)	5,95(20)	0,56(21)	8,76(99)	26,29(59)	0,15(12)	0,15(17)	0,51(1,51)	0,01(2)	0,38(13)	0,08(13)	1,29(67)	100,30(1,22)
TMD04	56,50(3,92)	5,99(68)	0,55(30)	8,73(1,90)	26,19(1,61)	0,09(7)	0,24(59)	0,13(24)	0,02(5)	0,45(32)	0,11(18)	1,15(99)	100,20(1,68)
TMD06	55,56(97)	5,74(52)	0,47(18)	9,36(84)	27,82(1,34)	0,06(7)	0,07(12)	0,08(15)	0,01(2)	0,40(10)	0,08(7)	0,65(31)	100,30(63)
TMD08	56,36(2,85)	5,71(44)	0,75(59)	8,41(1,67)	26,01(2,13)	0,11(11)	0,17(16)	0,20(28)	0,02(3)	0,38(9)	0,06(5)	1,95(1,66)	100,10(1,92)
TMD09	54,55(1,00)	5,45(30)	0,46(31)	9,70(88)	27,55(1,23)	0,24(59)	0,31(27)	0,33(1,22)	0,02(4)	0,31(9)	0,04(6)	1,36(1,58)	100,30(88)
TMD10	55,32(1,27)	5,59(39)	0,40(9)	9,65(78)	27,87(73)	0,09(15)	0,23(27)	0,09(18)	0,01(3)	0,34(8)	0,05(6)	0,85(53)	100,50(34)
TMD12	54,69(1,69)	5,38(64)	0,35(19)	10,04(1,16)	28,27(1,18)	0,12(39)	0,13(26)	0,06(9)	0,00(2)	0,33(10)	0,05(8)	0,97(83)	100,40(56)
TMD25	57,42(3,52)	5,85(77)	0,70(61)	8,33(1,92)	26,19(2,92)	0,06(10)	0,22(20)	0,13(31)	0,01(3)	0,27(20)	0,07(6)	0,78(73)	100,00(39)
TMD26	54,21(61)	5,39(37)	0,34(7)	10,34(43)	28,10(1,14)	0,07(8)	0,31(46)	0,09(23)	0,03(4)	0,33(11)	0,05(9)	0,79(32)	100,00(41)
TMD27	55,60(2,84)	5,68(33)	0,50(33)	9,41(1,19)	27,16(1,32)	0,11(14)	0,24(20)	0,13(21)	0,01(2)	0,34(7)	0,05(8)	1,02(95)	100,20(62)
TMD28	54,59(1,56)	5,54(58)	0,34(10)	9,89(1,28)	27,88(1,05)	0,07(8)	0,24(27)	0,05(5)	0,01(2)	0,35(12)	0,05(8)	0,77(39)	99,78(77)
TMD29	54,10(1,00)	5,34(53)	0,37(15)	10,01(1,05)	27,76(1,23)	0,09(13)	0,19(27)	0,25(73)	0,01(2)	0,33(15)	0,03(6)	1,17(1,12)	99,66(82)
TMD36	55,38(1,30)	5,38(71)	0,52(58)	9,62(1,62)	27,59(2,87)	0,12(15)	0,18(31)	0,15(37)	0,03(4)	0,29(16)	0,07(12)	1,38(2,09)	100,70(1,94)
TMD40	55,57(97)	5,83(36)	0,49(36)	9,42(79)	27,28(1,55)	0,15(40)	0,24(28)	0,07(16)	0,01(3)	0,34(16)	0,05(8)	1,17(67)	100,60(86)
TMD41	53,86(1,04)	5,17(75)	0,44(28)	9,72(1,11)	27,33(1,63)	0,18(42)	0,27(26)	0,09(12)	0,02(3)	0,32(22)	0,06(9)	0,95(72)	98,41(1,05)
TMD42	54,01(1,14)	5,45(27)	0,37(16)	9,66(89)	27,36(1,13)	0,10(10)	0,22(21)	0,05(8)	0,02(4)	0,32(16)	0,03(6)	0,97(39)	98,57(62)

Tabelle B.6.: Zusammensetzung von Feldspäten in TSD Experimenten

Probe	SiO ₂ Gew. -%	Na ₂ O Gew. -%	K ₂ O Gew. -%	CaO Gew. -%	Al ₂ O ₃ Gew. -%	MgO Gew. -%	P ₂ O ₅ Gew. -%	TiO ₂ Gew. -%	MnO Gew. -%	SrO Gew. -%	BaO Gew. -%	Fe ₂ O ₃ Gew. -%	Summe Gew. -%
TSD01	56,67(33)	6,21(16)	0,47(4)	8,99(15)	26,99(22)	0,07(2)	0,19(4)	0,06(4)	0,04(4)	0,34(9)	0,02(6)	0,57(6)	100,60(1,26)
TSD03	58,35(33)	6,00(16)	0,96(5)	7,76(14)	24,69(21)	0,34(2)	0,21(5)	0,21(5)	0,01(4)	0,37(9)	0,06(7)	1,38(8)	100,30(1,29)
TSD09	57,81(1,50)	6,21(19)	0,83(36)	7,86(1,19)	24,20(2,34)	0,34(59)	0,30(26)	0,14(10)	0,02(2)	0,27(18)	0,08(8)	1,33(74)	99,38(92)
TSD10	58,15(2,35)	5,75(56)	1,01(71)	7,74(1,98)	24,02(2,92)	0,43(1,08)	0,19(25)	0,20(25)	0,03(7)	0,32(15)	0,10(6)	1,31(1,34)	99,24(2,70)
TSD16	56,94(3,10)	5,91(38)	0,70(36)	8,50(1,61)	25,78(1,70)	0,16(32)	0,14(14)	0,14(16)	0,01(3)	0,33(15)	0,10(12)	1,32(97)	100,00(1,15)
TSD17	57,21(3,72)	5,59(37)	0,91(56)	8,16(2,21)	24,67(3,11)	0,26(44)	0,21(25)	0,29(79)	0,02(6)	0,30(11)	0,06(8)	2,21(6,70)	99,90(1,90)
TSD20	58,39(4,96)	5,65(98)	0,98(1,09)	7,80(2,41)	24,62(4,22)	0,14(16)	0,16(25)	0,20(40)	0,03(6)	0,33(15)	0,05(9)	1,27(1,80)	99,63(1,24)
TSD22	59,23(4,81)	5,34(1,10)	1,12(1,22)	7,61(2,86)	24,16(5,17)	0,21(44)	0,16(21)	0,13(15)	0,02(4)	0,33(16)	0,11(8)	1,17(70)	99,59(2,66)
TSD23	61,48(5,64)	4,88(1,45)	1,54(1,34)	6,31(3,40)	21,96(5,49)	0,36(65)	0,15(14)	0,22(16)	0,02(4)	0,26(20)	0,07(9)	1,23(50)	98,48(5,10)
TSD24	56,81(2,39)	5,71(34)	0,74(28)	8,43(1,14)	25,15(1,35)	0,23(30)	0,19(22)	0,16(14)	0,02(4)	0,39(14)	0,09(7)	1,45(99)	99,38(1,62)
TSD25	61,90(6,89)	4,77(1,07)	1,82(1,31)	6,08(3,04)	21,84(3,98)	0,27(9)	0,19(15)	0,23(12)	0,02(4)	0,23(21)	0,08(11)	1,53(55)	98,95(86)
TSD27	57,25(2,64)	5,84(49)	0,90(66)	7,99(1,85)	25,08(2,12)	0,28(58)	0,23(32)	0,16(21)	0,01(3)	0,39(21)	0,13(15)	1,10(69)	99,37(1,36)
TSD28	58,52(5,78)	5,74(82)	0,95(1,06)	7,73(3,07)	24,39(4,38)	0,15(14)	0,19(31)	0,15(14)	0,01(3)	0,34(27)	0,08(8)	1,13(88)	99,41(2,08)
TSD29	57,77(2,63)	6,10(44)	0,80(46)	8,10(1,81)	25,19(1,88)	0,13(21)	0,23(35)	0,12(12)	0,01(3)	0,32(21)	0,14(23)	0,85(58)	99,77(1,66)
TSD32	57,70(1,43)	5,71(78)	0,94(25)	7,84(68)	24,91(1,16)	0,35(15)	0,19(11)	0,24(8)	0,02(4)	0,37(18)	0,11(16)	1,44(79)	99,81(54)
TSD33	58,01(1,50)	5,88(30)	1,19(56)	7,94(96)	25,37(1,68)	0,06(4)	0,16(5)	0,10(5)	0,02(4)	0,45(33)	0,05(9)	1,00(38)	100,20(1,82)
TSD34	58,94(4,15)	6,20(1,87)	1,05(73)	6,84(2,64)	24,23(3,04)	0,10(20)	0,12(26)	0,09(6)	0,01(3)	0,35(6)	0,13(31)	0,76(55)	98,83(2,00)
TSD35	57,79(2,61)	6,01(25)	1,00(51)	7,95(72)	25,30(70)	0,19(34)	0,25(34)	0,16(25)	0,02(3)	0,31(17)	0,06(12)	1,52(1,54)	100,60(1,04)

B.3. Amphibole

Tabelle B.7.: Zusammensetzung von Amphibolen in PE-Experimenten

Probe	SiO ₂ Gew. -%	Na ₂ O Gew. -%	K ₂ O Gew. -%	CaO Gew. -%	FeO Gew. -%	Al ₂ O ₃ Gew. -%	MgO Gew. -%	P ₂ O ₅ Gew. -%	TiO ₂ Gew. -%	MnO Gew. -%	SrO Gew. -%	Summe Gew. -%
PE13	43,08(1,87)	2,03(34)	0,59(20)	12,09(1,63)	10,98(37)	9,90(1,30)	14,37(38)	0,09(3)	2,56(30)	0,17(7)	0,05(5)	95,90(68)
PE16	42,94(81)	1,90(3)	0,64(0)	11,23(25)	13,86(1,09)	9,64(49)	12,87(1,07)	0,34(18)	2,14(23)	0,25(3)	0,04(2)	95,88(1,03)
PE17	42,72(1,80)	2,15(23)	0,70(12)	11,49(72)	12,58(1,32)	10,69(1,44)	13,51(98)	0,26(58)	2,41(35)	0,19(6)	0,05(10)	96,78(98)
PE18	42,85(43)	2,04(11)	0,69(12)	11,52(1,52)	12,10(1,30)	10,28(59)	13,66(1,50)	0,17(5)	2,53(44)	0,18(1)	0,03(4)	96,07(74)
PE19	43,91(1,65)	1,97(72)	0,55(21)	12,41(4,00)	11,35(1,75)	9,57(1,71)	14,11(4)	0,17(9)	2,74(62)	0,16(6)	0,06(5)	97,01(62)
PE21	49,19(30)	2,14(10)	1,69(7)	8,33(14)	12,62(22)	10,32(14)	10,06(16)	0,22(7)	1,84(9)	0,21(5)	0,01(6)	96,70(1,47)
PE22	44,16(1,75)	2,12(20)	0,62(12)	10,89(52)	14,03(41)	9,55(1,40)	13,08(58)	0,20(33)	2,35(30)	0,23(6)	0,03(7)	97,31(83)
PE23	43,78(1,48)	2,16(13)	0,58(7)	10,63(10)	12,76(55)	9,55(59)	13,68(6)	0,21(14)	2,51(3)	0,20(6)	0,06(5)	96,11(25)
PE24	44,05(28)	1,98(10)	0,86(5)	12,00(17)	9,74(19)	10,48(14)	14,34(18)	0,16(6)	2,30(9)	0,13(5)	0,01(6)	96,08(1,45)
PE25	42,76(1,33)	2,23(7)	0,81(1)	11,22(10)	11,49(33)	10,65(57)	14,23(61)	0,15(20)	2,75(13)	0,11(1)	0,06(3)	96,47(14)
PE26	45,03(4,72)	1,90(14)	0,94(60)	10,90(1,43)	15,08(2,29)	9,79(1,54)	10,77(1,75)	0,32(38)	1,58(47)	0,26(11)	0,01(3)	96,60(40)
PE27	43,55(2,06)	1,94(7)	0,82(0)	11,54(1,05)	14,14(2,16)	9,65(40)	12,75(14)	0,10(3)	1,90(24)	0,25(8)	0,01(3)	96,67(37)
PE28	43,32(28)	2,25(10)	0,96(5)	10,79(16)	13,68(22)	11,22(15)	11,98(17)	0,10(5)	2,22(9)	0,20(5)	0,03(6)	96,77(1,46)
PE29	44,81(5,20)	2,27(20)	0,92(54)	10,73(2,18)	11,35(1,50)	11,08(2,87)	12,68(5,16)	0,22(9)	2,24(91)	0,16(7)	0,03(10)	96,56(86)
PE30	44,67(29)	2,24(10)	1,26(6)	11,19(16)	12,23(21)	11,36(15)	11,58(17)	0,06(5)	2,31(10)	0,19(5)	0,03(6)	97,18(1,47)
PE32	47,01(29)	2,01(10)	1,18(6)	10,57(16)	12,44(22)	10,38(14)	11,39(17)	0,15(7)	1,83(9)	0,29(5)	0,02(6)	97,27(1,41)
PE35	44,48(4,41)	2,25(54)	0,85(19)	11,63(17)	11,46(2,32)	12,06(2,06)	12,47(2,47)	0,17(12)	2,13(59)	0,17(12)	0,07(15)	97,74(1,56)
PE36	43,34(1,32)	2,12(15)	0,77(21)	11,86(69)	12,08(74)	10,89(65)	13,47(1,29)	0,29(23)	2,33(49)	0,16(3)	0,03(6)	97,36(81)
PE40	44,69(3,16)	1,94(28)	0,70(14)	11,41(88)	11,09(1,23)	10,18(1,13)	14,64(1,14)	0,21(9)	1,85(59)	0,28(7)	0,02(7)	97,05(85)
PE41	43,45(2,24)	2,03(14)	0,60(11)	11,10(91)	13,18(2,78)	10,46(1,57)	13,39(1,28)	0,23(15)	2,06(25)	0,29(7)	0,01(3)	96,84(1,54)
PE42	43,72(2,16)	1,99(23)	0,62(15)	11,15(57)	11,91(98)	10,17(1,64)	14,09(58)	0,31(42)	2,11(23)	0,29(9)	0,03(6)	96,45(1,35)

Tabelle B.8.: Zusammensetzung von Amphibolen in TMD-Experimenten

Probe	SiO ₂ Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	CaO Gew.-%	FeO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	MgO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	SrO Gew.-%	Summe Gew.-%
TMD01	44,61(68)	2,05(6)	0,62(4)	11,03(13)	12,87(48)	8,96(60)	13,99(35)	0,08(18)	2,36(21)	0,23(4)	0,01(3)	96,82(25)
TMD02	44,12(1,15)	2,08(17)	0,72(16)	11,53(35)	10,69(91)	10,02(78)	15,22(55)	0,14(17)	2,15(16)	0,20(3)	0,05(12)	96,95(56)
TMD03	43,80(1,04)	2,10(13)	0,70(8)	11,35(35)	12,48(47)	10,21(78)	13,88(44)	0,09(17)	2,25(18)	0,21(5)	0,02(6)	97,12(73)
TMD04	43,77(1,13)	2,12(22)	0,76(14)	11,47(26)	11,24(56)	10,41(1,02)	14,51(53)	0,11(13)	2,36(17)	0,20(6)	0,04(8)	96,99(1,12)
TMD05	43,82(1,02)	2,13(15)	0,71(18)	10,89(45)	14,54(75)	10,43(92)	12,19(43)	0,15(15)	2,51(27)	0,19(5)	0,05(10)	97,65(63)
TMD06	44,11(1,54)	2,23(50)	0,82(23)	10,82(61)	14,12(98)	10,99(1,37)	11,94(97)	0,13(13)	2,57(45)	0,19(7)	0,02(7)	97,97(1,43)
TMD08	44,65(2,45)	2,10(15)	0,85(26)	11,28(94)	11,29(1,23)	10,64(52)	13,90(1,32)	0,17(14)	2,25(69)	0,21(10)	0,03(8)	97,47(1,58)
TMD09	43,46(2,63)	1,97(23)	0,58(10)	11,50(83)	11,81(74)	10,09(1,65)	14,32(74)	0,39(58)	2,24(25)	0,27(4)	0,02(4)	96,67(54)
TMD10	43,44(2,60)	1,93(14)	0,59(6)	11,81(1,80)	11,57(2,29)	10,12(1,29)	14,42(2,21)	0,46(1,30)	2,06(37)	0,28(7)	0,02(4)	96,74(59)
TMD11	43,39(1,82)	2,12(17)	0,64(16)	11,04(89)	14,04(2,58)	10,51(1,37)	12,62(1,74)	0,21(36)	2,31(36)	0,28(6)	0,06(12)	97,27(50)
TMD12	43,13(59)	2,05(20)	0,62(6)	11,21(90)	12,76(2,58)	10,63(26)	13,68(1,44)	0,18(23)	2,28(58)	0,27(6)	0,01(6)	96,87(80)
TMD13	42,72(1,31)	2,23(19)	0,70(16)	11,19(66)	14,29(2,62)	10,51(72)	12,50(2,06)	0,16(45)	2,48(67)	0,27(5)	0,01(2)	97,06(52)
TMD14	43,31(1,82)	2,14(24)	0,69(16)	11,16(79)	13,97(2,78)	10,50(99)	12,77(1,86)	0,24(33)	2,32(49)	0,27(7)	0,04(10)	97,48(82)
TMD15	43,26(1,29)	2,16(29)	0,68(16)	11,23(57)	13,56(2,90)	10,43(85)	13,15(2,60)	0,24(33)	2,24(53)	0,26(6)	0,04(8)	97,29(69)
TMD16	42,99(1,89)	2,15(24)	0,63(15)	11,23(99)	14,20(1,63)	10,30(1,34)	12,68(1,43)	0,36(88)	2,43(63)	0,26(6)	0,05(9)	97,31(80)
TMD17	42,94(1,87)	2,19(31)	0,70(29)	11,43(1,15)	13,48(3,32)	10,58(1,28)	13,08(2,84)	0,29(61)	2,38(62)	0,26(8)	0,05(10)	97,43(79)
TMD18	43,39(1,31)	2,10(21)	0,63(11)	11,05(69)	14,24(2,23)	10,38(1,02)	12,73(1,65)	0,21(24)	2,32(50)	0,27(7)	0,04(9)	97,40(84)
TMD19	43,99(3,04)	2,24(1,05)	0,65(42)	12,13(4,35)	14,92(1,29)	9,43(2,88)	11,61(78)	0,23(12)	2,10(77)	0,34(8)	0,04(7)	97,76(1,57)
TMD20	43,06(1,25)	2,21(28)	0,69(14)	11,20(68)	14,26(2,54)	10,53(79)	12,51(2,05)	0,28(35)	2,47(34)	0,26(7)	0,03(7)	97,53(72)
TMD21	42,78(1,56)	2,21(24)	0,70(16)	11,07(72)	14,78(1,04)	10,73(1,21)	12,22(1,32)	0,26(45)	2,34(33)	0,26(8)	0,05(9)	97,42(72)
TMD22	40,41(2,55)	2,88(31)	1,01(25)	11,57(1,05)	15,69(98)	11,76(1,88)	10,44(1,46)	0,30(82)	3,36(83)	0,27(7)	0,07(10)	97,84(83)
TMD25	43,63(2,50)	1,95(25)	0,58(11)	11,44(1,57)	13,12(2,96)	9,90(1,08)	13,74(2,41)	0,40(1,17)	2,19(49)	0,29(8)	0,04(6)	97,29(85)
TMD26	43,57(60)	2,02(15)	0,59(10)	10,89(31)	13,52(1,13)	10,17(97)	13,37(78)	0,36(54)	2,23(31)	0,28(8)	0,04(6)	97,07(80)
TMD27	43,02(1,87)	2,01(23)	0,64(11)	11,26(96)	12,26(3,41)	10,64(1,46)	14,08(2,34)	0,25(67)	2,14(56)	0,26(6)	0,03(7)	96,62(92)
TMD28	43,10(1,67)	2,00(24)	0,59(10)	11,13(88)	13,07(3,45)	10,26(1,24)	13,66(2,59)	0,21(53)	2,08(44)	0,27(7)	0,03(5)	96,43(60)
TMD29	43,65(1,49)	2,02(15)	0,56(11)	10,62(66)	14,16(1,23)	10,07(1,10)	13,17(93)	0,13(24)	2,22(43)	0,30(6)	0,03(4)	96,95(73)
TMD32	43,46(1,42)	2,05(14)	0,64(12)	11,53(65)	11,00(2,11)	10,54(1,17)	15,13(1,59)	0,20(26)	1,96(56)	0,26(9)	0,03(6)	96,84(83)
TMD33	44,24(2,51)	2,00(28)	0,58(18)	11,36(59)	10,99(1,68)	9,84(2,18)	15,33(1,35)	0,20(35)	1,99(46)	0,28(8)	0,03(5)	96,84(71)
TMD34	43,41(5,62)	1,97(30)	0,60(16)	11,35(55)	11,25(2,34)	10,03(1,60)	14,98(2,06)	0,14(19)	2,02(71)	0,27(7)	0,01(4)	96,07(5,46)
TMD35	43,94(1,89)	1,95(21)	0,65(15)	11,72(1,27)	10,53(65)	10,68(1,61)	14,88(1,83)	0,25(44)	1,82(33)	0,29(9)	0,02(7)	96,76(63)
TMD36	44,33(2,00)	1,89(26)	0,61(12)	12,01(1,83)	10,32(1,17)	10,23(1,68)	15,01(1,61)	0,30(31)	1,91(46)	0,27(4)	0,03(6)	96,93(95)

Tabelle B.9.: Zusammensetzung von Amphibolen in TSD-Experimenten

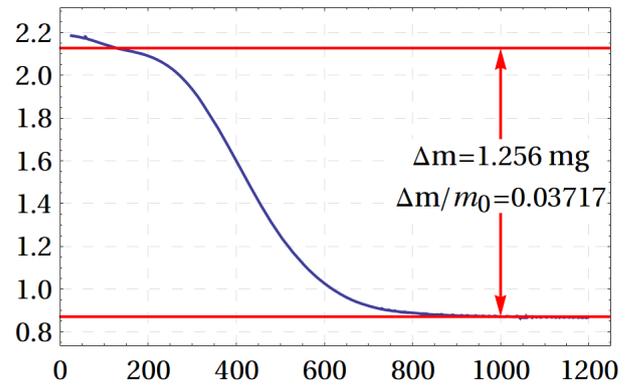
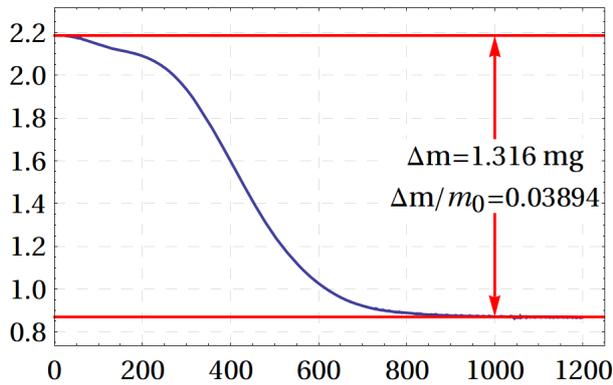
Probe	SiO ₂ Gew.-%	Na ₂ O Gew.-%	K ₂ O Gew.-%	CaO Gew.-%	FeO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	MgO Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	MnO Gew.-%	SrO Gew.-%	Summe Gew.-%
TSD01	44,40(29)	2,37(11)	1,05(5)	10,64(16)	12,66(22)	11,85(15)	11,87(12)	0,07(3)	2,41(10)	0,17(5)	0,02(6)	97,57(1,43)
TSD05	43,39(1,01)	2,22(18)	0,75(7)	11,38(26)	13,00(48)	10,69(83)	13,15(63)	0,21(40)	2,48(24)	0,21(1)	0,01(3)	97,52(77)
TSD09	44,34(1,59)	2,33(59)	0,73(17)	11,32(1,24)	11,53(1,22)	11,09(2,65)	13,11(2,22)	0,12(19)	2,20(36)	0,18(6)	0,03(4)	97,05(1,06)
TSD10	43,28(66)	2,17(23)	0,72(11)	11,14(75)	13,48(82)	10,56(98)	12,89(71)	0,14(26)	2,51(28)	0,19(4)	0,03(8)	97,16(1,03)
TSD16	42,87(96)	2,15(17)	0,70(11)	11,34(41)	11,79(42)	10,77(96)	14,28(29)	0,08(7)	2,33(34)	0,21(6)	0,03(9)	96,59(1,03)
TSD17	44,31(2,68)	2,12(13)	0,84(41)	10,98(98)	11,61(90)	10,33(64)	13,85(1,46)	0,06(6)	2,41(62)	0,19(4)	0,03(8)	96,77(1,13)
TSD20	43,72(1,35)	2,14(9)	0,69(12)	11,66(65)	11,18(68)	10,32(95)	14,64(51)	0,18(26)	2,25(16)	0,20(5)	0,00(2)	97,02(1,07)
TSD22	43,48(48)	2,12(30)	0,63(12)	10,99(13)	12,96(44)	10,18(58)	13,36(76)	0,07(8)	2,47(1)	0,22(3)	0,01(3)	96,50(38)
TSD23	43,98(3,23)	2,13(22)	0,72(29)	11,19(1,43)	11,96(1,91)	10,55(1,29)	13,69(1,79)	0,09(13)	2,52(40)	0,21(7)	0,03(7)	97,11(50)
TSD24	42,74(59)	2,06(14)	0,66(1)	11,57(1,36)	13,89(1,53)	10,25(62)	13,19(4)	0,06(2)	2,43(21)	0,22(3)	0,02(2)	97,12(52)
TSD25	43,05(1,45)	2,12(9)	0,67(14)	11,24(44)	11,93(46)	10,09(1,12)	14,32(71)	0,03(8)	2,38(36)	0,20(5)	0,03(5)	96,07(65)
TSD27	42,76(1,50)	2,11(25)	0,67(5)	11,01(29)	13,12(1,02)	10,15(86)	13,53(1,03)	0,10(15)	2,55(9)	0,21(3)	0,02(4)	96,23(1,33)
TSD28	43,91(1,87)	2,10(17)	0,65(13)	11,18(39)	12,00(42)	9,93(74)	14,12(84)	0,14(28)	2,46(20)	0,21(5)	0,04(7)	96,76(77)
TSD29	43,05(85)	2,13(13)	0,64(6)	11,31(28)	12,24(4)	10,39(41)	14,04(27)	0,03(8)	2,46(16)	0,19(5)	0,01(4)	96,48(55)
TSD32	46,14(35)	2,25(13)	0,96(6)	10,14(19)	13,13(27)	10,69(18)	11,75(20)	0,11(8)	2,04(11)	0,18(6)	0,00(0)	97,46(1,74)
TSD34	43,61(1,39)	2,07(10)	0,66(12)	11,04(26)	13,94(50)	10,01(1,16)	12,99(59)	0,12(8)	2,33(21)	0,22(3)	0,09(16)	97,11(37)
TSD35	44,14(1,61)	2,08(20)	0,74(4)	11,34(72)	12,61(32)	9,87(1,71)	13,83(1,04)	0,25(14)	2,27(47)	0,21(5)	0,00(0)	97,41(86)
TSD47	43,97(29)	2,32(11)	0,70(5)	10,94(16)	14,42(24)	10,42(15)	12,03(17)	0,11(5)	2,46(10)	0,16(5)	0,00(0)	97,70(1,48)

C. Thermogravimetrische Analysen

Die folgenden Diagramme zeigen die Gewichtsänderung der wasserhaltigen, dazitischen Gläser der TWS-Serie beim Aufheizen während der Thermogravimetrie. Die Ordinatenachse zeigt stets das Probengewicht nach Abzug der “blank”-Messung (s. Kap. 3.1) in mg. Die Abszissenachse zeigt die Temperatur während der Messung in °C. Es wurden jeweils maximale (links) und minimale (rechts) Wassergehalte bestimmt.

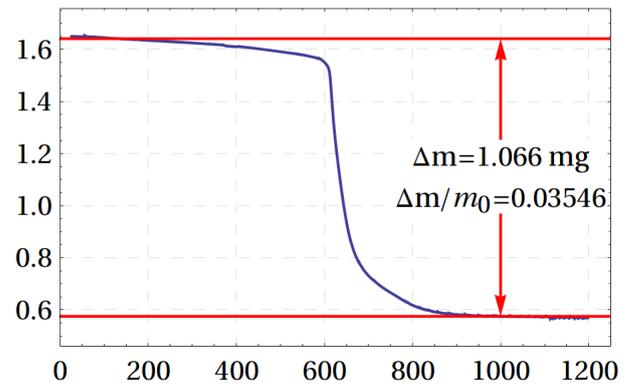
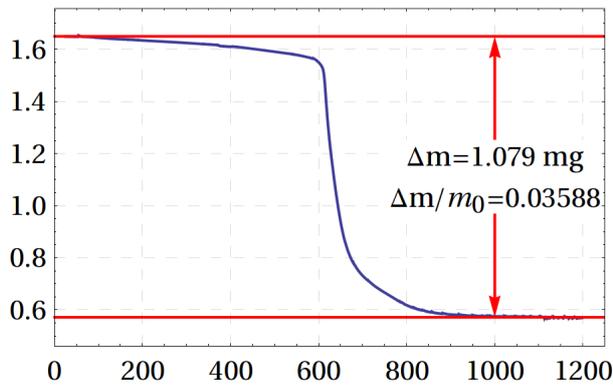
TWS01 (v639) – gemörsert

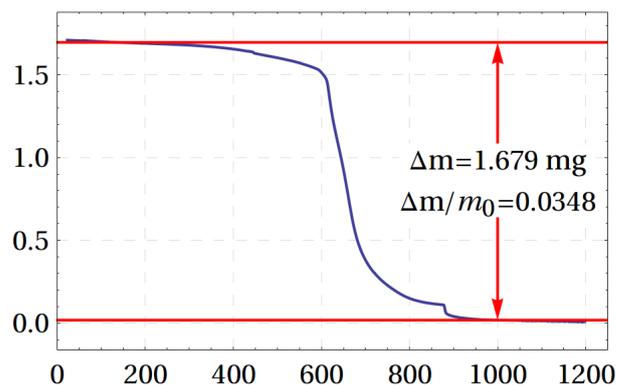
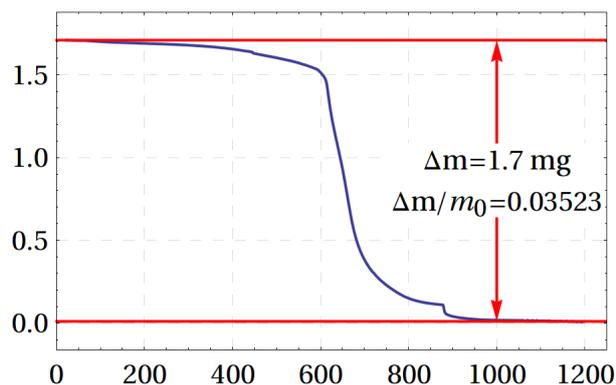
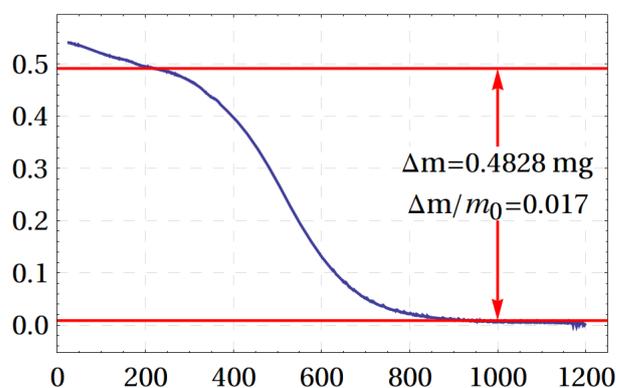
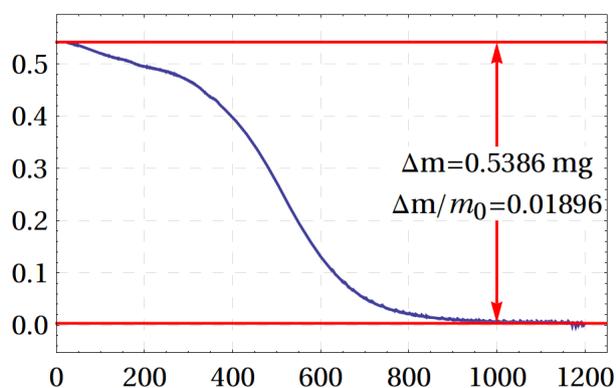
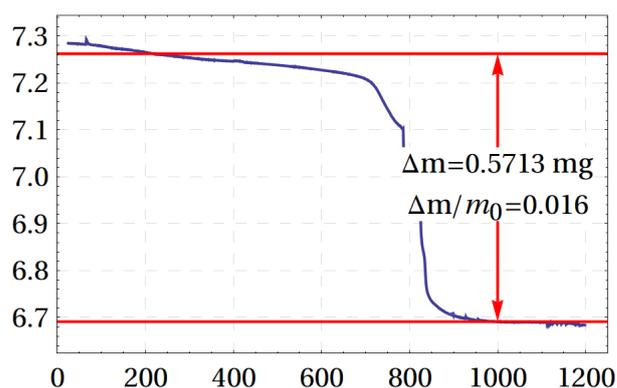
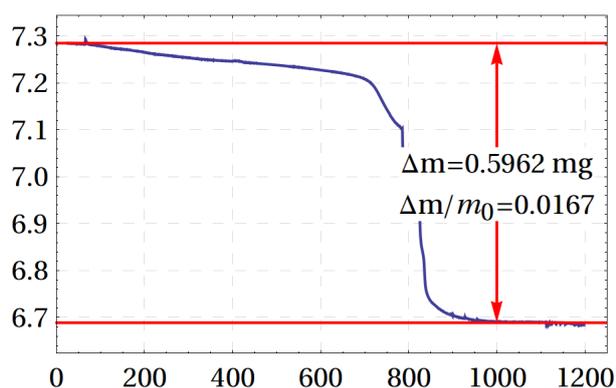
$(3.81 \pm 0.09)\text{wt.}\%$ – rel. error: 2.33%

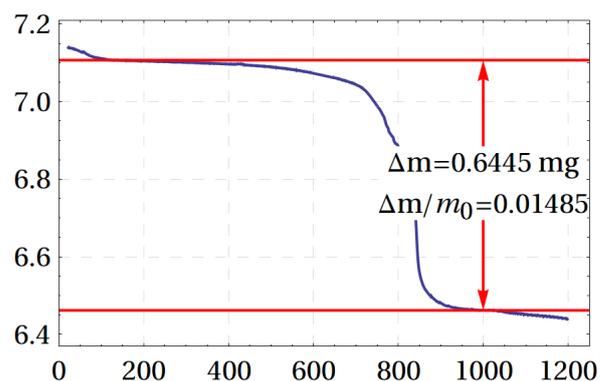
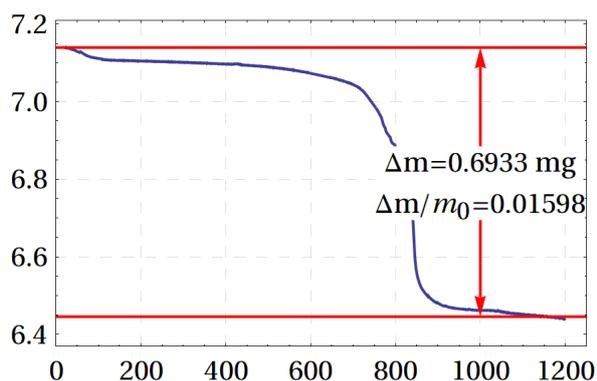
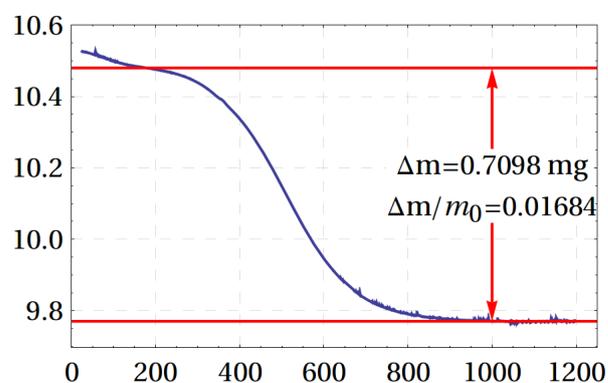
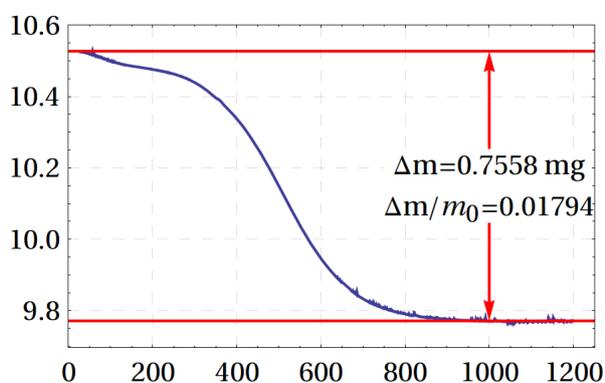
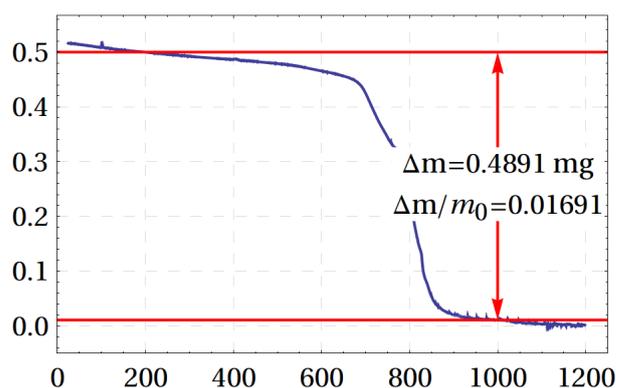
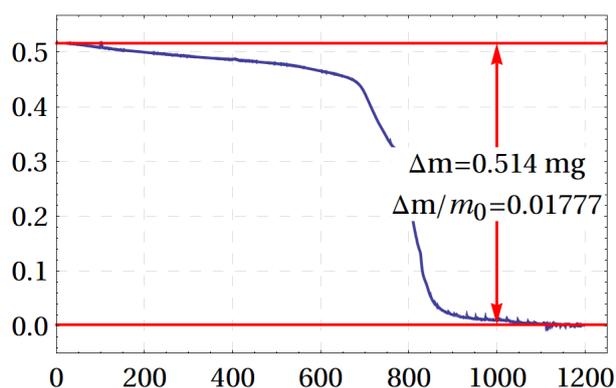


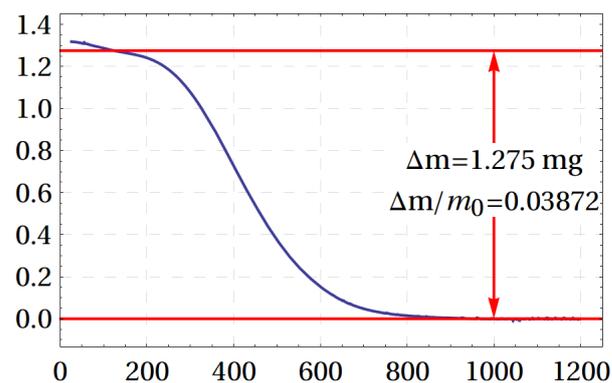
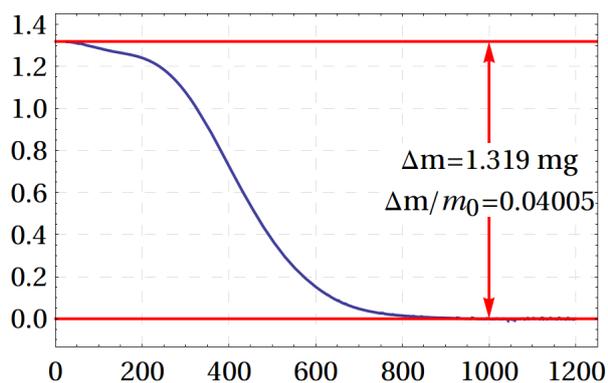
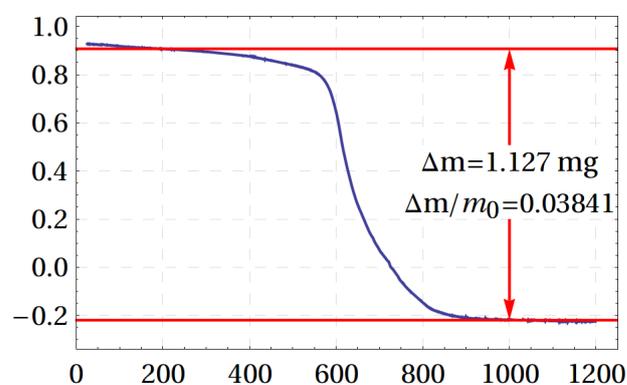
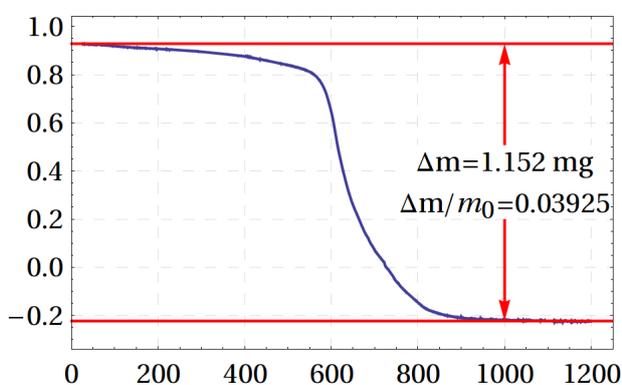
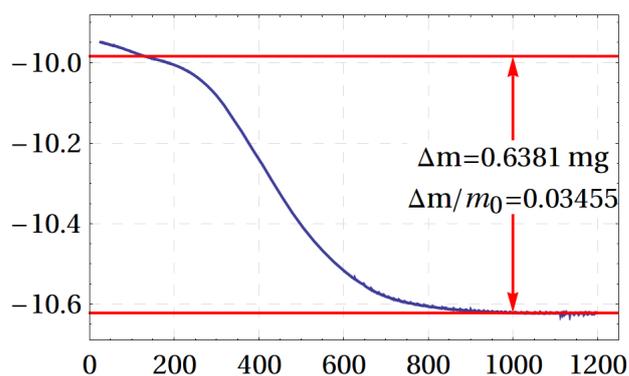
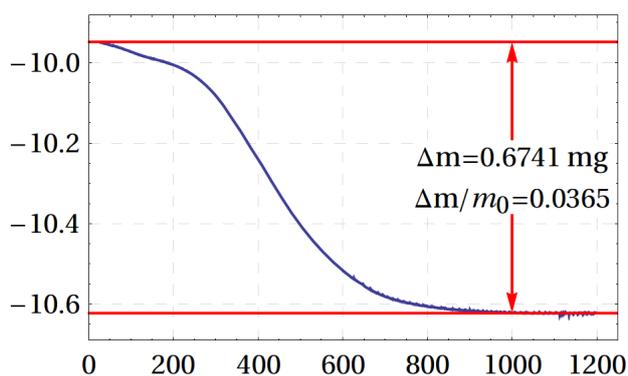
TWS01 (v641) – grob zerstoßen

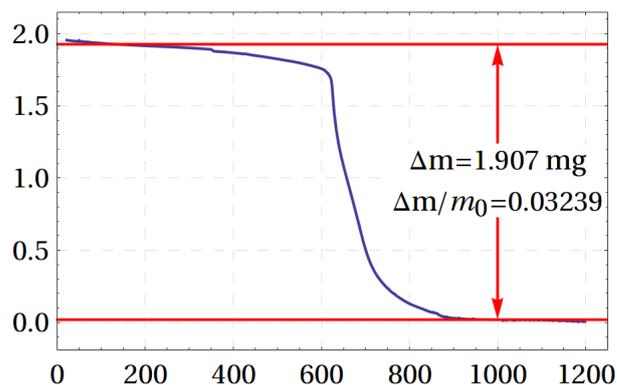
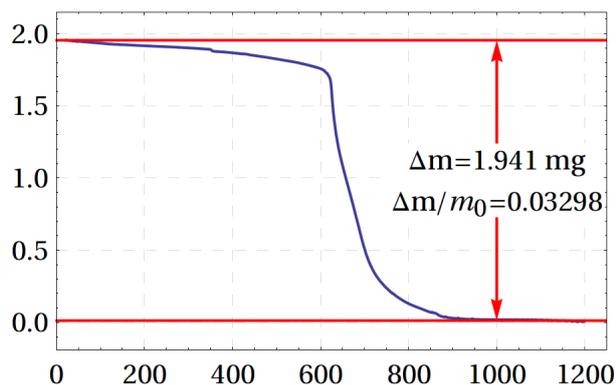
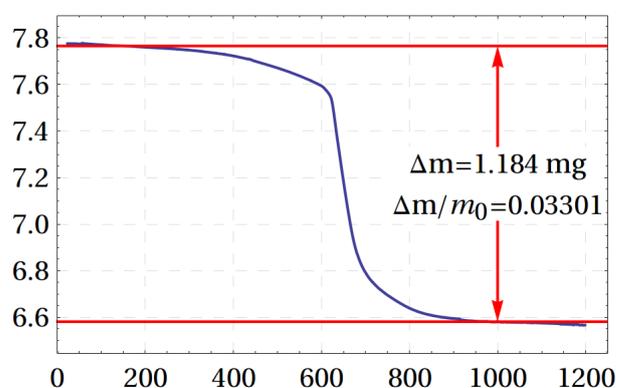
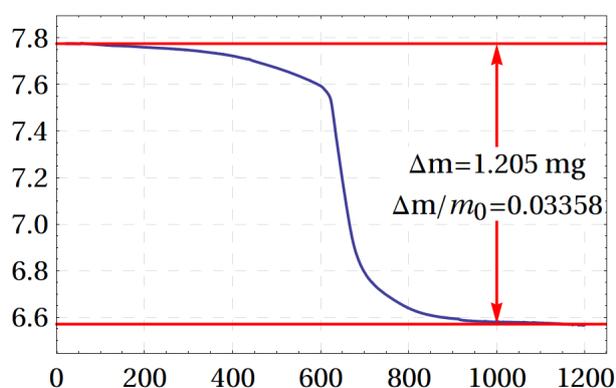
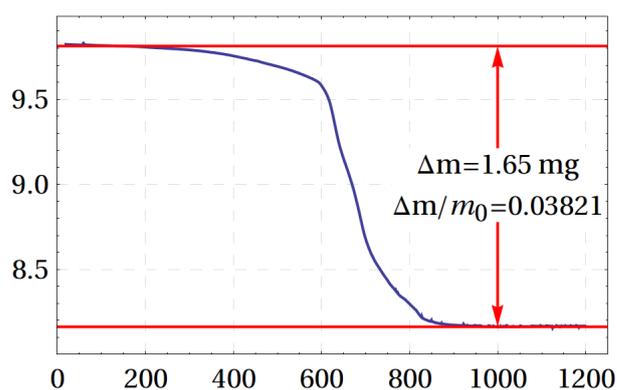
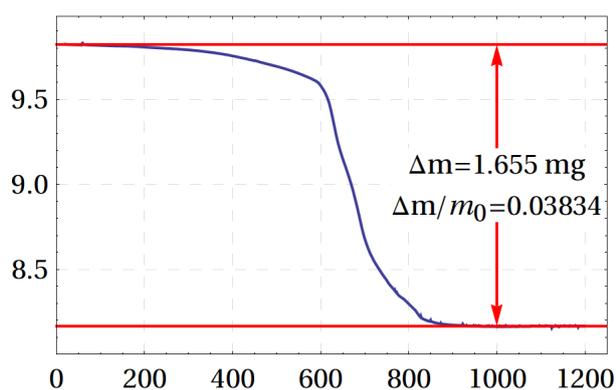
$(3.57 \pm 0.02)\text{wt.}\%$ – rel. error: 0.59%

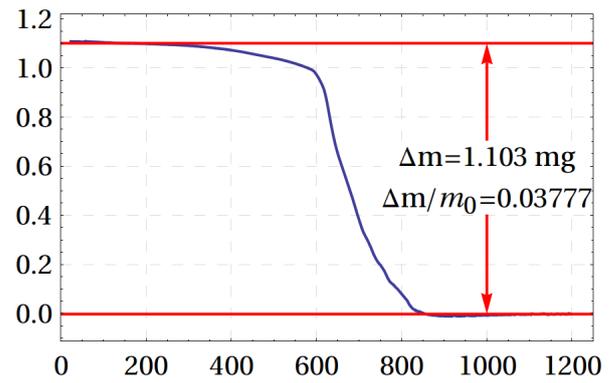
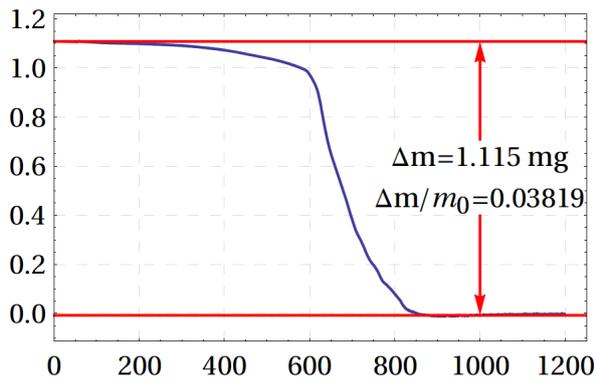
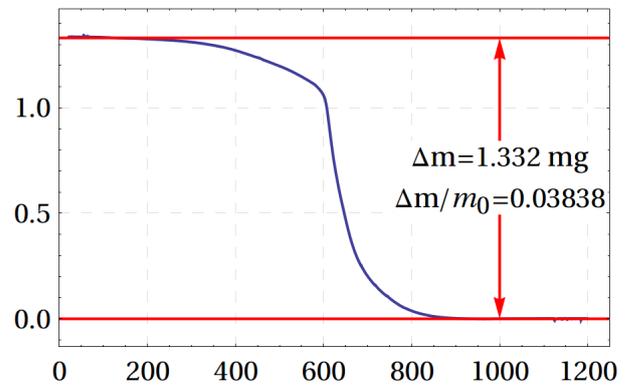
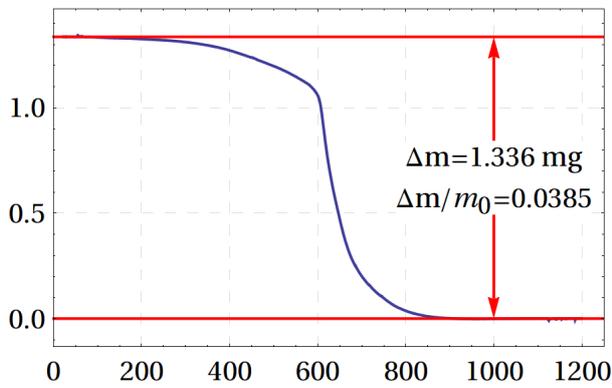
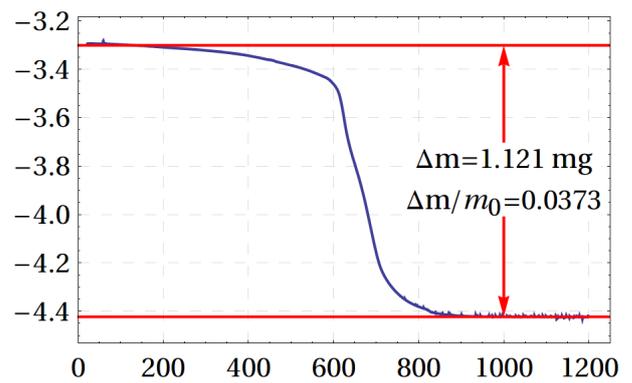
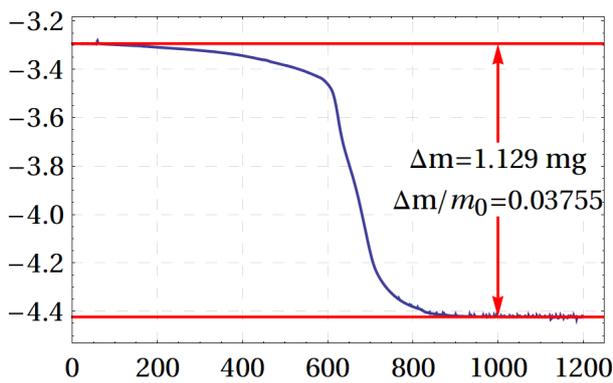


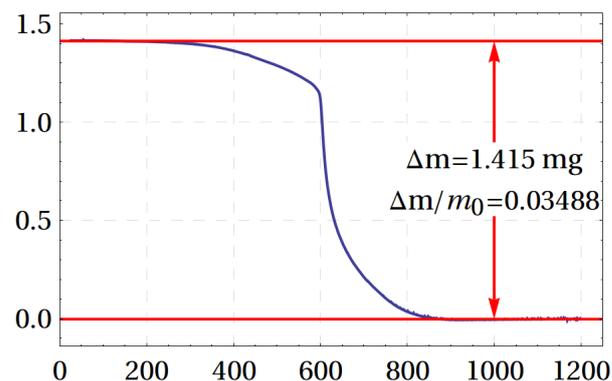
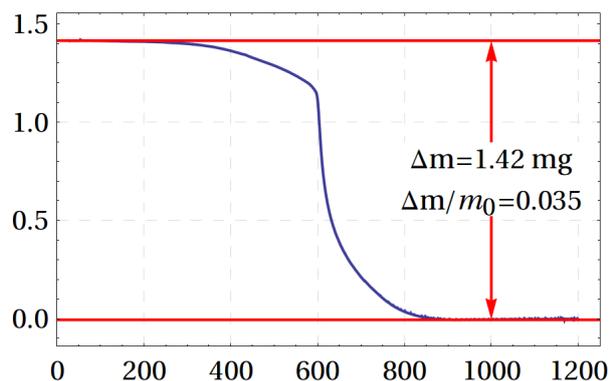
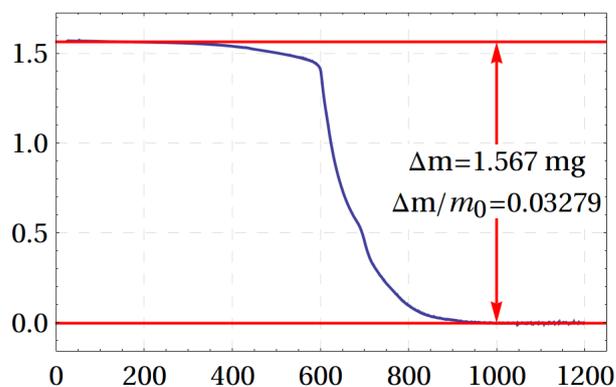
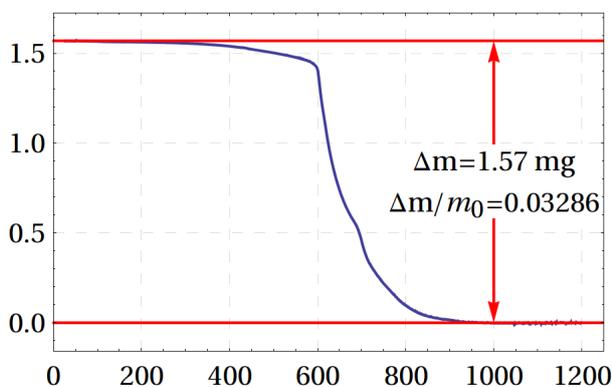
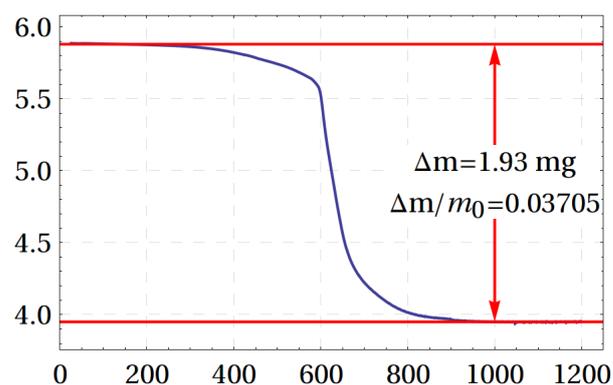
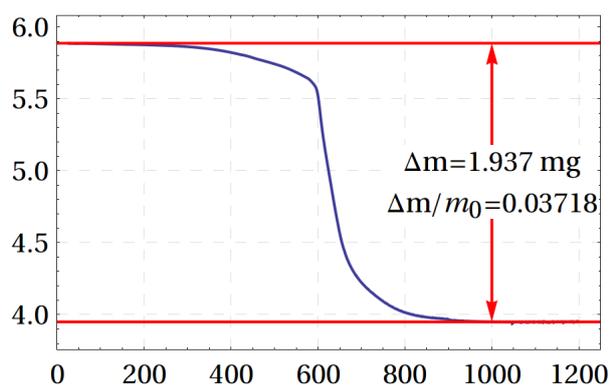
TWS01 (v685) – grob zerstoßen $(3.50 \pm 0.02)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.62%**TWS02 (v636) – gemörsert** $(1.80 \pm 0.10)\text{wt.}\%$ – rel. error:5.46%**TWS02 (v642) – grob zerstoßen** $(1.64 \pm 0.03)\text{wt.}\%$ – rel. error:2.13%

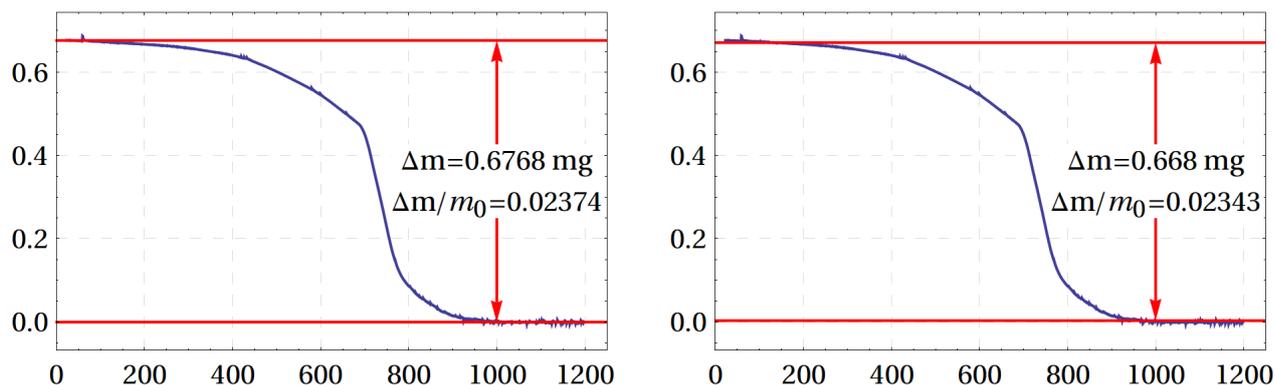
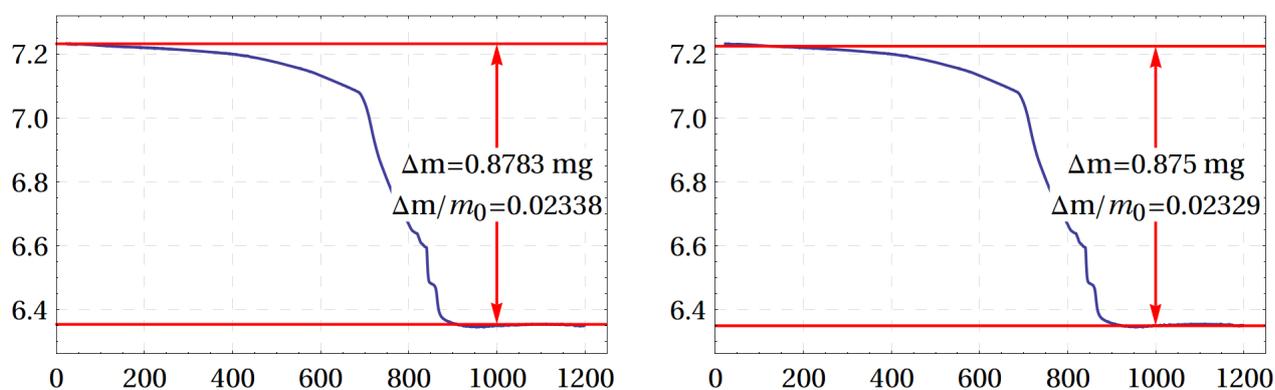
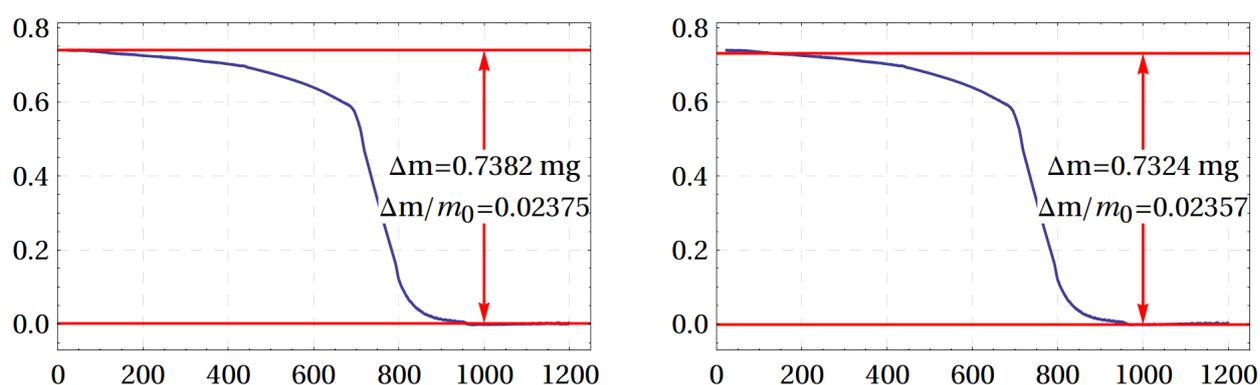
TWS02 (v686) – grob zerstoßen $(1.54 \pm 0.06) \text{ wt. \%}$ – rel. error: 3.65%**TWS04 (v637) – gemörsert** $(1.74 \pm 0.05) \text{ wt. \%}$ – rel. error: 3.14%**TWS04 (v643) – grob zerstoßen** $(1.73 \pm 0.04) \text{ wt. \%}$ – rel. error: 2.48%

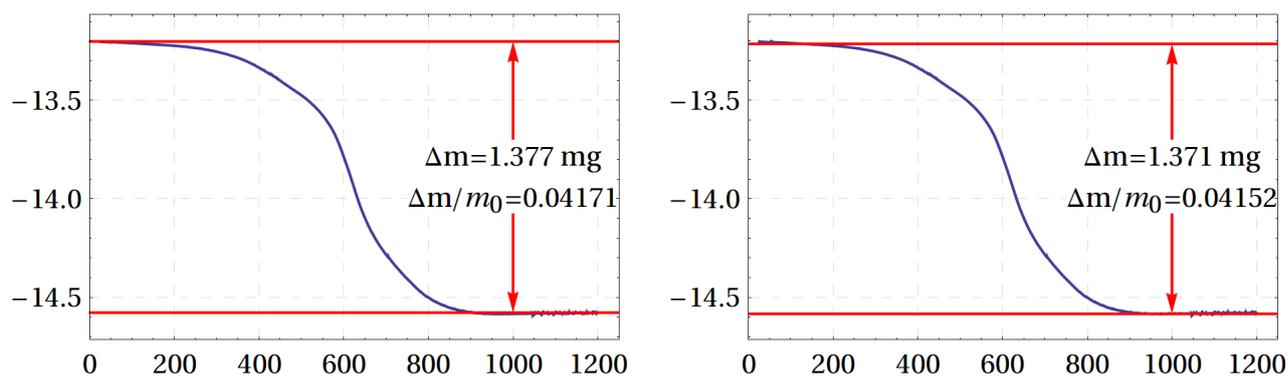
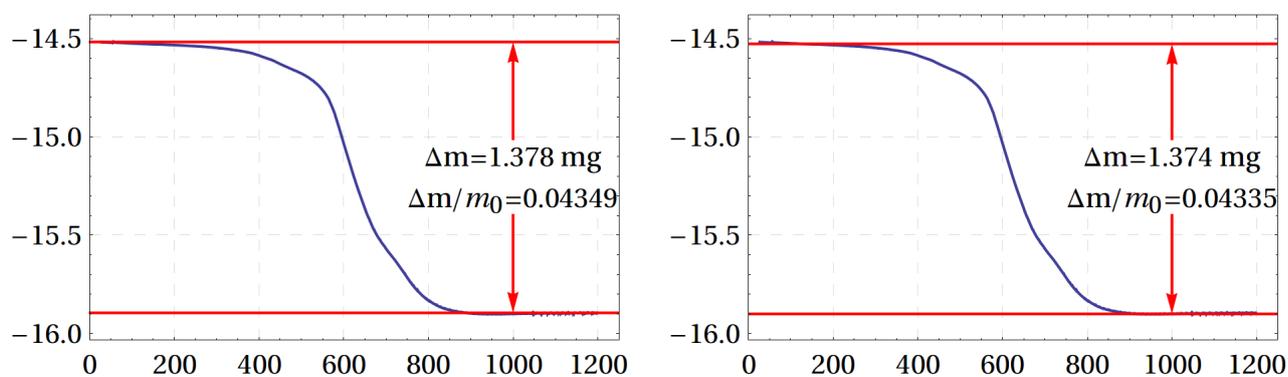
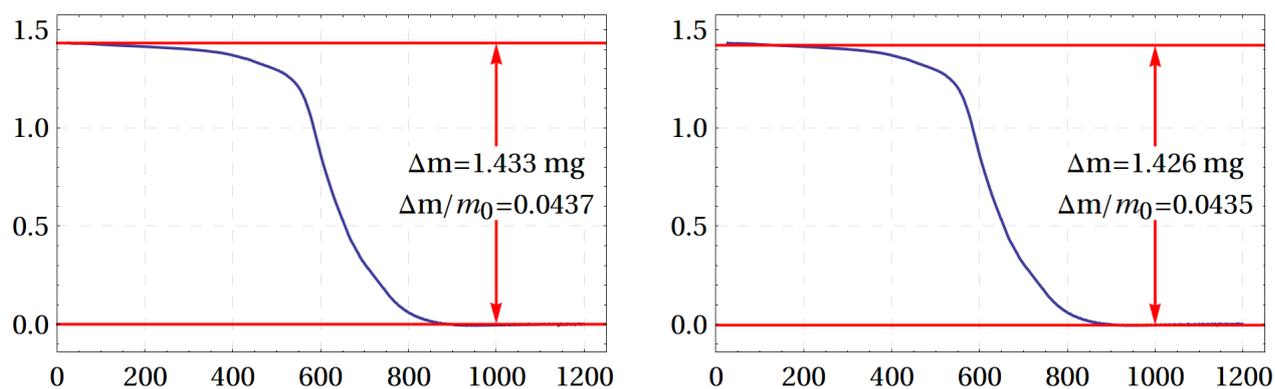
TWS05 (v638) – gemörsert $(3.94 \pm 0.07)\text{wt.}\%$ – rel. error:1.69%**TWS05 (v644) – grob zerstoßen** $(3.88 \pm 0.04)\text{wt.}\%$ – rel. error:1.09%**TWS06 (v640) – gemörsert** $(3.55 \pm 0.10)\text{wt.}\%$ – rel. error:2.75%

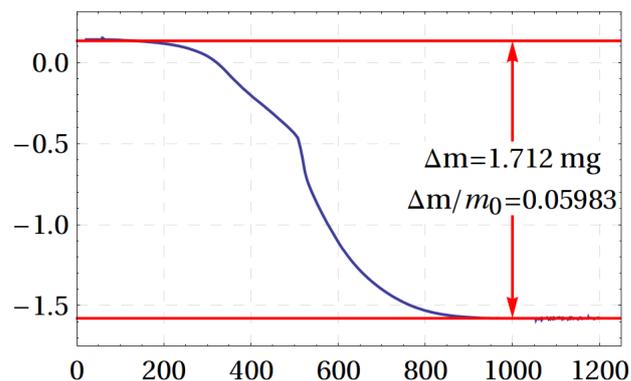
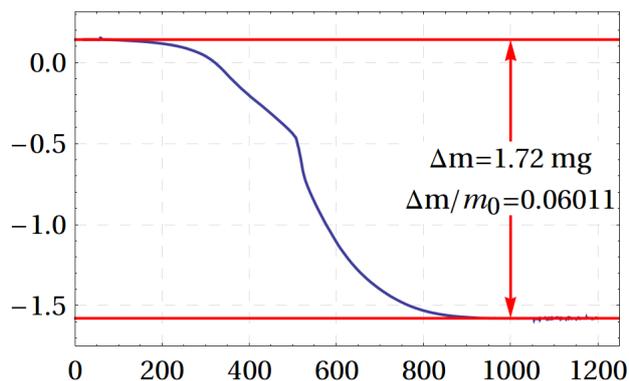
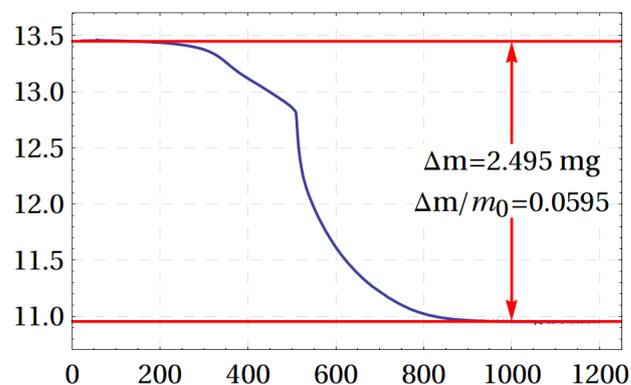
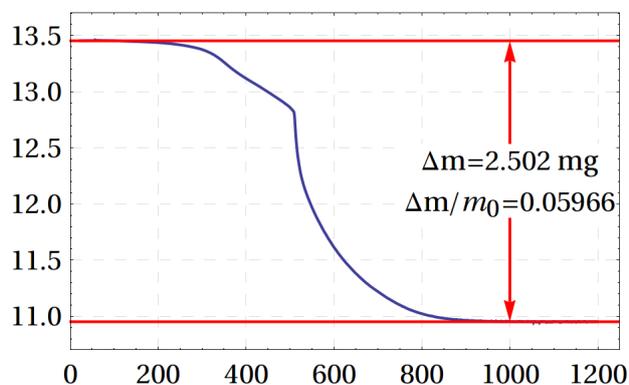
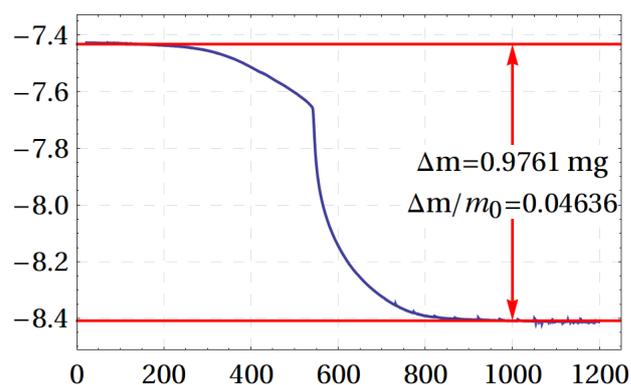
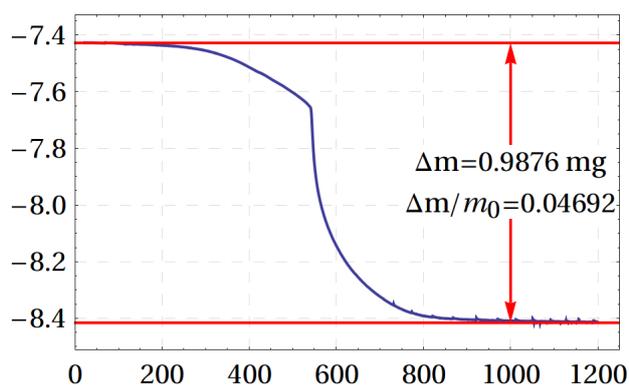
TWS06 (v646) – grob zerstößen $(3.27 \pm 0.03)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.90%**TWS06 (v681) – grob zerstößen** $(3.33 \pm 0.03)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.86%**TWS07 (v676) – grob zerstößen** $(3.83 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.17%

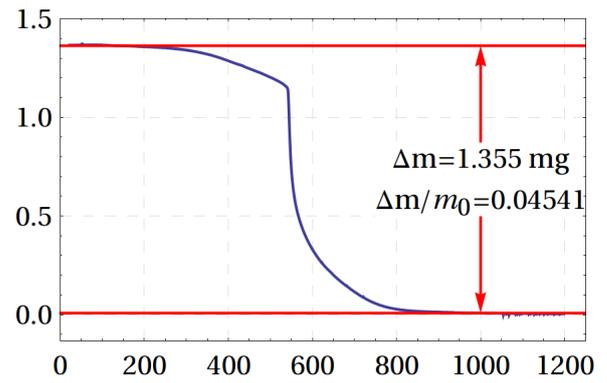
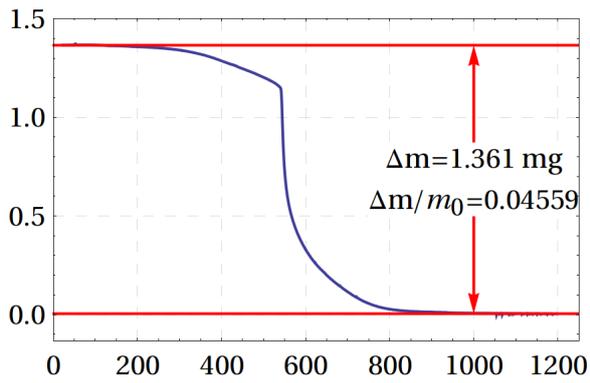
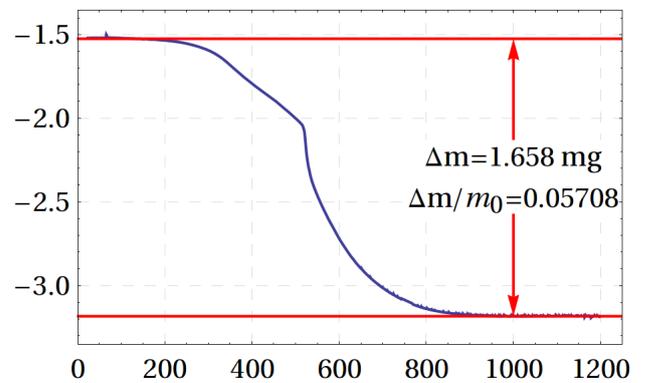
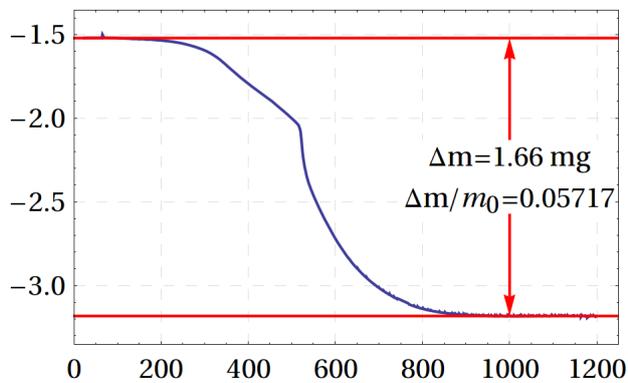
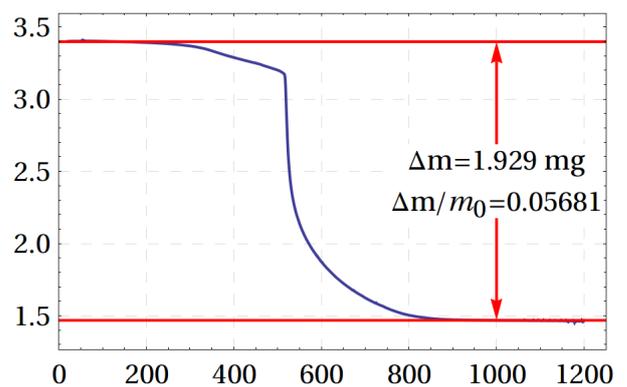
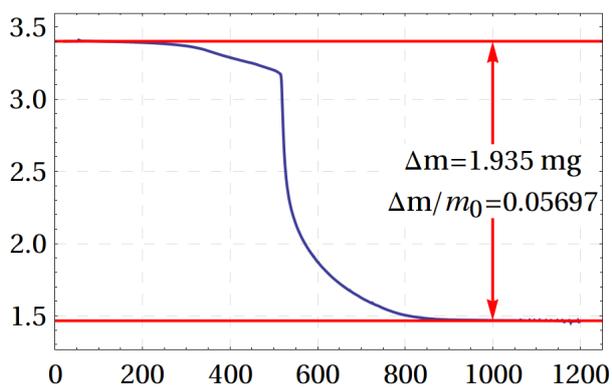
TWS07 (v680) – grob zerstößen $(3.80 \pm 0.02)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.56%**TWS08 (v677) – grob zerstößen** $(3.84 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.15%**TWS08 (v678) – grob zerstößen** $(3.74 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.34%

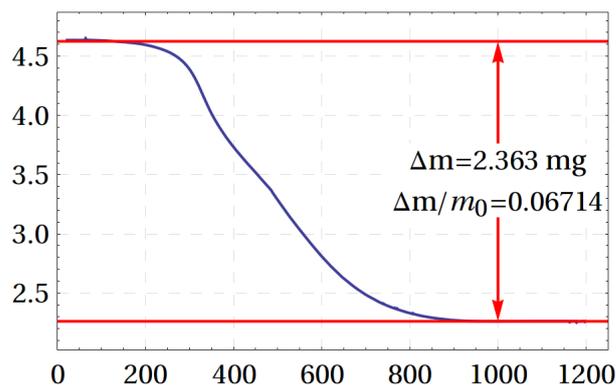
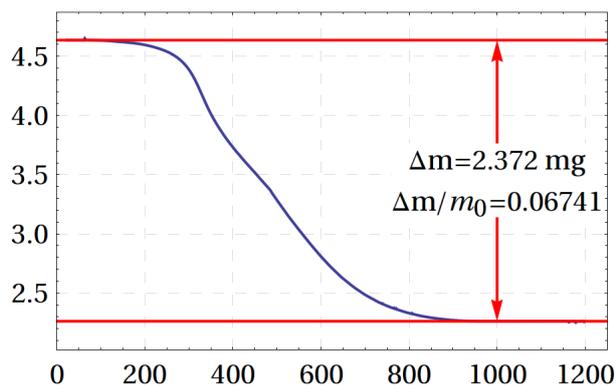
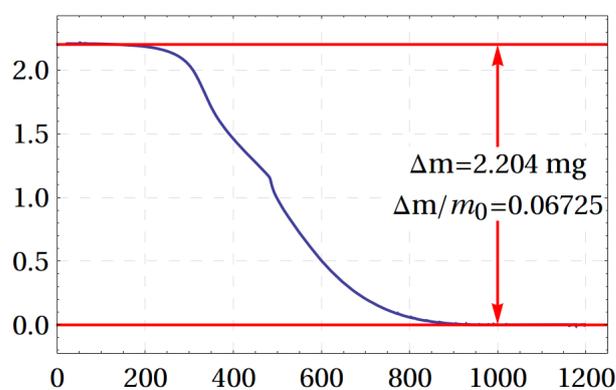
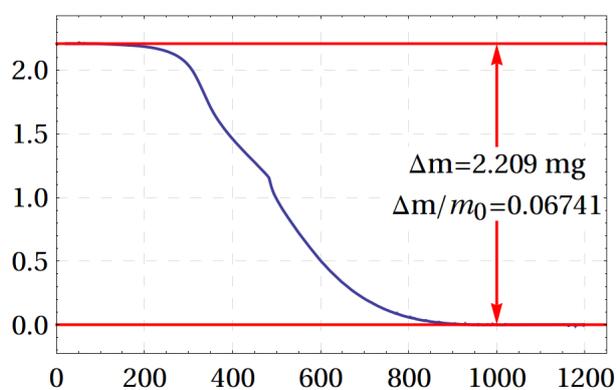
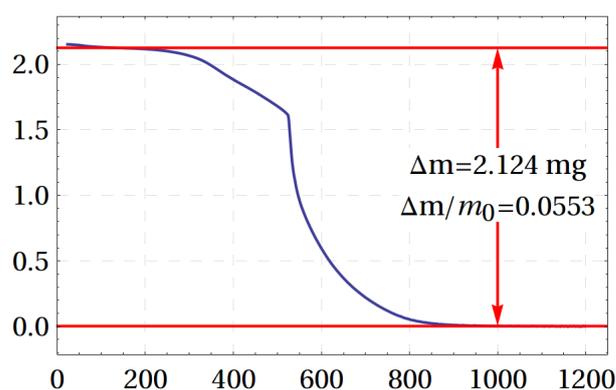
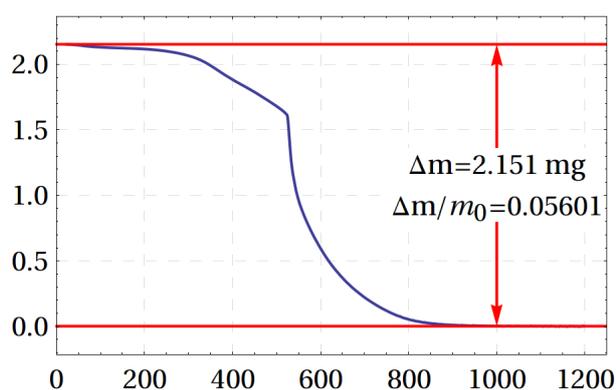
TWS09 (v693) – grob zerstoßen $(3.49 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.18%**TWS09 (v695) – grob zerstoßen** $(3.28 \pm 0.00)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.10%**TWS09 (v697) – grob zerstoßen** $(3.71 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.18%

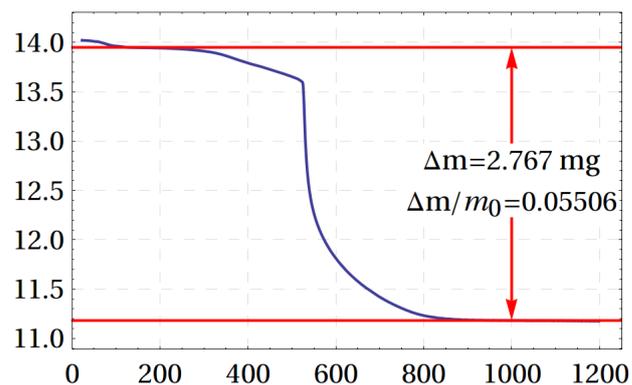
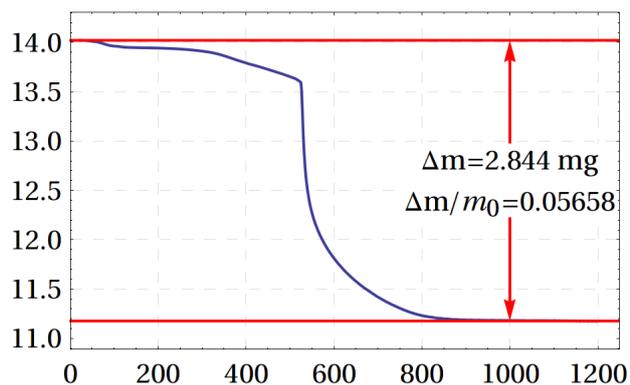
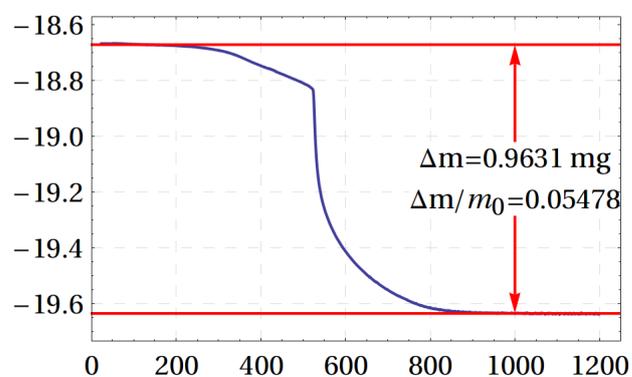
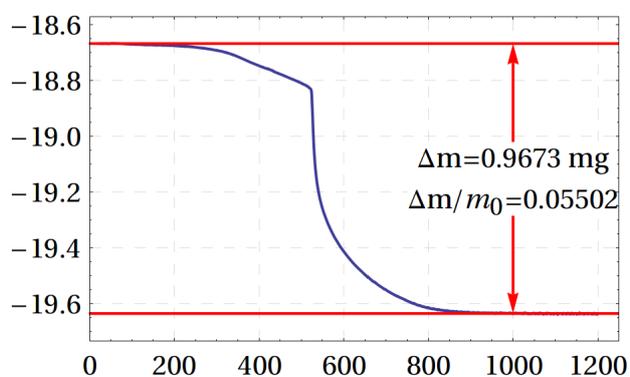
TWS11 (v668) – grob zerstoßen $(2.36 \pm 0.02)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.66%**TWS11 (v682) – grob zerstoßen** $(2.33 \pm 0.00)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.19%**TWS11 (v683) – grob zerstoßen** $(2.37 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.39%

TWS12 (v694) – grob zerstoßen $(4.16 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.23%**TWS12 (v696) – grob zerstoßen** $(4.34 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.15%**TWS12 (v698) – grob zerstoßen** $(4.36 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.23%

TWS13 (v665) – grob zerstößen $(6.00 \pm 0.01) \text{ wt. \%}$ – rel. error: 0.23%**TWS13 (v666) – grob zerstößen** $(5.96 \pm 0.01) \text{ wt. \%}$ – rel. error: 0.14%**TWS15 (v663) – grob zerstößen** $(4.66 \pm 0.03) \text{ wt. \%}$ – rel. error: 0.59%

TWS15 (v664) – grob zerstößen $(4.55 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.20%**TWS16 (v670) – grob zerstößen** $(5.71 \pm 0.00)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.08%**TWS16 (v671) – grob zerstößen** $(5.69 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.15%

TWS18 (v672) – grob zerstoßen $(6.73 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.20%**TWS18 (v673) – grob zerstoßen** $(6.73 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.12%**TWS19 (v687) – grob zerstoßen** $(5.57 \pm 0.04)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.64%

TWS19 (v688) – grob zerstößen $(5.58 \pm 0.08)\text{wt.}\%$ – rel. error:1.36%**TWS19 (v689) – grob zerstößen** $(5.49 \pm 0.01)\text{wt.}\%$ – rel. error:0.22%

D. Softwareverzeichnis

Tabelle D.1.: Verwendete Spezial-Software

Software	Version	Beschreibung	Quelle
Mathematica	v7 & v8	Berechnungen und Datenauswertung	http://www.wolfram.com/mathematica/
Petrological Elementary Tools for Mathematica	-	Datenauswertung und Diagramme	https://github.com/nblumoe/PET
Gimp	v2.6	Bildbearbeitung	http://www.gimp.org/
ImageJ	v1.44i	Bildbearbeitung und Analyse	http://rsbweb.nih.gov/ij/
CSDCorrections	v1.3.9	Berechnung von Kristallgrößenverteilungen	http://www.uqac.ca/mhiggins/csdcorrections.html
CSD_output	-	Export von ImageJ nach CSDCorrections	http://www.dsa.uqac.ca/~mhiggins/Quick_thin_section_digitisation.htm

E. Hinweise zum elektronischen Anhang

E.1. μ Raman

Die μ Raman-Analysen befinden sich im Ordner './Raman' und lassen sich anhand der Dateinamen den jeweiligen Proben zuordnen. Innerhalb von Unterordnern finden sich die eigentlichen Dateien der Spektren. In der Regel liegen sowohl exportierte Klartextdateien mit der Endung ".txt" (enthaltene Spalten: Wellenzahl in cm^{-1} und Intensität), sowie die Originaldaten mit der Endung ".ngs" im proprietären Dateiformat des verwendeten Spektrometers vor.

Die Daten sind in folgende Unterordner sortiert:

- 'H2O Kalibration': Spektren zur Kalibration der Wasserbestimmung (s. Tabelle E.1).
- 'H2O Messung': Spektren der PE-Proben bei 850 °C zur Bestimmung der Wassergehalte
- 'Glass Standards': Standards, die zu Beginn und am Ende eines Messtages gemessen wurden
- 'Autofocus Tests': Testmessungen zur Bestimmung des Einflusses der Fokustiefe auf die Spektren

Tabelle E.1.: Ordner und Dateinamen der Raman-Spektren, welche zur Kalibration der Wasserbestimmung verwendet wurden (GKR Probenserie). Die konstanten Messbedingungen finden sich in Tabelle 3.2.

Probe	Ordnername	Dateiname
GKR1H	H2O Kalibration	GKR1H_10
GKR1H	H2O Kalibration	GKR1H_15
GKR2H	H2O Kalibration	GKR2H_02
GKR2H	H2O Kalibration	GKR2H_05
GKR3H	H2O Kalibration	GKR3H_02
GKR3H	H2O Kalibration	GKR3H_05
GKR4H	H2O Kalibration	GKR4H_02
GKR4H	H2O Kalibration	GKR4H_05
GKR5H	H2O Kalibration	GKR4H_02
GKR5H	H2O Kalibration	GKR4H_05
GKR6H	H2O Kalibration	GKR6H_02
GKR6H	H2O Kalibration	GKR6H_05

E.2. EMS

Die EMS-Analysen befinden sich im Ordner './EMPA'. Innerhalb dieses Ordners befinden sich Unterordner, welche Messtage zusammenfassen. Der Ordnername gibt das Datum im Format "yymmdd" wieder (wobei yy das Jahr, mm den Monat und dd den Tag kodieren).

Dateien, welche das Kürzel "ZH2O" enthalten, stellen Analysen dar, für welche die ZAF-Korrektur und die Berücksichtigung enthaltenen Wassers als Oxid verwendet wurden. Dateien ohne diese Kürzel weisen Analysen mit der $\phi\rho Z$ -Korrektur auf.

Darüber hinaus finden sich die am jeweiligen Messtag aufgenommenen Bilder in Unterordnern der Messtage. Auflistungen der Proben und der zugehörigen Ordner sowie Dateinamen finden sich in den Tabellen E.2 bis E.5.

Zusammenstellungen aller Analysen finden sich in den Dateien “Compilations_ZH2O.xls” und “Compilations.xls”, welche die beiden unterschiedlichen Korrekturen wieder spiegeln.

In “Compilations_ZH2O.xls” finden sich die Dateien der einzelnen Messtage als eigene Tabellenblätter sowie die Tabellenblätter “compilation_all” und “PET_compilation_glasses”. Erstgenanntes Blatt enthält alle Analysen der einzelnen Messtage. Das letztgenannte Tabellenblatt enthält nur die gültigen Glas-Analysen, vorbereitet für den Import mittels Mathematica PET.

In der Datei “Compilations.xls” finden sich die Zusammenstellung für die Mineralanalysen. Im Tabellenblatt “compilation_all” sind alle gültigen Analysen zusammengefasst. Das Blatt “PET_compilation_all” enthält die für den Import in Mathematica PET vorbereiteten Daten.

Tabelle E.2.: Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen der PE-Serie

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
PE01	090506	Blum05
PE01	090506	Blum05
PE04	090506	Blum05
PE05	090506	Blum05
PE05	090506	Blum05
PE06	090506	Blum05
PE09	090326	Blum02
PE09	090506	Blum05
PE10	090326	Blum02
PE10	090506	Blum05
PE11	090506	Blum05
PE12	090326	Blum02
PE12	090506	Blum05
PE13	090326	Blum02
PE14	090506	Blum05
PE15	090506	Blum05
PE16	090326	Blum02
PE17	090326	Blum02
PE17	110204	Blum18
PE17	110204	Blum20
PE18	090326	Blum02
PE18	090506	Blum05
PE19	090326	Blum02
PE19	090506	Blum05
PE20	090326	Blum02
PE21	090326	Blum02
PE21	090506	Blum05
PE22	090326	Blum02
PE22	090506	Blum05
PE22	090506	Blum05
PE22	110204	Blum18
PE22	110204	Blum21
PE23	090326	Blum02
PE23	090506	Blum05
PE24	090506	Blum03
PE25	090506	Blum03
PE25	090506	Blum05
PE26	090328	Blum03
PE26	090506	Blum05

fortgesetzt auf nächster Seite

Tabelle E.2.: Fortsetzung

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
PE27	090506	Blum03
PE28	090506	Blum03
PE29	090506	Blum03
PE29	110204	Blum18
PE29	090506	Blum05
PE30	090328	Blum03
PE31	090506	Blum03
PE31	090506	Blum05
PE32	090506	Blum03
PE32	090506	Blum05
PE35	090921	Blum10
PE36	090921	Blum10
PE40	110629	Blum28
PE41	110629	Blum28
PE42	110629	Blum28
PE43	090921	Blum10
PE44	090921	Blum10
PE44	110629	Blum28
PE45	110629	Blum27
PE45	110629	Blum28
PE46	090921	Blum10
PE47	090921	Blum10
PE48	100721	Blum11
PE48	100722	Blum12
PE48	100723	Blum13
PE48	100806	Blum15
PE49	110510	Blum22
PE49	110510	Blum24
PE49	110510	Blum25

Tabelle E.3.: Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen der TSD-Serie

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
TSD01	090921	Blum10
TSD02	090921	Blum10
TSD03	090921	Blum10
TSD05	090921	Blum10
TSD07	090921	Blum10
TSD08	090921	Blum10
TSD09	100722	Blum12
TSD09	100723	Blum13
TSD10	100721	Blum11
TSD10	100723	Blum13
TSD10	100722	Blum12
TSD16	100721	Blum11
TSD16	100722	Blum12
TSD16	100723	Blum13
TSD16	100805	Blum14

fortgesetzt auf nächster Seite

Tabelle E.3.: Fortsetzung

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
TSD17	100722	Blum12
TSD17	100723	Blum13
TSD17	100805	Blum14
TSD20	100721	Blum11
TSD20	100723	Blum13
TSD20	100805	Blum14
TSD22	100721	Blum11
TSD22	100722	Blum12
TSD22	100723	Blum13
TSD23	100721	Blum11
TSD23	100723	Blum13
TSD24	100722	Blum12
TSD24	100723	Blum13
TSD25	100722	Blum12
TSD25	100723	Blum13
TSD27	100722	Blum12
TSD27	100723	Blum13
TSD27	100805	Blum14
TSD28	100722	Blum12
TSD28	100723	Blum13
TSD28	100805	Blum14
TSD29	100722	Blum12
TSD29	100723	Blum13
TSD29	100805	Blum14
TSD32	100805	Blum14
TSD32	100806	Blum15
TSD33	100805	Blum14
TSD33	100806	Blum15
TSD34	100805	Blum14
TSD34	100806	Blum15
TSD35	100805	Blum14
TSD35	100806	Blum15
TSD39	101205	Blum17
TSD46	101204	Blum16
TSD46	101205	Blum17
TSD47	101204	Blum16
TSD48	101204	Blum16
TSD48	101205	Blum17
TSD49	101205	Blum17

Tabelle E.4.: Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen der TMD-Serie

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
TMD01	100721	Blum11
TMD01	100722	Blum12
TMD01	100723	Blum13
TMD01	100806	Blum15
TMD02	100721	Blum11

fortgesetzt auf nächster Seite

Tabelle E.4.: Fortsetzung

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
TMD02	100722	Blum12
TMD02	100723	Blum13
TMD02	100806	Blum15
TMD02	110204	Blum18
TMD02	111117	Blum32
TMD03	100721	Blum11
TMD03	100722	Blum12
TMD03	100723	Blum13
TMD03	100806	Blum15
TMD03	110204	Blum18
TMD03	111117	Blum32
TMD04	100721	Blum11
TMD04	100722	Blum12
TMD04	100723	Blum13
TMD04	100806	Blum15
TMD04	110204	Blum18
TMD04	111117	Blum32
TMD05	101205	Blum17
TMD05	110204	Blum19
TMD05	110204	Blum21
TMD05	110510	Blum22
TMD05	110510	Blum23
TMD05	110510	Blum24
TMD06	101204	Blum16
TMD06	101205	Blum17
TMD06	110204	Blum18
TMD06	110204	Blum21
TMD06	110510	Blum22
TMD06	110510	Blum23
TMD06	110510	Blum24
TMD08	101204	Blum16
TMD08	101205	Blum17
TMD08	110204	Blum19
TMD08	110204	Blum21
TMD08	110510	Blum23
TMD08	110629	Blum27
TMD09	101204	Blum16
TMD09	101205	Blum17
TMD09	110510	Blum23
TMD09	111117	Blum32
TMD10	101204	Blum16
TMD10	101205	Blum17
TMD10	110510	Blum23
TMD10	111117	Blum32
TMD11	101204	Blum16
TMD11	101205	Blum17
TMD11	110204	Blum19
TMD12	101204	Blum16

fortgesetzt auf nächster Seite

Tabelle E.4.: Fortsetzung

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
TMD12	101205	Blum17
TMD12	110510	Blum23
TMD12	111117	Blum32
TMD13	101204	Blum16
TMD13	101205	Blum17
TMD14	110204	Blum20
TMD14	110204	Blum21
TMD15	110204	Blum20
TMD16	110204	Blum20
TMD17	110204	Blum20
TMD17	110204	Blum21
TMD18	110204	Blum20
TMD18	110204	Blum21
TMD19	110204	Blum20
TMD19	110204	Blum21
TMD20	110204	Blum20
TMD20	110204	Blum21
TMD21	110204	Blum20
TMD21	110204	Blum21
TMD22	110204	Blum20
TMD22	110204	Blum21
TMD24	110510	Blum22
TMD24	110510	Blum23
TMD24	110510	Blum24
TMD25	110510	Blum22
TMD25	110510	Blum23
TMD25	110510	Blum24
TMD25	110510	Blum25
TMD26	110510	Blum22
TMD26	110510	Blum23
TMD26	110510	Blum24
TMD26	110510	Blum25
TMD27	110510	Blum22
TMD27	110510	Blum23
TMD27	110510	Blum24
TMD27	110510	Blum25
TMD27	111117	Blum32
TMD28	110510	Blum22
TMD28	110510	Blum23
TMD28	110510	Blum24
TMD28	110510	Blum25
TMD28	111117	Blum32
TMD29	110510	Blum22
TMD29	110510	Blum23
TMD29	110510	Blum24
TMD29	110510	Blum25
TMD29	111117	Blum32
TMD32	110510	Blum22

fortgesetzt auf nächster Seite

Tabelle E.4.: Fortsetzung

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname
TMD32	110510	Blum23
TMD32	110510	Blum24
TMD32	110510	Blum25
TMD33	110510	Blum22
TMD33	110510	Blum23
TMD33	110510	Blum24
TMD33	110510	Blum25
TMD34	110510	Blum22
TMD34	110510	Blum23
TMD34	110510	Blum24
TMD34	110510	Blum25
TMD35	110510	Blum22
TMD35	110510	Blum23
TMD35	110510	Blum24
TMD35	110510	Blum25
TMD36	110629	Blum27
TMD36	110629	Blum28
TMD36	111117	Blum32
TMD40	110629	Blum27
TMD40	110629	Blum28
TMD40	111117	Blum32
TMD41	110629	Blum27
TMD41	110629	Blum28
TMD41	111117	Blum32
TMD42	110629	Blum27
TMD42	110629	Blum28
TMD42	111117	Blum32
TMD43	110817	Blum29
TMD45	101205	Blum17
TMD45	110817	Blum29
TMD45	111117	Blum32
TMD46	110817	Blum29
TMD46	111117	Blum32
TMD47	110817	Blum29
TMD47	111117	Blum32

Tabelle E.5.: Ordner und Dateinamen von EMS-Analysen synthetischer und natürlicher Gläser

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname	Kommentar
GKR01	100721	Blum11	
GKR02	100721	Blum11	
GKR03	100721	Blum11	
GKR04	100721	Blum11	
GKR05	100721	Blum11	
GKR06	100721	Blum11	
GKR1H	111117	Blum30	
GKR1H	111117	Blum31	
GKR1H	111117	Blum32	

fortgesetzt auf nächster Seite

Tabelle E.5.: Fortsetzung

Probe	Ordnername / Datum	Dateiname	
GKR2H	111117	Blum30	
GKR2H	111117	Blum31	
GKR2H	111117	Blum32	
GKR3H	111117	Blum30	
GKR3H	111117	Blum31	
GKR4H	111117	Blum30	
GKR4H	111117	Blum31	
GKR4H	111117	Blum32	
GKR5H	111117	Blum30	
GKR5H	111117	Blum31	
GKR6H	111117	Blum30	
GKR6H	111117	Blum31	
GKR6H	111117	Blum32	
TAP87-C2	100806	Blum15	zweite Charge des synth. Taapaca Glases
TAP87	100721	Blum11	nat. Taapaca Probe
TAP87-34	111117	Blum33	nat. Taapaca Probe
TAP87-29	111117	Blum33	nat. Taapaca Probe
TAP97	100721	Blum11	nat. Taapaca Probe
TAP97	110510	Blum26	nat. Taapaca Probe

E.2.1. Analysenbezeichnungen

Aufgrund der technischen Beschränkung auf 8 Zeichen bei den Probenamen, wurden für die Mikrosonden-Analysen teilweise verkürzte Probenamen verwendet:

Tabelle E.6.: Teilweise verwendete Abkürzungen für Probenreihen in EMS-Analysen.

Probenreihe	Kürzel für EMS-Analysen
PE	P
TMD	M
TSD	S

Zusätzlich tragen die meisten Analysen-Bezeichnungen ein Kürzel für die vermeintlich analysierte Phase, bspw. "Gl" für Gläser oder "Am" für Amphibole. Diese Phasen Kürzel spiegeln die vor der eigentlichen Messung aufgestellte Vermutung dar, ggfs. spiegelt dies nicht die korrekte Phase wieder.

E.3. Thermogravimetrie

Für die Auswertung der Thermogravimetrie relevant sind jeweils die Dateien "t2.dat", "t5.dat", "tg2.dat" und "tg5.dat". Die Dateien, deren Dateinamen mit "tg" beginnen enthalten die jeweils bestimmten Massen, während die mit einem einzelnen "t" beginnenden Dateien die zugehörigen Temperaturen wiedergeben.

Dateien, welche eine "2" im Dateinamen führen geben das Aufheizen der wasserhaltigen Probe wieder, während die Dateien, welche eine "5" im Namen enthalten, die "blank" Messung mit der bereits entgasten Proben darstellen.

Eine Zuordnung von Proben- zu Dateinamen kann anhand der Diagramme im Anhang C vorgenommen werden. Hier ist jeweils die Probenbezeichnung, sowie in Klammern die Bezeichnung der TG-Analyse angegeben, z.B. "TWS06 (v646)". "v646" gibt den Ordner an, in welchem sich die jeweiligen Dateien befinden.

Literaturverzeichnis

- BACHMANN, O. & G. W. BERGANTZ (2008): Deciphering Magma Chamber Dynamics from Styles of Compositional Zoning in Large Silicic Ash Flow Sheets. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**(1):651–674. doi:10.2138/rmg.2008.69.17.
- BEHRENS, H. & N. JANTOS (2001): The effect of anhydrous composition on water solubility in granitic melts (vol 86, pg 14, 2001). *American Mineralogist*, **86**(1-2):14–20.
- BEHRENS, H., S. OHLHORST, F. HOLTZ, & M. CHAMPENOIS (2004): CO₂ solubility in dacitic melts equilibrated with H₂O-CO₂ fluids: Implications for modeling the solubility of CO₂ in silicic melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **68**(22):4687–4703.
- BEHRENS, H., J. ROUX, D. R. NEUVILLE, & M. SIEMANN (2006): Quantification of dissolved H₂O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. *Chemical Geology*, **229**(1-3):96–112.
- BENDEL, V. & B. C. SCHMIDT (2008): Raman spectroscopic characterisation of disordered alkali feldspars along the join KAlSi₃O₈-NaAlSi₃O₈: application to natural sanidine and anorthoclase. *European Journal of Mineralogy*, **20**(6):1055–1065.
- BENNE, D. & H. BEHRENS (2003): Water solubility in haplobasaltic melts. *European Journal of Mineralogy*, **15**(5):803–814. doi:10.1127/0935-1221/2003/0015-0803.
- BLUNDY, J. & K. CASHMAN (2001): Ascent-driven crystallisation of dacite magmas at Mount St Helens, 1980-1986. *Contributions To Mineralogy and Petrology*, **140**(6):631–650.
- BOTCHARNIKOV, R., M. FREISE, F. HOLTZ, & H. BEHRENS (2005): Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models. *Annals of Geophysics*, **48**(4-5).
- BROWNE, B. L. & J. E. GARDNER (2006): The influence of magma ascent path on the texture, mineralogy, and formation of hornblende reaction rims. *Earth and Planetary Science Letters*, **246**(3-4):161–176.
- BRUGGER, C. R. & J. E. HAMMER (2010a): Crystal size distribution analysis of plagioclase in experimentally decompressed hydrous rhyodacite magma. *Earth and Planetary Science Letters*, **300**(3-4):246–254. ISSN 0012-821X.
- BRUGGER, C. R. & J. E. HAMMER (2010b): Crystallization Kinetics in Continuous Decompression Experiments: Implications for Interpreting Natural Magma Ascent Processes. *Journal of Petrology*, **51**(9):1941–1965. doi:10.1093/petrology/egq044.
- CASHMAN, K. (1993): Relationship between plagioclase crystallization and cooling rate in basaltic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**(1):126–142. ISSN 0010-7999. doi:10.1007/BF00320836.
- CASHMAN, K. V. (1992): Groundmass crystallization of Mount St. Helens dacite, 1980-1986: a tool for interpreting shallow magmatic processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **109**:431–449. ISSN 0010-7999. 10.1007/BF00306547.
- CHABIRON, A., J. PIRONON, & D. MASSARE (2004): Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contributions To Mineralogy and Petrology*, **146**(4):485–492.

- CICHY, S. B., R. E. BOTCHARNIKOV, F. HOLTZ, & H. BEHRENS (2010): Vesiculation and Microlite Crystallization Induced by Decompression: a Case Study of the 1991-1995 Mt Unzen Eruption (Japan). *Journal of Petrology*. doi:10.1093/petrology/egq072.
- CLAVERO, J. E., R. S. J. SPARKS, M. S. PRINGLE, E. POLANCO, & M. C. GARDEWEG (2004): Evolution and volcanic hazards of Taapaca Volcanic Complex, Central Andes of Northern Chile. *Journal of the Geological Society*, **161**:603–618.
- DI MURO, A., B. VILLEMANT, G. MONTAGNAC, B. SCAILLET, & B. REYNARD (2006): Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **70**(11):2868–2884.
- FUHRMAN, M. L. & D. H. LINDSLEY (1988): Ternary-Feldspar Modeling And Thermometry. *American Mineralogist*, **73**(3-4):201–215.
- GARDNER, J. E., M. HILTON, & M. R. CARROLL (1999): Experimental constraints on degassing of magma: isothermal bubble growth during continuous decompression from high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, **168**(1-2):201–218. ISSN 0012-821X.
- GESCHWIND, C. H. & M. J. RUTHERFORD (1995): Crystallization of Microlites During Magma Ascent - the Fluid-mechanics of 1980-1986 Eruptions At Mount-st-helens. *Bulletin of Volcanology*, **57**(5):356–370.
- HAMMER, J. E. & M. J. RUTHERFORD (2002): An experimental study of the kinetics of decompression-induced crystallization in silicic melt. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, **107**(B1).
- HAMMER, J. E., K. V. CASHMAN, R. P. HOBLITT, & S. NEWMAN (1999): Degassing and microlite crystallization during pre-climactic events of the 1991 eruption of Mt. Pinatubo, Philippines. *Bulletin of Volcanology*, **60**(5):355–380.
- HURWITZ, S. & O. NAVON (1994): Bubble nucleation in rhyolitic melts: Experiments at high pressure, temperature, and water content. *Earth and Planetary Science Letters*, **122**(3-4):267–280. ISSN 0012-821X.
- IACONO MARZIANO, G., B. C. SCHMIDT, & D. DOLFI (2007): Equilibrium and disequilibrium degassing of a phonolitic melt (Vesuvius AD 79 "white pumice") simulated by decompression experiments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **161**(3):151–164. ISSN 0377-0273.
- JOHNSON, M. C. & M. J. RUTHERFORD (1989): Experimental calibration of the aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks. *Geology*, **17**(9):837–841.
- LANGE, R. A. (1994): The effect of H₂O, CO₂ and F on the density and viscosity of silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **30**(1):331–369.
- LINNEN, R. L., M. PICHAVANT, & F. HOLTZ (1996): The combined effects of fO₂ and melt composition on SnO₂ solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(24):4965–4976. ISSN 0016-7037.
- LOFGREN, G. (1974): An experimental study of plagioclase crystal morphology; isothermal crystallization. *American Journal of Science*, **274**(3):243–273. doi:10.2475/ajs.274.3.243.
- MANGAN, M. & T. SISSON (2000): Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma: decompression experiments and implications for explosive volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, **183**(3-4):441–455. ISSN 0012-821X.

- MARSH, B. D. (1988): Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**:277–291. ISSN 0010-7999. 10.1007/BF00375362.
- MARSH, B. D. (1998): On the interpretation of crystal size distributions in magmatic systems. *Journal Of Petrology*, **39**(4):553–599.
- MARTEL, C. & B. SCHMIDT (2003): Decompression experiments as an insight into ascent rates of silicic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **144**(4):397–415.
- MATTHEWS, W., R. L. LINNEN, & Q. GUO (2003): A filler-rod technique for controlling redox conditions in cold-seal pressure vessels. *American Mineralogist*, **88**(4):701–707.
- MCCANTA, M. C., M. J. RUTHERFORD, & J. E. HAMMER (2007): Pre-eruptive and syn-eruptive conditions in the Black Butte, California dacite: Insight into crystallization kinetics in a silicic magma system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **160**(3-4):263–284.
- MOORE, G., T. VENNEMANN, & I. S. E. CARMICHAEL (1998): An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars. *American Mineralogist*, **83**(1-2):36–42.
- MOURTADA-BONNEFOI, C. C. & D. LAPORTE (1999): Experimental study of homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas. *Geophys. Res. Lett.*, **26**(23):3505–3508. ISSN 0094-8276.
- MOURTADA-BONNEFOI, C. C. & D. LAPORTE (2004): Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt: an experimental study of the effect of ascent rate. *Earth and Planetary Science Letters*, **218**(3-4):521–537. ISSN 0012-821X.
- PAPALE, P., R. MORETTI, & D. BARBATO (2006): The compositional dependence of the saturation surface of H₂O+CO₂ fluids in silicate melts. *Chemical Geology*, **229**(1-3):78–95.
- PUKALLUS, N. K. (2008): Experimentelle Phasenbestimmung am Beispiel eines Taapaca-Dacits. BSc-Thesis.
- RIDOLFI, F., A. RENZULLI, & M. PUERINI (2010): Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **160**(1):45–66. ISSN 0010-7999.
- RUTHERFORD, M. J. (2008): Magma Ascent Rates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**(1):241–271. doi:10.2138/rmg.2008.69.7.
- RUTHERFORD, M. J. & J. D. DEVINE (1996): Preeruption Pressure-Temperature Conditions and Volatiles in the 1991 Dacitic Magma of Mount Pinatubo. *FIRE and MUD: Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo, Philippines*.
- RUTHERFORD, M. J. & J. D. DEVINE (2003): Magmatic conditions and magma ascent as indicated by hornblende phase equilibria and reactions in the 1995-2002 Soufriere Hills magma. *Journal Of Petrology*, **44**(8):1433–1454.
- RUTHERFORD, M. J. & P. M. HILL (1993): Magma Ascent Rates From Amphibole Breakdown - An Experimental-study Applied To the 1980-1986 Mount St-helens Eruptions. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, **98**(B11):19667–19685.
- RUTHERFORD, M. J., H. SIGURDSSON, S. CAREY, & A. DAVIS (1985): The May 18, 1980, Eruption Of Mount St-Helens .1. Melt Composition And Experimental Phase-Equilibria. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth And Planets*, **90**(NB4):2929–2947.

- SCHMIDT, B. C. & H. BEHRENS (2008): Water solubility in phonolite melts: Influence of melt composition and temperature. *Chemical Geology*, **256**(3-4):259–268. ISSN 0009-2541.
- SCHMIDT, B. C., F. HOLTZ, B. SCAILLET, & M. PICHAVANT (1997): The influence of H₂O-H₂ fluids and redox conditions on melting temperatures in the haplogranite system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **126**:386–400. ISSN 0010-7999. 10.1007/s004100050258.
- SCHMIDT, M. W. (1992): Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **110**:304–310. ISSN 0010-7999. 10.1007/BF00310745.
- SHAW, H. R. (1965): Comments on viscosity, crystal settling, and convection in granitic magmas. *American Journal of Science*, **263**(2):120–152. doi:10.2475/ajs.263.2.120.
- SHEA, T., L. GURIOLI, J. F. LARSEN, B. F. HOUGHTON, J. E. HAMMER, & K. V. CASHMAN (2010): Linking experimental and natural vesicle textures in Vesuvius 79AD white pumice. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **192**(1-2):69–84. ISSN 0377-0273.
- SPARKS, R. S. J., J. BARCLAY, C. JAUPART, H. M. MADER, & J. C. PHILLIPS (1994): Physical aspects of magma degassing; 1, Experimental and theoretical constraints on vesiculation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **30**(1):413–445.
- SPARKS, R. S. J., S. R. YOUNG, J. BARCLAY, E. S. CALDER, P. COLE, B. DARROUX, M. A. DAVIES, T. H. DRUITT, C. HARFORD, R. HERD, M. JAMES, A. M. LEJEUNE, S. LOUGHLIN, G. NORTON, G. SKERRIT, M. V. STASIUK, N. S. STEVENS, J. TOOTHILL, G. WADGE, & R. WATTS (1998): Magma production and growth of the lava dome of the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies: November 1995 to December 1997. *Geophys. Res. Lett.*, **25**(18):3421–3424. ISSN 0094-8276.
- STRECK, M. J. (2008): Mineral Textures and Zoning as Evidence for Open System Processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**(1):595–622. doi:10.2138/rmg.2008.69.15.
- TAYLOR, J. R., V. J. WALL, & M. I. POWNCEBY (1992): The Calibration and Application of Accurate Redox Sensors. *American Mineralogist*, **77**(3-4):284–295.
- THOMAS, R. (2000): Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, **85**(5-6):868–872.
- TORAMARU, A. (1991): Model of nucleation and growth of crystals in cooling magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **108**:106–117. ISSN 0010-7999. 10.1007/BF00307330.
- TUTTLE, O. F. (1949): Two Pressure Vessels for Silicate-Water Studies. *Geological Society of America Bulletin*, **60**(10):1727–b–1729. doi:10.1130/0016-7606(1949)60[1727:TPVFSS]2.0.CO;2.
- WILKE, M. & H. BEHRENS (1999): The dependence of the partitioning of iron and europium between plagioclase and hydrous tonalitic melt on oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **137**:102–114. ISSN 0010-7999. 10.1007/s004100050585.
- WILSON, L., R. S. J. SPARKS, & G. P. L. WALKER (1980): Explosive volcanic eruptions IV. The control of magma properties and conduit geometry on eruption column behaviour. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, **63**(1):117–148. ISSN 1365-246X. doi:10.1111/j.1365-246X.1980.tb02613.x.
- WOLF, K. J. & J. C. EICHELBERGER (1997): Syneruptive mixing, degassing, and crystallization at Redoubt Volcano, eruption of December, 1989 to May 1990. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **75**(1-2):19–37. ISSN 0377-0273.

- WÖRNER, G., K. HAMMERSCHMIDT, F. HENJES-KUNST, J. LEZAUN, & H. WILKE (2000): Geochronology ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, K-Ar and He-exposure ages) of Cenozoic magmatic rocks from Northern Chile (18-22°S): implications for magmatism and tectonic evolution of the central Andes. *Revista geologica de Chile*, **27**:205–240.
- ZAJACZ, Z., W. HALTER, W. J. MALFAIT, O. BACHMANN, R. J. BODNAR, M. M. HIRSCHMANN, C. W. MANDEVILLE, Y. MORIZET, O. MUNTENER, P. ULMER, & J. D. WEBSTER (2005): A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. *Contributions To Mineralogy and Petrology*, **150**(6):631–642.

Lebenslauf: wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Nils Blum-Oeste
Schulzestr. 35
13187 Berlin
geb. 23.04.1982 in Kassel

Bildung

1988–1994	Grundschule und Förderstufe	Burgsitzschule Spangenberg
1994–2001	Abitur, Abschluß 2,2	Engelsburg Gymnasium Kassel
2002–2004	Student (Diplom), Physik	Georg-August-Univ. Göttingen
2005–2008	Student (BSc.), Geowissenschaften, Abschluß 1,0	Georg-August-Univ. Göttingen
seit 2008	Doktorand, Geowissenschaften	Georg-August-Univ. Göttingen

Vorträge und Poster

Blum-Oeste, N., V. Bendel, C. Hartmann, B.C. Schmidt (2010): Water solubility in dacitic magmas from Taapaca volcano. Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry XIII, Toulouse

Blum-Oeste, N., B.C. Schmidt (2011): Decompression experiments on dacitic magma – insights from residual glass compositions and plagioclase CSDs. Joint Meeting: DGK, DMG and ÖMG, Salzburg 2011, poster P12-P16

Blum-Oeste, N., B.C. Schmidt, S.L. Webb (2011): Crystallisation regimes and kinetics in experimentally decompressed dacitic magma. American Geophysical Union, Fall Meeting 2011, abstract #V33B-2627

Publikationen

Schmidt, B.C., N. Blum-Oeste, J. Flagmeier (2013): Water diffusion in phonolite melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107:220-230.