

**ANWENDUNG DES Zr-IN-RUTIL GEOTHERMOMETERS IN PYROPQUARZITEN
DES UHP DORA MAIRA MASSIVES (PIEMONTE, ITALIEN)**

von

Daniel Dutzler & Peter Tropper

Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52f, A-6020 Innsbruck, Österreich

Abstract

In this investigation, the Zr-in-rutile geothermometer was applied to the pyropquartzites from the Dora Maira Massif in the Western Alps (Piemonte, Italy). These rocks contain the following mineral assemblage: kyanite + pyrope + talc + chlorite + quartz/coesite ± jadeite ± phengite which was metamorphosed under P-T conditions of >750°C and >3 GPa. Optimized electron microprobe measurements yielded Zr contents in rutile inclusions in pyrope ranging from 121 to 173 ppm. Application of the calibrations of ZACK et al. (2004), FERRY & WATSON (2007) and WATSON et al. (2006) yielded temperatures between 620-669°C. These results are approximately 100°C lower than the temperatures obtained from conventional geothermobarometry (SCHERTL et al., 1991). Application of the calibration of DEGELING (2002), which contains a pressure correction yields temperatures between 760 and 780°C which are in very good agreement with the data from conventional geothermometry. Application of the calibration of TOMKINS et al. (2007) which was specifically designed for coesite-bearing assemblages results interestingly in lower temperatures of 670-690°C. Although this discrepancy is not resolved yet, it shows that application of this geothermometer to UHP rocks only yields consistent results if a pressure correction is applied.

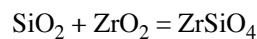
Zusammenfassung

Im Zuge dieser Untersuchung wurde das Zr-in-Rutil Geothermometer an den Pyropquarzititen des Dora Maira Massives in den Westalpen (Piemonte, Italien) angewendet. Bei diesen Gesteinen handelt es sich um Metaquarzite mit der Mineralparagenese Kyanit + Phengit + Pyrop + Talk + Chlorit + Quarz/Coesit ± Jadeit, die eine Metamorphose mit Temperaturen von >750°C und Drucken von >3 GPa durchlaufen haben. Optimierte Messbedingungen an der Mikrosonde ergaben Zr Gehalte in den Rutileinschlüssen in Pyropen zwischen 121 und 173 ppm. Die erhaltenen Temperaturen mittels der Kalibrationen von ZACK et al. (2004), FERRY & WATSON (2007) und WATSON et al. (2006) schwanken zwischen 620-669°C, was jedoch um ca. 100°C niedriger als die Metamorphosetemperatur ist (SCHERTL et al., 1991).

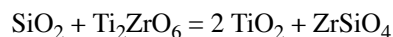
Verwendet man jedoch die Kalibration nach DEGELING (2002), die eine Druckkorrektur ermittelte, so ergeben sich Temperaturen zwischen 760 und 780°C, welche mit den Literaturangaben sehr gut übereinstimmen. Die Anwendung der Druckkorrektur von TOMKINS et al. (2007) für Rutil im Coesit-Stabilitätsfeld ergab interessanterweise niedrigere Temperaturen von 670-690°C. Obwohl die Diskrepanz zwischen den beiden Kalibrationen noch unklar ist, zeigt dieses Beispiel deutlich, dass dieses Geothermometer stark druckabhängig ist.

Einführung

In der Geothermobarometrie ist mit dem vermehrten Aufkommen der Spurenelementanalyse ein großes Interesse an der Spurenelementsystematik von metamorphen Mineralen wie Monazit und Xenotim entstanden (HEINRICH et al., 1997; PYLE et al., 2001). In diesem Zusammenhang wurde auch die Spurenelementzusammensetzung des Mineralen Rutil genauer untersucht. Rutil (TiO₂) baut neben den Elementen Ti und O auch noch Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Hf, Ta, W ein. ZACK et al. (2004) untersuchten dabei die Systematik des Zr-Einbaus in Rutil. Dabei wurde festgestellt, dass der Zr-Gehalt stark temperaturabhängig ist. Die Bufferung des Zr-Gehaltes des Rutils, der mit Quarz und Zirkon koexistiert, kann durch folgende Modellreaktion beschrieben werden:



Jedoch sind Quarz und Baddeleyit (ZrO₂) inkompatibel und daher ist noch eine andere Zr-Phase in dem System SiO₂-ZrO₂-TiO₂ stabil, nämlich Srilankit (Ti₂ZrO₆, WILLGALLIS et al., 1983) und es kann daher eine weitere Modellreaktion aufgestellt werden:



Diese Reaktion ist nun für den Zr Einbau im Rutil welcher mit Quarz und Zirkon koexistiert verantwortlich. Mittlerweile gibt es auch mehrere experimentelle Kalibrationen dieses Geothermometers (z.B. DEGELING, 2002; WATSON et al., 2006; FERRY & WATSON, 2007; TOMKINS et al., 2007). Es ist das Ziel dieser Arbeit diese unterschiedlichen Kalibrationen an Rutilen aus den UHP Gesteinen des Dora Maira Massivs anzuwenden und zu vergleichen, wie es bereits in UHP Gesteinen aus W-China durchgeführt wurde (ZHANG et al., 2010).

Geologischer Überblick

Das Dora Maira Massiv befindet sich an der inneren Seite des westlichen Alpenbogens und erstreckt sich über max. 70 km vom Val Susa im Norden, bis ins Val Maira im Süden. Das Dora Maira Massiv ist zusammen mit der Monte Rosa und der Gran Paradiso Einheit, Teil der inneren penninischen Zone und bildet den südöstlichen Rand der europäischen Kontinentalplatte, bzw. auch kontinentale Bruchstücke innerhalb des penninischen Ozeans (DAL PIAZ & LOMBARDO, 1986).

Das Dora Maira Massiv weist einen internen Aufbau aus drei Haupteinheiten auf; der Pinerolo, der Venasca und der Dronero Einheit welche unterschiedliche starke Metamorphosen durchlaufen haben. Die Venasca Einheit ist in zwei Untereinheiten geteilt, welche die „heisse“ Coesit-Eklogiteinheit und die „kalte“ Eklogiteinheit genannt werden (CHOPIN et al., 1991).

Diese „heisse“ Coesit- Eklogiteinheit beinhaltet die UHP (ultra-high pressure) Gesteine und ist im Wesentlichen aus zwei Gesteinstypen aufgebaut 1.) Massive Quarz-Kyanit-Granat-Phengit-schiefer mit einer Mächtigkeit von bis zu 300 m und 2.) massive Paragneise mit einer Mächtigkeit von bis zu 500 m welche die Quarz-Kyanit-Granat-Phengit Schiefer sowohl unter- als auch überlagern. Untergeordnet können auch noch Eklogite und Marmore mit den Schiefen assoziiert sein. Innerhalb der Paragneise kommen über und unterhalb der Quarz-Kyanit-Granat-Phengit-schiefer, die sog. Pyropquarzite als Boudins vor. Diese Gesteine zeigen eine sehr ungewöhnliche und extrem Mg-reiche Mineralparagenese. Der Höhepunkt der Metamorphose wird bei einem Druck von >3 GPa und einer Temperatur von ca. $700-750^{\circ}\text{C}$ angenommen. (CHOPIN, 1984; SCHERTL et al., 1991; CHOPIN et al., 1991; CHOPIN, 2003). Die Umwandlung von Quarz zu Coesit findet nämlich erst bei einem Druck $\geq 2.5-2.8$ GPa und bei Temperaturen von $700-800^{\circ}\text{C}$ statt. Auch der hohe Si-Gehalt der Phengite in dieser Mineralparagenese ist ein Indikator für eine extrem druckbetonte Metamorphose von $3-3.5$ GPa (SCHERTL et al., 1991). Die maximal herrschenden Temperaturen können durch das Stabilitätsfeld von Talk + Phengit begrenzt werden, welches in etwa bei $750-800^{\circ}\text{C}$ liegt (SCHERTL et al. 1991). Die maximalen P-T Bedingungen sind demnach 3.3 ± 0.3 GPa und $750 \pm 30^{\circ}\text{C}$.

Analytische Messmethode

Die Konzentration von Zr im Rutil wird mittels der Elektronenstrahlmikrosonde nach der Methode von ZACK et al. (2004) gemessen. Die Analysen wurden mit einer JEOL 8100 SUPERPROBE am Institut für Mineralogie und Petrographie an der Universität Innsbruck gemessen. Jedoch wurden die Einstellungen der Mikrosonde im Vergleich zu ZACK et al. (2004) für die Messung von Zr optimiert, wodurch die Detektionslimits um den Faktor 4 von 80 ppm auf 20 ppm verbessert werden konnten. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV und die gewählte Spannung betrug 120 nA bei einem Strahldurchmesser von $5 \mu\text{m}$. Ein Problem bei den Messungen, kann das eventuelle Vorhandensein von submikroskopischen Zirkoneinschlüssen sein, da diese die Zirkongehalte in die Höhe schnellen lassen, jedoch kann diese Fehlerquelle vermieden werden, indem man die gemessenen Si-Konzentrationen als Qualitätskontrolle heranzieht. Denn bei der Analyse von reinem Rutil liegt der Si-Gehalt meist unter dem Detektionslimit (< 45 ppm). Messungen bis ca. 200 ppm können toleriert werden, entweder als mögliche „wahre“ Komponenten von Rutil, oder in Folge von nahe gelegenen Silikaten. Erst Proben mit einem Si-Gehalt von mehr als 200 ppm wurden von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen, falls der Zr-Gehalt merklich höher war, als in anderen Rutilproben.

Petrographie der Pyropquarzite

Die grobkörnigen Pyropquarzite haben eine Zusammensetzung der Matrix aus: Kyanit + Phengit + Quarz + Pyrop und untergeordnet Talk \pm Jadeit. Als Akzessorien sind Rutil, Zirkon und Ellenbergerit sowohl in der Matrix, als auch in Form von Einschlüssen im Kyanit oder im Pyrop zu finden. Die Granat Megakristalle beinhalten neben Coesit (Abb. 1) auch die Paragenese Rutil + Zirkon + Chlorit + Talk (Abb. 2, 3) und die Paragenese Rutil + Zirkon + Chlorit + Talk + Kyanit + Ellenbergerit (Abb. 4). Die gemessenen Rutilite stammen alle aus einem Pyropkristall.

Abbildung 1:
Dünnschliffphoto von Coesiteinschlüssen (Coe) im Pyrop (Py,
II Nicols). Die Bildbreite beträgt 2 mm.

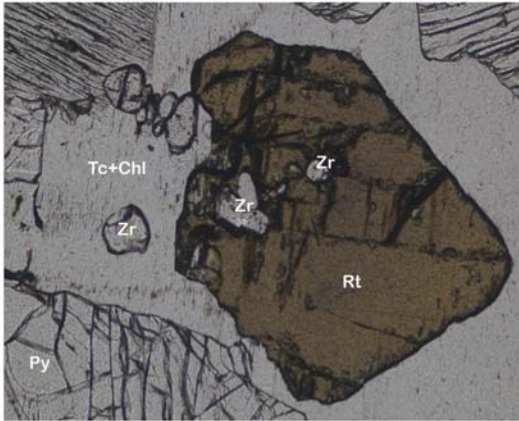
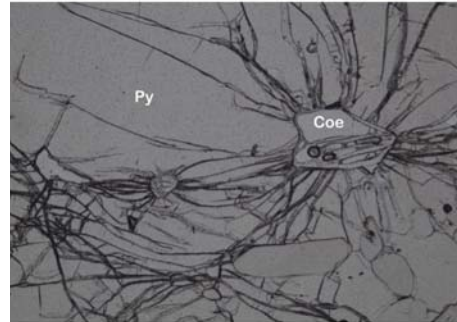


Abbildung 2:
Dünnschliffphoto von Rutil- (Rt), Chlorit (Chl), Talk
(Tc) und Zirkon (Zr)-Einschlüssen im Pyrop (Py, II
Nicols). Die Bildbreite beträgt 1 mm.

Abbildung 3:
BSE Bild von Rutil (Rt) und Zirkon (Zr)-Einschlüssen
im Pyrop (Py), zusammen mit Talk (Tc) und Chlorit
(Chl).

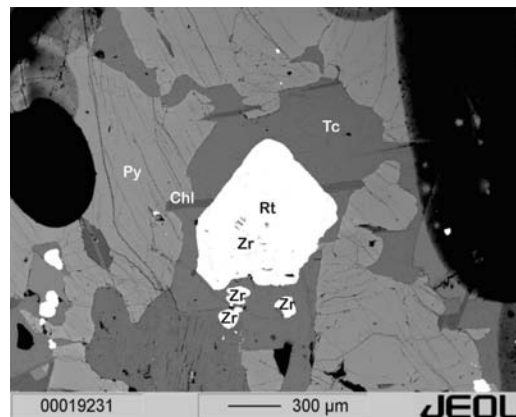
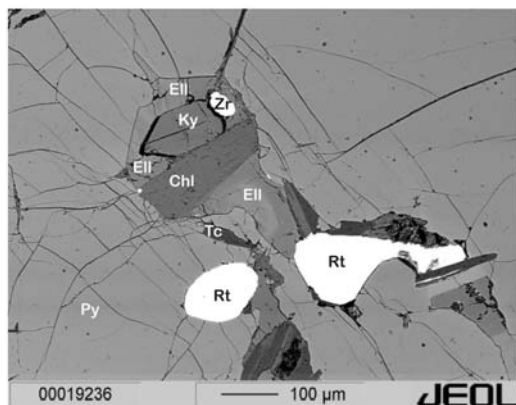


Abbildung 4:
Rutil (Rt)-Einschlüsse im Pyrop (Py), zusammen mit
Talk (Tc), Zirkon (Zr), Kyanit (Ky), Ellenbergerit (Ell)
und Chlorit (Chl).



Überblick über die Kalibrationen des Zr-in-Rutil Geothermometers

ZACK *et al.* (2004) stellten einen empirischen Zusammenhang zwischen dem Zr Gehalt im Rutil und der Metamorphosetemperatur her. Um eine genaue Kalibration des Zr-in-Rutil Geothermometers durchzuführen kompilierten ZACK *et al.* (2004) die chemischen Daten von 31 Proben aus insgesamt 15 Lokalitäten. Diese Proben decken den gesamten Temperaturbereich des Zr-in-Rutil Geothermometers von 430-1100°C ab. Die bereits existierenden Untersuchungen zu den geothermometrischen Daten dieser Proben zeigen allerdings einen recht großen Unsicherheitsbereich von bis zu $\pm 50^\circ\text{C}$. ZACK *et al.* (2004) legten ein spezielles Augenmerk bei der Probenauswahl darauf, dass Rutil als Einschlus im Granat vorkommt da diese am besten erhalten sind und von retrograder Überprägung weitgehend geschützt sind. Die gemessenen Zr-Konzentrationen der Rutilkörner (303 Analysen bei 234 einzelnen Körnern aus 31 Proben) in der Untersuchung von ZACK *et al.* (2004) variieren zwischen 30-8400 ppm. Es wurde auch keine systematische Zonierung erkannt. Das Ausmaß der Schwankung der Zr Gehalte in den verschiedenen Rutilkörnern einer Probe hängt von der maximal erreichten Temperatur ab. Unterhalb von 700°C sind die Zr Gehalte relativ gleichbleibend und zeigen keine Korrelation mit der textuellen Position des Rutils in der Probe. Hingegen zeigt sich bei Rutilen aus Proben mit $T > 700^\circ\text{C}$, dass die Zr-Gehalte in denjenigen Kristallen am größten waren die als Einschlüsse in Granat oder Orthopyroxen vorkamen. Die Rutilen in der Matrix zeigten meist geringere Zr Gehalte. Die Korrelation der Zr-Gehalte mit den Temperaturen der zugehörigen Proben läßt erkennen, dass es hier einen Zusammenhang gibt, der mit folgender Arrheniusgleichung beschrieben werden kann (ZACK & LUVIZOTTOW, 2006):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 134.7 * \ln(\text{Zr in ppm}) - 25$$

Aufgrund der Kalibrierung dieses Thermometers mittels natürlicher Proben, deren P-T Bedingungen mittels konventioneller Geothermobarometrie ermittelt wurden, besteht eine gewisse Ungenauigkeit von $\pm 50^\circ\text{C}$.

WATSON *et al.* (2006): Im Unterschied zu ZACK *et al.* (2004), verwendeten WATSON *et al.* (2006) bei der Kalibration ihres Geothermometers nicht natürliche Proben, sondern sie verwendeten experimentelle Daten von Rutilen, welche in der Anwesenheit von Zirkon und Quarz bei Drücken von 1 bis 1.4 GPa und Temperaturen von 675 bis 1450°C gezüchtet wurden. Zusätzlich wurden diese noch mit Proben aus 6 natürlichen Gesteinen, die Drücken von 0.35-3 GPa und Temperaturen von 470-1070°C ausgesetzt waren, verglichen. Bei den 17 synthetischen Proben ergaben sich je nach Temperatur Zr Gehalte von 504-89525 ppm. In den natürlichen Proben machten WATSON *et al.* (2006) in insgesamt ca. 120 Rutilen, pro Korn meist mehrere Messungen, für welche Zr Gehalte von 25 ppm (in den Sifnos Blauschiefern) bis hin zu 13300 ppm (in den Labait Harzburgiten) gemessen wurden. Durch Korrelation aller Daten zeigte sich, dass eine sehr deutliche $\log(\text{Zr})$ Gehalte zu $1/T$ Beziehung besteht. Daraus ließ sich folgende Gleichung ableiten:

$$T(^{\circ}\text{C}) = (-4470 / (7.36 + \log(\text{Zr in ppm})) - 273$$

FERRY & WATSON (2007): Bei dieser Kalibration wurde das Augenmerk vor allem darauf gerichtet, wie sehr sich eine Veränderung der α_{SiO_2} (der Aktivität von Quarz) auf die Zr-Gehalte in Rutil und somit auch auf die daraus resultierenden Temperaturen, auswirkt. Dadurch ergab sich eine neue Art der Temperaturberechnung, durch die es nun möglich ist, auch in quarz-untersättigten Gesteinen (mit $\alpha_{\text{SiO}_2} < 1$) den Zr Gehalt in Rutil als Geothermometer anzuwenden. Verwendete Proben zur Kalibrierung waren auch in diesem Fall die Proben von *WATSON et al. (2006)*. Neben der Temperatur hat auch die Aktivität (α_{SiO_2}) eine entscheidende Auswirkung auf die Zr Gehalte in Rutil. So zeigte sich in eigens für diese Untersuchungen angestellten Experimenten, dass in mit Zirkon koexistierenden Rutilen bei 800°C und 2 GPa und der höchst möglichen α_{SiO_2} (gepuffert durch Quarz) die Zr-Gehalte bei 1697 ± 56 ppm liegen. Während bei Rutilen in quarzuntersättigten Milieus und bei gleichen P-T Bedingungen deutlich höhere Zr-Gehalte von 2411 ± 176 ppm vorliegen. Eine Probe von Rutil bei 1350°C, 1 GPa und der kleinst möglichen α_{SiO_2} wies sogar extrem hohe Zr Gehalte von 101100 ± 1600 ppm auf. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die folgende Gleichung abgeleitet:

$$T(^{\circ}\text{C}) = (-4530/(-7.42) + \log(\text{Zr in ppm}) + \log\alpha_{\text{SiO}_2}) - 273$$

Es wurden in den vorhergehenden Studien Temperaturen aus Rutilen aus Hochdruckgesteinen abgeleitet, aber der explizite Einfluss des Druckes auf die Zr Gehalte in Rutil wurde nicht systematisch untersucht. Ein signifikanter Einfluss des Druckes auf diese Geothermometer muss es aber geben, da die Substitution des größeren Zr^{4+} durch das kleinere Ti^{4+} Kation eine Abnahme der Zr-Substitution in Rutil mit steigendem Druck zur Folge hat.

DEGELING (2002) führte Experimente $> 1000^{\circ}\text{C}$ bei unterschiedlichen Drucken (0.001-2 GPa) durch und zeigte durch den Vergleich von verschiedenen Proben, die gleichen Temperaturen aber unterschiedlichen Drucken von 1 und 2 GPa ausgesetzt waren, dass es je nach Temperatur zu Abweichungen von $\sim 26^{\circ}\text{C}$ bei 500°C bis zu $\sim 90^{\circ}\text{C}$ bei 1100°C kommen kann. Die folgende Gleichung (aus *SPEAR et al., 2006*) wurde aufgestellt:

$$T(^{\circ}\text{C}) = (89297.49 + 0.63*(P-1)/(8.3411*\ln(8.76*107/(Zr \text{ in ppm}))) + 33.46) - 273$$

TOMKINS et al. (2007) führten weitere Experimente, basierend auf den Experimenten von *DEGELING (2002)* durch und weiteten den Druckbereich von 1 bar bis 3 GPa bei $1100-1300^{\circ}\text{C}$ auf. Aus den Daten ermittelten sie Kalibrationen für die Paragenesen; Rutil + Zirkon + α -Quarz, Rutil + Zirkon + β -Quarz und Rutil + Zirkon + Coesit auf. Die Gleichung für das Zr-in-Rutilthermometer im Coesitstabilitätsfeld ist:

$$T(^{\circ}\text{C}) = (88.1 + 0.206*P)/(0.1412 - 0.0083144*\ln(Zr \text{ in ppm})) - 273$$

Diskussion

Würde der Druck in der Berechnung nicht berücksichtigt, muss man mit grossen Unsicherheiten (ca. $\sim 70^{\circ}\text{C}/\text{GPa}$) in der Anwendung rechnen, worauf *FERRY & WATSON (2007)* hingewiesen haben. Daraus folgt für die Proben, des Dora Maira Massives, dessen Druck bei > 3 GPa liegt, das der druckabhängige Fehler (oberhalb von 1 GPa pro GPa ca. $\sim 70^{\circ}\text{C}$) bei ca. 140°C liegen würde!

Auf eine weitere Fehlerquelle weisen FERRY & WATSON (2007) hin, da sie bewiesen, dass der Zr-Gehalt in Rutil sehr stark von α_{SiO_2} abhängig ist, diese aber nicht immer exakt bestimmbar ist. Bei α_{SiO_2} gegen 0 zeigte sich sogar, dass das Zr-in-Rutil Geothermometer nach der Gleichung von FERRY & WATSON (2007) sogar unbrauchbar wird. Auch durch retrograde Überprägung kann es zu einer Veränderung der Zr-Gehalte kommen (CHERNIAK et al., 2007). Dies gilt nur für relativ langsame Abkühlraten, bei sehr rascher Abkühlung kommt es zu keiner Neueinstellung der Zr-Gehalte. Rutileinschlüsse in Granat ergeben die höchsten Temperaturen, während Matrixrutilen eher retrograde Temperaturen anzeigen (ZHANG et al., 2010). Am häufigsten kommt es zu Änderungen des Zr-Gehaltes in Matrixrutilen da sie häufig in Kontakt mit retrograden Fluiden kommen. Unter diesen Bedingungen wäre eine nachträgliche Modifizierung der Zr Gehalte möglich.

Zur Untersuchung der maximalen Temperaturen während des Höhepunktes der Metamorphose mittels Zr-in-Rutil Geothermometrie wurden in 2 Dünnschliffen von Pyrop-Megakristallen insgesamt 13 Messungen an 11 verschiedenen Rutileinschlüssen vorgenommen (Tabelle 1). Das Ergebnis waren Zr Gehalte die zwischen 121 ppm und 173 ppm.

*Tabelle 1:
Gemessene Zr-Gehalte in den Rutileinschlüssen.*

	Zr[ppm]
Rt_kem-1	151
Rt_rand-1	132
Rt_kem-2	121
Rt_rand-2	126
Rt_kem-3	149
Rt_kem-4	148
Rt_kem-5	149
Rt_kem-6	145
Rt_kem-7	164
Rt_kem-8	173
Rt_kem-9	160
Rt_kem-10	128
Rt_kem-11	149

	ZACK et al. (2004)	WATSON et al. (2006)	FERRY & WATSON (2007)	DEGELING (2002)	TOMKINS et al. (2007)
Rt_kem-1	651	590	591	772	685
Rt_rand-1	633	580	582	766	674
Rt_kem-2	621	574	576	763	668
Rt_rand-2	626	577	579	764	671
Rt_kem-3	649	589	590	772	684
Rt_kem-4	648	588	590	772	683
Rt_kem-5	649	589	590	772	684
Rt_kem-6	645	587	588	771	682
Rt_kem-7	662	596	597	776	692
Rt_kem-8	669	600	601	779	696
Rt_kem-9	659	594	596	775	690
Rt_kem-10	629	578	580	765	672
Rt_kem-11	649	589	590	772	684

*Tabelle 2:
Ergebnisse der Zr-in-Rutil-Geothermometrie.*

*Die Berechnungen mit DEGELING (2002) und TOMKINS et al. (2007) wurden bei 3.5 GPa durchgeführt.
Die Berechnung mit der Kalibration von FERRY & WATSON (2007) wurde bei $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$ durchgeführt.*

Die aus diesen Gehalten abgeleiteten Temperaturen schwanken also je nach P-unabhängiger Kalibration (ZACK et al., 2004; WATSON et al., 2006; FERRY & WATSON, 2007) zwischen 574-669°C (Tabelle 2), was im Vergleich zu den bereits ermittelten Höhepunktstemperaturen (SCHERTL et al., 19991) viel zu niedrige Temperaturen darstellt. Korrigiert man diese Ergebnisse jedoch mittels der Druckkorrektur von DEGELING (2002) bei Drucken von 3.5 GPa so ergeben sich korrigierte Temperaturen zwischen 760 und 780°C, welche wiederum mit den Höhepunktstemperaturen sehr gut übereinstimmen, was aber interessant ist, da DEGELING (2002) nur Experimente bis 2 GPa, also im Quarzstabilitätsfeld, durchführte. Interessanterweise aber ergeben die Temperaturen nach TOMKINS et al. (2007), die bei ähnlichen Drucken von 3 GPa durchgeführt wurden, für die Rutileinschlüsse im Coesitstabilitätsfeld leicht zu niedrige Temperaturen von 670-690°C bei 3.5 GPa! Der Trend dieser Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von ZHANG et al. (2010) aus W-China gut überein, obwohl in deren UHP Gesteinen, die Kalibration von TOMKINS et al. (2007) die plausibelsten Werte ergab. Leider wurde in deren Gesteinen die Korrektur von DEGELING (2002) nicht angewendet.

Mögliche Unsicherheiten bezüglich der Temperaturen stellen folgende Faktoren dar: 1.) Da bei keinem einzigen gemessenen Rutil in unmittelbarer Nähe freier Quarz bzw. Coesit anzufinden war ist es fraglich ist ob für α_{SiO_2} der Wert 1 angenommen werden kann. Die Abhängigkeit von α_{SiO_2} wurde auch in keiner der beiden Kalibrationen mit Druckkorrektur experimentell berücksichtigt. Tabelle 3 zeigt die Variation der Temperatur nach FERRY & WATSON (2007) als Funktion von α_{SiO_2} wobei die Temperaturen bei hohen α_{SiO_2} am höchsten sind und drastisch mit sinkender α_{SiO_2} abfallen. 2.) Retrograde Überprägung durch spätere Diffusion (CHERNIAK et al., 2007) kann jedoch als Fehlerquelle eher ausgeschlossen werden, da zum einen nur Rutileinschlüsse im Pyrop untersucht wurden, und zum anderen die Abkühlraten wahrscheinlich zu rasch waren um eine Diffusion des Zr zu gewährleisten. 3.) Möglicherweise sind die Zr-Gehalte in den Rutilen mittels Elektronenstrahlmikrosonde zu niedrig und daher ist es geplant weitere Messungen mittels Laser-ICP-MS als Vergleich durchzuführen. 4.) Es ist auch möglich dass diese Rutileinschlüsse im Granat ein Wachstumsstadium vor dem Temperaturhöhepunkt darstellen und daher die Temperaturen aus der Kalibration von TOMKINS et al. (2007) richtig sind.

Zr[ppm]	α_{SiO_2}	T(°C)
151.00	1.00	591
	0.90	584
	0.80	576
	0.70	567
	0.60	556
	0.50	544
	0.40	530
	0.30	513
	0.20	490
	0.10	453

*Tabelle 3:
Abhängigkeit der Temperaturen nach
FERRY & WATSON (2007) von α_{SiO_2}*

Danksagung

Martina Tribus wird für Ihre Hilfe an der Mikrosonde, Fritz Koller für seine Kommentare und Richard Tessadri für das Editorial Handling gedankt.

Literatur

- CHERNIAK, D.J., MANCHESTER, J. & WATSON, E.B. (2000): Zr and Hf diffusion in rutile. - *Earth and Planetary Science Letters*, 261, 267-279.
- CHOPIN, C., HENRY, C. & MICHARD, A. (1991): Geology and Petrology of the coesite-bearing terrain, Dora Maira Massif, Western Alps. - *European Journal of Mineralogy*, 3, 263-291.
- CHOPIN, C. (2003): Ultrahigh-pressure metamorphism: tracing continental crust into the mantle. - *Earth and Planetary Science*, 212, 1-14.
- CHOPIN, C. (1984): Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the western Alps: A first record and some consequences. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86, 107-118.
- DAL PIAZ, G.V. & LOMBARDO, B. (1986): Early Alpine eclogite metamorphism in Penninic Monte Rosa-Gran Paradiso basement nappes of the NW Alps. - *Geological Society of America Memoir*, 164, 249-265.
- DEGELING, H. (2002): Zr equilibria in metamorphic rocks. Unveröffentlichte Doktorarbeit, Australian National University, 231 S.
- FERRY, J.M. & WATSON, E.B. (2007): New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Ti-in-rutile thermometers. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154, 429-437.
- HEINRICH, W., ANDREHS, G. & FRANZ, G. (1997): Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration. - *Journal of Metamorphic Geology*, 15, 3-16.
- PYLE, J.M., SPEAR, F.S., RUDNICK, R.L. & MCDONOUGH, W.F. (2001): Monazite–Xenotime–Garnet Equilibrium in Metapelites and a New Monazite–Garnet Thermometer - *Journal of Petrology*, 42, 2083-2107.
- SCHERTL, H.P., SCHREYER, W. & CHOPIN, C. (1991): The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 1-21.
- TOMKINS, H.S., POWELL, R. & ELLIS, D.J. (2007): The pressure dependence of the zirconium-in-rutile-thermometer. - *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 703-713.
- WATSON, E.B., WARK, D.A. & THOMAS, J.B. (2006): Crystallization thermometers for zircon and rutile. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151, 413-433.
- WILLGALLIS, A., SIGMANN, E. & HETTIARATCHI, T. (1983): Srilankite, a new Zr-Ti-oxide mineral assemblages. - *Journal of Metamorphic Geology*, 1, 151-157.
- ZACK, T., MORAES, B. & KRONZ, A. (2004): Temperature dependence of Zr in Rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148, 471-488.
- ZACK, T. & LUVIZOTTOW, G.L. (2006): Application of rutile thermometry to eclogites. - *Mineralogy and Petrology*, 88, 69-85.
- ZHANG, G., ELLIS, D.J.; CHRISTY, A.G., ZHANG, L. & SONG, S. (2010): Zr-in-rutile thermometry in HP/UHP eclogites from Western China. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 427-439.

received: 12.06.2013.

accepted: 20.06.2013.