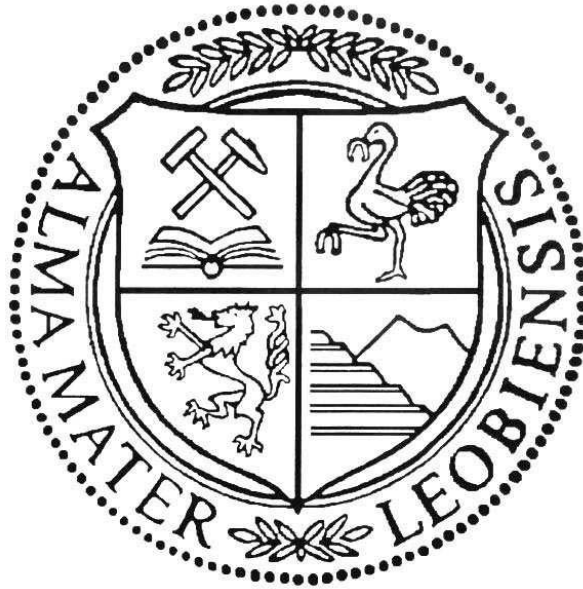


Aktivität und Herkunft Skarn-bildender Fluide im
metamorphen Komplex des Lys-Caillaouas Massiv
(Zentralpyrenäen)



Magisterarbeit

angefertigt von
Isabella Zeiringer
zur Erlangung des
akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
der Studienrichtung Angewandte Geowissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

eingereicht am Institut für Geowissenschaften,
Lehrstuhl für Mineralogie und Petrologie
bei

Ao. Univ.- Prof. Dr. Ronald J. Bakker
Leoben, November 2009

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst,
andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und
mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Isabella Zeiringer

November 2009

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Hr. Prof. - Dr. Bakker für die Betreuung und Korrektur der Arbeit, insbesondere aber für die Möglichkeit, einen Einblick in die Welt der Flüssigkeitseinschlussforschung zu erlangen.

Für die Hilfe bei der Durchführung von Elektronenstrahlmikrosondenanalysen möchte ich mich bei Fr. Dr. Zaccarini recht herzlich bedanken.

Ein Dankeschön für die Präparation der Dünnschliffe sowie Hilfestellungen bei den Mikrosondenanalysen an Hr. Mühlhans.

Fr. Bergthaler danke ich für ihre Bemühungen zur Beseitigung meiner administrativen Komplikationen.

Einen herzlichen Dank für die jederzeit verfügbare Hilfsbereitschaft zur Lösung von Problemen jeglicher Art an Baumgartner Miriam.

Aiglsperger Thomas möchte ich für die Hilfe in der Anwendung von diversen Software Paketen danken, Kain Birgit und Portugaller Tamara für ihre Unterstützung vor allem während der Endphase meiner Arbeit.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern, für die bedingungslose Unterstützung in allen von mir angestrebten Zielen.

Zusammenfassung

Das Lys-Caillaouas Massiv (Zentralpyrenäen, Frankreich) ist ein Teil der hercynischen Axialzone. Das Gebiet wurde neben mehreren Deformationsphasen auch von Regional- und Kontaktmetamorphose betroffen. Bei den metamorphen Gesteinen handelt es sich überwiegend um Glimmerschiefer, Quarzite und Metakonglomerate. Die Studie umfasst kalksilikathältige, metamorphe Gesteine und Skarnbildung im Zusammenhang mit granitischen Intrusionen, Apliten und Pegmatiten. In den an verschiedenen Positionen im Untersuchungsgebiet genommenen Proben wurden Flüssigkeitseinschlüsse mittels Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie (Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen) analysiert, um die Bildungsgeschichte und die Bildungsbedingungen zu rekonstruieren. Flüssigkeitseinschlussuntersuchungen wurden im Grossular, Quarz, Calcit und Vesuvianit durchgeführt. Die Durchführung von Mikrosondenanalysen in Granat ergab eine Zusammensetzung von 82,3 bis 86,4 mol% Grossular mit Andradit- (3,8 bis 13,4 mol%), Almandin- (3 bis 7,4 mol%) und Spessartin- (0,7 bis 4 mol%) reichen Komponenten. Die Untersuchung von Vesuvianit mittels Elektronenstrahlmikrosonde führte zu folgender Summenformel: $\text{Ca}_{19,6-19,8}\text{Al}_{10,2-10,6}\text{Fe}_{1,7-1,9}\text{Mg}_{0,6-0,8}\text{Ti}_{0,6-0,7}\text{Mn}_{0,1}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4[\text{SiO}_4]_{10}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{10}$. Die untersuchten Flüssigkeitseinschlüsse im Grossular sind primären Ursprungs, ihre Form ist hauptsächlich länglich-irregulär, seltener äquidimensional-rundlich. Die Größe der Einschlüsse beträgt bis zu 90 μm . In Abhängigkeit von den bei Raumtemperatur stabilen Phasenvergesellschaftungen können die Einschlüsse vier Untergruppen zugeteilt werden (flüssig, flüssig-fest, gasförmig-fest und flüssig-fest-gasförmig). Bei der fluiden Phase handelt es sich meist um eine hochsalinare, wässrige Lösung, untergeordnet kommen fluide Phasen mit niedriger Salinität vor. Die Gasblase (12 ± 2 vol.%) enthält meist eine Mischung aus Methan und Stickstoff. Quarz und Calcit sind häufig als feste Phasen in den Einschlüssen vorhanden. Die Homogenisierung der gasförmigen in die flüssige Phase (hochsalinaries Fluid) findet bei Temperaturen von ungefähr 217°C in Gegenwart von Calcit und Quarz statt. Im gefrorenen Zustand sind Hydrohalit, komplexe Salzhydrate und Methanclathrat nachweisbar. Die finale Schmelztemperatur variiert innerhalb eines großen Temperaturbereiches (-36 bis 0°C) in Abhängigkeit von der Salzhydratbildung während des Abkühlens. Die Homogenisierungstemperatur von Einschlüssen mit niedrigsalinärer Lösung liegt bei höheren Temperaturen (240 bis 250°C). Die Flüssigkeitseinschlüsse in Vesuvianit sind äquidimensional bis länglich ausgebildet, maximal 20 μm groß und primären Ursprungs. Die Einschlüsse beinhalten stets eine hochsalinare, wässrige Lösung und eine Gasphase bestehend aus einer Mischung von Methan und Stickstoff. Häufig treten feste Phasen in Form von Calcit, Apatit und opaken Mineralen auf. Die Untersuchung mittels Mikrothermometrie ergab unterschiedliche Gefrierpunkte (-53 bis -74°C), der Schmelzpunkt von Eis liegt zwischen -30 und -25°C. Die Überführung der gasförmigen in die flüssige Phase findet bei Temperaturen zwischen 180 und 220°C statt. Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz wurden in zwei verschiedenen Proben untersucht. In der ersten Probe sind die untersuchten Einschlüsse wiederum primären Ursprungs, die Ausbildung ist überwiegend eckig-länglich oder irregulär (± 20 μm Größe). Einschlüsse mit geringerer Größe (< 7 μm) sind meist gleichförmig. Neben einer hochsalinaren, wässrigen

Lösung kommen Methan und Stickstoff in der Gasblase vor. Häufig treten Einschlüsse mit negativer Kristallform auf. In Abhängigkeit von der Bildung komplexer Salzhydrate und Hydrohalit variiert die Schmelztemperatur von Eis zwischen -38 und -32°C in Abwesenheit von Hydraten und andernfalls zwischen -29 und -27°C . Die Schmelztemperatur der Salzhydrate variiert zwischen -4 und $+5^{\circ}\text{C}$. Die Homogenisierungstemperatur der Gasphase liegt zwischen 186 und 204°C . Die Flüssigkeitseinschlüsse in der zweiten Quarzprobe enthalten im Gegensatz zur Ersten als gasförmige Phase nur Wasserdampf (8 ± 2 vol.%). Bei Raumtemperatur treten häufig feste Phasen in Form von Halitkristallen auf, die bei Temperaturen zwischen 130 und 170°C schmelzen. Die Homogenisierung der gasförmigen in die flüssige Phase findet bei ähnlichen Temperaturen statt ($130 - 170^{\circ}\text{C}$). In gefrorenen Einschlüssen ist neben Eis noch eine hochsalinare Restlösung vorhanden. Die Schmelztemperatur von Eis liegt zwischen -40 und -28°C . Die berechnete Salinität der fluiden Phase beträgt $29 \pm 0,7$ mass% NaCl.

Einschlüsse im Calcit sind ebenfalls primären Ursprungs und äquidimensional bis eckig-länglich ausgebildet. Charakteristisch ist eine negative Kristallform. Flüssige und feste Phase sind immer erkennbar, unter Verwendung von Ramanspektroskopie auf Grund von Fluoreszenz jedoch meist nicht nachweisbar. Die finale Schmelztemperatur liegt zwischen -52 und -35°C , die Homogenisierungstemperatur der gasförmigen Phase zwischen 165 und 175°C . Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen weisen auf eine ähnliche Fluidzusammensetzung wie in der zweiten Quarzprobe hin.

Die Zusammensetzung und Dichte der Einschlüsse kann, nach Bildungstemperaturen geordnet, in drei Gruppen dargestellt werden:

Hauptmetamorphose:

- Frühe Fluide (hohe Temperatur): $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2 \pm \text{NaCl}$ (Granat), Dichte $0,96 \text{ g/cm}^3$
- Späte Fluide: $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ (Granat, Vesuvianit, Quarz, Calcit), Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$

Retrograde Metamorphose:

- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$: Quarz

Durch die Annahme einer Intrusionstiefe von 10 km kann auf die Bildungstemperaturen der Einschlüsse in den Mineralen geschlossen werden. Die Bildung der Mineralvergesellschaftungen im Skarn (Grossular, Vesuvianit) erfolgte unter sich ändernder Fluidzusammensetzung nach der Intrusion einer granitischen Schmelze (von niedrig zu hochsalinar) und Temperaturenniedrigung von 440 auf 370°C . Während ein Teil der untersuchten Quarze auf Grund von Zusammensetzung und Bildungstemperatur ($320-340^{\circ}\text{C}$), der Bildungsphase von Grossular und Vesuvianit zugeschrieben werden kann, lassen die Unterschiede bezüglich Gasgehalt (Wasserdampf), Salinität und Bildungstemperatur ($257-291^{\circ}$) in den übrigen Quarzproben auf das Vorhandensein anderer Fluide im Verlauf der retrograden Phase schließen.

Abstract

The axial zone of the Pyrenees consists of a number of Hercynian massifs. The studied area is located in the Lys-Caillouas massif, in the Central Pyrenees (France). The area has been affected by a several deformation phases, regional-, and contact-metamorphism. The metamorphic rock consists mainly of micashists, quartzites, and meta-conglomerates. This study is concerned with calc-silicate bearing, metamorphic rocks and skarn formation adjacent to the intrusive massif of different types of granites, aplites, and pegmatites. Several samples of different locations in this area have been collected to reconstruct the formation history and formation conditions of the skarn by analysing fluid inclusions using Raman spectroscopy and microthermometry (homogenisation- and melting-temperatures). Fluid inclusions were studied in grossular, quartz, calcite and vesuvianite. Electron microprobe analysis of garnet resulted to a composition of 82,3 to 86,4 mol% grossular with andradite- (3,8 to 13,4 mol%), almandine- (3 to 7,4 mol%) and spessartine- (0,7 to 4 mol%) rich components. Analysis of vesuvianite provide the following empirical formula: $\text{Ca}_{19,6-19,8}\text{Al}_{10,2-10,6}\text{Fe}_{1,7-1,9}\text{Mg}_{0,6-0,8}\text{Ti}_{0,6-0,7}\text{Mn}_{0,1}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4[\text{SiO}_4]_{10}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{10}$. The analysed fluid inclusions in garnet are of primary origin, their shape is mostly irregular and elongated, subsidiary equant – rounded. Their sizes are up to 90 μm in diameter. Depending on the stable phase assemblage at room temperature, the fluid inclusions can be divided into four subgroups (liquid, solid-liquid, liquid-vapour and solid-liquid-vapour). In most cases the liquid is a salt-rich aqueous solution but there are still inclusions containing liquids with a lower salinity detectable. The vapour bubble (12 ± 2 vol.%) contains a mixture of CH_4 and N_2 . Quartz and calcite crystals are trapped as solid phases in the inclusions. The homogenisation of the liquid and the vapour phase occurs at approximately 217°C (into the liquid phase), in the presence of quartz and calcite. Hydrohalite, complex salt-hydrates and methane-clathrate have been detected in frozen fluid inclusions. The final melting temperature varies between a broad temperature range (-36 to 0°C), depending on salt-hydrate formation during cooling. The homogenisation temperature of fluid inclusions, containing liquids with lower salinity, varies between 240 and 250°C. Vesuvianite contains regular, elongated fluid inclusions (maximally 20 μm in length) of primary origin. The fluid inclusions contain a vapour bubble (± 10 vol.%, low density CH_4 - N_2 mixture), a highly saline liquid and occasionally calcite, apatite and opaque minerals. Analysis using microthermometry show a variable freezing behaviour (freezing point between -53 and -74°C). The melting point of ice crystals varies between -30 and -25°C. Homogenisation of vapour and liquid occurs in a relatively broad range between 180 and 220°C into the liquid phase.

Fluid inclusion studies in two different samples of quartz led to the following results. In the first sample, fluid inclusions are of primary origin and mostly angular-elongated or irregularly shaped (± 20 μm diameter), whereas smaller inclusions (<7 μm diameter) are regular shaped. The vapour bubble is composed of methane and nitrogen, highly saline aqueous solutions are always present. Additionally, inclusions with negative crystal shape are quite common. Depending on the formation of complex salt hydrates and hydrohalite, the melting temperature from ice lies between -38 and -32°C without salt hydrate precipitation and otherwise between -29 and -27°C. The melting temperature of the salt hydrates varies

between -4 and 5°C. The homogenisation of the vapour phase occurs in a temperature range from 186 to 204°C. In the second sample of quartz, fluid inclusions also contain a highly saline aqueous solutions but in contrast to the first sample, the vapour phases (8 ± 2 vol.%) are only composed of steam. At room temperature, the inclusions contain halite crystals, which melt at temperatures between 130 and 170°C. The homogenisation of the liquid and vapour phase occurs at similar temperatures, between 130 and 170°C into the liquid phase. In frozen fluid inclusions, ice and a highly-saline residual liquid is detectable. The melting temperature from ice varies between -40 and -28°C. The calculated salinity of these inclusions is about 29.0 ± 0.7 mass% NaCl.

Fluid inclusions in calcite are also of primary origin and equant-regular or angular-elongated shaped. Characteristically for these inclusions is a negative crystal shape. Liquid and vapour phases are always visible but because of fluorescence in most cases using Ramanspectroscopy not detectable. The final melting temperature lies between -52 und -35°C, the homogenisation of the vapour phase occurs between 165 and 175°C. Melting- and homogenisation temperatures refer to a similar fluid composition as measured in the second quartz sample.

The composition and density of fluid inclusions can be divided into three subgroups, depending on the calculated formation temperature:

Peak metamorphism:

- Early fluids (high temperature): $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2 \pm \text{NaCl}$ (garnet): density $0,96 \text{ g/cm}^3$
- Late fluids: $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ (garnet, vesuvianite, quartz, calcite), density $1,1 \text{ g/cm}^3$

Retrograde metamorphism:

- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$: quartz

Assuming that the intrusion of the granite melt took place in a depth of about 10 km, the formation temperature of the inclusions in the minerals can be calculated. The skarn mineralisation, especially grossular and vesuvianite, were generated in a fluid system, changing from lower to higher salinity after the intrusion of a granite melt and during varying formation temperatures (440 to 370°C). One part of the analysed samples of quartz coincides with grossular and vesuvianite relating to the formation temperatures (320- 340°C), gas content (CH_4-N_2) and bulk composition (CaCl_2 , NaCl, MgCl_2). Samples of quartz containing steam as vapour phase and a highly saline aqueous solution (29 mass% NaCl) were generated in a temperature range between 257 and 291°C which seems to indicate the presence of a different fluid during the retrograde path.

Inhaltsverzeichnis

Ziel	1
Geologischer Überblick	2
1 Kadomisches Basement	3
2 Paläozoische Cover	4
2.1 Kambro-Ordovizium	4
2.2 Silur	6
2.3 Devon	7
2.4 Karbon	7
2.5 Perm-Trias	8
2.6 Jura-Kreide	8
3 Variszische Orogenese	9
4 Alpine Tektonik	10
5 Metamorphose	11
Untersuchungsgebiet	12
1 Kambro-Ordovizium	13
2 Spät- variszische Orogenese	15
3 Strukturgeologie	15
4 Metamorphose	16
Aufschlussbeschreibung	18
1 Östliches Aufschlussgebiet	18
1.1 Lac du Port Vieil	18
1.2 Lac Bleu	20
2 Westliches Aufschlussgebiet	21
2.1 Lac du Portillon	21
Methodik	24
1 Elektronenstrahlmikrosonde	24
2 Ramanspektroskopie	24
3 Mikrothermometrie	25
4 Optische Mikroskopie	26
Dünnschliffbeschreibung	27
1 B01	28
2 B02	29
3 B03	30
4 B04	31
5 B05	32
6 B06	33
7 B07	35
8 B09	36
9 B10	36
10 202	37
11 202A	38

12	202B	39
13	202G	41
14	202H	42
15	205	43
16	207	45
17	209	46
18	209.1	48
19	209.2	50
20	211	51
21	213	53
22	213.1	54
23	215a	55
24	215a1	57
25	215b	58
26	215c	59
27	217	60
28	218	61
29	219	62
30	221	64
31	226	66
32	227	68
	Elektronenstrahlmikrosonde	70
1	Granat	70
2	Pyroxen	71
3	Vesuvianit	72
4	Titanit	72
	Flüssigkeitseinschlüsse	74
1	Petrographie	74
1.1	Probe B09 Grossular	74
1.2	Probe 215a Quarz	76
1.2	Probe 215a Vesuvianit	76
1.3	Probe 217 Calcit	77
1.3	Probe 217 Quarz	78
2	Ramanspektroskopie	79
2.1	Probe B09 Grossular	79
2.2	Probe 215a Quarz	80
2.2	Probe 215a Vesuvianit	81
2.3	Probe 217 Calcit	82
2.3	Probe 217 Quarz	83
3	Mikrothermometrie	85
3.1	Probe B09 Grossular	85
3.2	Probe 215a Quarz	88
3.2	Probe 215a Vesuvianit	91

3.3	Probe 217 Calcit	92
3.3	Probe 217 Quarz	94
4	Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie	96
4.1	Probe B09 Grossular	96
4.2	Probe 215a Quarz	99
4.3	Probe 217 Quarz	100
4.4	Identifikation der komplexen Salzhydrate	101
5	Berechnungen der fluiden Phase	102
5.1	Berechnung der Molfraktion von Methan und Stickstoff	102
5.2	Salinitätsberechnung aus Ramanspektroskopiedaten	104
5.3	Salinitätsberechnung aus Mikrothermometriedaten	106
6	Interpretation	108
6.1	Probe B09 Grossular	108
6.2	Probe 215a Quarz	110
6.3	Probe 217 Quarz	111
	Zusammenfassung der Ergebnisse	113
	Literatur	114
	Anhang	118

Ziel der Magisterarbeit

Das Ziel der Magisterarbeit ist neben der petrographischen Bestimmung von Skarngesteinen, Schiefern und Intrusiva, die das Nebengestein der Skarne darstellen, mittels Durch- und Auflichtmikroskopie sowie Ramanspektroskopie vor allem die Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen im Skarn. Unter Anwendung von Mikrothermometrie und Ramanspektroskopie soll die Zusammensetzung der fluiden Phase sowie Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen bestimmt und daraus die Bildungsbedingungen abgeleitet werden. Weiters soll der Chemismus typischer Kalksilikate mit Hilfe von Elektronenstahlmikrosondenanalysen bestimmt und in den untersuchten Proben auf Homogenität überprüft werden.

Geologischer Überblick: Pyrenäen

Die Pyrenäen bilden eine, sich von Westen nach Osten erstreckende, intramontane Kette (Majeste-Menjoulas & Debat 1994), welche aus folgenden tektonisch-strukturellen Einheiten (Abb.1), von Süden nach Norden aufgelistet, besteht (Munoz 1992; Berastegui et al. 1993):

- Südliches Vorlandbecken (Ebrobecken)
- Obere Überschiebungsdecken („upper thrust sheets“) inklusive der Covereinheiten
- Untere Überschiebungsdecken („lower thrust sheets“) inklusive den Basementeinheiten
- Nordpyrenäen- Störungszone
- Primäre Hochkette oder Axialzone
- Nordpyrenäen „thrust sheets“ oder Nordpyrenäenzone (NPZ)
- Nördliches Vorlandbecken (Aquitandenbecken)

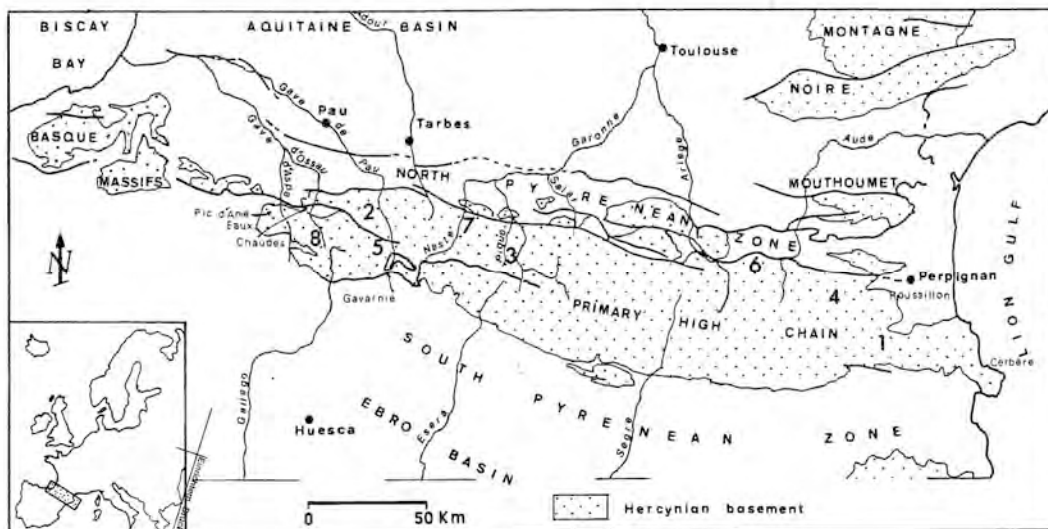


Abb.1: Tektonisch-strukturelle Einheiten in den Pyrenäen. Die Ziffern geben den Ort für die Aufnahme stratigraphischer Profile an, wie sie in Abbildung 4 dargestellt sind (nach Majeste-Menjoulas & Debat 1994).

Die variszische Hochkette nimmt den mittleren Teil der Pyrenäen zwischen Cap Cerbere im Osten und Pic d'Anie im Westen ein und bildet die gegenwärtige orographische Achse. Die alpine, tektonische Achse befindet sich etwas nördlicher im Bereich der Nordpyrenäenfront. Nach Osten hin wird die Hochkette zunehmend vom Ampurdan- und Roussillonbecken überlagert. Im Westen, ab Pic d'Anie, verschwindet die Hochkette unter dem mesozoischen Cover und erscheint erst wieder in Aufschlüssen im Basque Massiv (Majeste-Menjoulas & Debat 1994). Die Nordpyrenäen- Störungszone agierte im Mesozoikum und Paläogen als Grenze zwischen der europäischen und der iberischen Platte. Nördlich der variszischen Hochkette setzt sich die Nordpyrenäenzone aus mesozoischen Terranes mit örtlich präkambrischem und paläozoischem Basement zusammen.

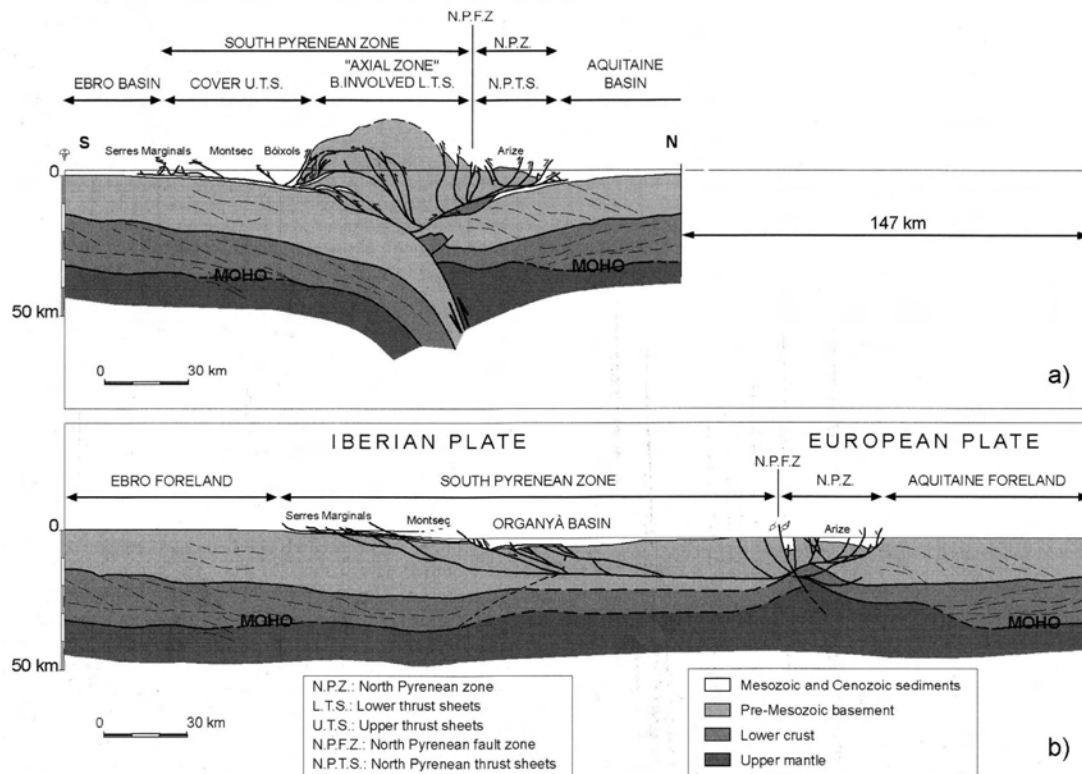


Abb.2: a) ECORS Querschnitt durch die Pyrenäen, b) Querschnitt des Gebiets in der mittleren Kreide (vereinfacht nach Berastegui et al. 1993).

Eine Interpretation der gegenwärtigen internen Struktur in den Zentralpyrenäen zeigt Abbildung 2a (Losantos et al. 1988). Das Basement, welches mit dem der variszischen Hochkette vergleichbar ist, tritt in den herzynischen Nordpyrenäen– Massivs (z.B. Agly, Salvezines, Bessede etc.) mit WNW-OSO gerichteten Faltenachsen auf (Majeste-Menjoulas & Debat 1994). In den alten Massivs der Pyrenäen (Axialzone, NPZ) können zwei lithostratigraphische Einheiten unterschieden werden: Ein kadomisches Basement und ein unregelmäßig ausgebildetes paläozoisches Cover.

1) Kadomisches Basement

Die präkambrischen Gesteine sind zur Gänze metamorph und wurden nur in den östlichen Pyrenäen datiert (Canigou), wobei sich für die Gneise Alter zwischen 535 und 570 Ma ergaben, was in etwa dem frühen Kambrium oder Grenze Präkambrium/ Kambrium entspricht (Vitrac & Allegre 1971). In den übrigen Gebieten sind nur relative Alter bekannt, welche auf Faziesanalogien, stratigraphischen Diskontinuitäten und petrographischen Kriterien beruhen (Majeste-Menjoulas & Debat 1994). Das Präkambrium des Ursuya Basque Massivs setzt sich aus Orthogneisen, granatführenden Leptiniten und Paragneisen mit Biotit (rhythmische Ablagerung von Peliten und Arkosesandsteinen) zusammen (Boissonnas et al. 1974). Die Metamorphose der mafischen Orthogneise erreicht die Katazone (Granulitfazies, Subfazies mit Sillimanit), die Paragneise erreichen die Ultrametamorphose. Das kadomische Basement tritt viel häufiger in den zentralen und östlichen Teilen der Gebirgskette auf (z.B. Aston, Hospitalet, Mont Louis, Canigou etc.). Typisch für diese Gebiete sind einerseits

Augenorthogneise, die infolge der Umbildung porphyrischer, kalk-alkaliner Granite, die eine Rapakivi- Textur aufweisen, entstanden, andererseits aluminium- und feldspathältige Paragneise, die aus der Metamorphose von Peliten und Grauwacken resultieren (Autran et al. 1966; Guitard 1970).

2) Paläozoisches Cover

2.1) Kambro- Ordovizium

Paläogeographie:

Im frühen Ordovizium war die paläogeographische Position der Pyrenäen höchstwahrscheinlich der äußere Schelf des nördlichen Gondwana-Kontinentalrandes (Gutierrez-Marco et al. 2002). Abbildung 3 zeigt eine Darstellung der Kontinente und ihrer Position im Ordovizium (nach Blakey Ron).

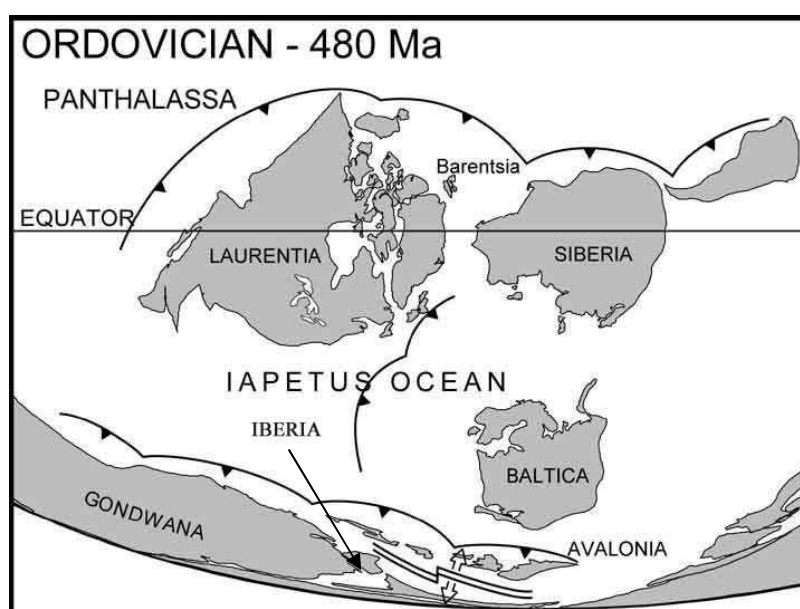


Abb.3: Plattenkonfiguration im Ordovizium. Legende: einfache Linie mit schwarz-gefülltem Pfeil: Subduktionszone, zwei auseinander zeigende Pfeile: Spreading center (nach Blakey).

Das Fehlen des mittleren Ordoviziums ist nach Hammann (1992, pp.40-42) wichtig für die paläogeographische Evolution der nördlichen Gondwanaregionen. Bereiche, gekennzeichnet durch das Fehlen mittelordovizischer Einheiten, gehören nach Hammann zu instabilen Schelfgebieten, positioniert am nördlichen Rand des stabilen Gondwanaschelfes. Die stabilen Schelfbereiche waren während des gesamten Ordoviziums von eher geringfügigen, epirogenetischen Bewegungen betroffen. Die instabilen Bereichen hingegen, charakterisiert durch kontinuierliche Subsidenz und Ablagerung mächtiger, oberkambrisch-unterordovizischer Sequenzen, wurden während des mittleren Ordoviziums gehoben, was zur Ausbildung des sardinisch-taurischen Rückens („Sardinian-Taurian rise“) führte. Infolge dieser Vorgänge kam es zu einer stratigraphischen Schichtlücke zwischen dem späten Unterordovizium und dem Oberordovizium.

Lithostratigraphie:

Das Kambro- Ordovizium umfasst die Formationen zwischen den präkambrischen Orthogneisen und dem unteren, fossilreichen Horizont (Oberordovizium). Diese Formationen bestehen aus heterogenen, metamorphen Gesteinen (Gneise, Glimmerschiefer, Meta-Arkosen, Metapelite, Marmore, Kalke), die unregelmäßig das präkambrische Basement überlagern (Majeste-Menjoulas & Debat 1994). Nach Lotze (1961c) bestehen die kambrischen Sequenzen aus einer diachronen, unter- bis mittelkambrischen Karbonatsequenz zwischen zwei siliziklastischen Einheiten. Die liegende siliziklastische Einheit entspricht dem unteren Kambrium während die Hangende, je nach Gebiet, zwischen dem unteren-, mittleren- und oberen Kambrium variiert. Abgelagert wurden diese Einheiten unter flachmarinen, transgressiven Bedingungen, wobei jedoch immer wieder regressive Zyklen zwischengeschaltet waren (Liñán et al. 2002). Einige Beispiele für die je nach Region unterschiedlichen kambro- ordovizischen Sequenzen in den Pyrenäen sind in Abbildung 4 dargestellt.

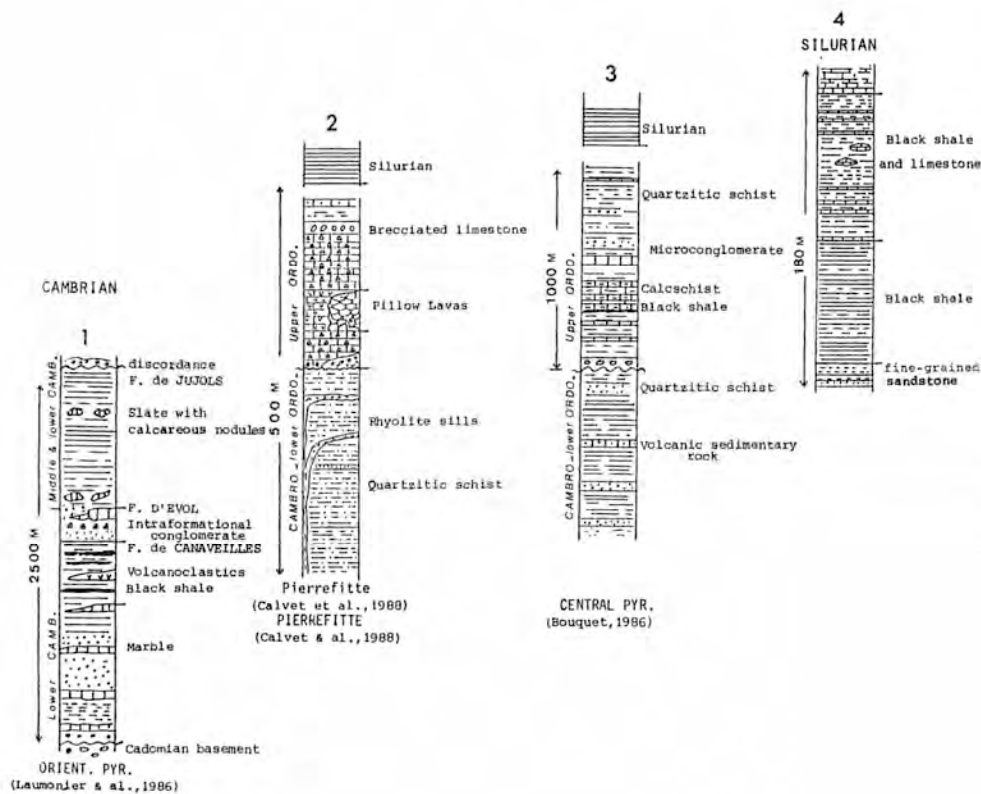


Abb.4: Lithostratigraphische Profile durch die Pyrenäen. Ort der Aufnahme siehe Abbildung 1.

In den östlichen Pyrenäen werden die Sequenzen in eine obere und eine untere Formation unterteilt. Die untere Formation (Canaveilles Serie), deren genaues Alter (spätes Kambrium-frühes Ordovizium) auf Grund des Mangels an Fossilien nur geschätzt werden kann, umfasst eine mächtige Abfolge aus Phylliten, Quarzphylliten und graphitführenden Phylliten. Untergeordnet treten Kalkgesteine und Quarzitlagen als Einschaltungen auf. Die obere Gruppe (Jujols Serie) umfasst Phyllite und Schiefer, örtlich mit vulkanischen, quarzitischen und kalkigen Einschaltungen. Überlagert wird die Jujols Serie von einer Sequenz aus

sandigen Schiefen, Kalkschiefern und Kalken. In dieser Formation konnte wegen des häufigen Auftretens von Fossilien das Alter auf Oberordovizium datiert werden (Cavet 1957). In den zentralen Pyrenäen unterteilt Zandvliet (1960) das Kambro- Ordovizium in die Lleret-Bayau Serie und die stratigraphisch höhere Pilas- Estats Serie. Die Lleret- Bayau Serie besteht aus Kalksteinlagen mit Schwarzschiefern, Quarziten und Kalkschiefern (nach Zwart (1965) heißt diese Serie Ransol Formation). Zur Pilas- Estats Serie gehören Tonschiefer, Quarzite, quarzitische Schiefer und Mikrokonglomerate. Diese Serie ist korrelierbar mit der Jujols Serie von Cavet. Hartevelt (1970) nennt diese Einheit in Seo Formation um, welche die Ransol Formation nach Zwart beinhaltet. Die obere Grenze der Seo Formation bildet das Rabassa Konglomerat, bestehend aus Quarz, Quarzit, Schiefer und Schwarzschiefer oder Gneis in einer Matrix aus Tonschiefer oder sandigem Tonschiefer. Die nächst höhere Einheit über dem Rabassakonglomerat bildet die Cava Serie, die jedoch nur kleinräumig verbreitet ist und aus Grauwacken, grünen und roten Schiefen, Siltsteinen und Quarziten besteht. In Gebieten, in denen die Cava Serie nicht auftritt, folgt direkt oberhalb vom Rabassakonglomerat die Estanaformation aus Marmoren und Kalkgesteinen.

2.2) Silur

Paläogeographie:

Die unterschiedlichen sedimentären Abfolgen des Silurs spiegeln möglicherweise die verschiedenen paläogeographischen Environments innerhalb der Pyrenäen wieder (Abb.5).

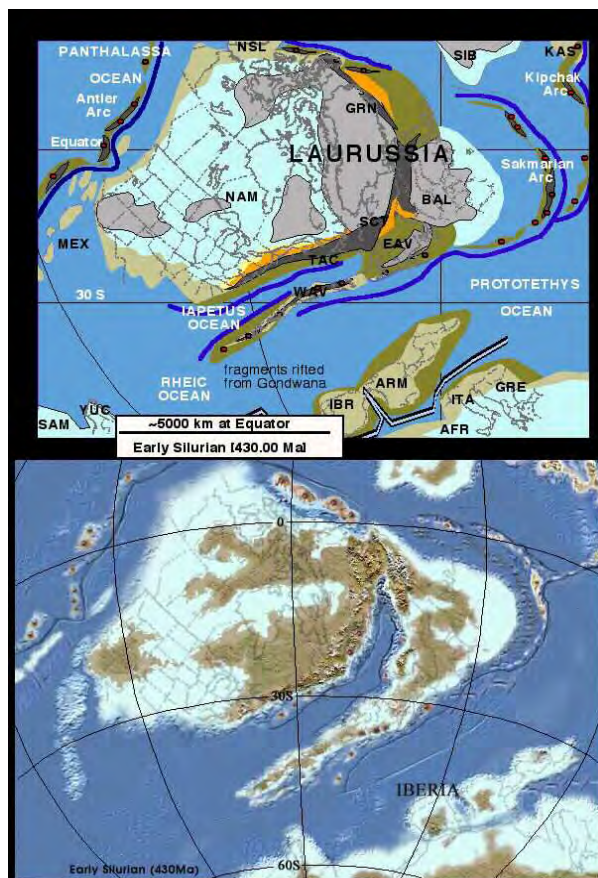


Abb.5: Plattenkonfiguration im Silur. Legende: gelb, Falten- und Überschiebungsgürtel; hellblau: Karbonat; braun: tonige Ablagerung; hellgrau: Schild; dunkelgrau: aktive Orogenzone; hellgrün: Tiefwasserablagerung (Flysch); dunkelgrün: Arc; rot: Vulkanismus; blaue Linie: Subduktionszone; ARA, Arabien; AFR, Afrika; ARM, Armorica; BAL, Baltica; EAV, Ostavallonia; GRE, Griechenland; GRN, Grönland; IRB, Iberia; ITA, Italien; KAS, Kasachstan; MEX, Mexiko; NAM, N-Amerika; NSL, Alaska; SAM, S-Amerika; SCT, Schottland; SIB, Siberia; TAC, Taconia; WAV, Westavallonia; YUC, Yucatan (nach Blakey).

Gebiete, in denen der terrigene Einfluss stark und konstant während des Silurs und des Devons war, lagen nur in geringer Entfernung vom terrestrischen Ursprungsgebiet am nördlichen Gondwanaschelf.

Lithostratigraphie:

Die erste Art von Ablagerungssequenz tritt vor allem in den Zentral- und Ostpyrenäen auf und setzt sich aus euxinischen Schwarzschiefern oder Wechselfolgen von Schwarzschiefern mit schwarzen Kalksteinen (Ludlowium, Pridolium) ohne wesentlichen grobkörnigen, terrigenen Einfluss zusammen (Abb.3). Den zweiten Typ findet man vorwiegend in den westlichen Pyrenäen. Die Sequenz beginnt mit einer Sandsteineinheit am Übergang vom Ordovizium ins Silur. Im Telychium beginnt wiederum euxinische Schwarzschiefersedimentation, die in manchen Regionen bis ins Wenlockium, manchmal auch bis ins Ludlowium andauert. Überlagert werden die Schwarzschiefer von einer Wechselfolge alternierender Sand-, Siltsteine und Schiefer (Ludlowium, Pridolium).

2.3) Devon

Lithostratigraphie:

Die Gesteine des Devons treten innerhalb der Pyrenäen in sechs tektonischen Einheiten zutage (Benasque Einheit, Las Nogueras Einheit, Cadi Decke, Gavarnie Decke, Nordpyrenäen Massiv, Basque Massiv). In den südlich- zentralen, westlichen und Basque Pyrenäen deuten die Verteilung der devonischen Fazies, die benthische Fauna sowie beispielsweise Riffkalke und mehrere sedimentäre Schichtlücken auf einen flachmarinen Ablagerungsraum hin (Carls 1988). Tiefer- marine bis hemipelagische Gesteine treten in den südlich- zentralen, östlichen sowie nördlichen Pyrenäen auf. Die größte lithologische Diversität fand zwischen dem späten Givetium und dem Frasnium statt, als relativ große Mengen sedimentären Materials abgelagert wurden. In den westlichen, zentralen und den Basque Pyrenäen war der terrigene Einfluss im frühen Frasnium stark, ebenso entwickelten sich Riffkomplexe. Im Gegensatz dazu führten monotone Sedimentationsbedingungen während des mittleren und oberen Frasniums zur Bildung von Kalken mit Cephalopoden in der gesamten Pyrenäenregion. Die Fazies und Fauna des Devons variiert stark innerhalb der unterschiedlichen strukturellen Einheiten der Pyrenäen, was zu einer komplexen lithostratigraphischen Terminologie geführt hat, auf die in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen wird (Garcia- Alcalde et al. 2002).

2.4) Karbon

Paläogeographie:

Diese Gesteine waren während der alpinen Orogenese intensiver Deformation ausgesetzt, wodurch die Erkennung ihrer ursprünglichen Zusammenhänge sowie die Rekonstruktion der paläogeographischen Position, bis jetzt nicht möglich ist. Auf Grund der Polarität der variszischen Strukturen und dem Zeitpunkt des Einsetzens turbiditischer Sedimentation wird jedoch der nördliche Arm des Ibero- Americanischen Bogens als Bildungsort dieser Einheiten angenommen (Colmenero, Bahamonde et al. 2002).

Lithostratigraphie:

Innerhalb der Pyrenäen können prä-, syn- und postorogene Sequenzen unterschieden werden (z.B. Waterlot 1983; Carreras & Debat 1996). Die präorogene Sequenz umfasst eine Abfolge aus Kalkgesteinen, Cherts und Schiefen (Tournaisium-Viseum), die von dünn geschichteten, dunkelgrauen Kalklagen mit Schiefereinschaltungen (Oberkarbon) überlagert werden. Die synorogene Einheit umfasst eine Turbiditsequenz (Kulmfazies), deren Alter, im Westen und Südwesten der Pyrenäen Namur-Westfal beträgt, im Nordosten jedoch Viseum. Die postorogene Sequenz beinhaltet terrestrische, kohleführende Ablagerungen, sowie vulkanische Gesteine.

2.5) Perm - Trias**Paläogeographie:**

Der Zeitraum Perm bis Trias ist gekennzeichnet durch die Veränderungen in der Pangäa-Konfiguration und dem Übergang von einem kompressiven, tektonischen Regime in ein extensionales Regime. In Zusammenhang mit diesen Prozessen werden „continental break-up“ und das Ausdehnen des Neotethysozeans nach Westen gesehen. Am Ende des späten Karbon bis ins frühe Perm entstanden durch variszische Extension, begleitet von andesitischem Vulkanismus, schmale kontinentale Becken. Die Extension dauerte bis ins späte Perm an und es bildeten sich Gräben und Halbgräben.

Lithostratigraphie:

Entsprechend der klassischen Gliederung der germanischen Trias können die Perm-Trias Einheiten der Pyrenäen dem Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper zugeordnet werden, wobei jedoch beachtet werden muss, dass die Begriffe nur die auftretende Fazies, nicht aber die Zeitintervalle widerspiegeln. Die kontinentale Fazies wird in Autun (frühes Perm), Saxonikum (spätes Perm) und Buntsandstein (spätes Perm- frühe Trias) unterteilt (Lopez-Gomez, Arche & Perez-Gomez 2002).

2.6) Jura - Kreide

Zu Beginn der Kreide (Abb.6) war die allgemeine Situation am nordiberischen Plattenrand stark von den vorangegangenen Ereignissen geprägt. Nach einer Riftingperiode (späte Trias-früher Jura), herbeigeführt durch die Separation Nordamerikas von Afrika, konnten sich im Jura ausgedehnte Karbonatplattformen bilden. Erneute Extension (später Jura - frühe Kreide) führte zur Öffnung des Golfs von Biscaya (Aptium - Albium), zu lerkolithischen Intrusionen und Metamorphose entlang der Nordpyrenäen-Störungszone (Ravier 1959; Albaredo & Michard-Vitrac 1979). In der oberen Kreide dehnte sich die Sedimentation auch auf die Riftstrukturen aus. Vor etwa 10 Ma (mittleres Cenomanium - mittleres Santonium) herrschte relative tektonische Stabilität in den südlichen Pyrenäen. Entlang der Nordpyrenäen-Störungszone blieb das tektonische Geschehen jedoch weiterhin aktiv. Andauernde Plattenkonvergenz zwischen der iberischen Platte und Europa führte im späten Santonium zu einer Beckeninversion. Vervollständigt wurde dieser Prozess durch Kollisionen im frühen Känozoikum, sowie Vorlandbeckenbildung (Puigdefabregas & Souquet 1986).



Abb.6: Plattenkonfiguration in der Kreide.
 Legende: gelb, Falten- und Überschiebungsgürtel; hellblau: Karbonat; braun: tonige Ablagerung; hellgrau: Schild; dunkelgrau: aktive Orogenzone; hellgrün: Tiefwasserablagerung (Flysch); dunkelgrün: Arc; rot: Vulkanismus; blaue Linie: Subduktionszone; ARA, Arabien; AFR, Afrika; ARM, Armorica; BAL, Baltica; EAV, Ostavallonia; GRE, Griechenland; GRN, Grönland; IRB, Iberia; ITA, Italien; KAS, Kasachstan; MEX, Mexiko; NAM, N-Amerika; NSL, Alaska; SAM, S-Amerika; SCT, Schottland; SIB, Siberia; TAC, Taconia; WAV, Westavallonia; YUC, Yucatan (nach Blakey).

3) Variszische Orogenese

Variszisches Basement tritt in den Pyrenäen vor allem in der Axialzone (Abb.1) auf, untergeordnet auch in der NPZ, wo es von mesozoischen Covereinheiten umgeben wird. Unterschiedliche Interpretationen, sowie kritische Fragestellungen im Bezug auf strukturelle Entwicklung und tektonisches Regime, führten dazu, dass es bis jetzt kein einheitliches Bild über die variszischen Strukturen innerhalb der Pyrenäen gibt, mit dem alle Autoren übereinstimmen (Carreras & Debat 1996). Folgende Phasen scheinen jedoch die tektonische Entwicklung in den Pyrenäen zu charakterisieren: 1) Ein transpressionales Regime, welches mit Kontraktion beginnt und mit seitenverschiebungs- dominiertes Transpression endet, 2) Eine Rotation der Strukturen im Uhrzeigersinn nach NW-SO und 3) progressives Auftreten von Deformation entlang von Scherzonen (Mylonitgürtel), während des Abkühlens des Orogens nach dem Höhepunkt der Metamorphose. Eine Interpretation der Entstehung der wichtigsten strukturellen Merkmale im Basement der Pyrenäen zeigt Abbildung 7. Heterogene Scherung in einer frühen Phase der Orogenese führte zur Bildung einer durchgreifenden Foliation (S_{1-2} Foliation) in den tiefer gelegenen Einheiten (Abb.7a), während Einengung in den seichteren Levels von Faltenbildung und Überschiebungen ohne Foliation begleitet wurde. Mit dem Fortschreiten der Deformation in der Haupt- und Spätphase kam es auf Grund der zunehmenden horizontalen Einengung zur Ausbildung einer Foliation in den gesamten, seicht gelegenen Bereichen („Suprastructure (S)“, Abb.7b). In tieferen Levels („infrastructures“, I) verursacht horizontale Einengung Faltung, Krenulations-Schieferung (S_{3-4}), und Aufdomung von gneisführenden Bereichen. „Infrastructures“ sind

generell durch ein flacheres Einfallen der Foliation, sowie relativ hochgradige Metamorphose gekennzeichnet (Zwart 1979). Die Übergangszone („transitional zone“, T) ist durch sehr komplexe Verhältnisse charakterisiert, wobei die Foliation in Abhängigkeit vom Ort und der Intensität der frühen, Haupt- und späten Deformation variiert (Abalos, Gil- Ibarguchi et al. 2002).

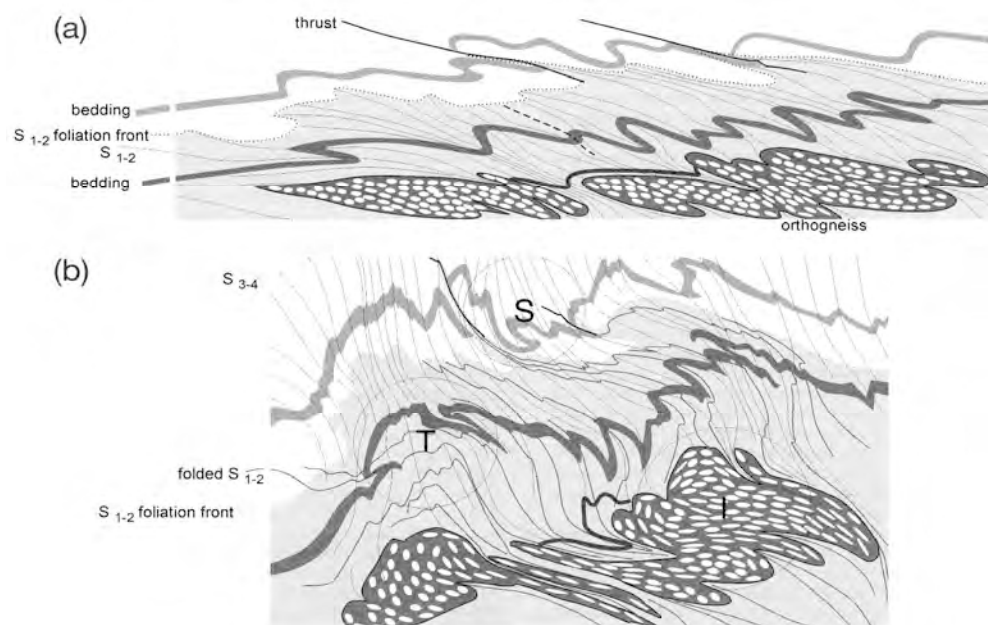


Abb.7: a) frühes- bis Hauptstadium der Orogenese
b) Haupt- spätes Stadium (nach Abalos, Gil- Ibarguchi et al. 2002).

4) Alpine Tektonik

Die alpinen Anteile der Pyrenäen sind Teil eines doppelvergenten Kollisionsorogens, welches aus der Interaktion der afro- iberischen Platte mit der europäischen Platte im Mesozoikum und Känozoikum entstand und in Ost-Westrichtung durch unterschiedliche strukturelle Merkmale charakterisiert ist. Im Osten wurden die Pyrenäen durch im Neogen vorherrschende Extension, infolge der Öffnung des Golfs von Lyon und der Drift des Korsika- Sardinien- Blocks, geprägt. Der Großteil des Gebirges zwischen Frankreich und Spanien hingegen entspricht einem kontinentalen Kollisionsorogen ohne diese extensionale Überprägung. Dieser Teil des Orogens bildete sich über ausgedünnter, kontinentaler Kruste ohne Subduktion dazwischenliegender, ozeanischer Kruste. Weiter im Westen hingegen ist ozeanische Kruste des Golfs von Biscaya in den Pyrenäenbau involviert. Die Entstehung der alpinen Pyrenäen erfolgte von der Trias bis in die Kreide (siehe auch Abb.2b), als infolge tektonischer Inversion das extensionale- in ein transtensionales Riftsystem überging. Begleitet wurde das Rifting durch das Zerbrechen des variszischen Südeuropas, und der westlichen Tethys. Auslösemechanismen waren die Aufspaltung Pangäas, die Öffnung des zentralen Atlantiks und des Golfs von Biscaya, wodurch Iberia eine Rotation gegen den Uhrzeigersinn vollzog (Roest & Srivastava 1991; Olivet 1996). Im Folgenden bewegte sich die afro-

iberische Platte immer weiter nördlich gegen Europa, was zu Konvergenz vom späten Santonium bis zum mittleren Miozän führte. Als Ergebnis dieser Prozesse wurden die frühen, extensionalen Strukturen zuerst umgekehrt und später in die Überschiebungsgürtel eingebaut (Capote, Munoz, Simon et al. 2002).

5) Metamorphose

Zu Metamorphosen kam es innerhalb der Pyrenäen während drei erdgeschichtlich verschiedenen Perioden. Die erste Metamorphose fand im späten Präkambrium, eine weitere während der variszischen Orogenese und die letzte zu alpiner Zeit statt. Sowohl präkambrische als auch alpine, metamorphe Gesteine beschränken sich meist nur auf eng begrenzte Gebiete, während der Großteil der Gesteine bei der variszischen Orogenese metamorph überprägt wurde (Zwart 1979).

Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet (Abb. 8) liegt im Bereich der Zentralpyrenäen, im Lys-Caillaouas Massiv, und erstreckt sich im Norden entlang einer O-W verlaufenden Linie, die westlich von Tramesaygues beginnt und sich über Lac d'Oo bis ins Lys Valley zieht.

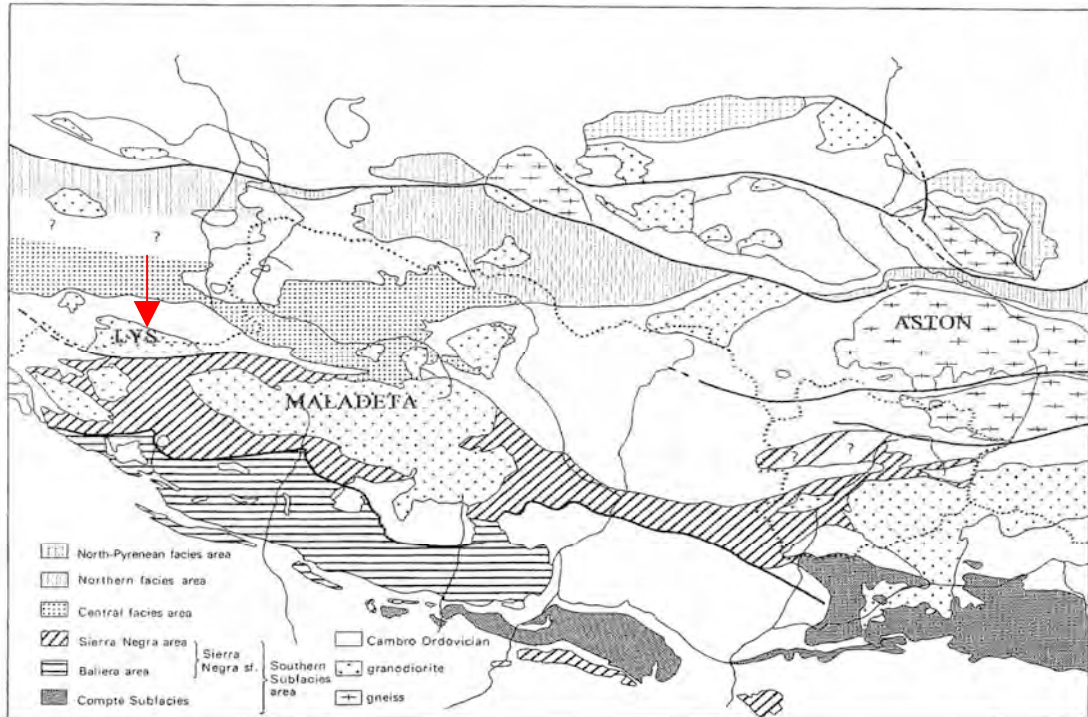


Abb.8: Untersuchungsgebiet in den Zentralpyrenäen, roter Pfeil markiert das Lys-Caillaouas Massiv (verändert nach Zwart 1979).

Die Südgrenze liegt im Bereich der französisch- spanischen Staatsgrenze. Folgende stratigraphische Einheiten können im Untersuchungsgebiet unterschieden werden: Kambro-Ordovizium und Intrusiva im Zusammenhang mit der variszischen Orogenese (Wennekers 1968). Abbildung 9 zeigt eine lithologische Karte des Untersuchungsgebietes (verändert nach Kriegsmann 1989). Die mit roten Sternen alphabetisch bezeichneten Punkte stellen wichtige Probennahmepunkte dar (siehe Kapitel Aufschussbeschreibung). Eine Auflistung von allen Probennahmepunkten mit GPS Koordinaten ist in Anhang 1 (Tab.1) beigefügt.

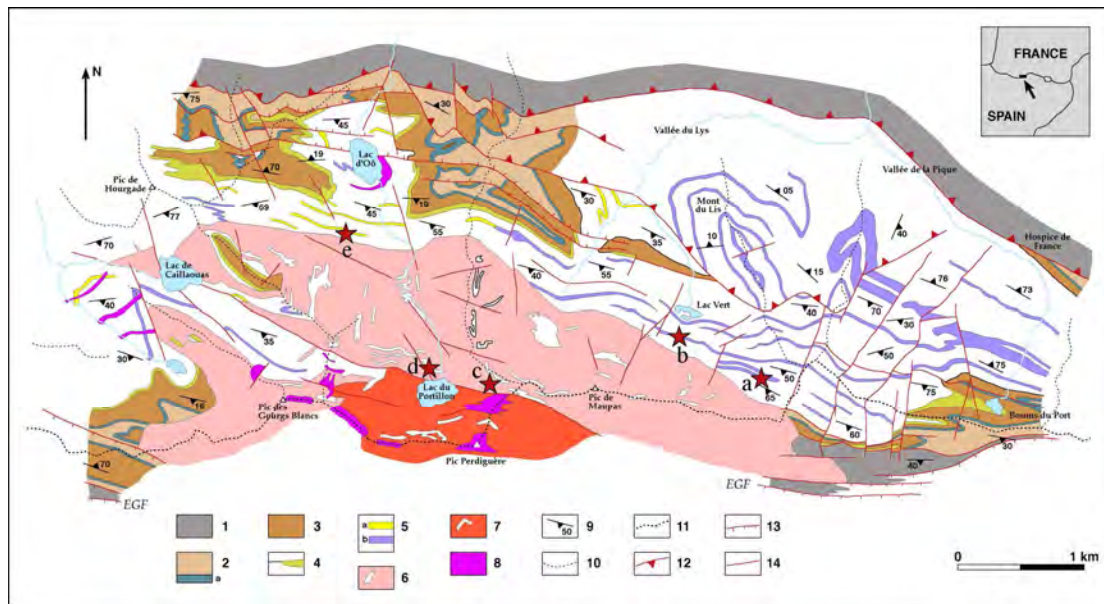


Abb.9: Lithologische Karte des Untersuchungsgebiets; 1 = Metasedimente (Silur), 2/3/4 = Kambro-Ordovizische Metasedimente der oberen Formation: 2 = Glimmerschiefer, 2a = Quarzit-Marmor Wechsellagerung, 3 = Metasedimente im Hangenden von Metakonglomeraten, 4 = Metakonglomerate, 5 = Kambro- Ordovizische Metasedimente der unteren Formation: a = Quarzit, b = Quarzit-Marmor Wechsellagerung, 6 = Biotitgranit, 7 = Quarz-Diorit, 8 = Zweiglimmer-Granit, 9 = Einfalls-Richtung und Winkel der Foliation, 10 = Gebirgsrücken, 11 = Staatsgrenze, 12 = Tal, 13 = Überschiebung, 14 = Abschiebung, rote Sterne = Probennahmepunkte (verändert nach Kriegsmann 1989).

1) Kambro- Ordovizium

Das Kambro- Ordovizium besteht aus pelitischen, arenitischen und kalkigen Metasedimenten. Die Mineralzusammensetzung dieser Gesteine hängt von der metamorphen Zone ab, in der sie auftreten. Die Quarzite des Lys Valley sind die am tiefsten erodierten Gesteine in diesem Gebiet. Sie werden von einer mächtigen Sequenz wechsellagernder pelitischer und arenitischer Metasedimente (teilweise auch Metakarbonate zwischengeschaltet) überlagert. Im Hangenden dieser Gesteine befinden sich oligomikte Metakonglomerate, welche von pelitischen Metasedimenten mit alternierenden Metakarbonat- Metasandsteinlagen überlagert werden. Die pelitischen Metasedimente werden wiederum von silurischen Schwarzschiefern überlagert. Isoklinale Faltung macht eine Mächtigkeitsabschätzung unmöglich, sie sollte jedoch nicht unter 600 Metern betragen. Die pelitischen Metasedimente im östlichen Teil des Untersuchungsgebiets bestehen aus Blauschiefern und sandigen Schiefern. Nach Westen hin treten häufig Phyllite auf, die in den höheren Regionen des Port the Benasque und des Pique Valleys in grau- grüne Serizitschiefer übergehen, die manchmal mit dunklen Blauschiefern wechsellagern. Westlich von Port de Benasque gehen diese Gesteine in Glimmerschiefer und nach Norden (Lys Valley), in grüne Phyllite und Biotitschiefer über. Die Glimmerschiefer treten im zentralen und westlichen Teil des Gebiets auf. Sie werden in Biotitschiefer, Staurolith- Andalusit-Cordieritschiefer und Cordierit-Sillimanitschiefer unterteilt. Der Metamorphosegrad nimmt bis zum granitischen Kern des Lys- Caillaouas Massivs kontinuierlich zu und die Glimmerschiefer treten in Zonen um diesen Kern auf. Starke Rekristallisation zeigen die Cordierit-Sillimanitschiefer. Migmatite treten ebenfalls in dieser

Zone auf. Die Migmatite bestehen aus rekristallisierten Staurolith- Andalusit-Cordieritschiefern, in welche das granitische Magma intrudierte. Charakteristisch für diese Migmatite ist eine tektonische Bänderung, die während der letzten herzynischen Deformationsphase entstand. Zu den arenitischen Metasedimenten im östlichen Teil des Gebiets zählen hell gefärbte, grobkörnige und manchmal auch mikrokonglomeratische Quarzite. Generell beinhalten die in größerer Mächtigkeit auftretenden Quarzite überwiegend Quarz. Untergeordnet kommen Biotit und Muskovit vor. Die dünnen Quarzitbänder, die mit Glimmerschiefern wechsellagern, enthalten zusätzliche metamorphe Minerale wie Amphibol, Granat, Diopsid, Epidot und auch Cordierit. Die Metakonglomerate sind ein guter Markerhorizont in den kambro- ordovizischen Gesteinen. Meta- Mikrokonglomerate treten in den karbonatfreien Quarziten auf. Entlang der Strasse von Super Bagnères zeigen die Metakonglomerate eine grüne Farbe, welche aus dem hohen Serizit- Chloritgehalt resultiert. Südlich von diesem Bereich haben die Metakonglomerate einen hohen Biotitgehalt (äußere Grenze der Biotitschieferzone). Die Farbe des Gesteins ändert sich abrupt von grün auf braun mit weißen Quarzitgeröllen. Auch in diesem Bereich nehmen der Metamorphosegrad und die Intensität der Einregelung in Richtung granitischer Kern des Lys- Caillaouas Massiv zu. Nahe der Intrusion ist die Farbe der Metakonglomerate rot-braun mit weißen Quarzitkörnern. Dieselben Metakonglomerate, mit derselben metamorphen und tektonischen Geschichte findet man an den Hängen des Mont du Lys (Wennekers 1968). Nach Faure und Macaudière (1963) sind die Metakonglomerate in den hochgradig metamorphen Gebieten nahe Pic de Quartau und Lake Caillaouas in feldspatreichen Biotitschiefer umkristallisiert. Metakarbonate des Kambro- Ordoviziums sind entweder massig oder fein geschichtet. Die massigen Metakarbonate sind bis zu 5 m mächtig, die geschichteten Metakarbonate sind meist geringmächtiger jedoch in ihrer Verbreitung häufiger. Im östlichen Teil des Gebietes treten Metakarbonat- Metasandsteinwechsellagerungen mit einer Mächtigkeit von 10-12 m auf. Sie befinden sich zwischen den Metakonglomeraten und den silurischen Schwarzschiefern. Einige Metakarbonate, die in ihrer Mächtigkeit zwischen 1 und 3 Metern variieren, befinden sich nahe der Basis und im Hangenden der Metakonglomerate. Metakarbonate, die in Glimmerschiefern eingeschlossen sind, wurden eingeregelt und als Schwächezonen verwendet, entlang derer die Bewegungen stattfanden. Kalkgesteine in der Staurolith- Andalusit-Cordieritschieferzone wurden in grobkörnige Marmore umgewandelt. Lokal sind die Kalkgesteine auch in Kalksilikate umgewandelt worden. Folgende Minerale treten in den metamorphen Karbonaten auf: Calcit, Diopsid, Zoisit, Epidot, Tremolit, Biotit, Quarz, Feldspat und teilweise bis zu 2 m große Granatkristalle. Durch den Granat und den Diopsid erhält das Gestein eine rot-grüne Farbe. Diese Minerale korrelieren mit der Metamorphose der Staurolith- Andalusit- Cordieritschiefer, wobei das auftreten von Diopsid für Bedingungen nahe der Amphibolithfazies spricht. Nahe der nördlichen Grenze der granitischen Gesteine treten Wollastonit und Apatit auf. Diese Minerale indizieren ebenfalls Bedingungen der Amphibolithfazies und wurden gleichzeitig mit den Cordierit-Sillimanitschiefern gebildet (Wennekers 1968).

2) Spät- variszische Intrusiva

Der Intrusionskörper des Lys- Caillaouas Massivs (Abb.10) besteht aus unterschiedlichen granitischen Gesteinen und wird daher in der Literatur als „composite intrusion“ bezeichnet. Als Nebengestein des Intrusionskörpers treten Glimmerschiefer mit amphibolitfaziellen Mineralvergesellschaftungen auf. Weitverbreitet sind Xenolithe, aus kambro- ordovizischen, silurischen und devonischen Metasedimenten, im Intrusionskörper eingeschlossen. Den liegenden Teil der Intrusion bilden sogenannte Megakristall- Granite mit großen, mehr oder weniger O-W ausgerichteten Kalifeldspatkristallen („mega-crystal granites“). Überlagert wird dieser Granit von einer dünnen, diskontinuierlichen Lage aus feinkörnigem Muskovit- Granit.

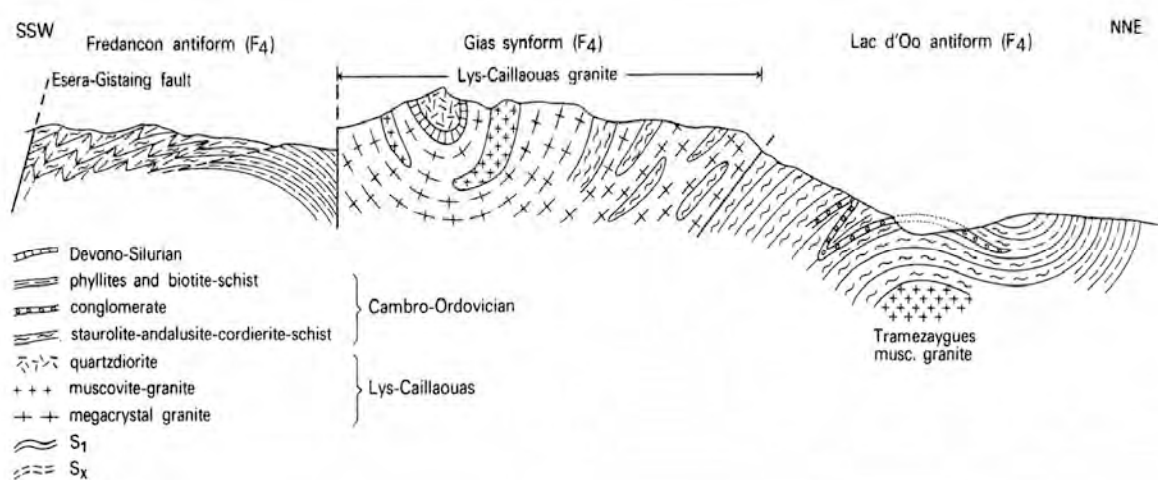


Abb.10: Profil durch das Lys- Caillaouas Massiv (nach Zwart 1979).

Der strukturell darüber folgende Quarzdiorit bildet den Kern einer Synform (Synform von Gias, Abb. 10), ist von mittlerer Körngröße und geht in manchen Bereichen in Hornblenden-Gabbro über (Zwart 1979). Porphyrische, granitische Dykes treten im Nahbereich um den Körper auf. Neben den granitischen Dykes treten im Untersuchungsgebiet auch porphyritische Hornblende- Diorit- Dykes mit durchschnittlich 2 m Mächtigkeit auf. Ihr Gefüge besteht aus einer feinkörnigen Matrix mit bis zu 1,5 cm großen Quarzkristallen (Wennekers 1968). Weiters findet man aplitische und lamprophyrische Dykes in oder nahe dem granodioritischen Komplex (z.B. Kleinsmiede 1960; Zandvliet 1960).

3) Strukturgeologie

Das Lys- Caillaouas Massiv liegt im Bereich der O-W verlaufenden Axialzone in den Zentralpyrenäen. Das Massiv besteht überwiegend aus herzynischen Strukturen, welche während der alpinen Orogenese erneut deformiert und reaktiviert wurden (Wennekers 1968). Innerhalb der kambro- ordovizischen Metasedimente können vier Deformationsphasen unterschieden werden. Die erste Deformation (D1, Änderung der δ - Lineation) ist prä-variszischen Alters und betraf nur die Gesteine der stratigraphischen Einheit unterhalb des

Kambro- Ordoviziums, sowie den ordovizischen Metakonglomerathorizont. Während der zweiten Deformation (D2) bildeten sich enge Falten mit steilen, O-W verlaufenden, Achsenebenen. Weiters entwickelte sich eine Foliation (S2), die auf eine N-S Einengung hinweist. Ergebnis der dritten Deformation war 1) Rotation von Porphyroblasten, 2) Bildung einer gering einfallenden Krenulationsschieferung (S3) und 3) Umscherung von S2 nach S3 in höchstgradig metamorphen Gesteinen infolge vertikaler Einengung und horizontaler Extension. Während D2 und D3 variszischen Alters sind, umfasst D4 eine größere Anzahl an Deformationsereignissen unbekanntes Alters, die nach dem Höhepunkt der Metamorphose erfolgten. Die Metamorphose begann am Ende von D2 und dauerte während der gesamten dritten Deformation an. Drei Metamorphosephasen können im Gebiet unterschieden werden: Regionalmetamorphose (M1, M3) und Kontaktmetamorphose (M2) um den porphyritischen Lys- Caillaouas Biotitgranit (Kriegsman et al. 1989).

4) Metamorphose

Im Untersuchungsgebiet können 7 Zonen mit verschiedenen, metamorphen Mineralvergesellschaftungen unterschieden werden (Kriegsman et al. 1989). Sechs dieser Zonen weisen auf eine Ip/ hT metamorphe Zonierung von niedriggradig (Zone 1: Chlorit-Serizitschiefer, Zone 2: Biotit- Schiefer) über mittelgradig (Zone 3: Andalusit- Staurolith-Cordieritschiefer, Zone 4: Andalusit- Cordieritschiefer mit Staurolith- Relikten, Zone 5: Sillimanit- Muskovitschiefer) bis zu hochgradig metamorph (Zone 6: Kalifeldspat-Sillimanitschiefer mit Gneisen und Migmatiten) hin (Abb.11). Nach Zwart (1963) entsprachen die Bedingungen zum Metamorphosepeak etwa 1,5-2 kbar und 550-600 °C. Unter Annahme einer Dichte von $2,8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ entspricht dies einer Tiefe von ungefähr 5,5-7,2 km und einem (paläo-) geothermischen Gradienten von 80-110 °C/km.

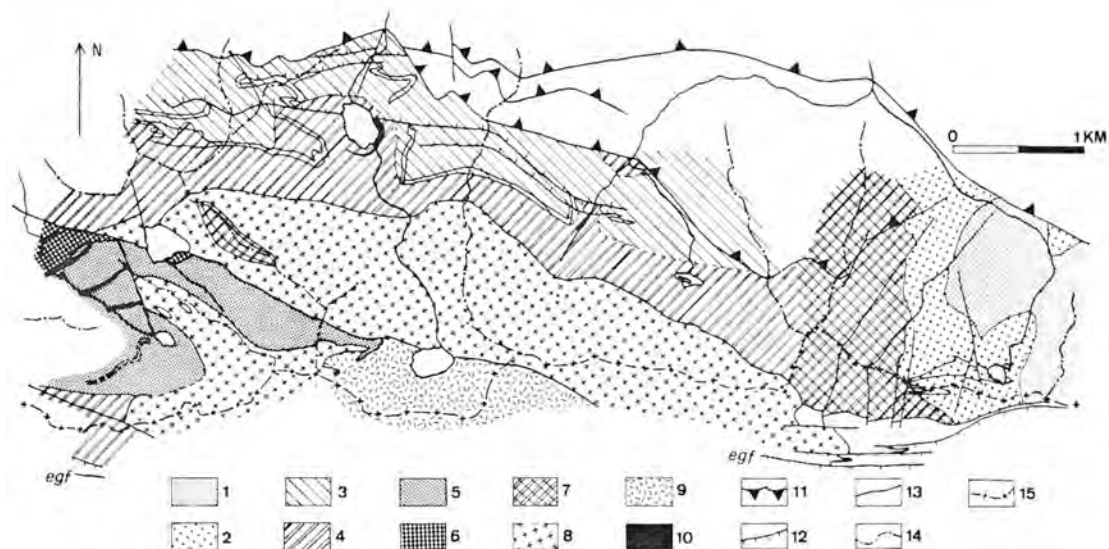


Abb.11: Karte mit Darstellung der metamorphen Zonierung im östlichen Lys- Caillaouas Massiv; Ziffern 1-7 stellen die metamorphen Zonen im Untersuchungsgebiet dar (siehe Text); 8) Porphyritischer Biotitgranit, 9) Quarzdiorit, 10) Zweiglimmer-Granit, 11) Überschiebung, 12) Abschiebung, 13) Tal, 14) Gebirgsrücken; (Kriegsman et al. 1989).

Zone 7 (Andalusit- Cordieritschiefer) existiert nur im südwestlichsten Teil des Gebiets und ist durch das Fehlen von Staurolith gekennzeichnet. Mächtige Dykes aus Zweiglimmer- Granit durchschlagen die flach einfallende Foliation im südwestlichen Teil des Lys- Caillaouas Massivs und intrudierten daher nach der dritten Deformationsphase. Ähnlich den Dykes bei Lac d`Oo, treten auch diese Dykes innerhalb der hochgradig metamorphen Zonen (4-6) auf (Kriegsman et al. 1989).

Aufschlussbeschreibung

1) Östliches Probennahmegebiet

Die Probennahme im östlichen Gebiet erfolgte einerseits in der Umgebung von Lac Bleu, andererseits bei Lac du Portvieil (Lage siehe Abb.9 (b), Pkt. 199). Abbildung 12a,b zeigt die orographischen Gegebenheiten um Lac Bleu und Lac Vert, der etwa 400 Höhenmeter unter Lac Bleu in nordöstlicher Richtung liegt. Die Blickrichtung in Abbildung 12a ist SW.

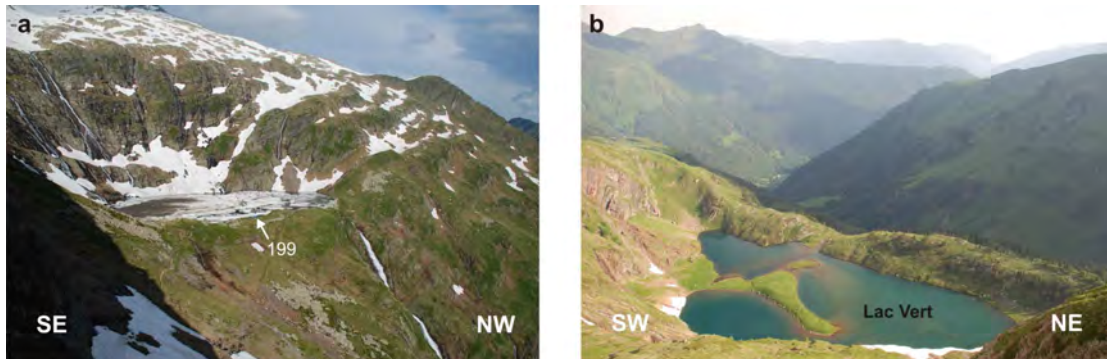


Abb.12: a) Lac Bleu (2270 m Seehöhe, N 42°42'39,3“, E 0°33'59,7”), b) Lac Vert (2000 m Seehöhe).

Die Aufnahme der Abbildung 12b erfolgte von Punkt 199 aus in Blickrichtung Super Bagneres (NW).

1.1) Lac du Port Vieil

Der untersuchte Skarn- Aufschluss liegt am südöstlichen Ufer des Lac du Port Vieil (Lage siehe Abb. 9(a)). Ein Übersichtsbild ist in Abbildung 13 dargestellt.

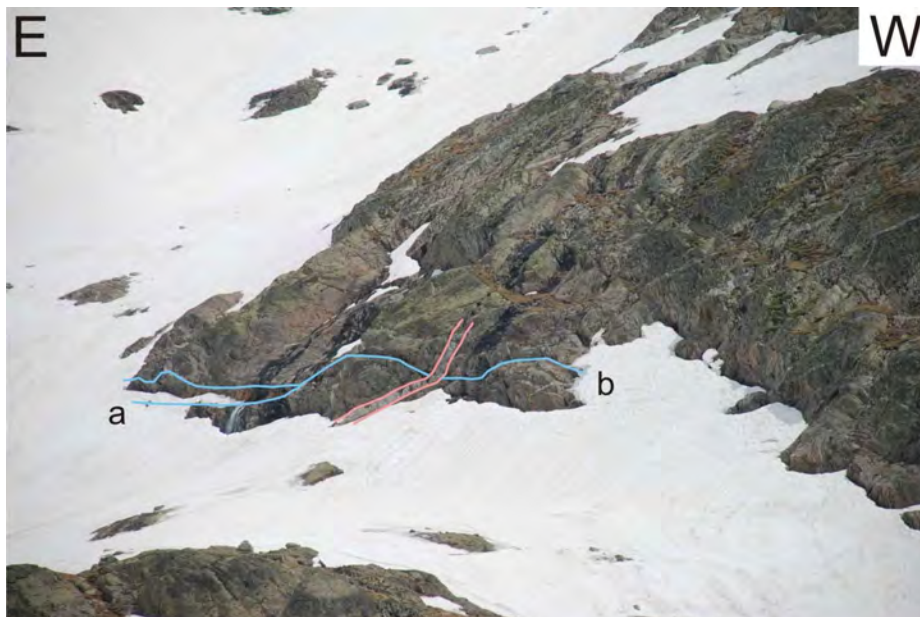


Abb.13: Übersichtsbild von Aufschluss 202; a = östlicher Aufschlusspunkt (GPS-Koordinaten: N 42°41'58,1“, E 0°35'16”), b = westlicher Aufschlusspunkt (GPS-Koordinaten: N 42°41'57,9“, E 0°35'19”), blaue Linien = Skarn, rosa Linie = granitischer Gang; Länge des Aufschluss = 50m.

Abbildung 14a zeigt einen Ausschnitt der typischen Abfolge im Gelände, Abbildung 14b eine Skizze der gesamten Abfolge.

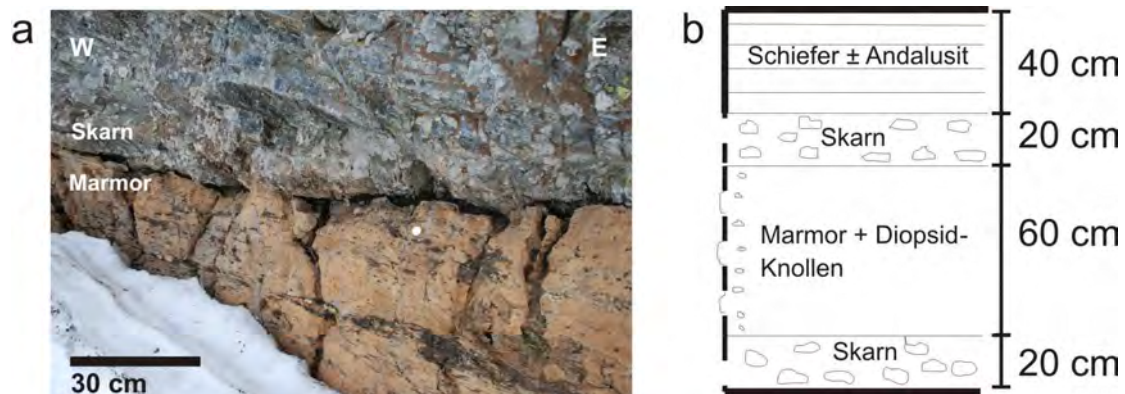


Abb.14: a) Aufschluss 202 (Skarn, Marmor), b) Skizze der typischen Gesteinsabfolge im Gelände.

Der massive Marmor ist durch das Auftreten von bis zu 7 cm großen Diopsidknollen gekennzeichnet. Im Hangenden und Liegenden des Marmors tritt der Skarn auf. Die Mächtigkeit des Skarns beträgt im Westen zwischen 10 und 20 cm, im Osten hingegen bis zu 50 cm. Charakteristisch ist eine Mineralvergesellschaftung von Diopsid, Granat, Vesuvianit, Calcit und Quarz. Für Skarne typische Vererzungen fehlen in diesem Gebiet. In Abbildung 15a ist eine Boudinage aus Diopsidkristallen im Skarn dargestellt. Abbildung 15b zeigt die Vergesellschaftung von Vesuvianit, Quarz und Granat, wobei Vesuvianit und Granat zuerst euhedrisch gewachsen sind und der Quarz erst später auskristallisierte.

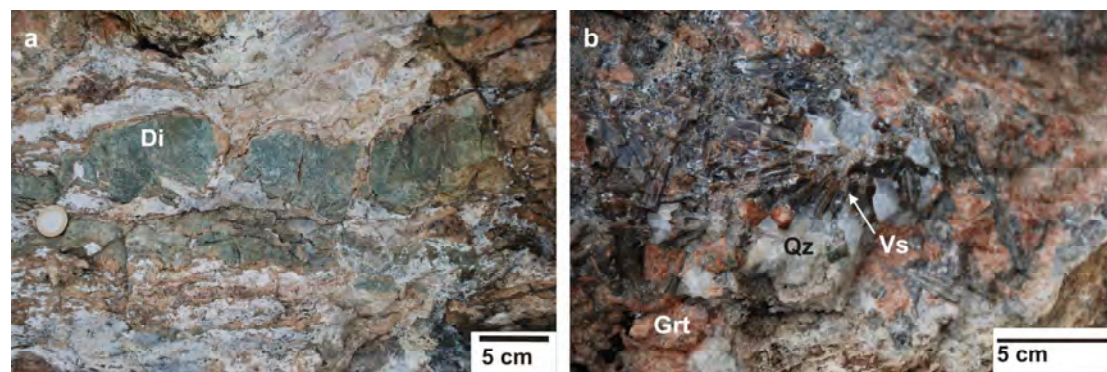


Abb.15: a) Boudins aus Diopsid (Di), b) Mineralvergesellschaftung von Vesuvianit (Vs), Quarz (Qz), Granat (Grt).

Als Nebengestein der Sequenz aus Marmor und Skarn treten Schiefer auf. Der Schiefer ist im westlichen Teil des Aufschlusses durch makroskopisch sichtbare Andalusitkristalle gekennzeichnet während diese im Osten am Kontakt zum Skarn fehlen. In diesem Bereich ist der Schiefer hingegen fein laminiert. Die Schieferungsflächen fallen mit durchschnittlich 66° in SW-Richtung ein. Sowohl Skarn als auch Nebengestein werden von granitischen Gängen durchschlagen, deren Mächtigkeit im Westen etwa 2cm beträgt, im Osten hingegen bis zu 20 cm Mächtigkeit erreichen kann (Abb.13). Der Einfallswinkel dieser Gänge beträgt $\pm 50^\circ$, die Einfallsrichtung ist jedoch von Gang zu Gang unterschiedlich.

1.2) Lac Bleu

Neben den granitischen Gängen im Untersuchungsgebiet Lac du Port Vieil gibt es eine Reihe anderer Gangarten, auf die in diesem Zusammenhang mit Ausnahme eines Hornblenden-Lamprophyrgangs (Abb.16) nicht näher eingegangen wird (siehe Kriegsman et al.1989).

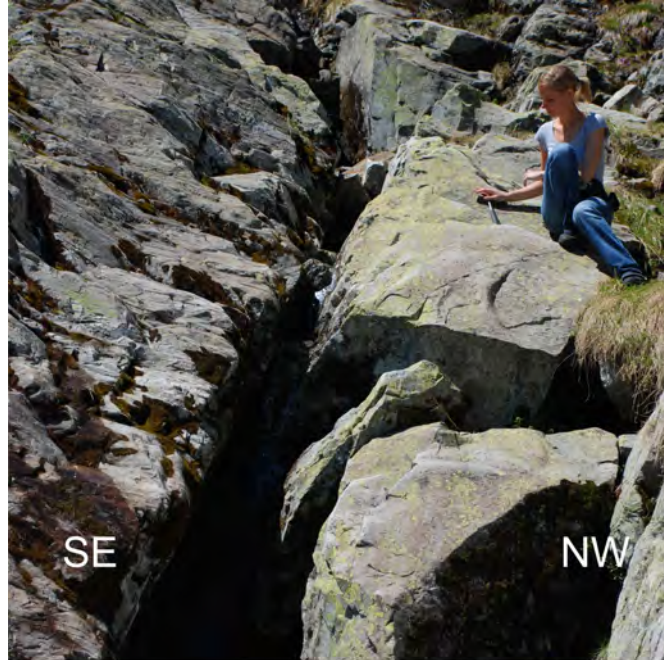


Abb.16: Hornblende- Lamprophyrgang in Schiefer, Lage: Zwischen Lac Vert und Lac Bleu (GPS-Koordinaten: N 42°42'50,3'', E 0°33'44,5'', siehe Abb.9).

Bei dem in Abbildung 16 dargestellten, anstehenden Gestein handelt es sich um einen Hornblende- Lamprophyrgang mit etwa 1 m Mächtigkeit, der konstant mit 80° in SO-Richtung einfällt. Charakteristisch sind der überwiegend mesotype Farbeindruck, sowie die geringe Korngröße (wenige mm) der Minerale. Der Aufschluss mit Skarngesteinen befindet sich direkt neben dem ausgewiesenen Wanderweg zwischen Lac Bleu und Lac Charles (Abb.17).



Abb.17: Skarnaufschluss; Schiefer als Nebengestein, Einfallen: 60° nach SW, orange Linien markieren den Aufschlussbereich.

Der Aufschluss erstreckt sich über eine Länge von 60 m und umfasst eine Abfolge aus Marmor, Kalkmylonit, fein- laminiertem Kalk und abschließend wiederum Marmor mit einer Gesamtmächtigkeit von 20 m. Die Laminierung (mm-cm Bereich) entsteht durch die Wechselfolge von quarzreichen und calcitreichen Schichten. An der Oberfläche der Kalkbänke wurde der Calcit infolge von Verwitterung teilweise gelöst. Übrig sind meist nur mehr die quarzreiche Komponenten (Abb.18). Die Mächtigkeit der Kalkbänke schwankt in der Größenordnung von wenigen mm bis zu 20 cm.



Abb.18: Lösungserscheinungen innerhalb der Kalkbänke

2) Westliches Probennahmegebiet

Das westliche Probennahmegebiet befindet sich zwischen Lac D`Espingo und Lac du Portillon (Lage siehe Abb.9 (d,e)).

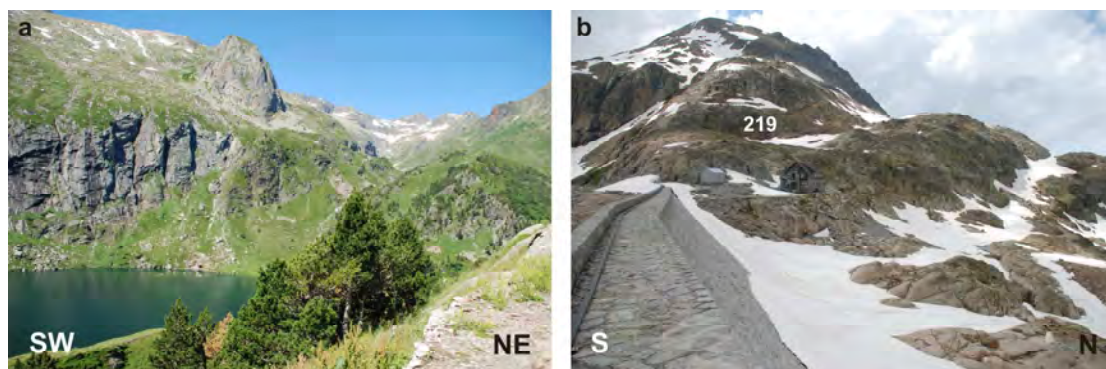


Abb.19: a) Lac D`Espingo, b) Refuge und Staumauer um Lac du Portillon, Pkt. 219 = Probennahme.

Der Lac D`Espingo liegt auf einer Seehöhe von etwa 1880 m, der Staudamm und das Refuge von Lac Portillon auf 2570 m Seehöhe (Abb. 19a,b).

2.1) Lac du Portillon

Abbildung 20 zeigt Fremdgesteinseinschlüsse aus hochmetamorphen, kambro-ordovizischen Sedimentgesteinssequenzen in Granit (siehe Kriegsman et.al 1979). Unterschiedliche Schieferxenolithe besitzen eine ähnliche Orientierung und wurden daher von der granitischen

Schmelze umflossen. Auf die intensive Deformation in diesem Gebiet weisen vereinzelte, stark gefaltete Xenolithe hin.

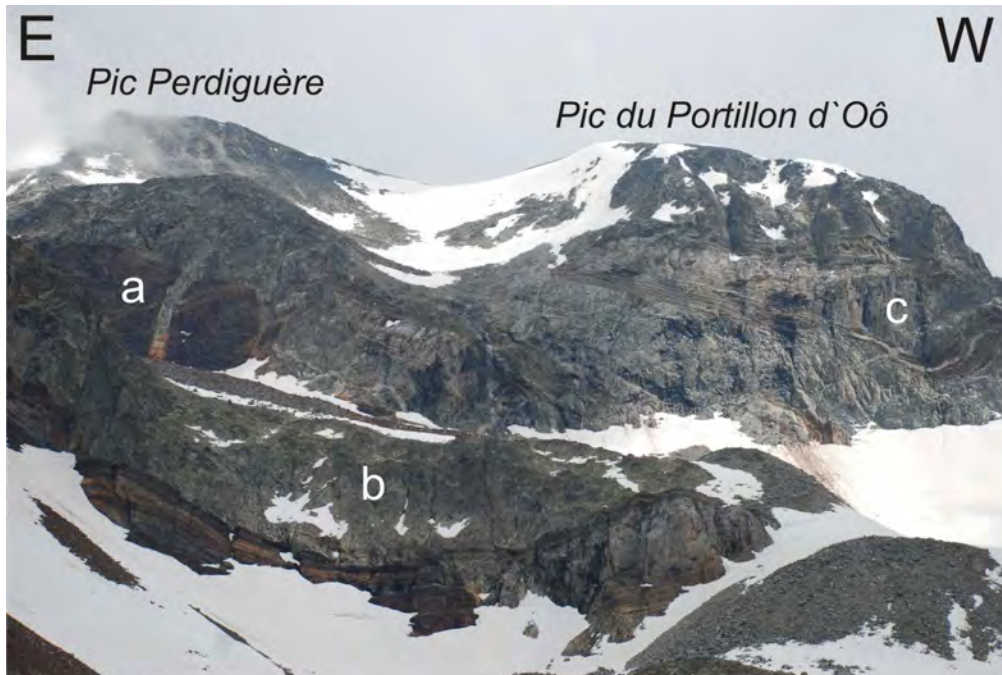


Abb.20: Schieferxenolithe (dunkel) in granitischem Nebengestein; a = Schieferxenolith, von Granit durchschlagen, b = Granit, c = Gefalteter Schieferxenolith mit deutlicher Schieferung,.

Nördlich des Wanderweges von Lac du Portillon in Richtung französisch- spanische Staatsgrenze befindet sich der Aufschlusspunkt 216 (Abb.21, Lage siehe Abb. 9(c)).



Abb.21: Aufschluss 216; orange Linie = Grenze zwischen Schiefer und Granit, a = Schieferxenolith, b = Granit.

Beprobte wurde ein Schieferxenolith in granitischem Nebengestein, dessen Schieferung mit 30° in südwestliche Richtung einfällt. Am Kontakt von Schiefer und Granit befinden sich mit Quarz gefüllte Klüfte, die mit 83° nach SO einfallen. Der wichtigste Skarnaufschluss in diesem Gebiet liegt etwas weiter südöstlich von Punkt 216. Bei den anstehenden Gesteinen handelt es sich um stark deformierte Skarne mit charakteristischer, rot- grüner Färbung, auf Grund von Granat und Diopsid. Quarzadern mit wenigen Zentimetern Mächtigkeit durchziehen den Marmor. Als Nebengestein treten Schiefer, deren Schieferung mit 20° in Richtung SW einfällt, auf. Auf einem Hochplateau in der Nähe der Hütte von Lac du Portillon (Abb.19b, Pkt.219) sind Xenolithe aus migmatischen Schiefen, weiters Schiefer mit Andalusitlagen und Granite anstehend. In den migmatischen Schiefen besteht das Leukosom überwiegend aus Quarz und Feldspat, untergeordnet treten dunkelrote Granatkristalle auf. Die Mächtigkeit dieser Lagen schwankt im mm-cm Bereich. Abbildung 22a zeigt einen stark gefalteten Migmatit. In der Nähe von migmatischen Einheiten kommen Schiefer mit ± 1 cm großen Andalusitkristallen vor (Abb. 22b).



Abb.22: a) Gefalteter Migmatit, b) Andalusitkristalle im Schiefer in der Nähe migmatischer Einheiten.

Der Granit besteht aus zahlreichen, mehrere Zentimeter großen, in O-W Richtung ausgerichteten Kalifeldspatkristallen in einer feinkörnigen Masse aus Quarz, Glimmer und Oligoklas (Abb.23a). Nach Zwart (1979) und Kriegsman et al. (1989) wird dieser Granit als „mega crystal granite“ bezeichnet. In der Nähe des Staudamms bei Lac du Portillon durchsetzen sekundäre, durchschnittlich 0,7 cm mächtige Calcitadern den Megakristallgranit (Abb.23b).

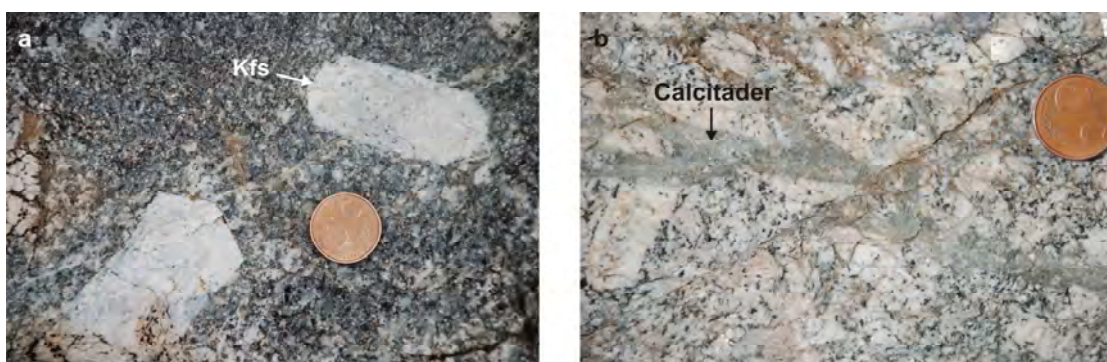


Abb.23: a) Megakristallgranit, b) Calcitadern in Granit; Kfs = Kalifeldspat.

Methodik

1) Elektronenstrahlmikrosonde

Die Elektronenstrahlmikrosondenanalysen wurden im Eugen Stumpfl Labor an der Montanuniversität Leoben unter Verwendung einer JEOL JXA 8200 Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführt (Abb.1). Als Messbedingungen wurden eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und ein Strahlstrom von 10 nA festgelegt. Die Zählzeiten für Peak und Hintergrund betragen 15 und 5 Sekunden. Die quantitative Analyse erfolgte über die emittierte Röntgenstrahlung ($K\alpha$ -Linie) mit Hilfe eines wellenlängendispersivem Detektors. Folgende Standards kamen zur Anwendung: Kaersutit, Granat, Wollastonit, Ilmenit, Olivin, Cr_2O_3 und Rhodonit. Für die Analyse von Na, Al und Mg wurde TAP, für Ca und K PETJ, für Ti, Si PETH, für Fe, Mn LIFH und für Cr LIF als Analysatorkristall verwendet. Der Durchmesser des Elektronenstrahls beträgt 1 μm .



Abb.1: Elektronenstrahlmikrosonde im Eugen Stumpfl Labor an der Montanuniversität Leoben.

2) Ramanspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ramanspektroskopische Untersuchungen zur Identifikation von Mineralen und fluiden Phasen angewendet. Die Durchführung der Messungen erfolgte mittels Jobin Yvon LABRAM Ramanspektrometer, welches mit einem Nd-YAG Laser (100 mW, 532,2nm) und einem He-Ne Laser ausgestattet ist (Abb.2). Zur Laserfokussierung und Beobachtung der Probe wird ein Olympus BX 40 Mikroskop verwendet. Zur kombinierten Verwendung von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie ist eine Linkam THMSG 600 Heiz- und Gefrierstation mit dem Ramanspektrometer verbunden.



Abb. 2: Jobin Yvon
LABRAM
Ramanspektrometer
am Institut für
Mineralogie und
Petrologie (MUL)

Raman- Effekt:

Unelastische Stöße zwischen vibrierenden polyatomaren Molekülen oder Molekülgruppen und Licht verursachen Energieänderungen in dem Lichtstrahl, mit welchem sie in Wechselwirkung stehen („Raman scattering“). Molekülgruppen besitzen eine Vielzahl an Schwingungsformen in Abhängigkeit vom spezifischen Energiezustand des Moleküls. Symmetrische Schwingungen führen zu den schärfsten Peaks. Ramanscattering ist ein sehr schwacher Effekt (10^{-3} - 10^{-6} -fache des eingestrahnten Lichts), weswegen normalerweise ein monochromatischer Laser verwendet wird. Die Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit den schwingenden Molekülen in der Probe führt zum Verlust oder Gewinn an Energie des Lichtstrahles, dem sg. „Stokes und Anti-Stokes scattering“. Der Energieverlust ist am wahrscheinlichsten, da immer mehr Moleküle in einem niedrigen als in einem hohen Energiezustand sind. In einem Stokes Ramanspektrum wird die Intensität gegen den Energieverlust, ausgedrückt in Wellenzahlen relativ zur Lichtquelle dargestellt (Burke, 2000).

3) Mikrothermometrie

Die Durchführung der Mikrothermometrie erfolgte unter Verwendung einer LINKAM MDS 600 Heiz- und Gefrierstation, die mit einem Olympus BX 60 Mikroskop verknüpft ist. Zur Kalibration wurden synthetische Flüssigkeitseinschlüsse mit CO_2 und H_2O eingesetzt, deren Schmelz- bzw. Homogenisierungstemperatur genau bekannt ist ($T_{\text{mCO}_2} = -56,6^\circ\text{C}$; $T_{\text{mH}_2\text{O}} = 0^\circ\text{C}$, $T_{\text{hH}_2\text{O}} = 374^\circ\text{C}$). Die Beobachtung des Heiz- bzw. Gefriervorgangs erfolgte unter 40-facher und 100-facher Vergrößerung (LWD Objektive). Die Einschlüsse wurden schrittweise in Intervallen zwischen 3 und $30^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf maximal 400°C erhitzt bzw. bis -190°C mittels flüssigem Stickstoff abgekühlt.

4) Optische Mikroskopie

Zur Untersuchung von Dünn- und Dickschliffen im Durch- und Auflicht wurde ein Olympus BX 40 Mikroskop, ausgestattet mit Objektiven von 2.5 bis 100- facher Vergrößerung, verwendet. Die Erstellung der Abbildungen in den Kapiteln Dünnschliffbeschreibung und Flüssigkeitseinschlüsse erfolgte unter Verwendung einer am Mikroskop befestigten Kamera verknüpft mit der Software μ Eye.

Dünnschliffbeschreibung

Die Untersuchung der Dünnschliffe erfolgte mittels optischer Mikroskopie (Olympus BX 40) und Ramanspektroskopie (Jobin Yvon LABRAM). Die in den Beschreibungen eingefügten Ramanspektren sind als Beispiele zu betrachten und sofern nicht anders angegeben, auch für entsprechende Minerale in anderen Proben gültig. In der folgenden Tabelle sind die Schliffnummern, in welchen die Mineralphasen auftreten und die Abbildungsnummern der dort dargestellten Mineralspektren angegeben (Tab.1).

<i>Mineral</i>	<i>Abb.</i>	<i>Schliffnummer</i>
Aktinolith	50	202A, 209.1, 209.2, 215c, 218
Almandin	55a	202A, 209, 219
Anatas	42b	205, 213.1, 221, 226
Andalusit	31	205, 209, 211, 219
Apatit	51	B04, B05, B07, B10, 202A, 202H, 207, 209.1, 211, 213, 213.1, 215a, 215a1, 215b, 215c, 217
Arsenopyrit	44a	215a
Biotit	39	202A, 205, 209, 211, 219, 226
Brookit	60d	221, 226
Calcit	15	B01, B03, B05, B06, B07, B09, 202, 202B, 202G, 213, 213.1, 217, 218, 221, 227
Chlorit	57b,c	B06, 202G, 202H, 205, 207, 209, 209.2, 215c, 219, 221
Diopsid-	1	B01, B03, B04, B05, B06, B07, B09, B10, 202, 202A
Hedenbergit		202B, 209.1, 213, 213.1, 215a, 215a1, 215b, 215c, 217, 218
Epidot- Klinozoisit	6	B03, 202, 202B, 202G, 202H, 209.1, 209.2, 215a, 215a1, 215c, 218
Graphit	12	B06, 202, 202B, 202G, 215a, 215b
Grossular	10	B01, B03, B05, B07, B09, 202, 209.1, 215a, 215a1, 215b, 218
Hämatit	36c	202A, 209.2, 213.1, 215a, 217, 218
Hornblende	20	202B, 202G, 207, 227
Ilmenit	34	202B, 202G, 205, 209, 209.1, 209.2, 211, 215c, 219
Kalifeldspat	23	B01, 202, 202A, 202G, 202H, 207, 209, 209.1, 209.2, 211, 213, 213.1, 215c, 221, 226, 227
Magnetit	22b	202G
Markasit	19	202A
Monazit	38b	205, 211
Muskovit	53	B01, 202A, 202G, 202H, 205, 207, 209, 209.1, 209.2, 211, 215a1, 215c, 218, 219, 221, 226, 227
Plagioklas	29	B01, 202, 202G, 202H, 205, 207, 209, 209.1, 209.2, 211, 213, 213.1, 218, 219, 221, 226
Prehnit	44b,c	B01, 202A, 209.1, 209.2, 213.1, 215a, 215a1, 215b, 215c, 218
Pyrit	19	202A, 213.1, 218
Quarz	7	B01, B02, B03, B04, B05, B07, B10, 202A, 202H, 205, 207, 209 209.1, 209.2, 211, 213, 213.1, 215a, 215a1, 215b, 217, 218, 219, 221, 226, 227
Rutil	60c	205, 209, 209.2, 221, 226
Sillimanit	27c	205, 211, 219
Staurolith	27a	205, 209
Titanit	46b	B01, B07, 202, 202A, 202B, 202G, 202H, 207, 209, 209.1, 211, 213, 213.1, 215a1, 215b, 215c, 217, 218, 221
Turmalin	62	209,209.2,218,227
Vesuvianit	4	B01,B02,B03,B04,B05,B10,215a,215a1
Wollastonit	14	B07
Zirkon	48	B10,202G,205, 209,209.1,209.2,211,213.1,215a,215a1,215b,219,221

Tab. 1: Tabelle mit Abbildungsverzeichnis (Abb.) der Ramanspektren der auftretenden Minerale in alphabetischer Reihenfolge.

1) Dünnschliff B01

Gestein: Vesuvianit- Grossular- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Grossular (30 vol.%), Vesuvianit (30 vol.%),
Quarz (15 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (11 vol.%),
2) Nebengemengteile: Plagioklas, Kalifeldspat, Muskovit, Prehnit,
Titanit (3,5 vol.%), Calcit (0,5 vol.%).

Charakteristisch für das Gefüge dieser Probe ist, dass alle Minerale \pm in Schichten angeordnet vorkommen und die Korngröße innerhalb der Probe von durchschnittlich 5mm auf 40 μ m abnimmt. Großkristalline Schichten bestehen aus Grossular, Vesuvianit, Diopsid-Hedenbergit und Quarz, in feinkörnigen Bereichen dominieren Prehnit, Muskovit und Kalifeldspat. Grossular und Vesuvianit sind hypidiomorph ausgebildet und zwischen 3 und 5 mm groß. Beide Minerale werden von Quarz und Diopsid-Hedenbergit siebartig durchsetzt und von unregelmäßigen, stressbedingten Rissen durchzogen. Der Diopsid-Hedenbergit (Abb.1) ist hypidiomorph- körnig ausgebildet, häufig sind Verzwilligungen in Form von zwei gleich großen Hälften und eingelagerten Lamellen ersichtlich. Die Größe der Kristalle variiert zwischen 150 und 1250 μ m.

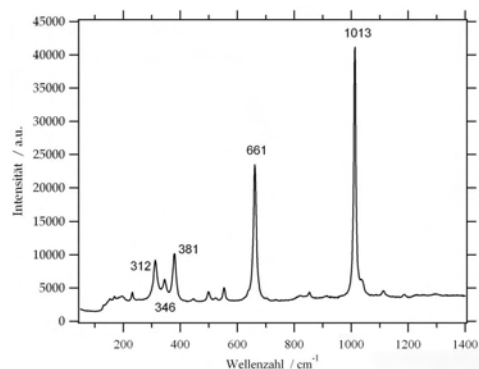


Abb.24: Ramanspektrum von Diopsid- Hedenbergit mit typischen Peakpositionen.

Außer als Fremdmineral in Vesuvianit und Granat tritt Quarz auch in Form von bis zu 2.5 mm großen Kristallen zwischen diesen Mineralen auf (Abb.2).

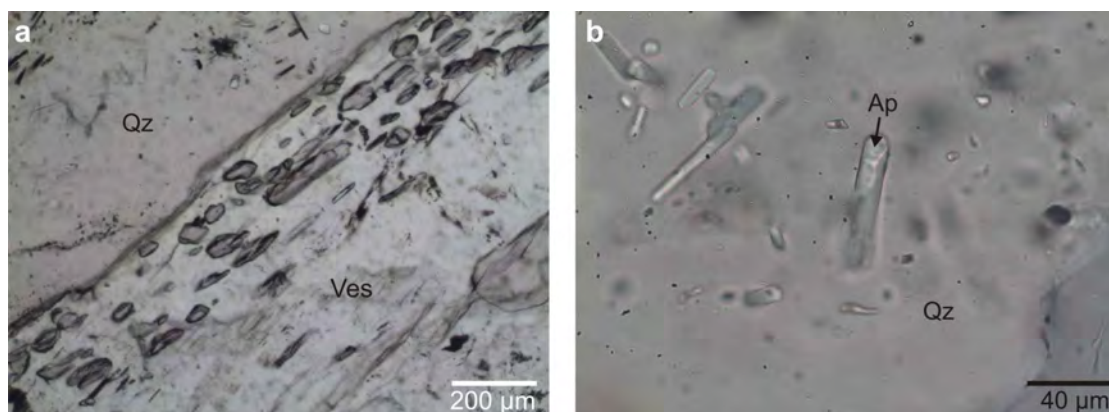


Abb.25: a) Kontakt von Vesuvianit und Quarz mit typischer Coronatextur, b) Apatitnadeln in Quarz; Qz = Quarz, Ves = Vesuvianit, Ap = Apatit.

Charakteristisch für die großen Quarzkristalle ist eine gestreckte, xenomorphe Kornform sowie undulöser Auslöschung. Die Abbildung 2a zeigt den Kontakt zwischen Quarz und Vesuvianit mit typischer Coronatextur am Rand des Vesuvianits. In den großen Quarzkristallen befinden sich häufig feste, nadelförmige Einschlüsse aus Apatit, die eine Größe von bis zu 180 μm erreichen können (Abb. 2b). Etwa 10% der Probe werden von einer feinkörnigen Masse aus Feldspat, Muskovit und Prehnit mit durchschnittlich 40 μm Größe eingenommen. Wegen der geringen Korngröße konnte die Bestimmung dieser Mineralphasen nur mit Hilfe von Ramanspektroskopie durchgeführt werden. Der Prehnit wurde möglicherweise als Umwandlungsprodukt des Vesuvianits gebildet. Zwischen den Feldspat-, Prehnit- und Muskovitkristallen sowie als feste Einschlüsse im Vesuvianit kommen körnige, manchmal auch briefkuvertförmige Titanite mit bis zu 300 μm Größe vor.

2) Dünnschliff B02

Gestein: Vesuvianit- Skarn

Mineralbestand: Vesuvianit (65 vol.%), Quarz (35 vol.%).

In Mitten der Probe befindet sich eine etwa 1 cm mächtige Ader aus xenomorphen, undulös auslöschenden Quarzkristallen mit einer Größe von bis zu 0,7 cm und suturierten Korngrenzen (Abb.3a). Beidseitig umgeben die Quarzader 3 bis 5 mm große, idiomorph-hypidiomorphe Vesuvianite. Sie werden von einer Vielzahl an Spaltrissen und Fremdmineraleinschlüssen aus Quarz durchsetzt. Die Abbildung 3b zeigt den Kontakt zwischen Quarz und Vesuvianit. In der rechten Bildhälfte von Abbildung 3b sind Rekristallisationserscheinungen um große Quarzkörner deutlich erkennbar. Die bunten Interferenzfarben von Quarz resultieren aus der zu großen Schliffdicke.

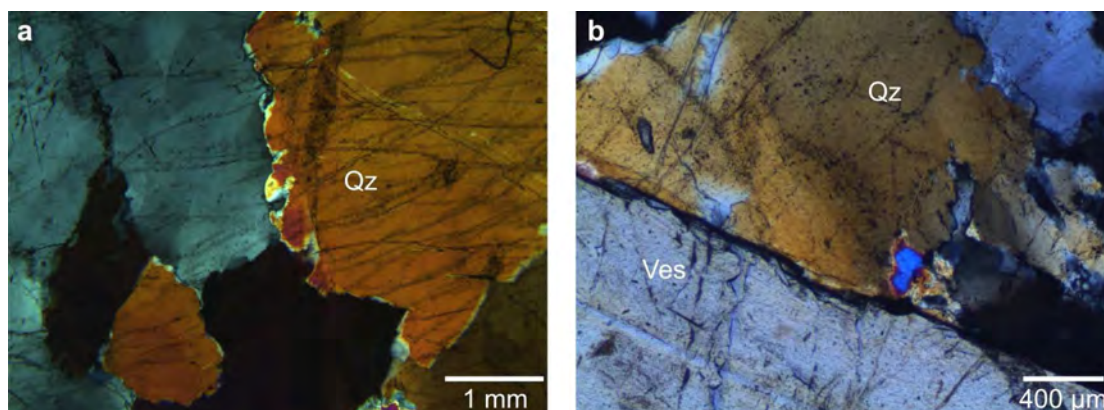


Abb.26: a) Suturierte Korngrenzen von Quarzkristallen (gekr.Pol.), b) Rekristallisationserscheinung um große Quarzkörner (gekr.Pol); Ves = Vesuvianit, Qz = Quarz, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

Die Abbildungen 4a,b zeigen Ramanspektren von Vesuvianit im Bereich von 100 bis 1400 cm^{-1} bzw. 2800 bis 3800 cm^{-1} . Die Ziffern in den Abbildungen geben die charakteristischen Peakpositionen an. Abbildung 4b zeigt die Hydroxylgruppen des Kristalls, die sich bei 3471, 3567 und 3571 cm^{-1} befinden. Die Peaks zwischen 2800 und 3100 cm^{-1} resultieren aus der Messung des Klebstoffs im Schliff.

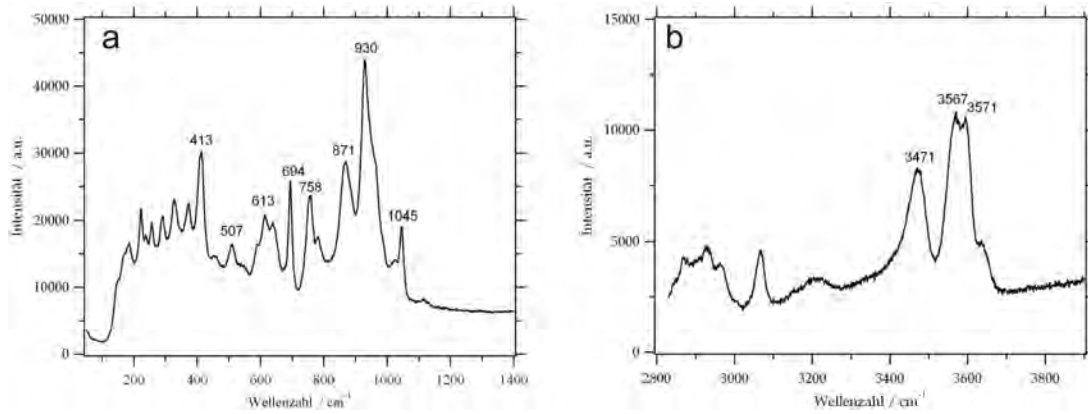


Abb.27: Ramanspektren von Vesuvianit: a) Bereich zwischen 100-1400 cm^{-1} , b) Bereich der OH-Gruppen (2800-3100 cm^{-1}).

3) Dünnschliff B03

Gestein: Grossular- Vesuvianit- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Vesuvianit (44 vol.%), Grossular (30 vol.%),
Calcit (12 vol.%)

2) Nebengemengteile: Diopsid- Hedenbergit (7 vol.%), Quarz (5 vol.%),
Epidot- Klinozoisit (1 vol.%),.

Als Hauptbestandteile dieser Probe treten Vesuvianit und Grossular auf (Abb.5a,b). Beide Minerale sind hypidiomorph ausgebildet, besitzen eine Größe zwischen 0,2 und 0,7 cm und sind von stressbedingten, teilweise mit Calcit gefüllten Rissen durchzogen (Abb.5a).

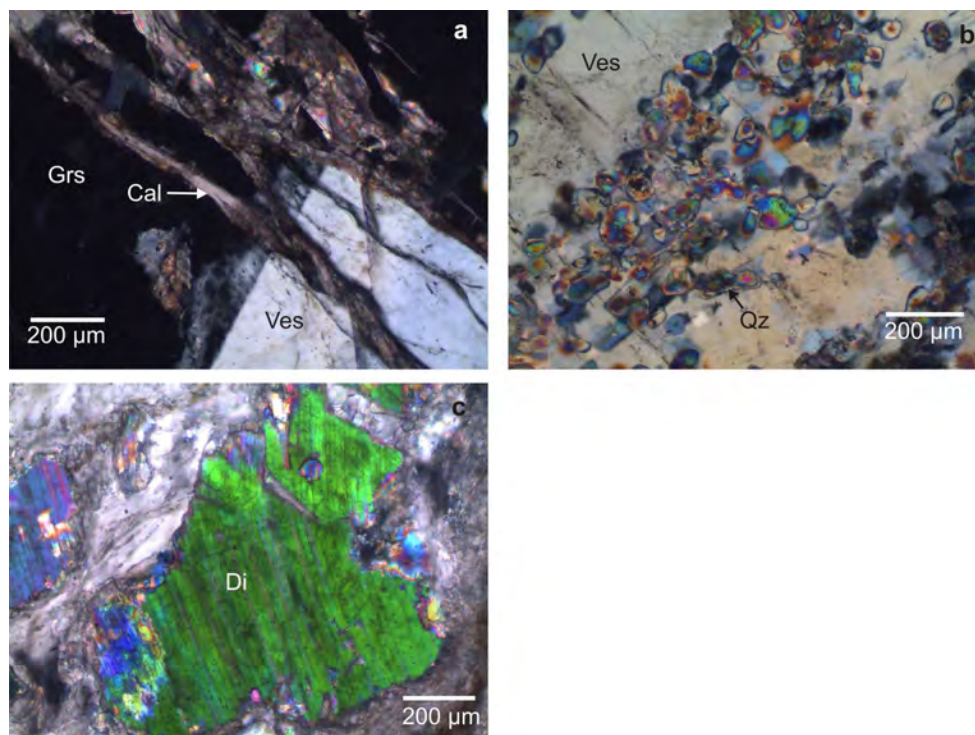


Abb.28: a) Calcitgänge in Grssular und Vesuvianit (gekr.Pol.), b) Quarz in Vesuvianit (gekr.Pol.), c) Deformierter, gebrochener Diopsidkristall in Scherzone (gekr.Pol); Grs = Grossular, Cal = Calcit, Ves = Vesuvianit, Qz = Quarz, Di = Diopsid, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

Fremdmineraleinschlüsse aus Diopsid und Quarz durchsetzten siebartig sowohl Vesuvianit als auch Grossular (Abb.5b). Neben dem Auftreten als Fremdmineraleinschluss kommen Diopside auch als xenomorph- körnige, stark alterierte und deformierte Kristalle mit einer Größe von ungefähr 600 μm an einem Rand der Probe mit Calcit zusammen vor. In Abbildung 5c ist ein deformierter, gebrochener Diopsidkristall in einer feinkörnigen Calcit-Quarzmasse dargestellt. Die starke Deformation sowie in Stücke gebrochene Kristalle weisen auf eine Scherzone im untersten Teil der Probe hin. Polykristalline Quarzkörner von 50-90 μm Korngröße durchsetzen die Probe aderförmig. Der Epidot- Klinozoisit tritt nur in Form weniger, idiomorpher Einzelkristalle von bis zu 2,5 mm Größe auf, die durch eine fleckige Verteilung der Interferenzfarben gekennzeichnet sind. Abbildung 6a zeigt das Ramanspektrum von Epidot- Klinozoisit zwischen 100 und 1400 cm^{-1} , Abbildung 6b die Peakposition der Hydroxylgruppen bei 3362 cm^{-1} .

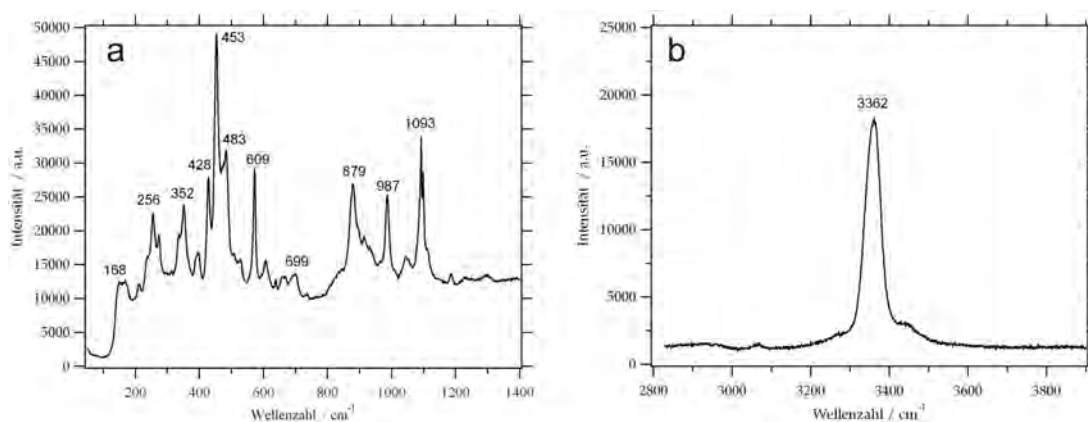


Abb.29: Ramanspektren von Epidot- Klinozoisit: a) Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} , b) Hydroxylgruppen im Bereich zwischen 2800 und 3900 cm^{-1} .

4) Dünnschliff B04

Gestein: Vesuvianit-Quarz- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (65 vol.%), Vesuvianit (30 vol.%)

2) Nebengemengteile: Diopsid- Hedenbergit (3 vol.%), Apatit (2 vol.%).

Etwa 65% der Probe werden von durchschnittlich 2,5 mm großen, xenomorphen Quarzkristallen, die meist undulöse Auslöschung zeigen, eingenommen. Die Korngrenzen zwischen den Kristallindividuen sind suturiert. Der Vesuvianit tritt überwiegend in Form idiomorpher Kristalle an den Rändern der Probe auf, seltener hypidiomorph ausgebildet zwischen den Quarzkristallen. Charakteristisch ist die Größe der Kristalle von meist mehr als 3 mm sowie Fremdmineraleinschlüsse aus Quarz, Apatit und stark alterierten Diopsidkristallen. In Abbildung 7 ist ein Ramanspektrum von Quarz mit charakteristischen Peakpositionen bei 125, 203 und 463 cm^{-1} dargestellt.

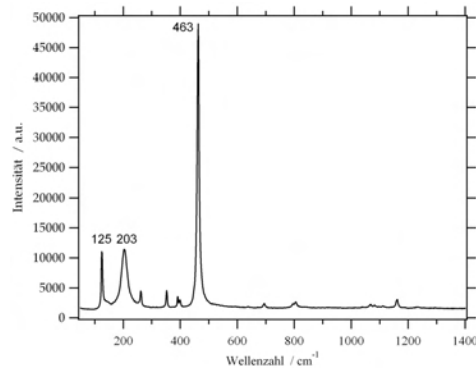


Abb.7: a) Ramanspektrum von Quarz mit charakteristischen Peakpositionen.

Der Apatit kommt als fester Einschluss in Quarz mit einer Kristallgröße von bis zu 200 μm vor. Die Kristalle sind idiomorph ausgebildet, besitzen niedrige Interferenzfarben und häufig sechseckige Querschnitte (Abb.8a,b).

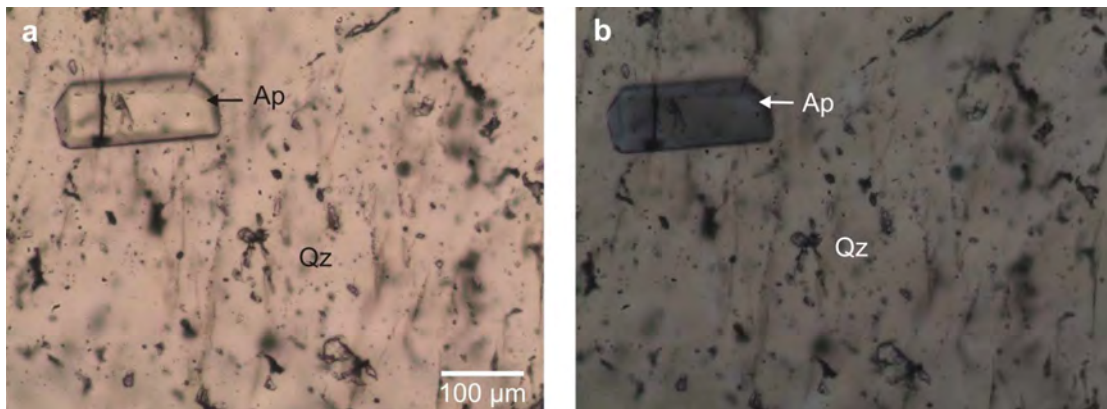


Abb.8: a) Sechseckiger Querschnitt eines Apatitkristalls in Quarz, b) Sechseckiger Querschnitt eines Apatitkristalls in Quarz (gekr.Pol.); Ap = Apatit, Qz = Quarz, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

5) Dünnschliff B05

Gestein: Grossular- Quarz- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (60 vol.%), Grossular (30 vol.%)

2) Nebengemengteile: Vesuvianit (4 vol.%), Calcit (3 vol.%),

Diopsid- Hedenbergit (2 vol.%), Apatit (1 vol.%).

Als Hauptbestandteile der Probe treten Quarz und Grossular auf. Die Quarzkristalle sind xenomorph ausgebildet, zeigen meist undulöse Auslöschung und sind bis zu 6 mm groß. Als feste Einschlüsse treten grünliche, durchschnittlich 100 μm große Apatitnadeln auf. Kleinere Quarzkristalle kommen neben Calcit und Diopsid als feste Einschlüsse im Grossular vor. Der Grossular tritt stets an den Rändern der Probe auf, ist von idiomorph- hypidiomorpher Kornform und erreicht meist eine Größe von mehr als 5 mm. Untergeordnet kommen idiomorphe Vesuvianitkristalle mit den Grossularkörnern vergesellschaftet vor (Abb.9a,b). Der Diopsid ist xenomorph ausgebildet und stets stark alteriert. Die Größe der Körner beträgt $\pm 100 \mu\text{m}$.

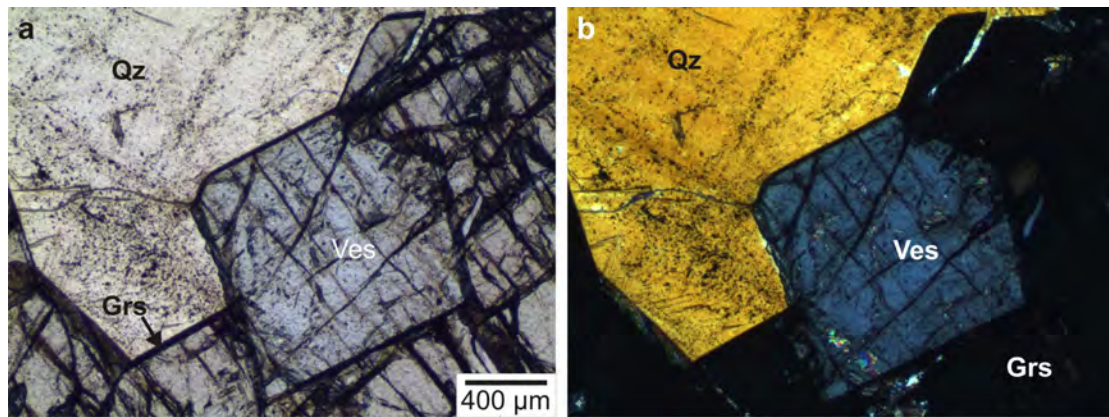


Abb.9: a) Quarz (Qz), Vesuvianit (Vs), Grossular (Grs), b) Quarz, Vesuvianit, Grossular (gekr. Pol); gekr.Pol.=gekreuzte Polarisatoren, gelbe Interferenzfarbe von Quarz wegen zu großer Schliffdicke.

In Abbildung 10 ist ein Ramanspektrum von Grossular mit charakteristischen Peakpositionen bei 368, 544, 825, 882 und 1007 cm^{-1} dargestellt.

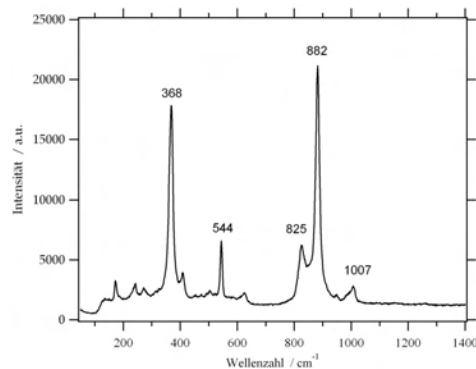


Abb.10: Ramanspektrum von Grossular mit charakteristischen Peakpositionen.

6) Dünnschliff B06

Gestein: Diopsid- Calcit- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Calcit (75 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (20 vol.%)

2) Nebengemengteile: Chlorit (3 vol.%), Graphit (2 vol.%).

Die Calcite treten meist als xenomorphe Kristalle zwischen 1,4 und 5 mm Größe auf und sind durch stark gebogene, polysynthetische Translationslamellen gekennzeichnet (Deformationsgefüge). Kleinere, rundliche Calcitkörner (200-350 μm) umgeben die großen Kristalle als Rekristallisationsprodukt. Zwischen den Calcitkörnern befinden sich meist Diopsid- und Chloritkristalle sowie als opake Phase Graphit (Abb.11 a,b). Die Graphitkristalle sind hypidiomorph-xenomorph ausgebildet, besitzen eine Größe zwischen 100 und 400 μm und treten meist in Form mehrerer Körner entlang von Korngrenzen auf. Der Diopsid besitzt eine grünliche Eigenfarbe, eine hypidiomorphe Ausbildung und einen körnigen Habitus. Teilweise sind Verzwilligungen in Form eingelagerter Lamellen erkennbar. Die Kristallgröße variiert zwischen 0,2 und 2,6 mm (Abb.11c).

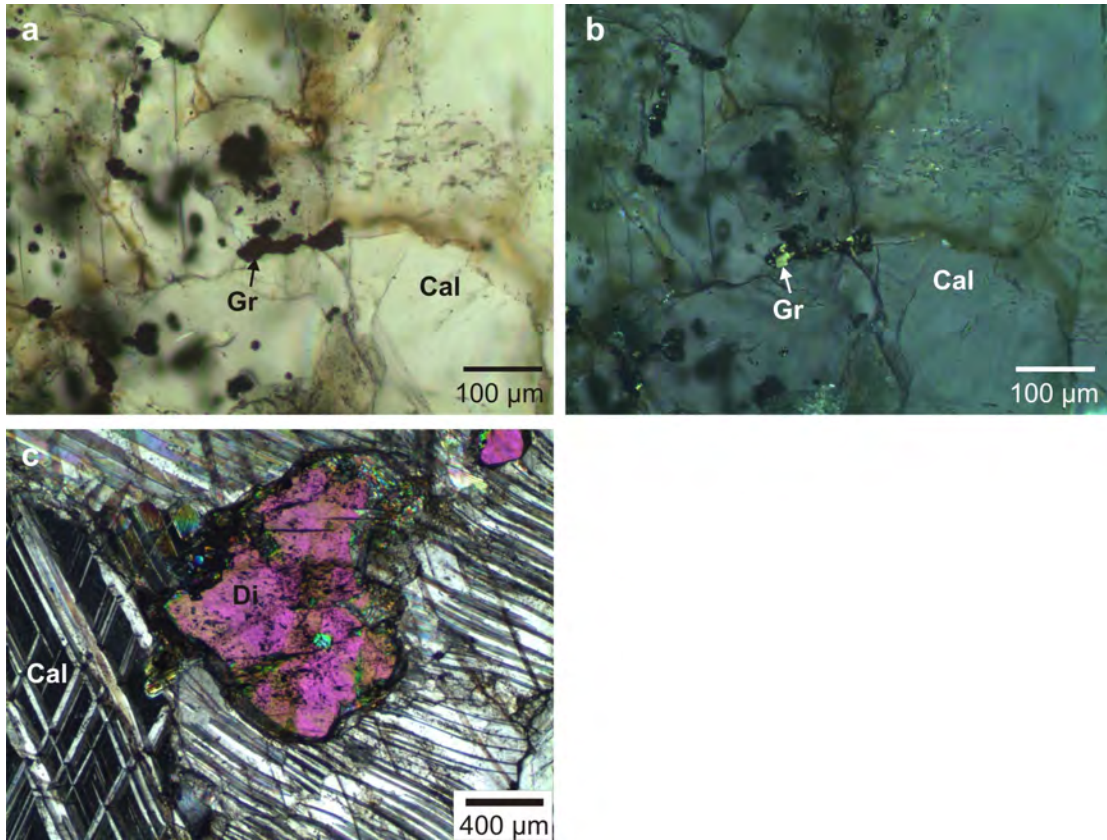


Abb.11: a) Graphit in Calcit, b) Graphit in Calcit (Auflicht, gekr.Pol.), c) Diopsid in Calcit (gekr.Pol.); Gr = Graphit, Cal = Calcit, Di = Diopsid, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

In Abbildung 12a ist ein Ramanspektrum von Graphit für die Peakpositionen 1. Ordnung dargestellt ($1342, 1578\text{cm}^{-1}$). Abbildung 12b zeigt ein Ramanspektrum für die Peakposition der 2. Ordnung (2711cm^{-1}).

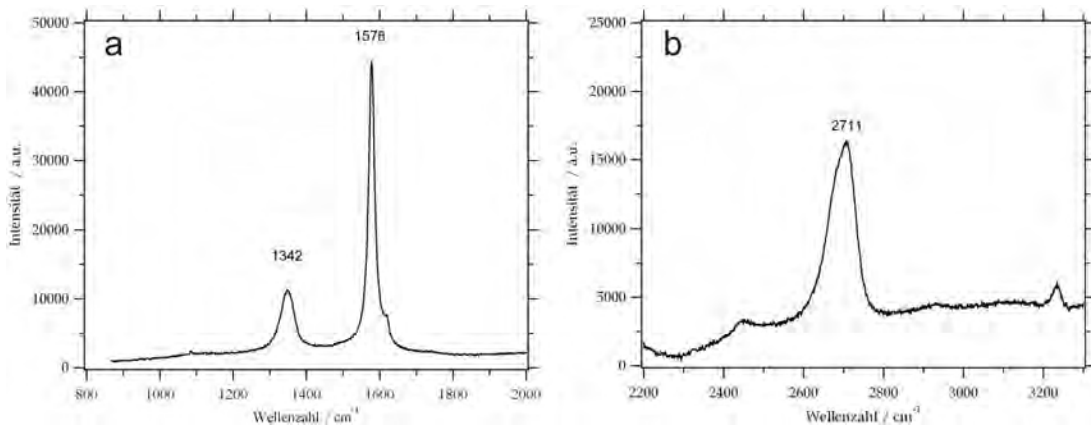


Abb.12: Ramanspektren von Graphit mit charakteristischen Peakpositionen: a) 1.Ordnung im Bereich von $800\text{ bis }2000\text{ cm}^{-1}$, b) 2. Ordnung im Bereich von $2200\text{ bis }3200\text{ cm}^{-1}$.

Vereinzelt auftretende, schuppige, hypidiomorph ausgebildete Chloritkristalle mit dunkelgrüner Eigenfarbe und deutlicher Spaltbarkeit sind bis zu $1,8\text{ mm}$ groß.

7) Dünnschliff B07

Gestein: Feinkörniger, Grossular- Diopsid- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Diopsid- Hedenbergit (35 vol.%), Grossular (25 vol.%), Quarz (17 vol.%), Calcit (15 vol.%),
2) Nebengemengteile: Wollastonit (6 vol.%), Titanit (1,5 vol.%),
Apatit (0,5 vol.%).

Das Gefüge der Probe ist durch eine lagenförmige Einregelung der Minerale sowie unterschiedliche Korngrößen innerhalb der Lagen gekennzeichnet. Stark zersetzte, xenomorphe Grossularkristalle mit einer Größe von bis zu 5 mm werden entweder von Quarz und Diopsid siebartig durchsetzt oder umgeben. Beide Minerale kommen sowohl als feinkörnige, hypidiomorphe Aggregate (90-250 μm) als auch als idiomorph- hypidiomorphe Einzelkristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 1 mm vor. Neben Quarz und Diopsid tritt untergeordnet Titanit in Form typischer, briefkuvertförmiger Kristalle mit brauner Eigenfarbe ($\sim 90 \mu\text{m}$) innerhalb der feinkörnigen Masse auf (Abb.13a). Feine Calcitgänge durchziehen die gesamte Probe, teilweise kommen auch xenomorphe Kristalle von bis zu 1,7 mm Größe außerhalb der Gänge mit Quarz zusammen vor. Büschelig angeordnete, strahlige Wollastonitkristalle mit niederen Interferenzfarben zeigen ebenfalls eine deutliche, lagenförmige Einregelung (Abb. 13b). Zwischen den Wollastonitkristallen treten vereinzelt körnige, zwischen 90 und 270 μm große Quarzkristalle auf.

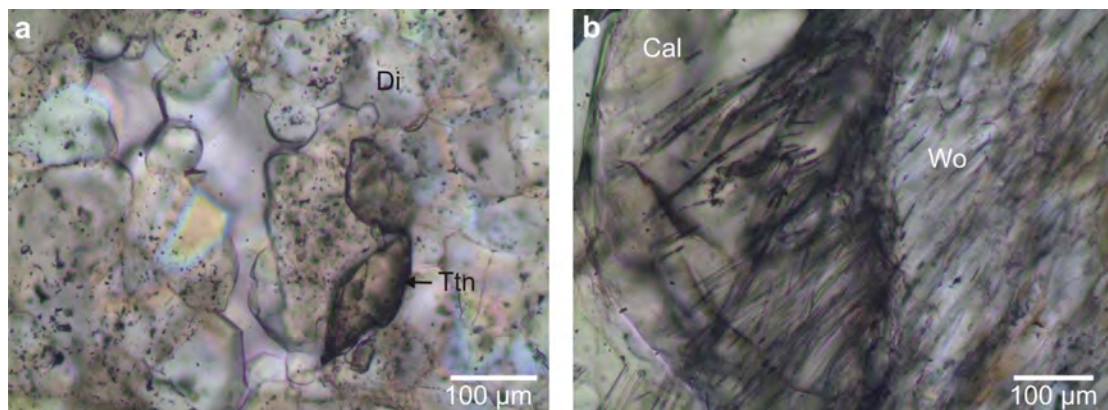


Abb.13: a) Titanit in Diopsid, b) Wollastonit in Calcit; Di = Diopsid, Ttn = Titanit, Cal = Calcit, Wo = Wollastonit.

In Abbildung 14 ist ein Ramanspektrum von Wollastonit mit charakteristischen Peakpositionen bei 635, 970 und 1095 cm^{-1} dargestellt. Akzessorisch innerhalb der feinkörnigen Masse aus Quarz, Diopsid und Calcit auftretende Apatitkristalle besitzen eine Größe von wenigen μm sowie eine idiomorphe Kornform.

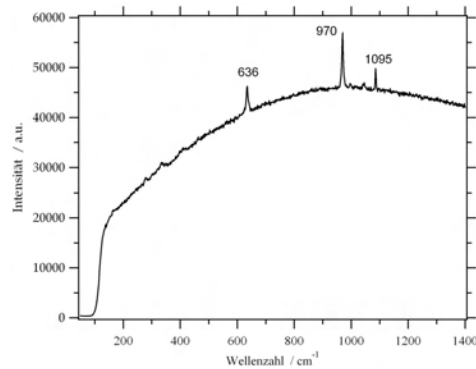


Abb.14: Ramanspektrum von Wollastonit mit charakteristischen Peakpositionen.

8) Dünnschliff B09

Gestein: Grossular- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteil: Grossular (92 vol.%),

2) Nebengemengteile: Calcit (5 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (3 vol.%).

Etwa 92 vol.% der Probe bestehen aus großen, hypidiomorphen Grossularkristallen, die von zahlreichen, stressbedingten Rissen durchzogen werden. Innerhalb der Risse ist Calcit auskristallisiert. Neben Calcit treten stark alterierte, xenomorphe Diopsidkristalle als Fremdmineraleinschlüsse im Granat auf. Abbildung 15 zeigt ein Ramanspektrum von Calcit mit den charakteristischen Peakpositionen bei 153, 282, 711 und 1087 cm^{-1} .

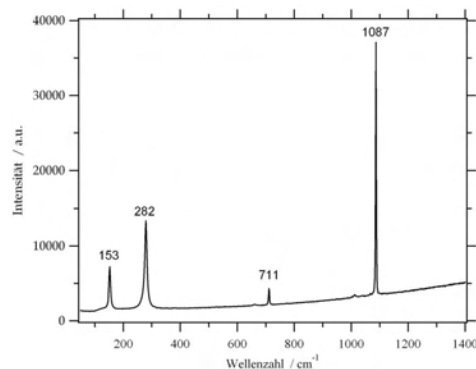


Abb.15: Ramanspektrum von Calcit mit charakteristischen Peakpositionen.

9) Dünnschliff B10

Gestein: Vesuvianit- Quarz- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (65 vol.%), Vesuvianit (25 vol.%),

2) Nebengemengteile: Diopsid- Hedenbergit (9 vol.%), Apatit (0,5 vol.%),
Zirkon (0,5 vol.%).

Den Hauptbestandteil der Probe bilden 1,7 bis 5 mm große, xenomorphe Quarzkristalle. Die Korngrenzen der Kristalle sind gezahnt, meist ist undulöse Auslöschung erkennbar. Der Vesuvianit tritt zwischen den Quarzkristallen auf. Die idiomorph bis hypidiomorph ausgebildeten Kristalle sind durch ein hohes Relief sowie eine Kristallgröße von 5-7 mm gekennzeichnet.

Neben teilweise stark alterierten, kleinen Diopsidkristallen (90-250 μm , Abb.16) treten auch idiomorphe, manchmal mehr als 5 mm große Körner mit deutlicher Spaltbarkeit und Verzwillingung in Form eingelagerter Lamellen auf. Akzessorisch kommen Zirkon- und Apatitkristalle in der Nähe der stark alterierten Diopsidkristalle vor.

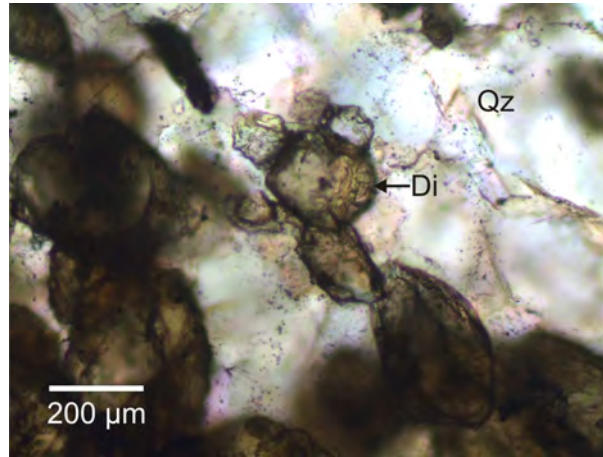


Abb.16: Alterierte Diopsidkristalle in Quarz; Di = Diopsid, Qz = Quarz.

10) Dünnschliff 202

Gestein: Diopsid- Calcit- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Calcit (75 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (20 vol.%),
 2) Nebengemengteile: Grossular (2 vol.%), Plagioklas, Kalifeldspat,
 Epidot- Klinozoisit, Titanit, Graphit.

Die Calcitkristalle dieser Probe treten in folgenden zwei Ausbildungsformen auf:

- 1) Große, xenomorphe Kristalle (550-700 μm) mit stark deformierten polysynthetischen Translationslamellen (Abb.17a).
- 2) Kristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 150 μm , die sich als Rekristallisationsprodukt um die großen Calcitkristalle sowie teilweise auch um den Diopsid- Hedenbergit abgeschieden haben (Abb.17a).

Der Diopsid- Hedenbergit kommt entweder feinkörnig ($\sim 180 \mu\text{m}$) in Lagen angeordnet zusammen mit Graphit und kleinen Calcitkristallen oder als Einzelkristall von bis zu 2,5 mm Größe vor. Sowohl kleine als auch große Kristalle sind körnig- xenomorph ausgebildet. Die großen Körner zeigen häufig Verzwillingung in Form von eingelagerten Lamellen (Abb. 17b). Etwa 2% des Schliffs werden von einem einzelnen, rund 1 cm großen Grossularkristall eingenommen, der auf Grund der starken Beanspruchung, der das Gestein ausgesetzt war, stressbedingte, unregelmäßige Risse zeigt. Weiters wird der Kristall von kleinen ($\sim 100 \mu\text{m}$), hypidiomorph- xenomorph ausgebildeten Epidot-Klinozoisiten, Feldspäten, Diopsiden sowie idiomorphen Titaniten siebartig durchsetzt. Auf Grund der starken Deformation der Calcitkristalle sowie teilweisen Einregelung der Minerale handelt es sich bei dieser Probe um ein Gestein aus einer Scherzone.

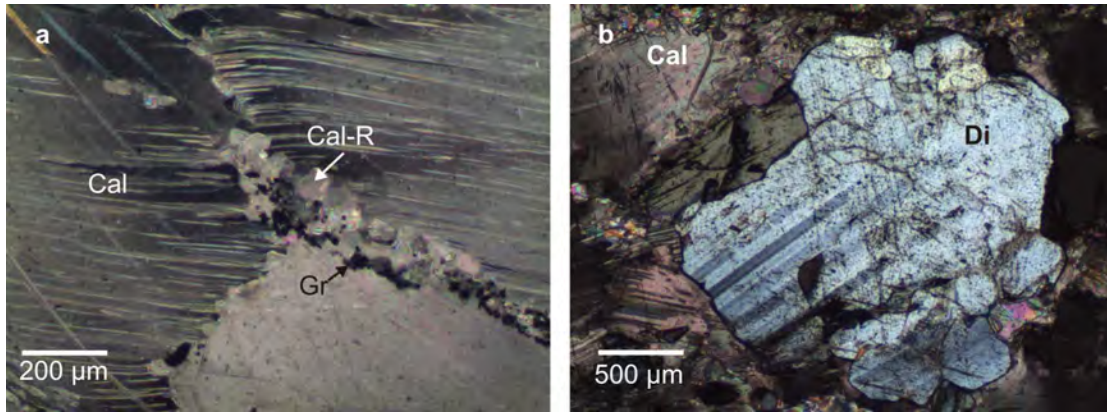


Abb.17: a) Rekristallisationsaum um Calcit, Graphitkörner an den Korngrenzen (gekr.Pol), b) Diopsid mit eingelagerten Zwillingslamellen (gekr. Pol.); Cal = Calcit, Gr = Graphit, Di = Diopsid, Cal-R = Calcitrekristalliat, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

11) Dünnschliff 202A

Gestein: Granitischer Gang (1) in Diopsid (Hedenbergit) -Skarn (2)

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Kalifeldspat (85 vol.%), Quarz (12 vol.%),
Nebengemengteil: Almandin (3 vol.%)

2) Hauptgemengteile: Diopsid- Hedenbergit (35 vol.%), Quarz (27 vol.%)
Aktinolith (22 vol.%)

Nebengemengteile: Muskovit (5,5 vol.%), Biotit (3 vol.%), Prehnit (1,5 vol.%), Apatit (2 vol.%), Titanit (2 vol.%),
Pyrit (1 vol.%), Hämatit (0,5 vol.%),
Markasit (0,5 vol.%).

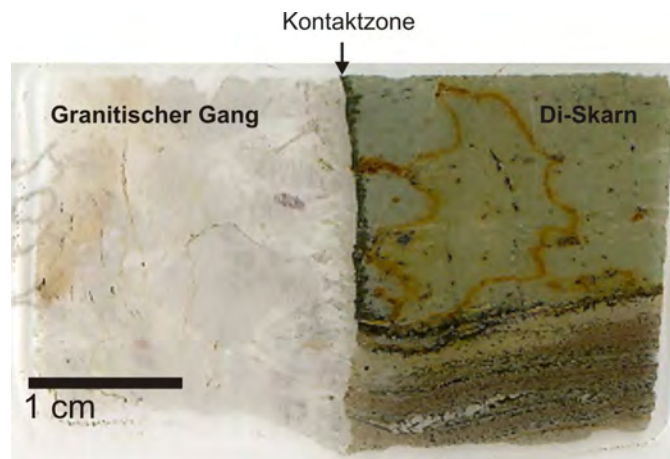


Abb.18: Dünnschliff 202A; Di = Diopsid.

In Abbildung 18 ist die Kontaktzone zwischen dem granitischen Gang auf der linken Seite der Probe und dem Diopsidskarn auf der rechten Seite als dunkelgrüner Reaktionssaum ersichtlich. Charakteristisch für den Saum ist eine Zonierung der Minerale, die im Bereich des Diopsidskarns mit Aktinolith beginnt und schließlich in Diopsid übergeht. Die linke Seite der Kontaktzone, im Bereich des granitischen Gangs, ist durch das Auftreten von Almandin gekennzeichnet, der im übrigen Granit nicht mehr auftritt. Die hypidiomorph ausgebildeten

Kristalle sind zwischen 2,5 und 5 mm groß und treten auf Grund ihres hohen Reliefs sowie stressbedingter Risse deutlich in den Vordergrund. Umgeben werden die Granatkörner von einer Masse aus Quarz und Kalifeldspat. Die hypidiomorph- xenomorphen Kristalle sind von durchschnittlich 8 mm Größe und durch perthitische Entmischung sowie teilweise auftretende Verzwilligung nach dem Karlsbader Gesetz gekennzeichnet. Zwischen den Feldspäten befinden sich xenomorphe Quarzkristalle (3-5 mm) mit stets undulöser Auslöschung und suturierten Korngrenzen. Der kalksilikathältige Bereich der Probe besteht in der Umgebung der Kontaktzone aus einer feinkörnigen, überwiegend xenomorphen Diopsid beinhaltenden Masse (~87 µm). Untergeordnet treten ebenso feinkörnige Muskovitblättchen sowie stark zersetzte Markasitkörner ohne bevorzugte Orientierung auf. Der Übergang vom massigen zum gebänderten Teil des Kalksilikats ist durch das Auftreten von Prehnit und Titanit gekennzeichnet. Typisch für den Prehnit sind bunte Interferenzfarben II. Ordnung sowie mosaikartig durcheinander gewachsene Aggregate. In Abbildung 19 sind Ramanspektren von Pyrit und Markasit mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

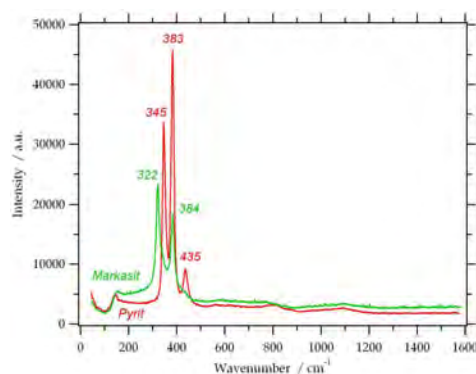


Abb.19: Ramanspektren von Pyrit (rot) und Markasit (grün) mit charakteristischen Peakpositionen.

Pyrit, Markasit und Hämatit treten sowohl in der Kontaktzone als auch in den einzelnen, dunklen Lagen gemeinsam mit Aktinolith und untergeordnet Diopsid auf. Zwischen diesen Lagen befinden sich durchschnittlich 1,5 mm große, teilweise rotierte Quarzkörner.

12) Dünnschliff 202B

Gestein: Diopsid (Hedenbergit)- Calcit- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteil: Calcit (80 vol.%)

2) Nebengemengteile: Diopsid- Hedenbergit (8 vol.%) , Hornblende (4 vol.%), Epidot- Klinozoisit (3,5 vol.%), Titanit (2 vol.%), Graphit (2 vol.%), Ilmenit (0,5 vol.%).

Etwa 75% der Probe besteht aus durchschnittlich 2,5 mm großen, xenomorphen Calcitkristallen mit leicht gebogenen polysynthetischen Translationslamellen. Einige der in der Probe auftretende Diopsidkörner werden von etwa 180 µm großen, körnig ausgebildeten Calcitkristallen umgeben, die sich als Rekristallisationsprodukt um die Kristalle abgeschieden haben. Zwischen den kleinen Calcitkörnern befinden sich häufig unregelmäßig ausgebildete,

durchschnittlich 50 μm große Graphitkörner. Die Diopsidkristalle sind zwischen 0,2 und 1 mm groß, körnig ausgebildet und besitzen meist eine Verzwillingung in Form eingelagerter Lamellen. Der Titanit ist durch seine briefkuvertförmige Ausbildung sowie die durch den Fe-Gehalt herbeigeführte, bräunliche Farbe gekennzeichnet. Die Größe der Kristalle variiert zwischen 150 und 300 μm . Stets treten Titanite mit kleinen Diopsidkristallen vergesellschaftet auf. Stark alterierte Hornblende mit dunkelgrüner Eigenfarbe und xenomorpher Kornform sowie Ilmenitkörner befinden sich vereinzelt zwischen den großen Calcitkristallen. In Abbildung 20a ist ein Ramanspektrum der Hornblende im Bereich von 100 bis 1400 cm^{-1} dargestellt. Abbildung 20b zeigt die Peakpositionen der Hydroxylgruppen bei 3601, 3618 und 3671 cm^{-1} .

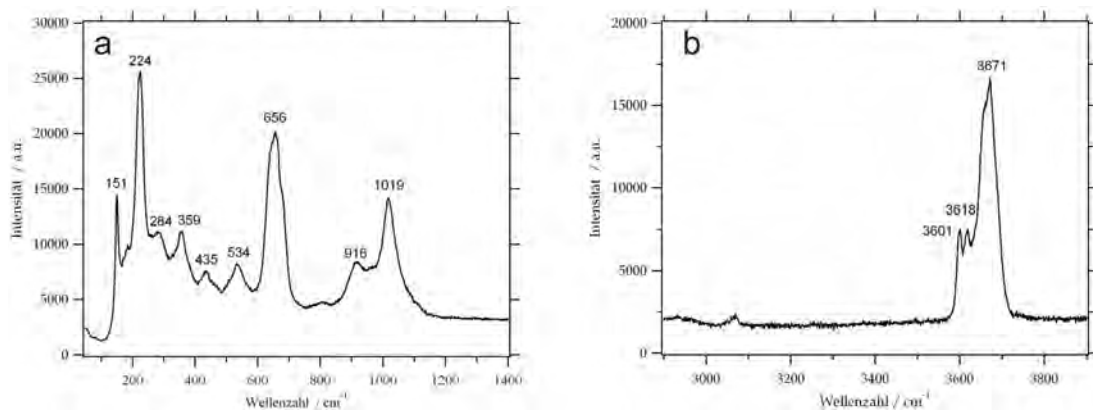


Abb.20: Ramanspektren von Hornblende: a) Bereich zwischen 100 bis 1400 cm^{-1} , b) Hydroxylgruppen im Bereich zwischen 2800 und 3800 cm^{-1} .

Der Epidot-Klinozoisit kommt entweder als etwa 5 mm großer, stark alterierter Einzelkristall mit xenomorph-körniger Ausbildung und anomal blauer Interferenzfarbe oder als idiomorph-körnige Aggregate zusammen mit Diopsid vor (Abb.21).

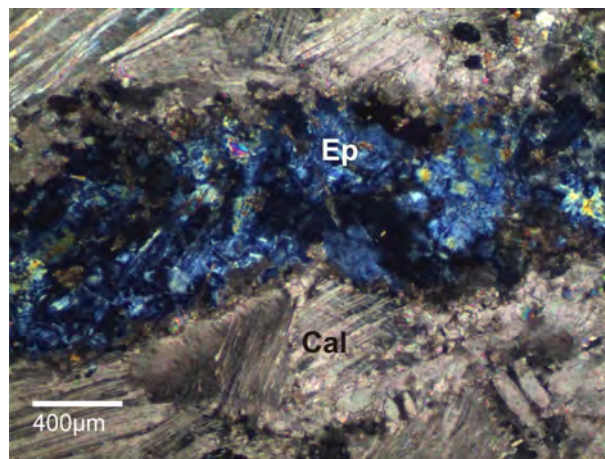


Abb.21: Epidot- Klinozoisit in Calcit (gekr.Pol.); Ep = Epidot-Klinozoisit, Cal = Calcit, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

13) Dünnschliff 202G

Gestein: Calcitgang (1), Hornblende- Calcit- Skarn (2)

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteil: Calcit (85 vol.%),

Nebengemengteile: Chlorit (7 vol.%), Hornblende (5 vol.%), Graphit (2,5 vol.%), Magnetit (0,5 vol.%)

2) Hauptgemengteile: Hornblende (50 vol.%), Chlorit (20 vol.%), Calcit (10 vol.%)

Nebengemengteile: Plagioklas (6 vol.%), Epidot- Klinozoisit (4 vol.%), Ilmenit (3,5 vol.%), Kalifeldspat (3 vol.%), Muskovit (2,5 vol.%), Zirkon (0,5 vol.%), Titanit (0,5 vol.%).

Charakteristisch für das Gefüge ist eine Zweiteilung der Probe in eine calcitreiche und eine amphibolreiche Schicht. Etwa 40% der Probe besteht aus xenomorphen, 0,5 bis 1 cm großen Calcitkristallen mit typischen polysynthetischen Translationslamellen. Zwischen den Kristallen treten vereinzelt idiomorph- hypidiomorphe Hornblendekristalle, xenomorpher Graphit (~100 μm) und Chlorit auf. Neben dem Graphit kommt als opake Phase im Calcitgang Magnetit vor (Abb.22a). In Abbildung 22b ist ein Ramanspektrum von Magnetit mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

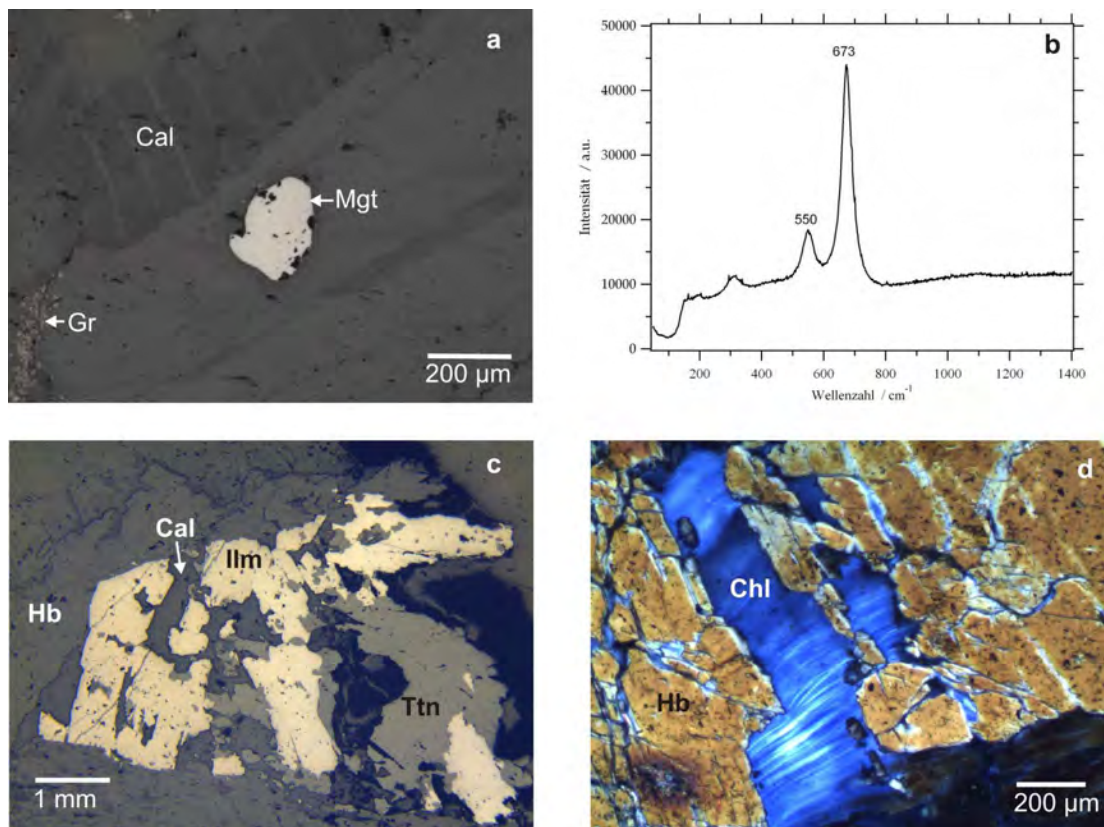


Abb.22: a) Magnetit und Graphit in Calcit (Auflicht), b) Ramanspektrum von Magnetit mit charakteristischen Peakpositionen, c) Ilmenit, Titanit (Auflicht), d) Hornblende, Chlorit (gekr.Pol.); Cal = Calcit, Mgt = Magnetit, Hb = Hornblende, Ilm = Ilmenit, Chl = Chlorit, Ttn = Titanit, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

Der überwiegende Anteil der Hornblende tritt jedoch im Hornblende- Calcit- Skarn auf. Die Kristalle besitzen stets eine grüne Eigenfarbe mit starkem Pleochroismus, eine hypidiomorph-säulige Ausbildung sowie eine durchschnittliche Größe von 1 mm. In Vergesellschaftung mit Calcit und Hornblende kommen hypidiomorph- xenomorphe Ilmenite mit einer Größe von bis zu 2,7 mm und untergeordnet hypidiomorpher Titanit vor (Abb.22c). Fasrige, xenomorphe Chloritaggregate sowie feinkörnige Feldspat-, Muskovit- und Epidotkristalle umgeben bzw. durchsetzen die Hornblende (Abb.22d). Akzessorisch treten Zirkone auf.

14) Dünnschliff 202H

Gestein: Granitischer Gang

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Plagioklas (65 vol%), Quarz (20 vol.%)

2) Nebengemengteile: Kalifeldspat (6 vol.%), Muskovit (5 vol.%), Chlorit (2 vol.%), Titanit (0,5 vol.%), Epidot-Klinozoisit (1 vol.%), Apatit (0,5 vol.%).

Als Hauptgemengteil tritt Plagioklas mit 1,8–5,3 mm großen, meist hypidiomorph- körnig ausgebildeten Kristallen auf, die antiperthitische Entmischung zeigen. Vereinzelt sind deformierte Zwillinge in Plagioklaskristallen erkennbar. In Abbildung 23 ist ein Ramanspektrum von Kalifeldspat mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

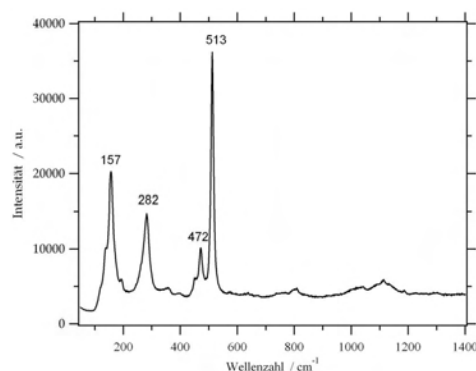


Abb.23: Ramanspektrum von Kalifeldspat mit charakteristischen Peakpositionen.

Auf Grund der graphischen Verwachsung der Feldspäte mit Quarz entsteht das für diesen Schliff typische granophyrische Gefüge (Abb.24a). Die Quarzkristalle entsprechen in ihrer Größe ungefähr den Feldspäten, sind hypidiomorph- xenomorph ausgebildet und zeigen undulöse Auslöschung. Vereinzelt treten polykristalline Quarzkörner auf. Große (0,9-3 mm), blättrig- schuppig ausgebildete, deformierte Muskovite sind relativ häufig zwischen den Quarz- und Feldspatkristallen vorzufinden (Abb.24b). Teilweise treten sie auch gemeinsam mit Chlorit entlang von Spaltrissen auf. Die Chloritbildung erfolgte möglicherweise durch Umwandlung von Biotit.

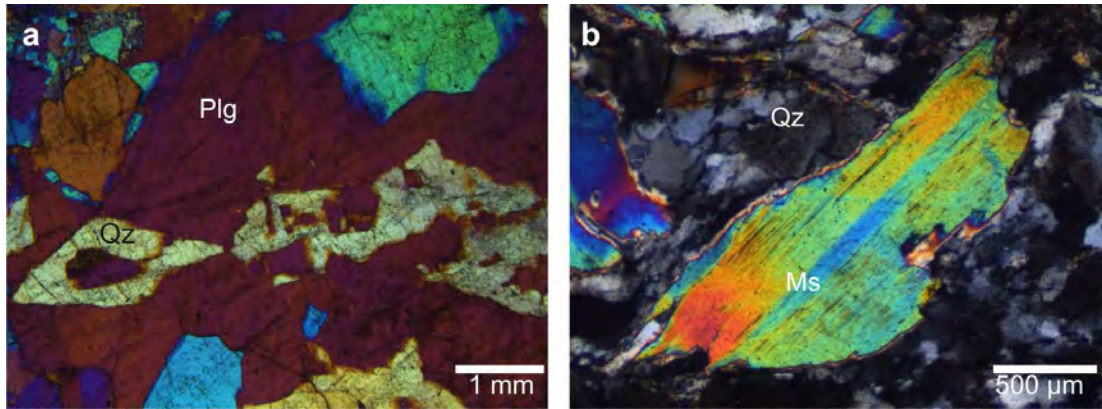


Abb.24: a) Quarz-, Feldspatverwachsung (mit Gipsplättchen), b) Muskovit in Quarz (gekr.Pol.); Qz = Quarz, Plg = Plagioklas, Ms = Muskovit, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

Die Epidot-Klinozoisite (0,7-3 mm) sind xenomorph ausgebildet und teilweise stark zersetzt. Sie treten untergeordnet in der Masse aus Quarz und Feldspat auf, sind jedoch wegen ihres hohen Reliefs und der anomalen Interferenzfarbe (blau) gut zu erkennen. Untergeordnet vorkommende Titanitkörner sind $\pm 180 \mu\text{m}$ groß und idiomorph- körnig ausgebildet. Während die Feldspäte, Quarze und Muskovite der primären Zusammensetzung des granitischen Gangs entsprechen, wurden der Epidot-Klinozoisit, Titanit sowie der Chlorit erst im retrograden Pfad der Metamorphose gebildet. Akzessorisch treten kleine, idiomorphe Apatitkristalle im Plagioklas auf.

15) Dünnschliff 205

Gestein: Andalusit- Sillimanit- Glimmerschiefer

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (35 vol.%), Biotit (20 vol.%), Muskovit (11 vol.%), Plagioklas (10 vol.%)

2) Nebengemengteile: Andalusit (7 vol.%), Chlorit (7 vol.%), Sillimanit (3 vol.%), Ilmenit (3 vol.%), Staurolith (1 vol.%), Zirkon (1 vol.%), Monazit (1 vol.%), Anatas (0,5 vol.%), Rutil (0,5 vol.%).

Das Gefüge der Probe ist durch die Einregelung der Glimmer und des Chlorits zwischen Quarz- und Feldspatkristallen gekennzeichnet (deformiertes Gefüge). Neben dem Auftreten in Lagen umfließen die Phyllosilikate teilweise die Andalusitporphyroblasten. Der Quarz ist entweder mit den Feldspäten in Form von 1-5 mm großen, hypidiomorph -xenomorphen Kristallen mosaikartig verzahnt oder er tritt in kleinen, körnigen Aggregaten ($\sim 139 \mu\text{m}$) zwischen den Glimmern und dem Chlorit auf. Büschelige Aggregate aus schmalen Sillimanitkristallen (Fibrolith) umgeben die großen Quarzkristalle, feine Nadeln aus Sillimanit befinden sich hingegen innerhalb der Quarzkörner (Abb. 25a). Bis zu 5 mm große, teilweise umgesetzte Andalusitporphyroblasten werden von Biotit, Ilmenit, Zirkon, Anatas, Rutil und untergeordnet auch Quarz siebartig durchsetzt. In Spaltrissen, welche die Andalusitkristalle durchsetzen, ist Muskovit auskristallisiert (Abb. 25b).

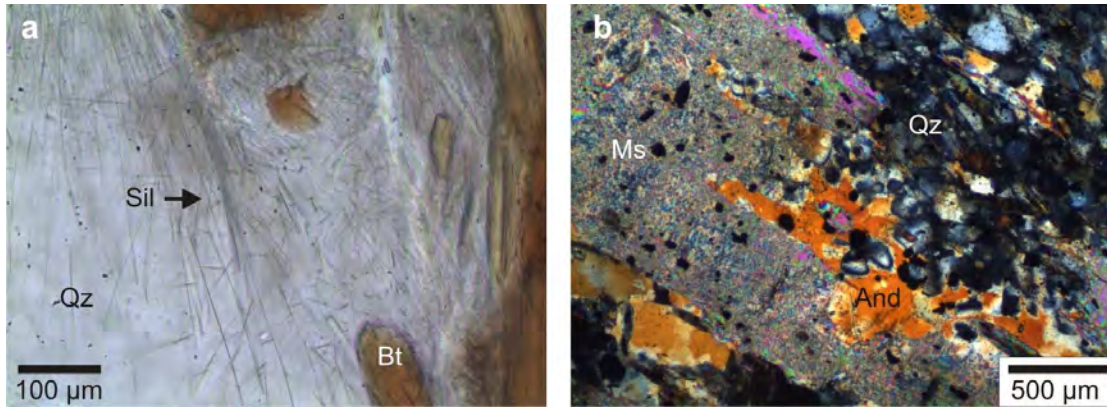


Abb.25: a) Fibrolith in Quarz, b) Alterierter Andalusitkristall mit Muskovit (gekr.Pol.); Sil = Sillimanit, Qz = Quarz, Bt = Biotit, Ms = Muskovit, And = Andalusit, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

Der Staurolith tritt als xenomorpher Kristall mit gelber Eigenfarbe in der Mitte eines stark alterierten Andalusits auf (Abb. 26a,b).

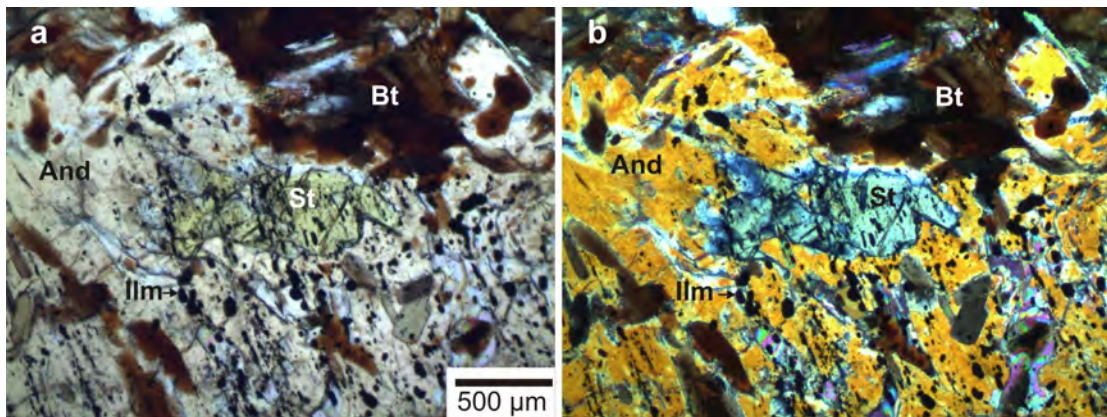


Abb.26: a) Xenomorpher Staurolithkristall in Andalusit, b) Xenomorpher Staurolithkristall in Andalusit (gekr.Pol.); And = Andalusit, Bt = Biotit, Ilm = Ilmenit, St = Staurolith, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

Die Verwachsungen der einzelnen Mineralphasen lassen darauf schließen, dass zuerst Staurolith und Biotit und erst dann der Andalusit metamorph gewachsen sind. Zum Schluss erfolgte vereinzelt eine Umwandlung von Biotit in Sillimanit. Neben dem Auftreten im Andalusit verursachen Zirkon und untergeordnet Monazit pleochroitische Höfe im Biotit. In Abbildung 27a ist ein Ramanspektrum von Staurolith mit charakteristischen Peakpositionen bei 150, 304, 448, 658, 797 und 939 cm^{-1} dargestellt. Abbildung 27b zeigt das Ramanspektrum der Hydroxylgruppe von Staurolith im Bereich zwischen 2900 und 3900 cm^{-1} . In Abbildung 27c sind die charakteristischen Peakpositionen von Sillimanit im Bereich zwischen 100 bis 1400 cm^{-1} dargestellt.

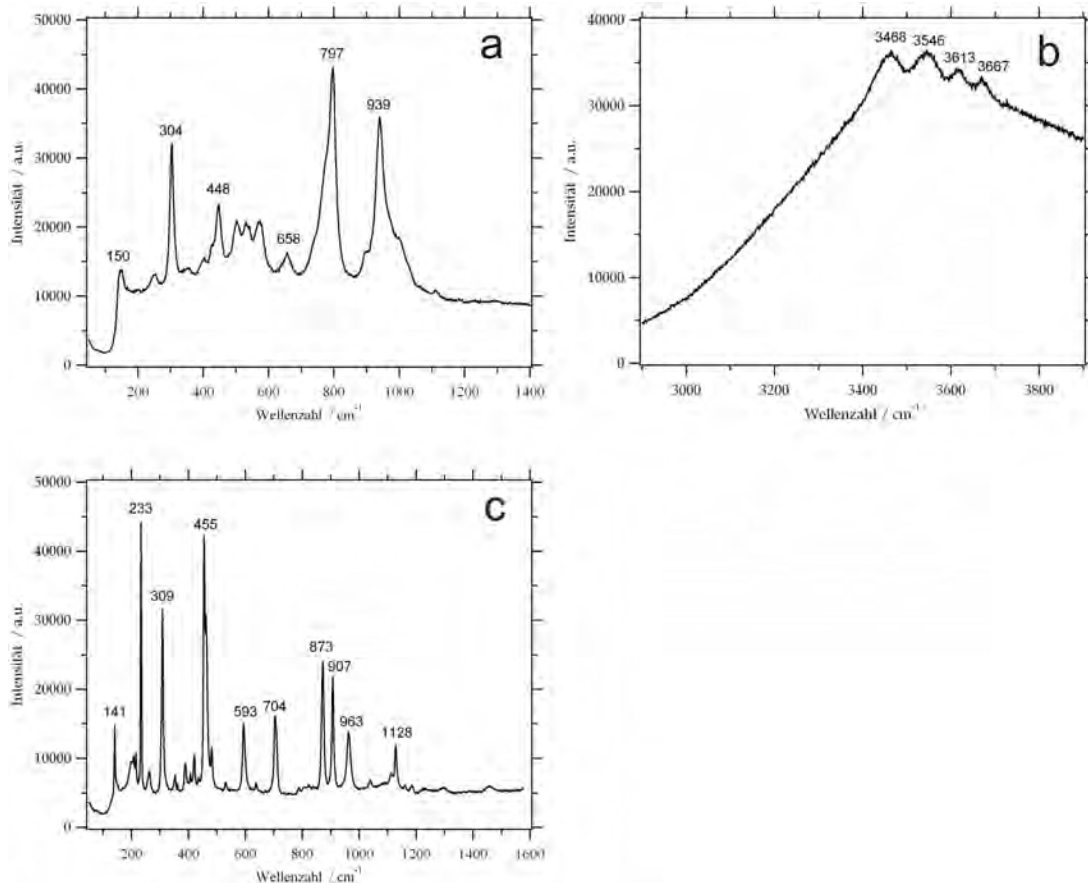


Abb.27: Ramanspektren: a) Staurolith (100-1400 cm^{-1}), b) OH-Gruppen von Staurolith (2900-3900 cm^{-1}), c) Sillimanit (100-1400 cm^{-1}).

16) Dünnschliff 207

Gestein: Hornblende Lamprophyr

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Plagioklas (25 vol.%), Hornblende (23 vol. %), Kalifeldspat (16 vol.%), Quarz (15 vol.%)
 2) Nebengemengteile: Chlorit (9 vol.%), Muskovit (4 vol.%), Apatit (5 vol.%), Titanit (4 vol.%).

In einer feinkörnigen Grundmasse aus Plagioklas, Kalifeldspat, Muskovit und Quarz sowie untergeordnet Apatit, Chlorit und Titanit, treten idiomorph- hypidiomorphe Hornblendenkristalle von 0,5–1,3 mm Größe auf. Die Hornblende zeigt in Querschnitten einen deutlichen Pleochroismus von hell- nach dunkelbraun, in strahlig ausgebildeten Längsschnitten von hellgrün nach braun (Abb.28a,b). Die Längsschnitte sind meist verzwilligt, Querschnitte zeigen häufig Zonarbau. Charakteristisch für die Grundmasse ist eine Korngröße zwischen 180 und 700 μm , eine unregelmäßige, xenomorphe Kristallform sowie fehlende Einregelung der Kristalle. Untergeordnet treten stark serizitisierte Plagioklaskristalle mit einer Größe von bis zu 900 μm auf.

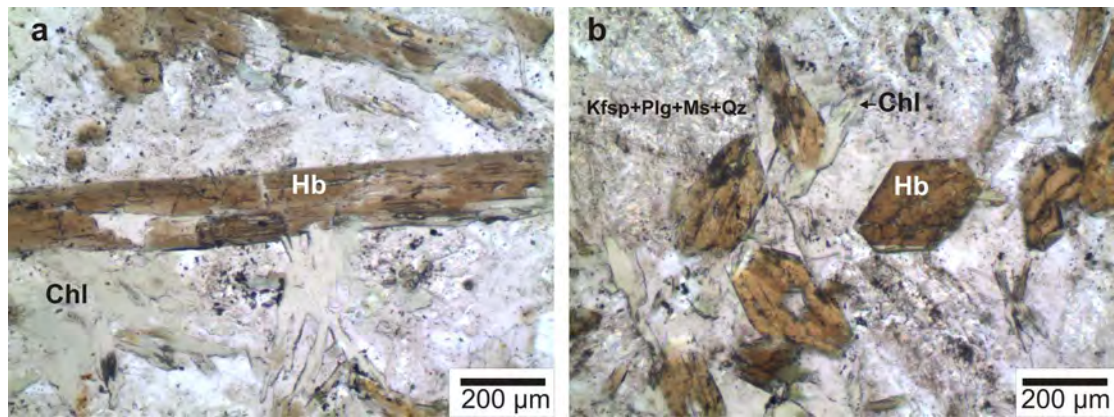


Abb.28: Hornblende: a) Längsschnitt, b) Sechseckige Querschnitte; Chl = Chlorit, Hb = Hornblende, Kfsp = Kalifeldspat, Plg = Plagioklas, Ms = Muskovit, Qz = Quarz.

In Abbildung 29 ist ein Ramanspektrum von Plagioklas mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

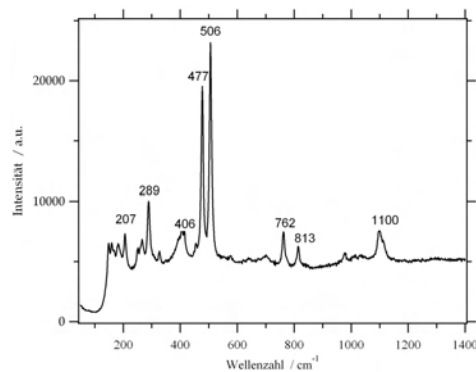


Abb.29: Ramanspektrum von Plagioklas mit charakteristischen Peakpositionen

Der Apatit ist entweder als schmaler, säulig- idiomorpher Kristall mit durchschnittlich 80 µm Größe oder als fester Einschluss im Plagioklas ausgebildet. Briefkuvertförmige, idiomorph-hypidiomorphe Titanite sind durchschnittlich 90 µm groß und besitzen eine braune Eigenfarbe.

17) Dünnschliff 209

Gestein: Andalusit- Glimmerschiefer

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Biotit (25 vol.%), Andalusit (15 vol.%), Quarz (14 vol.%), Muskovit (15 vol.%), Plagioklas (12 vol.%)

2) Nebengemengteile: Kalifeldspat (5 vol.%), Chlorit (4 vol.%), Ilmenit (3 vol.%), Staurolith (2 vol.%), Turmalin (1,5 vol.%), Almandin (1 vol.%), Rutil (1 vol.%), Titanit (1 vol.%), Zirkon (0,5%).

Das Gefüge dieser Probe ist durch große Andalusitkristalle (0,2-0,8 cm) in einer feinkörnigen Masse aus Glimmern, Feldspat und Quarz gekennzeichnet (porphyroklastisches Gefüge).

Ebenfalls hebt sich ein einziger, idiomorpher Almandinkristall von ungefähr 600 μm Größe aus der feinkörnigen Masse ab (Abb. 30a). Der Andalusit ist xenomorph ausgebildet, besitzt wegen des Fe- Gehalts eine rosa Eigenfarbe und deutlichen Pleochroismus. Biotit, Ilmenit, Titanit, Rutil, Zirkon und Quarz durchsetzen die Kristalle siebartig (Abb.30b).

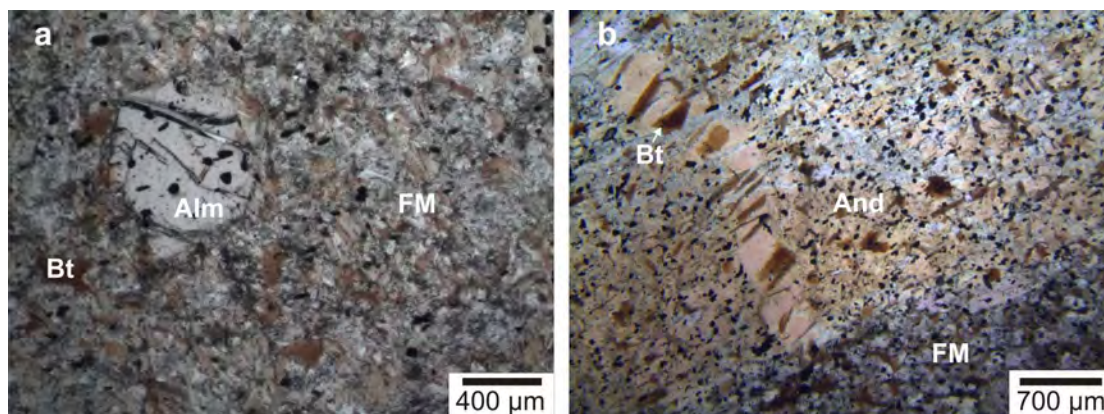


Abb.30: a) Almandin in feinkörniger Masse, b) Alterierter Andalusit (gekr.Pol.); Alm = Almandin, And = Andalusit, Bt = Biotit, FM = feinkörnige Masse aus Glimmern, Feldspat, Quarz; gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

Der in Abbildung 30b gezeigte Andalusitkristall ist gebrochen und durch die Auskristallisation von Andalusit sekundär wieder verheilt. Das übrige Korn zeigt starke Alterationserscheinungen. In Abbildung 31 ist ein Ramanspektrum von Andalusit mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

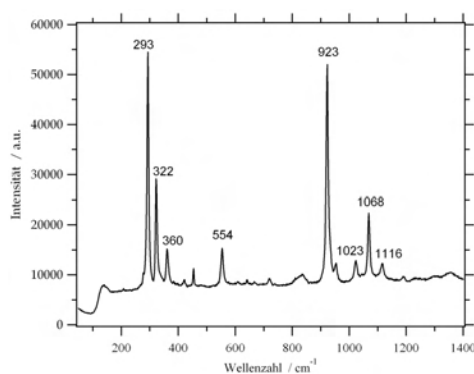


Abb.31: Ramanspektrum von Andalusit mit charakteristischen Peakpositionen.

Stark alterierte, xenomorphe Staurolithkristalle mit gelblicher Eigenfarbe befinden sich vereinzelt im Kern von Andalusiten. Außer als Fremdmineraleinschlüsse kommen die opaken Phasen auch in der übrigen Probe häufig vor. Abbildung 32a zeigt einen mit Zirkon verwachsenen Ilmenitkristall in Staurolith. In Abbildung 32b ist ein Kristall aus Rutil und Titanit dargestellt, wobei die dunkleren Bereiche von Titanit und die hellen von Rutil eingenommen werden. Überwiegend innerhalb oder an den Korngrenzen der Andalusite tritt idiomorpher Turmalin mit dunkelgrüner Eigenfarbe und einer durchschnittlichen Größe von 200 μm auf. Charakteristisch für die meisten Turmalinkörner ist ein deutlich ausgeprägter Zonarbau (Kern: grün, außen: braun; Abb.32c).

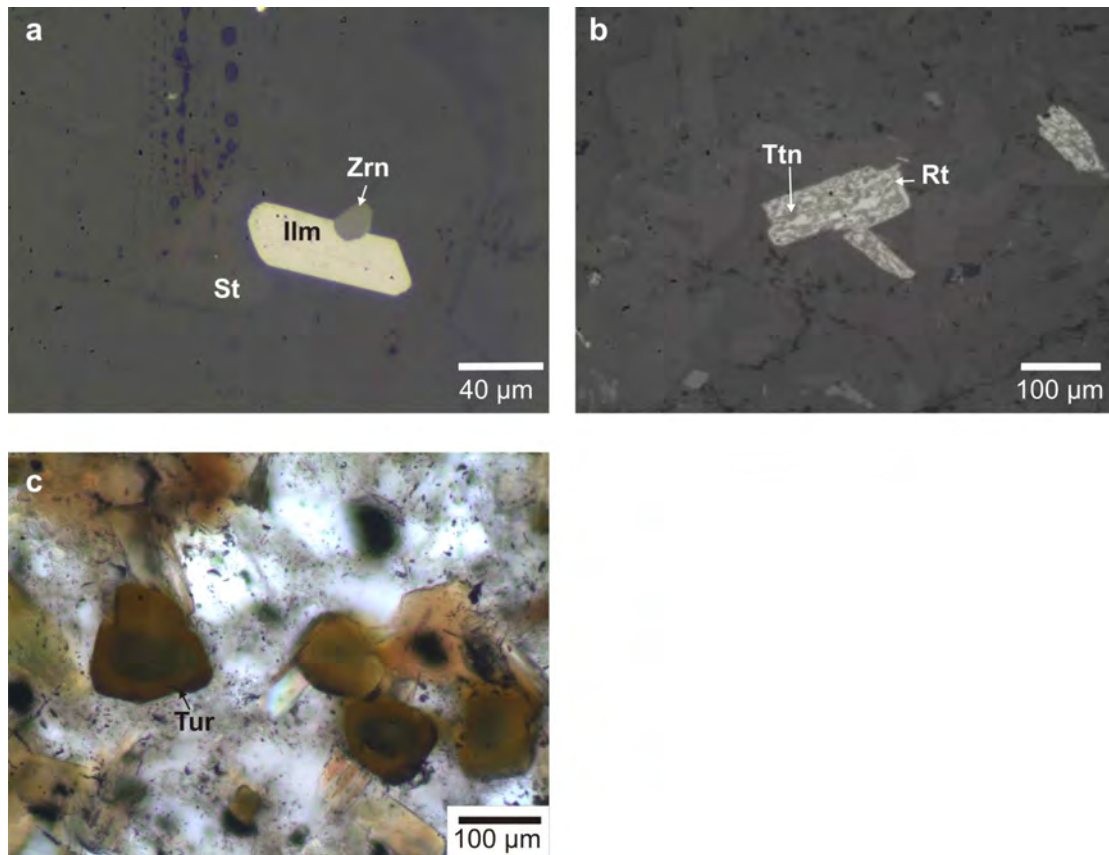


Abb.32: a) Ilmenit, Zirkon in Staurolith (Auflicht), b) Titanit (dunkelgrau), Rutil (hellgrau), c) Turmalin; St = Staurolith, Ilm = Ilmenit, Zrn = Zirkon, Ttn = Titanit, Tur = Turmalin.

Größere, blättrig- schuppige Muskovite (400-600 µm) umgeben entweder die Andalusite oder bilden Lagen innerhalb der feinkörnigen Masse aus. Die Größe der Kristalle, welche die feinkörnige Masse ausbilden, variiert zwischen 100 und 200 µm, die Biotitkristalle sind jedoch teilweise auch bis zu 400 µm groß. Fasrig- schuppige, sich ineinander verzahnende Chloritaggregate am Probenrand besitzen eine durchschnittliche Größe von 150 µm und anomale Interferenzfarben.

18) Dünnschliff 209.1

Gestein: Quarzader (1) in Diopsid- Aktinolith- Quarz- Skarn (2)

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteil: Quarz (95 vol.%)

Nebengemengteil: Apatit (5 vol.%)

2) Hauptgemengteile: Quarz (35 vol.%), Aktinolith (20%),
Epidot- Klinozoisit (10%)

Nebengemengteile: Grossular (8%), Diopsid- Hedenbergit (7%),
Plagioklas (6%), Kalifeldspat (4%), Muskovit (4%),
Prehinit (4%), Titanit (1%), Ilmenit (0,5%),
Zirkon (0,5%).

Xenomorphe Quarzkristalle von bis zu 1,7 mm Größe mit meist undulöser Auslöschung sowie suturierten Korngrenzen durchziehen die Probe in Form einer durchschnittlich 1,5 cm

mächtigen Ader. Körnige Quarzkristalle geringerer Größe (400-800 μm) kommen zusammen mit Epidot- Klinozoisit, Prehnit, Aktinolith und Diopsid vor. Im Unterschied zu den Kristallen in der Ader sind die Korngrenzen zwischen den Individuen gerade. An den Rändern der Quarzader treten häufig idiomorph- langsäulige Apatite mit niedriger Interferenzfarbe und einer Größe von bis zu 900 μm auf (Abb.33a). Kleinere Aggregate ($\sim 50 \mu\text{m}$) aus Apatit stellen feste Einschlüsse in den Quarzkristallen dar. Der Epidot- Klinozoisit ist durch eine fleckige Verteilung der Interferenzfarben sowie unregelmäßige, xenomorphe Kornform gekennzeichnet. Zusammen mit den Feldspäten und dem Muskovit tritt er lagenförmig einregelt zwischen den Quarz-, Diopsid- und Aktinolithkristallen auf. Die Aktinolithe treten meist fasrig- verfilzt, seltener als hypidiomorph- langsäulige Kristalle mit einer Größe zwischen 0,4 und 2,1 mm auf. Charakteristisch ist die hellgrüne Eigenfarbe, schwacher Pleochroismus und teilweise sichtbare einfache Verzwilligung (Abb.33b).

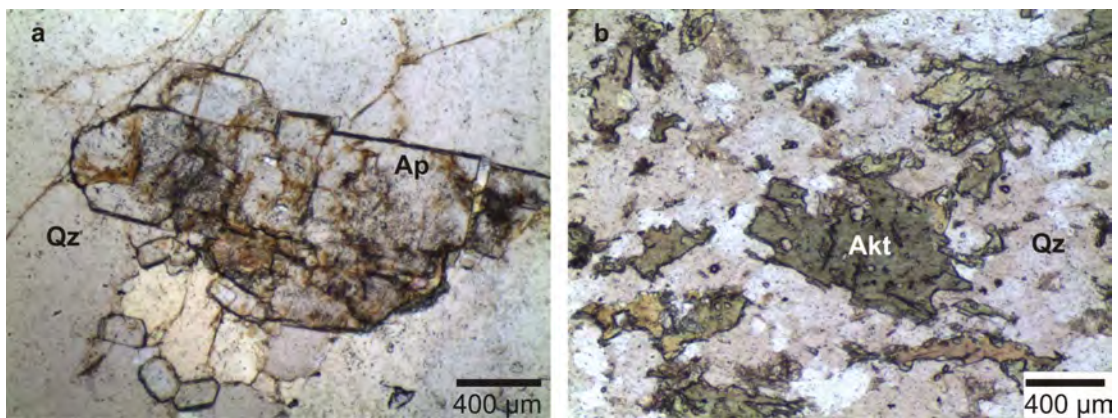


Abb.33: a) Apatitkristall in Quarzader, b) Aktinolith in Quarz; Ap = Apatit, Akt = Aktinolith, Qz = Quarz.

Stark alterierte, xenomorphe Diopsidkörner von etwa 500 μm Größe treten entweder mit Titanit vergesellschaftet oder zusammen mit Quarz als Fremdmineraleinschluss im Grossular auf. Untergeordnet kommen xenomorph- lappig ausgebildete Ilmenite, die randlich in Titanit umgewandelt sind und körnige Zirkone mit wenigen μm Größe vor. In Abbildung 34 ist ein Ramanspektrum von Ilmenit mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

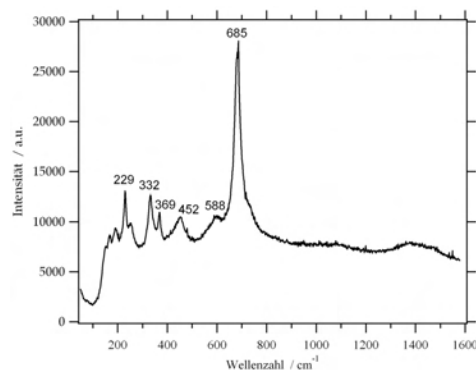


Abb.34: Ramanspektrum von Ilmenit mit charakteristischen Peakpositionen.

19) Dünnschliff 209.2

Gestein: Schiefer , Quarzgang , Aktinolith- Skarn

Mineralbestand: Hauptgemengteile: Quarz, Aktinolith, Prehnit, Epidot- Klinozoisit, Chlorit

Nebengemengteile: Muskovit, Kalifeldspat, Plagioklas, Quarz, Turmalin,

Ilmenit, Zirkon, Rutil, Hämatit.

Abbildung 35 zeigt ein Übersichtsbild der Probe, aus dem die Anordnung der unterschiedlichen Gesteinsproben zueinander hervorgeht.

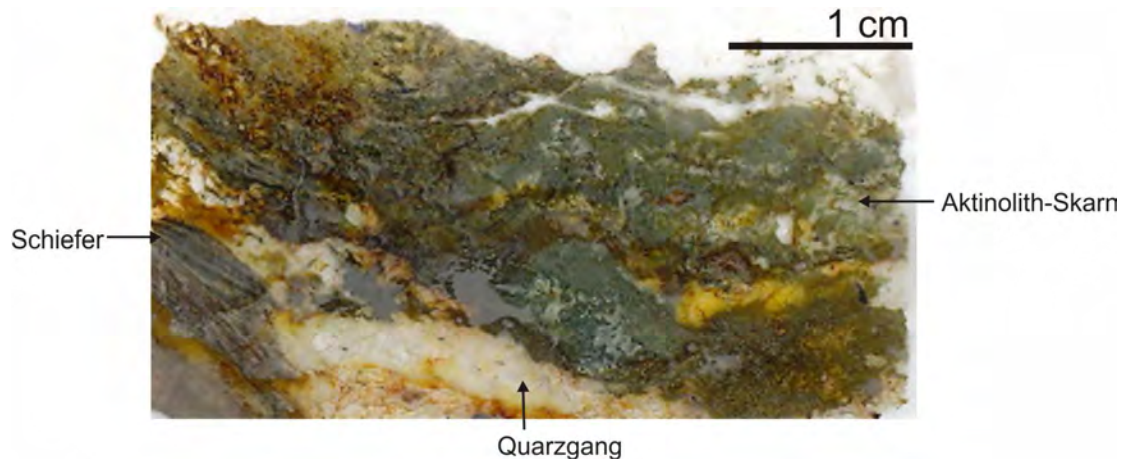


Abb.35: Übersicht der unterschiedlichen Gesteine in Probe 209.2 (Schiefer, Quarzgang, Aktinolith-Skarn).

Auf Grund starker Alterationserscheinungen bei nahezu allen Mineralen im Schliff kann eine Prozentabschätzung sowie genaue Mineralbeschreibung nicht durchgeführt werden. Die Unterscheidung der einzelnen Phasen konnte wegen des daraus resultierenden, überwiegend grünen Farbeindrucks zum größten Teil nur mit Hilfe von Ramanspektroskopie erfolgen. Der Quarz tritt entweder in Form von großen, idiomorph- körnigen Kristallen (0,5- 0,8 mm) auf, die von zahlreichen Spaltrissen durchzogen werden oder feinkörnig (~ 90 μm) innerhalb einer Masse aus Aktinolith, Prehnit, Epidot, Muskovit, Chlorit und Feldspat. Wegen der mosaikartigen Verwachsung der einzelnen Aggregate und den bunten Interferenzfarben heben sich die 400–700 μm großen Prehnitkristalle deutlich von ihrer Umgebung ab (Abb.36a). Akzessorisch treten Ilmenit, Rutil, Hämatit und Zirkon außerhalb der Quarzader auf. Abbildung 36b zeigt disseminierte Hämatitkörner in Quarz, in Abbildung 36c ist ein Ramanspektrum von Hämatit mit charakteristischen Peakpositionen bei 219, 283, 399, 491, 601 und 1299 cm^{-1} dargestellt.

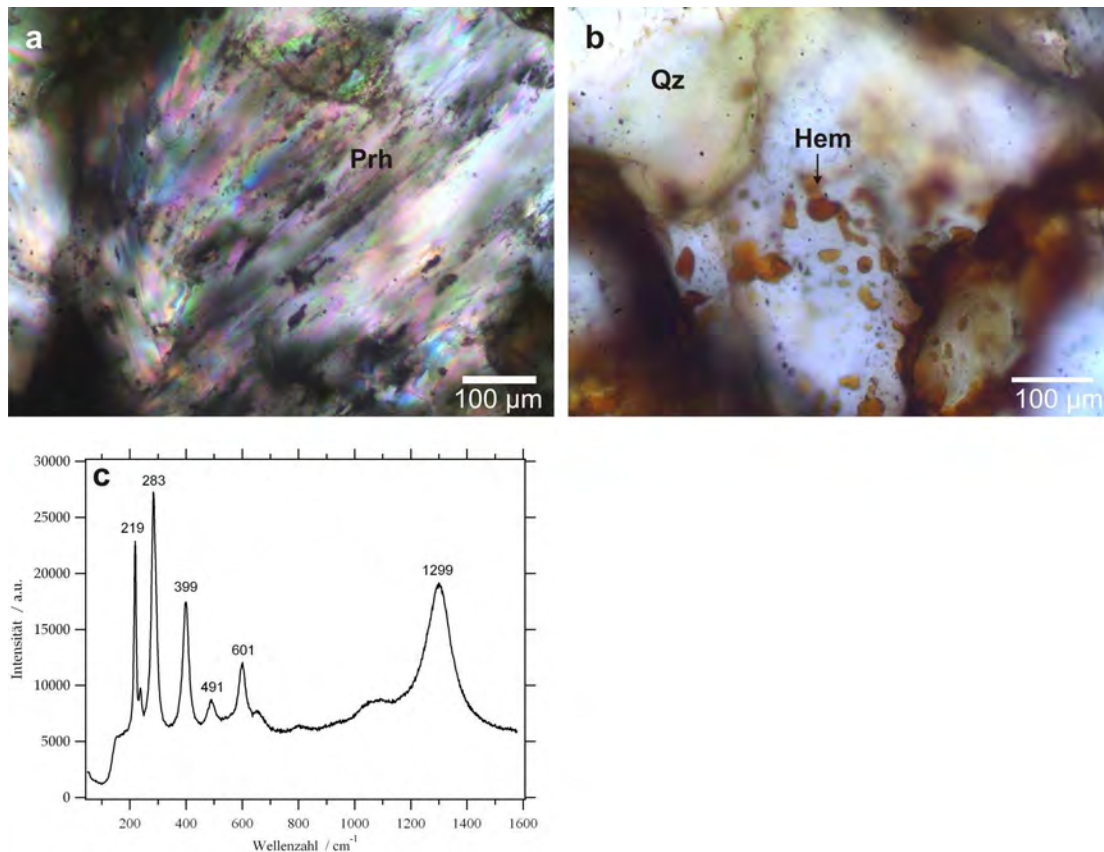


Abb.36: a) Prehnit (gekr.Pol.), b) Disseminierte Hämatitkörner in Quarz, c) Ramanspektrum von Hämatit; Prh = Prehnit, Hem = Hämatit, Qz = Quarz, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

20) Dünnschliff 211

Gestein: Andalusit- Sillimanit- Glimmerschiefer

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Biotit (30 vol.%) Quarz (25 vol.%) Kalifeldspat (10 vol.%), Muskovit (10 vol.%)

2) Nebengemengteile: Andalusit (8 vol.%), Plagioklas (5 vol.%), Sillimanit (5 vol.%), Apatit (3 vol.%), Zirkon (2 vol.%), Monazit (1 vol.%), Ilmenit (0,5 vol.%), Titanit (0,5 vol.%).

Die auf Grund des Fe- Gehalts rosafärbigen Andalusitporphyroblasten besitzen eine Größe von bis zu 3,5 mm und eine hypidiomorphe Kornform. Kleinen Quarz-, Biotit-, Ilmenit- und Zirkonkristallen durchsetzen den Andalusit siebartig. Untergeordnet kommen in Bruchstücke zerlegte Andalusitkristalle vor (Abb.37a,b). Zwischen den Bruchstücken sind Quarz und Biotit auskristallisiert. Der Sillimanit tritt als büschelige, feinstfasrige Aggregate (Fibrolith) sowohl um Biotit als auch um Quarz auf (Abb.37c,d). Als Zwickelfüllung treten 300–400 μm große, hypidiomorph- körnig ausgebildete Quarzkristalle zwischen Biotit, Feldspat und Andalusit auf.

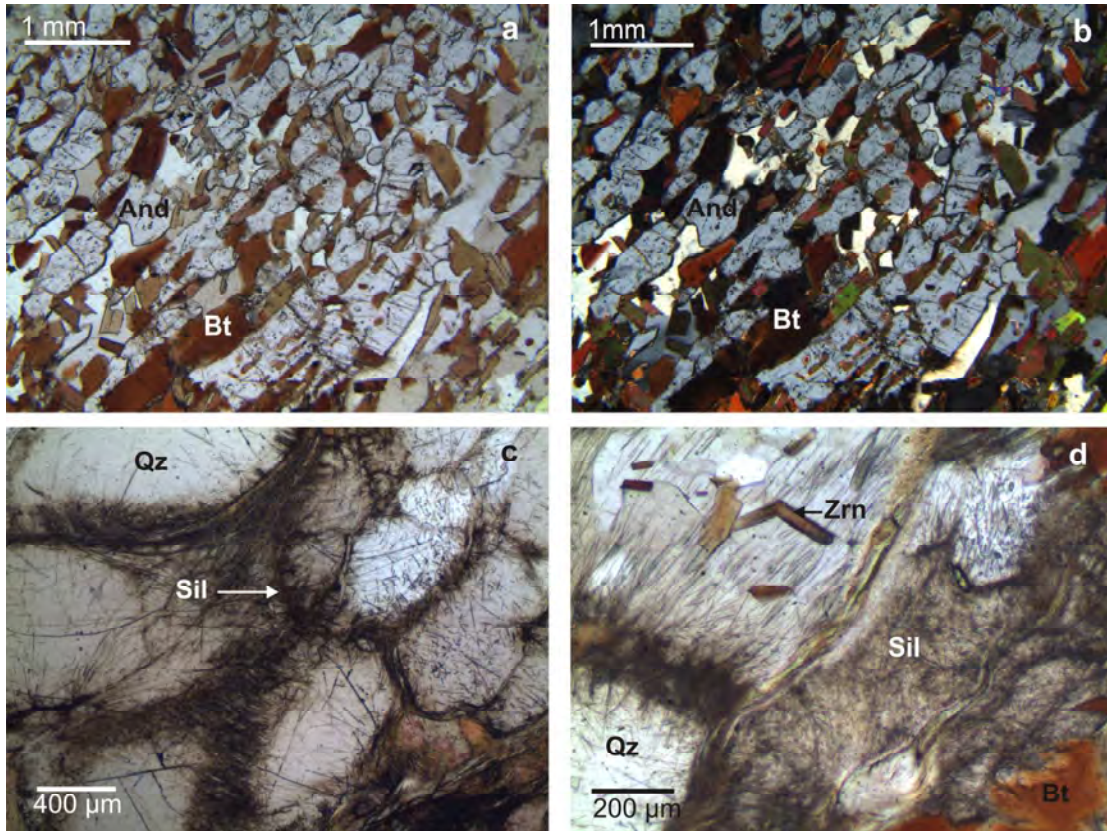


Abb.37: a) Andalusitbruchstücke, b) Andalusitbruchstücke (gekr.Pol.), c) Fibrolith um Quarz, d) Fibrolith um Quarz, Biotit; And = Andalusit, Bt = Biotit, Qz = Quarz, Sil = Sillimanit, Zrn = Zirkon, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

Sowohl der Biotit als auch der Muskovit sind deutlich eingeregelt, wobei in den Biotiten häufig pleochroitische Höfe um Zirkon- und Monazitkristalle zu beobachten sind (Unterscheidung der Kristalle nur mittels Ramanspektroskopie möglich, Abb.38a). Abbildung 38b zeigt ein Ramanspektrum von Monazit mit charakteristischen Peakpositionen.

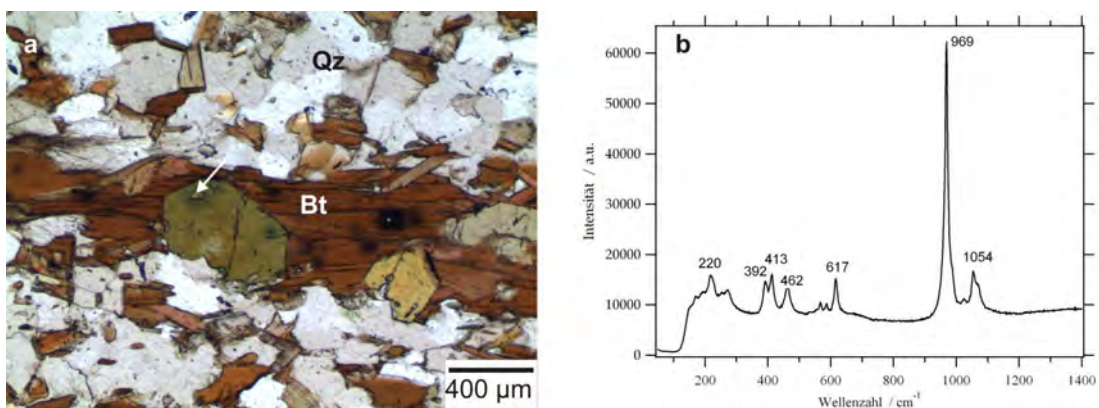


Abb.38: a) Pleochroitische Höfe um Zirkon und Monazit in Biotit (Pfeil), b) Ramanspektrum von Monazit mit charakteristischen Peakpositionen, Bt = Biotit, Qz = Quarz.

In Abbildung 39a ist ein Ramanspektrum von Biotit im Bereich von 100 und 1400 cm^{-1} dargestellt, Abbildung 39b zeigt die Peakposition der Hydroxylgruppe von Biotit (jeweils mit charakteristischen Peakpositionen).

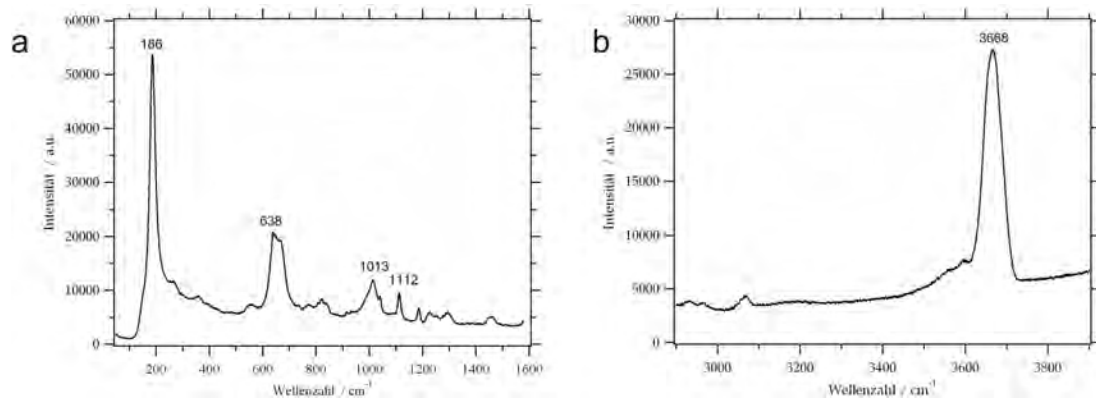


Abb.39: Ramanspektren von Biotit : a) Bereich zwischen 100 und 1600 cm⁻¹, b) Hydroxylgruppe.

Der Apatit tritt meist zwischen den Feldspäten und dem Quarz auf, besitzt eine idiomorphe Kornform und eine durchschnittliche Größe von etwa 45 µm. Titanit und Ilmenit kommen in der gesamten Probe untergeordnet vor.

21) Dünnschliff 213

Gestein: Diopsid- Calcit- Quarz- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (45 vol.%), Calcit (24 vol.%),
Plagioklas (15 vol.%)

2) Nebengemengteile: Diopsid- Hedenbergit (8 vol.%), Kalifeldspat
(5 vol.%), Titanit (2 vol.%), Apatit (1 vol.%).

Charakteristisch für diese Probe ist, dass mit Ausnahme von Titanit, Apatit und Feldspat alle Minerale sowohl feinkörnig (180–350 µm) als auch in Form von bis zu 5 mm großen Kristallen in Schichten angeordnet auftreten (Abb.40a,b). Die Titanite kommen als idiomorph- körnige, farblose Kristalle (50-100 µm) meist in der Nähe von Feldspäten vor. Idiomorphe Apatitkristalle mit durchschnittlich 50 µm Größe treten innerhalb der großen Quarzkristallen auf (Abb.40c). Im Gegensatz zu den großen, undulös auslöschenden, xenomorphen Quarzkristallen mit suturierten Korngrenzen ist der feinkörnige Quarz deutlich gerundet, besitzt eine idiomorphe Kristallform, gerade Korngrenzen und eine einheitliche Auslöschung. Der Calcit ist im gesamten Schliff durch polysynthetische Translationslamellen sowie eine xenomorphe Kristallform gekennzeichnet. Der Diopsid ist stets hypidiomorph-xenomorph, unregelmäßig bis körnig ausgebildet, tritt jedoch im grobkristallinen Bereich wesentlich häufiger auf.

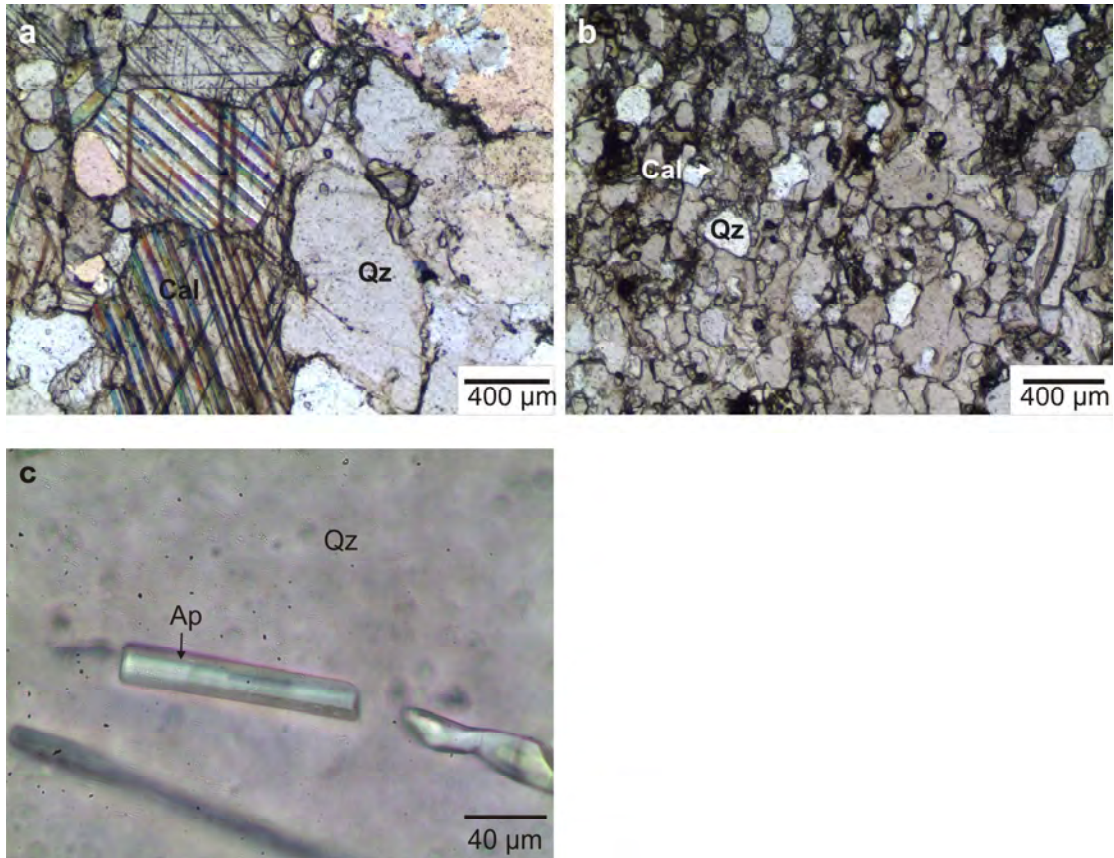


Abb.40: a) Grobkristalliner Quarz, Calcit, b) Feinkörniger Quarz, Calcit, c) Apatit in Quarz; Cal = Calcit, Ap = Apatit, Qz = Quarz.

22) Dünnschliff 213.1

Gestein: Diopsid- Quarz- Calcit- Mylonit

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Calcit (45 vol.%), Quarz (15 vol.%), Plagioklas (10 vol.%)

2) Nebengemengteile: Kalifeldspat (7 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (7 vol.%), Prehnit (6 vol.%), Apatit (4 vol.%), Titanit (3,5 vol.%), Anatas(0,5 vol.%), Hämatit (1 vol.%), Pyrit (0,5 vol.%), Zirkon (0,5 vol.%).

Das Gefüge dieser Probe ist gekennzeichnet durch größere, zum Teil rotierte, Klaster in einer feinkörnigen Masse lagenförmig angeordneter Minerale (Abb.41 a,b). Als Klaster treten überwiegend hypidiomorph- körniger Plagioklas, Kalifeldspat, Diopsid- Hedenbergit und Quarz mit einer Größe, die zwischen 0,7 und 4,2 mm variiert, auf. Die Feldspäte sind meist stark alteriert und kommen meist nur in Gegenwart von Quarz vor. Häufig tritt innerhalb dieser großen Klaster idiomorph- körniger Titanit mit einer Korngröße zwischen 50 und 150 µm auf. Untergeordnet befindet sich Titanit auch in den feinkörnigen, hellen Lagen aus Quarz, Calcit, Diopsid und Feldspat. Dunkle Lagen enthalten meist eine große Menge an stark zersetzten Diopsidkristalle, sowie Prehnit. Die durchschnittliche Korngröße der feinkörnigen Lagen beträgt 250 µm. Zwischengeschaltet treten reine Quarzlagen mit größeren, xenomorphen Kristallen auf, die undulöse Auslöschung zeigen (0,7-4 mm).

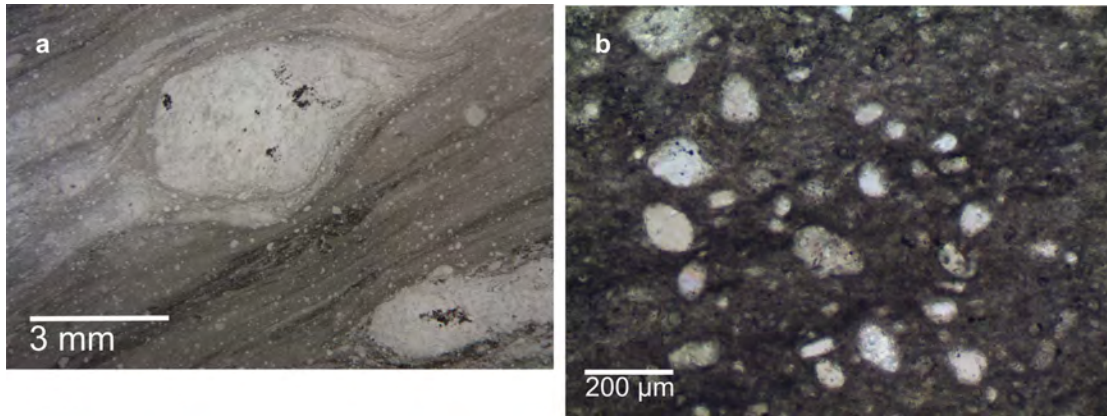


Abb.41: a) Eingeregelt Klasten im Mylonit, b) Zufällig orientierte Klasten im Mylonit.

Die Apatite treten neben Zirkon als feste Einschlüsse im Kalifeldspat auf. Anataseinschlüsse kommen ausschließlich im Calcit vor. Akzessorisch auftretende, opake Phasen sind Hämatit und disseminierter Pyrit (Abbildung 42a). In Abbildung 42b ist ein Ramanspektrum von Anatas mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

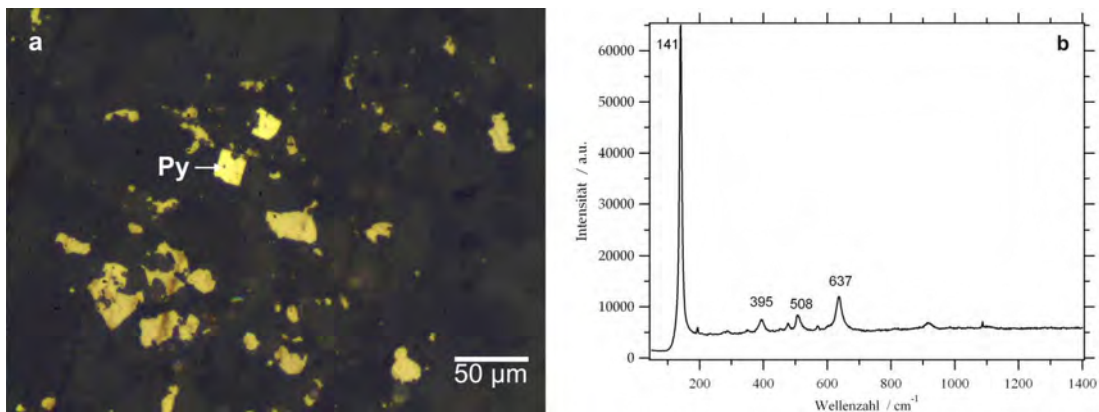


Abb.42: a) Disseminierter Pyrit (Auflicht), b) Ramanspektrum von Anatas mit charakteristischen Peakpositionen; Py = Pyrit.

23) Dünnschliff 215a

Gestein: Diopsid- Prehnit- Vesuvianit- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Prehnit (34 vol.%), Vesuvianit (30 vol.%), Diopsid-Hedenbergit (15 vol.%), Quarz (10 vol.%),

2) Nebengemengteile: Epidot- Klinozoisit (5 vol.%), Apatit (3 vol.%), Grossular (1 vol.%), Hämatit (0,5 vol.%), Graphit (0,5 vol.%), Arsenopyrit (0,5 vol.%), Zirkon (0,5 vol.%).

Die Vesuvianite treten in 2 Ausbildungsformen auf:

- 1) Idiomorph- körnige Kristalle, die von Quarz siebartig durchsetzt werden.
 - 2) Alterierte, xenomorphe Aggregate, die teilweise vollständig in Prehnit umgewandelt sind.
- Apatit- und Graphitkristalle kommen als feste Einschlüsse im Vesuvianit vor (Abb. 43a). Die Kristallgröße des Vesuvianits variiert zwischen 3,2 und 5 mm.

Neben Vesuvianit treten in der feinkörnigen Masse aus Prehnit häufig xenomorph- körnige Quarzkristalle zwischen 190 und 350 μm Größe, Diopsid, Epidot- Klinozoisit und akzessorisch Zirkon auf. Die Diopsid- Hedenbergitkörner sind ebenfalls stark alteriert, durchschnittlich 450 μm groß und häufig mit idiomorphen Titaniten vergesellschaftet ($\sim 300 \mu\text{m}$). Die Epidot- Klinozoisitkristalle sind xenomorph ausgebildet, stark zersetzt und meist nur mehr an der fleckigen Verteilung der Interferenzfarben erkennbar. Akzessorisch treten am Rand der Probe wenige, idiomorphe Grossularkörner, die von stressbedingten Rissen durchzogen werden und als opake Phasen Hämatit und Arsenopyrit auf (Abb.43b).

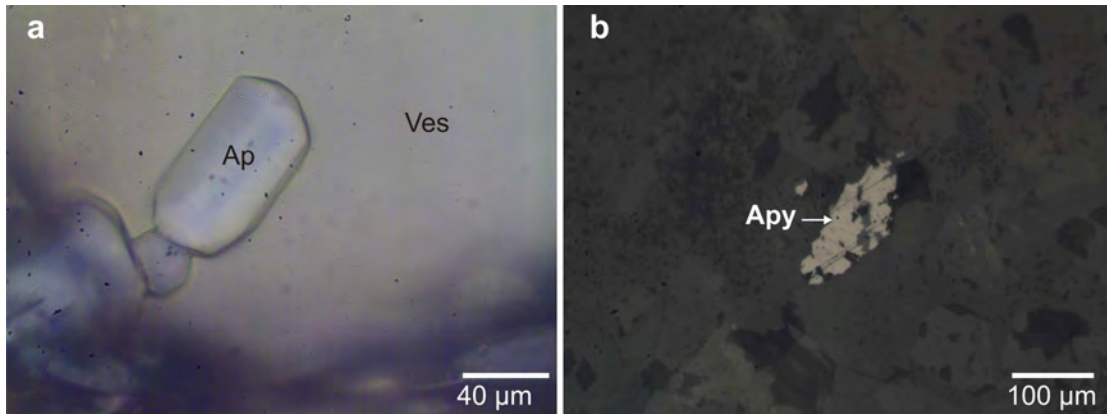


Abb.43: a) Apatit in Vesuvianit , b) Arsenopyrit (Auflicht); Ap = Apatit, Ves = Vesuvianit, Apy = Arsenopyrit.

In Abbildung 44a ist ein Ramanspektrum von Arsenopyrit dargestellt, Abbildung 44b zeigt ein Ramanspektrum von Prehnit im Bereich zwischen 100 und 1600 cm^{-1} .

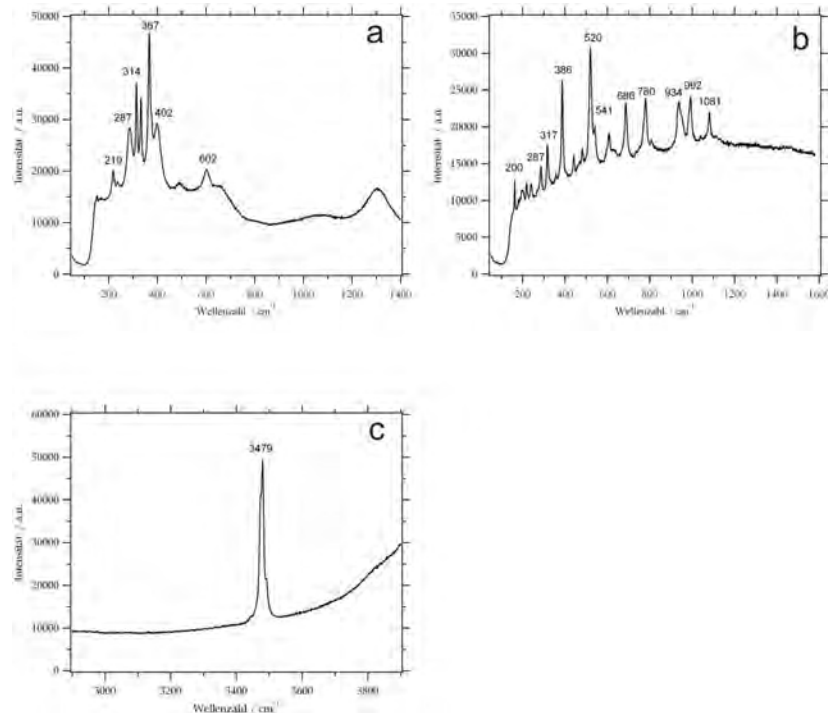


Abb.44: Ramanspektren: a) Arsenopyrit, b) Prehnit, c) Hydroxylgruppen von Prehnit.

In Abbildung 44c ist ein Ramanspektrum mit den charakteristischen Peakposition der Hydroxylgruppen von Prehnit angegeben.

24) Dünnschliff 215a1

Gestein: Diopsid- Grossular- Prehnit- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Grossular (30 vol.%), Prehnit (30 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (10 vol.%), Epidot- Klinozoisit (10 vol.%)

2) Nebengemengteile: Vesuvianit (5 vol.%), Quarz (5 vol.%), Muskovit (4 vol.%), Titanit (4 vol.%), Apatit (1 vol.%), Zirkon (1 vol.%).

Ungefähr 1/3 der Probe werden von einem großen, hypidiomorphen Grossularkristall eingenommen. Charakteristisch sind unregelmäßige, stressbedingte Risse sowie Fremdmineraleinschlüsse aus Diopsid und Quarz. Die durchschnittliche Korngröße dieser Fremdminerale beträgt 450 µm, vereinzelt Kristalle sind bis zu 1,6 mm groß. In der übrigen Probe werden stark alterierte Diopsidkristalle (400-1000 µm), Muskovitschuppen (~450 µm), Quarz und xenomorphe Epidot- Klinozoisitkristalle sowie akzessorisch auftretende Zirkone von einer Masse aus feinkörnigem Prehnit umgeben. Teilweise sind noch Reste der sich in Prehnit umwandelnden Vesuvianite erkennbar (Zonarbau, niedere Interferenzfarben). Abbildung 45a zeigt einen xenomorphen Prehnitkristall in einer feinkörnigen Masse aus überwiegend Prehnit und Muskovit, Abbildung 45b einen stark alterierten Vesuvianit in Prehnit.

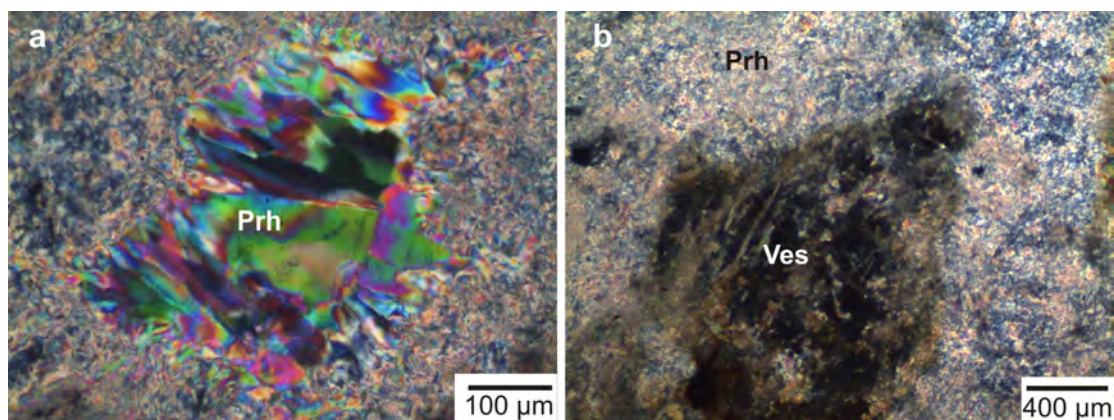


Abb.45: a) Prehnit (gekr.Pol.), b) Vesuvianit in Prehnit (gekr.Pol.); Prh=Prehnit, Ves = Vesuvianit, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

Der Epidot- Klinozoisit besitzt eine grünliche Eigenfarbe und anomale, fleckig verteilte Interferenzfarben. Häufig ebenfalls innerhalb der feinkörnigen Prehnitmasse auftretende Titanitkristalle zeigen eine typische briefkuvertförmige Ausbildung, sowie eine braune Eigenfarbe. Die Größe der Titanite variiert zwischen 0,1 und 1,6 mm, wobei die größeren Kristalle meist in der Nähe des Diopsids auftreten und kleine Zirkonkristalle beinhalten (Abb.46a). Abbildung 46b zeigt ein Ramanspektrum von Titanit mit charakteristischen

Peakpositionen. Neben dem Titanit kommen untergeordnet körnige Apatitkristalle von bis zu 800 μm vor.

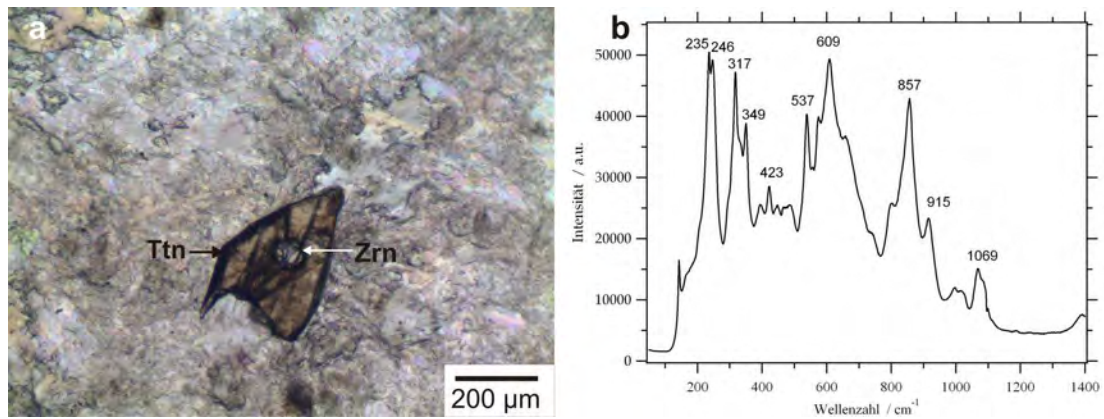


Abb.46: a) Titanit mit Zirkon, b) Ramanspektrum von Titanit mit charakteristischen Peakpositionen; Ttn = Titanit, Zrn = Zirkon.

25) Dünnschliff 215b

Gestein: Diopsid- Grossular- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Grossular (60 vol.%), Diopsid- Hedenbergit (26 vol.%)

2) Nebengemengteile: Prehnit (5 vol.%), Apatit (4 vol.%), Quarz (2 vol.%), Titanit (2 vol.%), Graphit (0,5 vol.%), Zirkon (0,5 vol.%).

Den Hauptbestandteil dieser Probe stellt Grossular mit rund 60 vol% dar. Die Einzelkristalle sind meist hypidiomorph ausgebildet ($> 3 \text{ mm}$) und von zahlreichen, stressbedingten Rissen durchzogen. Als Fremdmineraleinschlüsse treten wiederum Quarz und Diopsid sowie Titanit und Apatit auf (Abb.47a). Die Größe der hypidiomorph- körnig ausgebildeten Diopsidkristalle variiert zwischen 90 μm und 1mm, teilweise treten wiederum Apatitkristalle als feste Phasen auf. Durchschnittlich 60 μm große, idiomorphe Zirkone kommen akzessorisch in Diopsid vor (Abb.47b).

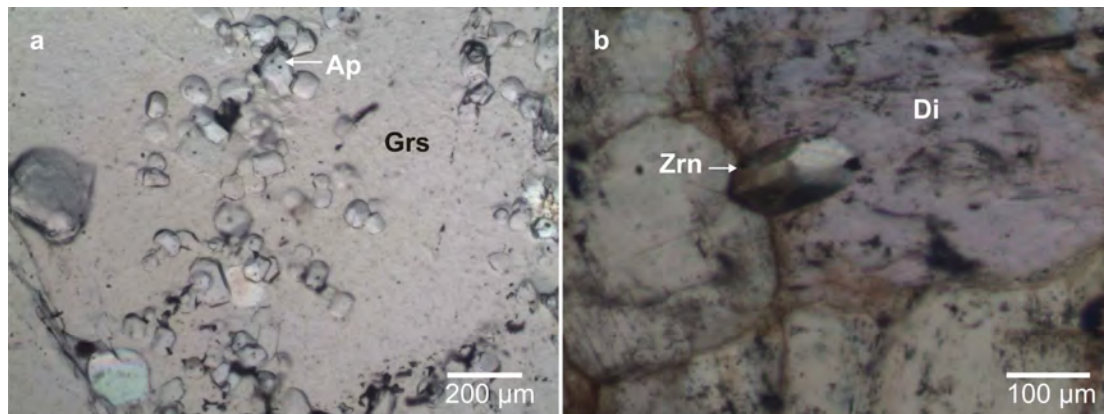


Abb.47: a) Apatit in Grossular, b) Zirkon in Diopsid; Ap = Apatit, Grs = Grossular, Di = Diopsid, Zrn = Zirkon.

Die Apatitkristalle sind stets idiomorph ausgebildet und von durchschnittlich 400 μm Größe. Im Verhältnis zu Apatit tritt der Zirkon wesentlich seltener auf. Zwischen den größeren Diopsidkristallen befindet sich häufig eine feinkörnige Masse aus Prehnit mit leuchtend bunten Interferenzfarben. Vereinzelt treten hypidiomorphe Prehnitkristalle von etwa 800 μm Größe innerhalb des Granats auf. Akzessorisch befinden sich kleine Graphitkörner zwischen den Diopsiden. In Abbildung 48 ist ein Ramanspektrum von Zirkon mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

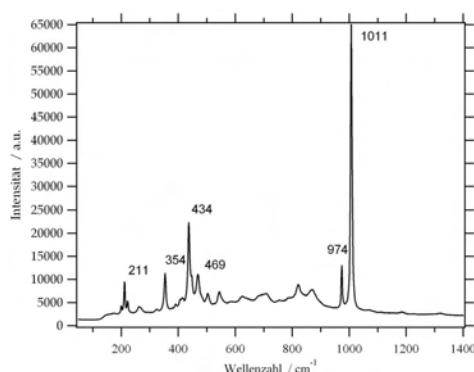


Abb.48: Ramanspektrum von Zirkon mit charakteristischen Peakpositionen.

26) Dünnschliff 215c

Gestein: Aktinolith- Diopsid- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Diopsid- Hedenbergit (45 vol.%), Aktinolith (15 vol.%), Prehnit (10 vol%)

2) Nebengemengteile: Kalifeldspat (8 vol.%), Muskovit (7 vol.%), Chlorit (5 vol.%), Epidot-Klinozoisit (4 vol.%), Apatit (3 vol.%), Titanit (2 vol.%), Ilmenit (1 vol.%).

Das Gefüge der Probe ist durch eine schichtartige Anordnung der Minerale gekennzeichnet. Etwa 45% des Schliffs werden von 3,6-4,5 mm großen, hypidiomorph- xenomorph ausgebildeten Diopsid- Hedenbergitkristallen eingenommen, die teilweise stark zersetzt sind. Häufig tritt zusammen mit dem Diopsid- Hedenbergit Aktinolith in einer Schicht auf. Die Aktinolithkristalle zeigen deutlichen Pleochroismus von grün nach braun, hypidiomorphe Kristallform und besitzen eine Größe von etwa 2,5 mm (Abb.49a). Zwischen den Aktinolith- und Diopsidkristallen befinden sich Schichten mit einer feinkörnigen Masse bestehend aus Muskovit, Kalifeldspat, Prehnit sowie etwas größerem Titanit (~500 μm). Abbildung 49b zeigt xenomorphe Prehnitkristalle mit anomalen Interferenzfarben.

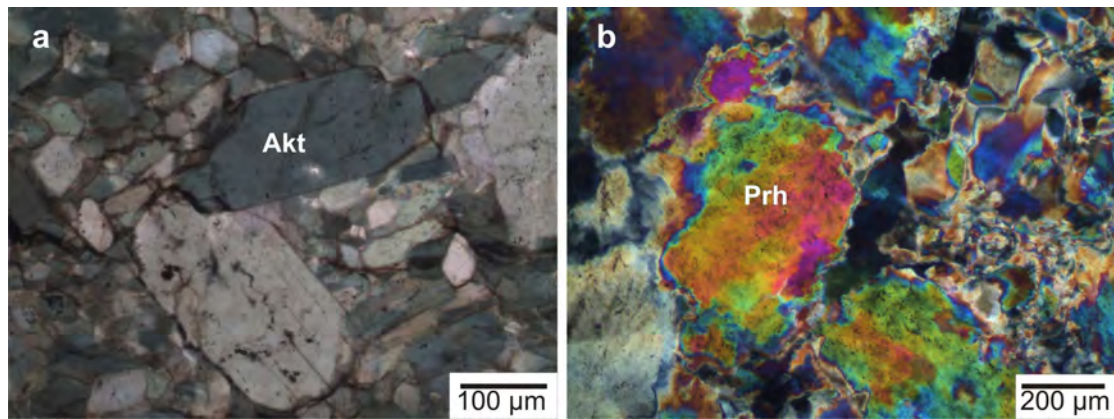


Abb.49: a) Aktinolith, b) Prehnit (gekr.Pol.); Akt = Aktinolith, Prh = Prehnit, gekr.pol. = gekreuzte Polarisatoren.

In Abbildung 50a ist ein Ramanspektrum von Aktinolith im Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} , in Abbildung 50b ein Ramanspektrum der Hydroxylgruppen dargestellt (Peaks mit Positionen bei 3623, 3641, 3658 und 3672 cm^{-1}). Die Peaks zwischen 2900 und 3100 cm^{-1} resultieren aus der Messung von Klebstoff im Schliff.

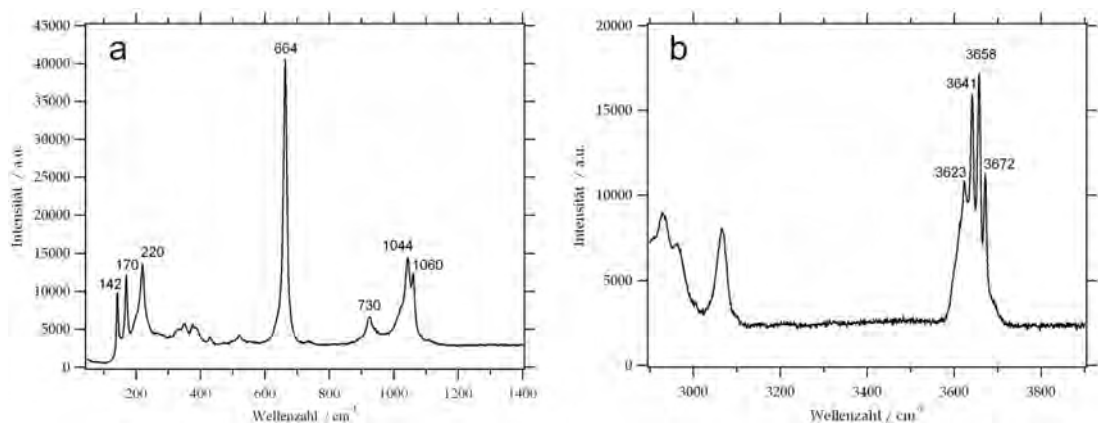


Abb.50: Ramanspektrum von Aktinolith: a) Bereich zwischen 100-1400 cm^{-1} , b) Hydroxylgruppen.

Das Auftreten des Titanits ist nicht nur auf die feinkörnigen Bereiche beschränkt, ebenso kommt er mit Aktinolith vergesellschaftet vor. Der Chlorit ist schuppig bis fasrig ausgebildet, durchschnittlich 130 μm groß und zeigt deutliche Einregelung. Mit dem Chlorit gemeinsam treten auch der Klinozoisit sowie große Apatite und Prehnitkristalle (~1,2 mm) auf. Als opake Phase sind Ilmenitkristalle mit wenigen μm Durchmesser meist in der Nähe der Aktinolithen zu beobachten.

27) Dünnschliff 217

Gestein: Calcit-Quarz-Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (48%), Calcit (45%)

2) Nebengemengteile: Diopsid-Hedenbergit (4%), Apatit (1,5%), Titanit (1%), Hämatit (0,5%),

Der Calcit tritt sowohl vereinzelt zwischen bzw. in den Quarzkristallen als fester Einschluss als auch in Form von großen, miteinander verwachsenen Kristallindividuen auf. Charakteristisch sind eine xenomorphe Kristallform sowie polysynthetische Translationslamellen. Die Größe der Kristalle variiert zwischen 0,09 und 3 mm. Zwischen hypidiomorph- körnigen Quarzen mit geraden Korngrenzen (Größe: 0,5-3 mm) treten untergeordnet Titanit, Diopsid und Hämatit auf. Der Apatit tritt in Form eines einzelnen, stark alterierten, xenomorphen Kornes von mehr als 2,7 mm auf. In Abbildung 51 ist ein Ramanspektrum von Apatit mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

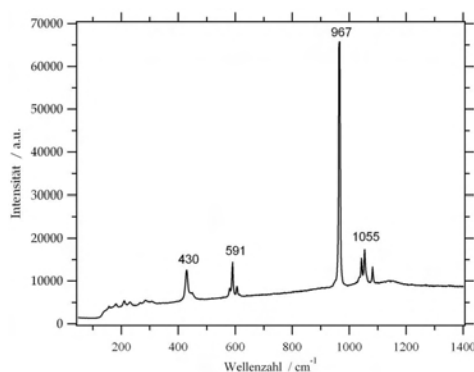


Abb.51: Ramanspektrum von Apatit mit charakteristischen Peakpositionen.

28) Dünnschliff 218

Gestein: Quarz- Diopsid- Prehnit- Grossular- Skarn

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Grossular (40 vol.%), Prehnit (20 vol.%), Diopsid-
Hedenbergit (10 vol.%)

2) Nebengemengteile: Quarz (7 vol.%), Muskovit (6 vol.%),
Epidot- Klinozoisit (5 vol.%), Plagioklas (5%),
Calcit (3 vol.%), Aktinolith
(1 vol.%), Pyrit (1 vol.%), Titanit (1 vol.%),
Hämatit (0,5 vol.%), Turmalin (0,5 vol.%).

Etwa 40 vol% der Probe werden von 0,5–1 cm großen, hypidiomorphen Grossularkristallen eingenommen. Zwischen den einzelnen Kristallen treten Quarz, Muskovit, Plagioklas, Calcit und Prehnit als Spaltenfüllung auf. Außerhalb des Granats kommen Prehnite sowie stark alterierte Epidot-Klinozoisitkristalle, als xenomorphe Kristalle von bis zu 1,2 mm Größe in einer feinkörnigen Masse aus Plagioklas und Muskovit, sowie zwischen großen Quarzkristallen vor (Abb.52a). Stark serizitisierte, hypidiomorphe Plagioklaskristalle von bis zu 1,8 mm Größe treten vereinzelt auf (Abb. 52b).

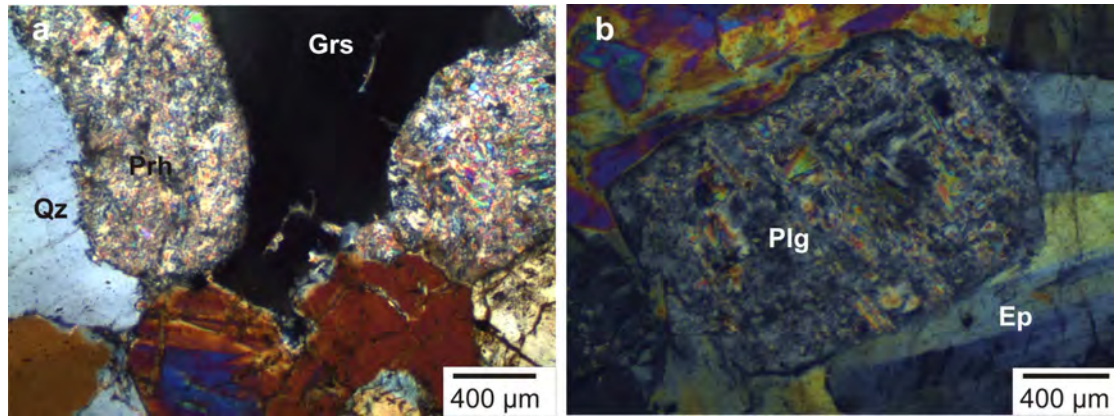


Abb.52: a) Vergesellschaftung von Qz, Grs und Prh (gekr.Pol.), b) Plagioklas in Epidot-Klinzoisit (gekr.Pol.); Ep = Epidot/Klinzoisit, Plg = Plagiklas, Qz = Quarz, Prh = Prehnit, Grs = Grossular, gekr. Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

Der Quarz zeigt eine xenomorphe Kornform, häufig undulöse Auslöschung und eine Korngröße von bis zu 5 mm. Dreiecksförmige Querschnitte von Turmalin treten untergeordnet im Granat nahe dem feinkörnigen Prehnit auf. Stark alterierte, körnige Diopsid-Hedenbergitkristalle von 0,3 bis 1,4 mm Größe kommen in der gesamten Probe vor und sind meist durch das Auftreten von Verzwilligung gekennzeichnet. Untergeordnet treten kleine, xenomorphe Amphibolkristalle mit grüner Eigenfarbe und deutlicher Spaltbarkeit sowie Hämatite, Titanit und Pyrit auf. In Abbildung 53a ist ein Ramanspektrum von Muskovit im Wellenzahlbereich von 100 bis 1400 dargestellt. Abbildung 53b zeigt ein Ramanspektrum der charakteristischen Peakposition der Hydroxylgruppen von Muskovit.

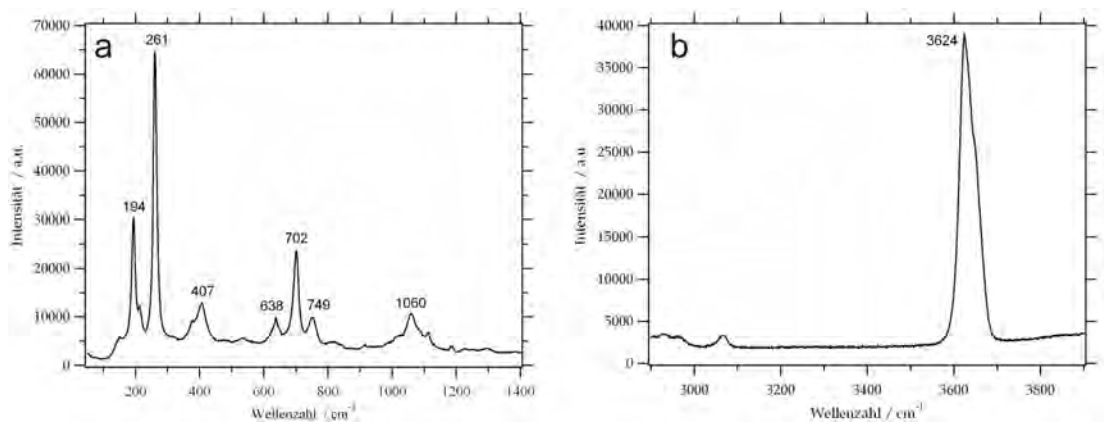


Abb.53: Ramanspektrum von Muskovit a) Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} , b) Hydroxylgruppen.

62) Dünnschliff 219

Gestein: Schiefer

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Quarz (35 vol.%), Plagioklas (18 vol.%), Chlorit (15 vol.%)

2) Nebengemengteile: Biotit (8 vol.%), Almandin (7 vol.%), Sillimanit (6 vol.%), Muskovit (4 vol.%), Ilmenit (4 vol.%), Zirkon (2 vol.%), Andalusit (1 vol.%).

Das Gefüge dieser Probe ist durch einen Wechsel von feinkörnigen, phyllosilikatreichen Bereichen (0,2-1,8 mm) mit gröberen, quarz- und feldspatreichen Schichten gekennzeichnet. Die Phyllosilikate sind meist deutlich eingeregelt. Der Biotit ist meist idiomorph- stängelig ausgebildet, besitzt eine braun- grüne Eigenfarbe und charakteristische pleochroitische Höfe um Zirkonkristalle. Die durchschnittliche Größe beträgt 800 μm . Neben Biotit, Muskovit und Chlorit tritt im feinkörnigen Bereich vor allem hypidiomorpher Plagioklas (300-550 μm) auf, der meist leicht serizitisiert ist. Bei größeren Individuen, die in den Quarz dominierten Bereichen vorherrschen, sind teilweise auch polysynthetische Zwillingslamellen erkennbar.

Der Sillimanit kommt in 2 Ausbildungsformen vor:

- 1) Dickstängelige Aggregate (Abb. 54a)
- 2) Büschelig, strahlige Kristalle (Fibrolith, Abb.54b)

Beide Formen zeigen dieselbe Kristallgröße (350-550 μm) und bunte Interferenzfarben niederer Ordnung. Die stängeligen Sillimanitkristalle wachsen über den stark zersetzten Andalusit.

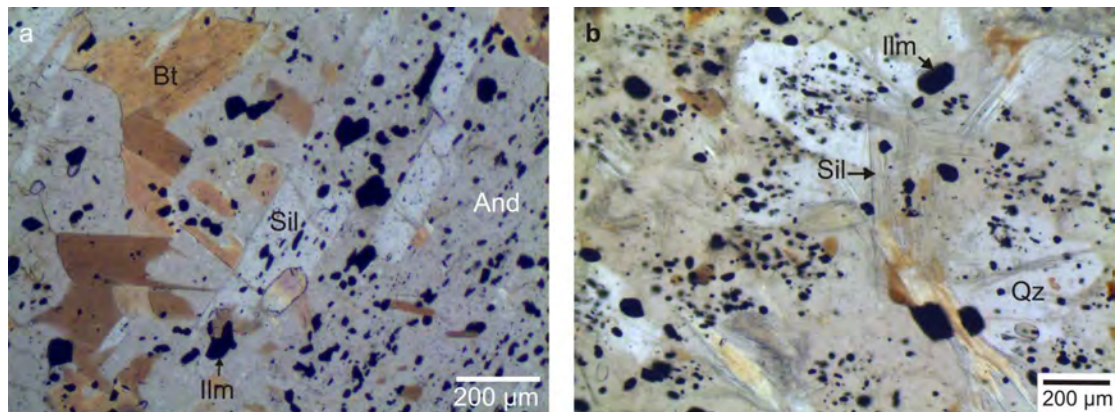


Abb.54: a) Dickstängeliger Sillimanit in Andalusit, b) Sillimanitnadeln in Quarz; Bt = Biotit, And = Andalusit, Sil = Sillimanit, Ilm = Ilmenit, Qz = Quarz.

In Abhängigkeit vom Auftreten in der Probe ist der Almandin idiomorph bis xenomorph ausgebildet, variiert zwischen 1,8 und 3,5 mm Größe und ist von zahlreichen Rissen durchzogen, in welchen ebenfalls wieder Chlorit auskristallisiert ist. In Abbildung 55a ist ein Ramanspektrum von Almandin mit charakteristischen Peakpositionen bei 346, 371, 499, 553, 913 und 1034 cm^{-1} dargestellt. Der Ilmenit ist idiomorph- körnig ausgebildet und tritt gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt auf. Außer im Biotit treten gerundete, farblose Zirkone mit bunten Interferenzfarben und einer Größe zwischen 50 und 500 μm im gesamten feinkörnigen Bereich auf (Abb.55b).

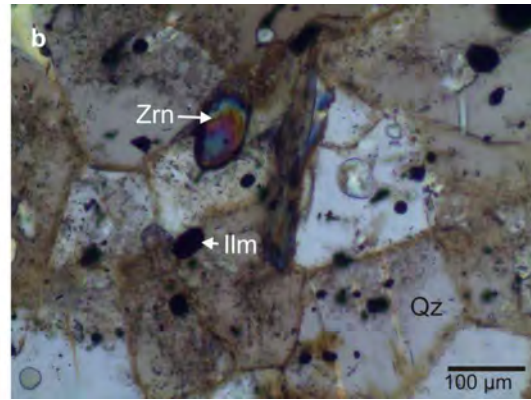
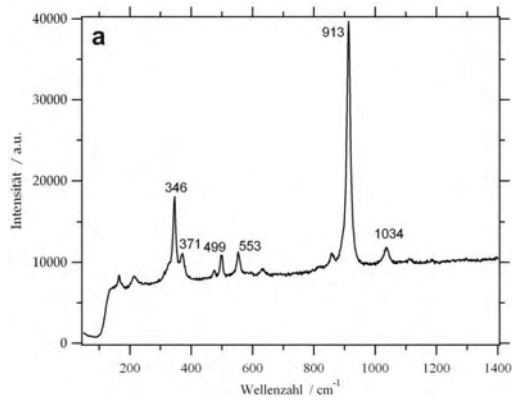


Abb.55: a) Ramanspektrum von Almandin mit charakteristischen Peakpositionen, b) Zirkon in Quarz (gekr.Pol.); Ilm = Ilmenit, Qz = Quarz, Zrn = Zirkon, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

24) Dünnschliff 221

Gestein: Calcitader (1) durch granitisches Nebengestein (2)

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Calcit (95 vol.%)

Nebengemengteile: Chlorit (3 vol%), Plagioklas (1 vol.%), Anatas (1 vol.%)

2) Hauptgemengteile: Plagioklas (40 vol.%), Kalifeldspat (20 vol.%), Quarz (17 vol.%),

Nebengemengteile: Chlorit (9 vol.%), Calcit (5 vol.%), Titanit (2,5 vol.%), Rutil (2 vol.%), Anatas (2 vol.%), Brookit (1,5 vol.%), Zirkon (0,5 vol.%), Muskovit (0,5 vol.%).

Die xenomorphen Calcitkristalle sind zwischen 1,8 und 3 mm groß und durch eine leichte Deformation der polysynthetischen Translationslamellen gekennzeichnet. Der Quarz kommt entweder in Form kleiner, idiomorph- hypidiomorpher Körner (~800 µm) mit Calcit zusammen vor (Abb.56a) oder als größere, xenomorphe Kristalle im Granit (1,5 mm). Stark alterierte und deformierte Feldspäte treten vereinzelt zwischen den Calcitkristallen sowie als Hauptmineral im granitischen Nebengestein auf (Abb.56b). Die Größe variiert zwischen 0,7 und 5mm, teilweise ist einfache Verzwilligung zu beobachten.

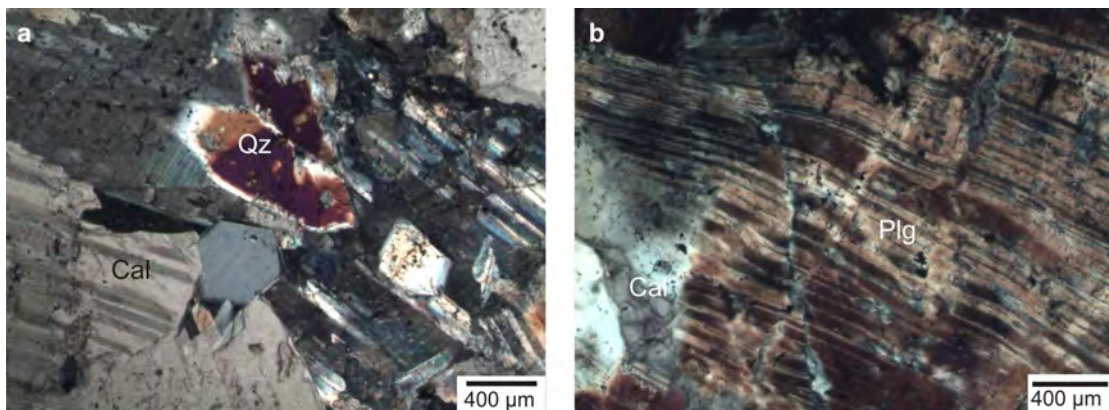


Abb.56: a) Quarz - Calcitverwachsung in Calcitader, b) Deformierter Plagioklaskristall (gekr.Pol.); Qz = Quarz, Plg = Plagioklas, Cal = Calcit, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

Bevorzugt an den Korngrenzen der Feldspäte, teilweise auch zwischen dem Calcit tritt xenomorpher Chlorit mit dunkelgrüner Eigenfarbe und einer durchschnittlichen Größe von 800 μm auf (Abb.57a). Ein Ramanspektrum von Chlorit im Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} ist in Abbildung 57b dargestellt. Abbildung 57c zeigt ein Ramanspektrum der Hydroxylgruppen von Chlorit (2900-3900 cm^{-1}). Eine Besonderheit mancher Chloritkristalle sind pleochroitische Höfe um Zirkonkristalle. Chloritkristalle geringer Größe (wenige μm) treten als feste Einschlüsse im Quarz auf. Außer im Chlorit kommen vereinzelt Zirkonkristalle im gesamten, granitischen Bereich der Probe vor. Mit dem Chlorit zusammen tritt häufig Titanit auf. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Titaniten besitzen diese Kristalle nur vereinzelt eine idiomorphe, körnige bzw. briefkuvertförmige Ausbildung. Opake Körner aus Rutil, Anatas und Brookit treten bevorzugt in der Nähe von Chloritkristallen auf, während Anataskristalle vereinzelt im Calcit vorkommen. Die Abbildungen 57d zeigt ein Auflichtbild der 3 Mineralphasen (Rutil, Anatas, Brookit). Die in der Probe vorgefundenen Titanminerale bildeten sich möglicherweise als Umwandlungsprodukt von Ilmenit (Leukoxen).

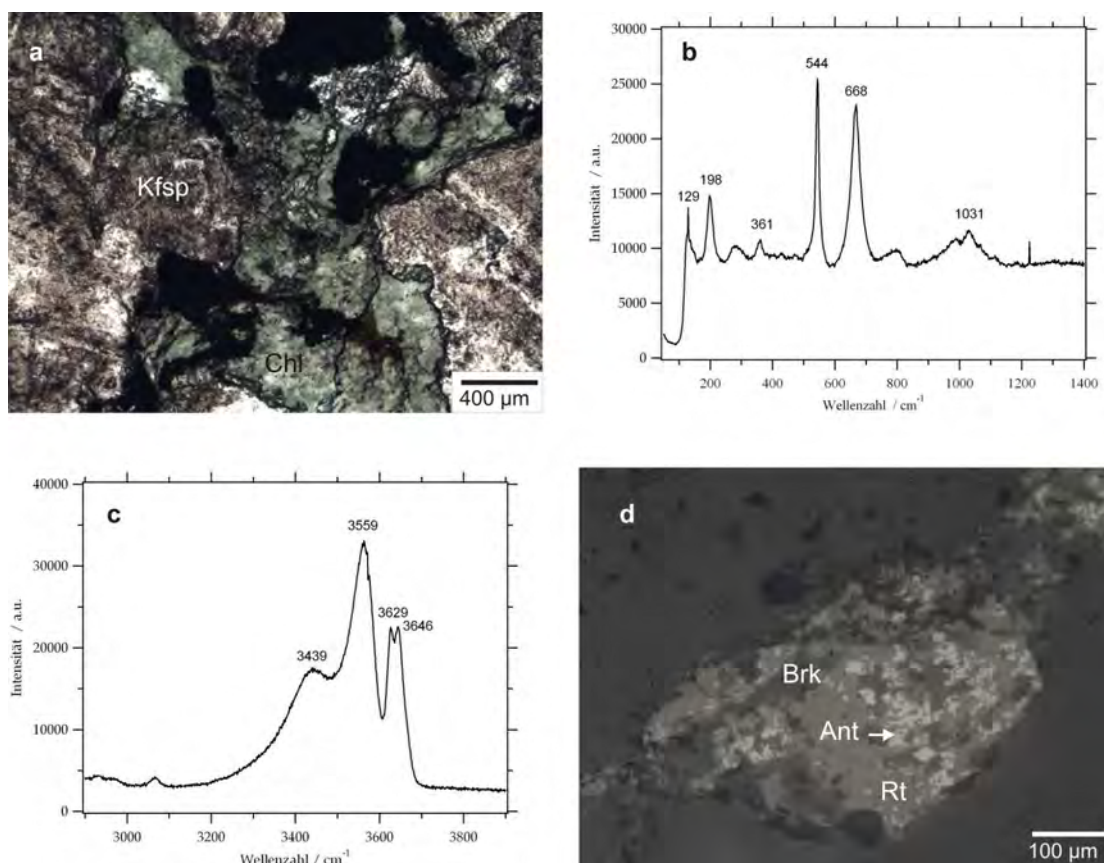


Abb.57: a) Chlorit mit opaken Titanphasen in Kalifeldspat, b) Ramanspektrum von Chlorit im Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} , c) Ramanspektrum der Hydroxylgruppen von Chlorit (2900-3900 cm^{-1}), d) Opakes Korn aus Brookit, Anatas und Rutil (Auflicht); Kfsp = Kalifeldspat, Chl = Chlorit, Brk = Brookit, Ant = Anatas, Rt = Rutil.

Zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse in Calcit stellen die Grundlage für weitere mögliche, im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführte Untersuchungen dar (Abb.58).

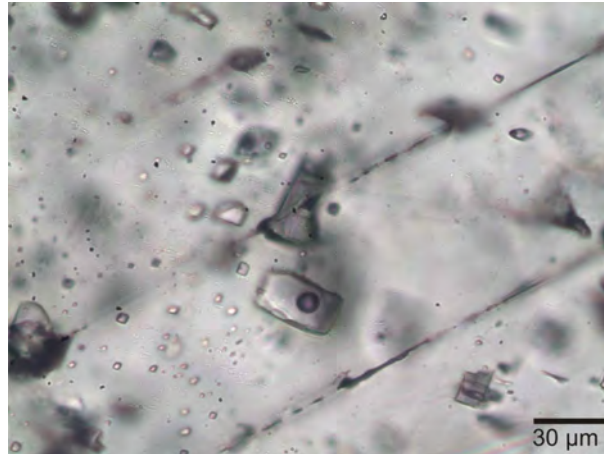


Abb.58: Flüssigkeitseinschlüsse in Calcit.

31) Dünnschliff 226

Gestein: Granitischer Gang

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Kalifeldspat (45 vol.%), Plagioklas (30 vol.%), Quarz (15 vol.%)

2) Nebengemengteile: Muskovit (4 vol.%), Biotit (3 vol.%), Anatas (1 vol%), Rutil (1,5 vol%), Brookit (0,5 vol%).

Die Plagioklaskristalle stellen einerseits das Wirtsmineral dar, welches von spindelförmigem Kalifeldspat orientiert durchsetzt wird (antiperthitische Entmischung), andererseits treten größere Plagioklaskristalle vereinzelt zwischen den Kalifeldspäten auf. Der in Abbildung 59a dargestellte Plagioklaskristall zeigt deutliche Entmischungserscheinungen und eine schriftartige Verwachsung mit Quarz. Sowohl bei den Plagioklasen als auch bei den Kalifeldspäten variiert die Korngröße zwischen 0,5 und 3,5 mm, die Kornform ist stets unregelmäßig. Einige Plagioklaskristalle sind durch das Auftreten von polysynthetischen Zwillingslamellen sowie Serizitisierung gekennzeichnet. Neben den Feldspäten ist Quarz ein weiteres, häufig vorzufindendes Mineral in diesem Gestein. Die Quarzkristalle sind xenomorph ausgebildet, 0,5-1,5 mm groß und stets mit Feldspäten verwachsen. Als Nebengemengteile treten Muskovit und Biotit auf. Charakteristisch für beide Minerale sind blättrig- tafelige, idiomorphe Kristalle (400-600 µm) und eine deutliche Spaltbarkeit in eine Richtung. Die in den Abbildungen 59b.c dargestellten Muskovitkristalle besitzen eine idiomorphe Kristallform, bunte Interferenzfarben höherer Ordnung und eine durchschnittliche Größe von 300 µm. Der Biotit besitzt eine braune Eigenfarbe und zeigt schwachen Pleochroismus von grün nach braun sowie anomale Interferenzfarben (Abb. 59d). In einem Bereich der Probe wird ein stark alteriertes Rutilkorn von Biotitkristalle umgeben.

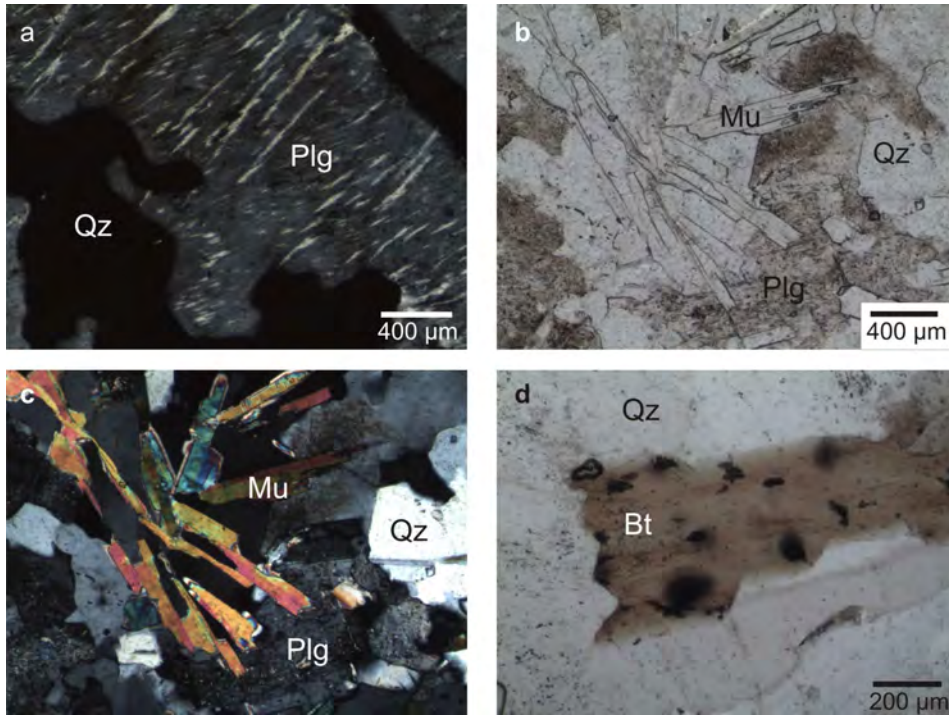


Abb.59: a) Entmischungslamellen in Plagioklas, schriftartige Verwachsung mit Quarz (gekr.Pol), b) Musovit, Quarz, Plagioklas, c) Muskovit, Quarz, Plagiokals (gekr.Pol.), d) Biotit in Quarz; Qz = Quarz, Plg = Plagioklas, Mu = Muskovit, Bt = Biotit, gekr.Pol.= gekreuzte Polarisatoren.

Eine Besonderheit des Biotits sind zahlreiche, feste Einschlüsse aus Anatas und untergeordnet Brookit (Abb.60a,b).

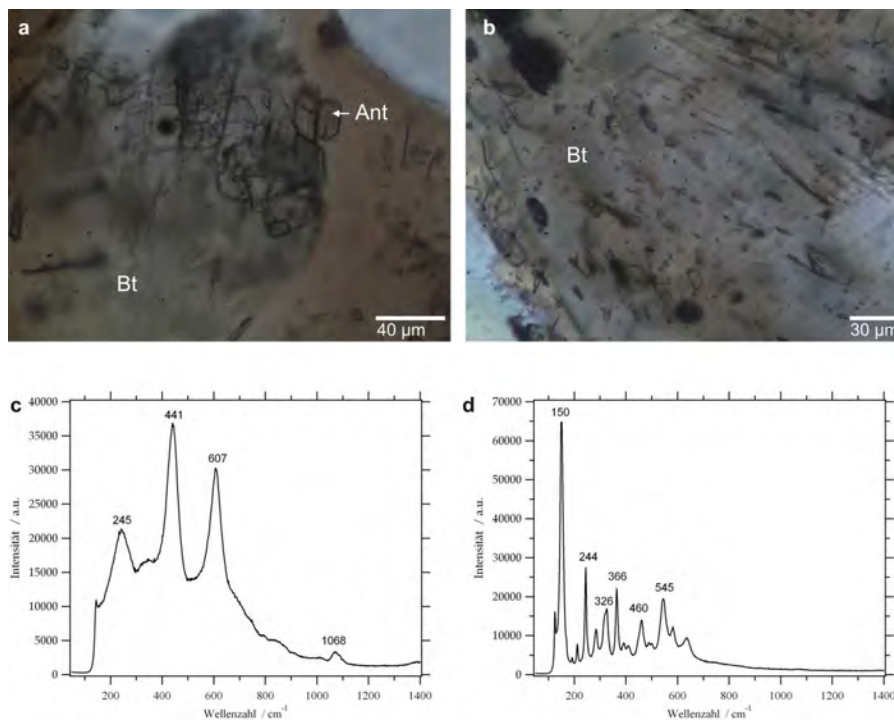


Abb. 60: a) Anataskristalle in Biotit, b) Einschlüsse in Biotit, c) Ramanspektrum von Rutil, d) Ramanspektrum von Brookit; Ant = Anatas, Bt = Biotit.

In den Abbildungen 60c,d sind Ramanspektren von Rutil und Brookit im Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} mit charakteristischen Peakpositionen dargestellt.

32) Dünnschliff 227

Gestein: Granit (1) mit sekundärer Calcitader (2)

Mineralbestand: 1) Hauptgemengteile: Kalifeldspat (55 vol.%), Quarz (23 vol.%),
Muskovit (10 vol.%),

Nebengemengteile: Calcit (8 vol.%), Turmalin (3,5 vol.%), Hämatit
(0,5 vol%).

2) Hauptgemengteil: Calcit

Große, xenomorphe Quarzkristalle (3-5 mm) sowie Kalifeldspäte mit ähnlicher Größe und Ausbildung zeigen die für das granophyrische Gefüge typische graphische Verwachsung. Idiomorphe Muskovitblättchen mit bunten Interferenzfarben höherer Ordnung treten untergeordnet zwischen dem Quarz und Feldspat auf. Typisch für diesen Schliff ist die einheitliche Korngröße von Quarz, Feldspat und Muskovit. Die Calcite kommen entweder als hypidiomorph- xenomorphe Kristalle innerhalb der Quarz-Feldspatmasse vor oder sie treten zwischen den Bruchstücken der Turmalinkristalle auf (Abb.61a,b). Die kurzsäuligen, hypidiomorphen Turmalinkristalle sind durch eine durchschnittliche Größe von 1 mm, eine grüne Eigenfarbe sowie das Fehlen von Spaltbarkeit gekennzeichnet.

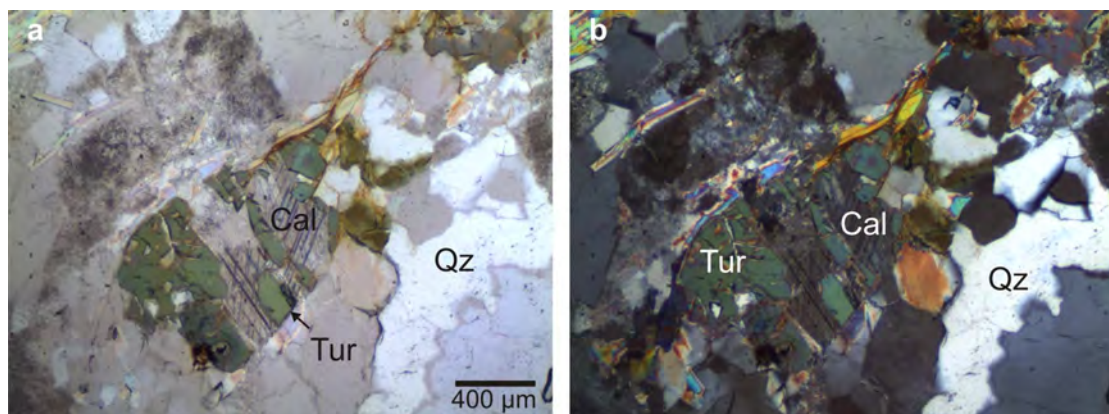


Abb.61: a) Turmalinbruchstücke in Quarz, b) Turmalinbruchsücke in Quarz (gekr.Pol.); Cal = Calcit, Qz = Quarz, Tur = Turmalin, gekr.Pol. = gekreuzte Polarisatoren.

In Abbildung 62a ist ein Ramanspektrum von Turmalin im Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} dargestellt. Abbildung 62b zeigt die charakteristischen Peakpositionen der Hydroxylgruppen von Turmalin. Die zwischen 2900 und 3100 cm^{-1} liegenden Peaks entsprechen dem Klebstoff im Dünnschliff.

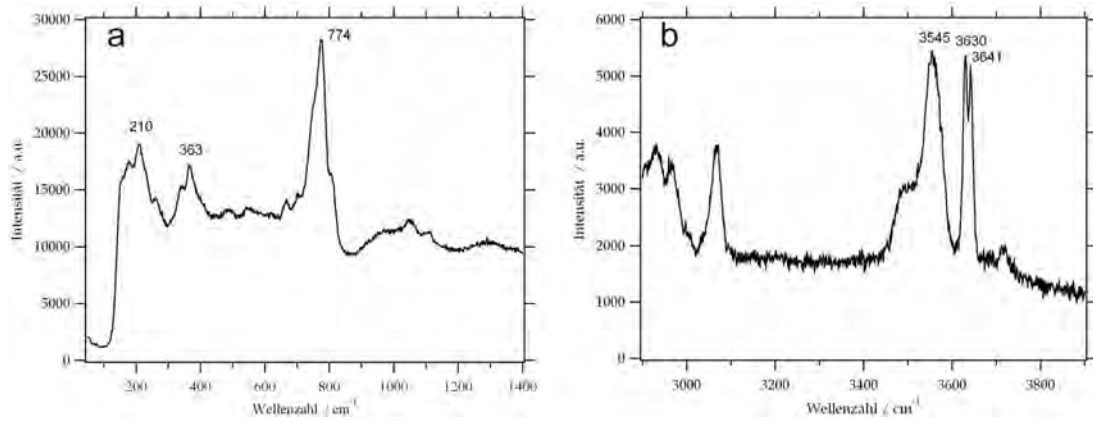


Abb.62: Ramanspektren von Tumulite: a) Bereich zwischen 100 und 1400 cm^{-1} , b) Hydroxylgruppen (2900-3900 cm^{-1}).

Im Quarz treten eine Vielzahl an Flüssigkeitseinschlüssen in unterschiedlicher Anordnung und Zusammensetzung auf (Abb.63a,b,c). Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte jedoch keine genauere Untersuchung.

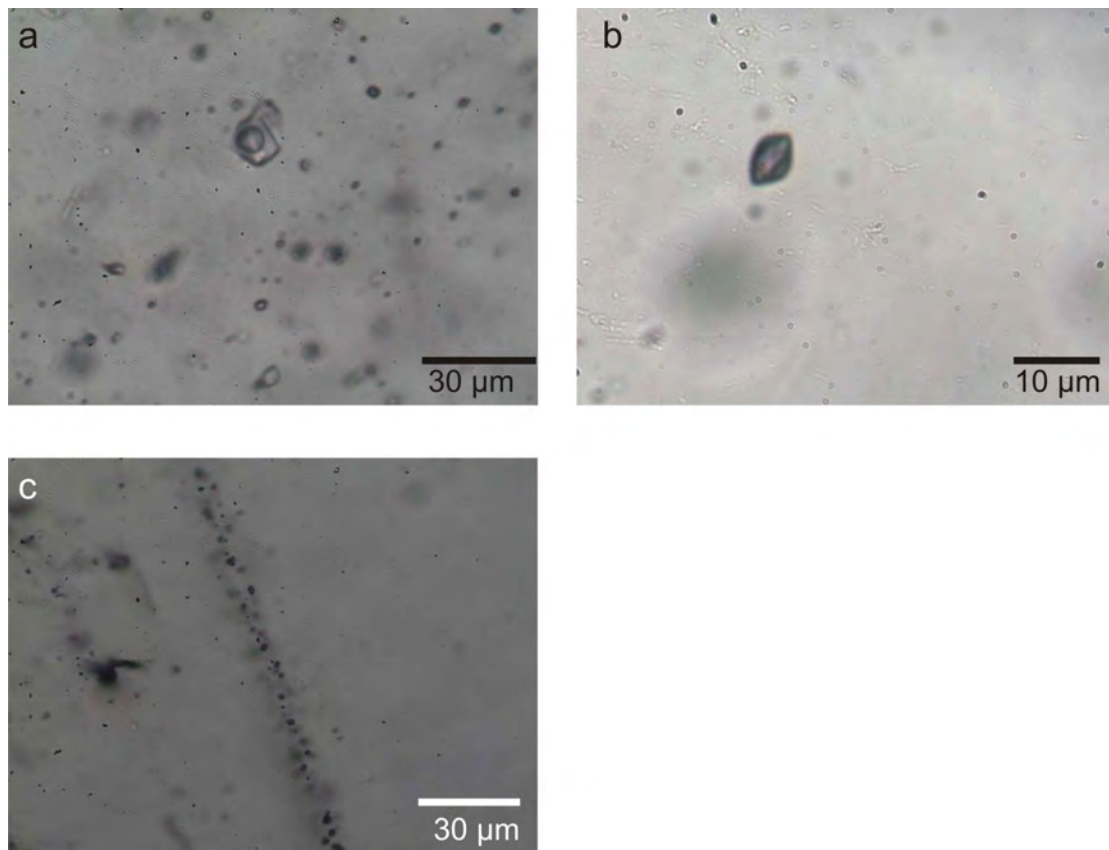


Abb. 63: Flüssigkeitseinschlüsse: a) 2-phasiger Inhalt, b) 1-phasiger Inhalt, c) In Spuren angeordnete Einschlüsse geringer Größe.

Elektronenstrahlmikrosonde

Ziel der Untersuchung ist die Klassifikation der in den ausgewählten Proben auftretenden Pyroxene und des Granats sowie die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Vesuvianit und Titanit.

In den folgenden Proben wurden Elektronenstrahlmikrosondenanalysen durchgeführt: B01, 209.1 und 215a1.

1) Granat

Die analysierten Granatkristalle (chemische Zusammensetzung siehe Anhang 2, Tab.1) enthalten zwischen 32,4 und 35,3 Massenprozent Kalzium und zwischen 18 und 20,1 Massenprozent Aluminium wobei auch der Eisengehalt der untersuchten Kristalle relativ hoch ist (4,1-5,3 Massenprozent). Der Mangangehalt in den Proben variiert zwischen 0,3 und 1,9 Massenprozent, Chrom ist in geringen Konzentrationen in etwa der Hälfte der untersuchten Kristalle vorhanden ($\pm 0,04$ Massenprozent). Auf Grund der hohen Gehalte an Kalzium und Aluminium handelt es sich bei den untersuchten Proben um durchwegs homogene, Grossular-reiche Granate mit Andradit-, Almandin- und Spessartin- hältigen Komponenten (Abb.1). Die Berechnung der Ionen in Tabelle 1 erfolgte auf der Basis von 12 Sauerstoffatomen. Die Grundlage für das in Abbildung 1 dargestellte Dreiecksdiagramm bildet die Endgliederberechnung in Tabelle 1 (Vernachlässigung von Pyrop).

<i>Anzahl der Ionen auf der Basis von 12 Sauerstoffatomen</i>											
Probennummer	B01	B01	B01	B01	215a1	209.1	209.1	209.1	209.1	209.1	209.1
Element											
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Si	3,02	2,99	3,01	3,00	3,03	3,03	3,02	3,02	3,01	3,02	3,01
Ca	2,80	2,86	2,93	2,83	2,78	2,74	2,77	2,74	2,72	2,69	2,69
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,04	0,06	0,02	0,06	0,03	0,09	0,08	0,10	0,12	0,11	0,11
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Al	1,79	1,82	1,64	1,82	1,79	1,83	1,83	1,81	1,80	1,83	1,82
Ti	0,01	0,00	0,04	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ²⁺	0,19	0,08	0,09	0,13	0,23	0,20	0,18	0,18	0,16	0,21	0,22
Fe ³⁺	0,16	0,19	0,25	0,16	0,12	0,07	0,09	0,13	0,17	0,11	0,13
Endglieder [mol%]											
Almandin	6,2	2,8	3	4,2	7,4	6,7	5,9	6,1	5,4	7	7,2
Spessartin	1,4	1,9	0,7	1,9	1	2,9	2,7	3,4	4	3,8	3,7
Grossular	84,4	85,6	82,9	85,8	85	86,4	86,4	83,7	81,8	83,3	82,3
Pyrop	0	0	0	0	0,3	0,2	0,2	0	0	0,1	0,1
Andradit	8	9,5	13,4	8	6,3	3,8	4,7	6,8	8,8	5,8	6,4
Uvarovit	0	0,2	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0	0,3

Tab. 1: Anzahl der Ionen auf der Basis von 12 Sauerstoffatomen, Endgliederberechnung (Granat).

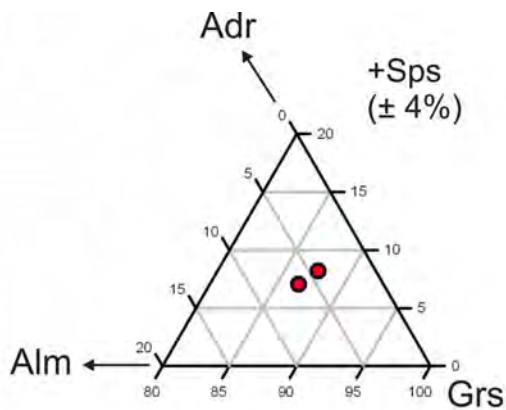


Abbildung 1 zeigt ein Dreiecksdiagramm von Almandin-Andradit-Grossular, in dem die Zusammensetzungen der untersuchten Granatproben dargestellt sind. Auf Grund der Homogenität der Messdaten plotten alle Ergebnisse in der Nähe des Grossular-Endgliedes (2 rote Punkte).

Abb.1: Dreiecksdiagramm von Granat;
 Adr = Andradit, Alm = Almandin, Grs = Grossular.

2) Pyroxen

Die untersuchten Pyroxene (chemische Zusammensetzung siehe Anhang 2, Tab.2) enthalten zwischen 22,5 und 23,9 Massenprozent Kalzium, der Eisengehalt variiert zwischen 15,0 und 18,3 Massenprozent. Ebenfalls in größeren Mengen tritt Magnesium mit Gehalten zwischen 5,9 und 7,9 Massenprozent auf. Der Mangangehalt der Proben liegt zwischen 0,3 und 0,7 Massenprozent, der Aluminiumgehalt variiert zwischen 0,2 und 0,4 Massenprozent. Die hohen Kalzium-, Eisen- und Magnesiumgehalte weisen auf Pyroxene der Diopsid-Hedenbergit- Mischungsreihe hin. Tabelle 2 zeigt die Anzahl der Ionen auf der Basis von 6 Sauerstoffatomen.

Probe	B01	B01	B01	B01	B01	B01	B01	B01	B01	B01	215a1	215a1	215a1	209.1
Element														
Na	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Si	2,00	2,02	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	1,99	2,00	2,01	2,01
Ca	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	1,01	1,00	1,00	0,98	1,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05
Mg	0,37	0,37	0,35	0,37	0,39	0,37	0,41	0,38	0,40	0,36	0,45	0,43	0,46	0,43
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Al	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ²⁺	0,60	0,56	0,59	0,59	0,56	0,58	0,55	0,56	0,55	0,57	0,52	0,51	0,49	0,49
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00

Tab. 2: Anzahl der Ionen auf der Basis von 6 Sauerstoffatomen (Diopsid-Hedenbergit).

In Abbildung 2 ist die Lage der untersuchten Proben im Dreiecksdiagramm Enstatit-Ferrosilit-Wollastonit dargestellt. Alle gemessenen Proben liegen im Bereich der Diopsid-Hedenbergit Mischungsreihe (rote Punkte).

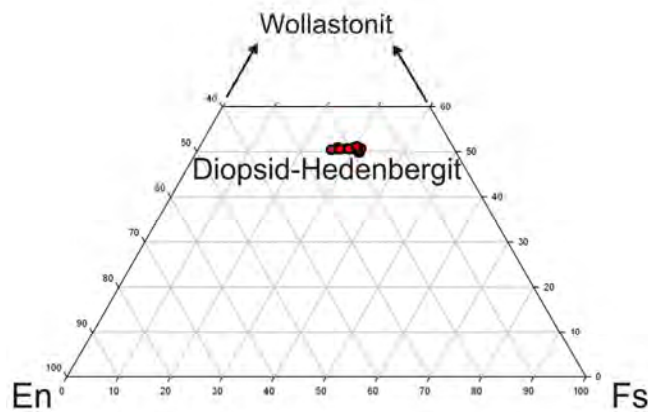


Abb. 2: Dreiecksdiagramm Wo-En-Fs; En=Enstatit, Fs=Ferrosilit, Wo=Wollastonit.

3) Vesuvianit

Die Analyse von Vesuvianitkristallen (chemische Zusammensetzung siehe Anhang 2, Tab.3) ergab einen Kalziumgehalt zwischen 34,3 und 34,9 Massenprozent und einen Eisengehalt zwischen 3,8 und 4,3 Massenprozent. Zusätzlich enthalten alle gemessenen Kristalle zwischen 1,4 und 1,7 Massenprozent Titan, durchschnittlich 0,1 Massenprozent Mangan und geringe Mengen an Natrium ($\pm 0,04$ Massenprozent). Die Abweichung der Gesamtprozent resultiert aus dem Vorhandensein von Wasser sowie weiteren, bei der Standardisierung nicht berücksichtigten Elementen. In Tabelle 3 ist die Anzahl der Ionen auf der Basis von 78 Sauerstoffatomen berechnet, dargestellt.

<i>Probe</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>
Element			
Na	0,05	0,05	0,03
Si	19,39	19,34	19,45
Ca	19,81	19,82	19,57
K	0,01	0,02	0,0
Mn	0,08	0,07	0,03
Mg	0,73	0,77	0,56
Cr	0	0,04	0
Al	10,34	10,23	10,62
Ti	0,55	0,66	0,65
Fe	1,94	1,90	1,70

Tab. 3: Anzahl der Ionen auf der Basis von 78 Sauerstoffatomen

4) Titanit

Die untersuchten Titanite enthalten neben den Hauptelementen Titan (29,9-35,4 Massenprozent) und Kalzium (28-28,6 Massenprozent) stets einen beträchtlichen Anteil an Aluminium (1,9-6 Massenprozent). Der Eisengehalt variiert zwischen 0,2 und 0,7 Massenprozent. Natrium, Kalium, Mangan und Chrom sind in geringen Konzentrationen vorhanden ($< 0,1$ Massenprozent, chemische Zusammensetzung siehe Anhang 2, Tab.3).

Weiters häufig in Titaniten auftretende SEE-Elemente wurden bei der Standardisierung nicht berücksichtigt, was neben dem Vorhandensein von Hydroxylgruppen eine mögliche Ursache für das Nichterreichen der 100 Gesamtprozent sein könnte. Tabelle 4 zeigt die Anzahl der Ionen auf der Basis von 4 Siliziumatomen.

<i>Probe</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>215a1</i>	<i>215a1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>
Element								
Na	0,01	0	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Si	4	4	4	4	4	4	4	4
Ca	3,95	3,93	4,01	3,90	3,96	3,95	3,96	3,95
K	0,00	0,00	0,00	0	0,01	0,0	0,00	0,00
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01
Mg	0,0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0,01	0	0,01	0,02	0,00	0	0	0,01
Al	0,30	0,36	0,35	0,42	0,31	0,81	0,76	0,91
Ti	3,48	3,38	3,43	3,29	3,48	2,98	3,01	2,91
Fe ²⁺	0,02	0,03	0,03	0,07	0,07	0,03	0,05	0,03
O	19,41	19,26	19,46	19,21	19,46	19,16	19,18	19,16

Tab. 4: Anzahl der Ionen auf der Basis von 4 Siliziumatomen

Flüssigkeitseinschlüsse

1) Petrographie

1.1) Probe: B09

Grossular

Auf Grund der großen Menge an Flüssigkeitseinschlüssen erscheinen viele Grossularkristalle unter dem Mikroskop trüb.

A) Den überwiegenden Anteil an Flüssigkeitseinschlüssen bilden intragranulare, in Clustern angeordnete primäre Einschlüsse. Untergeordnet kommen primäre Einschlüsse auch an den Kornrändern in Spuren angeordnet vor. Da sie sich jedoch weder durch den Inhalt noch durch ihre Ausbildung von den in Clustern auftretenden unterscheiden, werden sie nicht gesondert behandelt. Die Einschlüsse sind entweder äquidimensional- rundlich oder eckig- länglich ausgebildet und besitzen eine geringe Größe (10-45 μm) oder sie treten in Form von bis zu 90 μm großen, unregelmäßig-länglichen, teilweise auch länglich- rundlich geformten Einschlussindividuen bevorzugt in der Nähe von Korngrenzen auf (Abb.1a,b,c). Ein geringer Prozentsatz der äquidimensional geformten Einschlüsse besitzt an einem Ende einen wurmförmlichen, durchschnittlich 10 μm langen Fortsatz (Abb.1b).

In Abhängigkeit von den bei Raumtemperatur auftretenden Phasen kann dieser Einschlusstyp in 3 Untergruppen aufgeteilt werden.

A1) 3-phasige Einschlüsse: Diese Einschlussgruppe ist überwiegend unregelmäßig-länglich ausgebildet und beinhaltet neben einer flüssigen und gasförmigen Phase auch solide Phasen.

A2) 2-phasige Einschlüsse: Diese Gruppe kann nach dem Aggregatzustand der auftretenden Phasen weiter unterteilt werden:

A2.1) 2-phasige Einschlüsse mit flüssiger und gasförmiger Phase

A2.2) 2-phasige Einschlüsse mit fester und flüssiger Phase

A3) 1-phasige Einschlüsse: Einschlüsse dieser Gruppe beinhalten ausschließlich eine fluide Phase (Abb.1d).

Bei der flüssigen Phase handelt es sich um salzhaltige, wässrige Lösungen (Details siehe Kapitel Ramanspektroskopie). Die gasförmige Phase nimmt durchschnittlich $12 \pm 2 \text{ vol}\%$ ein und besteht aus einer Mischung von Methan und Stickstoff. Bei einigen Einschlüssen konnte mittels Ramanspektroskopie kein Gas nachgewiesen werden, wofür es die im Anschluss angeführten, möglichen Ursachen gibt. Da nur Wasserdampf in der Blase dieser Einschlüsse vorhanden ist, konnte kein Gas gemessen werden oder der Gasanteil liegt unter der Nachweisgrenze. Als dritte Möglichkeit könnte sich die Blase während der Messung innerhalb der fluiden Phase aus dem Fokus des Laserstrahls wegbewegt haben. Die häufigste, solide Phase in den Einschlüssen stellt Calcit dar, untergeordnet tritt Quarz auf.

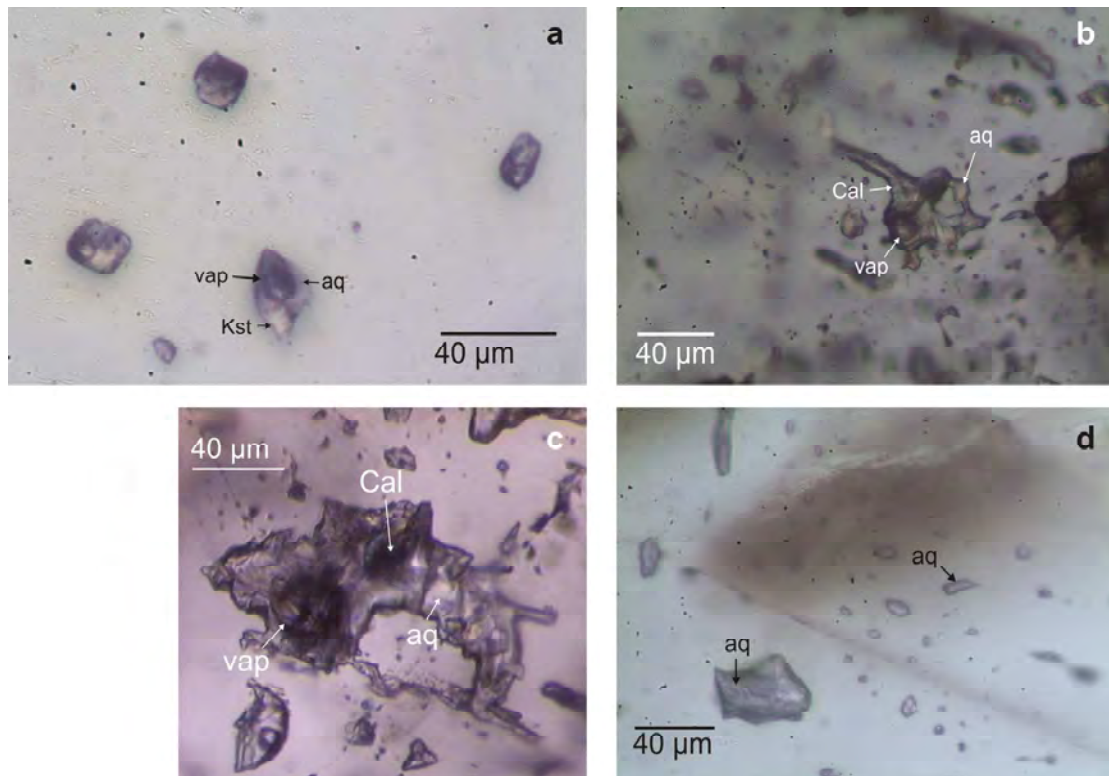


Abb.30: Einschlüsse in Grossular a) Mehrphasige, intragranular auftretende Flüssigkeitseinschlüsse mit äquidimensionaler, eckig-länglicher Form, b) 3-phasiger, äquidimensionaler Einschluss mit wurmartigem Fortsatz, c) 3-phasiger irregulärer Einschluss, d) 1-phasige, intragranulare Einschlüsse; vap = $\text{CH}_4 + \text{N}_2$, aq = salzhaltige, wässrige Lösung, Kst = Kristall, Cal = Calcit.

B) Sekundäre, in Spuren angeordnete Flüssigkeitseinschlüsse treten entlang von Spaltrissen innerhalb der Kristalle auf. Sie sind regelmäßig, eckig-länglich ausgebildet, konnten jedoch wegen der geringen Größe (meist $< 1 \mu\text{m}$) nicht genauer untersucht werden (Abb.2).

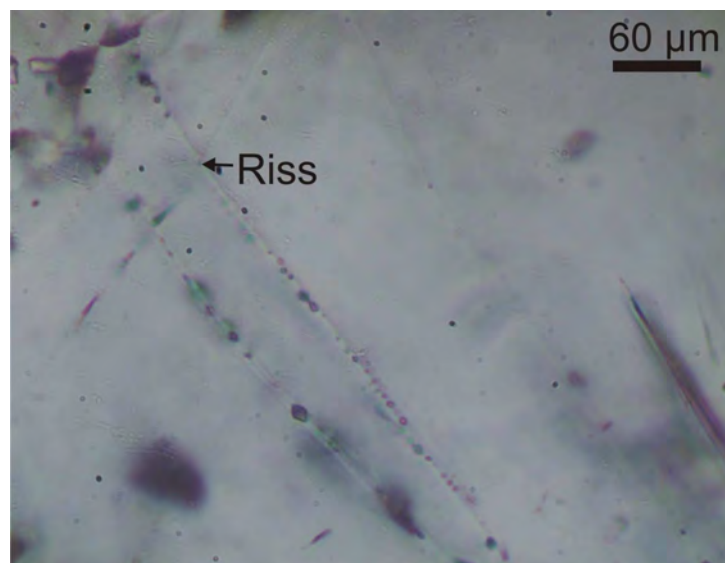


Abb.31: Sekundäre, in Spuren entlang von Spaltrissen angeordnete Einschlüsse in Grossular mit sehr geringer Größe ($< 1 \mu\text{m}$).

1.2) Probe: 215a

Quarz

Die Flüssigkeitseinschlüsse in den Quarzkristallen sind stets primären Ursprungs. In der untersuchten Probe können Bereiche mit einer großen Menge an dicht beieinander liegenden Einschlüssen von solchen mit wenigen bis keinen Einschlüssen unterschieden werden. Nach den in den Einschlüssen auftretenden Phasen können 2 Gruppen eingeteilt werden:

- A) 3-phasige Einschlüsse: Neben einer flüssigen und gasförmigen Phase treten Salzkristalle als feste Phase auf (Abb.3a).
- B) 2-phasige Einschlüsse: Der Inhalt der Einschlüsse besteht aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase (Abb.3b).

Die Form der Flüssigkeitseinschlüsse ist überwiegend eckig- länglich, teilweise auch rundlich bis unregelmäßig, die durchschnittliche Größe variiert zwischen 10 und 40 μm . Bei der flüssigen Phase handelt es sich um eine hochsalinare, wässrige Lösung, die gasförmige Phase ist Wasserdampf. Bei beiden Gruppen liegt der Volumenanteil der gasförmigen Phase bei $8 \pm 2\%$.

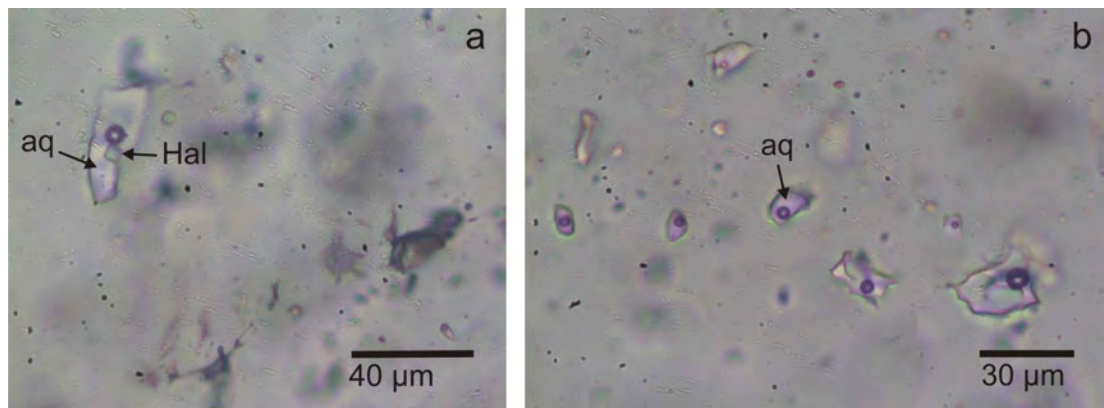


Abb.32: Einschlüsse in Quarz a) Primäre, 3-phasige Einschlüsse mit fester Phase (Halitkristall) ,b) Primärer 2-phasiger Einschluss ohne feste Phase; aq = hochsalinare, wässrige Lösung, Hal = Salzkristall (Halit).

Vesuvianit

In der Probe treten ausschließlich primäre Flüssigkeitseinschlüsse auf, die aber auf Grund von Inhalt, Form und Anordnung weiter unterteilt werden können. Zur ersten Gruppe gehören intragranular auftretende, primäre Einschlüsse mit bis zu 40 μm Größe, welche neben flüssigen und gasförmigen Phasen vereinzelt auch feste Phasen beinhalten (Abb.4a). Mengenmäßig stark untergeordnet kommen Einschlüsse mit flüssiger und fester Phase vor (opake Minerale, Calcit). Die Bestimmung der opaken Phase konnte weder mittels optischer Mikroskopie (geringe Größe) noch mit Ramanspektroskopie durchgeführt werden (auf Grund von starker Reaktion mit dem Laserstrahl). Die Form der Einschlüsse ist überwiegend eckig-länglich, seltener unregelmäßig- länglich. Vereinzelt treten äquidimensionale Einschlüsse mit wurmartigem Fortsatz auf. Die zweite Gruppe umfasst in Spuren angeordnete, primäre Flüssigkeitseinschlüsse mit einer geringeren Größe (5-20 μm) und eckig-länglicher Ausbildung (Abb.4b). Die Phasenvergesellschaftung entspricht der in der ersten Gruppe erwähnten. Bei der liquiden Phase handelt es sich stets um eine hochsalinare, wässrige

Lösung, als feste Phase kommt Calcit vor. Als gasförmige Phase beinhalten die Einschlüsse meist eine Mischung aus Methan und Stickstoff, die aus bereits in Abschnitt 1.1 erwähnten Ursachen wiederum nicht in jedem Einschluss mittels Ramanspektroskopie nachweisbar ist. Der Volumenanteil der gasförmigen Phase variiert zwischen 7 und 11%.

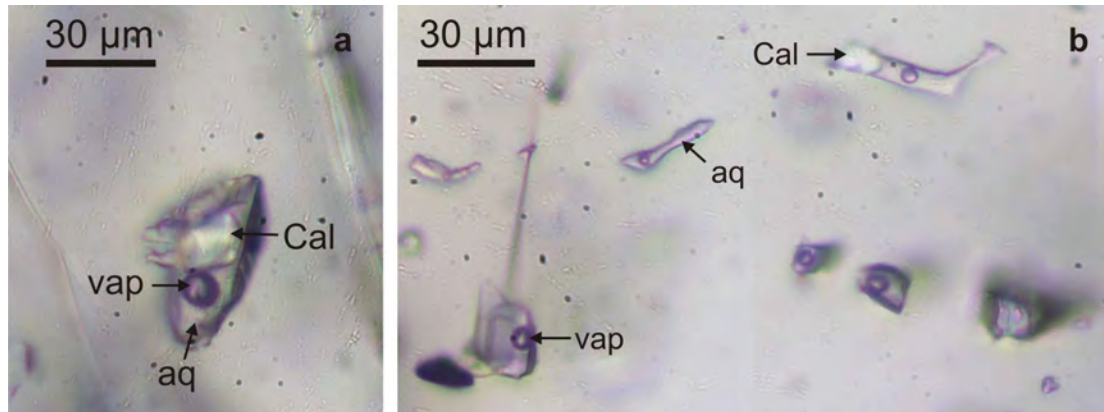


Abb.33: Einschlüsse in Vesuvianit a) Primärer, 3-phasiger Einschluss, b) Spurenförmig angeordnete primäre Einschlüsse (2 und 3-phasig); aq = hochsalinare, wässrige Lösung; vap = CH_4+N_2 , Cal = Calcit.

1.3) Probe: 217

Calcit

Die Menge an Flüssigkeitseinschlüssen im Calcit tritt im Vergleich zu Quarz oder Grossular stark zurück. Primäre Einschlüsse kommen sowohl clusterförmig intragranular (Abb. 5a), als auch in Spuren an den Kornrändern angeordnet vor.

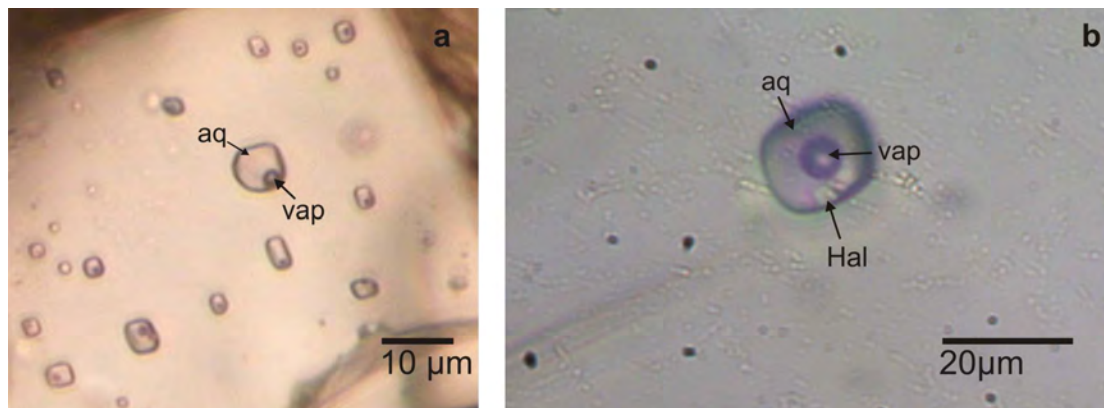


Abb.34: Einschlüsse in Calcit a) Primäre, intragranulare Einschlüsse ohne feste Phase, b) Primärer Einschluss mit Salzkristall, stark negative Kristallform, aq = saline, wässrige Lösung, vap = gasförmige Phase (nicht bestimmbar), Hal = Halitkristall.

Die Einschlüsse sind äquidimensional bis eckig- länglich ausgebildet und besitzen eine stark negative Kristallform. Die Größe variiert zwischen 5 und 50 μm . Flüssige und gasförmige Phasen sind unter dem Mikroskop immer erkennbar, auf Grund der hohen Fluoreszenz mittels Ramanspektroskopie jedoch kaum nachweisbar. Vereinzelt treten Salzkristalle als solide

Phase auf (Abb.5b). Der Anteil von der gasförmigen Phase am Gesamtvolumen beträgt 9 ± 2 %.

Quarz

Die große Menge an Flüssigkeitseinschlüssen führt zu einer Trübung der Kristalle. Die primären Einschlüsse treten sowohl intragranular, homogen über den gesamten Kristall verteilt als auch in Spuren angeordnet auf (Abb.6a). Die durchschnittliche Größe der Einschlüsse liegt bei ± 10 μm , vereinzelt kommen Einschlüsse mit bis zu 90 μm vor. Typisch sind stark negative Kristallformen (Abb.6b).

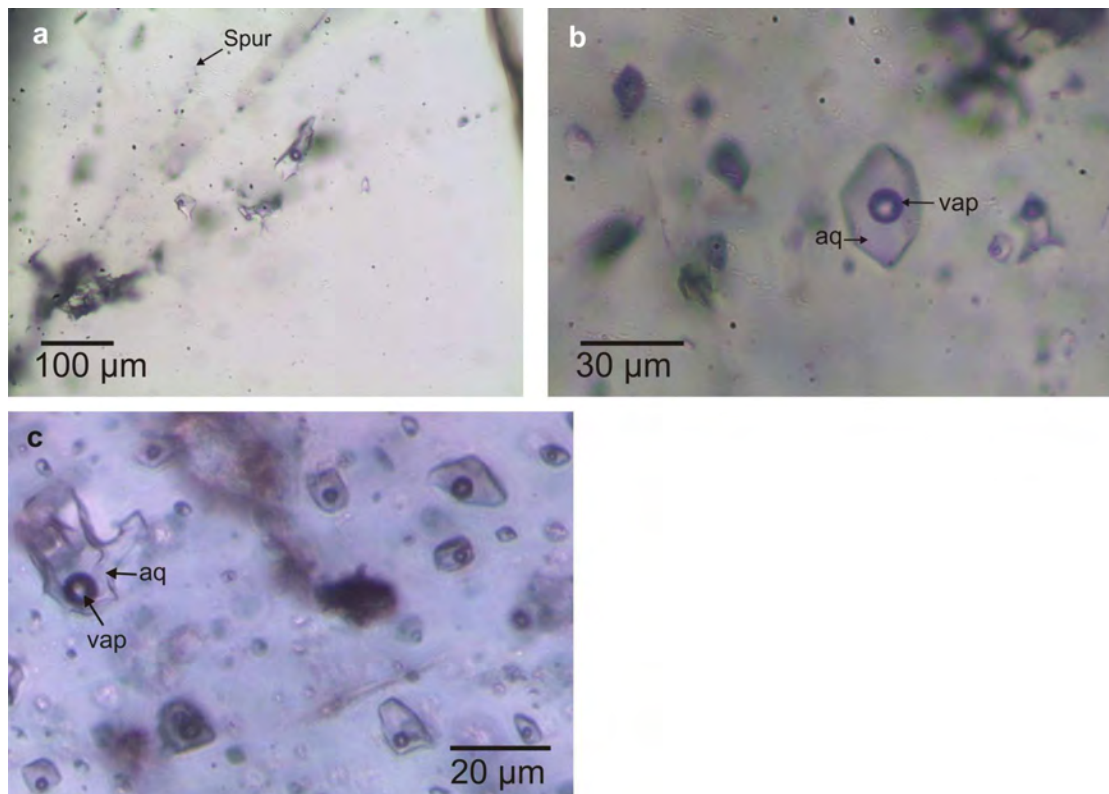


Abb. 35: Einschlüsse in Quarz a) Spur mit primären Einschlüssen, b) Einschluss mit stark negativer Kristallform, c) Irregulärer, primärer Einschluss; aq = hochsalinare wässrige Lösung; vap = $\text{CH}_4 \pm \text{N}_2$.

Der überwiegende Anteil ist eckig- länglich bis äquidimensional ausgebildet, bei größeren Individuen sind teilweise auch irreguläre Formen zu beobachten (Abb.6c). Neben einer wässrigen, hochsalinaren Lösung kommt Methan (\pm Stickstoff) als gasförmige Phase vor. Der Volumenanteil der gasförmigen Phase liegt bei 10 ± 2 %.

2) Ramanspektroskopie

2.1) Probe B09

Grossular

In Abbildung 7 sind Ramanspektren von den wässrigen Lösungen im Bereich der OH-Schwingungen zwischen 2900 und 3900 cm^{-1} der im Abschnitt 1.1 (Petrographie) beschriebenen Flüssigkeitseinschlusstypen dargestellt.

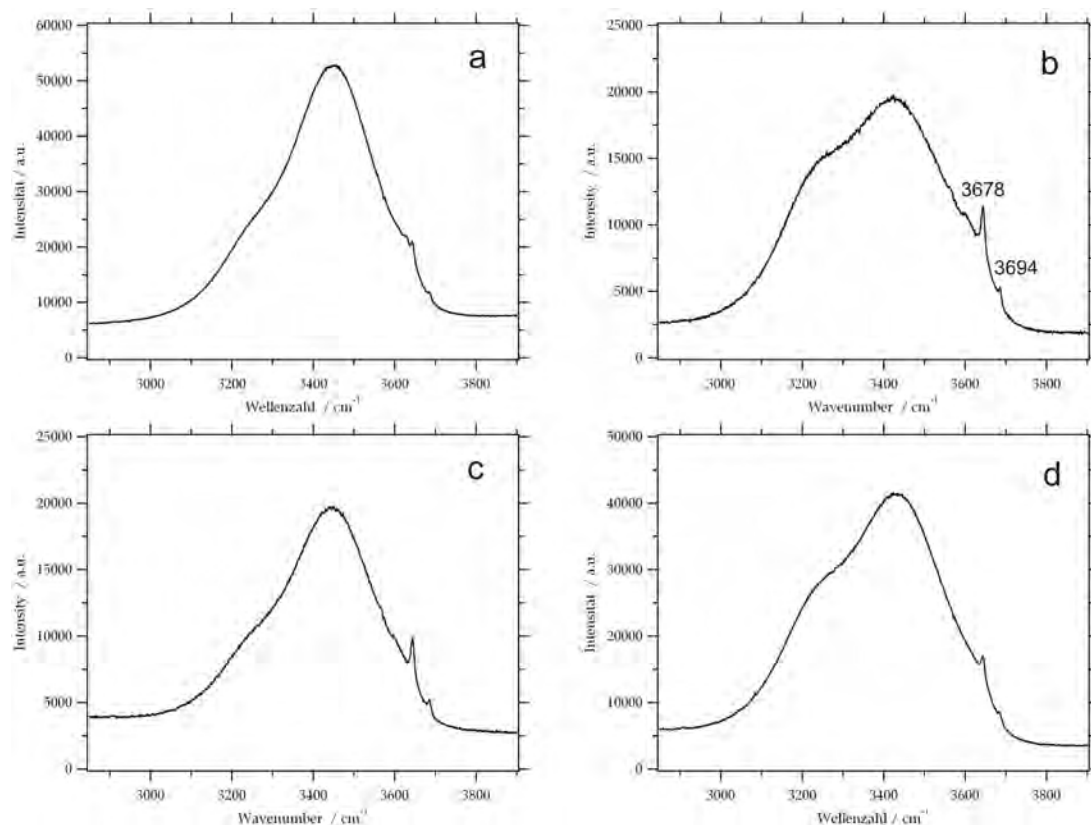


Abb.36: Ramanspektren von wässrigen Lösungen in Einschlüssen im Grossular: a) 3-phasiger Einschluss (s, l, g), b) 2 (l, g)- und 3 (s,l, g)-phasige Einschlüsse, c) 2-phasiger Einschluss (s, l), d) 1-phasiger Einschluss (l); s = solid, l = liquid, g = gasförmig.

Abbildung 7a zeigt das Ramanspektrum einer hochsalinaren, wässrigen Lösung während in Abbildung 7b der Salzgehalt auf Grund der viel geringeren Steigung der Kurve wesentlich niedriger ist (ev. auch reines Wasser). Die in Abbildung 7b deutlich sichtbaren, zusätzlichen Peaks mit den Positionen bei 3694 und 3678 cm^{-1} gehören zum Ramanspektrum von Grossular, in welchem sich die Einschlüsse befinden. Hoch- und niedrigsalinare Fluide treten sowohl in clusterförmig- als auch in Spuren angeordneten Einschlüssen auf. Etwas häufiger kommen hochsalinare Fluide jedoch in den größeren, unregelmäßigen Einschlüssen vor. Anhand der Anzahl der im Einschluss auftretenden Phasen kann nicht auf die Art des Fluids rückgeschlossen werden (Abb.7). In Abbildung 8a,b sind Ramanspektren von Methan und Stickstoff dargestellt, wie sie als gasförmige Phasen in den Einschlüssen auftreten. Die Peakposition von bei Raumtemperatur gasförmigem Methan liegt bei 2914 cm^{-1} , der Peak von Stickstoff bei 2330 cm^{-1} . In Abbildung 8b zeigt das rote Spektrum den Stickstoffgehalt in der

Gasblase des Einschlusses. Das grüne Spektrum stellt die Hintergrundvergleichsmessung im Granat dar, wo atmosphärischer Stickstoff nachweisbar ist.

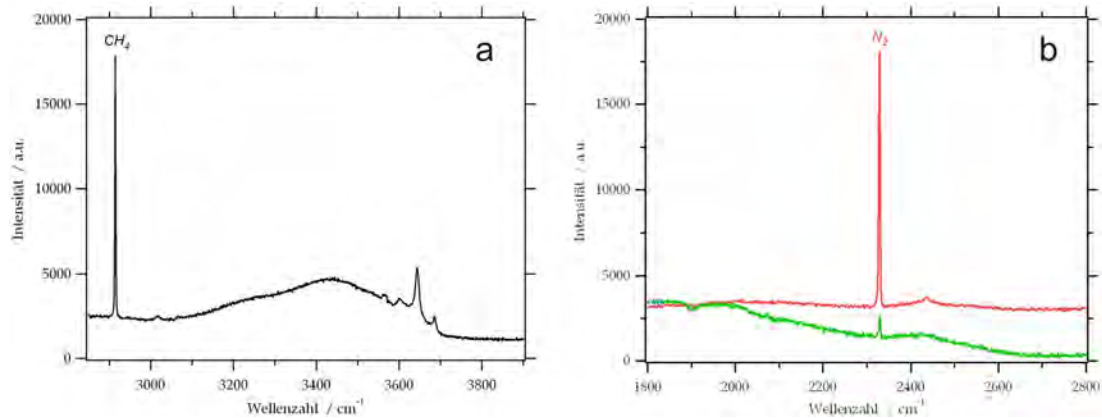


Abb.37: Ramanspektren von Gasphasen in Einschlüssen im Grossular: a) Methan (CH_4), b) Stickstoff (N_2 , rot) im Vergleich zur Hintergrundmessung von atmosphärischem Stickstoff (grün).

Abbildung 9a,b zeigt Ramanspektren von als feste Phasen in den Einschlüssen auftretenden Quarz- und Calcitkristallen (jeweils rotes Spektrum) im Vergleich zu den Peakpositionen von Grossular (grünes Spektrum).

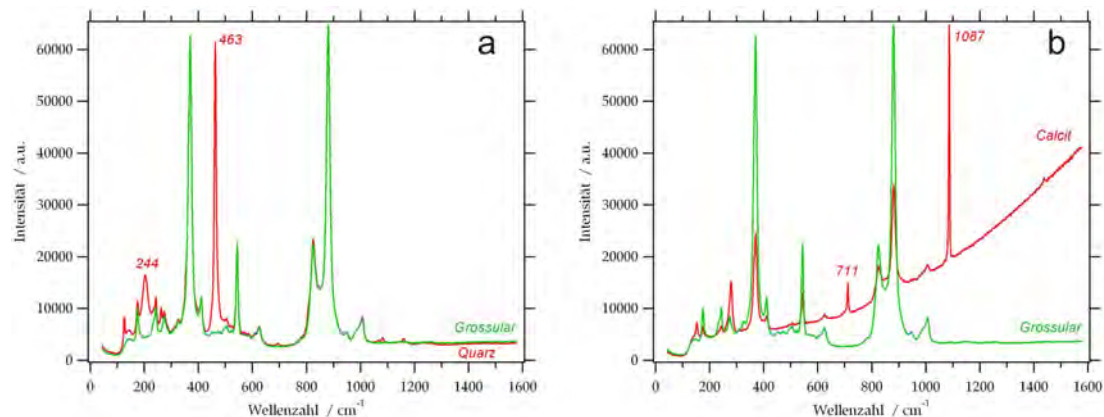


Abb.38: Ramanspektren von in Flüssigkeitseinschlüssen in Grossular eingeschlossenen Kristallen: a) Quarzkristalle (rot), b) Calcitkristalle (rot); das jeweils in grün dargestellte Spektrum stellt das Wirtsm Mineral Grossular dar.

2.2) Probe: 215a

Quarz

Abbildung 10a zeigt ein charakteristisches Ramanspektrum für eine hochsalinare, wässrige Lösung, wie sie in der Einschlussgruppe mit 3-phasigem Inhalt in Quarz auftritt (fest, flüssig, gasförmig). In Abbildung 10b ist ein Ramanspektrum der hochsalinaren, wässrigen Lösung für den zweiten Einschlusstyp dargestellt, der sich vom ersten durch das Fehlen der festen Phase unterscheidet.

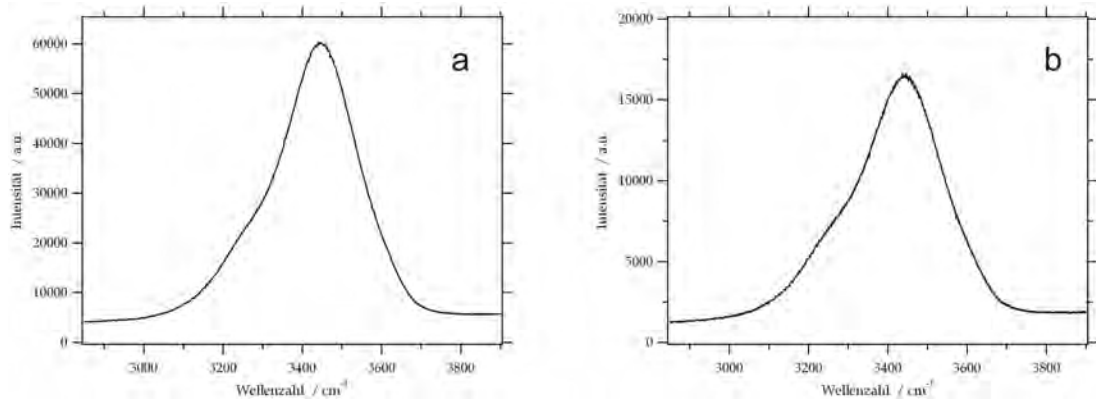


Abb.39: Ramanspektrum der fluiden Phase in Einschlüssen in Quarz : a) 3-phasiger Einschluss (feste, flüssige, gasförmige Phase), b) 2-phasiger Einschluss (flüssige, gasförmige Phase).

Da sich die Spektren in Abbildung 10a,b kaum voneinander unterscheiden, handelt es sich bei beiden Einschlusstypen um dieselbe hochsalinare, wässrige Lösung. Gasförmige und/oder feste Phasen (mit Ausnahme von Salzkristallen, die aber Raman-inaktiv sind) konnten mittels Ramanspektroskopie in dieser Quarzprobe nicht nachgewiesen werden.

Vesuvianit

Abbildung 11a,b zeigt Ramanspektren der fluiden Phasen in den 2 Flüssigkeitseinschlusstypen im Vesuvianit.

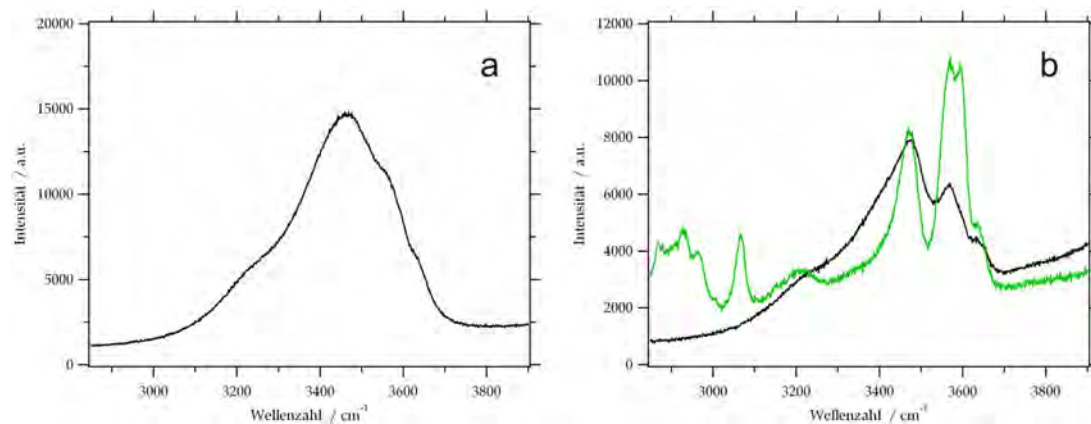


Abb. 40: Ramanspektren der fluiden Phasen in Einschlüssen im Vesuvianit: a) intragranulare Einschlüsse, b) Spurenförmig angeordnete Einschlüsse (schwarz), Hydroxylgruppen von Vesuvianit (grün).

In Abbildung 11a ist ein Ramanspektrum einer hochsalinaren, wässrigen Lösung wie sie in primären, intragranular auftretenden, unregelmäßig ausgebildeten Einschlüssen (Abschnitt 1.2, Gruppe 1) auftritt, dargestellt. Abbildung 11b zeigt ein Ramanspektrum der fluiden Phase von in Spuren angeordneten, eckig-länglichen Einschlüssen. Das schwarze Spektrum repräsentiert die hochsalinare, wässrige Lösung im Flüssigkeitseinschluss, in grün sind die Hydroxylgruppen des Vesuvianits dargestellt, deren Positionen auch im Spektrum des Fluids erkennbar sind.

In der folgenden Abbildung (Abb.12a,b) sind Ramanspektren von Methan und Stickstoff dargestellt, die sich in der Blase der Flüssigkeitseinschlüsse befinden. Die Gase sind in etwa der Hälfte der untersuchten Einschlüsse nachweisbar.

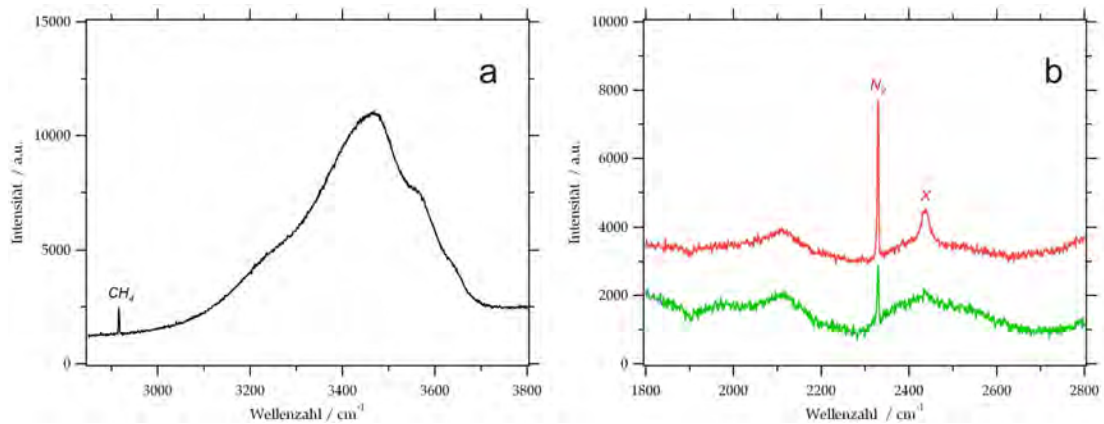


Abb.41: Ramanspektren der gasförmigen Phasen in Einschlüssen im Vesuvianit: a) Methan (CH₄) und hochsalinares Fluid, b) Stickstoff (N₂) rotes Spektrum, in grün ist die Hintergrundvergleichsmessung dargestellt, X= Peak von Vesuvianit, in dem sich die Einschlüsse befinden.

Die Peakposition von Methan liegt bei 2914 cm⁻¹ (Abb.12 a), die von Stickstoff bei 2329 cm⁻¹ (Abb.12b). Das rote Spektrum in Abbildung 12b gibt den Stickstoffgehalt in der Gasblase des Einschlusses an, das grüne Spektrum stellt die Hintergrundvergleichsmessung im Vesuvianit dar (atmosphärischer Stickstoff). Als solide Phase tritt in den Einschlüssen hauptsächlich Calcit auf (Abb.13).

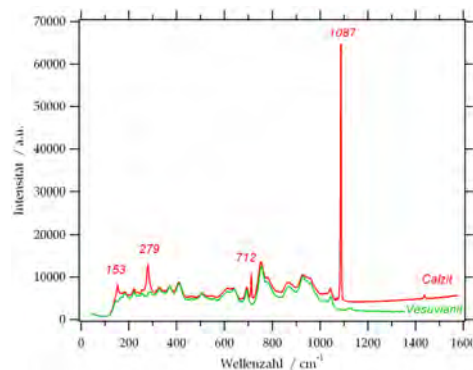


Abb.42: Ramanspektrum von in Flüssigkeitseinschlüssen im Vesuvianit eingeschlossenen Calcitkristallen (rot).

2.3) Probe: 217

Calcit

Wegen der hohen Fluoreszenz und dem daraus resultierenden überschreiten der Detektionsgrenze ist in den untersuchten Einschlüssen nur vereinzelt ein Fluid messbar. Der Inhalt der Gasblase konnte aus demselben Grund nicht bestimmt werden. Abbildung 14 zeigt ein Ramanspektrum der fluiden Phase (schwarz) im Vergleich zum Spektrum des Calcits (grün) im Bereich zwischen 2900 und 3800 cm⁻¹. Auf Grund der Peakform dieser Spektren kann keine Aussage über die Salinität getroffen werden.

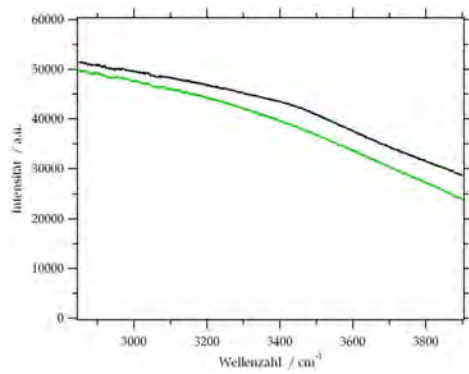


Abb. 43: Ramanspektrum der fluiden Phase (schwarz) im Vergleich zum Spektrum von Calcit (grün).

Quarz

In Abbildung 15a ist ein Ramanspektrum der fluiden Phasen (OH-Vibrationsbereich) eines intragranularen, irregulären Einschlusses in Quarz dargestellt. Abbildung 15b zeigt das Ramanspektrum der fluiden Phase eines in einer Spur angeordneten Einschlusses.

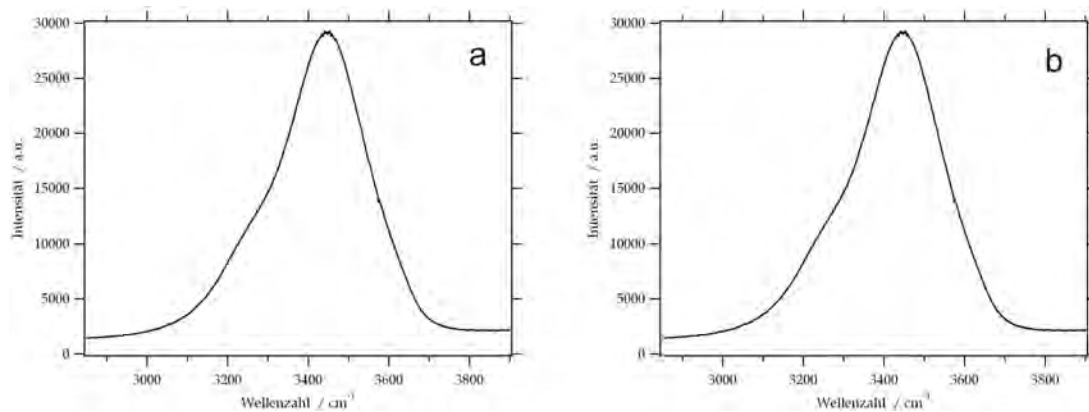


Abb. 44: Ramanspektrum der fluiden Phase in Einschlüssen im Quarz: a) Intragranularer Einschluss, b) In Spuren angeordneter Einschluss.

Da sich die beiden Spektren im Wesentlichen nicht unterscheiden, handelt es sich in beiden Fällen um eine ähnliche hochsalinare, wässrige Lösung. Mit Ausnahme einiger, weniger Messungen konnte in allen Einschlüssen Methan als gasförmige Phase nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte Stickstoff in einigen Gasblasen festgestellt werden. Abbildung 16a zeigt ein Ramanspektrum von Methan und einer hochsalinaren, wässrigen Lösung, wobei die Peakposition von Methan bei 2916 cm^{-1} liegt. In Abbildung 16b stellt das rote Ramanspektrum den Gehalt von Stickstoff in der Gasblase, das grüne Spektrum die Hintergrundvergleichsmessung dar, mit welcher der atmosphärische Stickstoff nachweisbar ist (Peakposition von Stickstoff bei 2329 cm^{-1}).

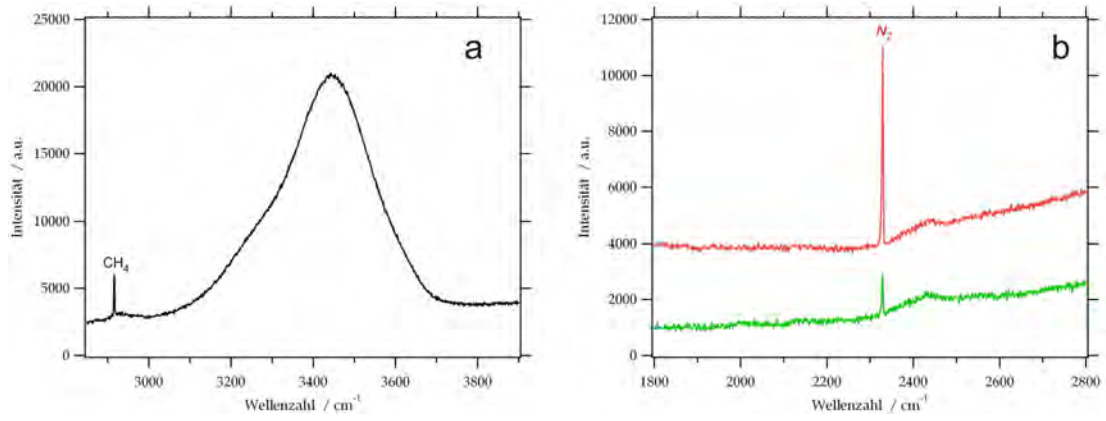


Abb.45: Ramanspektren von gasförmigen Phasen in der Blase von Quarzeinschlüssen: a) Methanpeak (CH_4) bei 2916 cm^{-1} , hochsalinares Fluid, b) Stickstoffpeak (N_2) bei 2329 cm^{-1} (rot), grünes Spektrum = Hintergrundvergleichsmessung.

3) Mikrothermometrie

3.1) Probe B09

Grossular

Die intragranularen, primären Einschlüsse (Gruppe A) verhalten sich bei den mikrothermometrischen Experimenten unterschiedlich und können dem zufolge vier Untergruppen zugeteilt werden. Im Histogramm in Abbildung 17 sind die finalen Schmelztemperaturen der vier Untergruppen gegen die Häufigkeit ihres Auftretens aufgetragen. Am öftesten treten Einschlüsse der vierten Gruppe (A4) auf, deren finale Schmelztemperatur zwischen -3 und 0°C liegt.

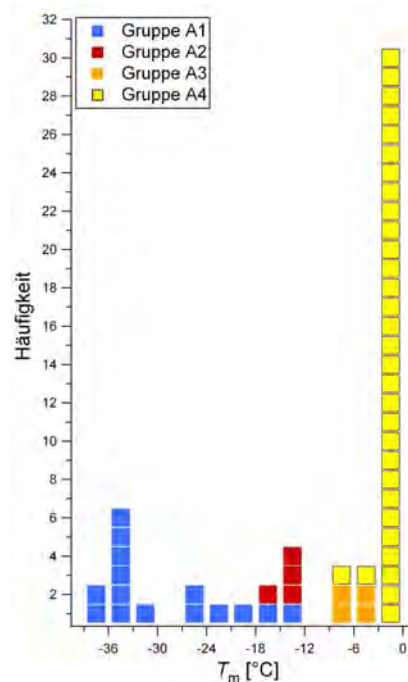


Abb.46: Histogramm, in dem die finalen Schmelztemperaturen (T_m) gegen die Häufigkeit aufgetragen sind.

Hochsalinare, wässrige Lösung

Gruppe A1: Der Gefrierpunkt der fluiden Phase liegt zwischen -60 und -86°C, erkennbar an der Deformation der Gasblase, die sich kurz vor dem Gefrieren etwas ausdehnt und dann fast vollständig verschwindet sowie an der Verfärbung (braune Farbe, nicht in jedem Einschluss beobachtbar). Beim Aufheizen bildet sich bei etwa -70°C auf Grund von Rekristallisation aus der zuerst durchsichtigen, glasartigen Substanz eine orange-braune Masse mit feinkristalliner Textur. Bei weiterem Aufheizen wird die Textur der Substanz immer grobkristalliner bis schließlich eckige und/oder runde Kristalle (ab ungefähr -50°C) erkennbar sind. In Abbildung 18a sind typische Einschlüsse dieser Gruppe bei Raumtemperatur dargestellt. Die unregelmäßige Einschlusswand erschwert die Beobachtung von Phasenübergängen. Abbildung 18b,c zeigt die Veränderungen der fluiden Phase beim Aufheizen von -180°C auf -20°C (Abb.18d). Der Flüssigkeitseinschluss Fi1 in Abbildung 18 zeigt die Texturänderungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei Flüssigkeitseinschluss Fi2 ist eine geringfügige

Veränderung der Form des Meniskus erkennbar (Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf), die bei $-67,5^{\circ}\text{C}$ stattfindet und das Gefrieren der Phasen darstellt. Bei der überwiegenden Anzahl an Einschlüssen liegt die finale Schmelztemperatur zwischen -36 und -33°C , untergeordnet sind Temperaturen zwischen -12 und -25°C messbar (Abb.17). Die Homogenisierungstemperatur, bei welcher die gasförmige in die flüssige Phase übergeht, liegt bei $\pm 217^{\circ}\text{C}$. Das Erreichen der Homogenisierungstemperatur ist an der Volumenreduktion und an chaotischen Bewegungen der Gasblase zu erkennen. Da einige dieser Einschlüsse jedoch beim Gefrierprozess decrepitieren bzw. nur eine fluide und feste Phase beinhalten, konnte die Homogenisierungstemperatur meist nicht bestimmt werden.

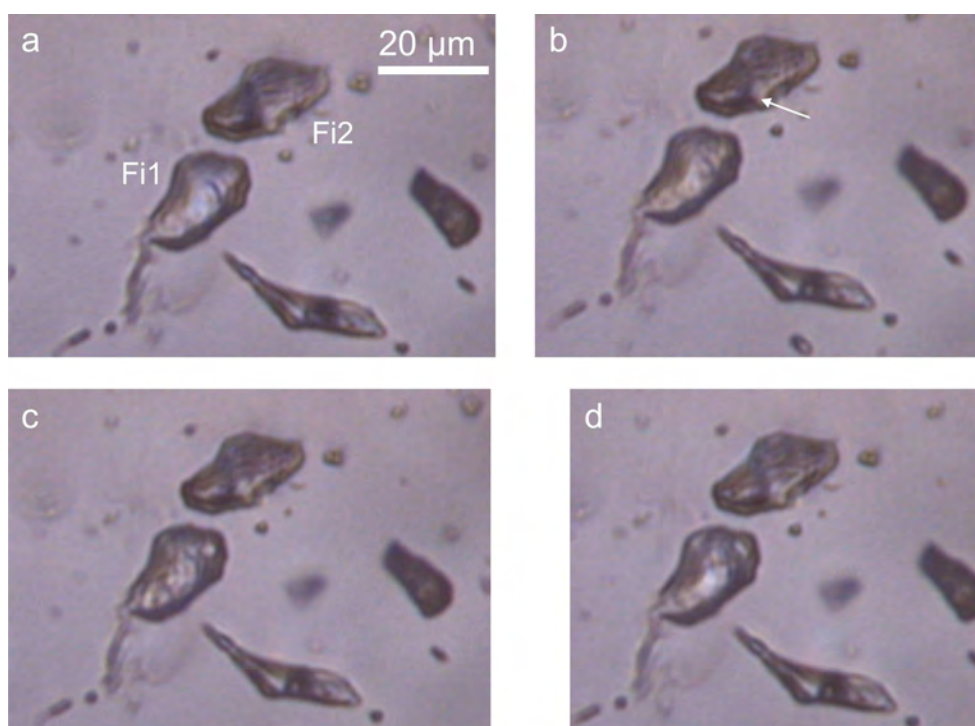


Abb. 47: Einschlüsse in Grossular: a) Einschluss bei Raumtemperatur (20°C), b) Veränderung der Blase von Fi2 beim Gefrieren (-65°C), c) Mikrokristalline Textur in Fi1 ($-41,5^{\circ}\text{C}$), d) Vergrößerung der Textur bei weiterer Temperaturerhöhung (-20°C , Fi1), Eiskristalle bzw. Salzhydrate sind in der Abbildung nicht unterscheidbar.

Gruppe A2: Bei Einschlüssen dieser Gruppe handelt es sich, mit einer Ausnahme, um einphasige Einschlüsse. Der Gefrierpunkt liegt bei $-61 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Im Unterschied zur Gruppe A1 ist sofort nach dem Gefrieren eine feinkristalline Textur sowie braune Färbung der fluiden Phase ersichtlich. Beim Aufheizen bis zur finalen Schmelztemperatur von $-14 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Abb.17) geht die mikrokristalline Textur wiederum in eine gröbere Textur und schließlich in Einzelkristalle mit eckiger und/oder runder Ausbildung über. Auf Grund der dunklen Farbe, der Größe der Einschlüsse sowie der Metastabilität der sich bildenden festen Phasen, ist eine Differenzierung der Schmelztemperaturen nicht möglich.

Gruppe A3: Die Einschlüsse dieser Gruppe gefrieren bei $-43 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Wiederum bildet sich gleich nach dem Gefrieren aus der fluiden Phase eine braune Masse mit feinkristalliner Textur (Abb.19b). Der Gefrierpunkt ist an der deutlichen Volumenreduktion der Gasblase erkennbar (Abb.19b, Pfeil). Aus der feinkristallinen Textur entstehen beim Aufheizen wiederum zuerst

eckige und dann runde Kristalle. Bei ungefähr -30°C sind die eckigen Kristalle in den Einschlüssen aufgelöst und nur mehr Runde vorhanden (Abb.19c). Die finale Schmelztemperatur liegt bei etwa -6°C (Abb.17).

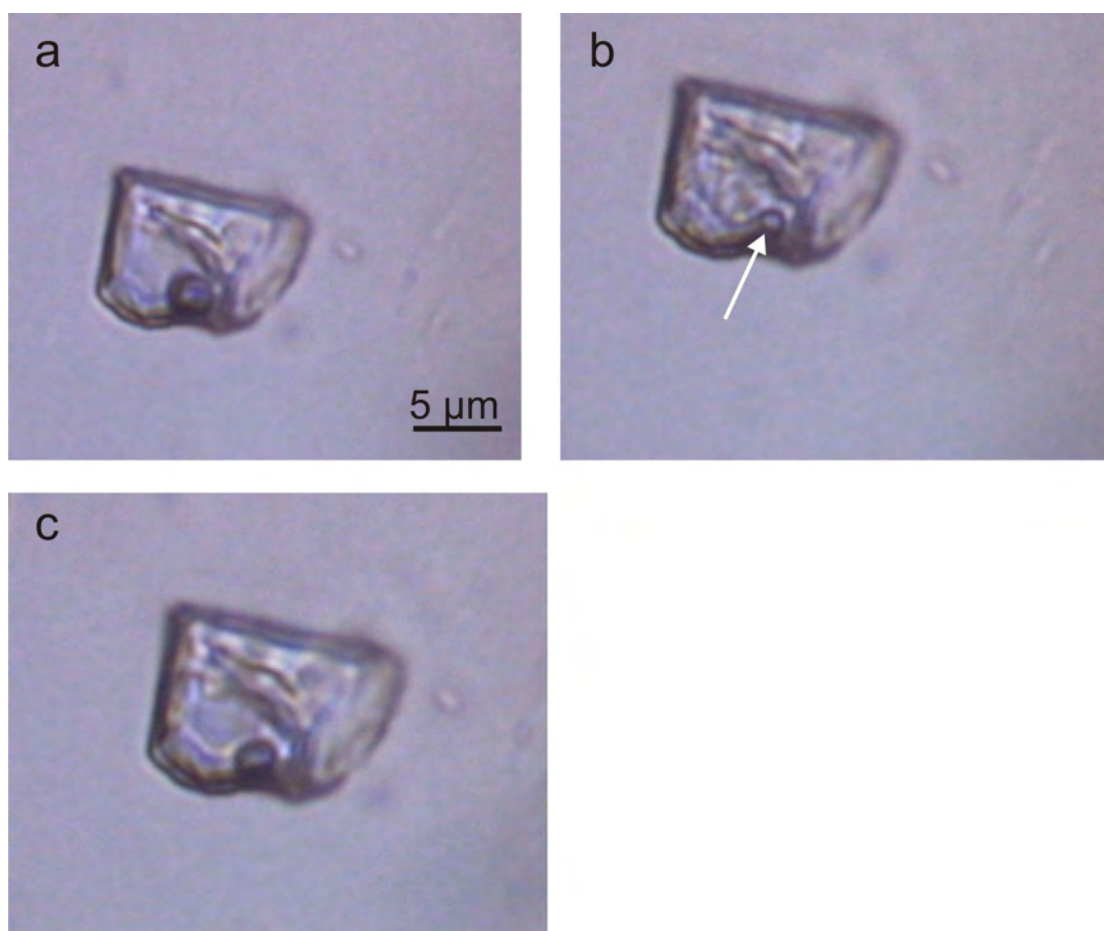


Abb.48: Einschluss in Grossular: a) Einschluss bei Raumtemperatur (20°C), b) Volumenreduktion der Gasblase nach dem Gefrierpunkt, mikrokristalline Textur der fluiden Phase (-50°C), c) Vergrößerung der Textur, bei -20°C nur mehr runde Kristalle übrig, eckige sind aufgelöst.

Niedrigsalinare, wässrige Lösung

Gruppe A4: Flüssigkeitseinschlüsse dieser Gruppe gefrieren zwischen $-27,7$ und $-41,5^{\circ}\text{C}$, erkennbar an der Volumenreduktion der Gasblase (Vergleich der Gasblase in Abb.20a mit Abb.20b, Pfeil). Weder beim Aufheizen noch beim Gefrieren bildet sich die in den bisherigen Gruppen beschriebene, feinkristalline Textur. In einigen der untersuchten Einschlüsse fallen während des Abkühlprozesses komplexe, feste Phasen aus, deren unterschiedliche Schmelzpunkte jedoch auf Grund der Größe und Dunkelheit der Einschlüsse nicht unterschieden werden konnten (siehe Kapitel Kombination von Mikrothermometrie mit Ramanspektroskopie). Die finale Schmelztemperatur (T_m) variiert zwischen -3 und 0°C (Abb.17).

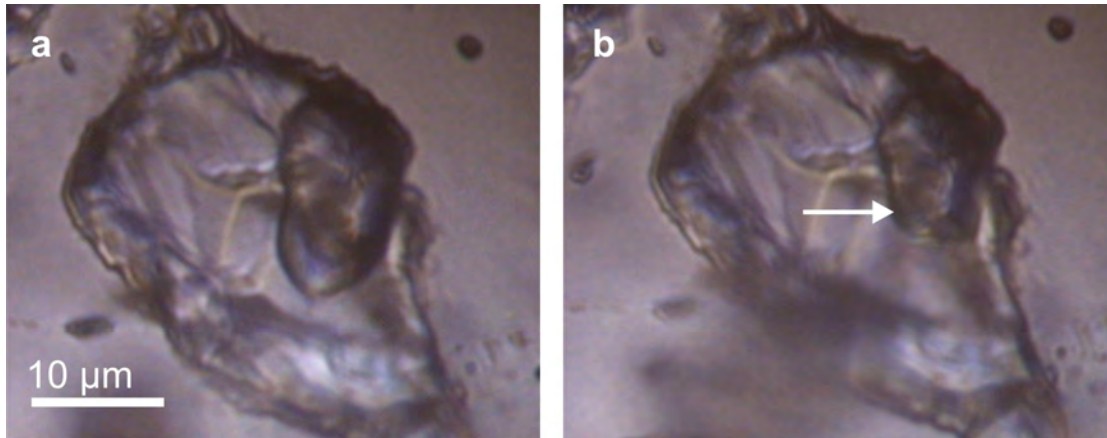


Abb.49: Einschluss in Grossular: a) Einschluss bei Raumtemperatur (20°C), b) Volumenreduktion der Gasblase nach dem Gefrieren bei -30°C (Pfeil).

Die Homogenisierung der gasförmigen in die flüssige Phase erfolgt bei Temperaturen zwischen 240 und 270°C (Abb.21a). In Abbildung 21b ist die finale Schmelztemperatur gegen die Homogenisierungstemperatur (T_h) aufgetragen. Die Homogenisierungstemperatur der gasförmigen Phase korreliert mit der finalen Schmelztemperatur (niedrige T_h werden in Einschlüssen mit niedrigem T_m gemessen).

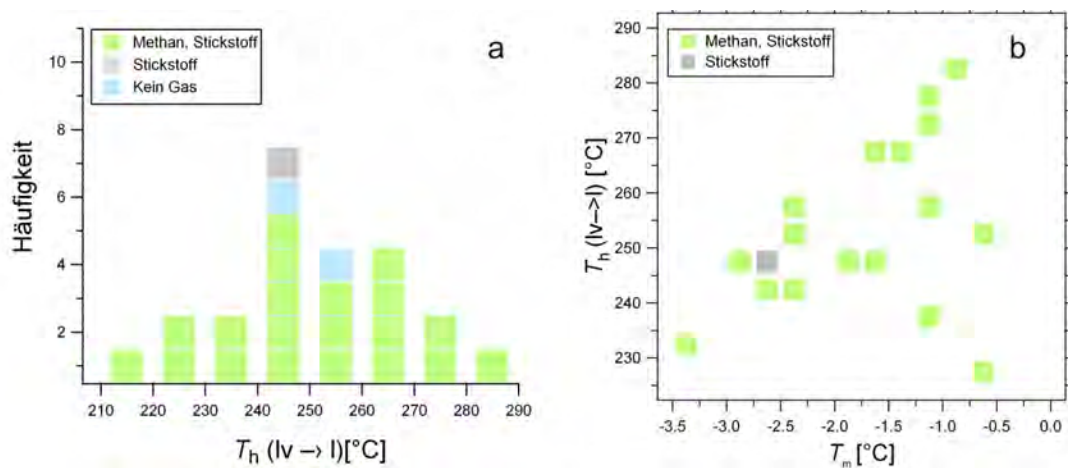


Abb.50: a) Histogramm, in dem die Homogenisierungstemperaturen (T_h) im Bezug auf den mittels Ramanspektroskopie ermittelten Gasgehalt, gegen die Häufigkeit des Auftretens aufgetragen sind, b) Homogenisierungstemperatur aufgetragen gegen die finale Schmelztemperatur (T_m).

3.2) Probe: 215a

Quarz

Nur bei etwa 1/3 der untersuchten Einschlüsse konnte der Gefrierpunkt bzw. finale Schmelzpunkt festgestellt werden (meist Einschlüsse ohne Salzkristall). Das Gefrieren der liquiden Phase findet durchschnittlich zwischen -60 und -80°C statt, erkennbar an der Volumenreduktion der Gasblase. Beim Auftauen von -180°C bildet sich bei etwa -80°C aus der zuerst durchsichtigen, glasartigen Substanz auf Grund von Rekristallisation eine feinkristalline Masse mit bräunlicher Färbung. Nach weiterer Erhöhung der Temperatur entstehen runde, leicht blaue Kristalle, deren Schmelztemperatur zwischen -38 und -27°C

variiert. In Abbildung 22 ist der Gefrier- und Aufheizprozess mit für bestimmte Temperaturintervalle charakteristischen Phasen dargestellt.

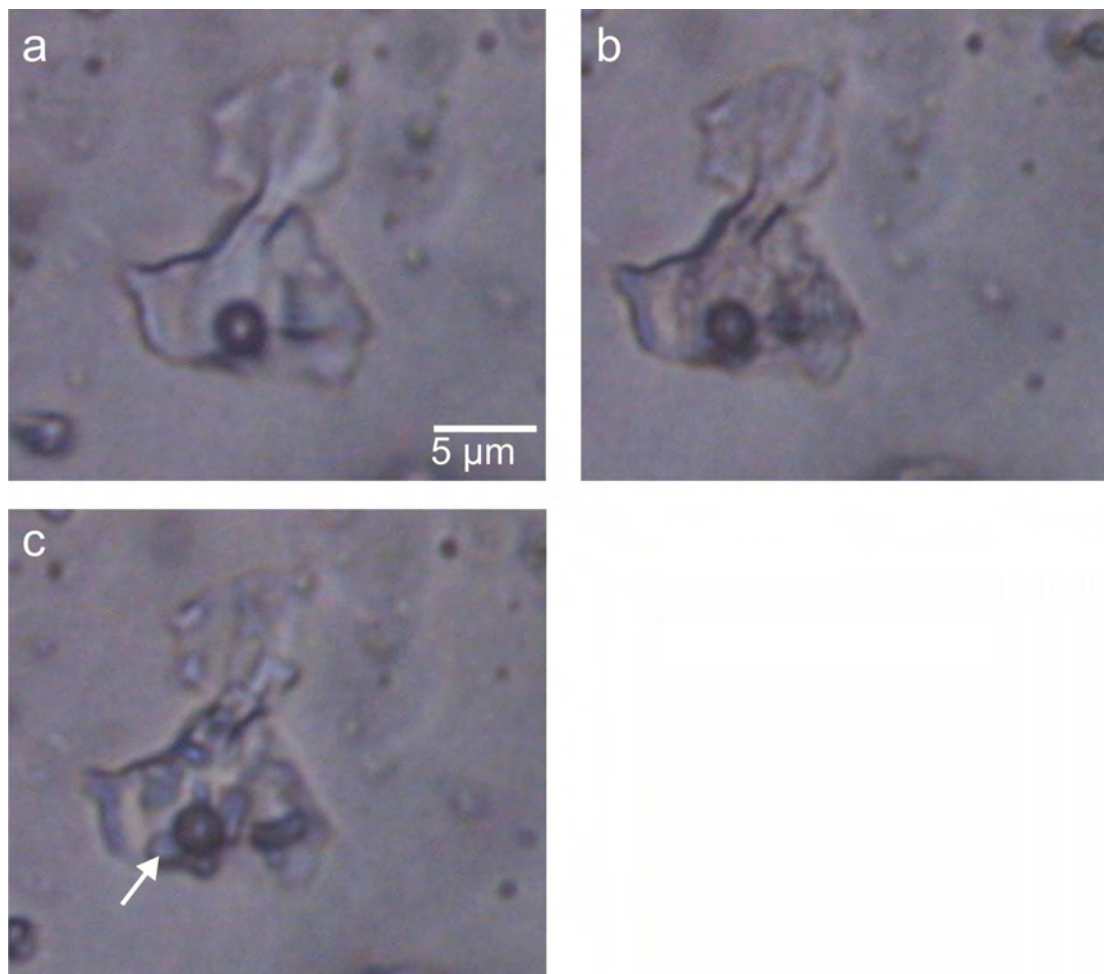


Abb.51: Einschluss in Quarz: a) Einschluss bei Raumtemperatur (20°C), b) Gefrorener Einschluss mit Rekristallisationserscheinung (-80°C), c) Einschluss mit Eiskristallen/Salzhydraten (Pfeil, -50°C).

Der Heizvorgang dient in dieser Probe nicht nur zur Bestimmung der Homogenisierungstemperatur ($lv \rightarrow l$) sondern auch zur Ermittlung der Schmelztemperatur von Salzkristallen ($ls \rightarrow l$) in den Einschlüssen, anhand derer die Salinität der fluiden Phase berechnet werden kann (siehe Kapitel Berechnungen der fluiden Phasen). Abbildung 23 zeigt einen Einschluss mit Salzkristall bei der schrittweisen Erhöhung der Temperatur bis zur Homogenisierung der gasförmigen Phase. In Abbildung 23b hat sich bei einer Temperatur von 80°C das Volumen von Gasblase und Halitkristall deutlich verringert. Der Halitkristall ($ls \rightarrow l$) schmilzt bei 106°C, das Volumen der gasförmigen Phase ist bei dieser Temperatur bereits deutlich reduziert (Abb.23c). Die Homogenisierung der gasförmigen Phase ($lv \rightarrow l$) findet bei 140°C statt (Abb.23d).

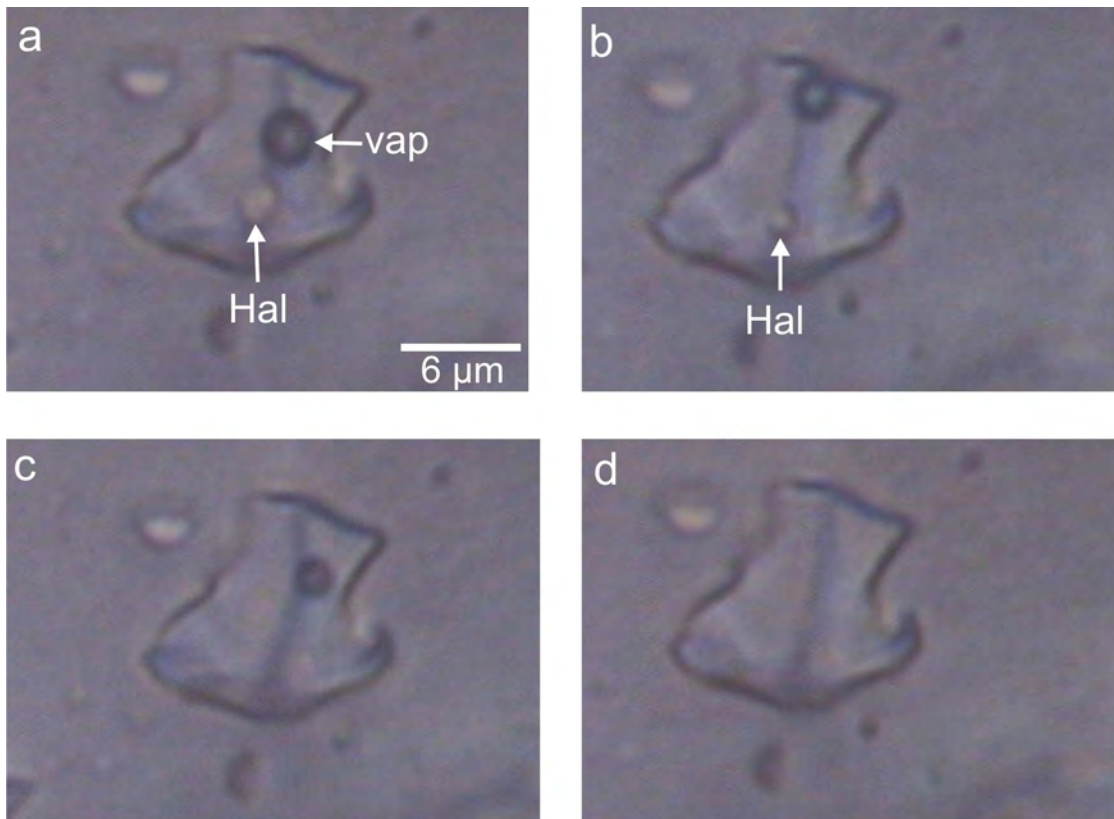


Abb.52: Einschluss in Quarz: a) Einschluss bei Raumtemperatur (20°C), b) Verringerung der Größe von Gasblase und Halitkristall mit zunehmender Temperatur (80°C), c) Schmelztemperatur von Halit (106°C), d) Homogenisierung der gasförmigen Phase (140°C); vap = Gasblase, Hal = Halitkristall.

Die Homogenisierungstemperaturen (T_h (lv→l)) der gasförmigen Phasen sind in Abbildung 24a dargestellt. Das Histogramm zeigt eine maximale Häufigkeit bei 150°C. Der Schmelzpunkt der Salzkristalle (T_m (Salz, ls→l)) variiert zwischen 130 und 170°C (Abb.24b).

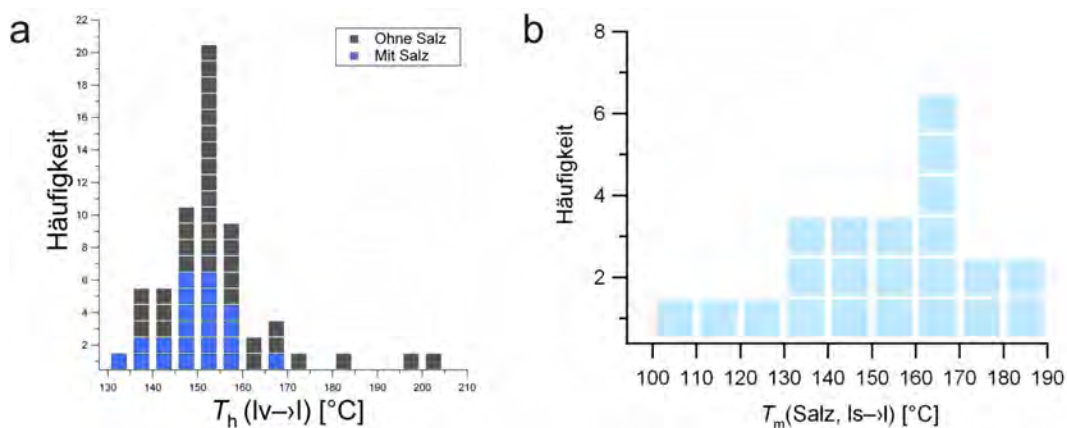


Abb.53: Histogramm: a) Homogenisierungstemperatur (T_h), b) Schmelztemperatur (T_m (Salz, ls→l)) von Salz; jeweils gegen die Häufigkeit aufgetragen.

In Abbildung 25a sind die Schmelztemperaturen von Eis/Salzhydraten den Homogenisierungstemperaturen der Gasblase gegenübergestellt.

Da es sich bei der fluiden Phase um eine hochsalinar, wässrige Lösung handelt, könnten die beobachteten Schmelztemperaturen mit den eutektischen Temperaturen dieses Systems übereinstimmen.

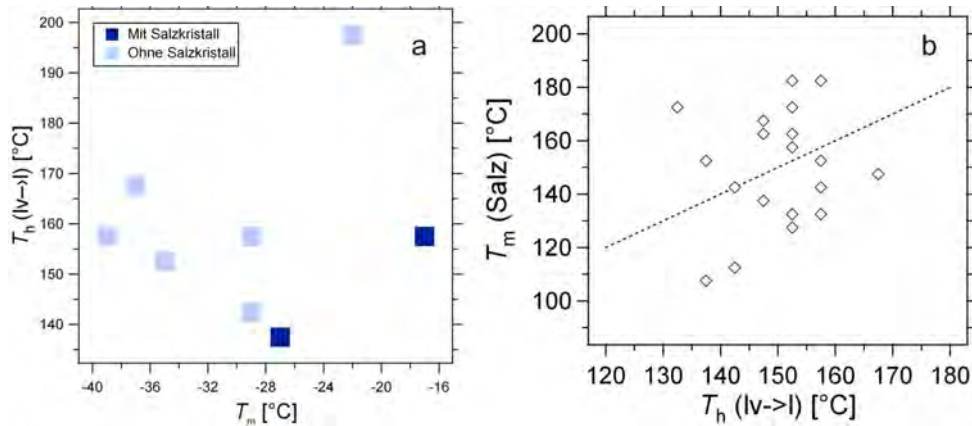


Abb.54: Diagramm: a) Finale Schmelztemperatur von Eis/Salzhydrat (T_m), b) Schmelztemperatur von Salz ($T_m(\text{Salz})$), jeweils gegen die Homogenisierungstemperatur (T_h) der Gasblase aufgetragen.

Abbildung 25b zeigt die Schmelztemperaturen der Salzkristalle im Vergleich zur Homogenisierungstemperatur der gasförmigen Phase. Die Linie im Diagramm stellt jenen Temperaturbereich dar, in welchem die Schmelztemperatur von Salz der Homogenisierungstemperatur der gasförmigen Phase entspricht. Die Schmelztemperatur der Halitkristalle ist teilweise höher, teilweise niedriger als die Homogenisierungstemperatur und bewegt sich im Bereich um 150°C .

Vesuvianit

In Einschlüssen, bei welchen das Gefrieren der flüssigen Phase erkennbar ist, kommt es sofort nach Erreichen des Gefrierpunktes (-53 bis -74°C) zur Ausbildung einer Phase mit mikrokristalliner Textur. In den übrigen Einschlüssen bildet sich diese Textur erst auf Grund von Rekristallisation beim Aufheizen von -180°C . Abbildung 26a,b zeigt einen Einschluss bei Raumtemperatur und bei -67°C . Die mikrokristalline Textur bildet sich in diesem Beispiel beim Aufheizprozess von -180°C bei etwa -74°C .

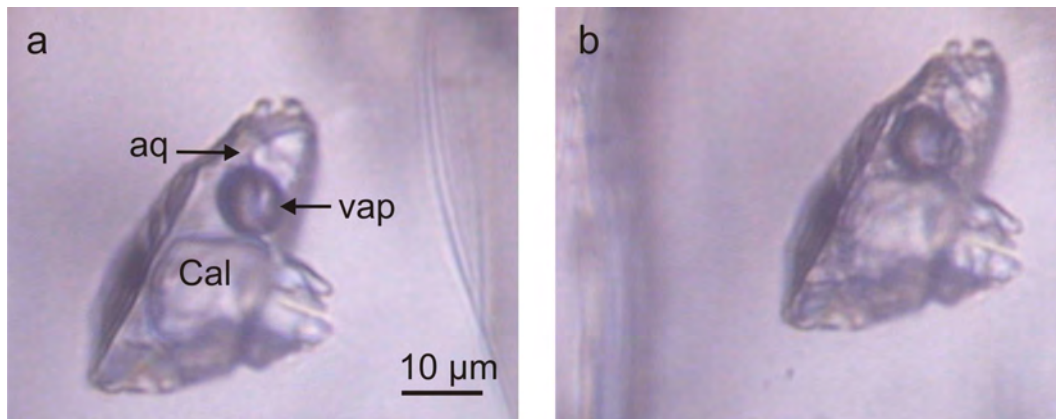


Abb.55: a) Flüssigkeitseinschluss in Vesuvianit bei Raumtemperatur (20°C), b) Mikrokristalline, fluide Phase im gefrorenen Einschluss (-67°C); aq=hochsalinare, wässrige Lösung, vap= $\text{CH}_4\text{-N}_2$, Cal= Calcit.

Die finale Schmelztemperatur der Eiskristalle liegt zwischen -30 und -25°C (Abb.27a). Die Homogenisierung der gasförmigen Phase (lv→l) findet bei Temperaturen zwischen 180 und 220°C statt (Abb.27b).

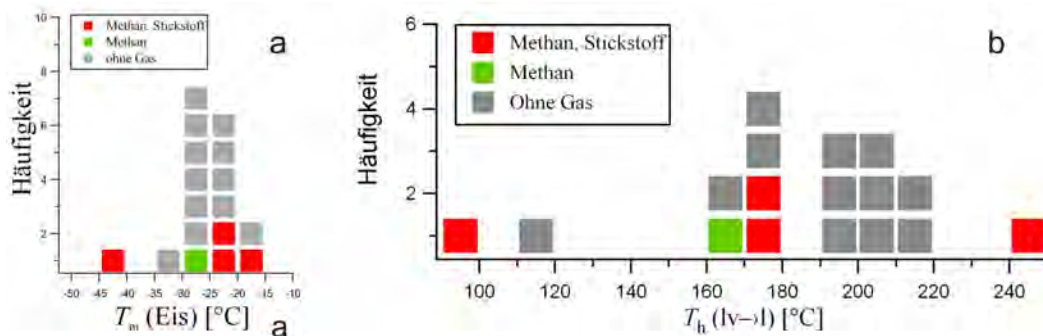


Abb. 56: Histogramm: a) Finale Schmelztemperatur (T_m) von Eis, b) Homogenisierungstemperatur (T_h); jeweils in Abhängigkeit von der Häufigkeit.

Im Diagramm in Abbildung 28 ist die finale Schmelztemperatur von Eis gegen die Homogenisierungstemperatur der gasförmigen Phase aufgetragen. Die Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen verhalten sich mit einigen, wenigen Ausnahmen homogen. Niedrige Homogenisierungstemperaturen könnten durch „necking“ Prozesse hervorgerufen werden, wobei ein ursprünglich größerer Einschluss infolge von Einengung in 2 eigenständige Einschlüsse mit unterschiedlichem Volumenanteil der gasförmigen Phase getrennt wird.

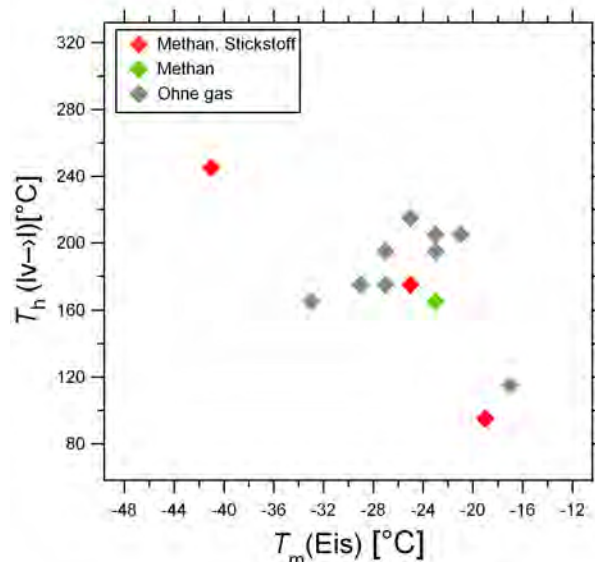


Abb.57: Gegenüberstellung der finalen Schmelztemperatur von Eis (T_m) und der Homogenisierungstemperatur (T_h).

3.3) Probe: 217

Calcit

Das Gefrieren und Schmelzen der fluiden Phase ist nur bei einem geringen Anteil der untersuchten Einschlüsse sichtbar. Bei dem in Abbildung 29 dargestellten Einschluss konnte

kein Gefrierpunkt erkannt werden. Durch Erhöhung der Temperatur von -180°C bildet sich bei -88°C aus der zuerst glasartigen, durchsichtigen Substanz eine Masse mit mikrokristalliner Textur. Bei etwa -60°C sind deutlich voneinander unterscheidbare Eiskristalle erkennbar.

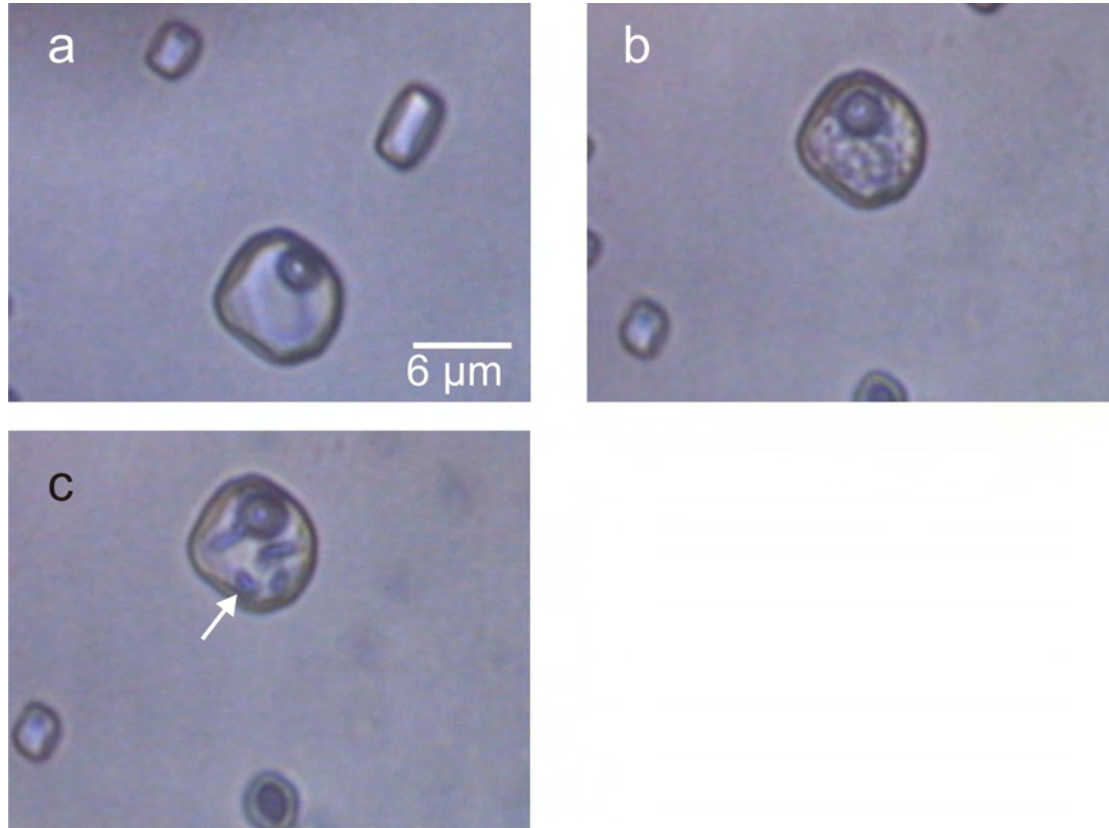


Abb.58: Einschlüsse in Calcit: a) Raumtemperatur (20°C), b) Rekristallisation der zuerst glasartigen Masse beim Auftauen von -180°C (-70°C), d) Eiskristalle/Salzhydrate (-60°C , Pfeil).

Die Gefrieretemperatur der Einschlüsse liegt zwischen -78 und -82°C , die finale Schmelztemperatur zwischen -35 und -52°C . Die Homogenisierungstemperatur, bei welcher die gasförmige in die flüssige Phase übergeführt wird, variiert zwischen 165 und 175°C (Abb.30).

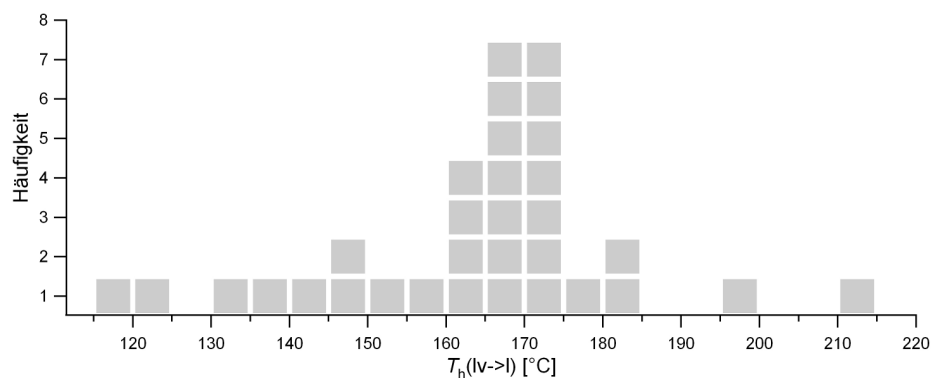


Abb.59: Histogramm: Homogenisierungstemperatur der Gasphase (T_h) aufgetragen gegen die Häufigkeit.

Die Messung der Schmelztemperatur eines nur in einem Einschluss auftretenden Salzkristalls ergab 105,6 °C.

Quarz

Der Gefrierpunkt der untersuchten Einschlüsse liegt zwischen -72 und -86°C, wobei die Erkennung entweder durch die Volumenreduktion der Gasblase oder durch eine braune Färbung erfolgt. Beim Aufheizen von -180°C entsteht meist bei -70°C eine mikrokristalline Textur. In Abhängigkeit von der Metastabilität der aus der Lösung ausfallenden Salzhydrate konnten folgende Schmelztemperaturen bestimmt werden:

- 1) Nach dem Einfrieren des Einschlusses (-180°C) bilden sich beim Auftauen nur bläuliche Kristalle, deren Schmelztemperatur zwischen -32 und -38°C liegt.
- 2) Nach dem Abkühlen auf -180°C scheiden sich beim Auftauen komplexe feste Verbindungen aus der Lösung ab. Zwischen -29,5 und -27°C schmelzen bläuliche, runde Kristalle. Die Schmelztemperatur eckiger, gelb-grüner Kristalle variiert zwischen -4 und +5°C. Untergeordnet konnte vereinzelt das Schmelzen einer zusätzlichen, festen Phase bei $-10 \pm 2^\circ\text{C}$ beobachtet werden.

Abbildung 31 zeigt die Veränderung eines Einschlusses beim Einfrieren und anschließendem Aufheizen.

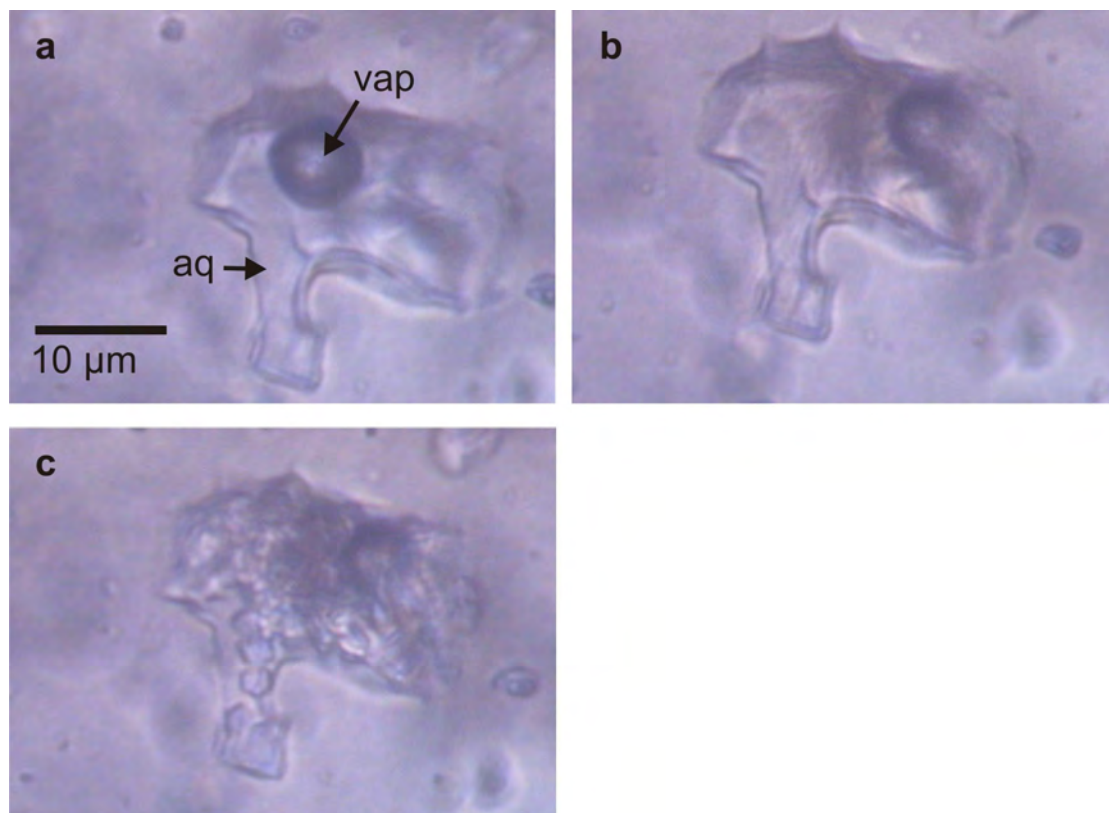


Abb.60: Irregulärer Einschluss in Quarz: a) Raumtemperatur (20°C), b) Braungefärbter, gefrorener Einschluss (-100°C), c) Komplexe, feste Phasen (-80°C); aq = hochsalinare, wässrige Lösung, vap = $\text{CH}_4 \pm \text{N}_2$.

In Abbildung 32a sind die Schmelztemperaturen von Eis in Abhängigkeit von den sich bildenden Salzhydraten gegen die Häufigkeit ihres Auftretens dargestellt.

Die Homogenisierung der gasförmigen in die flüssige Phase, erfolgt bei Temperaturen zwischen 186 und 204°C (Abb.32b).

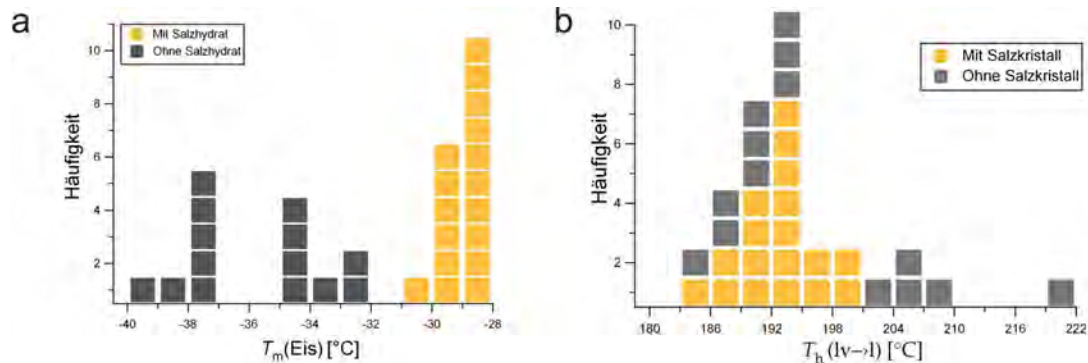


Abb. 61: Histogramm: a) Schmelztemperatur (T_m) von Eis, b) Homogenisierungstemperatur (T_h), jeweils in Abhängigkeit von der Häufigkeit aufgetragen.

In Abbildung 33 sind die Schmelztemperaturen von Eis den Homogenisierungstemperaturen der gasförmigen Phasen gegenübergestellt. Die in grau eingefärbten Punkte markieren Einschlüsse, in welchen sich beim Einfrier- und Aufheizvorgang keine Salzhydrate gebildet haben. Die gelben Punkte stellen Einschlüsse dar, in welchen komplexe Salzhydrate ausgefallen sind. Gleiche Homogenisierungstemperaturen und variierende Schmelztemperaturen von Eis deuten auf verschiedene Salinitäten als Folge der An- bzw. Abwesenheit von Salzhydraten hin d.h. wenn Eis in Anwesenheit eines Salzhydrates schmilzt, ist die sich bildende Lösung weniger salzig (höhere Schmelztemperatur) als ohne die Bildung des Hydrates.

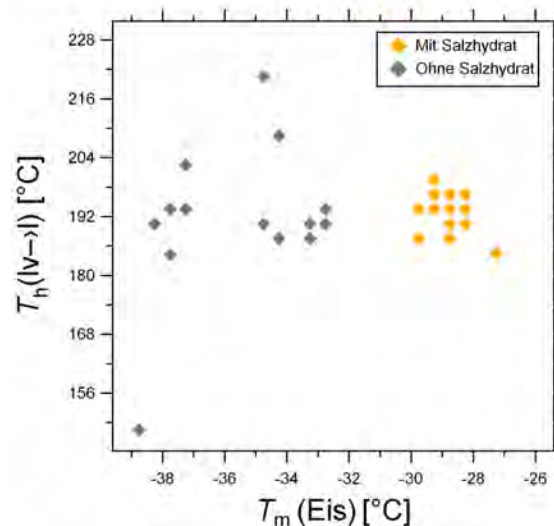


Abb.62: Diagramm: Gegenüberstellung der Schmelztemperaturen von Eis (T_m) und der Homogenisierungstemperatur der Gasblase (T_h).

4) Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie

4.1) Probe B09

Grossular

Gruppe A1: Im Großteil der untersuchten Einschlüsse konnte nach dem Abkühlen auf -180°C neben Methanclathrat auch Eis und eine hochsalinare, wässrige Lösung festgestellt werden. Vereinzelt konnte mittels Ramanspektroskopie in vollständig gefrorenen Einschlüssen Hydrohalit ($\text{NaCl}\times 2\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen werden. Abbildung 34a zeigt ein Ramanspektrum von Methanclathrat und Eis in Anwesenheit einer hochsalinaren, wässrigen Lösung bei -32°C . Der Methanpeak, der bei Raumtemperatur bei etwa 2918 cm^{-1} liegt, wird bei der Bildung des Clathrats zu einem Doppelpeak mit Positionen bei 2901 und 2913 cm^{-1} . Abbildung 34b zeigt das Ramanspektrum von Eis (3093 cm^{-1}) und Hydrohalit mit den charakteristischen Peakpositionen bei 3404 , 3421 , 3434 und 3538 cm^{-1} . In Abbildung 34c ist das Ramanspektrum von Eis (Peakposition bei 3107 cm^{-1}) und einer hochsalinaren, wässrigen Lösung mit einem breiten Band zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} dargestellt. Die Peakpositionen bei 3648 und 3693 cm^{-1} gehören zum Grossular, der das Wirtsmineral für die Einschlüsse darstellt. Der Vergleich der Peakpositionen von Eis in den Abbildungen 34b,c zeigt, dass der Eispeak bei wesentlich höheren Wellenzahlen liegt, wenn sich beim Einfrieren der Einschlüsse kein Hydrohalit bildet.

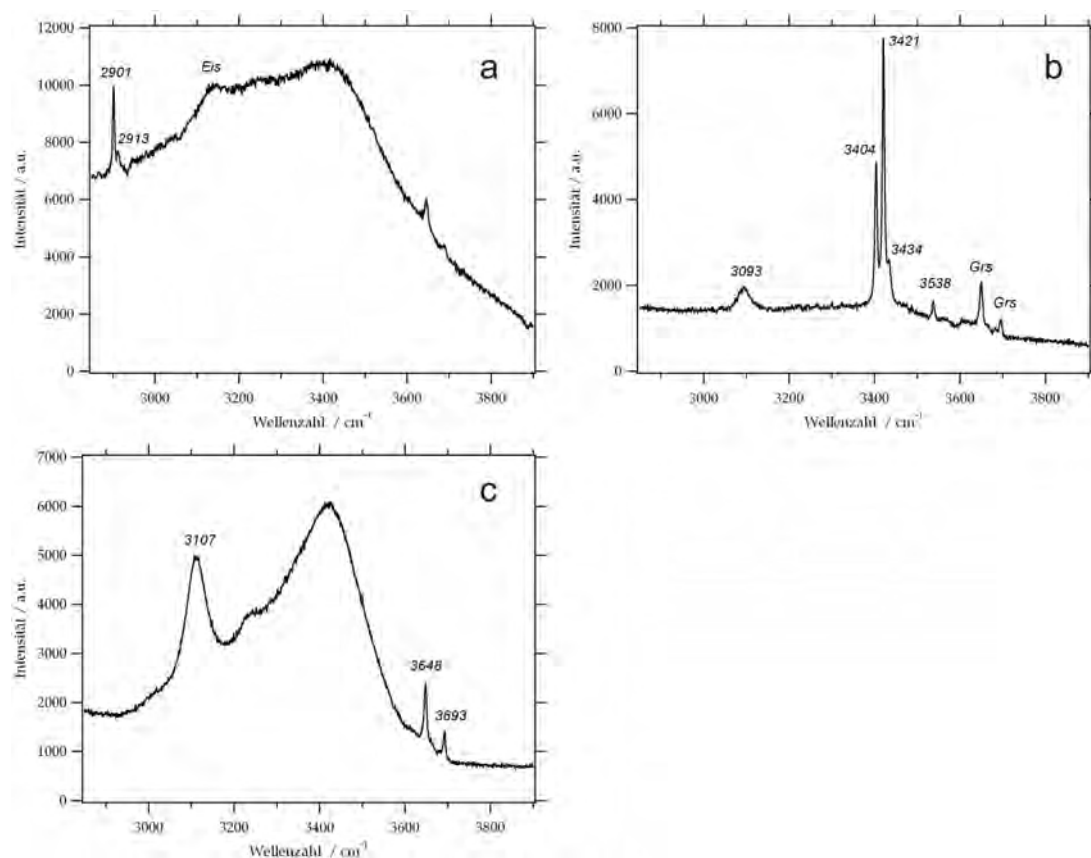


Abb.63: Ramanspektren von Einschlüssen in Grossular: a) Methanclathrat, Eis (-32°C), b) Eis (3093cm^{-1}), Hydrohalit (-180°C), c) Eis (3107 cm^{-1}) und hochsalinare, wässrige Lösung (-180°C).

Gruppe A2: Beim Abkühlen der Einschlüsse auf -180°C bilden sich neben Methanclathrat, Eis und Hydrohalit komplexe Salzhydrate unbekannter Zusammensetzung. In Abbildung 35a sind Ramanspektren von Hydrohalit bei -60°C (schwarzes Spektrum) und bei -180°C (grünes Spektrum) dargestellt. Bei -60°C ist Hydrohalit durch zwei Peaks im Bereich von 3421 cm^{-1} und 3540 cm^{-1} gekennzeichnet. Eis besitzt ein breites Spektrum mit einem Maximum bei etwa 3117 cm^{-1} . Durch weiteres Abkühlen verschieben sich die Peakpositionen in Richtung niedrigere Wellenzahlen. Aus den breiten Spektren von Eis und Hydrohalit entstehen deutlich voneinander abgrenzbare Peaks. Das Methanclathrat besitzt bei -180°C zwei Peaks mit Positionen bei 2904 und 2913 cm^{-1} . In Abbildung 35b,c,d sind Ramanspektren von Eis und komplexen, unbekanntem Salzhydraten bei einer Temperatur von -190°C dargestellt. Die Abbildungen 35b und 35c zeigen dasselbe Salzhydrat, wobei sich jedoch die Intensitäten der Peaks in den beiden Spektren unterscheiden. Das in Abbildung 35d dargestellte Spektrum unterscheidet sich sowohl in der Anzahl der Peaks als auch in den Peakpositionen von den Spektren in Abbildung 35b,c. Da mittels Mikrothermometrie der genaue Schmelzpunkt der Salzhydrate nicht bestimmt werden konnte, wurde durch die Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie versucht, den Stabilitätsbereich dieser Phasen einzugrenzen. Die komplexen Salzhydrate schmelzen bei Temperaturen zwischen -70 und -60°C , Hydrohalit bei Temperaturen zwischen -35 und -30°C .

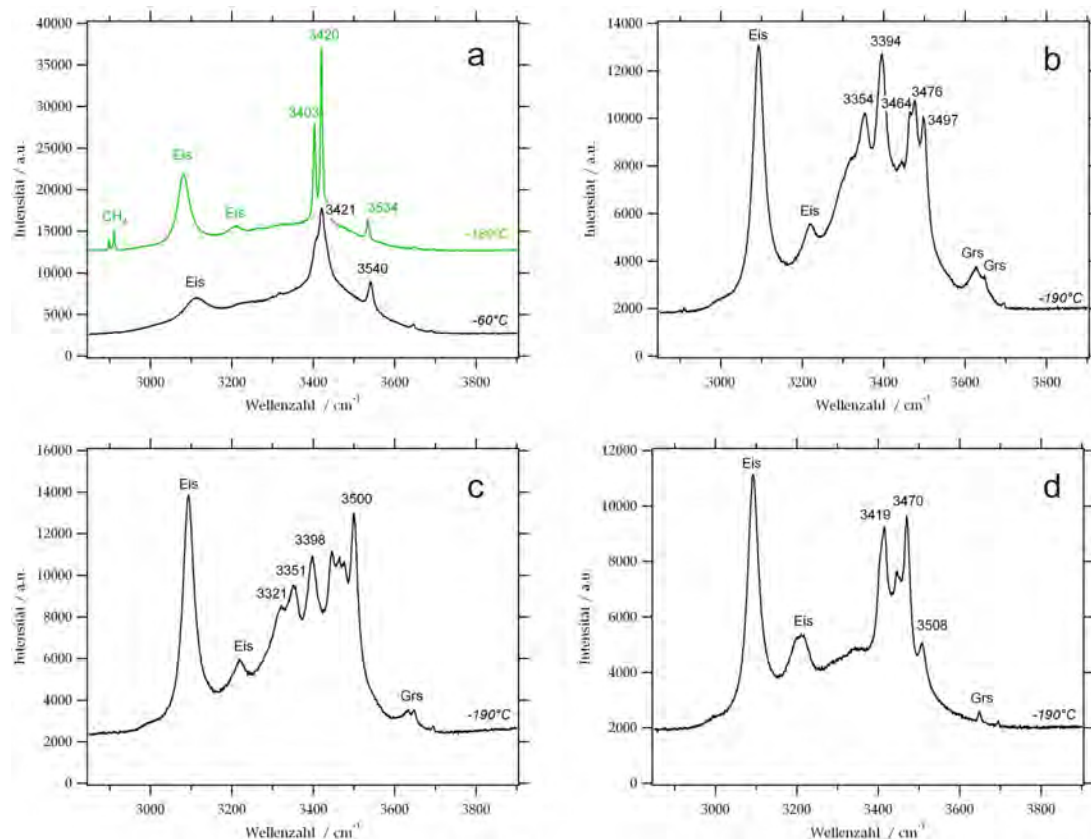


Abb.64: Ramanspektren von Einschlüssen in Grossular: a) Eis und Hydrohalit bei -60 (schwarz) und -180°C (grün); Methanclathrat (CH_4) bei -180°C , b=c=d= komplexe Salzhydrate unbekannter Zusammensetzung bei -190°C , Eis; mit Grs bezeichnete Peaks gehören zum Ramanspektrum von Grossular.

Gruppe A3: Beim Einfrieren der Einschlüsse auf -180°C bilden sich in Abhängigkeit von der Metastabilität der fluiden Phase Eis, Methanclathrat und ein komplexes Salzhydrat (Abb.36). Teilweise gefrieren die Einschlüsse nicht vollständig und neben Eis und Methanclathrat sind noch Reste der fluiden Phase vorhanden.

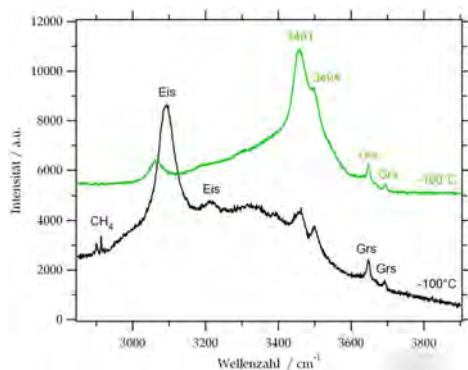


Abb.65: Ramanspektrum von Einschlüssen in Grossular: Eis, Methanclathrat (CH_4) und Salzhydrat bei -100°C (schwarz), Eis und komplexes Salzhydrat bei -180°C (grün).

Abbildung 36 zeigt die Verschiebung der Peakpositionen von Eis (3094 bzw. 3222 cm^{-1} , bei -100°C) mit sinkenden Temperaturen zu niedrigeren Positionen hin (3061 cm^{-1} , zweiter Peak nicht erkennbar). Das Methanclathrat besitzt wiederum den charakteristischen Doppelpack bei 2901 bzw. 2913 cm^{-1} . Die Ausbildung der Peaks des unbekanntes, komplexes Salzhydrats konnte durch die Verringerung der Temperatur von -100 auf -180°C nur geringfügig verbessert werden. Der erste Peak liegt bei 3461 cm^{-1} , der Zweite bei 3494 cm^{-1} . Im Vergleich mit den Salzhydraten der Gruppe A2 finden sich ähnliche Peakpositionen in Abbildung 35b. Die Peaks bei 3648 und 3696 cm^{-1} gehören zum Grossular, in dem sich die Einschlüsse befinden. Eine genaue Schmelztemperatur des Salzhydrates konnte nicht bestimmt werden. Beim Auftauen der Einschlüsse von -180°C war das Salzhydrat ab -70°C nicht mehr messbar.

Gruppe A4: Obwohl sich der Salzgehalt der fluiden Phase dieser Einschlussgruppe von dem in den bisher beschriebenen unterscheidet (siehe Kapitel 2, Ramanspektroskopie), bilden sich beim Einfrieren auf -180°C neben Eis und Methanclathrat wiederum komplexe Salzhydrate unbekannter Zusammensetzung sowie Hydrohalit (Abb.37a,b).

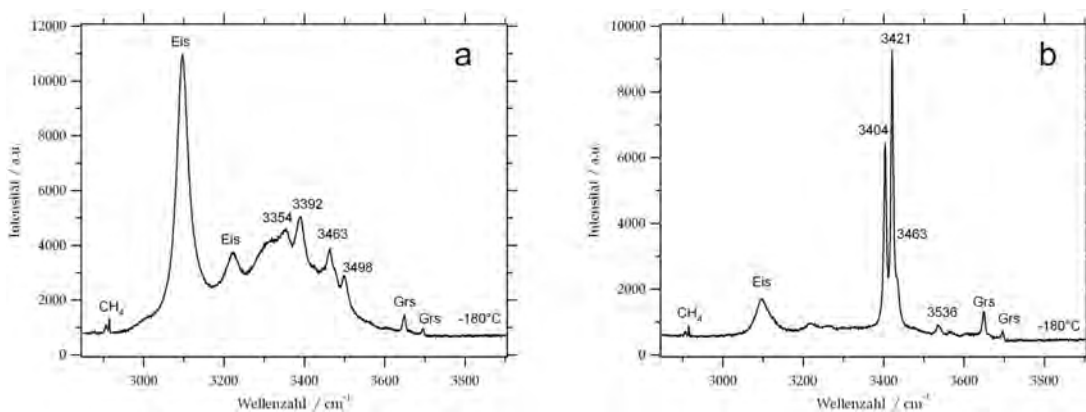


Abb. 66: Ramanspektren von Einschlüssen in Grossular: a) Methanclathrat, Eis, komplexes Salzhydrat (-180°C), b) Methanclathrat, Eis, Hydrohalit (-180°C).

In Abbildung 37a sind Ramanspektren von Methanclathrat, Eis und einem komplexen Salzhydrat bei -180°C dargestellt. Abbildung 37b zeigt neben Ramanspektren von Methanclathrat und Eis ein Spektrum von Hydrohalit (Peakpositionen bei 3648 bzw. 3695 cm^{-1} stammen in beiden Abbildungen von Granat, in welchem sich die Einschlüsse befinden). Das Ramanspektrum des unbekanntes Salzhydrates der Gruppe A4 (Abb.37a) ist mit dem Spektrum des Hydrates der Gruppe A2 in Abbildung 35b vergleichbar. Durch die Kombination von Mikrothermometrie und Ramanspektroskopie konnten keine genauen Schmelztemperaturen bestimmt sondern nur Temperaturbereiche eingegrenzt werden. Nach dem Einfrieren der Einschlüsse auf -180°C bilden sich in Abhängigkeit von der Metastabilität der fluiden Phase komplexe Salzhydrate, die beim Auftauen bis etwa -50°C mittels Ramanspektroskopie nachweisbar sind. Durch weitere Erhöhung der Temperatur von -50 auf -40°C schmelzen die komplexen Salzhydrate und es bildet sich Hydrohalit. Sofortige Reduktion der Temperatur von -40 auf -180°C führt zu keiner wiederholten Nukleation der komplexen Salzhydrate (nur mehr Hydrohalit, Eis und Methanclathrat messbar). Der Schmelzpunkt des Methanclathrates liegt im Bereich von -15 bis -5°C . Wegen der bei diesen Temperaturen auftretenden größeren Menge an fluiden Phase, konnten jedoch die festen Phasen nicht mehr eindeutig mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen werden, da sie dem Laserstrahl ausweichen. Der Hydrohalit schmilzt bei Temperaturen zwischen -25 und -20°C .

4.2) Probe 215a

Quarz

Gefrier- und Schmelzprozesse konnten überwiegend in salzkristallfreien Einschlüssen beobachtet werden, wobei selbst bei Temperaturen von -180°C noch eine fluide Phase nachweisbar ist. In Abbildung 38 sind Ramanspektren von Eis und einer hochsalinaren, wässrigen Lösung bei -100°C (schwarzes Spektrum) und -180°C (grünes Spektrum) dargestellt.

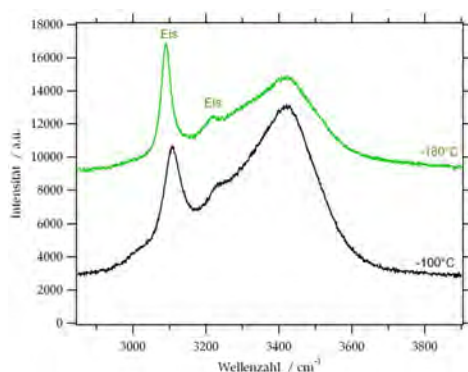


Abb.67: Ramanspektren von Eis und einer fluiden Phase bei -100°C (schwarz) und bei -180°C ; Einschlüsse in Quarz.

Die Peakpositionen von Eis verschieben sich mit sinkenden Temperaturen von 3106 bzw. 3232 cm^{-1} bei -100°C hin zu niedrigeren Werten bei -180°C (3091 bzw. 3221 cm^{-1}).

4.3) Probe 217

Quarz

In Abhängigkeit von der Bildung komplexer Salzhydrate und Hydrohalit können nach dem Einfrieren der Einschlüsse bei -180°C unterschiedliche Phasen mittels Ramanspektroskopie bestimmt werden. Fehlende Salzhydratnukleation verhindert das vollständige Gefrieren der Lösung und neben Eis ist stets noch eine hochsalinare, fluide Phase bestimmbar. Durch Erhitzen dieser Einschlüsse auf -50°C und darauf folgendem erneuten Abkühlen (-100°C) bilden sich meist neben Eis und Methanclathrat auch komplexe Salzhydrate sowie Hydrohalit aus (Abb.39a). Die Abbildungen 39b,c zeigen Ramanspektren von Eis und komplexen, unbekanntem Salzhydraten. Das in Abbildung 39b dargestellte Salzhydrat konnte nur in einem Einschluss dieser Probe mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen werden, wo es sich beim Auftauen der fluiden Phase von -180°C nach der Rekristallisation bei etwa -60°C gebildet hat. Im Vergleich mit Salzhydraten in anderen Mineralen stimmen die charakteristischen Peakpositionen gut mit dem Spektrum in Abbildung 35d überein (Grossular). Die leicht variierenden Peakpositionen der beiden Spektren resultieren aus den unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die Messungen stattgefunden haben (-60 bzw. -190°C). Der Schmelzpunkt dieses Salzhydrates liegt bei $5,5^{\circ}\text{C}$.

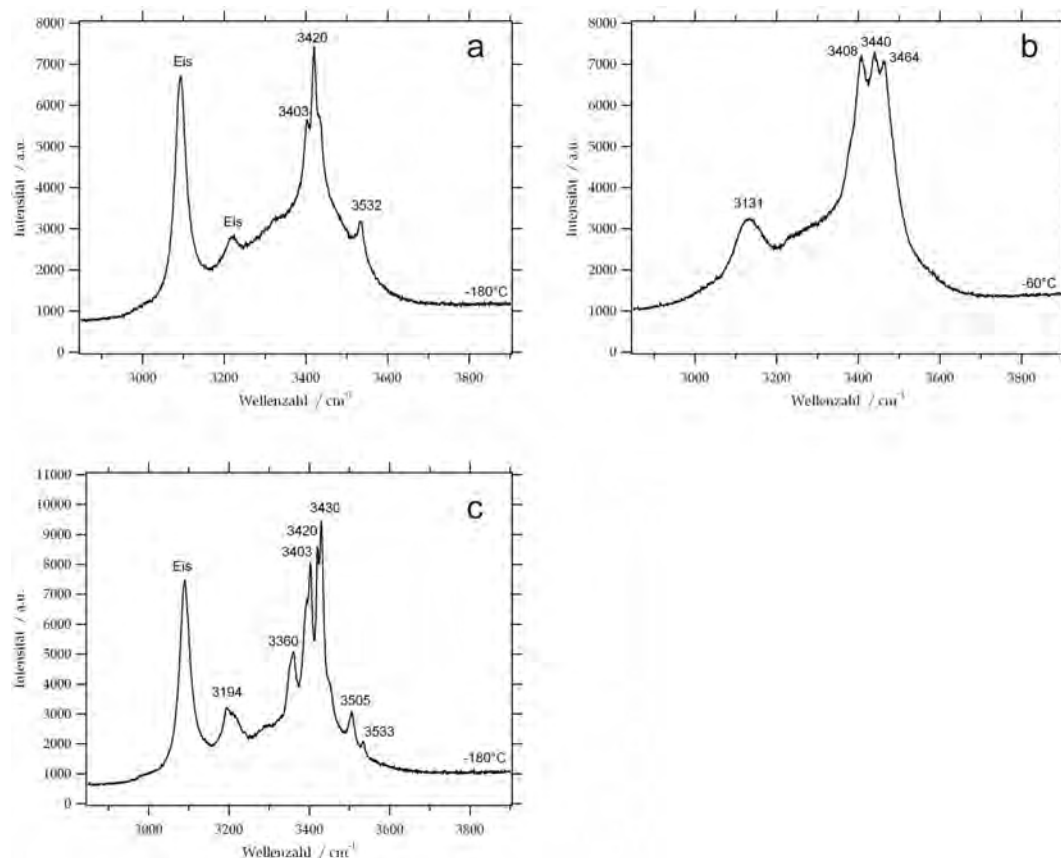


Abb.68: Ramanspektren von Einschlüssen in Quarz: a) bei -180°C : Hydrohalit mit Peakpositionen bei 3403, 3420 und 3532 cm^{-1} , b) bei -60°C : Eis (3131 cm^{-1}), komplexes Salzhydrat ($3408, 3440, 3464\text{ cm}^{-1}$), c) bei -180°C : Eis, komplexes unbekanntes Salzhydrat ($3360, 3403, 3420, 3430, 3505, 3533\text{ cm}^{-1}$).

Mit Ausnahme weniger Einschlüsse konnte wegen des Vorhandenseins von meist mehreren Salzhydraten (Hydrohalit und ein komplexes, unbekanntes Salzhydrat) und den daraus

resultierenden optischen Komplikationen, der Schmelzpunkt der unterschiedlichen Hydrate nicht auseinander gehalten werden. Alle Salzhydrate schmelzen in einem Temperaturbereich von -10 bis $+6^{\circ}\text{C}$. Bei dem in Abbildung 39c dargestellten Salzhydrat könnte bei der Ramanspektroskopischen Bestimmung die Messung genau am Kontakt zwischen Hydrohalit und dem komplexen Salzhydrat stattgefunden haben, da sich die Peakpositionen von Hydrohalit auch in diesem Spektrum wiederfinden (Vergleich von Abb. 39a mit Abb.39c).

4.4) Identifikation der komplexen Salzhydrate

Die Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie führte in den Proben B09 (Grossular) und 217 (Quarz) beim Abkühl- und anschließenden Aufheizvorgang zur Ausbildung komplexer Salzhydrate, die in diesem Kapitel mit Referenzspektren nach Baumgartner (2009) und Dubessy (1982) verglichen werden. Im ersten Vergleich sollen die Ramanspektren in den Abbildungen 35b,d sowie 36 und 37a auf Übereinstimmungen mit den Literaturdaten untersucht werden. Bei -190°C liegen die charakteristischen Peakpositionen des unbekanntes Salzhydrates bei 3321 , $3352 (\pm 2)$, $3395 (\pm 3)$, 3464 , $3474 (\pm 2)$ und $3498 (\pm 2)$ cm^{-1} . Nach Baumgartner (2009) bilden sich beim Einfrieren von $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ hältigen, synthetischen Flüssigkeitseinschlüssen neben Eis und einer MgCl_2 -reichen Restlösung auch Salzhydrate ($\text{MgCl}_2\cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). Die charakteristischen Peakpositionen liegen bei $3191 (\pm 5)$, $3252 (\pm 4)$, $3322 (\pm 5)$, $3397 (\pm 5)$, $3428 (\pm 5)$, $3459 (\pm 2)$, $3479 (\pm 4)$ und $3512 (\pm 2)$ cm^{-1} , was teilweise mit den unbekanntes Salzhydraten in Grossular und Quarz übereinstimmt. Auf Grund der unterschiedlichen kristallographischen Orientierung der Salzhydrate verschwinden Peaks, teilweise kommt es auch zur Überlagerung durch andere Hauptpeaks. Die kristallographische Orientierung ist weiters auch die Ursache für die Unterschiede in den relativen Intensitäten der Peaks. Folgende Positionen stimmen mit den Literaturangaben überein: 3321 , $3395 (\pm 3)$, 3464 und $3474 (\pm 2)$ cm^{-1} . Die zwei verbleibenden Peaks mit Positionen bei $3352 (\pm 2)$ und $3498 (\pm 2)$ cm^{-1} sprechen eher für das Vorhandensein von $\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit charakteristischen Peakpositionen bei 3345 , 3359 , 3403 , 3503 und 3531 cm^{-1} (Dubessy et al. 1982). Das in Abbildung 39c gezeigte Ramanspektrum eines Salzhydrates besitzt charakteristische Peakpositionen bei 3360 , 3403 , 3420 , 3430 , 3505 und 3533 cm^{-1} . Mit Ausnahme der Peaks bei 3420 und 3430 cm^{-1} stimmt das Spektrum mit dem von $\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nach Dubessy überein. Die Peaks bei 3420 und 3430 cm^{-1} könnten von Hydrohalit stammen, der in dieser Probe ebenfalls nachweisbar ist. In den Abbildungen 35d und 39b sind Ramanspektren von Salzhydraten mit Peakpositionen bei 3419 , 2446 , 3470 und 3508 cm^{-1} dargestellt. Nach Baumgartner (2009) besitzt α -Tetrahydrat ($\alpha\text{-CaCl}_2\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) bei Temperaturen von -190°C charakteristische Peaks bei $3197 (\pm 2)$, $3215 (\pm 64)$, $3369 (\pm 6)$, $3425 (\pm 3)$, $3446 (\pm 2)$, $3472 (\pm 5)$ und $3519 (\pm 2)$ cm^{-1} . Mit Ausnahme des Peaks mit der Position bei 3369 cm^{-1} , der im Spektrum in Abbildung 35d fehlt, stimmen die Messwerte mit dem Referenzspektrum überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bildung von CaCl_2 - und MgCl_2 -Salzhydraten zusätzlich zu Eis und Hydrohalit in tief gefrorenen Flüssigkeitseinschlüssen in Grossular und Quarz nachgewiesen werden konnte.

5) Berechnungen der fluiden Phasen

5.1) Berechnung der Molfraktion von Methan und Stickstoff

Auf der Basis der Placzek'schen Polarisierbarkeitstheorie können die Molfraktionen der Gase in der Blase von Flüssigkeitseinschlüssen nach folgender Formel berechnet werden (Schrötter & Klöckner (1979), Wopenka & Pasteris (1986, 1987), Dubessy et al. (1989)):

$$x_a = \frac{A_a / \sigma_a \zeta_a}{\sum_i A_i / \sigma_i \zeta_i}$$

In der Formel bezeichnet x_a die Molfraktion, A_a die Peakfläche und σ_a, ζ_a element- bzw. gerätespezifische Konstanten.

Probe B09

Grossular

Im Histogramm in Abbildung 40 sind die Ergebnisse der Molfraktionsberechnung von Methan gegen die Häufigkeit aufgetragen. Eine Tabelle mit den Zahlenwerten befindet sich im Anhang 3 (Tab.1).

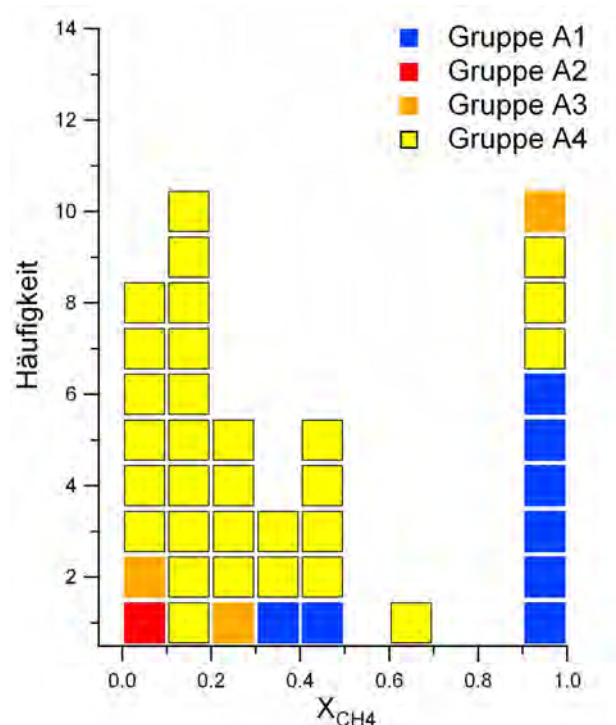


Abb.69: Histogramm mit Darstellung der Molfraktion von Methan (X_{CH_4}) in der Gasblase im Verhältnis zur Häufigkeit des Auftretens in Einschlüssen im Grossular.

In Einschlüssen, deren Gasblase sowohl Stickstoff als auch Methan enthält, wird der überwiegende Anteil des Gesamtgasgehaltes von Stickstoff eingenommen. Einschlüsse, deren

Gasblase nur eine Komponente besitzt, enthalten Methan. Diese Einschlüsse kommen bevorzugt in Gruppe A1 vor, hingegen befinden sich Methan und Stickstoff bevorzugt in Einschlüssen der Gruppe A4 (Abb.40).

Probe 215a

Vesuvianit

Mittels Ramanspektroskopie konnten nur in einem geringen Prozentsatz der untersuchten Flüssigkeitseinschlüsse Gase (Methan, Stickstoff) nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Molfraktionsberechnung von Methan und Stickstoff sind in Anhang 3 (Tab.2) dargestellt. Mit Ausnahme von einer Messung, bei der sich als einzige Gasphase Methan ergab, enthalten die Einschlüsse mehr Stickstoff als Methan (zwischen 60 und 100%).

Probe 217

Quarz

Abbildung 41 zeigt ein Histogramm, in dem die Molfraktion von Methan der Häufigkeit des Auftretens in Einschlüssen von Quarz gegenübergestellt ist. Eine Tabelle mit Ergebnissen aus der Berechnung der Molfraktionen von Methan und Stickstoff befindet sich in Anhang 3 (Tab.3).

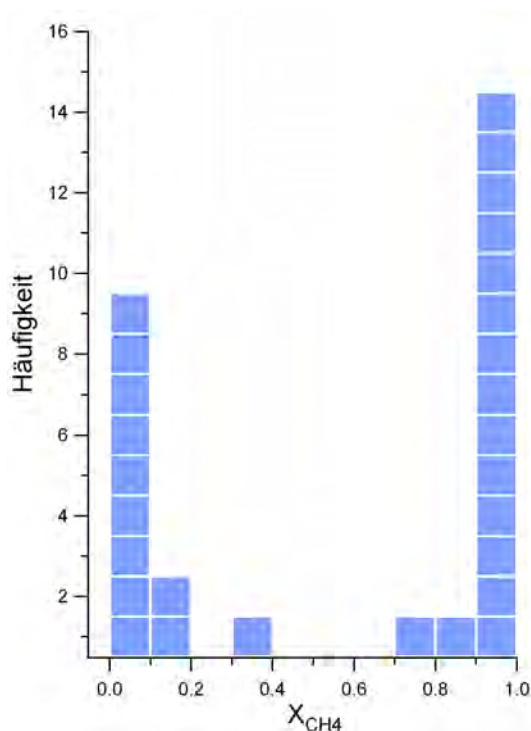


Abb. 70: Histogramm mit Gegenüberstellung der Molfraktion von Methan (X_{CH_4}) und der Häufigkeit des Auftretens in der Gasblase in Quarzeinschlüssen.

Der Großteil der Einschlüsse enthält Methan als einzige gasförmige Komponente (Abb.41). In Anwesenheit von Stickstoff in der Gasblase geht der Anteil von Methan stark zurück und liegt dann zwischen 0 und 10%.

5.2) Salinitätsberechnung aus Ramanspektroskopiedaten

Probe B09

Grossular

Nach einer Methode von Baumgartner und Bakker (2009) zur Salinitätsabschätzung (NaCl) wird das Ramanspektrum der fluiden Phase in 3 Gauss-Lorentz Kurven aufgeteilt. In Abbildung 42a ist ein Beispiel für ein Spektrum einer salinaren, wässrigen Lösung dargestellt, das für die Bestimmung der Salinität herangezogen werden kann. Die Peakpositionen bei 3644 und 3686 cm^{-1} entsprechen dem Grossular, in welchem sich die Einschlüsse befinden. Abbildung 42b zeigt ein Ramanspektrum von Grossular in diesem Wellenzahlenbereich (2900-3900 cm^{-1}). Zur Salinitätsabschätzung (sal) wird der Peak mit der Position bei der niedrigsten Wellenzahl herangezogen ($\Delta \nu_1$). Die Berechnung erfolgt mit folgender Formel:

$$\Delta \nu_1 = 3222.8 + 1.69\text{sal}$$

Da sich in der untersuchten Probe jedoch im Bereich der 3. Gauss-Lorentz Kurve die Signale von Grossular befinden (3644, 3685 cm^{-1}), kommt es zu Überlagerungen des Spektrums (Abb. 42c).

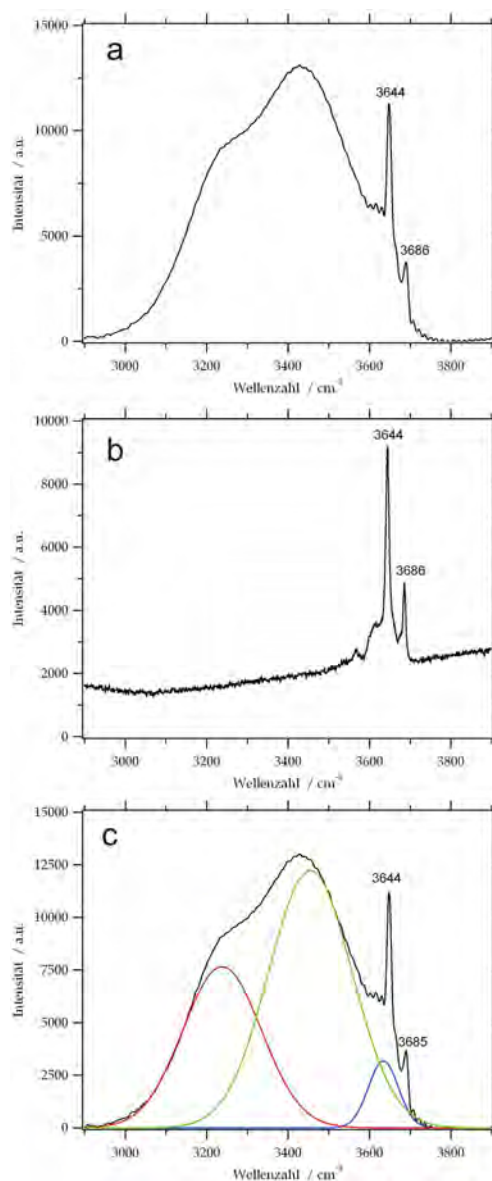


Abb.71: a) Hochsalinare, wässrige Lösung im Bereich zwischen 2900 und 3800 cm^{-1} , b) Vergleichsramanspektrum von Grossular im Bereich von 2900 bis 3900 cm^{-1} , c) Dekonvolution des Ramanspektrums der hochsalinaren Lösung in 3 Gauss-Lorentz Kurven (rot, grün, blau).

Abbildung 43 zeigt ein Diagramm, in dem die Peakpositionen der ersten Gauss-Lorentz Kurve dem Verhältnis der Intensitäten von erster und zweiter Kurve gegenübergestellt sind. Ramanspektren, bei denen die Methode zur Salinitätsabschätzung zu korrekten Ergebnissen führt, liegen im Bereich zwischen den rot-gestrichelten Linien. Abweichungen resultieren aus den bereits erwähnten Interferenzen der Peakpositionen von Grossular im Bereich der dritten

Gauss-Lorentz Kurve und dem Vorhandensein einer Mischung aus mehreren Salzen (MgCl_2 , NaCl , CaCl_2) anstelle einer reinen NaCl Salinität. Da vor allem die Berechnungen für fluide Phasen mit höherer Salinität abweichen, tragen die zusätzlichen Salze (MgCl_2 , CaCl_2) wesentlich zum Salzgehalt bei.

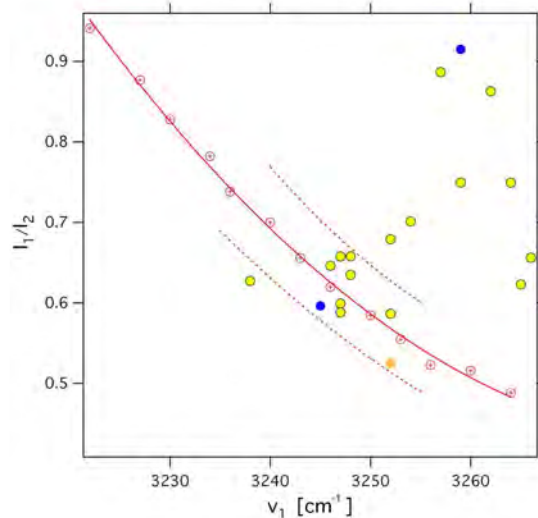


Abb.72: Diagramm, in dem die Peakpositionen der ersten Gauss-Lorentz Kurve (Δv_1) dem Verhältnis der Intensitäten von erster und zweiter Kurve gegenübergestellt sind (I_1/I_2). Rote, durchgezogene Linie stellt den Idealfall, der Bereich zwischen den roten, gestrichelten Linien den Toleranzbereich dar; blau: Gruppe A1, orange: Gruppe A3, gelb: Gruppe A4.

In Tabelle 1 sind die für die Bestimmung der Salinität notwendigen Parameter sowie der daraus resultierende Salzgehalt der untersuchten Lösung angegeben.

$\Delta v_1 [cm^{-1}]$	$\Delta v_2 [cm^{-1}]$	$I_1 [a.u.]$	$I_2 [a.u.]$	Salinität [mass%]	I_1/I_2
3252	3460	3986	5868	17,28	0,68
3246	3455	3538	5474	13,73	0,65
3247	3458	$1,23 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^4$	14,32	0,66
3247	3456	2859	4770	14,32	0,59
3252	3461	1797	3063	17,28	0,59
3247	3448	$1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	14,32	0,59
3248	3455	2557	3887	14,91	0,66
3248	3457	4297	6770	14,91	0,63
3245	3258	3009	5046	13,14	0,60
3252	3459	9086	$1,73 \cdot 10^4$	17,28	0,53

Tab.1: Parameter für die Salinitätsberechnung und daraus resultierende Salinitäten.

Nach dieser Methode der Salinitätsberechnung beträgt der durchschnittliche Salzgehalt 15,1 mass% NaCl .

5.3) Salinitätsberechnung aus Mikrothermometriedaten

Probe 215a

Quarz

Die Salinität der fluiden Phasen kann anhand der Schmelztemperatur von Salzkristallen im Flüssigkeitseinschluss berechnet werden. Im Folgenden werden 2 Möglichkeiten der Salinitätsberechnung durchgeführt und deren Ergebnisse verglichen.

1) Nach Bakker (unveröffentlichtes Universitätskript) erfolgt die Berechnung der Salinität mit folgender Formel:

$$\text{NaCl mass\%} = 26.311 + 0.01007 T_c + 8.2073 \cdot 10^{-3} T_c^2 + 3.8423 \cdot 10^{-7} T_c^3 - 3.3349 \cdot 10^{-10} T_c^4$$

2) Sterner et al. (1987) schlägt folgende Formel zur Salinitätsbestimmung vor:

$$\text{NaCl mass\%} = 26.242 + 0.4928 \cdot \Psi + 1.42 \cdot \Psi^2 - 0.223 \cdot \Psi^3 + 0.04129 \cdot \Psi^4 + 0.006295 \cdot \Psi^5 - 0.001967 \cdot \Psi^6 + 0.0001112 \cdot \Psi^7$$

Die mit Ψ bezeichnete Variable ergibt sich aus der Division von der Schmelztemperatur des Salzkristalls in Grad Celsius (T_c) durch 100. In der Tabelle 1 im Anhang 4 sind die mittels den zwei Berechnungsmöglichkeiten kalkulierten Salinitäten (NaCl_1 , NaCl_2) sowie die Schmelztemperatur der Salzkristalle (T_m (Salz)) angegeben. Abbildung 44 zeigt die Gegenüberstellung von Schmelztemperaturen der Salzkristalle (T_m (Salz, ls→l)) und den daraus berechneten Salinitäten.

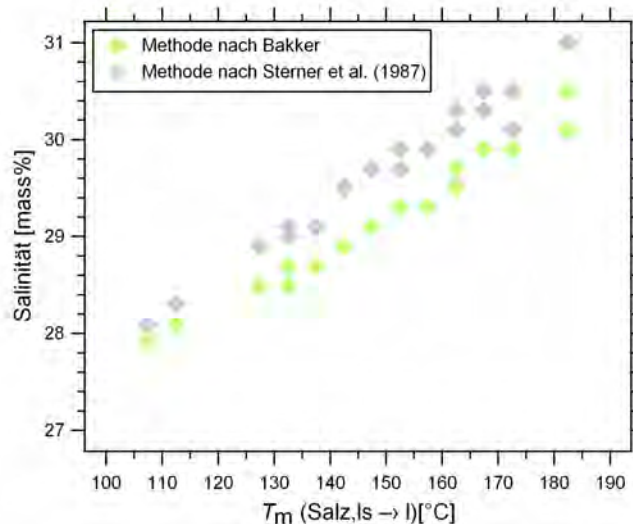


Abb.73: Diagramm, in dem die nach den zwei unterschiedlichen Methoden berechneten Salinitäten von fluiden Phasen in Einschlüssen im Quarz den Schmelztemperaturen (ls→l) gegenübergestellt sind.

Die beiden Methoden führen zu einer guten Übereinstimmung der Ergebnisse, wobei die durchschnittliche Salinität der wässrigen Lösung nach Methode 1 29,3 mass% und nach Methode 2 29,8 mass% beträgt.

Probe 217

Quarz

Die Gesamtsalinität der fluiden Phase kann unter Annahme eines „äquivalent“ Fluidsystems ($H_2O-NaCl-CaCl_2$) mit dem Softwareprogramm AqSo2e, Version 03/02 (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003) berechnet werden. Für die Berechnung von ternären $H_2O-NaCl-MgCl_2$ oder quartären $H_2O-NaCl-MgCl_2-CaCl_2$ Systemen fehlen die mathematischen Gleichungen. Voraussetzung für die Berechnung ist die Kenntnis der Schmelztemperaturen von Eis und Hydrohalit. In der folgenden Tabelle (Tab.2) sind die Schmelzpunkte von Eis und Hydrohalit sowie die Ergebnisse der Salinitätsberechnung angegeben.

$T_m [Eis]$ [C°]	$T_m [HH]$ [C°]	$NaCl$ [mass%]	$CaCl_2$ [mass%]
-28,4	-1,3	11,86	16,26
-28,6	-3,2	11,4	16,51
-29,5	-3,9	10,21	17,7
-29,5	-2,9	10,29	17,71
-29,5	-1,8	10,39	17,72
-29,1	-2,8	10,78	17,19
-28,9	-2,3	11,08	16,93
-27,0	5,7	14,91	14,28
-28,6	-2,7	11,45	16,52
-30,0	0,3	10,01	18,39
-28,2	1,8	12,48	16,01
-28,9	5,5	11,85	17
-29,3	2,8	11,06	17,51
-28,6	-0,4	11,67	16,54
-29,0	2,2	11,39	17,11
-28,5	-1,8	11,67	16,39
-29,5	5,3	11,05	17,79
-28,9	4,9	11,79	17

Tab.2: Schmelztemperaturen von Eis, Hydrohalit (HH) und berechnete Salinitäten.

Die durchschnittliche Salinität der fluiden Phase beträgt 11,41 mass% NaCl und 16,92 mass% $CaCl_2$ (Tab.2).

6) Interpretation

6.1) Probe B09

Grossular

1. Bei dem vorherrschenden Fluidsystem handelt es sich um eine komplexe Mischung aus H_2O und verschiedenen Salzen (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl), zusätzlich zu einer Gasmischung, welche hauptsächlich aus Methan und Stickstoff zusammengesetzt ist.
2. Durch Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie konnte die Bildung von metastabilen Phasenvergesellschaftungen nachgewiesen werden. Als Beispiel kann die Koexistenz von Eis und einer hochsalinaren, wässrigen Lösung in Gruppe A1 angeführt werden. Die Schmelztemperatur von Eis lässt auf eine höhere Salinität der Lösung schließen, als die Anwesenheit von Salzen belegt.
3. Komplexe, stabile Salzhydrate bilden sich meist nur nach wiederholten Abkühl- und Aufheizvorgängen, bei tiefen Temperaturen. Die Abwesenheit von komplexen Salzhydraten erhöht die Salinität der Restlösung und verringert die Schmelztemperatur von Eis (Vergleich von Gruppe A1: $T_m = -33^\circ\text{C}$ und Gruppe A4: $T_m = -3^\circ\text{C}$, Abb.17).
4. Die Gesamtsalinität der Einschlüsse kann unter Annahme eines „äquivalent“ Fluidsystems, z.B. $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, berechnet werden, in dem die Schmelztemperaturen von Eis und Hydrohalit in Salinitäten umgerechnet werden. Diese Art der Berechnung kann für ternäre $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ oder quartäre $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$ Systeme wegen des Fehlens mathematischer Gleichungen nicht durchgeführt werden. Die Berechnung erfolgt unter Anwendung des Programms AqSo2e, Version 03/02 (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003). Unter Annahme einer Schmelztemperatur von Eis bei -4°C und von Hydrohalit bei -23°C (Gruppe A4) ergibt die Kalkulation eine Salinität von 5,3 mass% NaCl und 1,4 mass% CaCl_2 . Für die Berechnung der Gesamtsalinität in der Einschlussgruppe A2 werden Schmelztemperaturen von Eis und Hydrohalit von -15°C bzw. -32°C angenommen. Daraus resultiert eine Salinität von 4,1 mass% NaCl und 13,8 mass% CaCl_2 . Die Schmelztemperatur von Hydrohalit wird als kotektisches Schmelzen dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnung stimmen mit denen, aus Ramanspektroskopiedaten ermittelten, überein (siehe Absatz 5.1).
5. Der Vergleich der Homogenisierungstemperaturen zeigt, dass die Gasphase von Einschlüssen mit niedrigsalinaren Lösungen bei höheren Temperaturen in die fluide Phase überführt wird (z.B. liegt die durchschnittliche Homogenisierungstemperatur einer Gasblase in Anwesenheit einer niedrigsalinaren, wässrigen Lösung bei 250°C , während die Gasblase in einem Einschluss mit hochsalinärer Lösung bei niedrigeren Temperaturen homogenisiert (217°C). Der Grund dafür liegt in der Veränderung des Fluidsystems während des Wachstums von Granat. Mit abnehmender Temperatur steigt die Salinität der wässrigen Lösung an. Hochsalinare, wässrige Lösungen können während der Kristallisation von Granit frei werden und somit die Quelle für die Salinität der untersuchten Lösungen darstellen.

6. Die Gaszusammensetzung variiert in den untersuchten Einschlüssen beträchtlich. Im Diagramm in Abbildung 45 ist die finale Schmelztemperatur der Molfraktion von Methan in der Gasblase gegenübergestellt.

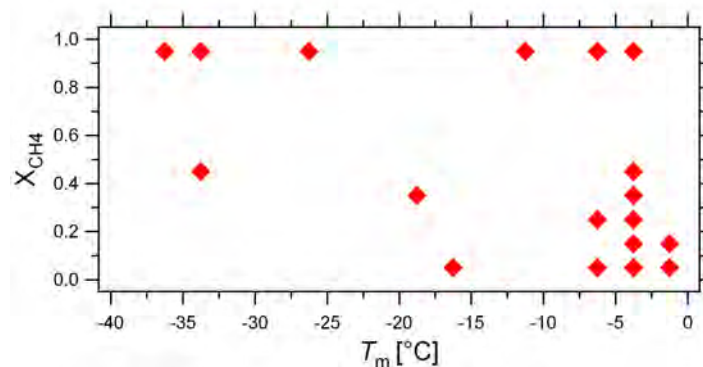


Abb.74: Gegenüberstellung der finalen Schmelztemperatur und der Molfraktion von Methan in der Gasblase von untersuchten Einschlüssen (Grossular).

7. Die Gesamtdichte und Zusammensetzung der Einschlüsse kann im System H_2O - $NaCl$ - $CaCl_2$ - CH_4 - N_2 unter Verwendung des Kalkulationsprogrammes BULK, Version 03/01 (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003) berechnet werden. Voraussetzung für die Berechnung ist die Kenntnis über die Zusammensetzung der homogenen, nicht wässrigen Phase (Gasblase mit Methan und Stickstoff), die Gesamtsalinität (Berechnung siehe Pkt. 4) sowie das molare Volumen. Die Gesamtdichte der Einschlussgruppe A4 wurde sowohl für ein molares Volumen von $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ als auch für $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ berechnet. Die Molfraktionen von Methan und Stickstoff betragen 0,2 und 0,8% (siehe Abb.45). Unter Verwendung der berechneten Salinität aus Punkt 4 ergibt sich eine Gesamtdichte von 0.96 g/cm^3 bei $V_m = 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bzw. 0.93 g/cm^3 bei $V_m = 1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Als zusätzliche Information werden die Substanzmengenanteile von H_2O , CH_4 , N_2 , Na^+ , Ca^{2+} und Cl^- berechnet. H_2O stellt den Hauptbestandteil der Einschlüsse unabhängig von der Gaszusammensetzung dar. (93,6 mol%). An zweiter Stelle folgen die aufgelösten Salze mit 1,6 mol% Na^+ , 0,2 mol% Ca^{2+} und 2,1 mol% Cl^- . Die Substanzmengenanteile von Methan und Stickstoff betragen 0,5 mol% CH_4 und 2 mol% N_2 . Die angeführten Ergebnisse ergeben sich bei Annahme eines molaren Volumen von $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Bei einem molaren Volumen von $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ verringern sich die Werte mit Ausnahme von H_2O etwa um den Faktor 10. Die Ergebnisse der Berechnung zeigen, dass die Gesamtzusammensetzung kaum von der Dichte der Gasphase, die weniger als 1% beträgt, abhängen. Die Berechnung der Gesamtdichte für die Einschlussgruppe A2 erfolgt nach demselben Prinzip. Im Unterschied zur Gruppe A4 beinhaltet die Gasblase jedoch ausschließlich Methan ($X_{CH_4} = 1$, siehe Abb.45). Die Annahme eines molaren Volumen von $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ergibt eine Gesamtdichte von $1,03$ bzw. $1,01 \text{ g/cm}^3$. Den überwiegenden Anteil nimmt wiederum H_2O mit 88.3 mol% ein. An zweiter und dritter Stelle folgen Cl^- mit 5,8 mol% und Na^+ mit 2.5 mol%. Der Anteil von Ca^{2+} beträgt 2,3 mol%, der von Methan 1,2 mol%. Die Berechnung unter Annahme eines

molaren Volumen von $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ führt wiederum zu einer Verringerung der Werte um den Faktor 10. Die richtige Wahl des Wertes für das molare Volumen stellt einen geringen Einfluss auf das Endergebnis dar.

8. Unter Verwendung der ISOC, Version 01/03 Software (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003) und Miteinbeziehung der Ergebnisse aus den vorangegangenen Berechnungen (Pkt.7) kann der Verlauf der Isochoren für die zwei Einschlussgruppen (A2, A4) bestimmt werden (Abb.46).

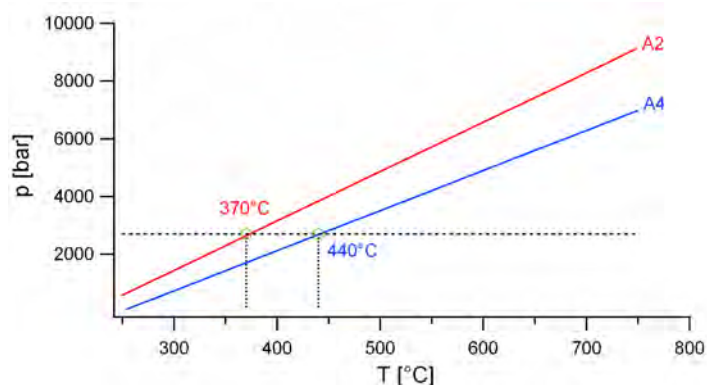


Abb.75: Verlauf der Isochoren für die Gruppen A2 (rot) und A4 (blau) in Abhängigkeit von Druck (p) und Temperatur (T); horizontale, schwarz punktierte Linie = Druck in 10 km Tiefe (2700 bar), grüne Kreise markieren den Schnittpunkt der Isochore mit der Linie konst. Drucks.

Aus Abbildung 46 geht hervor, dass die Bildungstemperatur von Grossular in einer Tiefe von 10 km 370°C (hochsalinare Lösung, Gruppe A2) bzw. 440°C (niedrigsalinare Lösung, Gruppe A4) entspricht. Nach der Intrusion einer granitischen Schmelze in möglicherweise 10 km Tiefe, erfolgte eine langsame Abkühlung der umgebenden, metamorphen Gesteine. Die Anfangsphase enthält niedrigsalinare Fluide, die bei höheren Temperaturen eingefangen wurden. Diese Fluide wurden bei der Metamorphose karbonatführender Sedimente gebildet. Im Verlauf der Abkühlung nimmt die Salinität unter Einwirkung von magmatischen Prozessen zu, welche die metamorphen Fluide mit Salz anreichern.

6.2) Probe 215a

Quarz

1. Bei dem untersuchten Fluidsystem handelt es sich um eine Kombination von H_2O und NaCl , wobei die aus der Schmelztemperatur von Halitkristallen berechnete Salinität (siehe Kapitel 5.3, Salinitätsberechnung aus Mikrothermometriedaten) bei durchschnittlich 29,3 mass% NaCl liegt. Gasförmige Phasen sind mittels Ramanspektroskopie nicht nachweisbar (Wasserdampf).
2. Auf Grund der hohen Salinität gefrieren die Einschlüsse nicht vollständig. Bei -190°C ist neben Eis stets eine hochsalinare Restlösung vorhanden (Nachweis durch die Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie).

3. Aus dem Vergleich der Homogenisierungstemperaturen der gasförmigen Phasen ($lv \rightarrow l$) und der Schmelztemperaturen von Halitkristallen, ergibt sich eine homogene Verteilung bezüglich der primär aufgelösten Phase.
4. Die Berechnung der Isochore erfolgt unter Verwendung des Softwarepackets LONER32, Version 06/02 (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003). Die für die Kalkulation notwendigen Parameter sind die Salinität in mass% NaCl und die Homogenisierungstemperatur der Gasphase. Die Berechnung erfolgte für verschiedene Salinitäten bzw. Homogenisierungstemperaturen, wobei die Homogenisierungstemperatur stets über der Schmelztemperatur des Halits liegt. In Abbildung 47 ist der Verlauf der Isochoren in einem Druck (p)-Temperatur (T)- Diagramm dargestellt.

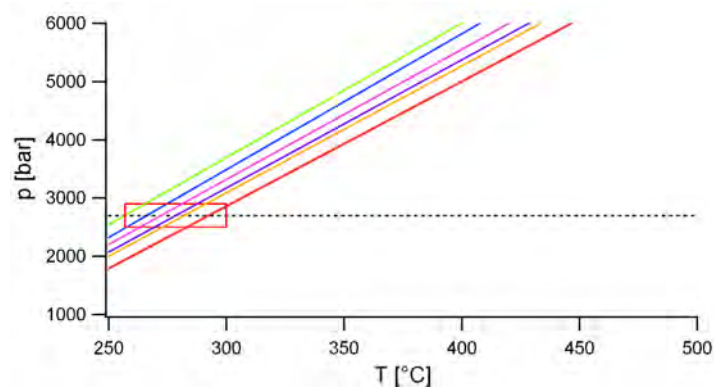


Abb.76: p-T-Diagramm mit Verlauf der Isochoren (bunte Linien); rot-markierter Bereich = Temperaturintervall für die Bildung von Quarz, schwarz gepunktete Linie = Linie konst. Drucks bei 2700 bar.

Die Bildungstemperatur von Quarz in einer Tiefe von 10 km ($p = 2700$ bar) liegt in einem Bereich zwischen 257 und 291°C (Abb.47, rotes Kästchen). Im Vergleich zu Granat (siehe Abschnitt 6.1), dessen Bildungstemperaturen zwischen 370 und 440°C liegen, ist der Quarz in einem späteren, kühlen Stadium nach der Platznahme der granitischen Schmelze entstanden.

6.3) Probe 217

Quarz

1. Die Zusammensetzung des Fluidsystems in den Einschlüssen der untersuchten Quarzprobe entspricht einer Mischung aus H_2O mit verschiedenen Salzen (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl), zuzüglich einer Gasphase aus Methan ($\pm \text{N}_2$).
2. In Abhängigkeit von der Nukleation komplexer Salzhydrate (Nachweis mittels Kombination von Ramanspektroskopie und Mikrothermometrie) kommt es zur Bildung metastabiler Phasenvergesellschaftungen und der Koexistenz von Eis und einer hochsalinaren Restlösung bei -190°C .
3. Durch die Bildung von Salzhydraten bei tieferen Temperaturen kommt es zur Reduktion der Salinität der Restlösung und zur Variation der Schmelztemperatur von Eis (ohne die Bildung der Salzhydrate liegt der Schmelzpunkt bei tieferen Temperaturen, siehe Abb.33).

4. Die Homogenisierungstemperatur der Gasphase bei der Überführung in die Flüssigkeit findet, unabhängig von der Ausfällung komplexer Salzhydrate bei durchschnittlich 192°C statt.
5. Die Gaszusammensetzung (Methan, Stickstoff) in den untersuchten Flüssigkeitseinschlüssen variiert, ähnlich wie bei Probe B09 im Grossular beträchtlich (siehe Abb. 41).
6. Die Berechnung der Gesamtdichte und Zusammensetzung kann im Fluidsystem H_2O - NaCl - CaCl_2 - CH_4 - N_2 unter Verwendung der Software BULK, Version 01/03 (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003) durchgeführt werden. Gesamtsalinität (mass%), Gasinhalt (mol%) und molares Volumen der Gase sind notwendige Parameter für die Berechnung. In Tabelle 1 im Anhang 5 sind die Eingabewerte und Resultate der Dichteberechnung für ein molares Volumen von 100 cm^3/mol (ρ_1) und 1000 cm^3/mol (ρ_2) angegeben. Auf Grund der Homogenität der einzelnen Ergebnisse, wird für die Zusammensetzung der Fluide jeweils ein Beispiel für einen Einschluss mit Methan und Stickstoff und für einen Einschluss mit ausschließlich methanhaltigem Inhalt angegeben. H_2O stellt den Hauptbestandteil der Einschlüsse in beiden Berechnungen unabhängig von der Gaszusammensetzung dar (83,7-83,9 mol%). An zweiter Stelle folgen die aufgelösten Salze mit 3,5 bzw. 3,3 mol% Na^+ , 2,6-2,9 mol% Ca^{2+} und 8,7-9 mol% Cl^- . Die Substanzmengenanteile von Methan und Stickstoff betragen 0,02-2 mol% CH_4 und 1,4 mol% N_2 . Die Annahme von einem molaren Volumen von 1000 cm^3/mol führt zu einer Verringerung der Werte (Ausnahme H_2O) um den Faktor 10. Die durchschnittliche Gesamtdichte unter Annahme eines molaren Volumens von 100 cm^3/mol beträgt 1,1 g/cm^3 , bei Annahme von 1000 cm^3/mol ergibt sich eine Gesamtdichte von 1,09 g/cm^3 .
7. Unter Verwendung der ISOC, Version 01/03 Software (fluid package of computer programs for fluid inclusion studies, Bakker 2003) und der Ergebnissen aus den vorangegangenen Berechnungen (Pkt.6) kann der Verlauf der Isochoren berechnet werden (Abb. 48). Auf Grund des geringen Anteils der gasförmigen Phasen werden für die Berechnung Methan und Stickstoff vernachlässigt.

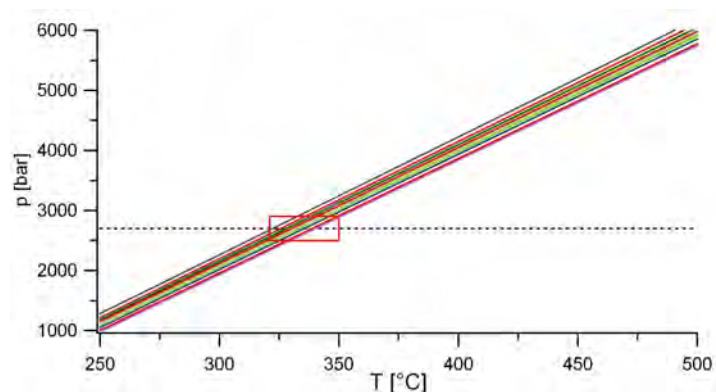


Abb.77: Druck-Temperatur-Diagramm mit dem Verlauf der Isochoren (bunte Linien); schwarze, strichlierte Linie = Linie konst. Drucks (2700 bar), rotes Kästchen = Temperaturbereich der Bildung.

Im Diagramm in Abbildung 48 ist der Bildungsbereich von Quarz (rotes Kästchen) in einer Tiefe von 10 km dargestellt (2700 bar). Die Temperaturen liegen in einem Bereich zwischen 320 und 340°C. Im Vergleich mit den Bildungstemperaturen von Grossular (Probe B09) und Quarz (Probe 215a) liegen diese Temperaturen in der Nähe vom Grossular (370-440 °C). Übereinstimmungen mit Grossular ergeben sich auch bezüglich der Fluidzusammensetzung, dem Gasgehalt bzw. dem Einfrier- und Auftauverhalten (Bildung komplexer Salzhydrate).

7) Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Bildung von Grossular (Vesuvianit) während dem Höhepunkt der Metamorphose erfolgte durch niedrigsalinare, möglicherweise, rein metamorphe Fluide in Anwesenheit einer CH₄-N₂ hältigen Gasmischung bei etwa 440°C.
2. Die Beimengung einer zusätzlichen, wahrscheinlich magmatischen fluiden Phase (Mischung aus CaCl₂, NaCl und MgCl₂) während des weiteren Wachstums von Grossular führt zu einer Erhöhung der Salinität (370°C).
3. In dieser Phase bildet sich bei gleichbleibender Flüssigkeitszusammensetzung Quarz und Calcit (Probe 217) bei Temperaturen zwischen 320 und 340°C.
4. Die hohe Salinität in Einschlüssen der Quarzprobe 215a (29 mass% NaCl) und das Fehlen der Methan-Stickstoffmischung lassen auf das Vorhandensein einer weiteren fluiden Phase bei niedrigeren Temperaturen während höchstwahrscheinlich retrograden Metamorphosebedingungen schließen (257-291°C).

Literatur

- ABALOS, B., CARRERAS, J., DRUGUET, E., VIRUETE, J.E., PUGNAIRE, M.T.G., ALVAREZ, S.L., QUESADA, C., FERNANDEZ, L.R.R. & GIL- IBARGUCHI, J.I. (2002): Variscan and Pre- Variscan Tectonics. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002,9, 154-183.
- ALBEREDE, F. & MICHARD-VITRAC, A. (1979): Age and significance of the north-Pyrenean metamorphism, Earth and Planetary Science Letters, 40,327-332.
- AUTRAN, A. & GUITARD, G. (1969): Mise en evidence de nappes hercyniennes de style pennique dans le serie metamorphique du massif du Roc de France (Pyrenees orientales): liaison avec la nappe de Canigou. C.R.Ac.Sci., 269, 2497- 2499.
- AUTRAN, A., FONTEILLES, M., GUITARD, G. (1966): Discordance du paleozoique inferieur metamorphique sur un socle gneisique antehercynien dans le massif des Alberes. CR Acad Sci Paris, 263D, 317-320.
- BAUMGARTNER, M. & BAKKER, R.J. (2009): Raman spectroscopy of pure H₂O and NaCl-H₂O containing fluid inclusions in quartz-a study of polarization effects. Mineralogy and Petrology, 95, 1-15.
- BAUMGARTNER, M. (2009): Analysis of salt-bearing aqueous solutions in synthetic fluid inclusions by microthermometry and cryogenic ramanspectroscopy. Doctoral Thesis, 1-158.
- BERASTEGUI, X., LOSANTOS, M., MUNOZ, J. A. & PUIGDEFABREGAS, C. (1993): Tall geologic del Pirineu Central 1/200.000. Institut Cartografic de Catalunya, Barcelona.
- BOISSONNAS, J., LE POCHAT, G., THIBAUT, CL. & BERNATSKY, M. (1974): Carte geologique au 1/50000 Iholdy. Bur Rech Geol Min, Orleans.
- BOUQUET, C. (1986): Coupe stratigraphique des Pyrenees Centrales. In: Synthese des Pyrenees. Bur Rech Geol Min, IGME,Orleans.
- BURKE,E.A.J. (2001): Raman microspectrometry of fluid inclusions. Lithos , 55, 139-158.
- CAPOTE, R., MUNOZ, J.A., SIMON, J.L. LIESA, C.L. & ARLEGUI, L.E. (2002): Alpine Tectonics I: the alpine system north of the Betic Cordillera.
- CARLS, P. (1988): The Devonian of Celtiberia (Spain) and Devonian paleogeography of SW Europe. In: MCMILLAN, N.J., EMBRY, A.F. & GLASS, D.J. (eds.) Devonian of the world. Canadian Society Petroleum Geologists Calgary, Memoirs, 14(1), 421- 466.
- CARRERAS, J. & DEBAT, P. (1996): La Tectonique Hercynienne. In: BARNOLAS, A. & CHIRON, J.C. (eds.) Synthese geologique et geophysique des Pyrenees. Vol.1: Indroduction. Geophysique. Cycle Hercynien, BRGM and IGME, Orleans and Madrid, 585- 677.
- CAVET, P. (1957): Le Paleozoique de la zone axiale des Pyrenees orientales francaises entre la Rousillon et l'Andorra (etude stratigraphique et paleontologique). Bulletin Service de la Carte Geologique de France, 55(254), 1-216.
- CLIN, M. & MIROUSE, R. (1963): Remarques sur l'evolution de la partie centrale et de la partie occidentale du domaine axial pyreneen, a la veille de l'orogenese hercynienne.Comptes Rendus Hebdomdaires des Seances de l'Academie des Sciences, 256, 1, 216- 218.
- LOPEZ- GOMEZ, J., ARCHE, A. & PEREZ- LOPEZ, A. (2002): Permian and Triassic. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002,10, 184- 212.

- CLIN, M. (1959): Etude geologique de la haute chaine des Pyrenees Centrales entre le cirque de Troumouse et le cirque du Lys. These. Fac. D. Sc. Nancy, 9-379.
- COLMENERO, J.R., FERNANDEZ, L.P., MORENO, C., BAHAMONDE, J.R., BARBA, N., HEREDIA, N. & GONZALEZ, F. (2002): Carboniferous. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002,7, 92- 117.
- DESTOMBES, J.-P. & RAGUIN, E. (1943): Sur la structure de massif granite et du Paleozoique dans les Pyrenees luchonaise (Haute Garonne). Bull. Soc. Geol. France, 16, 337-339.
- DUBESSY, J., AUDEOUD, D., WILKINS, R. & KOSZTOLANYI, C. (1982): The use of Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. Chemical Geology, 37, 137-150.
- DUBESSY, J., POTY, B. & RAMBOZ, C. (1989): Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric análisis of fluid inclusions, European Journal of Mineralogy, 1, 517-534.
- FAURE, J. & MACAUDIERE, J. (1963): La haute vallee du Louron (Haute- Pyrenees). Structures des ensembles granitiques et metamorphiques, Sci. Terre, 9,2,175-196.
- GARCIA- ALCALDE, J.L., CARLS, P., ALONSO, M.V.P., LOPEZ, J.S., SOTO, F., TRUYOLS- MASSONI, M. & VENEZUELA- RIOS, J.I. (2002): Devonian. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002,6, 67- 91.
- GUITARD, G. (1970): Le metamorphisme hercynien mesozonal et les gneiss oeilles du massif du Canigou (Pyrenees orietales), Mem Bur Rech Geol Min, 63.
- GUTIERREZ- MARCO, J. C., ROBARDET, M., RABANO, I., SARMIENTO, G. N., LANCHAS, M. A. S. J., ARAUJO, P. H. & PIDAL, A. P. (2002): Ordovician. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002, 4, 30-49.
- GUTIERREZ- MARCO, J.C. & LENZ, A.C. (1998): Graptolite synrhabdosomes: Biological or taphonomic entities? Paleobiology, 24, 37- 48.
- HAMMANN, W. (1992): The Ordovician trilobites from the Iberian Chains in the province of Aregon, NE Spain. I. The trilobites of the Cystoid Limestone (Ashgill Series). Beringeria, 6, 3- 219.
- HARTEVELT, J.J.A. (1979): Geology of the upper Segre and Valira valleys, Central Pyrenees, Andorra/Spain. . Leidse Geologische Mededelingen, 25, 129- 245.
- KEPPIE, J.D. (eds.): Pre- Mesozoic geology in France and Related Areas. Springer Verlag, Berlin, 142- 151.
- KLEINSMIEDE, W.F.J. (1960): Geology of the Valle d'Aran (Central Pyrenees). Leidse Geologische Mededelingen, 25, 131- 214.
- KRIEGSMAN, L.M., AERDEN, D.G.A.M., BAKKER, R.J., DEN BROKEN, S.W.J. & SCHUTJENS, P.M.T.M. (1989): Variscan tectonometamorphic evolution of the eastern Lys-Caillauas massif, Central Pyrenees- evidence for late orogenic extension prior to peak metamorphism. Geologie en Mijnbouw, 68, 323- 333.
- LIÑÁN, E., GOZALO, R., PALACIOS, T., VITANED, J. A. G., UGIDOS, J.M. & MAYORAL, E. (2002): Cambrian. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002, 3, 17- 29.

- LOSANTOS, M., BERASTEGUI, X., MUNOZ, J.A. & PUIGDEFABREGAS, C. (1988): Corte geologico cortical del Pirineo Central (Perfil ECORS): Evolucion geodinamica de la Cordillera Pirenaica. Simposio sobre: Cinturones orogenicos. II Congreso Geologico de Espana. Sociedad Geologica de Espana, 7- 16.
- LOTZE, F. (1961c): Das Kambrium Spaniens, Teil 1: Stratigraphie. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Abhandlungen der mathematisch- naturwissenschaftlichen Klasse, 1961(6), 1-216.
- MAJESTE- MENJOUAS, C. & DEBAT, P. (1994): Pyrenees. In: KEPPIE, J. D. (eds.) Pre-Mesozoic Geology in France and Related Areas. Springer, Heidelberg, New York 1994, 442-457.
- MARTIN- CHIVELET, J., BERASTEGUI, X., ROSALES, I., VILAS, L., VERA, J.A., CAUS, E., GRÄFE, K.U., MAS, R., PUIG, C., SEGURA, M., ROBLES, S., FLOQUET, M., QUESADA, S., RIUZ- ORTIZ, P.A., FREGENAL- MARTINEZ, M.A., SALAS, R., ARIAS, C., GARCIA, A., MARTIN- ALGARRA, A., MELENDEZ, M.N., CHACON, B., MOLINA, J.M., SANZ, J.L., CASTRO, J.M., GARCIA- HERNANDEZ, J., GIL, J. & ORTEGA, F. (2002): Cretaceous. In: GIBBSON, W. & MORENO, T. (eds.) The geology of Spain. Geological Society, London 2002, 12, 254-292.
- MUNOZ, A. (1992): Analisis tectosedimentario del Terciario del sector occidental de la Cuenca del Ebro (Comunidad de la Rioja). Instituto de Estudios Riojanos, Logrono, Ciencias de la Tierra, 15.
- OLIVET, J.L., (1996): La cinématique de la plaque iberique. Bulletin des Centres Recherches Exploration- Production Elf- Aquitaine, 20, 131- 195.
- PARIS, F. (1993): Evolution paleogeographique de l'Europe au Paleozoique inferieur: le test des Chitinozoaires. Comptes Rendus de l'Academie des Science, Paris, 316, ser. II, 273- 280.
- PUIGDEFABREGAS, C. & SOUQUET, P. (1986): Tectono-sedimentary cycles and depositional sequences of the Mesozoic and Tertiary from the Pyrenees, Tectonophysics, 129, 172-203.
- RAGUIN, E. (1934): La granite du Lys (Haute- Garonne). Bull. Soc. Geol. France, 6, 421-430.
- RAVIER, J. (1959): Le metamorphisme des terrains secondaires des Pyrenees, Memoires de la Societe Geologique de France, 38, 86-250.
- ROBARDET, M., BONJOUR, J.L., PARIS, F., MORZADEC, P. & RACHEBOEUF, P. R. (1994a): Ordovician, Silurian and Devonian of the Medio- North- American Domain. In: ROEST, W.R. & SRIVASTAVA, S.P. (1991): Kinematics of the plate boundaries between Eurasia, Iberia and Africa in the North Atlantic from the late Cretaceous to the present. Geology, 19, 613- 616.
- SCHRÖTTER, H.W. & KLÖCKNER, H.W. (1979): Raman scattering crosssections in gases and liquids. In: Weber, A.(Ed.): Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Springer Verlag, Berlin, 123-166.
- SEGURET, M. (1972): Etude tectonique des nappes et series decolles de la partie centrale du versant sud des Pyrenees. USTELA, Serie Geologie Structurale 2. Montpellier.

- SOLE SABARIS, L., FONTBOTE, J.- M., MASACHS, V. & VIRGILI, C. (1954): Elementos estructurales de la zone axial en el Alto Ribargorzana. Congr. internat. Etudes.Pyr. Luchon- Pau, 4, 171- 184.
- STERNER, M.S., Hall, D.L. & BODNAR, R.J. (1987): Synthetic fluid inclusions.V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 989-1005.
- VITRAC- MICHARD, A. & ALLEGRE, C.J. (1971): Datation ⁸⁷Rb- ⁸⁷Sr des gneiss du Canigou et de l'Agly (Pyrenees orientales, France). *C. R. Ac. Sci.*, 273, 2411- 2413.
- WATERLOT, M. (1983): VII El Carbonifero de los Pirineos. In: MARTINEZ DIAZ, C. (eds.) *Carbonifero y Permico de Espana*, IGME, Madrid, 281-328.
- WENNEKERS, J.H.N. (1968): The geology of the Esera Valley and the Lys- Caillaus Massif, Central Pyrenees, Spain, France- Ph.D. thesis, Univ. Leiden :57pp.
- WOPENKA, B. & PASTERIS, J.D. (1986): Limitations to quantitative analysis in of fluid inclusions in geological samples by laser Raman microprobe spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 40, 144-151.
- WOPENKA, B. & PASTERIS, J.D. (1987): Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe, *Analytical Chemistry*, 59, 2156-2170.
- ZANDVLIET, J. (1960): The geology of the Upper Salat and Pallaresa valleys, Central Pyrenees, France/ Spain. *Leidse Geologische Mededelingen*, 25, 1- 127.
- ZWART, H.J. (1963): Some examples of the relation between deformation and metamorphism from the Central Pyrenees. . *Geologie en Mijnbouw*, 48, 143- 154.
- ZWART, H.J. (1965): Geological map of the Paleozoic of the Central Pyrenees. Part II, Valle de Aran, sheet 4. *Leidse Geologische Mededelingen*, 28, 321- 376.
- ZWART, H.J. (1979): The geology of the central Pyrenees. *Leidse Geologische Mededelingen*, 50, 1-74.

Anhang

Anhang 1: Koordinaten der Probennahmepunkte

<i>Punktnummer</i>	<i>Koordinaten (Grad)</i>	<i>Koordinaten (Grad)</i>	<i>Koordinaten (UTM/UPS)</i>	<i>Koordinaten (UTM/UPS)</i>
199	N 42°42' 39,3"	E 00° 33' 59,7"	31 T 0300623	UTM 4731469
201	N 42°42' 00,6"	E 00° 35' 13,6"	31 T 0302271	UTM 4730227
202	N 42°41' 57,2"	E 00° 35' 18,0"	31 T 0302367	UTM 4730117
203	N 42°41' 57,9"	E 00° 35' 19,0"	31 T 0302392	UTM 4730138
204	N 42°41' 58,1"	E 00° 35' 16,0"	31 T 0302322	UTM 4730148
205	N 42°41' 54,7"	E 00° 35' 13,7"	31 T 0302267	UTM 4730043
206	N 42°42' 39,4"	E 00° 33' 59,7"	31 T 0300625	UTM 4731470
207	N 42°42' 50,3"	E 00° 33' 44,5"	31 T 0300387	UTM 4731938
208	N 42°42' 50,3"	E 00° 33' 44,5"	31 T 0300387	UTM 4731938
209	N 42°42' 27,4"	E 00° 34' 06,4"	31 T 0300869	UTM 4731215
210	N 42°42' 27,4"	E 00° 34' 06,4"	31 T 0300869	UTM 4731215
211	N 42°42' 21,8"	E 00° 34' 02,7"	31 T 0300776	UTM 4731042
212	N 42°42' 21,8"	E 00° 34' 02,7"	31 T 0300776	UTM 4731042
213	N 42°42' 34,6"	E 00° 34' 04,1"	31 T 0300820	UTM 4731438
214	N 42°42' 12,3"	E 00° 30' 33,1"	31 T 0296000	UTM 4730890
215	N 42°42' 10,1"	E 00° 30' 46,7"	31 T 0296308	UTM 4730811
216	N 42°42' 16,9"	E 00° 30' 56,2"	31 T 0296529	UTM 4730043
217	N 42°42' 14,6"	E 00° 31' 05,8"	31 T 0296745	UTM 4730938
218	N 42°42' 08,2"	E 00° 31' 09,1"	31 T 0296815	UTM 4730739
219	N 42°42' 15,8"	E 00° 30' 20,1"	31 T 0295707	UTH 4731004
220	N 42°42' 20,3"	E 00° 30' 14,5"	31 T 0295584	UTH 4731147
221	N 42°42' 14,0"	E 00° 30' 29,6"	31 T 0295921	UTM 4730944
222	N 42°42' 44,4"	E 00° 30' 17,0"	31 T 0295663	UTM 4731891
223	N 42°43' 49,7"	E 00° 29' 58,0"		
224	N 42°43' 39,0"	E 00° 29' 54,0"	31 T 0295190	UTM 4733589
225	N 42°43' 35,8"	E 00° 29' 39,9"	31 T 0294866	UTM 4733501
226	N 42°43' 46,6"	E 00° 29' 15,4"	31 T 0294317	UTM 4733850
227	N 42°43' 47,9"	E 00° 28' 52,3"	31 T 0293794	UTM 4733907

Tab.1 : Koordinaten der Probennahmepunkte

Anhang 2

Ergebnisse der Mikrosondenanalyse

Granat:

<i>Probe</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>215a1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>
Na ₂ O	0	0	0,014	0,008	0,007	0,028	0,022	0,011	0,054	0,011	0,047
SiO ₂	38,98	38,5	38,84	38,45	39,14	39,13	39,05	38,86	39,16	38,86	38,97
CaO	33,74	34,39	35,3	33,79	33,49	33,04	33,45	32,92	33	32,42	32,5
K ₂ O	0,003	0	0,007	0	0,008	0	0	0,014	0,025	0,004	0,017
MnO	0,642	0,884	0,34	0,883	0,451	1,338	1,25	1,541	1,856	1,736	1,705
MgO	0	0,011	0	0	0,07	0,049	0,054	0,009	0	0,029	0,035
Cr ₂ O ₃	0	0,057	0	0,046	0	0	0,046	0	0	0	0,103
Al ₂ O ₃	19,68	19,9	17,99	19,83	19,66	20,03	20,13	19,81	19,84	20,04	20
TiO ₂	0,163	0,069	0,685	0,05	0,261	0,315	0,3	0,24	0,194	0,218	0,182
FeO	2,88	1,28	1,42	1,93	3,5	3,18	2,79	2,84	2,51	3,27	3,35
Fe ₂ O ₃	2,70	3,24	4,35	2,69	2,08	1,23	1,54	2,26	2,98	1,94	2,15
Total	98,78	98,33	98,94	97,67	98,65	98,34	98,62	98,49	99,59	98,52	99,04

Tab.1: Mikrosondenanalysen von Granat

Pyroxen:

<i>Probe</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>215a1</i>	<i>215a1</i>	<i>215a1</i>	<i>209.1</i>
Na ₂ O	0,082	0,035	0,045	0,044	0,13	0,046	0,057	0,059	0,054	0,019	0,067	0,087	0,082	0,004
SiO ₂	50,89	49,56	50,66	51,04	51,02	50,77	51,13	50,71	51,24	50,91	50,42	51,4	51,65	51,35
CaO	23,43	22,54	23,27	23,3	23,61	23,3	23,55	23,48	23,63	23,78	23,74	23,86	23,52	23,83
K ₂ O	0,002	0,012	0,005	0	0,013	0	0,004	0,032	0,013	0,007	0,022	0,002	0	0,004
MnO	0,622	0,618	0,71	0,505	0,609	0,66	0,386	0,811	0,578	0,739	0,362	0,366	0,274	1,425
MgO	6,321	6,035	5,917	6,22	6,658	6,198	6,929	6,386	6,825	6,18	7,603	7,486	7,954	7,463
Cr ₂ O ₃	0	0,055	0,033	0	0,022	0,155	0	0	0	0,011	0	0,178	0	0,011
Al ₂ O ₃	0,197	0,205	0,276	0,344	0,226	0,239	0,369	0,219	0,196	0,227	0,326	0,38	0,363	0,171
TiO ₂	0	0	0,001	0,014	0,004	0,025	0	0,019	0,031	0,016	0,017	0	0,016	0
FeO	18,35	16,4	17,75	17,83	17,05	17,53	16,63	16,86	16,8	17,31	15,6	15,74	15,08	15,12
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,23	0	0	0
Total	99,89	95,46	98,67	99,29	99,33	98,92	99,05	98,58	99,37	99,2	98,37	99,5	98,94	99,39

Tab. 2: Mikrosondenanalysen von Pyroxenen.

Vesuvianit:

Titanit:

<i>Probe</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>Probe</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>B01</i>	<i>215a1</i>	<i>215a1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>	<i>209.1</i>
Na ₂ O	0,044	0,048	0,028	Na ₂ O	0,028	0	0,032	0,01	0,021	0,005	0,002	0,031
SiO ₂	36,12	36,46	36,5	SiO ₂	30,64	30,76	30,23	31,02	30,36	31,01	30,51	30,93
CaO	34,43	34,88	34,28	CaO	28,27	28,21	28,31	28,2	28,02	28,62	28,2	28,51
K ₂ O	0,009	0,023	0,004	K ₂ O	0,014	0,009	0,017	0	0,028	0,005	0,022	0,023
MnO	0,166	0,155	0,06	MnO	0,095	0,06	0,05	0,041	0,067	0	0,044	0,045
MgO	0,916	0,975	0,703	MgO	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0,092	0	Cr ₂ O ₃	0,081	0	0,081	0,185	0,023	0	0	0,069
Al ₂ O ₃	16,34	16,36	16,91	Al ₂ O ₃	1,941	2,354	2,261	2,763	1,974	5,34	4,917	5,989
TiO ₂	1,368	1,659	1,609	TiO ₂	35,45	34,52	34,45	33,94	35,08	30,7	30,55	29,87
FeO	4,322	4,28	3,818	FeO	0,211	0,306	0,307	0,685	0,665	0,247	0,447	0,238
Total	93,71	94,93	93,91	Total	96,73	96,22	95,74	96,85	96,23	95,93	94,68	95,71

Tab.3: Mikrosondenanalysen von Vesuvianit, Titanit.

Anhang 3

Probe B09

Grossular

Berechnung der Molfraktionen von Methan und Stickstoff

	<i>ENr.</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>X_{CH4}</i>	<i>X_{N2}</i>
GruppeA1	6a	15753	2319	0,48	0,52
	6b	1132		1,00	0,00
	8a	3167		1,00	0,00
	8b	1087		1,00	0,00
	10	3421		1,00	0,00
	13c	1985		1,00	0,00
	13,2	12399	2643	0,38	0,62
	17	5520		1,00	0,00
GruppeA2	7	10206	49784	0,03	0,97
GruppeA3	4	1523		1,00	0,00
	5b	863	2613	0,04	0,96
	13a	24172	8851	0,27	0,73
GruppeA4	13,3	4118	2348	0,19	0,81
	1	15361	11265	0,15	0,85
	2,1a	9723	10781	0,11	0,89
	2,2	5790	6507	0,11	0,89
	2	31237	46844	0,08	0,92
	3	12328	9527	0,15	0,85
	3l	2915	3514	0,10	0,90
	5	4894		1,00	0,00
	6c	22466	31281	0,09	0,91
	11	13111	11820	0,13	0,87
	12	10364	16129	0,08	0,92
	3,1	24961	4135	0,45	0,55
	3,2	18758	25528	0,09	0,91
	4	4632	657	0,48	0,52
	5,1	8016	554	0,66	0,34
	5a		814	0,00	1,00
	5b	16748	7400	0,23	0,77
	5,2	6449	2322	0,27	0,73
	6	11025		1,00	0,00
	7	7660	1791	0,36	0,64
8	11642		1,00	0,00	
9	5850	827	0,49	0,51	
10	6047	2396	0,25	0,75	
11	10867	20005	0,07	0,93	
12	7382	15662	0,06	0,94	
12,2	2821	1296	0,22	0,78	
13,2	10960	3284	0,31	0,69	
13,3	4718	2629	0,19	0,81	
14	36609	64968	0,07	0,93	
16	10776	9450	0,13	0,87	
17	3463	636	0,42	0,58	

Tab.1: Molfraktionen von Methan und Stickstoff (Grossular).

Probe 215a

Vesuvianit

Berechnung der Molfraktionen von Methan und Stickstoff

<i>ENr.</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>X_{CH4}</i>	<i>X_{N2}</i>
1	1320	2871	0,06	0,94
5	2767	12715	0,03	0,97
7	12496	2630	0,39	0,61
7,4	2144	2988	0,09	0,91

Tab.2: Molfraktionen von Methan und Stickstoff (Vesuvianit)

Probe 217

Quarz

Berechnung der Molfraktionen von Methan und Stickstoff

<i>ENr.</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>X_{CH4}</i>	<i>X_{N2}</i>
2	2880	16488	0.02	0.98
2b	3196	2016	0.17	0.83
2c	14498	3272	0.37	0.63
3a	4553	232	0.72	0.28
3b	1767	2642	0.08	0.92
3c	1235	4344	0.04	0.96
3d	1087	3049	0.05	0.95
4	6232	16528	0.05	0.95
5	1754	43	0.84	0.16
6a	1141	6095	0.02	0.98
6c	1104	1611	0.08	0.92
10c	1123	623	0.19	0.81
12a	1060	2021	0.07	0.93
15	1880	15189	0.02	0.98

Tab. 3: Molfraktionen von Methan und Stickstoff (Quarz)

Anhang 4

Probe 215a

Quarz

Salinitätsberechnung aus der Schmelztemperatur von Salzkristallen

T_m (Salz) [C°]	NaCl ₁ [mass%]	NaCl ₂ [mass%]
137	28.72	29.17
144.1	28.94	29.43
169.5	29.85	30.46
106.6	27.90	28.17
154.2	29.28	29.82
155.7	29.33	29.88
149.7	29.12	29.65
131.4	28.55	28.97
164.2	29.64	30.23
128.3	28.46	28.87
144.8	28.96	29.46
169.2	29.84	30.44
110.8	28.00	28.30
160.1	29.49	30.06
174.1	30.03	30.66
184.9	30.49	31.15
161.1	29.53	30.10
133.2	28.60	29.04
167.6	29.78	30.38
152.6	29.22	29.76
171.5	29.93	30.54
182.3	30.38	31.03

Tab.1: Berechnung der Salinität der fluiden Phase aus der Schmelztemperatur von Salzkristallen (NaCl₁ nach Bakker, NaCl₂ nach Sterner et al. 1987).

Anhang 5

Probe 217

Quarz

Berechnung der Gesamtdichte

X_{CH_4}	X_{N_2}	ρ_1 [g/cm ³]	ρ_2 [g/cm ³]
0,02	0,98	1,16	1,13
0,17	0,83	1,12	1,09
0,72	0,28	1,1	1,07
0,08	0,92	1,1	1,06
0,05	0,95	1,07	1,02
0,84	0,16	1,12	1,06
1		1,13	1,12
1		1,12	1,09
1		1,14	1,12
1		1,13	1,12
1		1,09	1,07
1		1,14	1,12
1		1,08	1,06
1		1,1	1,08
1		1,12	1,1
1		1,12	1,11

Tab.1: Berechnung der Gesamtdichte für eine molares Volumen der Gasphase von 100 cm³/mol (ρ_1) und 1000 cm³/mol (ρ_2).