

### 3. Mineralchemie

Im Kapitel Mineralchemie werden die mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) untersuchten Minerale vorgestellt und deren mineralchemische Parameter analysiert und vorgestellt. Die Messbedingungen und die angewendete Methodik wird im Kapitel Methodik im Anhang der Arbeit beschrieben. Entsprechend dem prozentualen Auftreten der Metasedimente im Gelände wie auch der Zielsetzung der gesamten Arbeit, wird im Kapitel Mineralchemie der Schwerpunkt auf die Metasedimente gelegt.

#### 3.1 Zonierung von Mineralen

Der chemische Zonarbau von Mineralen ist in Metamorphiten weit verbreitet. Als chemischen Zonarbau versteht man die Veränderung in der chemischen Zusammensetzung von Mineralen während des Mineralwachstums (Spear 1995). Er kann bei der Entschlüsselung der PT-Geschichte eines Gesteins eine wesentliche Rolle spielen. Zonierte Minerale können als chemische „Aufzeichnungsgeräte“ angesehen werden, die Hinweise auf die Entwicklung eines Gesteins geben können. Sie sind ein möglicher Schlüssel zum Verständnis der chemischen Reaktionen in einer Probe. Bei niedrig und mittelgradig metamorphen Gesteinen können so z. B. die im Kern eines Granates erhalten gebliebenen Elementsignaturen Informationen über die prograde Metamorphose-Entwicklung geben. Für das Erkennen chemischer Zonierungen in Mineralen spielt die Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) eine wichtige Rolle. Damit ist es möglich, zweidimensionale Elementverteilungsbilder von Mineralen aufzunehmen. Einen weniger detaillierteren Einblick in den Zonarbau ermöglichen Linienprofile von Mineralen, da hier nur eine eindimensionale Betrachtung möglich ist.

#### 3.2 Granat in Metasedimenten

Granate konnten in drei Metasedimentproben aus der Region Abtao nachgewiesen. In den übrigen bearbeiteten Metasediment- und Metabasitproben fehlen sie. Die Größe der Granate schwankt zwischen 5 und 40  $\mu\text{m}$ . Es handelt sich meist um Porphyroblasten mit idiomorpher Kristallform. In den beobachteten Granaten der drei Proben sind nur sehr wenige Mineraleinschlüsse vorhanden. Eine Untersuchung der Granateinschlüsse konnte wegen der geringen Größe der Einschlüsse nicht erfolgen. Die Proben 107, 158 und 159 sind Quarzite mit einer lagigen Anreicherung von Granat und Phyllosilikat.

Die Berechnung der Strukturformel der Granate erfolgte auf 16 Kationen, was die doppelte Formeleinheit bedeutet. Das  $\text{Fe}^{3+}$  wurde mit der Formel  $\text{Fe}^{3+} = 4 - \text{Al} - \text{Cr}$  berechnet.  $\text{Fe}^{2+}$  ergibt sich aus der Differenz zwischen  $\text{Fe}^{\text{tot}}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ .

Mit der EMS wurden bei den drei Proben Granate mit einer den Durchschnitt repräsentierenden Größe und relativ große Granate gemessen. Von den großen Granaten wurden teilweise Rand-Rand Linienprofile gemessen. Bei den übrigen Granaten wurde die Randzusammensetzung und die Kernzusammensetzung analysiert. Die einzelnen Analysen sind dem Anhang zu entnehmen.

Die Granate der Proben lassen sich in zwei Gruppen gliedern. In den Proben 158 und 159 weisen die Granate eine ausgeprägte Elementzonierung auf, wohingegen die Granate der Probe 107 kaum zoniert sind. Neben den von einander abweichenden Zonierungsmustern können sie auch durch ihren Chemismus untergliedert werden. Der üblichen Nomenklatur folgend werden Granate nach dem Endglied mit dem höchsten Mol %-Anteil benannt. Demnach können die Granate der Probe 107 als Grossular und die der Proben 158 und 159 als Spessartin bezeichnet werden.

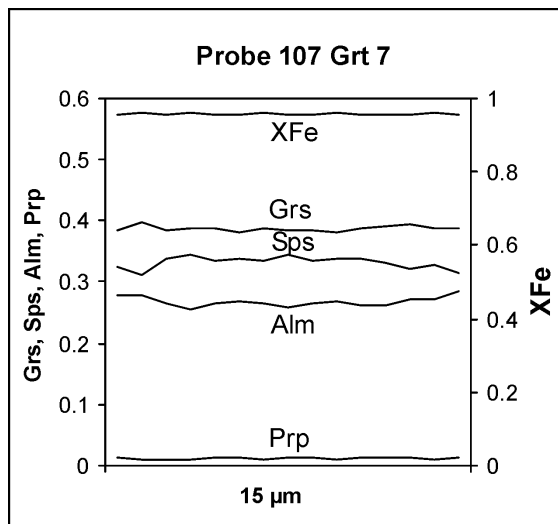


Abb. 3-1: Elementzonierungsmuster eines Grossulars der Probe 107. Auf der y-Achse sind links die unterschiedlichen Mineralendglieder der Granate und rechts XFe in Mol % angegeben. Der Grossular zeigt keine deutlich ausgeprägte Elementzonierung. Die neun Messungen des Granats wurden mit fokussiertem Strahl mit der EMS analysiert.

In Abb. 3-1 und Abb. 3-2 sind als Beispiele einige repräsentative Elementzonierungsmuster von Granaten dargestellt. Dem Diagramm der Probe 107 ist zu entnehmen, dass der Grossular-Anteil bei diesen Granaten dominiert wohingegen der Spessartin-Anteil bei der Probe 158 den höchsten Anteil ausmacht. Neben dem unterschiedlichen Chemismus der Granate kann den Elementzonierungsmustern auch der voneinander abweichende Zonarbau entnommen werden.

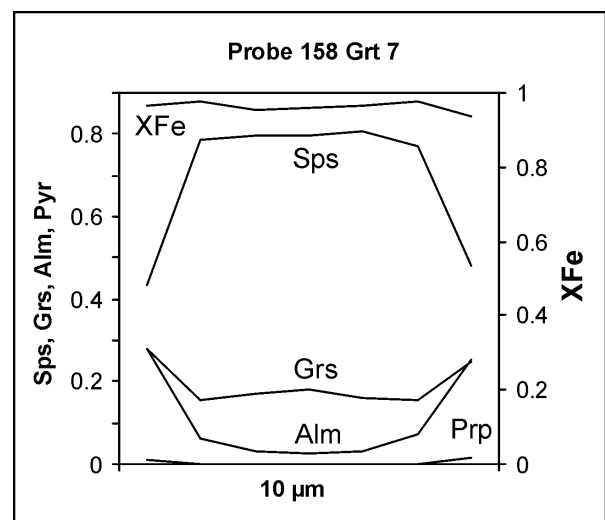


Abb. 3-2: Elementzonierungsmuster eines Spessartins der Probe 158. Auf der y-Achse sind die unterschiedlichen Mineralendglieder der Granate und XFe in Mol % angegeben. Der Spessartin zeigt eine deutlich ausgeprägte Elementzonierung.

### 3.2.1 Zonierung von Granat

Generell werden zwei Typen von Zonarbau bei Mineralen unterschieden, der Wachstumszonierung und der Diffusionszonierung. Der Zonarbau in Granaten lässt sich durch verschiedene Prozesse erklären, wobei Überlagerungen auftreten können (zusammengefasst in Spear, 1995).

Die Wachstumszonierung entsteht durch Prozesse wie:

- Änderung der P-T-Bedingungen während des Wachstums,
- Änderung der Mineralparagenese während des Wachstums,
- Fraktionierungsprozesse, bei denen ein Element in den Granatkernen eingebaut wird und damit aus der homogenen Umgebung z.B. der Gesamtgesteinschemie, sukzessive entfernt wird (Rayleigh-Fraktionierung);
- Änderung der Gesteinschemie durch Zufuhr von Fluiden oder Metasomatose.

Eine typische Wachstumszonierung für Granate der Grünschieferfazies und Amphibolitfazies sind so genannte „bell shaped profile“ oder Glockenprofile. Sie sind durch eine starke Steigung

des Mn-Profiles charakterisiert (Spear 1995). Das Elementzonierungsmuster des Spessartins in der Abb. 3-2 weist ein solches typisches Glockenprofil auf.

Die Diffusionszonierung ist die Modifizierung einer bereits existierenden Granatzusammensetzung durch Diffusionsprozesse. Bei der Diffusionszonierung wird der Stoffaustausch durch die chemische Diffusion gesteuert. Wie bei der Wachstumszonierung wird die Diffusionszonierung hauptsächlich von den externen Bedingungen gesteuert. Die Diffusionszonierung kann während und nach dem Wachstum eines Minerals erfolgen. Da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozess ist, der sich bei steigender Temperatur exponentiell beschleunigt, ist der Diffusionszonierung bei hochgradigen Gesteinen wichtiger und häufiger als bei niedriggradigen Gesteinen. Bei Temperaturen der Granulitfazies erfolgt die Diffusion so rasch, dass das Elementzonierungsmuster eines Granats unter Umständen vollständig homogenisiert werden kann. Die Diffusion hat einen räumlichen Wirkungsbereich von 10 bis 100  $\mu\text{m}$ . Somit spielt die Mineralgröße eine wesentliche Rolle. Kleine Granate können eher homogenisiert werden. Spear (1995) ermittelte den räumlichen Wirkungsbereich der Diffusion. Er liegt bei 600° und einer Zeit von 1 Ma bei einer Länge von 40  $\mu\text{m}$ . Daneben muss darauf hingewiesen werden, dass Diffusionsprozesse auch von der Art des Elements abhängen. Das großionige Ion Ca z.B. ist Diffusionsprozessen nicht so stark bzw. später unterworfen als Mn oder Mg.

Da die bearbeiteten Proben nur bei geringen Temperaturen von 300 bis 450°C metamorph überprägt wurden, kann der Einfluss eines diffusiven Zonarbaus nahezu ausgeschlossen werden. Die relativ homogene Zusammensetzung der Grossulare ist möglicherweise auf schnelles Mineralwachstum bei sich kaum verändernden Bedingungen zurückzuführen.

### 3.2.2 Grossular

Grossular konnte in der Probe 107 nachgewiesen werden. Bei dieser Probe handelt sich um einen Quarzit mit mikroskopischen Lagen reich an Granat, Hellglimmer, Chlorit und Epidot. Diese Zwischenlagen sind parallel zur Hauptschieferung. Im Folgenden werden zunächst der Chemismus, die Kern-/Randzusammensetzung und schließlich der Zonarbau der Granate dargestellt.

Bei den Grossularen der Probe 107 schwankt der Grossular-Anteil zwischen 35 und 40 Mol %, der Spessartin-Anteil zwischen 30 und 37 Mol %, der Almandin-Anteil zwischen 24 und 29 Mol % und der Pyrop-Anteil liegt bei ca. 1 Mol %.

Der Chemismus der Granate lässt Rückschlüsse auf die Protolithgesteine zu. Grossular bildet sich nur, wenn ausreichend Ca im Ausgangsgestein vorhanden ist. Im Vergleich zu den spessartinführenden Gesteinen war im Ausgangsgestein der Probe 107 entweder ein höherer Ca-Gehalt vorhanden oder in den übrigen Proben war der Mn-Gehalt höher.

Zur Veranschaulichung der Rand-/Kern-Zusammensetzung werden die analysierten Granate in ein ternäres Diagramm Almandin-Grossular-Spessartin (vgl. Abb. 3-3) eingetragen. Aufgrund des geringen Pyrop-Anteils der bearbeiteten Granate wird diese Komponente bei der Darstellung nicht berücksichtigt.

Es wird deutlich, dass sich die Zusammensetzung der Granate vom Kern zum Rand nur geringfügig verändert. Die Kernbereiche der Granate weisen einen etwas höheren Anteil der Spessartin-Komponente auf. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass Granat in den vorherrschenden Paragenesen die einzige Phase ist, die Mn in signifikantem Maße einbauen kann. Durch den sukzessiven Einbau von Mn in Granat nimmt der Mn-Gehalt im umgebenden Gestein ab, was sich durch einen geringeren Spessartin Anteil im Randbereich des Granats widerspiegelt.

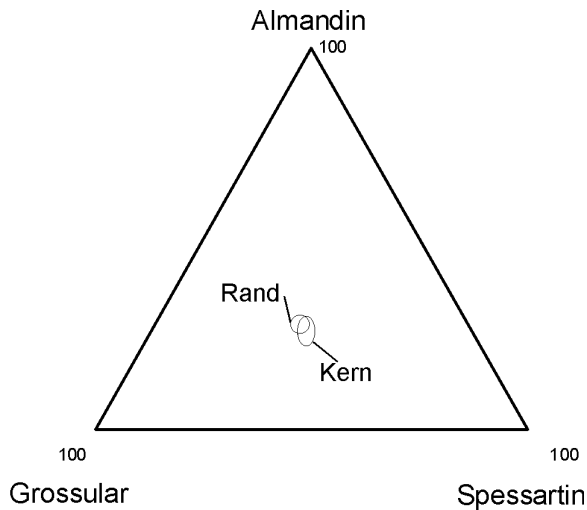


Abb. 3-3: Ternäres Diagramm Almandin–Grossular–Spessartin. Darstellung der Zusammensetzung im Kern und Randbereich der analysierten Grossulare der Probe 107.

Mit der Mikrosonde gemessene Elementprofile von Granat lassen eine genauere Analyse des Zonarbaus zu. Bei den in Abb. 3-4 dargestellten Linienprofilen handelt es sich ebenfalls um Grossulare der Probe 107. Die Linienprofile lassen einen schwach ausgeprägten Zonarbau erkennen. Die Kerne sind an Mn angereichert, was mit einem relativen Minimum von Ca und  $\text{Fe}^{2+}$  korreliert. Zum Rand hin nimmt der Spessartin-Gehalt ab, wohingegen der Grossular- und Almandin-Gehalt zunimmt. Das  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  Verhältnis zeigt keine Schwankungen entlang des gemessenen Granat-Profiles. Aufgrund der sehr schwachen Ausprägung des Zonarbaus kann entweder von einem schnellen Granatwachstum oder von über lange Zeiträume gleichbleibende P-T-Bedingungen ausgegangen werden.

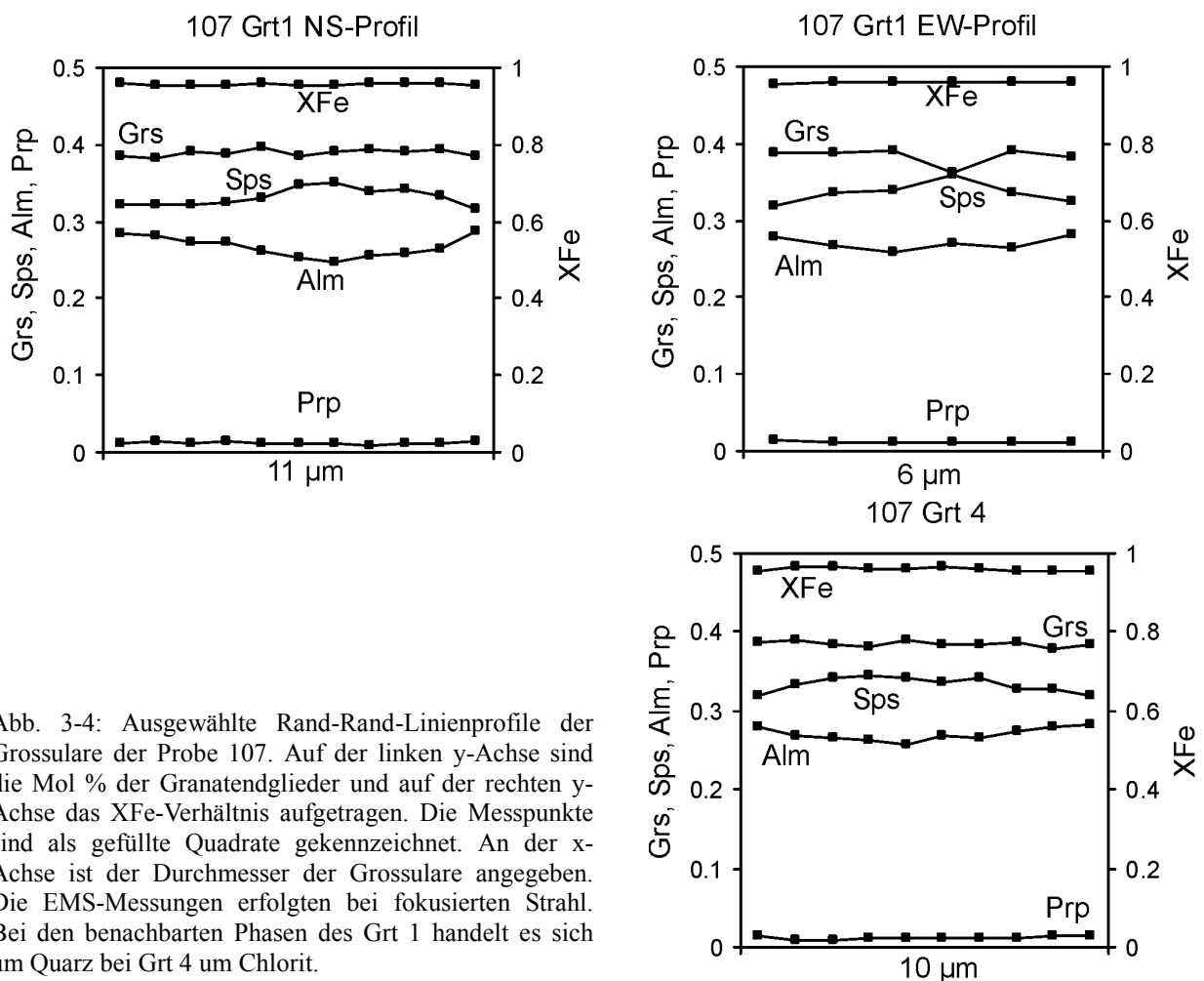


Abb. 3-4: Ausgewählte Rand-Rand-Linienprofile der Grossulare der Probe 107. Auf der linken y-Achse sind die Mol % der Granatendglieder und auf der rechten y-Achse das XFe-Verhältnis aufgetragen. Die Messpunkte sind als gefüllte Quadrate gekennzeichnet. An der x-Achse ist der Durchmesser der Grossulare angegeben. Die EMS-Messungen erfolgten bei fokussiertem Strahl. Bei den benachbarten Phasen des Grt 1 handelt es sich um Quarz bei Grt 4 um Chlorit.

Anhand der in Abb. 3-5 dargestellten Elementverteilungsbilder eines Grossulars kann der bei den Linienprofile beobachtete schwache Zonarbau des Mn bestätigt werden. Die Elementen Al, Fe, Mg und Ca zeigen kaum eine räumliche Zonierung. In der Abbildungsbeschriftung wird einzeln auf die Elemente eingegangen. Der annähernd homogene Aufbau des Granats entstand entweder durch schnelles Kristallwachstum oder es herrschten über lange Zeiträume etwa gleiche P-T-Bedingungen.

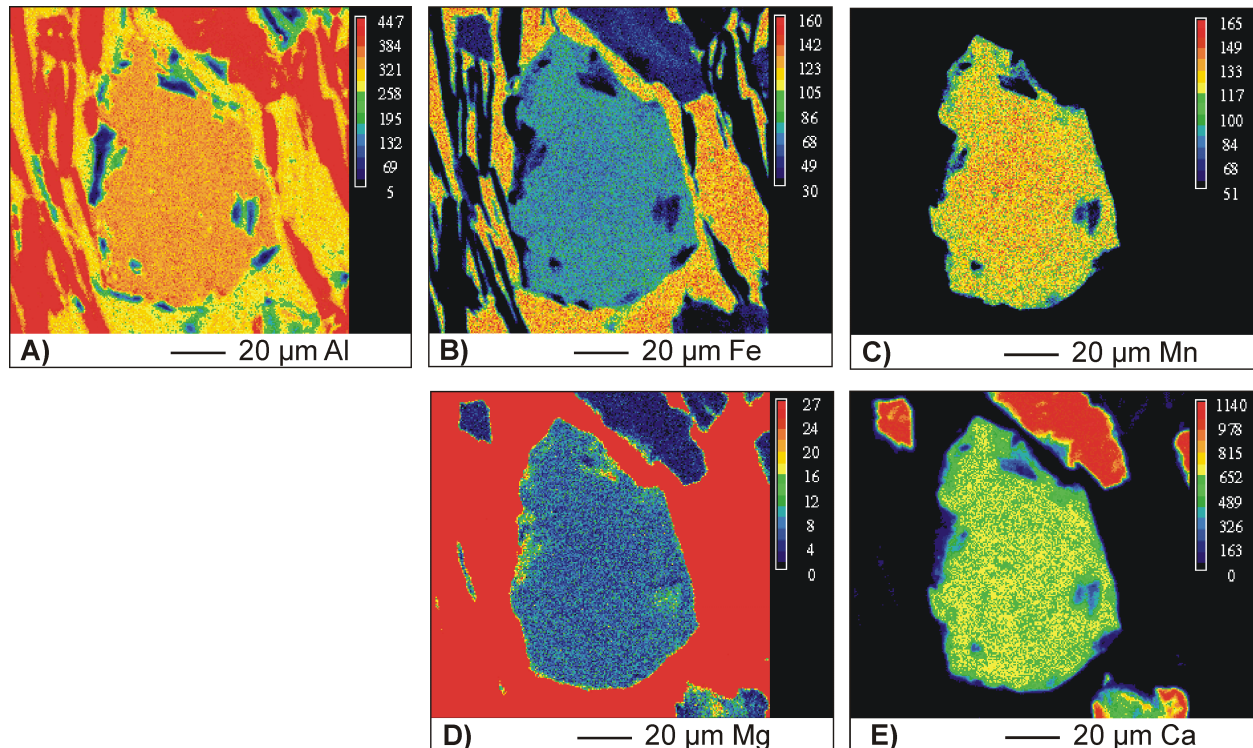


Abb. 3-5: Elementverteilungsbilder eines Grossulars der Probe 107; Größenmaßstab 20 µm; Die Skala der Farbkodierung bezieht sich auf die Zählrate der  $\alpha$ -Strahlung pro Sekunde. Sie kann linear mit der Elementkonzentration korreliert werden. Die Messzeit pro Messpunkte betrug 200ms bei einer Punktauflösung von 200x200 Pixel. A) Die Al-Verteilung zeigt keine erkennbare Zonierung. B) Das Fe-Verteilungsbild weist im Kernbereich und im Randbereich eine geringfügige Zonierung auf. Der Kern wie auch der Rand ist leicht an Fe verarmt. C) Im Mn-Verteilungsbild ist eine leichte Mn Anreicherung im Kern erkennbar. D) Das Mg-Verteilungsbild zeigt im Randbereich eine geringe Zunahme im Mg-Gehalt. E) Im Ca-Verteilungsbild ist eine geringe Ca-Anreicherung im Kern erkennbar.

### 3.2.3 Spessartin

Spessartin tritt in den Proben 158 und 159 auf. Bei den Proben handelt es sich um Quarzite mit lagigen Anreicherungen von Spessartin, Phengit und Chlorit parallel zur Hauptschieferung. Beide Proben stammen aus benachbarten Aufschlüssen an der Mündung des Río Abtaos in den pazifischen Ozean. Bei diesen Proben handelt es sich um so genannte Coticules. Als Coticules werden Gesteine bezeichnet, die hauptsächlich aus Quarz und spessartinreichen Granaten bestehen. Für die Proben 158 und 159 ist dies zutreffend. Bei einer detaillierten Untersuchung solcher Coticules des südchilenischen metamorphen Grundgebirges aus der Region Bahia Mansa wurde deren Entstehung auf Wechselwirkungen von hydrothermal-exhalativen Fe-Mn-reichen Lösungen mit pelagischen Tonen zurückgeführt (Lange & Willner 1997, Willner et al. 2001). Ob dies auch für die hier beschriebenen Coticules zutrifft, kann nicht beantwortet werden.

Die Spessartine weisen einen Spessartin-Gehalt zwischen 54 und 81 Mol %, einen Grossular-Anteil von 10 bis 29 Mol % und einen Almandin-Anteil von 2 bis 29 Mol %. Der Pyrop-Anteil der Spessartine liegt bei 1,4 bis 0,5 Mol %.

Bei den Spessartinen der Proben 158 und 159 (siehe Abb. 3-6), ist ein deutlicher Unterschied der Rand- und Kernzusammensetzung zu erkennen. Die Kernbereiche fallen durch ihre hohen Spessartin-Gehalte auf, die bei über 80 Mol % liegen können. Im Randbereich der Spessartine kommt es zu einer Zunahme des Almandin- und Grossular-Anteils

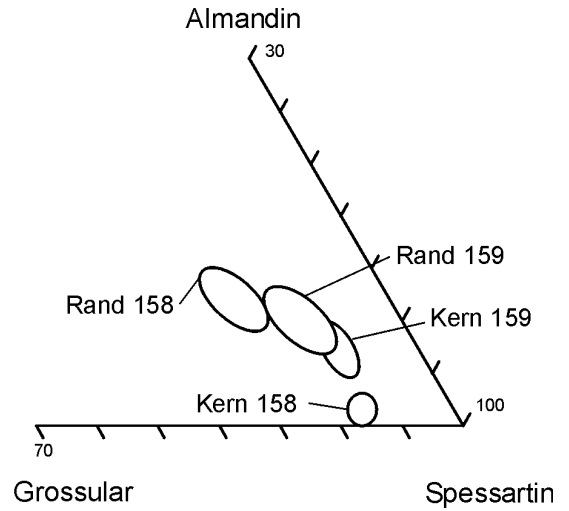


Abb. 3-6: Ternäres Diagramm Almandin 70% - Grossular 70% - Spessartin 100%. Darstellung der Spessartinzusammensetzung für die Rand- und Kernbereiche der Proben 158 und 159.

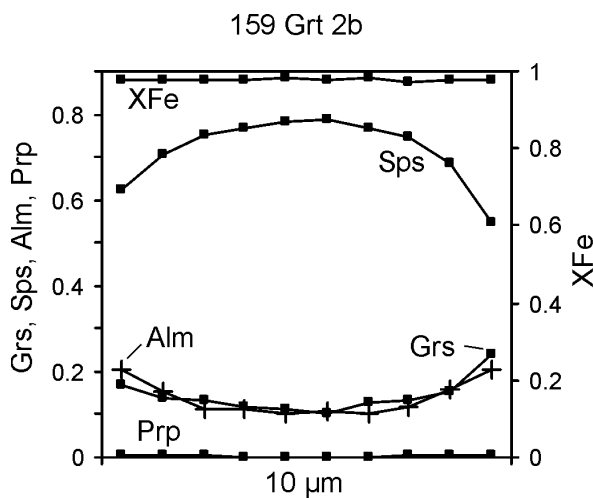
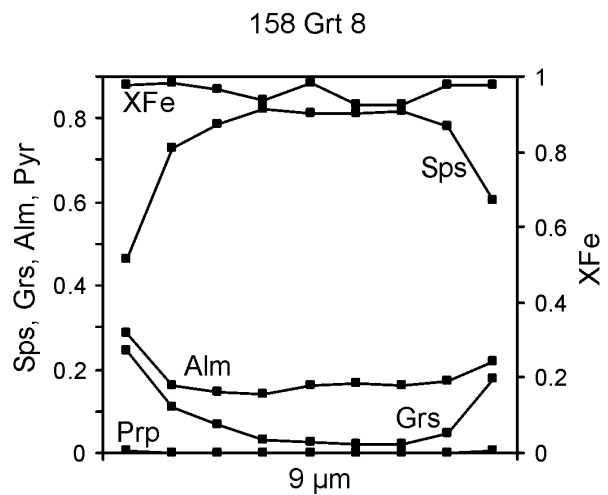
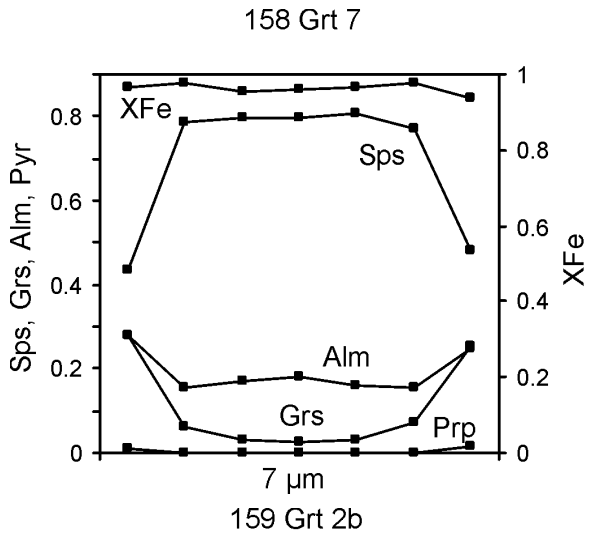


Abb. 3-7: Ausgewählte Linienprofile von Spessartinen der Proben 158 und 159. Bei allen Granaten ist eine ausgeprägte Wachstumszonierung zu beobachten. Auf der linken y-Achse sind die Mol % der Granatendglieder und rechts das XFe-Verhältnis aufgetragen. An der x-Achse ist der Durchmesser der Granate angegeben. Die Messpunkte sind mit Quadraten oder Kreuzen gekennzeichnet. Die EMS-Messungen erfolgten bei fokussierten Strahl.

Die Elementzonierungsmuster der Abb. 3-7 geben Spessartine der Proben 158 und 159 wieder. Bei den drei Granaten ist eine ausgeprägte prograde Wachstumszonierung zu erkennen. Der Spessartingehalt zeigt die für niedriggradig gewachsene Granate typische Glockenform. Die Kernbereiche weisen erhöhte Mn-Gehalte auf, die zum Rand stark abnehmen. Dies hängt mit dem erhöhten Mn-Einbau des Granats zusammen. Aufgrund des Einbaus bzw. Verbrauchs nimmt

der Mn-Gehalt zum Rand hin ab. Der Ca- und Fe-Gehalt zeigt im Kernbereich ein Minimum und nimmt zum Rand zu.

Das XFe-Verhältnis kann für eine Interpretation der Temperaturänderungen während des Granatwachstums herangezogen werden (Spear 1995). In typischen pelitischen Gesteinen tritt Granat in der Paragenese Granat + Biotit + Chlorit + Muskovit + Quarz + Fluide erstmals auf. Für das KFMASH-System und der genannten Paragenese weisen die Isolinien des XFe-Verhältnisses in Granat bei stetiger Abnahme auf steigende Temperaturen hin. Das heisst, die Temperaturzunahme während des Granatwachstums in dieser Paragenese korreliert mit der Abnahme des XFe-Verhältnisses im Elementzonierungsmuster der Granate. Für P-T-Pfade mit einer Aufheizung und gleichzeitiger Dekompression wird entweder eine schwache Abnahme oder ein gleichbleibendes XFe-Verhältnis postuliert. Dieser Zusammenhang konnte auch für das komplexere System MnNCKFMASH nachgewiesen werden (Spear 1995).

Der Spessartin 8 der Probe 158 (Abb. 3-7) weist im XFe-Verhältnis den ausgeprägtesten Zonarbau auf. Im Kern des Granates ist ein Maximum mit anschließender Abnahme und späterem Anstieg zu beobachten. Während des Granatwachstums kam es somit möglicherweise kurzzeitig zu einer Temperaturzunahme. Beim Spessartin 7 der Probe 158 (Abb. 3-7) kam es während des Wachstums des Randbereichs zu einer geringfügigen Temperaturzunahme. Beim Spessartin 2b der Probe 159 (Abb. 3-7) sind keine signifikanten Veränderungen im Fe/Mg-Verhältnis während des Wachstums zu erkennen. Bei allen gemessenen Granaten ist ein nahezu gleichbleibendes Fe/Mg Verhältnis zu beobachten.

In den Abb. 3-8 und Abb. 3-9 sind Elementverteilungsbilder zweier Spessartine dargestellt. Beide Granate weisen einen deutlichen Zonarbau auf.

Die Elementverteilungsbilder des Spessartins in Abb. 3-8 weisen folgende Charakteristika auf: Im Al-Verteilungsbild ist ein homogener Kernbereich mit geringeren Al-Gehalten erkennbar. Der Randbereich weist höhere Al-Gehalte auf. Bei der Verteilung des Fe ist ein an Fe verarmerter Kern zu erkennen. Im NW- und SW- Sektor des Spessartins ist eine kontinuierliche Erhöhung des Fe-Gehalts zum Rand zu beobachten. Im E-Sektor fällt eine sprunghafte Fe-Erhöhung auf. Das Mn-Verteilungsbild weist einen homogenen Kern mit hohen Mn-Gehalten auf. Die Mn-Gehalte nehmen zum Rand ab. Im Mg-Verteilungsbild ist eine Zunahme des Mg-Gehaltes im Randbereich erkennbar. Das Ca-Verteilungsbild zeigt eine Zunahme des Ca-Gehalts zum Rand.

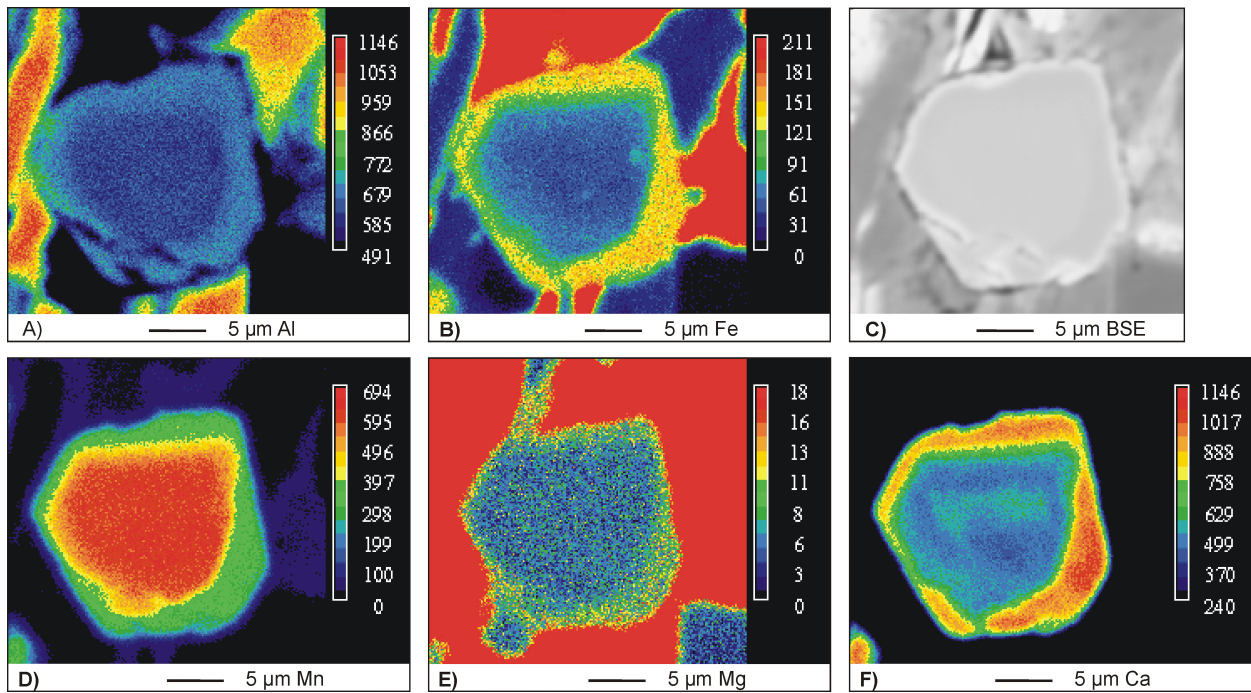


Abb. 3-8: Elementverteilungsbilder eines Spessartins der Probe 158 (grt 8) mit ausgeprägtem prograden Wachstumszonarbau. Beschreibung der Elementverteilung im Text. Die Aufnahme erfolgte bei 15 kV Anregungsspannung und 20 nA Strahlstrom. Die Messzeit pro Messpunkte betrug 200ms bei einer Punktauflösung von 200x200 Pixel.

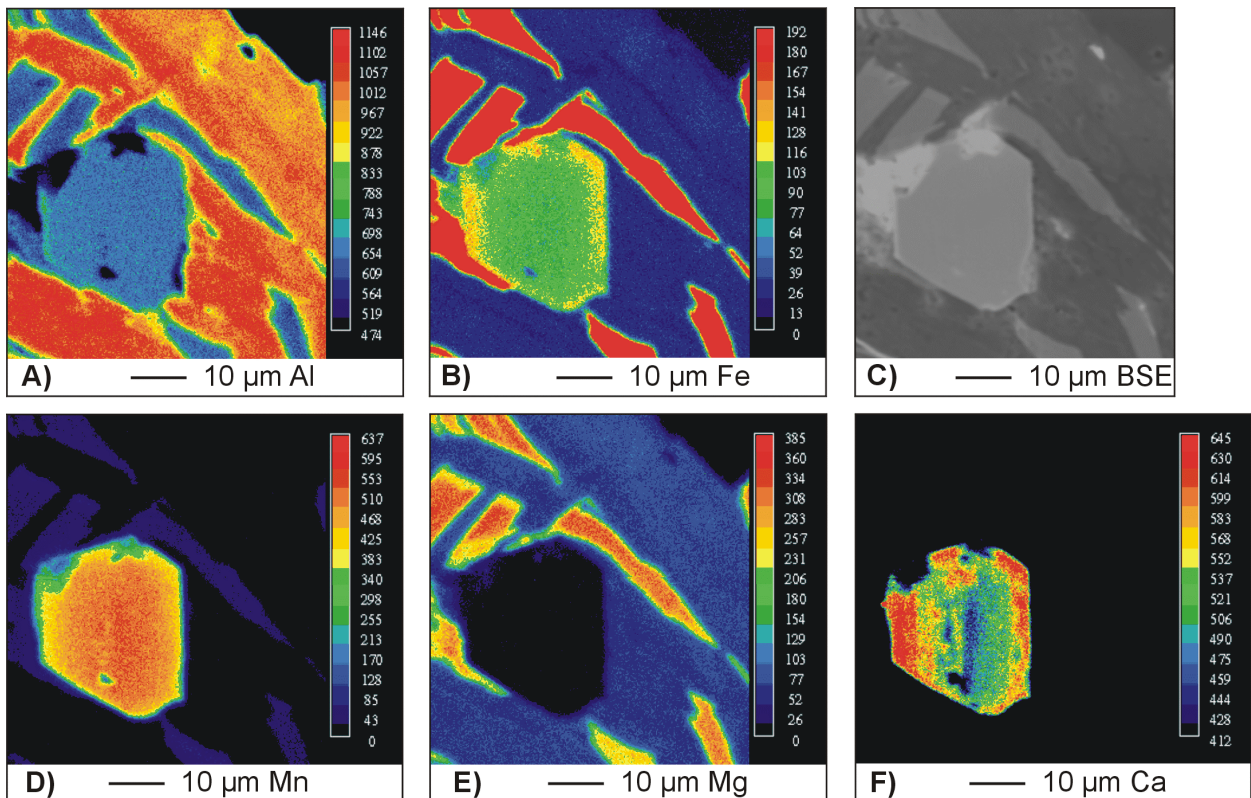


Abb. 3-9: Elementverteilungsbild eines Spessartins (grt 1) der Probe 159. Die Messzeit pro Messpunkte betrug 200ms bei einer Punktauflösung von 200x200 Pixel. Im Al-Verteilungsbild (A) und im Mg-Verteilungsbild (E) ist kein Zonarbau erkennbar. B) Beim Fe-Verteilungsbild ist ein Randbereich mit höheren Fe-Gehalten erkennbar. D) Beim Mn-Verteilungsbild ist eine Abnahme des Mn zum Rand zu beobachten. F) Im Ca-Verteilungsbild ist im Kernbereich ein lineares Minima zu erkennen. Ausgehend von dem sich NS erstreckenden Minima ist eine kontinuierliche Zunahme des Ca-Gehalts zum Rand erkennbar.



### 3.3 Plagioklas

Bei den untersuchten Plagioklasen der Metasedimente und der Metabasite handelt sich um nahezu reine Albite. Sie treten in allen Proben auf und sind wegen der meist fehlenden Zwillingsbildung mikroskopisch schwer von Quarz zu unterscheiden. Der Albit-Anteil liegt durchschnittlich bei 99,5 Mol %, der Anorthit und Orthoklas-Anteil bei unter 0,5 Mol %. Die Plagioklase zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen Metasedimenten und Metabasiten.

### 3.4 Epidot

Die Minerale der Epidot-Gruppe treten in den meisten bearbeiteten Proben auf. Die Strukturformelberechnung erfolgte auf 8 Kationen, wobei auf 3 Si-Atome normiert wurde. Das  $Al^{tot} = Al^{VI}$  und  $Fe^{tot} = Fe^{3+}$ . Die  $Fe^{3+}$  Komponente wird auch als Pistazit-Komponente bezeichnet.

Bei den Epidoten in den Metasedimenten schwankt der Pistazit-Anteil zwischen 46 und 78 Mol %. In Abb. 3-10 ist ein Rückstreuerelektronenbild eines prismatischen Epidots der Probe 107 dargestellt. Der schwach erkennbare Zonarbau im Rückstreuerelektronenbild (BSE) konnte durch ein Linienprofil des Epidots nicht bestätigt werden.

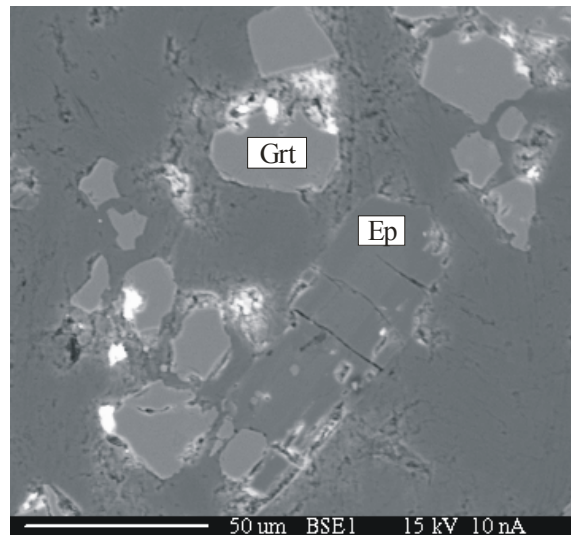


Abb. 3-10: Rückstreuerelektronenbild eines prismatischen Epidots des granatführenden Quarzits 107. Neben dem Epidot, im unteren Zentralbereich des Bildes, sind mehrere Granate zu erkennen. Der Kernbereich des Epidots unterscheidet sich schwach vom Randbereich. Im Kernbereich ist vermutlich mehr Fe eingebaut. Ein Linienprofil durch den Epidot konnte den beobachteten Zonarbau am Rückstreuerelektronenbild nicht bestätigen. Bei den hellen Flecken handelt es sich um Pb-Verunreinigungen des Schliffs durch den Politurvorgang.

Die Epidote der Metabasite weisen deutlich höhere Pistazit-Gehalte als die der Metapelite auf. Er liegt zwischen 77 und 100 Mol %. Es ist keine einheitliche Zu- oder Abnahme der Pistazitkomponente vom Kern zum Rand erkennbar. Ein Zonarbau konnte in den bearbeiteten Epidoten der Metabasite nicht beobachtet werden.

### 3.5 Hellglimmer

Die Hellglimmer kommen in allen untersuchten metapelitischen Gesteinen vor und sind für die P-T-Abschätzung eine wichtige Mineralgruppe. Als Einführung werden zunächst einige mineralchemischen Grundlagen vorgestellt, um dann auf die Charakteristika der untersuchten Hellglimmer einzugehen. Nach der Darstellung der Elementverteilungsbilder werden die Si-Gehalte der Phengite innerhalb des WE-Gelände Profils angegeben.

#### 3.5.1 Grundlagen zur Mineralchemie der Hellglimmer

Die mineralchemische Berechnung der Hellglimmer erfolgt aufgrund der weiterführenden Verwendung der Daten im Kapitel Geothermobarometrie nach zwei Methoden. Anhand einiger Proben werden beide Berechnungsverfahren im Anhang dargestellt. Da im Kapitel Geothermobarometrie aussagekräftige Ergebnisse aus den Berechnungen der koexistierenden Chlorit/Phengit-Paare stammen, wird die hierfür zugrunde gelegte mineralchemische Berechnung der Hellglimmer, auf 11 Sauerstoffatome normiert, auch für das Kapitel Mineralchemie

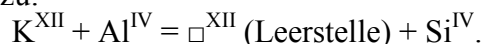
herangezogen. Die auf 11 Sauerstoffatome normierte Berechnung (Vidal & Parra 2000) wird als Methode 1, die auf 21 Sauerstoffatome normierte Berechnung ohne Berücksichtigung der Kationen der A-Position (Massonne 1992) als Methode 2 bezeichnet. Die wesentlichen Unterschiede beider Berechnungen sind im Folgenden tabellarisch gegenübergestellt:

Element	Berechnung 11 Sauerstoffe	Berechnung 22 Sauerstoffe
Al <sup>IV</sup>	$Al^{IV} = 4 - Si^{4+} - Ti^{4+}$	$Al^{IV} = 8 - Si$
Al <sup>VI</sup>	$Al^{VI} = Al^{tot} - Al^{IV}$	$Al^{VI} = Al^{tot} - Al^{IV}$
Ti	auf Tetraederposition	auf Oktaederposition
Mn	geht in Berechnung nicht ein	auf Oktaederposition
Fe	alles Fe als Fe <sup>2+</sup> gerechnet	Fe <sup>2+</sup> und Fe <sup>3+</sup> wird unterschieden $Fe^{3+} = 42 - \sum \text{Kationenladung (ohne Na und K)}$ $Fe^{2+} = Fe^{tot} - Fe^{3+}$
Cr	geht in Berechnung nicht ein	auf Oktaederposition
Ca	geht in Berechnung nicht ein	geht in A-Position ein
Ba	geht in Berechnung nicht ein	geht in A-Position ein
Endglieder	Muskovit, Seladonit, Paragonit, trioktaedrischer Glimmer, Pyrophyllit	Muskovit, Al-Seladonit, Fe-Seladonit, Paragonit, trioktaedrischer Glimmer, Restkomponente (Ti- und Fe-Muskovit und Sprödglimmer)

Ein wesentlicher Unterschied beider Berechnungen ist die Berücksichtigung der Pyrophyllit-Komponente (PrI) der Hellglimmer. Sie beeinflusst die mineralchemische Berechnung in keiner Weise. Neuere Arbeiten zeigen jedoch (Leoni et al. 1998 und Wang & Banno 1987), dass die Pyrophyllit-Komponente durchaus eine petrologische Signifikanz hat. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Hintergründe für die Einbeziehung der Pyrophyllit-Komponente eingegangen.

Als sogenannte Zwischenschichtkationen bauen die Glimmer die großen Kationen K (Muskovit), Na (Paragonit) und auch Ca (Margarit) ein. Es handelt sich um die A-Position in der die Kationen XII-fach koordiniert sind. Je nach Normierung ist ein Atomplatz (Normierung auf 11 Sauerstoffe) bzw. zwei Atomplätze (Normierung auf 21 Sauerstoffe) vorhanden. Schon sehr früh wurde beobachtet, dass bei metamorphen Hellglimmern die Anzahl der Zwischenschichtkationen niedriger als der theoretische Wert 1 bzw. 2 ist. Erstmals wurde der Fehlbetrag der Zwischenschichtkationen von Lambert (1957) an niedriggradig metamorphen Muskoviten beschrieben. Guidotti (1984) schlug einige Substitutionen vor, die für den Fehlbetrag verantwortlich sein könnten. Er kam jedoch zu dem Ergebnis, dass diese Abweichung (< 0.10 Atome auf einen Platz und normalerweise < 0,075) vom idealen K-Hellglimmer immer gering ist und deshalb ignoriert werden kann.

Wang & Banno (1987) waren die Ersten, die die petrologische Signifikanz des Alkalienfehlbetrags erkannten. Bei der Untersuchung von niedrig- bis mittelgradig metamorphen Gesteinen des Ryoke und Sambagawa Gürtels von Japan beobachteten sie, dass die Anzahl der Zwischenlagenkationen bei zunehmender Temperatur und unabhängig vom Druck zunimmt. Ferner beschreiben sie einen höheren Fehlbetrag bei Glimmern in kalifeldspatfreien Gesteinen als in kalifeldspatführenden Gesteinen. Wang & Banno (1987) schreiben den Fehlbetrag einer illitischen Substitution zu:



Auch Baldelli et al. (1989) beobachten bei K-Hellglimmern, die mit Kalifeldspat koexistieren, einen signifikant höheren (K + Na)-Gehalt als bei Glimmern die mit Pyrophyllit vorkommen. Leoni et al. (1998) untersuchten spätdiagenetische bis niedriggradige K-Hellglimmer und Chlorite von Al-gesättigten Metapeliten der Internen Ligurischen Einheit des nördlichen Apennins. Sie folgern, dass der Zwischenlagenkationenfehlbetrag ein wesentliches Merkmal ist und petrologisch signifikant sein kann. Als mögliche Ursache für den Fehlbetrag schlagen sie zwei Substitutionen vor:



Sie vermuten, dass die trioktaedrische Substitution wahrscheinlich vom Maß der Al-Sättigung des Gesamtgesteins abhängt und unabhängig vom Metamorphosegrad ist. Leoni et al. (1998) zeigen, dass die Bedeutung der Illit-Substitution progressiv abnimmt bei zunehmendem Metamorphosegrad. Der zunehmende Metamorphosegrad wird mit der zunehmenden Besetzung der Zwischenschichtkationenplätze korreliert.

Von verschiedenen Autoren wird als Begründung des Alkalien-Fehlbetrags der Alkalien-Verlust während der Analyse an der Elektronenstrahlmikrosonde herangezogen (Guidotti 1984, Wang & Banno 1987, Guidotti & Sassi 1998). Guidotti (1984) stellt jedoch fest, dass der Alkalien-Fehlbetrag auch bei nasschemischen Analysen von Hellglimmern auftritt. Auch Guidotti & Sassi (1998) weisen darauf hin, dass bei übereinstimmender Analytik von Muskovit und Paragonit nur Muskovit einen Zwischenschichtkationenfehlbetrag aufweist, Paragonit hingegen nicht. Sie nehmen an, dass somit der Alkalien-Verlust während der Mikrosonden Analyse vernachlässigbar ist und der resultierende Fehlbetrag auf andere Faktoren zurückzuführen ist. Guidotti & Sassi (1998) nennen als mögliche Substitutionen für den Alkalien-Fehlbetrag unter anderen:

- Leerstelle auf XII-Plätzen wegen Ladungsausgleich aufgrund anderer Substitutionen auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen.
- submikroskopische Mischung mit Pyrophyllit

Für niedriggradige Gesteine weisen die Autoren auf eine mögliche submikroskopische Zwischenlage eines alkalifreien Schichtsilikats hin.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mehrere Autoren in aktuellen Arbeiten dem Fehlbetrag bei den Zwischenschichtkationen der K-Hellglimmern eine petrologische Bedeutung beimessen. Vor allem für niedriggradig metamorphe Gesteine, die nicht mit Kalifeldspat vorkommen, wird der Alkalien-Fehlbetrag der Pyrophyllit Substitution zugeschrieben. Die Bedeutung der Pyrophyllit-Substitution in K-Hellglimmern nimmt bei zunehmendem Metamorphosegrad ab. Ferner wird eine zunehmende Besetzung der A-Kationenplätze bei steigender Temperatur beobachtet.

### 3.5.2 Mineralchemie der metapelitischen Hellglimmer

Für die Analysen der Hellglimmer an der EMS wurden 15 kV Anregungsspannung und 10 nA Strahlstrom bei einem Strahldurchmesser von 5 µm gewählt. Der defokussierte Strahl und der reduzierten Strahlstrom wurde verwendet, um den Alkalienverlust während der Analyse möglichst gering zu halten (übrige Messparameter siehe Kapitel Methodik). Wegen der geringen Größe der Hellglimmer, die häufig um 5 µm liegt, war es oft sehr aufwendig, reine Glimmeranalysen zu erhalten. Um einen Eindruck von der Größe der gemessenen Hellglimmer zu bekommen, sind in Abb. 3-11 einige Probenausschnitte als Rückstreuelektronenbilder dargestellt.

Für eine genauere Differenzierung der mineralchemischen Unterschiede analysierter Hellglimmer in Metapeliten werden im Folgenden die Proben einzeln betrachtet, soweit signifikante Veränderungen zu beobachten sind. Die Darstellung der Lage der einzelnen Proben innerhalb des WE-Geländeprofiles und deren strukturelle Charakteristika erfolgt im Kapitel Geologie und Petrographie. Bei den Hellglimmern handelt es sich um Phengite, einen ersten Überblick über die Zusammensetzung der Phengite gibt Tab. 3-1.

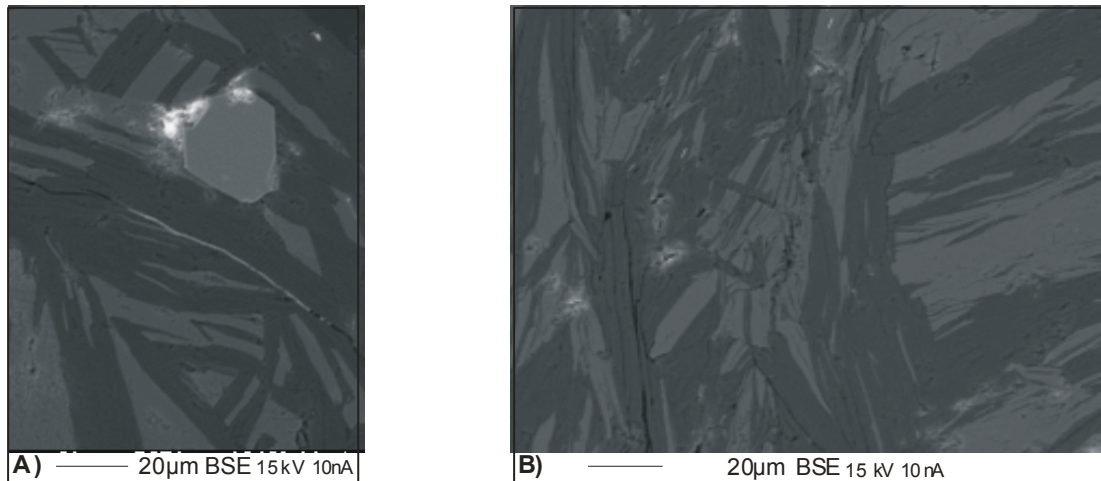


Abb. 3-11: Rückstreuelektronenbilder der Proben 159 und 111. A) Rückstreuelektronenbild der Probe 159. Es ist ein idiomorpher Granat, Hellglimmer (dunkle Kristalle) und Chlorit (helle Kristalle) erkennbar. B) Rückstreuelektronenbild der Probe 111 mit Hellglimmern (dunkle Kristalle) und Chloriten (helle Kristalle).

Tab. 3-1: Die Tabelle gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der untersuchten Phengite. Es sind jeweils die Minimal- und Maximalwerte der Proben p.F.E. angegeben. n bezeichnet die Anzahl der bearbeiteten Phengite. v(XII) gibt den Molenbruch der Leerstellen in der Zwischenschicht an.

Probe	n	Si	Summe Fe+Mg	v(XII)	XFe
107	22	3.27 - 3.37	0.47 - 0.56	0.06 - 0.14	0.33 - 0.39
111	30	3.10 - 3.23	0.26 - 0.44	0.08 - 0.22	0.36 - 0.58
137	19	3.22 - 3.30	0.30 - 0.39	0.05 - 0.11	0.33 - 0.51
150	9	3.19 - 3.22	0.29 - 0.30	0.09 - 0.12	0.45 - 0.52
158	25	3.24 - 3.38	0.31 - 0.44	0.07 - 0.16	0.34 - 0.48
159	29	3.18 - 3.30	0.28 - 0.37	0.07 - 0.16	0.29 - .049
178	47	3.26 - 3.34	0.38 - 0.56	0.10 - 0.26	0.38 - 0.50
195	16	3.24 - 3.31	0.33 - 0.48	0.08 - 0.15	0.37 - 0.46
208	24	3.24 - 3.32	0.30 - 0.60	0.06 - 0.19	0.39 - 0.47

Aufgrund des Si-Gehalts der Hellglimmer pro Formel Einheit (p.F.E.) können die bearbeiteten Proben in drei Gruppen gegliedert werden (vgl. Abb. 3-12). Generell ist festzuhalten, dass alle Hellglimmer einen erhöhten Si-Gehalt p.F.E. von 3,10 – 3,38 aufweisen. Hellglimmer mit einem erhöhtem Si-Einbau von mehr als 3,2 Si p.F.E. werden Phengite genannt. Verantwortlich für den Si-Einbau ist vor allem die Tschermak Substitution  $Al^{IV}Al^{VI}Si_{-1}(Mg, Fe)_{-1}$ . Der Si-Einbau bei Hellglimmern steigt mit zunehmendem Druck während einer Metamorphose (Massonne & Schreyer 1987, Guidotti 1984, Guidotti & Sassi 1998).

Die Si-Gehalte p.F.E. der Proben 111 und 150 sind die niedrigsten der bearbeiteten Hellglimmer. Sie liegen zwischen 3,10 und 3,23 Si p.F.E. für die Probe 111 und zwischen 3,19 und 3,22 Si p.F.E. für die Probe 150. Die relativ niedrigen Si-Gehalte p.F.E. der Phengite korrelieren mit der textuellen Beobachtung in den beiden Schliffen. Bei den gemessenen Phengiten handelt es sich um späte Glimmer, die während der Deformation 3 gewachsen sind. Das XFe-Verhältnis der Probe 150 liegt zwischen 0,45 und 0,52 und ist somit als relativ konstant zu bezeichnen. Bei der Probe 111 hingegen schwankt das XFe-Verhältnis zwischen 0,36 und 0,58 (vgl. Abb. 3-12 A).

Die Si-Gehalte und die XFe-Verhältnisse der Proben 137, 159, 195 und 208 (vgl. Abb. 3-12 B) überlagern sich in der Darstellung. Die Si-Gehalte variieren zwischen 3,18 und 3,32 Si p.F.E und die XFe-Verhältnisse schwanken zwischen 0,29 und 0,51. Die Phengite der Proben 107, 158 und 178 weisen die höchsten Si-Gehalte auf (vgl. Abb. 3-12 C): Zwischen 3,24 und 3,38 Si p.F.E. Das XFe-Verhältnis liegt zwischen 0,29 und 0,50.

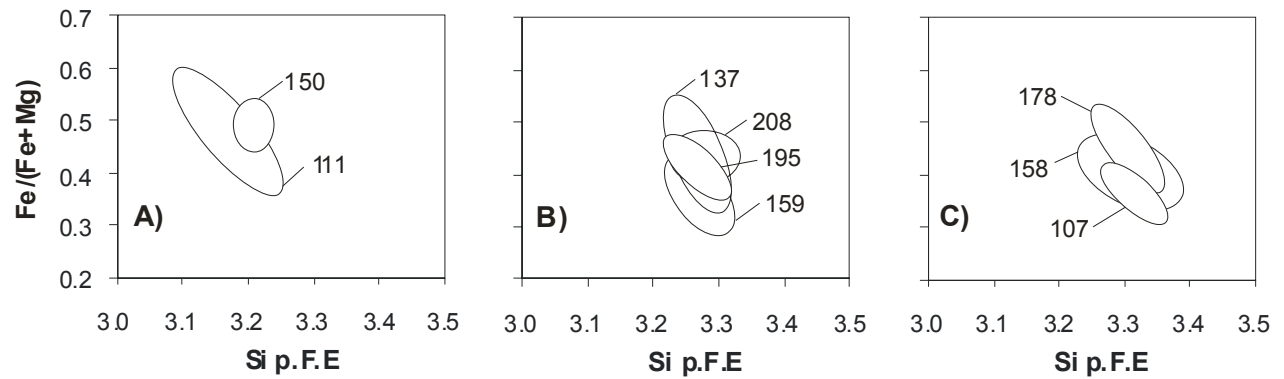


Abb. 3-12: Diagramm Si p.F.E. gegen Fe/(Fe+Mg) für der Phengite in Metapeliten. Die Si p.F.E. der Proben liegen zwischen 3,1 und 3,4 und lassen sich 3 Gruppen zuordnen. A) Probe 150 und 111 mit 3,1 – 3,22 Si p.F.E. Das XFe schwankt für die Probe 111 von 0,4 – 0,6 für die Probe 150 liegt es zwischen 0,45 und 0,55. B) Die Si Gehalte der Proben 137, 159, 195 und 208 liegen zwischen 3,2 und 3,32 Si p.F.E.. Das XFe liegt zwischen 0,3 und 0,55. C) Die Si Gehalte der Proben 107, 158 und 178 liegen zwischen 3,24 und 3,38 Si p.F.E.. Das XFe schwankt zwischen 0,3 und 0,53.

Die Tschermak-Substitution (TK) der Hellglimmer kann durch die Korrelation  $\Sigma$  (Mg+Fe) und  $\Sigma$  Si dargestellt werden. Die Phengite der bearbeiteten Proben weisen  $\Sigma$  (Mg+Fe) von 0,26 bis 0,60 p.F.E. auf, wobei die niedrigen Wert bei Proben mit relativ geringen Si-Gehalten auftreten. In Abb. 3-13 wird  $\Sigma$  Si gegen  $\Sigma$  (Mg+Fe) von einigen Proben exemplarisch dargestellt. Die eingezeichnete Gerade beschreibt das lineare Verhältnis beider Werte bei idealer TK-Substitution. Geht man von einem gemeinsamen Auftreten der TK-Substitution mit der trioktaedrischen Substitution  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3 \square_{-1} \text{Al}_2$  aus, so führt letztere zu einem konstanten Wert von 0,10 p.F.E. für (Mg+Fe). Bis auf eine Ausnahme (vgl. Abb. 3-13 C) kommen alle Phengite unterhalb der Linie für die ideale TK-Substitution zu liegen. Am deutlichsten ist dies bei Probe 150 (Abb. 3-13 A) zu beobachten. Bei zunehmendem Si-Gehalt bleibt  $\Sigma$ (Mg+Fe) nahezu konstant, was zu einer höheren Abweichung von der idealen TK-Substitution führt. Bei der Probe 178 (Abb. 3-13 B) gibt es Phengite, die eine nahezu ideale TK-Substitution aufweisen. Sie befinden sich etwas unterhalb der eingetragenen Linie. Allerdings treten auch bei dieser Probe Phengite auf, die deutlich unterhalb der TK-Substitution liegen, jedoch mit einer größeren Streubreite bei  $\Sigma$ (Mg+Fe). Die in Abb. 3-13 C) dargestellte Probe 208 weist eine Phengit-Analyse auf, die oberhalb der Linie liegt, die übrigen liegen unterhalb.

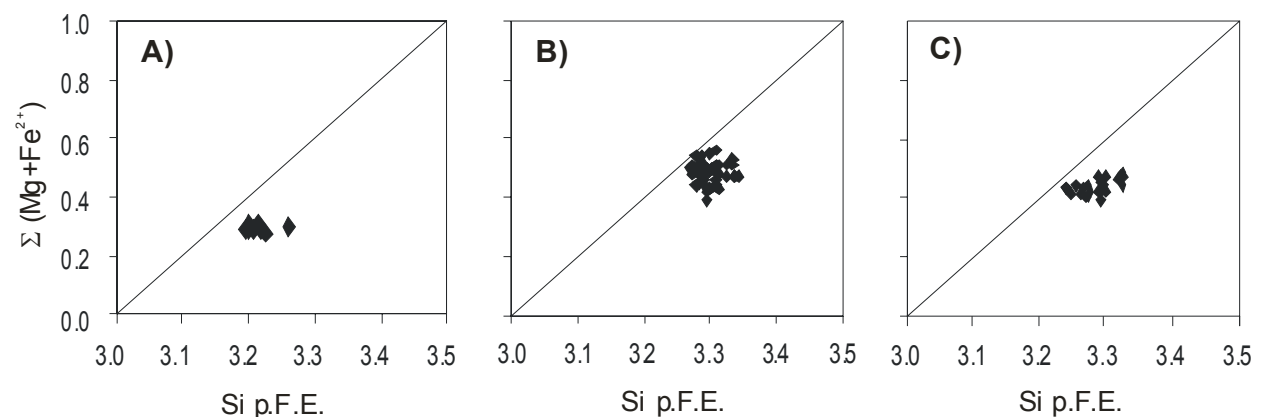


Abb. 3-13: Binäres Diagramm von Si p.F.E. gegen  $\Sigma$  (Mg+Fe) von den drei exemplarisch ausgewählten Proben 150, 178 und 208. Die eingetragene Linie zeigt der Verhältnis beider Parameter bei einer idealen Tschermak Substitution an. A) Die Phengite der Probe 150 liegen alle unterhalb der idealen Tschermak Substitution. B) Die analysierten Phengite der Probe 178 liegen unterhalb der eingetragenen Linie. Einige Analysen kommen der idealen Tschermak Substitution sehr nahe. C) Ein Phengit der Probe 208 liegt etwas oberhalb der Linie und kann als Ausreisser betrachtet werden, die übrigen befinden sich unterhalb.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Si-Gehalte der Phengite nicht ausschließlich mit der TK-Substitution erklärt werden können. Stünden sie im direkten Zusammenhang mit der TK-Substitution müssten die Phengite ungefähr auf den im Diagramm eingezeichneten Gerade zu Liegen kommen. Einen möglichen Erklärungsansatz würde die Einbeziehung der Pyrophyllit-Substitution mit  $K^{XII}Al^{IV}□^{XII}_{-1}Si^{IV}_{-1}$  bieten.

Im Folgenden werden die Fehlbeträge der Zwischenschichtkationen der einzelnen Proben betrachtet. Die Hintergründe dafür wurden bereits oben näher erläutert und die Fehlbeträge können der Tab. 3-1 entnommen werden. Bei den bearbeiteten Phengiten schwankt der Alkalien-Fehlbetrag  $□^{XII}$  zwischen 0,06 und 0,26 p.F.E. Die höchsten Fehlbeträge weisen Glimmer der Probe 178 mit 0,26 p.F.E. und der Probe 111 mit 0,22 p.F.E. auf. Die Werte des Alkalien-Fehlbetrags sind bei den übrigen Proben geringer.

Tab. 3-2: Durchschnittliche Zusammensetzung der Phengite der jeweiligen Proben. Es gingen folgende Endglieder in die Berechnung ein: Prl = Pyrophyllit-Komponente, Tri = trioktaedrische Komponente, Par = Paragonit-Komponente, Sel = Mg-Fe-Al-Seladonit-Komponente, Ms = Muskovit-Komponente.

Probe n	107	111	137	150	158	159	178	195	208
Prl in %	9	13	8	11	10	10	16	11	9
Tri in %	7	7	5	6	5	4	10	7	7
Par in %	2	5	4	6	3	3	2	3	3
Sel in %	26	8	19	12	20	18	16	17	21
Ms in %	56	67	64	65	62	65	56	62	60

In Tab. 3-2 ist die durchschnittliche Zusammensetzung der analysierten Phengite zusammengestellt. Bei der Betrachtung wurden die Endglieder Pyrophyllit, trioktaedrischer Glimmeranteil, Paragonit, Seladonit und Muskovit berücksichtigt. Bei allen Proben liegt der durchschnittliche Muskovit Anteil der analysierten Phengite bei über 56 %. Bei den Proben 111, 159, 150, 137, 158, 195 sogar über 60 %. Der durchschnittliche Mg-Fe-Al-Seladonit-Anteil schwankt zwischen 8 % und 26 %. Der Paragonit-Anteil überschreitet nur bei der Probe 150 5 %. Der trioktaedrische Glimmeranteil schwankt zwischen 4 und 10 %. Der durchschnittliche Pyrophyllit-Anteil der Glimmer liegt zwischen 16 und 8 %. Ausgehend von den Durchschnittswerten der jeweiligen Proben bleibt festzuhalten, dass die TK-Substitution die wichtigste Substitution darstellt. Die Pyrophyllit-Substitution und die trioktaedrische Substitution mit ca. 10 % bzw. ca. 5 % spielen eine untergeordnete Rolle.

### 3.5.3 Elementverteilungsbilder der Hellglimmer

Bei den analysierten Phengiten ist ein schwach ausgebildeter Zonarbau vorhanden. Er konnte durch exemplarische Elementverteilungsbilder nachgewiesen werden. (vgl. Abb. 3-14 und Abb. 3-15). Aufgrund der geringen Korngröße der Minerale, des defokussierten Messstrahles und des Alkalienverlustes bei der EMS-Analytik wurden keine Linienprofile von Phengiten angefertigt. Bei der spessartinführenden Probe 159 konnte ein deutlich ausgebildeter Zonarbau beobachtet werden (vgl. Abb. 3-9). Da der Hellglimmer in unmittelbarer Nachbarschaft zum Spessartin steht ist es naheliegend, dass der Zonarbau mit dem Granat im Zusammenhang steht.

Die in Abb. 3-14 dargestellten Elementverteilungsbilder werden exemplarisch beschrieben. In A) ist das Rückstreuerelektronenbild des Messbereichs dargestellt. Es handelt sich um koexistierende Phengite und Chlorite. Die Phengite sind im BSE-Bild dunkel, die hellen Minerale sind Chlorite. Bei den weißen Flecken handelt es sich um Pb-Verunreinigungen des Schliffes durch den

Politurvorgang. In B) ist die Al-Verteilung des Messbereichs zu sehen. Der äußerste Randbereich der Phengite ist an Al verarmt, die Kernbereiche leicht angereichert, wobei ein scharfer Übergang zu beobachten ist. C) Im K-Verteilungsbild ist ein geringerer Gehalt im Randbereich erkennbar mit einer kontinuierlichen Zunahme zum Kern. D) Am Kontakt zu den Chloriten sind etwas höhere Mg-Gehalte vorhanden, wobei jedoch innerhalb der Phengite keine klare Zonierung des Magnesiums erkennbar ist. E) Der Fe-Gehalt kann bei den Phengiten als konstant niedrig beschrieben werden.

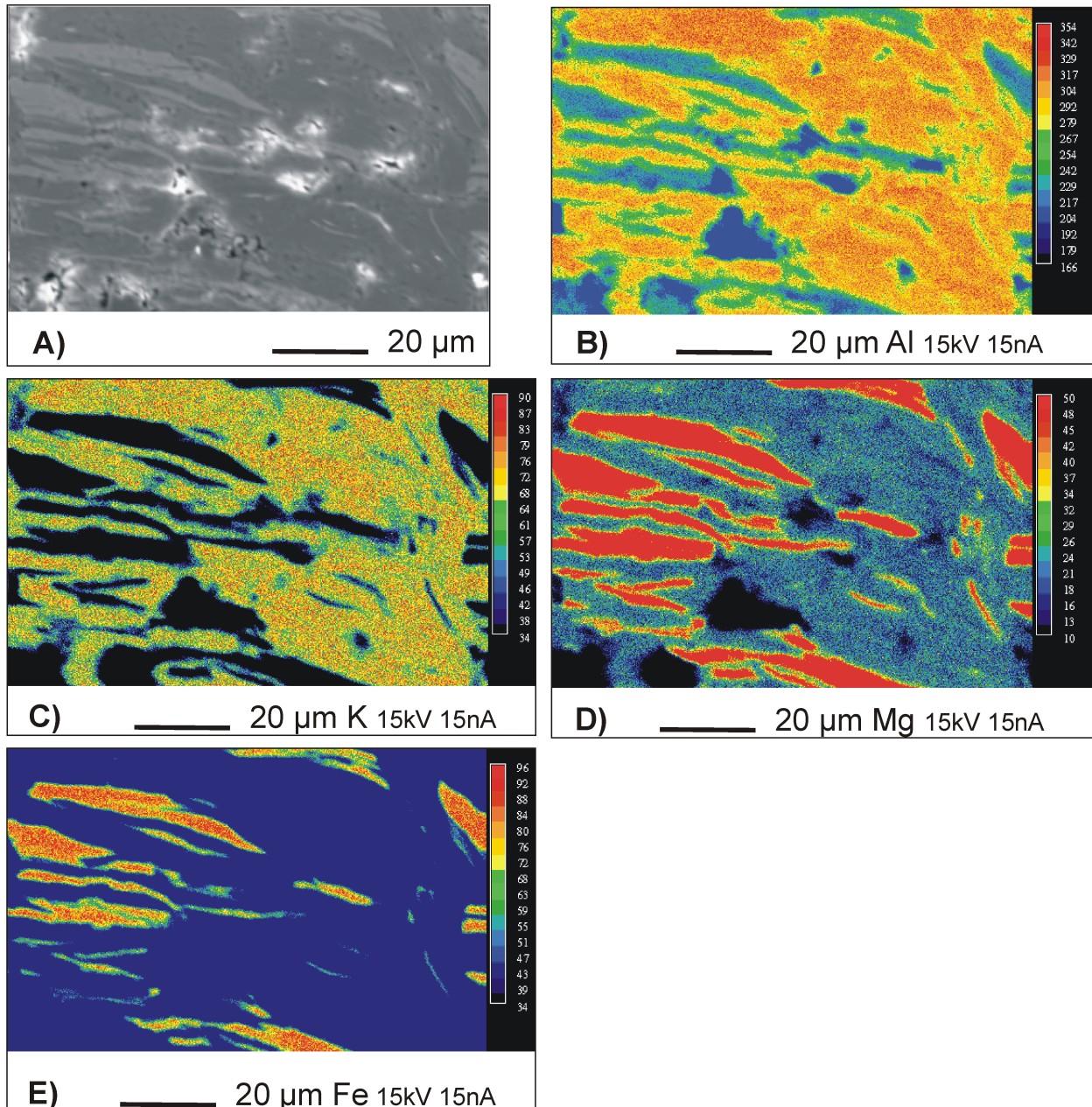


Abb. 3-14: Elementverteilungsbilder der Probe 195. Es handelt sich um koexistierende Hellglimmer und Chlorite. Nähere Erläuterungen zu den einzelnen Elementverteilungsbildern können dem Text entnommen werden.

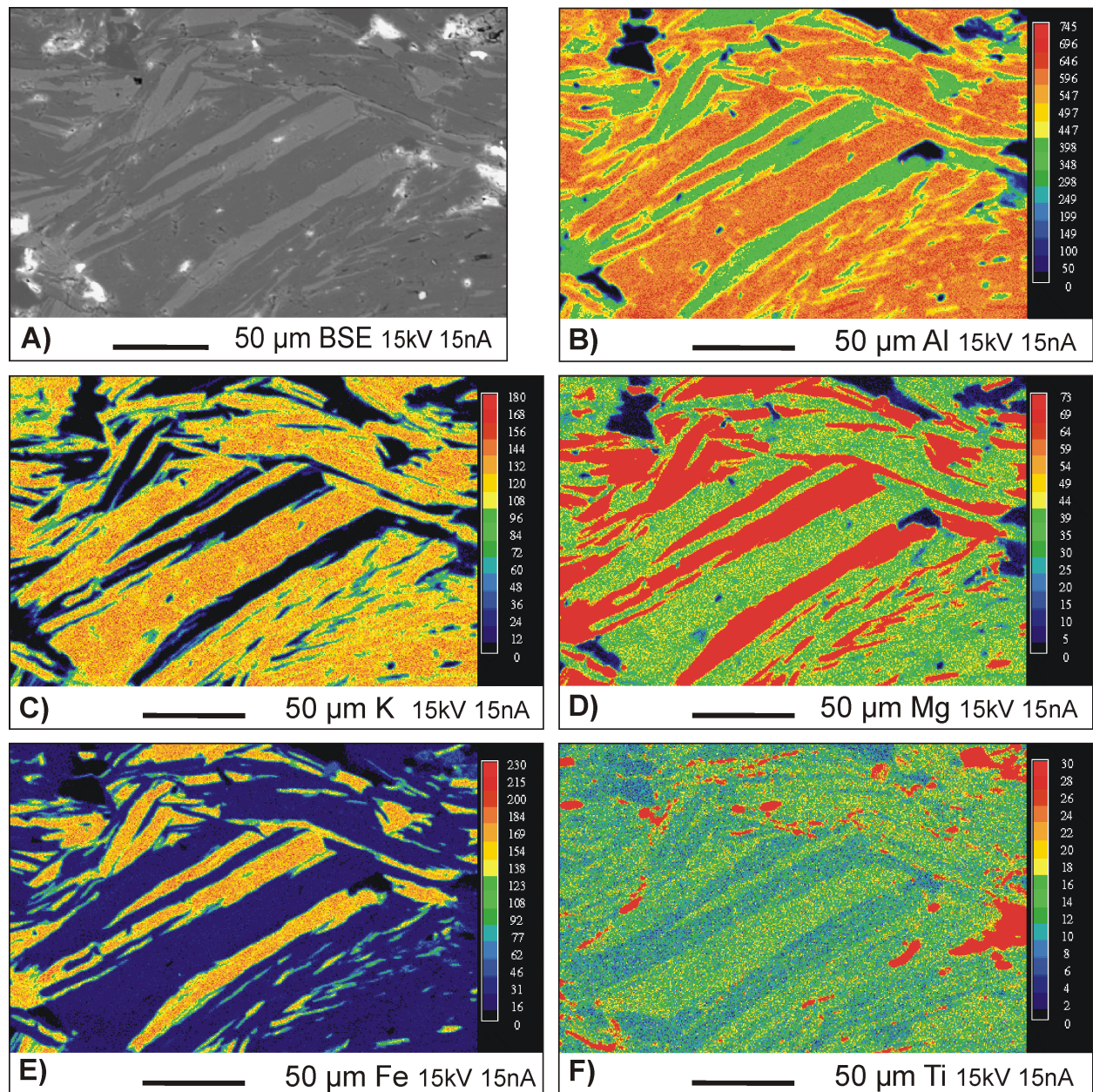


Abb. 3-15: Elementverteilungsbilder der Probe 195 mit überdurchschnittlich großen Mineralen. A) Rückstreu-elektronenbild des Ausschnitts. Die dunklen Minerale sind die Hellglimmer die hellen die Chlorite. B) Im Al-Verteilungsbild ist der Randbereich der Kristalle ärmer an Al. Im restlichen Kristall bleibt der Al-gehalt bei höherer Konzentration konstant. C) Im K-Verteilungsbild ist eine schwach ausgeprägte Zonierung mit zunehmenden Gehalt vom Rand zu Kern der Hellglimmer erkennbar. D) Bei Mg ist keine Zonierung zu beobachten. E) Der Fe-Gehalt ist homogen. F) Innerhalb der Hellglimmer ist keine Zonierung des Titans zu erkennen.

Die beiden Elementverteilungsbilder stellen Messbereiche der Probe 195 von koexistierenden Hellglimmern und Chloriten dar. Sie wurden mit fokussiertem Strahl und bei einer Beschleunigungsspannung von 15kV und einem Strahlstrom von 15 nA erstellt.

Die in Abb. 3-15 dargestellten Elementverteilungsbilder der Probe 195 zeigen die gleichen Verteilungsmuster wie der eben betrachtete Messbereich.

Innerhalb der jeweiligen Proben der Metapelite konnten keine unterschiedlichen Glimmer-Generationen beobachtet werden, vielmehr handelt es sich um kontinuierliche Veränderungen, die auf die sich verändernden Bildungsbedingungen während der retrograden Metamorphose zurück zu führen sind. Die bei einigen Proben auftretenden Trends, konnten mit keinem unterscheidbaren mikrostrukturellen Auftreten in Verbindung gebracht werden.



### 3.5.4 Hellglimmer im WE-Geländeprofil

Wie bereits ausgeführt wird der Si-Gehalt bei den Glimmern mit dem P-Bedingungen der Metamorphose korreliert. Vereinfacht entsprechen hohe Si-Gehalte höherem P. In Abb. 3-16 sind die Si p.F.E. der Phengite den Proben zugeordnet. Die Reihenfolge der Proben entspricht der Abfolge im WE-Geländeprofil im Bereich Abtao. Neben den Proben können an der x-Achse die Anzahl der analysierten Phengite und der Mittelwert des Si-Gehalts je Probe abgelesen werden. Von West nach Ost betrachtet nimmt der Si-Gehalt von Probe 158 zu 159 ab. Die Phengite der Probe 178 weisen höhere Si-Gehalte auf, von Probe 195 bis 137 ist wieder eine Abnahme zu beobachten. Bei Probe 208 steigen die Si-Gehalte wieder an und fallen von Probe 150 bis 111 ab. Die östlichste Probe 107 im Profil weist im Mittelwert die höchsten Si-Gehalte auf. Schließt man bei der Betrachtung die Probe 107 aus, so ist eine nahezu kontinuierliche Abnahme des Si-Gehalts von West nach Ost zu beobachten. Auffallend ist jedoch auch, dass die kontinuierliche Abnahme von Proben mit höheren Si-Gehalten wie Probe 178, 208 und 107 unterbrochen wird.

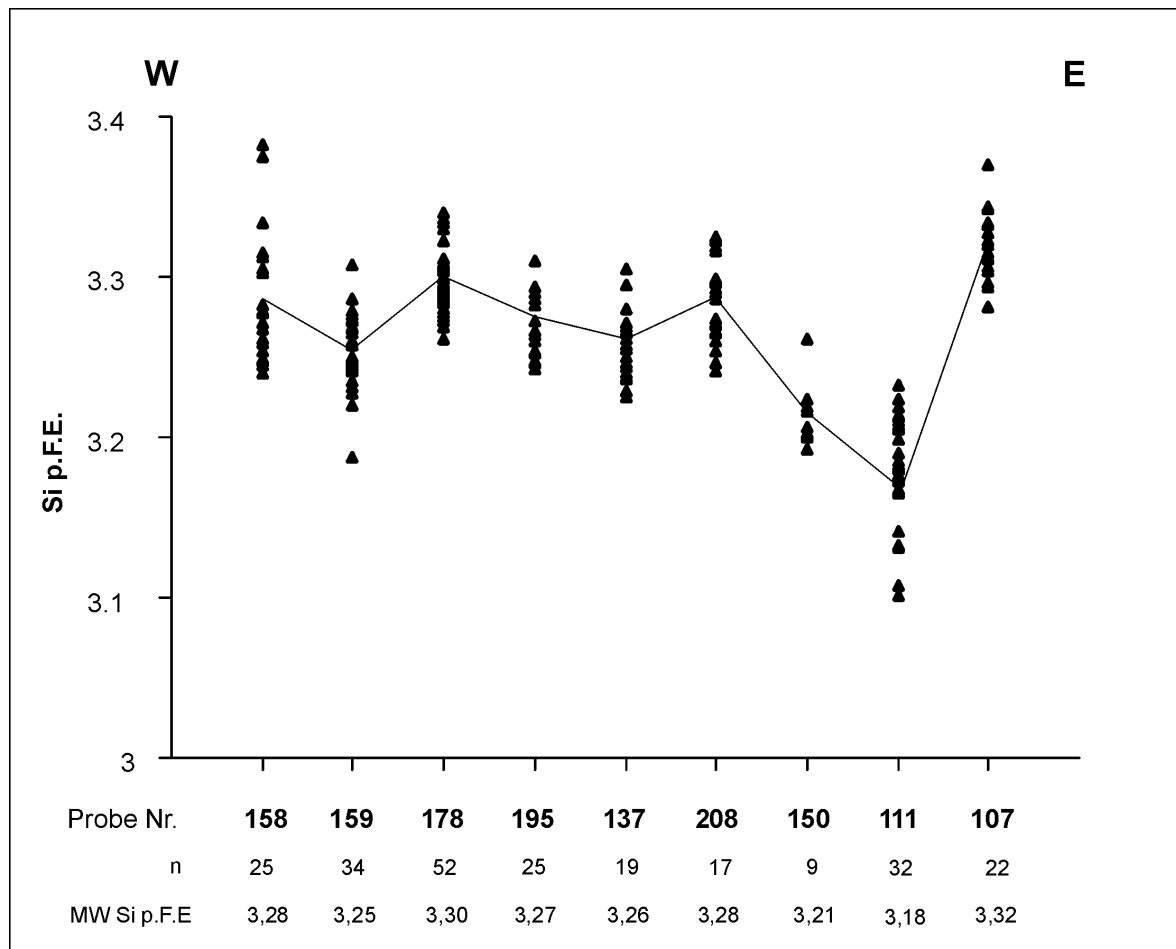


Abb. 3-16: Si p.F.E. der Phengite je Probe. Die Reihenfolge der Proben entspricht der WE-Reihenfolge im Geländeprofil. Als n ist die Anzahl der analysierten Proben angegeben, der Mittelwert der Si-Gehalte je Probe ist als MW Si p.F.E. bezeichnet und als dritte Reihe an der x-Achse aufgetragen. Der Mittelwert der jeweiligen Proben ist durch eine Gerade verbunden.

Werden bei der Betrachtung auch die strukturellen Gegebenheiten der einzelnen Proben berücksichtigt, ist eine generelle Abnahme des Si-Gehaltes von West nach Ost zu beobachten. Bei den Proben 107, 208, 178, 159 und 158 kann die Bildung der Phengite aufgrund ihrer textuellen Beziehungen im jeweiligen Dünnschliff der zweiten Deformation ( $D_2$ ) zugeordnet werden. Die  $D_2$  führte zur Herausbildung der heute dominanten Hauptschieferung. Die Deformation der  $D_3$  ist durch die Kleinfältelung im cm-Bereich erhalten geblieben. Die Phengit-Bildung der Proben 111,

137 und 150 stehen im direkten Zusammenhang mit der  $D_3$  (vgl. Kapitel Geologie und Petrographie).

Aufgrund der beobachteten Abnahme des Si-Gehalts von West nach Ost kann von einer Abnahme des Drucks während der Bildung der Phengite von West nach Ost ausgegangen werden. Es ist zu vermuten, dass zwischen den Proben 159 178 und 137 208 und 111 107 tektonische Störungssysteme aktiv waren, die zur Heraushebung von Bereichen mit relativ höheren Bildungsdrücken führten. Obwohl es im Gelände aufgrund der schlechten Aufschlussbedingungen nicht nachweisbar ist, scheint der betrachtete Abschnitt des metamorphen Grundgebirges einen für Akkretionskeile typischen Schuppenbau aufzuweisen.

### 3.6 Chlorite

Chlorit ist eines der am häufigsten auftretende Minerale in der bearbeiteten Region.

Die allgemein anerkannte Nomenklatur nach Bailey (1988) folgt zunächst der Unterteilung in trioktaedrische, dioktaedrische, di-trioktaedrische und tri-diaoktaedrische Chlorite. Chlorite bestehen aus einer negativ geladenen 2:1 Lage mit der idealen Zusammensetzung  $(R^{2+}, R^{3+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ . Die 2:1 Lage besteht aus zwei tetraedrischen Schichten die wie ein Sandwich eine oktaedrische Schicht zwischenlagert. Die 2:1 Lage wechselt sich regelmäßig mit der positiv geladenen Zwischenlagen-Schicht ab. Die Zwischenlagen-Schicht hat eine ideale Zusammensetzung von  $(R^{2+}, R^{3+})_3(OH)_6$ . Bei den trioktaedrischen und dioktaedrischen Chloriten ist die 2:1 Schicht und die Zwischenschicht jeweils trioktaedrisch bzw. dioktaedrisch. Bei den di-trioktaedrischen Chloriten wie z. B. Sudoit ist die 2:1 Schicht dioktaedrisch und die Zwischenschicht trioktaedrisch.

Die Nomenklatur der trioktaedrischen Chlorite folgt den dominierenden zweiwertigen oktaedrisch gebundenen Kationen. Die Mg- dominierten Chlorite werden als Klinochlor mit dem Endglied  $Mg_5Al Si_3AlO_{10} (OH)_8$ , die Fe- dominierten Chlorite als Chamosit oder Daphnit mit dem Endglied  $Fe_5Al Si_3AlO_{10} (OH)_8$  bezeichnet.

Chlorite, die Glimmer eingelagert haben, können über die  $K_2O$ -,  $Na_2O$ - und  $CaO$ -Gehalte der Analysen identifiziert werden. Bei den hier präsentierten Chloriten wurden alle Analysen mit mehr als 0,5 Gew. %  $K_2O$   $Na_2O$  und  $CaO$  als kontaminiert angesehen und eliminiert. Nach Leoni et al. (1998) ist die Einlagerung von Corrensit- und Smektit-Zwischenlagen in Chloriten abhängig vom XFe-Verhältnis. Smektit und Corrensit bildet sich bevorzugt bei geringen Temperaturen und geringen XFe-Verhältnissen. Bei Peliten und unreinen Sandsteinen ist das XFe-Verhältnis hoch, so dass die Bildung von Fe-Chloriten bevorzugt vor Corrensit und Smektit erfolgt.

Bei der Analytik mit der EMS kann keine Unterscheidung von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  erfolgen. Somit ist es nicht möglich, bei der Strukturformelberechnung analysiertes zweiwertiges von dreiwertigem Fe zu unterscheiden. Nach Vidal et al. (2001) ist der  $Fe^{3+}$ -Gehalt der Chlorite hauptsächlich durch kristallchemische Beschränkungen kontrolliert und nicht durch die Sauerstoffugazität. Inwieweit die Verwitterung der Proben Einfluss auf den  $Fe^{3+}$ -Gehalt der Chlorite hat, kann mit den angewendeten Methoden nicht quantifiziert werden. Mangels adäquater Daten kann auf diese Fragestellung nicht weiter eingegangen werden. Die Annahme, das Fe bei der Strukturformelberechnung als zweiwertig zu betrachten, ist sicherlich eine starke Vereinfachung des natürlichen Systems, nach dem aktuellen Stand der Forschung ist jedoch momentan eine bessere Annäherung nur sehr schwer möglich.

Das Auftreten einer Unterbesetzung der oktaedrischen Positionen ( $\Sigma^{VI} < 6$  p.F.E.) ist bei Chloriten seit Forster (1962) bekannt. Es wird diskutiert, ob diese Unterbesetzung eine Folge der Strukturberechnung oder auf Kontaminationen zurückzuführen ist. Wie oben bereits ausgeführt, kann eine Kontamination nahezu ausgeschlossen werden. Mehrere Autoren (Cathalieu & Nieva 1985, Hillier & Velde 1991, DeCaritat et al. 1993, Leoni et al. 1998, Vidal et al. 2001) beobachteten eine Abhängigkeit der Besetzung von  $\Sigma^{VI}$  vom Metamorphosegrad der Chlorite. Leoni

et al. (1998) beschreibt eine zunehmende Besetzung von  $\Sigma^{VI}$  bei zunehmender Temperatur bis die Chlorite trioktaedrisch sind und somit  $\Sigma^{VI} = 6$  p.F.E.. Vidal et al. (2001) berechnen die Leerstelle  $\square^{VI} = (Al^{VI} - Al^{IV})/2$ . Sie beobachten eine oktaedrische Unterbesetzung bei  $T < 300$  °C und  $P < 1$  kbar. Oberhalb 300 °C bei LP ist  $\square^{VI} \sim 0$ , bei  $T$  300 – 400 °C und  $P$  3-7 kbar nimmt  $\square^{VI}$  zu, bei HP und HT wurde eine Abnahme registriert.

Nach Laird (1988), Leoni et al. (1998) und Vidal et al. 2001 kommen bei den Chloriten drei Substitutionen zum Tragen. Die FeMg<sub>1</sub>-Substitution (FM) tritt bei der Mischungsreihe zwischen den Fe- und Mg-Endgliedern auf. Die Tschermak-Substitution (TK) mit  $Al^{IV}Al^{VI}Si_{1.1}(Mg,Fe)_{-1}$  und die di/trioktaedrische-Substitution (DT)  $((Mg, Fe^{2+})_{3\square_{-1}}Al_2$  beschreiben den gekoppelten Austausch von Mg und Fe für Al in der 2:1 Schicht.

Die Berechnung der Strukturformel der Chlorite erfolgte auf 14 Sauerstoffe, wobei das gesamte Fe als zweiwertig angenommen wird. Nähere Einzelheiten zur Berechnung und die einzelnen Analysen können dem Anhang entnommen werden.

Erste Arbeiten über den Zusammenhang zwischen den Bildungsbedingungen  $P$  und  $T$  und kristallchemische Parameter gehen auf Cathalieu & Nieva (1985) zurück. Sie stellen bei hydrothermal gebildeten Chloriten einen Zusammenhang zwischen dem  $Al^{IV}$  und der Temperatur her. Dieses Geothermometer kam sehr häufig zur Anwendung. Neuere Arbeiten von DeCaritat et al. (1993), Leoni et al. (1998) und Vidal et al. (2001) zeigen jedoch, dass die resultierende Funktion eine Vereinfachung darstellt. Vidal et al. (2001) korrelieren die Abnahme von Si,  $Al^{VI}$  und  $\square$  und die Zunahme von  $Al^{IV}$  und (Fe+Mg) mit zunehmenden Temperaturen und abnehmendem Druck.

Im Folgenden werden die chemischen Charakteristika der untersuchten Chlorite beschrieben, wobei eine Untergliederung in Chlorite der Metapelite und der Metabasite erfolgt.

### 3.6.1 Chlorite der Metapelite

Ein Überblick über die Zusammensetzung der Chlorite der jeweiligen Proben ist Tab. 3-3 zu entnehmen.

Tab. 3-3: Die Tabelle gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der untersuchten Chlorite der Metapelite. Es sind jeweils die Minimal- und Maximalwerte der Proben p.F.E. angegeben.  $n$  bezeichnet die Anzahl der bearbeiteten Chlorite,  $v(VI)$  p.F.E. gibt die Besetzung der oktaedrischen Leerstelle an. Nominell negative Werte für  $v(VI)$  ergeben sich bei Kationensummen  $>10$ . Hier ist vermutlich  $Fe^{3+}$  vorhanden.

Probe	n	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe/(Fe+Mg)	$v(VI)$	Summe (VI)
<b>107</b>	31	2.69 - 3.00	1.16 - 1.31	1.19 - 1.63	0.47 - 0.50	-0.06 - 0.06	5.88 - 6.04
<b>111</b>	10	2.60 - 2.66	1.34 - 1.41	1.37 - 1.54	0.65 - 0.68	-0.01 - 0.09	5.93 - 6.01
<b>137</b>	14	2.60 - 2.66	1.33 - 1.40	1.35 - 1.41	0.61 - 0.65	-0.02 - 0.04	5.95 - 6.01
<b>150</b>	6	2.59 - 2.62	1.38 - 1.41	1.38 - 1.46	0.65 - 0.69	0.00 - 0.03	5.97 - 6.02
<b>158</b>	25	2.62 - 2.82	1.17 - 1.37	1.31 - 1.44	0.57 - 0.61	-0.02 - 0.13	5.96 - 6.02
<b>159</b>	30	2.60 - 2.72	1.28 - 1.40	1.33 - 1.49	0.57 - 0.60	-0.03 - 0.11	5.92 - 6.03
<b>178</b>	28	2.61 - 2.75	1.25 - 1.38	1.21 - 1.36	0.59 - 0.61	-0.06 - 0.05	5.94 - 6.06
<b>195</b>	13	2.64 - 2.67	1.33 - 1.36	1.29 - 1.44	0.56 - 0.60	-0.03 - 0.05	5.95 - 6.02
<b>208</b>	21	2.61 - 2.74	1.25 - 1.39	1.27 - 1.49	0.57 - 0.62	-0.05 - 0.11	5.90 - 6.05

Der Si p.F.E. schwankt bei den einzelnen Proben nur schwach. Nur bei den Proben 107 und 158 beträgt die Differenz der Minima und Maxima über 0,10 Si p.F.E. Insgesamt betrachtet liegt er bei allen Proben zwischen 2,59 und 3,00 Si p.F.E.. Das tetraedrisch gebundene Al steht im direkten Zusammenhang mit dem Si-Gehalt. Generell liegt es bei den Proben zwischen 1,16 und 1,41  $Al^{IV}$  p.F.E. Subtrahiert man vom  $Al^{IV}$ -Gehalt ein Al-Atom, so kann es vereinfacht als die

Amesit-Komponente der Chlorite betrachtet werden. Das oktaedrisch gebundene Al liegt bei den Proben bei 1,19 – 1,63 p.F.E. Das XFe-Verhältnis schwankt zwischen 0,47 – 0,50 p.F.E., die Summe der oktaedrischen Kationen liegt zwischen 5,88 – 6,06 p.F.E. und die Besetzung der oktaedrischen Leerstelle ( $v^{\text{VI}}$ ) zwischen –0,06 und 0,13. Die oktaedrische Leerstelle ist ein Maß für die Sudoit-Komponente der Chlorite.

In den Diagrammen der Abb. 3-17 ist  $\text{Al}^{\text{IV}}$  gegen  $\text{Al}^{\text{VI}}$  aufgetragen. Die einzelnen Analysen wurden zu den jeweiligen Proben zusammengefasst. Die eingezeichnete Gerade steht für das Verhältnis beider Komponenten bei der Tschermak-Substitution. Punkte oberhalb dieser Linie weisen auf die di-trioctaedrische Substitution mit Leerstellen  $v^{\text{VI}}$  hin. In Abb. 3-17 A) sind die Proben 107 und 158 zusammengefasst, hier ist größte Streuung zu beobachten. Die Chlorite der Probe weisen neben der TK-Substitution auch die DT-Substitution auf. Die in Abb. 3-17 B) dargestellten Proben zeigen eine geringe Streuung bei den  $\text{Al}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -Gehalten. Auch bei diesen Proben spielt neben der TK-Substitution die DT-Substitution eine Rolle. Verglichen zu den vorher betrachteten Proben ist die DT-Substitution jedoch nicht stark ausgebildet. Bei den Proben 137, 150 und 195, die in Abb. 3-17 dargestellt sind, kann nahezu ausschließlich von einer TK-Substitution ausgegangen werden. Die Chlorite dieser Proben weisen nur eine sehr geringe Streuung des tetraedrisch und oktaedrisch gebundenen Al auf.

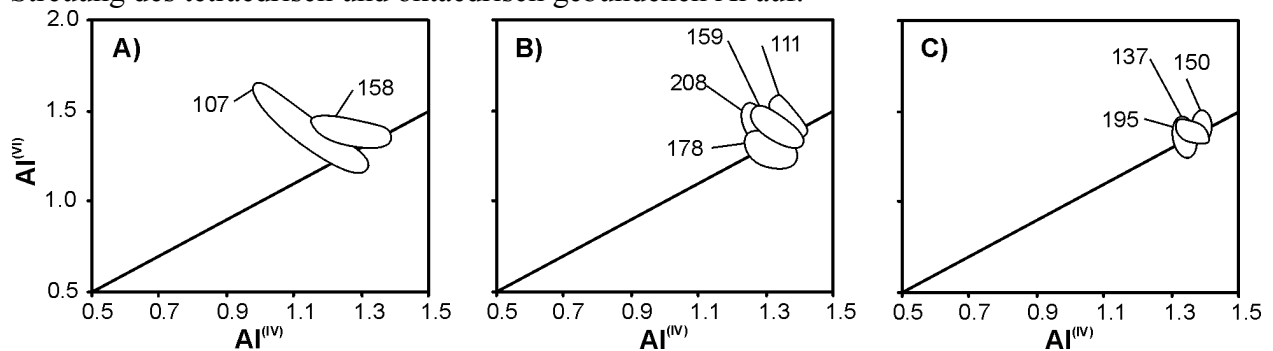


Abb. 3-17: In den Diagrammen ist  $\text{Al}^{\text{IV}}$  gegen  $\text{Al}^{\text{VI}}$  aufgetragen. Die Streuung der Parameter bei den einzelnen Proben ist zu erkennen. Im Diagramm A) sind die Chlorite der Proben 107 und 158 zusammengefasst. B) fasst die Proben 111, 159, 178 und 208 zusammen. C) gibt Gehalte der Chlorite der Proben 137, 150 und 195 wieder.

### Metapelitische Chlorite im WE-Geländeprofil

In Abb. 3-18 ist das tetraedrisch gebundene Al der Chlorite dargestellt. Der Wert  $(\text{Al}^{\text{IV}}-1)$  gibt vereinfacht den Anteil der Amesit-Komponente der Chlorite wieder. Die Reihenfolge der Proben von rechts nach links entspricht der WE-Reihenfolge im Geländeprofil im Bereich Abtao. Neben der Proben Nummer ist auf der x-Achse auch der Mittelwert des  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Gehalts der jeweiligen Probe angegeben, er ist als grau hinterlegtes Quadrat im Diagramm eingetragen. Generell gesehen ist ein leichte Zunahme des  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Gehalts von West nach Ost zu beobachten, was eine relative Zunahme der T und eine Abnahme des P von West nach Ost bedeuten würde. Die Proben 178, 208 und 107 folgen diesem Trend nicht. Sie weisen vielmehr deutlich geringere  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Gehalte auf. Dies wird als Hinweis auf vermutlich früher aktive Störungssysteme interpretiert. Solche Störungssysteme lägen somit zwischen den Proben 159 und 178, 137 und 208 und zwischen 111 und 107. Eine Aussage über deren Bewegungssinn kann aber aufgrund fehlender Geländedaten nicht erfolgen. Es ist jedoch auffällig, dass bei der Betrachtung der Si-Gehalte der Phengite in der Geländeprofilabfolge zwischen den gleichen Proben Störungssysteme angenommen wurden. Aufgrund dieser Übereinstimmung bei unterschiedlichen Mineralen scheinen die daraus resultierenden Schlussfolgerungen angemessen. Auch die Ergebnisse aus der Mineralchemie der Phengite für die Bildungsbedingungen innerhalb der Profilabfolge sind mit denen der Chlorite konsistent. Von West nach Ost kann eine relative Abnahme des P und eine relative Zunahme der T festgestellt werden.

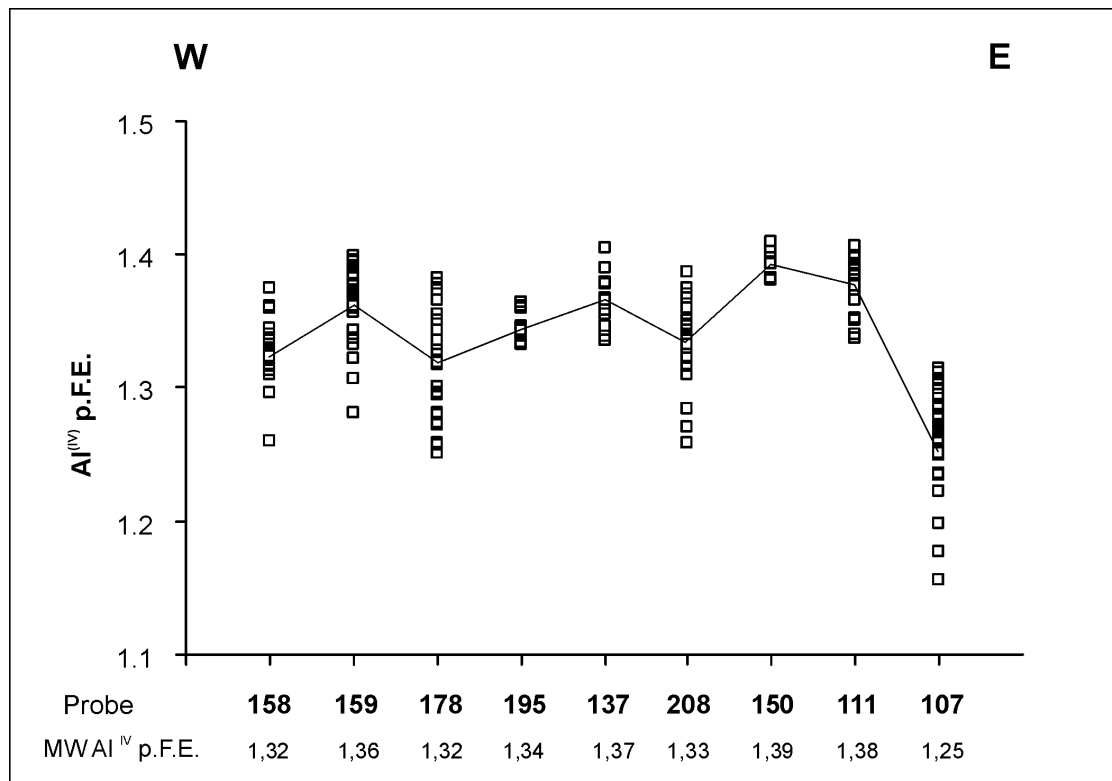


Abb. 3-18: Im Diagramm sind die Al<sup>IV</sup> p.F.E. aller Chlorite der jeweiligen Proben aufgetragen. Die Reihenfolge der Proben entspricht der im WE-Geländeprofil im Bereich Abtao. Rechts ist die östlichste und links die westlichste Probe dargestellt. Das grau hinterlegte Quadrat gibt den Mittelwert des Al<sup>IV</sup> p.F.E. der Probe an, was auch der zweiten Reihe der x-Achse entnommen werden kann. Die eingezeichnete Linie verbindet die Mittelwerte des Al<sup>IV</sup> p.F.E. der jeweiligen Proben miteinander.

### 3.6.2 Chlorite der Metabasite

Von den Metabasiten wurden Chlorite von drei Proben mit der EMS bearbeitet. Die Probe 135 stammt aus dem Bereich Abtao, die genaue Lage der Probe innerhalb des WE-Geländeprofils kann dem Kapitel Geologie und Petrographie entnommen werden (vgl. Abb. 2-13). Die beiden übrigen Proben stammen aus dem Bereich des Lago Huillinco. Auch deren geographische Lage ist im Anhang E ersichtlich.

Tab. 3-4: Die Tabelle gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der untersuchten Chlorite der Metabasite. Es sind jeweils die Minimal- und Maximalwerte der Proben p.F.E. angegeben. N bezeichnet die Anzahl der bearbeiteten Chlorite, v(VI) p.F.E. gibt die Besetzung der oktaedrischen Leerstelle an.

Probe	n	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe/(Fe+Mg)	v(VI)	Summe (VI)
<b>135</b>	17	2.78 - 2.90	1.10 - 1.21	1.17 - 1.32	0.45 - 0.47	-0.02 - 0.11	5.88 - 6.01
<b>401</b>	27	2.71 - 3.11	0.88 - 1.28	1.00 - 1.21	0.49 - 0.60	-0.1 - 0.12	5.88 - 6.10
<b>419</b>	16	2.48 - 2.94	1.05 - 1.52	0.45 - 1.30	0.35 - 0.53	-0.01 - 0.04	5.95 - 6.01

In Tab. 3-4 wird die Anzahl der analysierten Chlorite und einige kristallchemische Parameter aufgeführt. Es handelt sich dabei um Minimal- und Maximalwerte von Chloriten der einzelnen Proben. Die Si-Gehalte schwanken zwischen 2,71 und 3,11 p.F.E. Sie sind im Durchschnitt höher als die Si-Gehalte der Metapelite. Das Al<sup>IV</sup> liegt bei 0,88 – 1,52 p.F.E. und ist somit niedriger als bei den Chloriten der Metapelite, sie zeigen jedoch einen breiteren Schwankungsbereich. Auch das Al<sup>VI</sup> und das XFe mit 0,35 – 0,60 p.F.E. ist niedriger als in den Chloriten der Metapelite. Die  $\square^{VI}$  der Metabasit-Chlorite liegt zwischen -0,02 und 0,12 die  $\Sigma^{VI}$  5,88 und 6,01 In Abb. 3-19 ist

in einem binären Diagrammen  $Al^{IV}$  gegen  $Al^{VI}$  aufgetragen. In Abb. 3-19 A) sind die Chlorite der Probe 135 dargestellt. Der  $Al^{IV}$ -Gehalt der Chlorite ist relativ konstant zwischen 1,1 und 1,2 p.F.E., das  $Al^{VI}$  p.F.E. liegt bei 1,15 – 1,3. Die Chlorite, die auf der eingetragenen Linie zu liegen kommen, zeigen eine TK-Substitution. Die überwiegende Zahl der Chlorite liegt jedoch oberhalb der Linie und weist somit eine DT-Substitution auf. Die Chlorite der Probe 401 sind in Abb. 3-19 B) dargestellt. Bei ihnen schwankt der  $Al^{IV}$ -Gehalt stärker, er liegt bei 1,08 – 1,3 p.F.E., das  $Al^{VI}$  ist deutlich niedriger und liegt zwischen 1,0 und 1,2 p.F.E. Ein Teil der Chlorite liegt oberhalb der TK-Substitution, die Mehrzahl der Chlorite kommen unterhalb der Linie zu liegen. Bei der Probe 419 (Abb. 3-19 C)) zeigen die Chlorit meist eine TK-Substitution, einige eine DT-Substitution. Das  $Al^{IV}$  der Chlorite liegt zwischen 1,05 – 1,2 p.F.E., das  $Al^{VI}$  zwischen 1,1 und 1,3 p.F.E.

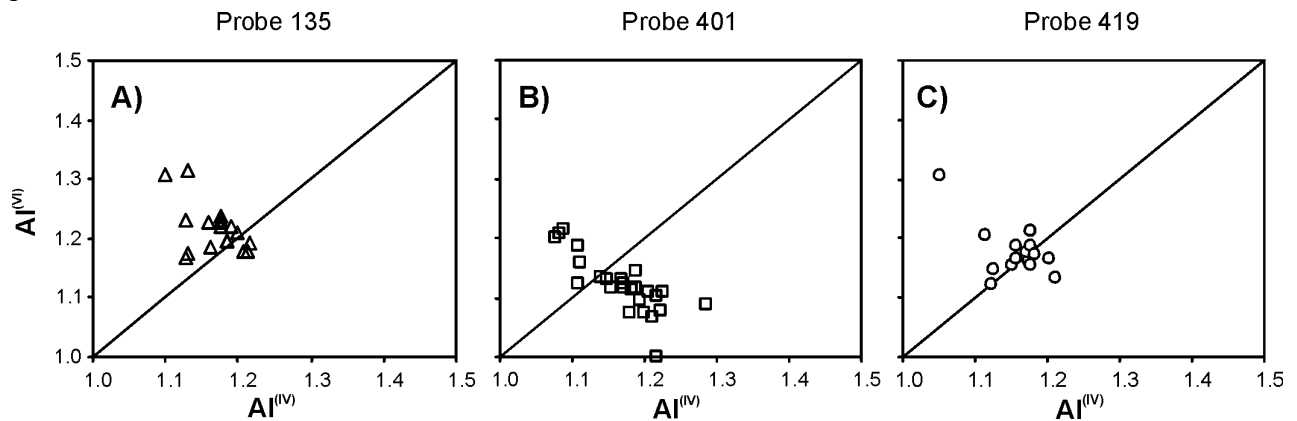


Abb. 3-19: In den binären Diagrammen ist  $Al^{IV}$  gegen  $Al^{VI}$  der Chlorite der Metabasite aufgetragen. In Diagramm A) sind die Chlorite der Probe 135 in B) Probe 401 und in C) Probe 419 dargestellt. Die eingezeichnete Linie gibt den Wert beider Parameter bei einer reinen TK-Substitution an.

### 3.7 Amphibole

Die Mineralgruppe der Amphibole hat eine komplexe Mineralstruktur und ermöglicht einer großen Anzahl von Elementen den Einbau auf verschiedenen kristallographischen Positionen. Diese Eigenschaft führte dazu, dass Amphibole als mineralogische „Mülleimer“ (Ernst 1966) bezeichnet wurden. Ferner kann Fe als  $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  wie auch Mn als  $Mn^{2+}$  oder  $Mn^{3+}$  eingebaut werden. Schließlich darf auch die mögliche Leerstelle ( $\square$ ) auf der A-Position nicht außer Betracht gelassen werden. Allgemein formuliert lautet die Standardformel der Amphibole  $AB_2C^{VI}_5T^{IV}_8O_{22}(OH)_2$ . Wegen der fehlenden Möglichkeit, das zweiwertige vom dreiwertigen Fe bei der EMS-Analyse zu unterscheiden, erfolgt die Abschätzung des  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Verhältnisses über kristallchemische Annahmen zur Kationensumme. Bei der vorliegenden Arbeit wurde die Zahl der Sauerstoffatome auf 23 gesetzt und die Kationensumme ( $Si + Al + Cr + Ti + Mg + Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mn$ ) auf 13 normiert. Dieses Berechnungsverfahren ergibt den höchstmöglichen  $Fe^{3+}$ -Gehalt, wobei Na auf der A-Position minimiert und Na auf der M4-Position (= B) maximiert wird. Ferner werden Fe, Mg und Mn auf der M4-Position ausgeschlossen. Nach Leake et al. (1997) liefert dieses Berechnungsverfahren bei 80 % der Amphibole einen den tatsächlichen  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Verhältnis nahekommenden Wert.

Alle analysierten Amphibole stammen aus Metabasiten. Es wurden die Amphibole der drei Metabasitproben 135, 401 und 419 mit der EMS untersucht. Die Proben 401 und 419 stammen aus dem Gebiet des Lago Huillinco, die Probe 135 aus dem Geländeprofil Abtao. Schon während der polarisationsmikroskopischen Bearbeitung fielen die bläulichen Amphibole der Proben 401 und 135 auf. Durch die mineralchemische Analyse konnten in der Probe 401 die vermuteten Na-Amphibole bestätigt werden. Die Amphibole der Probe 419 erwiesen sich als Aktinolith. Bei den Proben 401 und 135 weisen die Amphibole einen Zonarbau auf. Die Kernbereiche haben

meist eine Ca-Na-Amphibol-Zusammensetzung, bei einigen Mineralen sind jedoch auch Na-Amphibole nachweisbar. Im Randbereich der Amphibole ist Aktinolith zu beobachten.

Im Folgenden werden die Amphibole entsprechend der aktuellen Nomenklatur nach Leake et al. (1997) untergliedert. Es ergeben sich drei Amphibolgruppen. Im einzelnen sind das die Ca-Amphibole, die Ca-Na-Amphibole und die Na-Amphibole. Ca-Amphibole treten in allen drei bearbeiteten Proben auf. In den Proben 401 und 135 können auch Ca-Na-Amphibole und in der Probe 401 Na-Amphibole nachgewiesen werden.

### 3.7.1 Ca-Amphibole

In Abb. 3-20 sind die Ca-Amphibole der Metabasite dargestellt. Die eingetragenen Amphibole erfüllen die Bedingung:  $Ca_B \geq 1,50$ ;  $(Na + K)_A < 0,50$ ;  $Ca_A < 0,50$ .

Die mit grau hinterlegten Kreise markieren die jeweilige Endgliedzusammensetzung der Amphibole. Die hier relevanten Endglieder haben folgende chemische Formel:

Tremolit	$\square Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Mg-Hornblende	$\square Ca_2Mg_4(Al, Fe^{3+})Si_8O_{22}(OH)_2$
Fe-Aktinolith	$\square Ca_2Fe^{2+}_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Fe-Hornblende	$\square Ca_2Fe^{2+}_4(Al, Fe^{3+})Si_8O_{22}(OH)_2$

Nach der Nomenklatur von Leake et al. (1997) handelt es sich bei den untersuchten Ca-Amphibolen um Aktinolithe. Bei den Proben 135 und 401 bildet der Aktinolith meist den Randbereich der Amphibole, es sind in diesen Proben jedoch auch Amphibole mit Aktinolithzusammensetzung ohne Zonierung zu beobachten. Die Amphibole der Probe 419 sind reine Aktinolithe. Bei der Betrachtung der chemischen Zusammensetzung der Aktinolithe fällt auf, dass sich die Aktinolithe der Probe 419 von denen der anderen Proben unterscheiden. Das  $Ca_B$  (Ca auf der M4 oder B-Position) hat einen größeren Schwankungsbereich, der bei den Amphibolen der Probe 419 bei 1,52 – 1,96 p.F.E. liegt. Auch das  $Na_B$  (Na auf der M4 oder B-Position) ist generell niedriger mit einem Schwankungsbereich von 0,03 – 0,47 p.F.E. Schließlich sind die relativ hohen XMg-Verhältnisse bei dieser Probe auffällig, sie liegen zwischen 0,74 – 0,79.

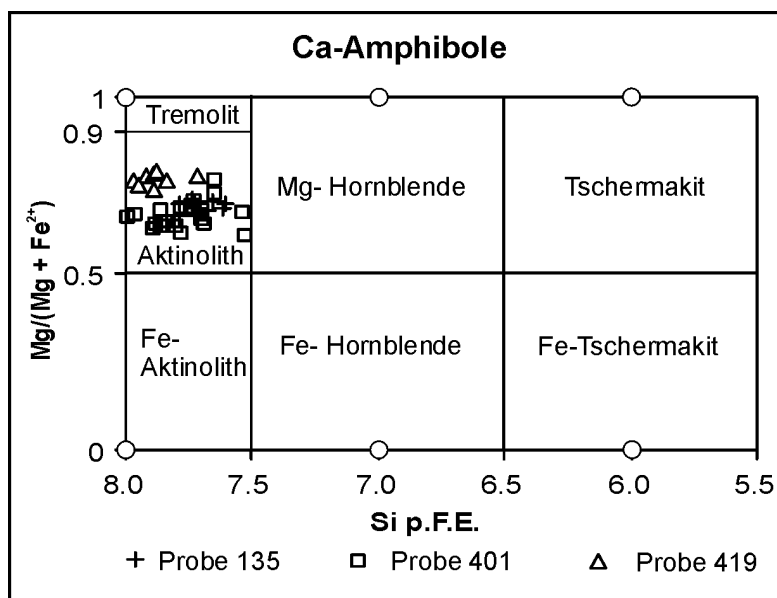
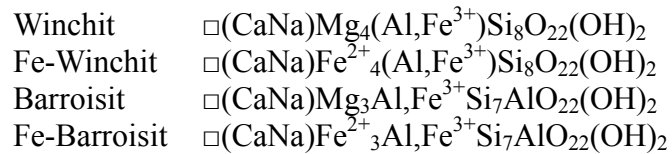


Abb. 3-20: Darstellung der Ca-Amphibole. Die Zusammensetzung der Endglieder der jeweiligen Amphibole ist mit grau hinterlegten Kreisen dargestellt. Bei den analysierten Amphibolen handelt es sich um Aktinolithe.

### 3.7.2 Ca-Na-Amphibole

In Abb. 3-21 sind die Ca-Na-Amphibole der Metabasite eingetragen. Die Amphibole erfüllen alle die Bedingung:  $(Na + K)_A < 0,50$ ;  $(Ca + Na_B) \geq 1,0$ ;  $0,50 < Na_B < 1,50$ .

Auch hier markieren die grau hinterlegten Kreise die Endgliedzusammensetzung der Amphibole. Die chemischen Formeln der Endglieder sind:



Ca-Na-Amphibole treten in Form von zonierten Amphibolen der Proben 135 und 401 auf. Nach der üblichen Nomenklatur handelt es sich überwiegend um Winchite und um einige Barroisite. Bei der Probe 135 tritt die Winchitzusammensetzung in den Kernbereichen der zonierten Amphibole auf, wohingegen in den Amphibolen der Probe 401 die Winchite in dem Übergangsbereich zu den Na-Amphibolzusammensetzungen auftreten. Die Ca-Na-Amphibole der Probe 135 weisen einen  $\text{Ca}_B$ -Gehalt von 1,29 – 1,50 p.F.E., einen  $\text{Na}_B$ -Gehalt von 0,50 – 0,71 p.F.E. und ein XMg-Verhältnis von 0,67 – 0,71 auf. Die Zusammensetzung der Ca-Na-Amphibole der Probe 401 unterscheidet sich mit einem geringeren  $\text{Ca}_B$ -Gehalt von 0,51 – 1,49 p.F.E., einem höheren  $\text{Na}_B$ -Gehalt von 0,51 – 1,49 p.F.E. und einem XMg-Verhältnis von 0,54 – 0,80. Es ist auffällig, dass die Ca-Na-Amphibole, die ausschließlich mit Aktinolithen vorkommen, einen deutlich höheren  $\text{Ca}_B$ -Gehalt aufweisen. Die Ca-Na-Amphibole der Probe 401, weisen einen höheren  $\text{Na}_B$ -Gehalt auf. Der  $\text{Na}_A$ -Gehalt der Winchite der Probe 135 liegen zwischen 0,04 – 0,10 p.F.F.. Bei den Winchiten der Probe 401 schwankt der  $\text{Na}_A$ -Gehalt von 0,01 – 0,49 p.F.E. auf.

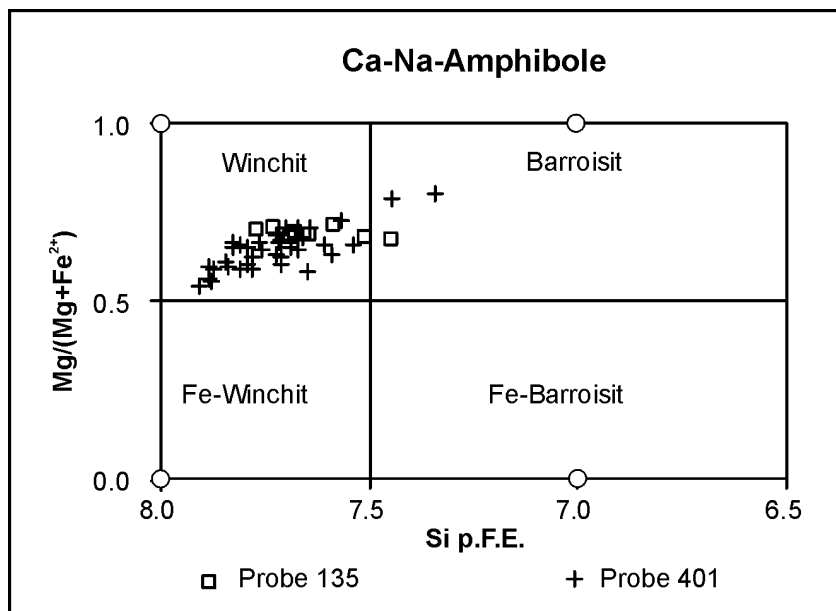
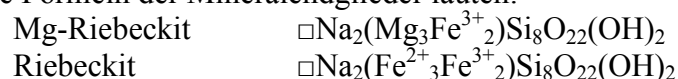


Abb. 3-21: Diagramm der Ca-Na-Amphibole. Die Endgliedzusammensetzung der eingetragenen Amphibole ist mit grau hinterlegten Kreisen eingezeichnet. Die Mehrheit der untersuchten Ca-Na-Amphibole sind Winchite, einige sind Barroisite.

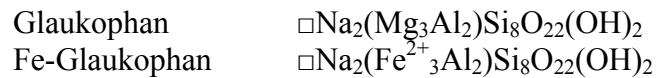
### 3.7.3 Na-Amphibole

Die Na-Amphibole sind in das Diagramm von Abb. 3-22 eingetragen, sie kommen alle in der Probe 401 vor. Nach Leake et al. (1997) werden die Na-Amphibole aufgrund ihres  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses in Glaukophane und Riebeckite untergliedert. Die untersuchten Amphibole sind wegen ihres hohen  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehaltes Mg-Riebeckite. Sie erfüllen die Bedingung:  $\text{Na}_B \geq 1,50$ ;  $(\text{Na} + \text{K})_A < 0,50$ .

Die chemische Formeln der Mineralendglieder lauten:







In der Probe 401 bilden die Na-Amphibole die Kerne von zonierten Amphibolen. Die mineralchemische Variabilität ist gering. Das XMg-Verhältnis liegt zwischen 0,51 – 0,61 das  $\text{Ca}_B$  bei 0,18 – 0,50 p.F.E. und das  $\text{Na}_B$  bei 1,50 – 1,83 p.F.E. Durch die Substitution von  $\text{Fe}^{2+}$  für Mg und  $\text{Fe}^{3+}$  für Al entstehen die Riebeckite. Der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt der Mg-Riebeckite schwankt zwischen 1,22 und 1,73 p.F.E. und  $\text{Al}^{\text{VI}}$  zwischen 0,18 und 0,53 p.F.E..

Die vier Endglieder der Na-Amphibole bilden nach Deer et al. (1992) eine Mischkristallreihe. Glaukophan ist ein Indikatormineral für HP-Metamorphose, für die übrigen Na-Amphibole gilt dies jedoch nicht. Durch den Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  bei den Riebeckiten kommt es zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Stabilitätsgrenzen, wobei natürlich auch die Sauerstoffugazität eine Rolle spielt.

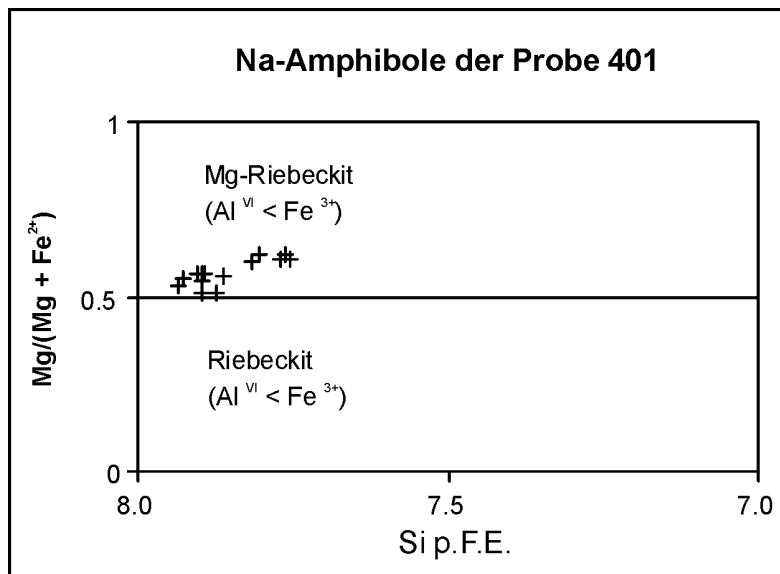
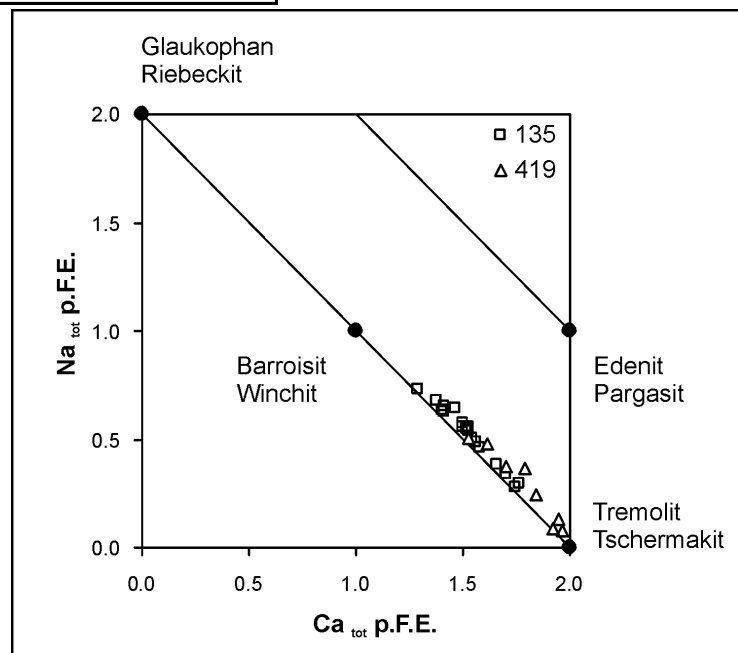


Abb. 3-22: Darstellung der Na-Amphibole der Probe 401. Aufgrund  $\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{\text{VI}}$  p.F.E. und  $\text{XMg} > 0,5$  handelt es sich um Mg-Riebeckite. Mg-Riebeckite sind im Gegensatz zu Glaukophanen keine eindeutigen Indikatoren für HP Metamorphose.

Abb. 3-23: Binäres Diagramm der  $\text{Ca}_{\text{total}}$ - und  $\text{Na}_{\text{total}}$ -Gehalte der Amphibole der Probe 401. Es ist ein nahezu lückenloser Übergang von Ca-Amphibole über die Ca-Na-Amphibole bis zu den Na-Amphibolen zu beobachten.



Bei der Betrachtung des  $\text{Na}_{\text{total}}$  p.F.E. und des  $\text{Ca}_{\text{total}}$  p.F.E. (Abb. 3-23) der Amphibole der Probe 401 wird deutlich, dass ein nahezu lückenloser Übergang von Ca-Amphibolen über die Ca-Na-Amphibole bis hin zu den Na-Amphibolen existiert.

### 3.7.4 Zonierung der Amphibole

Wie bereits angedeutet ist bei den Amphibolen der Probe 135 und 401 ein Zonarbau vorhanden. Bei der Probe 135 haben die Amphibole im Kernbereich eine Winchit-Zusammensetzung und im Randbereich eine Aktinolith-Zusammensetzung.

Die Amphibole der Probe 401 zeigen eine Mg-Riebeckit-Zusammensetzung im Kernbereich über eine Winchitzusammensetzung bis hin zur Aktinolith-Zusammensetzung im Randbereich. Ein Beispiel für den Zonarbau der Amphibole der Probe 401 zeigen die Elementverteilungsbilder der Abb. 3-24 und Abb. 3-25. Die Amphibole im oberen Bildbereich zeigen jeweils im Kern eine Na-Anreicherung. In Abb. 3-25 ist beim Amphibol im oberen Bildbereich ein Übergang von hohen Na-Gehalten über geringere bis hin zu niedrigen Na-Gehalten zu beobachten. Dies kann mit einem Übergang von Mg-Riebeckit- über Winchit- bis zur Aktinolith-Zusammensetzung korreliert werden.

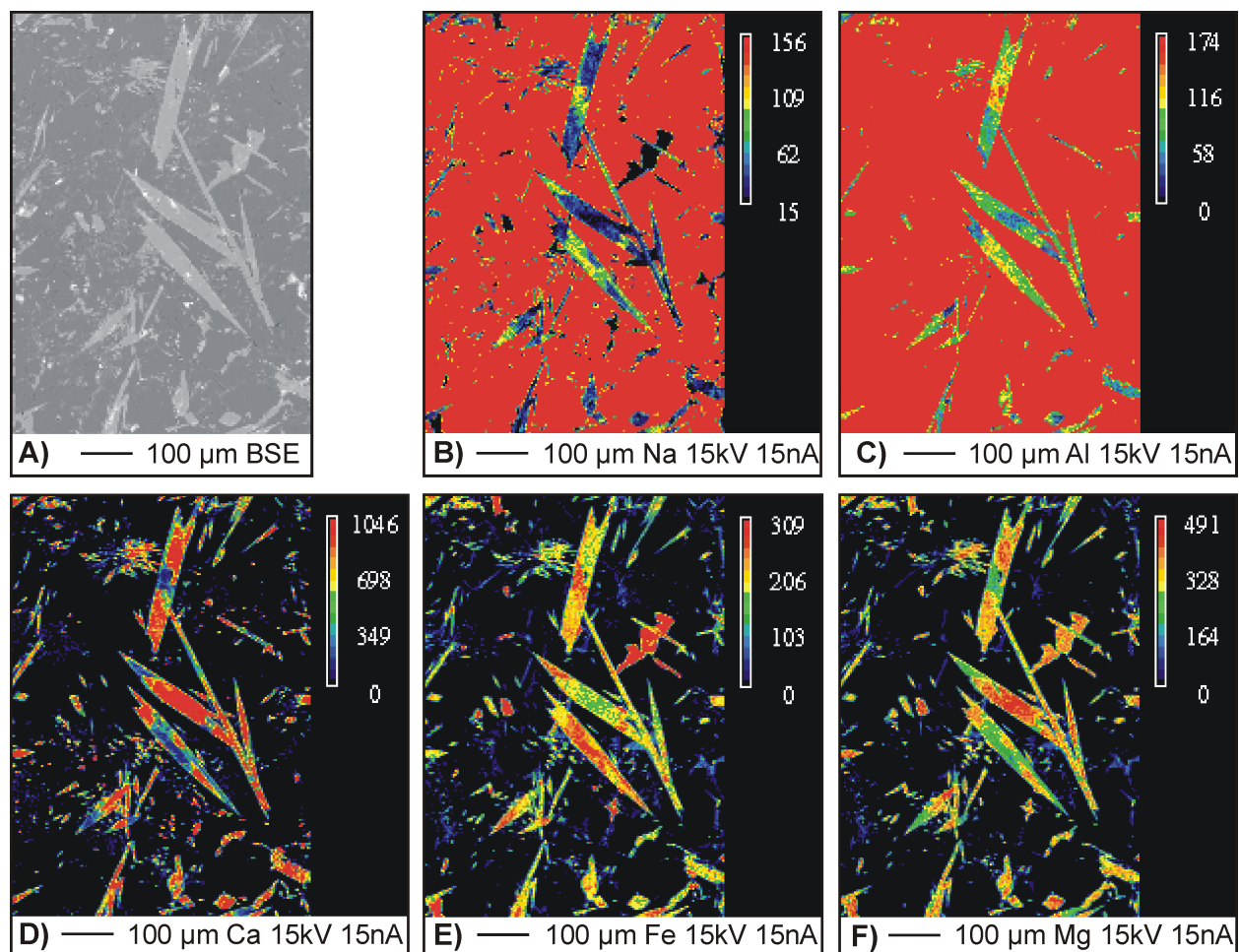


Abb. 3-24: Elementverteilungsbilder der Probe 401 mit Amphibolen. Eine ausgeprägte Zonierung ist beim ca. NS verlaufenden Amphibol im oberen Bildbereich vorhanden. A) Rückstreuerelektronenbild des Bereichs. B) Verteilungsbild von Na. Es ist eine Anreicherung im oberen Kernbereich des Amphibols zu beobachten. C) Im Al-Verteilungsbild sind erhöhte Gehalte im Kernbereich vorhanden. D) Im Kernbereich ist ein Minimum von Ca erkennbar. E) Fe zeigt ein Maximum im Kernbereich des Amphibols. F) Mg ist bei den meisten dargestellten Körnern im Kernbereich verarmt.

Winchite sind bisher in der Literatur nur selten beschrieben. Das seltene Auftreten von Winchiten führt Maresch et al. (1982) auf eine Mischungslücke zwischen der Glaukophan/Riebeckit und der Tremolit/Aktinolith-Mischungsreihe zurück. Brown (1974) und Green &

Spiller (1977) interpretieren jedoch Amphibole mit Winchit-Zusammensetzung als Indikatoren für die Schließung vorgenannter Mischungslücke. Auch Massonne (1995a) beschreibt Amphibole aus dem südlichen Taunus mit Winchit-Zusammensetzung, die zwischen Mg-riebeckitreichen Amphibolkernen und aktinolithreichen Rändern vorkommen.

Aufgrund der hier beschriebenen Ergebnisse und den Beobachtungen von Massonne (1995a) scheint eine Mischungslücke zwischen Na-Amphibolen mit Mg-Riebeckit Zusammensetzung und Ca-Amphibolen nicht vorhanden zu sein.

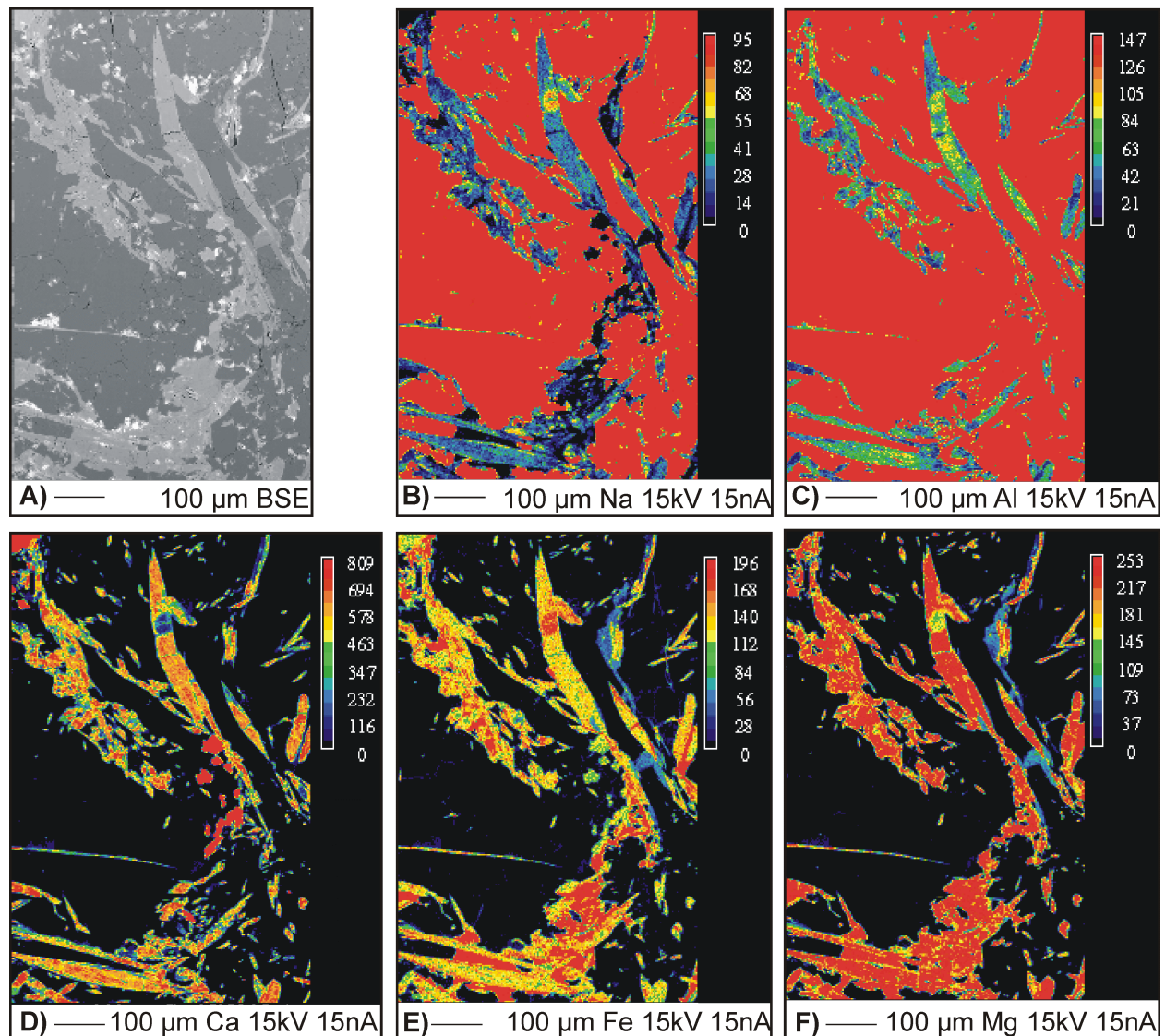


Abb. 3-25: Elementverteilungsbilder von Amphibolen der Probe 401. A) Rückstreuerelektronenbild des aufgenommenen Bereichs. B) Zwei Amphibole zeigen im Kernbereich eine Na-Anreicherung. Es sind auch Amphibole mit Anreicherung im Randbereich erkennbar. C) Die Maxima der Al-Anreicherungen entsprechen denen des Na. D) Die Ca-Gehalte sind komplementär zur Na-Verteilung. Die Ca-Minima zeigen teilweise eine kontinuierliche Erhöhung des Ca-Gehalts. E) Bereiche mit Fe-Anreicherung entsprechen den Minima an Ca. F) Mg-Anreicherungen verhalten sich komplementär zu den Bereichen mit erhöhten Fe-Gehalten.