



Technische Universität Graz (Graz University of Technology)

Institut für Angewandte Geowissenschaften (Institute of Applied Geosciences)

Flüssigkeitseinschlussuntersuchungen an mineralreichen Pegmatiten der Ostalpen (Spodumen, Granat und Turmalin)

Masterarbeit
von
Ing. Stefan Grössler BSc

Vorgelegt zur Erlangung des
akademischen Grades eines Masters
der Studienrichtung Erdwissenschaften

(Provided to obtain the
academic degree of a Master
of Geoscience)

Graz, am 22.03.2021

Betreuer der Masterarbeit:

Priv.-Doz. Mag. Dr.rer.nat. Kurt Krenn

.....

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich versichere, dass ich dieses Masterarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin oder einem Beurteiler) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Graz, am 22.03.2021

.....

Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Betreuer Priv.-Doz. Dr. Kurt Krenn danken, dass er mich in den letzten Monaten und Jahren so tatkräftig unterstützte, wohl aber immer darauf geachtet hat, dass ich selbstständig und eigenständig die Masterarbeit voranbringe.

Ein besonderer Dank gilt dem Bildungsministerium in Österreich, welches mich in Form eines Selbsterhalterstipendiums über sechs Jahre lang unterstützt hat und so das Studium für mich erst möglich gemacht hat.

Zum Schluss bedanke ich mich noch bei meinen Eltern, Erika und Hannes Grössler, die mir seit 2013 moralisch und finanziell immer wieder zur Seite standen und während der Studienzeit immer ein offenes Ohr für Probleme und Anliegen hatten.

Zusammenfassung

Permische Pegmatite sind in den Ostalpen zahlreich vertreten. Sie entstanden während eines Permo-Triassischen Krustendehnungsereignisses, welches den Aufstieg des darunterliegenden Mantels zur Folge hatte und zu einem Anstieg des geothermischen Gradienten auf bis zu 45 °C/km führte. Während der Eo-alpinen Metamorphose wurden diese diskordanten Pegmatitgänge in die Eo-alpine Schieferung einrotiert und grünschiefer- amphibolitfaziell, teilweise sogar eklogitfaziell überprägt.

Ziel dieser Masterarbeit war es nun anhand von Flüssigkeitseinschlüssen (FIs) aus Pegmatitmineralen wie Spodumen, Turmalin und Granat von Pegmatiten aus Bretstein und dem Lachtal in den Ostalpen, ein zum Zeitpunkt ihrer Kristallisation vorhandenes primäres Fluid, sowie dessen spätere Modifikation, zu beschreiben und zu untersuchen. Ebenso wurde versucht, Bildungsbedingungen dieser Wirtsminerale aus den primären Einschlüssen zu ermitteln. Die verwendeten Methoden waren Petrographie, RAMAN-Mikrospektroskopie sowie Mikrothermometrie.

Die untersuchten, primären FIs aus Spodumen, Turmalin und Granat beinhalten großteils ein $H_2O-CO_2\pm CH_4$ -Fluid. Karbonat, Quarz und Graphit sind als Festphasen in FIs aus Spodumen häufig zu finden, in Turmalin kommen Festphasen (Karbonat und Quarz) sehr selten vor. In Granat wurden zusätzlich zum oben genannten $H_2O-CO_2\pm CH_4$ -Fluidsystem noch H_2O-CH_4 -FIs nachgewiesen. Karbonat, Muskowit, Rutil und Cristobalit treten als Festphasen in den FIs der Granate auf.

Betrachtet man die ermittelten Salinitäten der H_2O Komponente, fällt auf, dass jene FIs deren Wirtsminerale (Spodumen und Turmalin) aus Pegmatiten stammen, die sich in Marmor befinden, hohe Salinitäten von bis zu 23,5 mass% aufweisen und mit einer Zusammensetzung von bis zu 89,5 % $CaCl_2$ und 10,5 % $NaCl$ sehr kalziumreich sind. In den Fluids der granatführenden Pegmatite hingegen konnte bis auf wenige Ausnahmen keine Salinität festgestellt werden. Diese granatführenden Pegmatite treten konkordant eingeregelt ausschließlich in Glimmerschiefer auf.

Bildungsbedingungen wurden ausschließlich für das Wirtsmineral Turmalin ermittelt, da in den darin befindlichen primären FIs ein permisches Fluid vermutet werden kann. Für FIs in Turmalin aus Bretstein wurde eine durchschnittliche Dichte von 1.04 g/cm^3 und für FIs in Lachtal eine Dichte von 1.0 g/cm^3 ermittelt. Basierend auf diesen Dichten ergeben Isochoren im P/T-Feld bei Minimumbildungstemperatur ($T_{h,total}$) der FIs von 303 °C einen minimalen Bildungsdruck (P_{trap}) von 0.37 GPa und für das Arbeitsgebiet Bretstein bei einer $T_{h,total}$ von 364 °C einen P_{trap} von 0,38 GPa für das Arbeitsgebiet Lachtal. Aufgrund dieser hohen Dichten und der unterschiedlichen Füllgrade der FIs, kann davon ausgegangen werden, dass die FIs aufgrund der intensiven Überprägung während der Eo-alpinen Orogenese re-equilibriert sind und somit keine Aussage über die Kristallisation von Turmalin getroffen werden kann.

Abstract

Permian pegmatites in the Eastern Alps are associated with a Permo-Triassic extensional event that triggered the rise of the underlying mantle and led to a geothermic gradient up to 45 °C/km. During subsequent Eo-alpine metamorphism, these discordant pegmatite dikes and lenses rotated into the Eo-alpine foliation and have been overprinted by amphibolite up to eclogite-facies conditions.

The aim of this master thesis is to analyze fluid inclusions (FIs) from pegmatite host minerals (spodumene, tourmaline and garnet), from Bretstein and Lachtal pegmatite fields to decipher the Permian fluid story that was present at the time of host mineral crystallization followed by modification processes. Attempts to determine the P-T conditions of the host minerals from primary FIs have been performed by following methods: petrography, RAMAN microspectroscopy and microthermometry.

The analyzed primary FIs which derived from spodumene, tourmaline and garnet consist of H₂O-CO₂±CH₄ chemistry. Carbonate, quartz and graphite solids occur frequently in spodumene and subordinately in tourmaline. Contrasting to the above-mentioned H₂O-CO₂±CH₄ fluid system, FIs in garnet show H₂O-CH₄ chemistry along with carbonate, muscovite, rutile and cristobalite as solid phases.

Estimated salinities in spodumene and tourmaline host from pegmatites that have been intruded in marble country rocks are up to 23.5 mass%. Composition proportions are up to 89.5 % CaCl₂ and 10.5 % NaCl.

The study shows that all FIs have been intensively modified by post-entrapment modification processes like necking down or decrepitation. However, P-T conditions of well preserved primary FIs in tourmaline have been calculated. Densities of 1.04 g/cm³ have been determined for the FIs in tourmaline from Bretstein and densities of 1.00 g/cm³ for the FIs in Lachtal. Density isochores linked with T_htotal resulted into minimum conditions for tourmaline crystallization of 303 °C and 0.37 GPa in Bretstein and 364 °C and 0.38 GPa in Lachtal areas. Because of high density values and high liquid/vapor proportions, FIs are not representative for crystallization estimates of tourmaline host. It is further argued that these FIs were re-equilibrated during intense Eo-alpine deformation and metamorphism in Late Cretaceous time.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Aufgabenstellung	9
1.2	Arbeitsgebiet.....	9
2	Geologischer und mineralogischer Überblick	10
2.1	Die wichtigsten Ereignisse während der Ostalpenentstehung	10
2.2	Koralpe-Wölz-Deckensystem	13
2.3	Rappold Komplex	14
2.4	Pegmatite	15
2.5	Flüssigkeitseinschlüsse	17
3	Probennahme und Schliffanfertigung.....	19
3.1	Probennahme und Probenbeschreibung	19
3.2	Schliffanfertigung.....	23
4	Untersuchungsmethoden	24
4.1	Flüssigkeitseinschlusspetrographie.....	24
4.2	RAMAN-Mikrospektroskopie	25
4.3	Mikrothermometrie	26
5	Flüssigkeitseinschlussstudie	28
5.1	RAMAN-Mikrospektroskopie	28
5.1.1	Gebiet Bretstein	28
5.1.2	Gebiet Lachtal	36
5.2	Mikrothermometrische Untersuchungsergebnisse	46
5.2.1	Gebiet Bretstein	46
5.2.2	Gebiet Lachtal	49
5.3	Bildungsbedingungen der Wirtsminerale	54
5.3.1	Gebiet Bretstein	54
5.3.2	Gebiet Lachtal	56
6	Diskussion.....	58
6.1	Spodumen	58
6.2	Turmalin	60
6.3	Granat	60
7	Schlussfolgerungen	61

8	Literaturverzeichnis.....	62
9	Appendix	64

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabe dieser Masterarbeit ist es, mit Hilfe von Flüssigkeitseinschlüssen aus Wirtsmineralen wie Spodumen, Granat und Turmalin ein, zum Zeitpunkt der Pegmatitbildung, vorhandenes Fluid sowie dessen spätere Veränderungen durch das Eo-alpine HP/MT-Metamorphoseereignis zu charakterisieren. Zusätzlich wurden, unter Voraussetzung eines vermuteten primären Fluids, Bildungsbedingungen der einzelnen Wirtsminerale ermittelt. Als Untersuchungsmethoden eigneten sich Flüssigkeitseinschlusspetrographie, RAMAN-Mikrospektroskopie und Mikrothermometrie.

In weiterer Folge sollten diese Untersuchungen zu einem besseren Verständnis über fluidrelevante Vorgänge in der mittleren Kruste, insbesondere in Pegmatiten der Ostalpen, führen.

1.2 Arbeitsgebiet

Die beiden Arbeitsgebiete befinden sich im Bretsteingraben (BR) und im Bereich des Schigebiets Lachtal (LA) in der Obersteiermark. Beide liegen etwa 30 km nordwestlich von Judenburg in den Wölzer Tauern (Abb. 1).

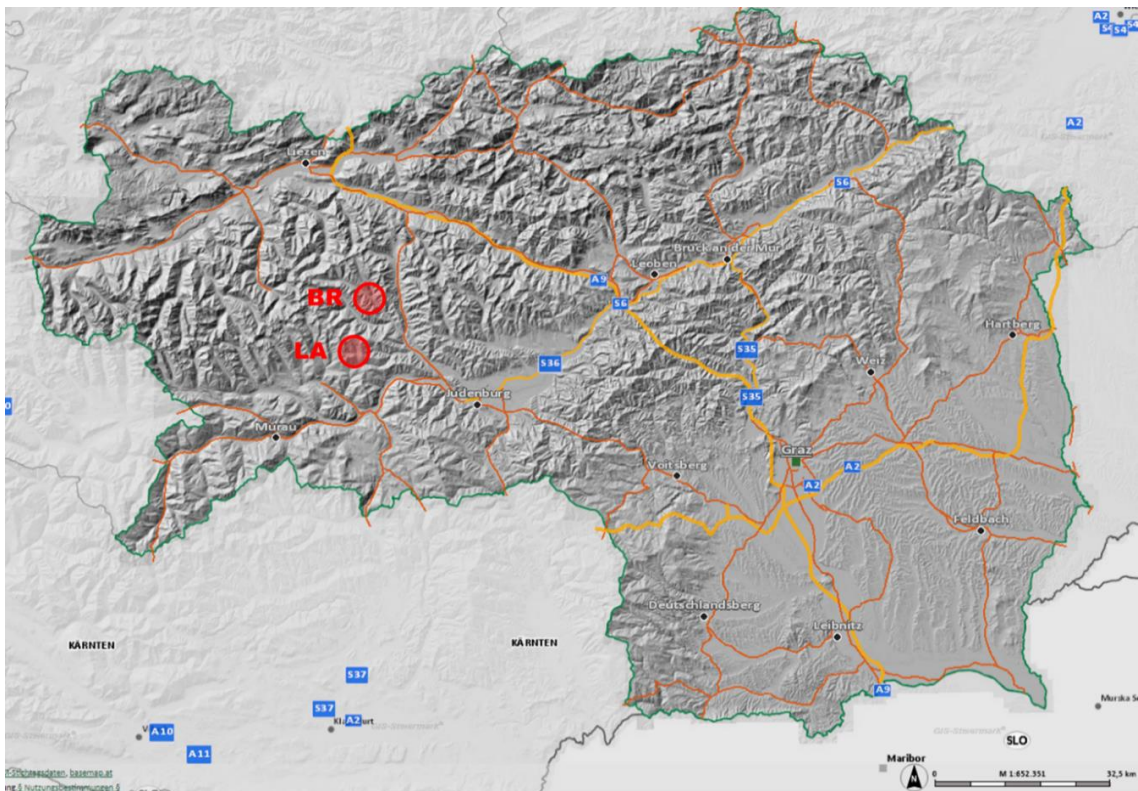


Abb. 1: Arbeitsgebiet im Bereich Bretsteingraben (BR) und Lachtal (LA).
(www.gis.steiermark.at, 11.2019)

2 Geologischer und mineralogischer Überblick

2.1 Die wichtigsten Ereignisse während der Ostalpenentstehung

Variszische Orogenese

Zwischen Oberdevon und Karbon kollidierten die Kontinente Gondwana, Laurussia und die dazwischen liegenden Platten wie etwa Avalonia miteinander und formten den Superkontinent Pangea. Dies wird als Variszisches Ereignis bezeichnet (*Kroner & Romer, 2013*). Das daraus entstandene Variszische Gebirge umfasste große Teile Zentraleuropas und des Atlasgebirges in Nordafrika ebenso wie die Appalachen in Nordamerika (*Schuster & Stüwe, 2010*).

Eine kollisionsbedingte LT/HP-Metamorphoseprägung fand vor 350 Ma (*Miller & Thöni, 1997*) statt und der thermische Metamorphosehöhepunkt wurde etwa vor 340 Ma erreicht (*Neubauer et al., 1999*). Typische Variszische Abkühlalter liegen um 310 Ma (*Thöni, 1999*).

Permo-Triassische Extension

Die Permo-Triassische Metamorphoseprägung spiegelt die Extension der kontinentalen Lithosphäre wider, nachdem das Variszische Gebirge weitestgehend erodiert war (*Schuster et al., 2004*). Der Beginn dieses Ereignisses, auch Permische Event bezeichnet, konnte durch gravitativen Kollaps der Variszischen Gebirge nicht mehr ausreichend erklärt werden. Die Bildung von Gräben vor etwa 290 Ma, intensive magmatische Aktivität und Hochtemperatur-Metamorphose zeugen von dieser aktiven Krustenausdünnung während der Permzeit (*Schuster & Stüwe, 2008*). Ausgelöst wurde diese Dehnung möglicherweise durch jene, gegen den Uhrzeigersinn gerichtete, Drehung von Afrika und des südlichen Teils der Adriatischen Platte gegenüber Eurasien und den nördlichen Teil der Adriatischen Platte (*Abb. 2*), (*Schuster et al., 2004*).

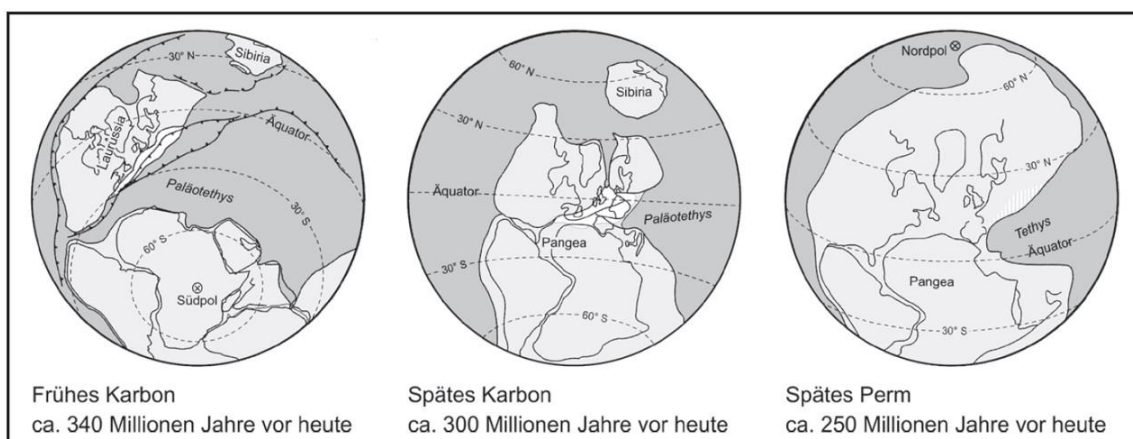


Abb. 2: Entwicklung der Kontinente zwischen frühem Karbon und spätem Perm (*Schuster & Stüwe, 2010*)

Durch diese Metamorphoseprägung wurde ein geothermischer Gradient um 45 °C/km erreicht. Der vor 280–260 Ma erreichte Metamorphosehöhepunkt wurde begleitet von der Entstehung

granitoide Gänge in Gesteinen der oberen Amphibolitfazies (Abb. 3). Nachdem die kontinentale Kruste im Anschluss nicht exhumiert wurde, kühlte sich die Lithosphäre nur langsam bis etwa 200 Ma auf einen geothermischen Gradienten von 25 °C/km ab. (Schuster et al., 2013)

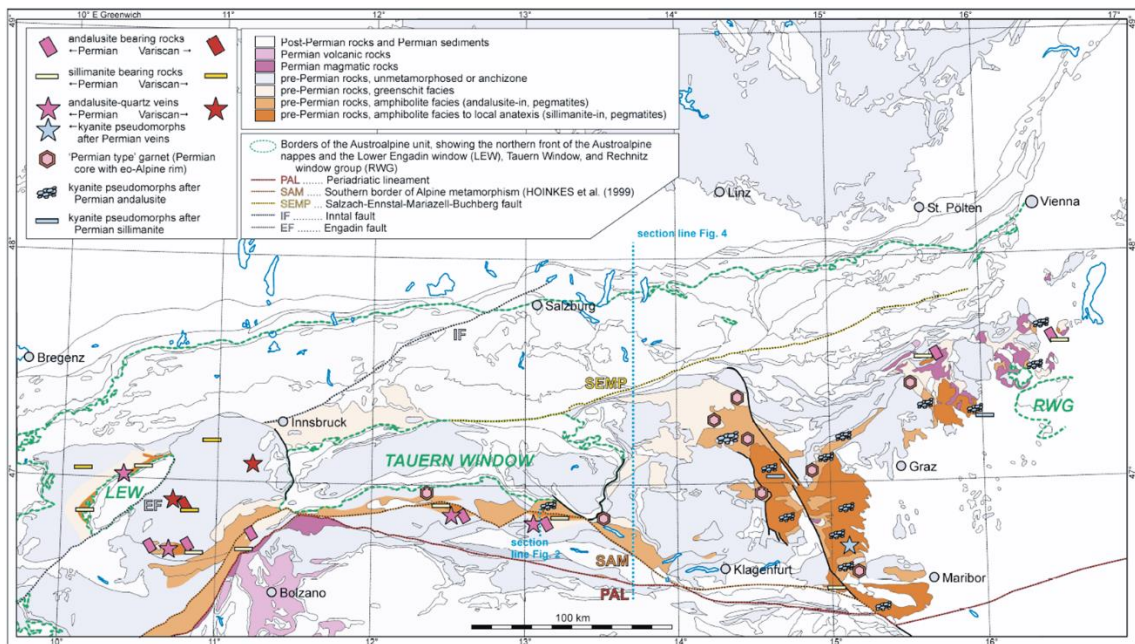


Abb. 3: Verteilung der Permo-Triassischen Metamorphoseprägung mit Pegmatitlokalitäten, Fundorten permischer Granate, etc. in den Ostalpen (Schuster et al., 2004)

Eo-alpine Orogenese in den Ostalpen

In der Obertrias existierte am westlichen Ende des Tethysozeans jener passive Kontinentalrand des Meliata-Hallstatt Ozeans. Dieser wurde in der Kreide in den Ostalpinen Deckenbau miteinbezogen. Konvergenz führte zu Kontinent-Kontinent-Kollision zwischen der südlichen und der nördlichen Adriatischen Platte. Hierbei wurde der nördliche Teil, der hauptsächlich aus ostalpinen Decken bestand, unter die südlichen Teile bzw. den nordöstlichen Rand der südlichen Adriatischen Platte, die hauptsächlich aus der heutigen südalpinen Einheit und einigen ostalpinen Decken bestand, subduziert. Große Teile der ostalpinen Sedimentabfolgen wurden von ihrem Basement abgeschert und teilweise eklogitfaziell umgewandelt (Abb. 4). (Schmid et al., 2004); (Schuster et al., 2013)

Dieses sogenannte *Eo-alpine Metamorphose-Event* erreichte ihren Höhepunkt vor etwa 100 Ma mit eklogitischen P/T-Bedingungen von 2.0 GPa/620 °C. In weiterer Folge kam es durch die fortschreitende N bis NW-gerichtete Konvergenz zu Dehnung in der Oberplatte (Gosauereignis). Dadurch wurden große Teile des metamorphen Keils exhumiert und es entstand das Koralpe-Wölz-Deckensystem das im Osten der Ostalpen einen inversen metamorphen P/T-Gradienten aufweist. Die P/T-Bedingungen reichen von 2.0 GPa/685 °C bei 90 bis 0.3 GPa/300 °C bei 70 Ma. (Thöni, 1999)

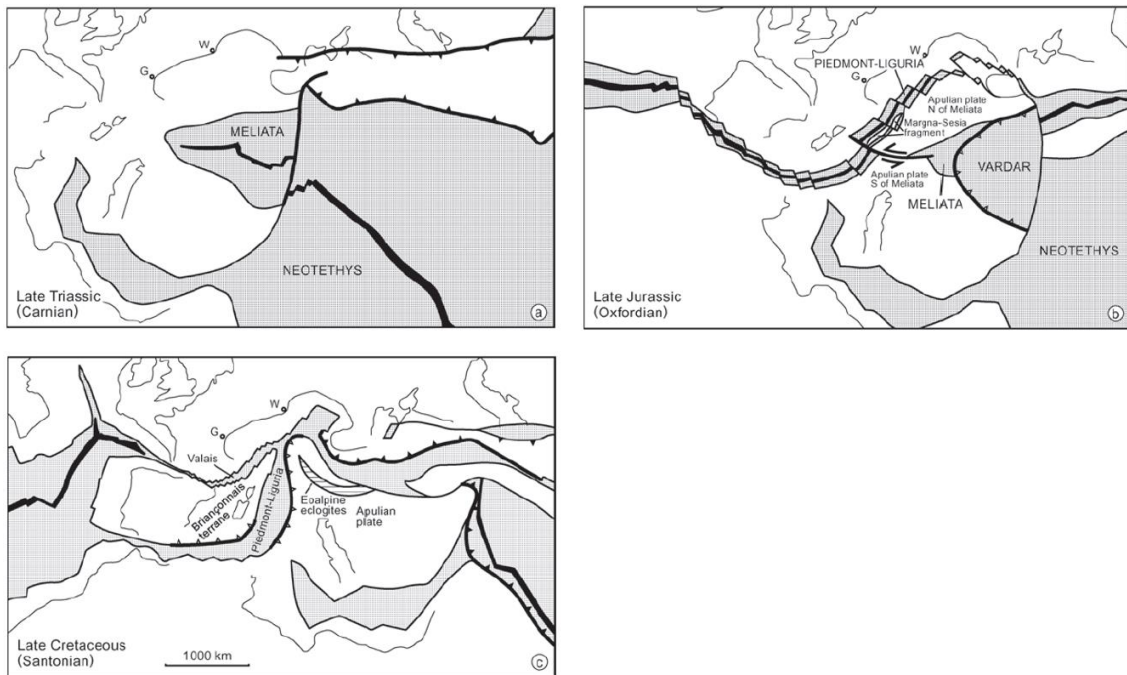


Abb. 4: Entwicklung der Ostalpen zwischen später Trias und später Kreide (Schmid et al., 2004)

Der im Norden, aufgrund der N-Atlantiköffnung, durch kontinentales Rifting entstandene Penninische Ozean – bestehend aus Piemont-Ligurischen Ozean, Briançonnais Terrain und Valais-Ozean – wurde durch fortschreitende N-S-Konvergenz vor etwa 85 Ma weiter nördlich subduziert. Vor ungefähr 45 Ma wurde dieser Ozean geschlossen und der nördlichste europäische Kontinentalrandbereich wurde nach Süden subduziert (Schmid et al., 2013). Dieses Tertiäre Alpine Metamorphose-Event der Penninischen Einheiten ist hauptverantwortlich für die Gesteinsvielfalt der Westalpen und bildet in den Ostalpen die Penninischen, Subpenninischen und Helvetischen Decken. In den Penninischen und Subpenninischen Einheiten verursachte dieses Ereignis vor etwa 40 Ma eine LT/HP-Metamorphose gefolgt von einer HT-Überprägung im mittleren Druckbereich um 30-25 Ma (Thöni, 1999). Durch die anschließende Hebung, ausgelöst durch eine O-W-gerichtete Extension seit dem Miozän, entstanden das Engadin-, Tauern-, und Rechnitzfenster mit Penninischen und Subpenninischen Decken sowie randlichen Störungssystemen aus Abschiebungen und Seitenverschiebungen. Diese Störungen sind unter anderem hauptverantwortlich für die Hebung des Saualpe-Koralpe-Deckensystems im Bacherengebirge. Ebenso entstanden entlang dieser Störungen Einsenkungen wie das Steirische, Knittelfeld- oder Klagenfurter-Becken. Das Periadriatische Lineament, die Inntal-, die Salzach-Ennstal-Mariazell-Puchberg- oder die Lavanttal-Störung bilden hierbei die wichtigsten Seitenverschiebungen (Abb. 5). (Schuster, et al., 2013)

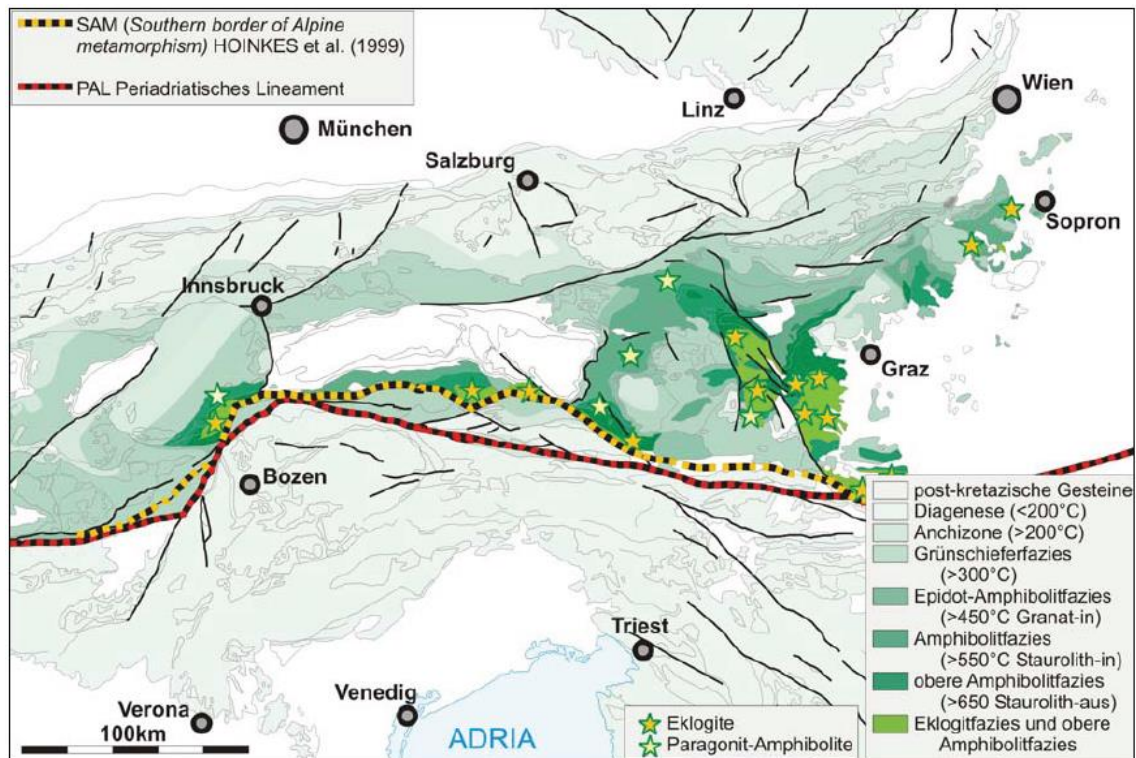


Abb. 5: Verteilung der Eo-alpinen Metamorphoseprägung in den Ostalpen (Schuster, 2003)

2.2 Koralpe-Wölz-Deckensystem

Das Arbeitsgebiet befindet sich in den Wölzer Tauern, die sich im Grunde genommen aus ostalpinen, metamorphen Deckeneinheiten zusammensetzen. Diese werden dem Koralpe-Wölz-Deckensystem zugeordnet (Schuster & Frank, 1999). Laut Schmid et al. (2004) definiert dieses Deckensystem den ehemals metamorphen Extrusionskeil. Er beinhaltet ein grünschiefer- bis amphibolitfazielles Basement (Wölz, Rappold, Grobgnais, Stralleg Komplex), das durch eklogitische Einheiten (Sieggraben, Saualpe-Koralpe, Millstatt, Polinik Komplex, Texelgruppe) überlagert wird und somit aufgrund der Deckenstapelung einen inversen Feldgradient zeigt. Im südlichen Teil des Stapels werden die eklogitischen Einheiten von ebenso grünschiefer- bis amphibolitfaziellen Einheiten (Plankogel, Radenthein, Schneeberg Komplex) aufgrund von Tertiärer Indenter-tektonik überlagert (Schuster et al., 2004; Krenn et al., 2011), (Abb. 6).

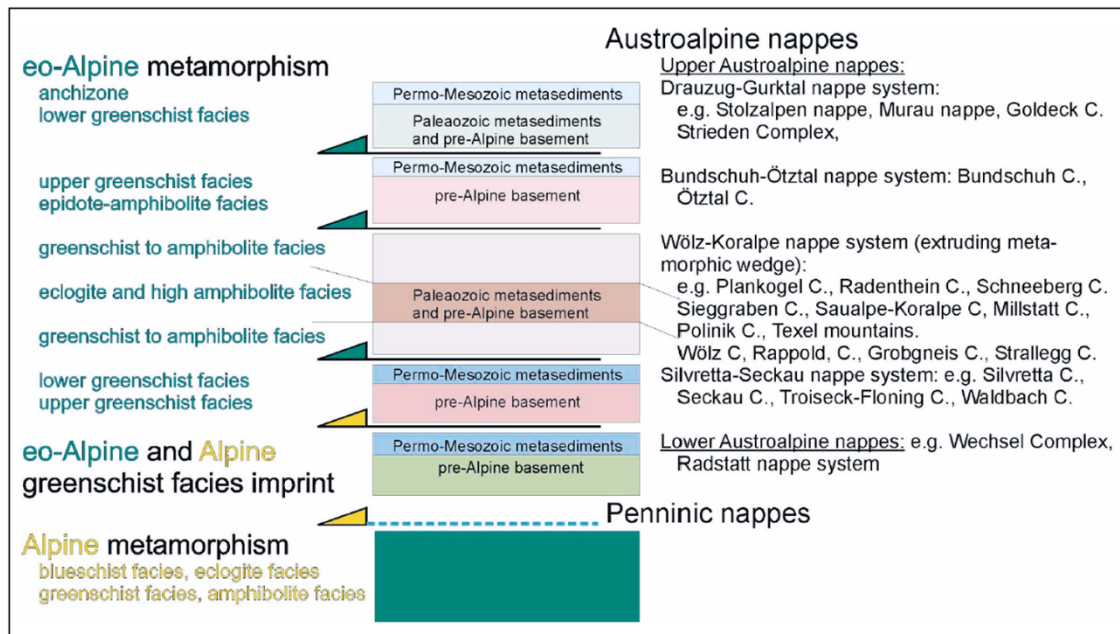


Abb. 6: Schematische Darstellung des Deckenstapels des südöstlichen Teils der Ostalpen (Schuster et al., 2004)

2.3 Rappold Komplex

Die entnommenen Proben stammen ausschließlich aus dem Rappold Komplex (Abb. 7). Im Rappold Komplex sind hauptsächlich graphitreiche, dunkelgraue Glimmerschiefer bis Paragneise zu finden. Darin befinden sich wenige Zehnermeter mächtige Marmorzüge, die auch *Bretstein-Marmor-Lithodem* oder *Koglhof-Marmor* genannt werden (Schuster & Nowotny, 2016; Mali, 2004). Zusätzlich findet man Amphibolite, dunkelgraue und weiße Quarzite und feinkörnige und helle Orthogneise (Schuster & Nowotny, 2016). Im Vergleich zum liegenden Wölz-Komplex sind Amphibolite aber selten anzutreffen, Marmore und Pegmatite aber umso häufiger (Schuster et al., 2001). Die Glimmerschiefer weisen eine mineralogische Zusammensetzung aus Granat + Muskowit + Plagioklas + Biotit + Quarz + Ilmenit ± Staurolith ± Kyanit auf (Schuster & Nowotny, 2016).

Der teilweise sehr silikatreiche Bretsteinmarmor ist vorwiegend in topographisch höheren Gebieten zu finden. Mit dem Marmor sind des Öfteren Pegmatite in Form von Linsen oder Linsenzügen vergesellschaftet. Die Glimmerschiefer wiederum tauchen vermehrt in tieferen Lagen auf und besitzen ebenso zahlreiche Pegmatite, die hier jedoch in Form von konkordanten, zerbrochenen Gängen auftreten (Mali, 2004).

Mikrostrukturelle Untersuchungen ergaben für den Rappold Komplex eine variszisch-amphibolitfazielle sowie eine permisch-amphibolitfazielle HT/MP-Metamorphoseprägung. Letztere erreichte Bedingungen von $540 \text{ °C} \pm 15$ und $0.66 \text{ GPa} \pm 0.08$ (Schuster & Frank, 1999; Faryad & Hoinkes, 2003). Das Vorhandensein permischer Granatkerne in Metasedimenten ist zusätzlich ein weiteres Indiz für eine permische Metamorphose. Diese wurden beispielsweise auf ein Sm/Nd-Alter von $286 \pm 3 \text{ Ma}$ datiert (Schuster et al., 2001). Untersuchte Granate eines Pegmatits aus dem Bretsteintal weisen Sm/Nd-Alter von $262 \pm 2 \text{ Ma}$ auf (Schuster et al., 2001).

Aus diesem Pegmatit stammen auch die Proben BR0401 und BR0402 dieser Arbeit. Neuere Untersuchungen ergaben Sm/Nd-Alter von 267.5 ± 2 Ma für Granat aus einem spodumenführenden Pegmatit im Lachtal (Knoll et al., 2018).



Abb. 7: Arbeitsgebiet im Rappoldkomplex (RC). Die Länge des Bildes entspricht etwa 35km. (Verändert nach Schuster & Frank, 1999)

2.4 Pegmatite

Pegmatite sind grobkörnige Intrusivgesteine granitischer Zusammensetzung. Sie treten meist in Form von Gängen, Adern oder Linsen in granitischen Batholithen oder in deren Nebengesteinen auf. Die wasserreiche Restschmelze erstarrt beim Abkühlen einer Granitintrusion zu einem Pegmatit, in dem seltene Minerale angereichert sind, die im Ausgangsgestein nur in Spuren vorkommen. Darum können Pegmatite auch Minerale enthalten, die seltene Elemente wie Li, Be, B, Nb oder U einbauen. (Grotzinger et al., 2008)

In den ostalpinen, metamorphen Decken sind niedrig- bis hochdifferenzierte Pegmatite in bestimmten Einheiten relativ häufig zu finden (Abb. 8). In den Wölzer Tauern befinden sich die Pegmatite nahezu ausschließlich im Rappold Komplex (Schuster et al., 1999). Durch die Gehalte von Ba, Cs, Ga, Li, Rb und Tl sowie durch die Elementverhältnisse K/Rb, Rb/Sr, Rb/Ba und Al/Ga kann der Differenzierungsgrad charakterisiert werden. Als hochdifferenziert gilt beispielsweise ein Pegmatit, der Muskowit oder Kalifeldspat mit einem K/Rb-Verhältnis <150 enthält

(Mali, 2001). Hinsichtlich ihres Li-Gehalts treten hochdifferenzierte Pegmatite nahezu ausschließlich in den Bretsteinmarmoren auf, wohingegen niedrigdifferenzierte oder *primitive* Pegmatite eher innerhalb Glimmerschiefer zu finden sind. Alle Pegmatite zeigen scharfe Grenzen zum Umgebungsgestein sowohl zu den Marmoren, den Amphiboliten als auch zu den Glimmerschiefern. (Mali, 2004)

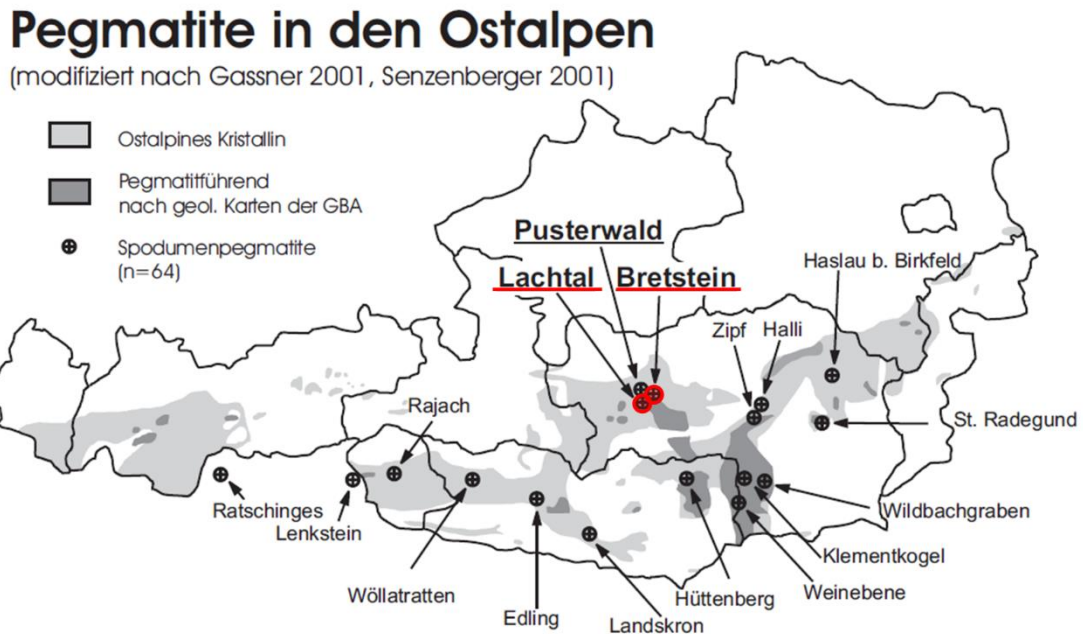


Abb. 8: Pegmatite in den Ostalpen. Die Arbeitsgebiete wurden rot markiert. (Verändert nach Mali, 2004)

Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Pegmatite im Arbeitsgebiet

In der Arbeit von Mali (2004) wurden unter anderem zahlreiche Pegmatite im Bereich Bretstein, Lachtal und Pusterwald untersucht (Abb. 8). Der Hauptmineralbestand dieser Pegmatite setzt sich aus Quarz, Plagioklas und Muskowit in jeweils unterschiedlicher Häufigkeit zusammen. Die Li_2O -Gehalte in den spodumenführenden Pegmatiten liegen zwischen 0.02 mass% und 3.83 mass% und betragen durchschnittlich 1.59 mass% (=7385 ppm Li). Das entspricht etwa einem Spodumengehalt von 25.0 mass%. Granat, Turmalin, Graphit und einige andere Minerale treten mehr oder weniger häufig als Akzessorien auf. Außerdem besitzen die Pegmatite nur geringe Gehalte von anderen wirtschaftlich interessanten Elementen wie Nb, Ta, U, Th, Zr und Ce. (Mali, 2004)

Laut Knoll, et al. (2018) fallen die Li-Gehalte in spodumenführenden Pegmatiten in den Niederen Tauern, insbesondere auch im Untersuchungsgebiet dieser Arbeit, weit geringer aus. Dessen Spodumenpegmatit-Probe aus der Zinkenschlucht in Lachtal (Nr.: 15R42) beispielsweise weist einen Li-Gehalt von nur 174 ppm auf, wohingegen die Probe von Mali (2004), ebenfalls aus der Zinkenschlucht, 0.98 mass% Li_2O besitzt, was umgerechnet 4552 ppm Li entspricht. Mali (2004) weist aber darauf hin, dass seine chemischen Angaben weder repräsentativ für einen gesamten Querschnitt noch für eine bestimmte Zone im Pegmatit sind. Außerdem wurden in zonierten Pegmatiten stets Proben aus spodumenführenden Bereichen entnommen. In Knoll et al. (2018)

hingegen wurden mindestens 5-10 kg schwere Proben aus den Pegmatiten entnommen, die möglichst den Gesamtchemismus des Pegmatits abdecken sollen.

Die geochemische Analyse des Spodumenpegmatits aus Lachtal mittels ICP-MS von *Knoll et al. (2018)* ergab folgende Hauptbestandteile: 73.91 mass% SiO₂, 14.43 mass% Al₂O₃, 4.35 mass% Na₂O, 3.70 mass% K₂O, 0.51 mass% Fe₂O₃. Der Li-Gehalt liegt, wie bereits erwähnt, bei 174 ppm.

Granat aus derselben Probe weist diese relativen Häufigkeiten der Granatendglieder auf (gemessen mittels EPMA):

- Im Kern: 41.9 % Almandin, 54.0 % Spessartin, 0.31 % Pyrop, 3.73 % Grossular und 0.07 % Andradit
- Im Rand: 26.0 % Almandin, 45.6 % Spessartin, 0.19 % Pyrop, 27.73 % Grossular und 0.44 % Andradit

Turmalin, ebenfalls aus der Probe 15R42 von *Knoll et al. (2018)*, weist hauptsächlich folgende geochemische Zusammensetzungen auf (gemessen mittels EPMA und LA-ICP-MS):

- Im Kern: 35.3 mass% SiO₂, 34.1 mass% Al₂O₃, 13.9 mass% FeO, 10.85 mass% B₂O₃, 3.30 mass% H₂O (berechnet), 2.26 mass% Na₂O und 0.41 mass% Li₂O
- Im Rand: 35.6 mass% SiO₂, 33.7 mass% Al₂O₃, 13.6 mass% FeO, 9.91 mass% B₂O₃, 3.54 mass% H₂O (berechnet), 2.02 mass% Na₂O und 0.54 mass% Li₂O

Der Pegmatit, aus welchem die genannte Probe stammt, trat als Rollstück auf und wurde als grobkörnig mit beginnender Schieferung beschrieben. Granat und Turmalin befanden sich untergeordnet im Gestein.

2.5 Flüssigkeitseinschlüsse

Ein Flüssigkeitseinschluss wird definiert als jener Teil eines Kristalls, der nicht seiner regulären Struktur entspricht, während des Kristallwachstums hermetisch isoliert wurde und eine Phasengrenze zum Wirtsmaterial besitzt (*Yermakov & Dolgov, 1979*). Aufgrund von Unregelmäßigkeiten während des Kristallwachstums kommt es zu strukturellen Fehlern im Kristallgitter. Jede dieser hermetisch abgeriegelten Hohlräume stellt eine potenzielle Fehlstelle für Flüssigkeitseinschlüsse dar. Das Fluid stammt von einer, während der Kristallisation oder Rekristallisation des Minerals, koexistierenden fluiden Phase (*Abb. 9a*). Als *Fluid* wird im Zusammenhang mit Flüssigkeitseinschlüssen oder Fluid-Inclusions (FIs), sowohl der flüssige als auch der gasförmige Aggregatzustand bezeichnet, da bei erhöhten Temperaturen und Drücken nicht mehr zwischen diesen beiden Zuständen unterschieden werden kann. Die meisten dieser Einschlüsse sind 10-50 µm groß, selten erreichen sie Größen, die mit freiem Auge sichtbar sind. Einschlüsse können entweder primär, d.h. während des Kristallwachstums, sekundär, d.h. nach dem Kristallwachstum in Form von verheilten Rissen, oder pseudosekundär, d.h. in Form von verheilenden Rissen während des Kristallwachstums gebildet werden (*Abb. 10*). Für die Untersuchungen von

Flüssigkeitseinschlüssen sind in erster Linie die primären und pseudosekundären FIs wichtig, da sie das Fluid während des Kristallwachstums beinhalten. (Hurai et al., 2015)

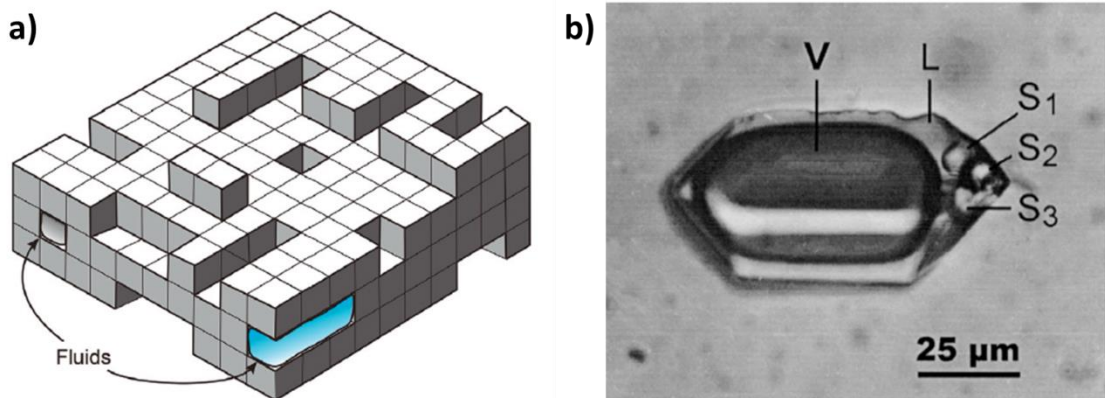


Abb. 9: a) Inhomogenes Kristallwachstum und Fluid-Inklusionen (Hurai et al., 2015), b) Fluid-Einschluss, V= Vapor, L= Liquid, S1, S2, S3= Solids (Van den Kerkhof & Hein, 2001)

Primäre FIs stellen im Idealfall geschlossene Systeme dar. Es hat also nur Energieaustausch in Form von Temperaturänderung bei konstantem Volumen stattgefunden. Dies gilt auch als Voraussetzung dafür, mit ihnen Mikrothermometrie betreiben zu können. Bei dieser Methode wird das Temperaturverhalten bezüglich stofflich relevanter Phasenübergänge ermittelt, um so die Zusammensetzung und die Dichte der FIs herauszufinden. Die FIs bestehen meistens aus H₂O, CO₂, CH₄, N₂ bzw. NaCl und anderen Salzen in unterschiedlichsten Verhältnissen. (Hurai et al., 2015)

Flüssigkeitseinschlüsse sind in beinahe jedem Mineral zu finden. Gut erhalten sind sie aber vorallem in Quarz, Granat, Olivin, Pyroxen, Cordierit, Feldspat, Karbonat, Skapolit, Fluorit, Halit, etc. Daher werden diese Minerale hauptsächlich für die Untersuchung von FIs verwendet. (Van den Kerkhof & Hein, 2001)

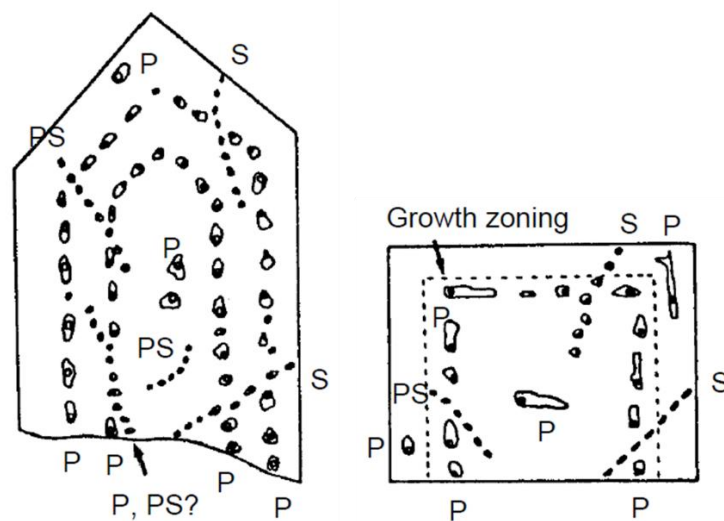


Abb. 10: Primäre, sekundäre und pseudosekundäre Flüssigkeitseinschlüsse. (Roedder, 1984)

3 Probennahme und Schliffanfertigung

Systematik der Bezeichnungen:

Die ersten beiden Buchstaben beschreiben das Arbeitsgebiet, das entweder im Bereich des Bretsteingrabens, bzw. abgekürzt als Bretstein bezeichnet (BR) oder im Bereich des Lachtal Schigebiets bzw. abgekürzt als Lachtal bezeichnet (LA), liegt. Die zwei nachfolgenden Zahlen beschreiben die Aufschlussnummer innerhalb des Fundgebietes und bei den letzten beiden Zahlen handelt es sich um die Probennummer innerhalb des Aufschlusses (Bsp.: BR0101).

3.1 Probennahme und Probenbeschreibung

Die Probennahme erfolgte an mehreren Stellen im Bretsteingraben und im Bereich des Lachtal-Schigebiets (Abb. 11, Abb. 13, Abb. 15). Für die genauen Fundorte der spodumen-, turmalin-, bzw. granatführenden Pegmatite wurde hauptsächlich die Arbeit von *Mali (2004)* über Spodumenpegmatite der Wölzer Tauern verwendet. Zwei Proben stammen von Fundorten datierter Granate aus *Schuster et al. (2001)*.



Abb. 11: Entnommene Proben in den Arbeitsgebieten. Die Proben der Aufschlüsse LA01, LA03 und LA04 wurden für weitere Untersuchungen nicht verwendet (<http://www.austrianmap.at/amap/>, 12.2020).

Bretsteingraben:

BR0101/0104: Die Probenahme erfolgte einige hundert Meter südlich des Ortes Bretstein. Der entnommene Spodumenpegmatit kommt in Form von Rollstücken beziehungsweise einzelner anstehender Linsen entlang des Waldwegbodens vor, wobei die feinkörnigen Kristalle eine Größe zwischen ≤ 10 mm aufweisen. Beim Umgebungsgestein handelt es sich vermutlich um Bretsteinmarmor (*Abb. 12a*). Koordinaten: 47.329709, 14.416921, (47°19'47.0"N, 14°25'00.9"E).

BR0204: Der Aufschluss BR02 befindet sich einige hundert Meter südwestlich des Ortes Bretstein. Die daraus entnommene Probe resultiert aus einem Spodumenpegmatit mit teilweise mehreren Zentimeter langen Spodumenkristallen. Die einzelne Pegmatitlinse ist mit Bretsteinmarmor vergesellschaftet. (*Abb. 12b*). Koordinaten: 47.330167, 14.406478, (47°19'48.6"N, 14°24'23.3"E).

BR0206: Diese Probe wurde topographisch unter dem Aufschluss der Probe BR0204 entnommen, aber aufgrund der Nähe zueinander numerisch demselben Aufschluss zugeordnet. Spodumen befindet sich nur untergeordnet darin, dieser Pegmatit ist aber im Vergleich zu den zuvor beschriebenen sehr glimmerhaltig und tritt wieder als Linse im Bretsteinmarmor auf. Koordinaten: 47.331499, 14.408357, (47°19'53.4"N 14°24'30.1"E).



Abb. 12: a) Probe BR0101 beinhaltet hauptsächlich Feldspat, Quarz und Spodumen, b) Pegmatitlinse des BR02 – Aufschlusses in Bretsteinmarmor

BR0303: Der Fundort dieser Probe befindet sich neben der Straße in Bretstein-Gassen. Der spodumenfreie Pegmatit tritt in Form von Geröll bzw. mehreren Meter großen Blöcken auf. Er weist etliche, mehrere Zentimeter große Turmalinkristalle auf. Der augenscheinlich primitive Pegmatit dürfte ebenso in einem Glimmerschiefer vorgekommen sein, da andere Pegmatite in der Umgebung in diesem Gestein auftreten (*Abb. 13*) und spodumenfreie Pegmatite laut *Mali (2004)* hauptsächlich in Glimmerschiefern vorkommen. Koordinaten: 47.346266, 14.396370, (47°20'46.6"N, 14°23'46.9"E).

BR0401/BR0402: Beide Proben stammen aus dem Gebiet in der Nähe des Ortes Bretstein vor der Kirche, einige hundert Meter hinter der Haingartner Sägewerk GmbH. Der von *Schuster et al. (2001)* anhand von Granat datierte Pegmatit kommt in Glimmerschiefern vor.

Aufgrund der Zeitspanne sind nur noch wenige Rollstücke zu finden. Granat ist im Pegmatit sehr untergeordnet. Koordinaten: 47.320000, 14.427500, (47°19'12.0"N 14°25'39.0"E).

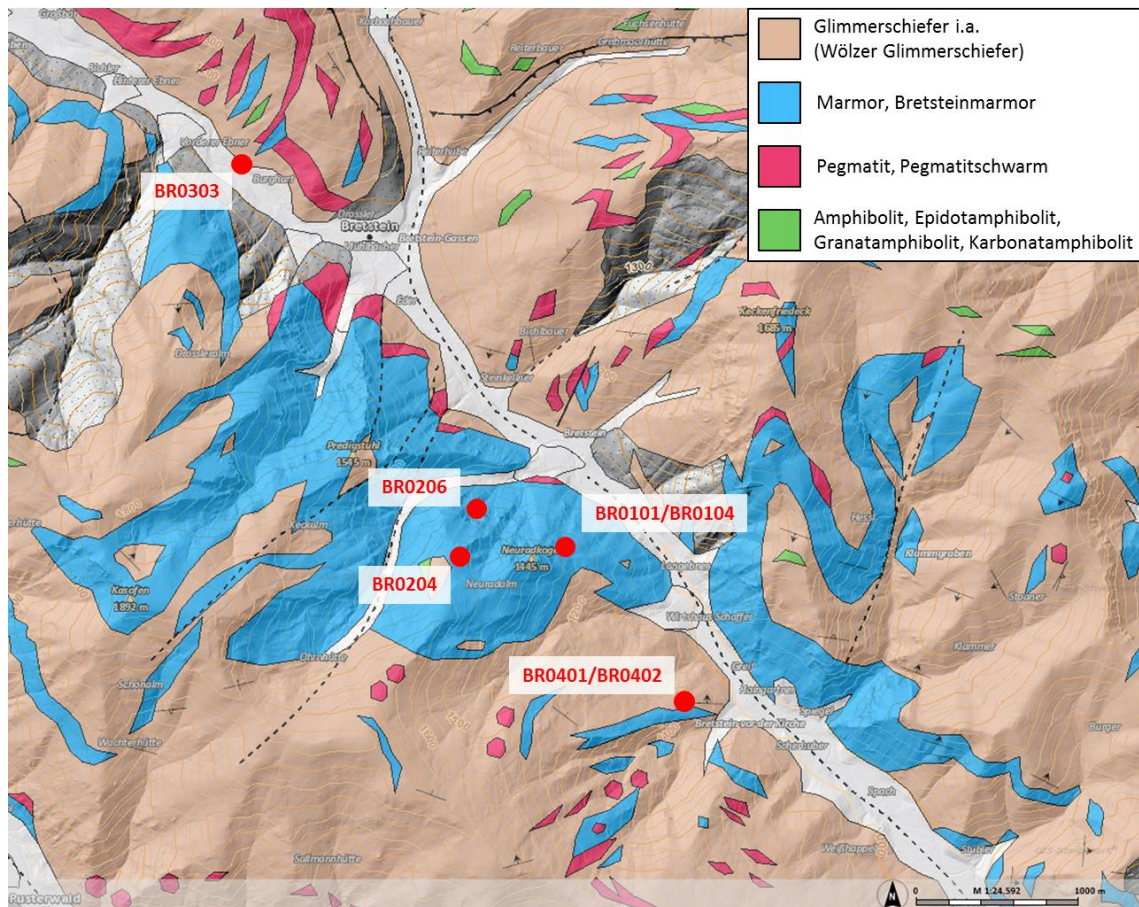


Abb. 13: Geologische Karte und Lokalitäten der entnommenen Proben im Arbeitsgebiet Bretstein. (www.gis.steiermark.at, 2.2021)

Lachtal:

LA0204: Diese Probe stammt aus einem mehrere Dezimeter großen Pegmatit-Rollstück nahe der Mittelstation des Schigebiets Lachtal. Die Pegmatite bestehen in erster Linie aus etwa 1-10 mm großen Feldspat- und Quarzkristallen, wobei Spodumen nur untergeordnet auftritt. Koordinaten: 47.264123, 14.353328, (47°15'50.8"N 14°21'12.0"E).

LA0205/0206: Aus dem Gebiet etwas weiter nördlich der oben erwähnten Mittelstation resultieren die beiden Proben LA0205/0206. Der Spodumenpegmatit tritt in Form eines etwa 50cm großen Rollstücks auf, das sich direkt neben einem zwei Meter großen spodumenfreien Block befindet. Darin enthalten sind idiomorphe, mehrere Zentimeter große Spodumenkristalle, die teilweise mit Turmalin verwachsen sind (Abb. 14). Es sind ebenfalls Bereiche im Pegmatit erkennbar, in denen Spodumen fehlt und Turmalin häufig auftritt. Koordinaten: 47.264887, 14.353227, (47°15'53.6"N 14°21'11.6"E).

LA0207: Diese Pegmatitprobe stammt aus dem zuvor erwähnten, spodumenfreien, turmalinhaltigen Bereich aus Rollstück LA0205 bzw. LA0206. Wie bereits erwähnt, finden sich laut

Mali (2004) spodumenführende Pegmatite ausschließlich im Marmor, weshalb es sich beim Umgebungsgestein der Pegmatite aus Aufschluss LA02 ebenfalls ursprünglich um Marmor gehandelt haben dürfte.

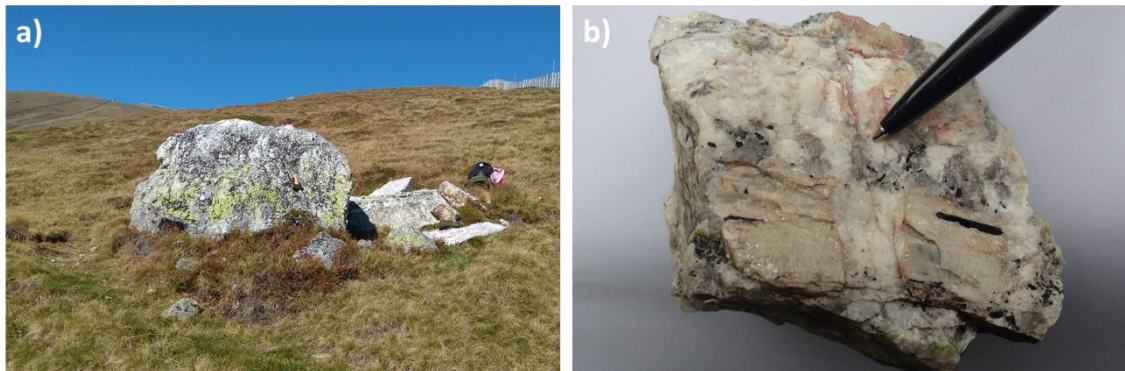


Abb. 14: a) Rollstücke der Proben LA0205, LA0206 und LA0207, b) Spodumenkristall mit verwachsenem Turmalin (Handstück der Schiffe LA0205 und LA0206).

LA0502: Die granatführende Pegmatitprobe stammt aus einer konkordanten Pegmatitlage, die in Glimmerschiefer eingebettet ist. Der Pegmatit ist frei von Spodumen und beinhaltet bis zu fünf Zentimeter große xenomorphe Granate. Die Lokation befindet sich in einem alten Steinbruch etwa 2km südlich des Schigebiets Lachtal, neben der Hauptstraße L514 gegenüber des Sagmeistereichs. Koordinaten: 47.233062, 14.368233, (47°13'59.0"N 14°22'05.6"E).

LA0503: Die Probe ist demselben Aufschluss wie LA0502 entnommen worden und weist ebenfalls xenomorphen Granat auf. Sie stammt ebenfalls aus einer konkordanten Pegmatitlage.

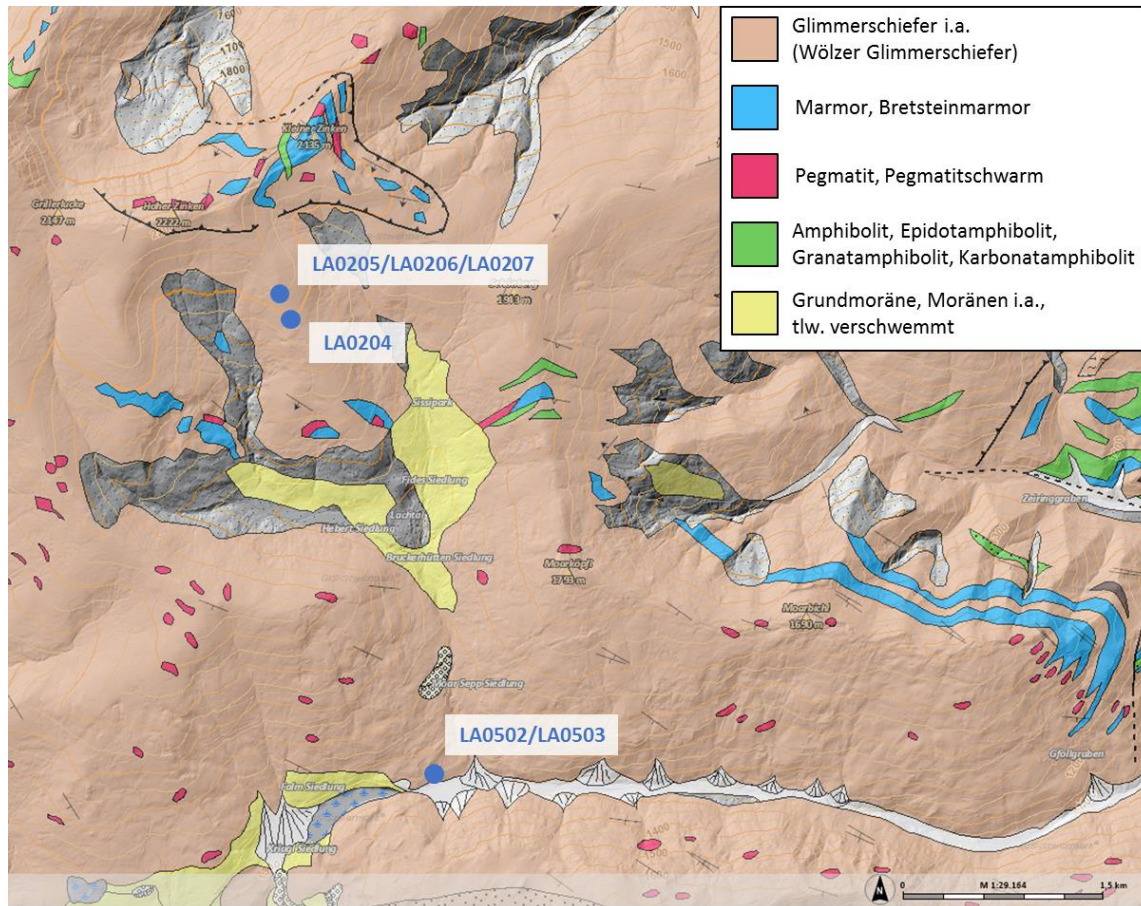


Abb. 15: Geologische Karte und Lokalitäten der entnommenen Proben im Arbeitsgebiet Lachtal. (www.gis.steiermark.at, 2.2021)

3.2 Schliffanfertigung

Für die Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüsse sind 13 Dickschliffe aus den oben genannten Proben angefertigt worden. Für die Herstellung der Dickschliffe werden die Proben in etwa 25x45 mm (Trägerglas-Größe 27x46 mm) große und ca. 10-20 mm dicke Klötzchen geschnitten. Anschließend schleift man eine Fläche mit unterschiedlichen Schleifpulver-Korngrößen zwischen 185 µm (Bezeichnung: F80) und 44.5 µm (F240) mit einer Drehscheibenschleifmaschine. Danach wird die Fläche händisch zuerst mit 9.3 µm (F600) Schleifpulver und dann mit 3 µm (F1200) Schleifpulver finalisiert. In weiterer Folge poliert man die Fläche mittels Drehscheibenpoliermaschine und Diamantpolieremulsionen mit den Korngrößen 3 µm und 1 µm. Auch das Trägerglas wird händisch mit F600 Schleifpulver angeschliffen und im Anschluss mit dieser Fläche mit Superkleber auf die polierte Fläche des Klötzchens geklebt. Nach dem Trocknen am Heitzisch wird das Klötzchen auf 1-2 mm Dicke geschnitten und mittels Superkleber imprägniert. Nach dem Trocknen schleift man mit einer Topfscheibe in 0.02 mm Intervallen langsam auf etwa 320 µm Dicke herunter. Nach ca. 10 Sekunden Ultraschallreinigen beginnt der Schleif- bzw. Polierprozess, wie zuvor mit der ersten Seite, erneut. Die Dicke des Gesteinsblättchens sollte am Ende zwischen 200 und 250 µm betragen, um die Flüssigkeitseinschlüsse untersuchen zu können.

4 Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüsse in Spodumen, Turmalin und Granat wurde die Flüssigkeitseinschlusspetrographie, RAMAN-Spektroskopie und Mikrothermometrie angewendet.

4.1 Flüssigkeitseinschlusspetrographie

Die Flüssigkeitseinschlusspetrographie wird mittels optischen und digitalen Polarisationsmikroskopen durchgeführt. Die Untersuchung via Polarisationsmikroskop dient in erster Linie als Vorbereitung für die RAMAN-Spektroskopie bzw. für die Mikrothermometrie. Hier gilt es, primäre FIs, die hinsichtlich ihrer Größe (ab etwa 10 μm) und Erhaltungszustand relevant sind, in Spodumen, Granat und Turmalin zu finden und zu vermerken, um ein späteres Auffinden in den weiteren Untersuchungen zu gewährleisten. Anschließend werden mit dem digitalen Mikroskop *KEYENCE VHX-6000* detaillierte Bilder dieser FIs erstellt, die ebenfalls das spätere Wiederfinden erleichtern und eine systematische Vorgehensweise gewährleisten sollen (*Abb. 16*).

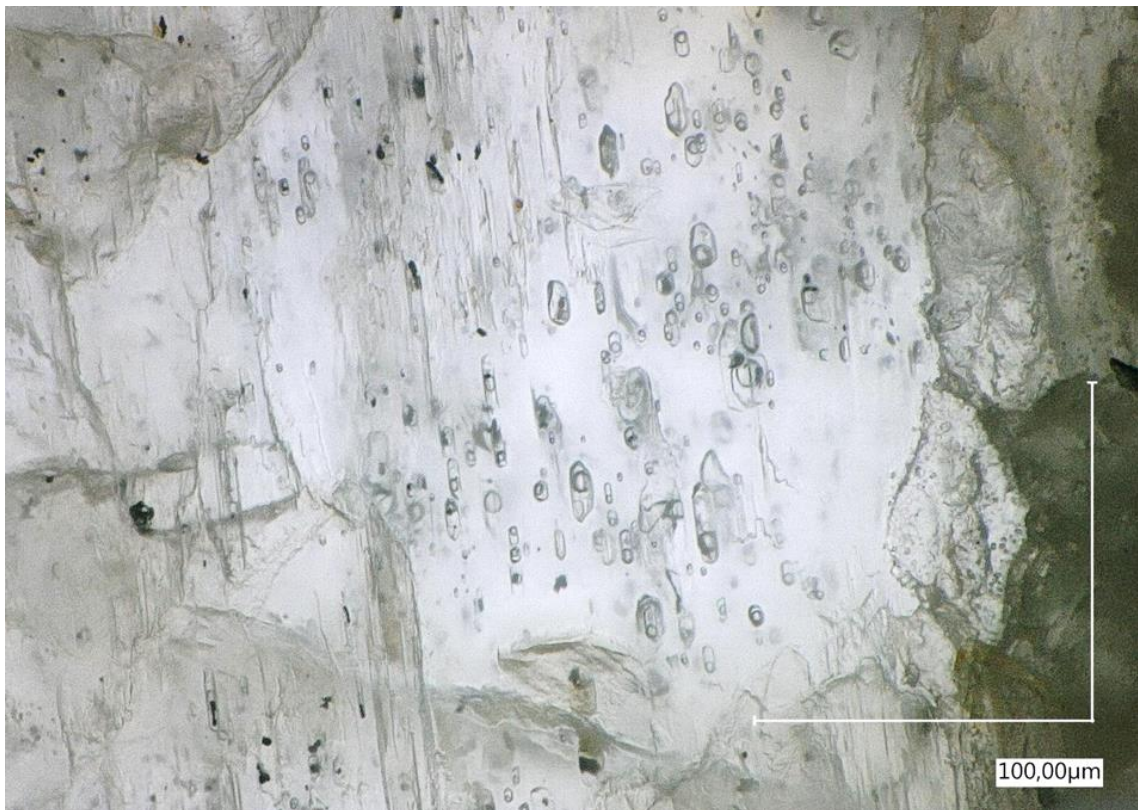


Abb. 16: Tiefenaufnahme (Tiefenbilder werden digital übereinandergelegt) in Spodumen mittels VHX-6000 aus Probe BR0104

4.2 RAMAN-Mikrospektroskopie

Mittels RAMAN-Spektroskopie wird die Probe mit Hilfe eines Lasers (grün 532.0 nm bzw. rot 632.8 nm) in Eigenschwingung versetzt und energetisch angeregt. Dadurch erhält man Informationen über die einzelnen Schwingungsarten der Molekülverbindungen in den jeweiligen Kristallgittern. Ein Großteil des Lichts geht ungehindert durch die Probe (99.9 %) und nur 0.1 % wird gestreut, wovon wieder nur ein kleiner Teil (10^{-6} %) als sogenannte Raman-Streuung von einem Detektor eingefangen wird. In erster Linie ist der Raman-Shift im Verhältnis zur Laserlinie (Rayleigh-Linie) interessant (Abb. 17), welcher den Frequenzunterschied in Wellenzahlen der Moleküle relativ zur Laserwellenlänge angibt. (Spieß & Klapötke, 1999)

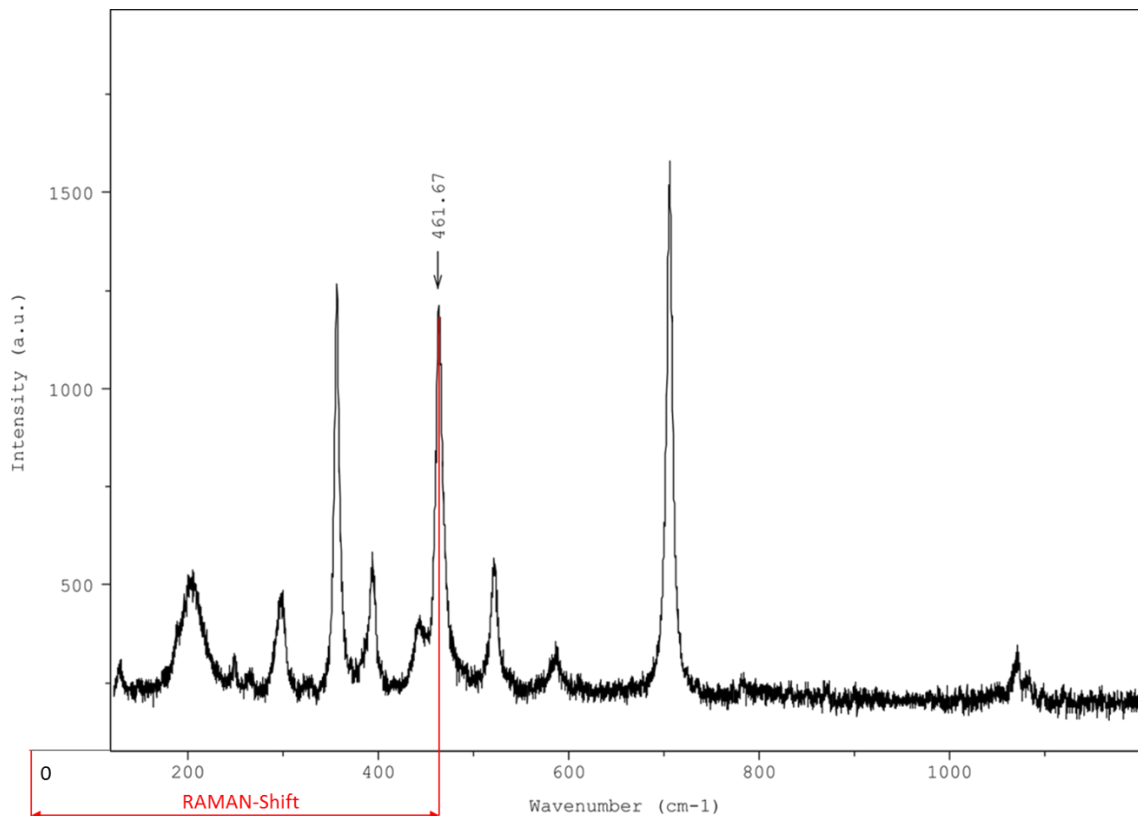


Abb. 17: RAMAN-Shift am Beispiel von Quarz in einer FI. Das Wirtsmineal ist Spodumen. Die x-Achse gibt den Ramanshift (Wellenlänge in cm^{-1}) an, die y-Achse die relative Intensität. Die 0-Linie ist die Laserlinie in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Beim verwendeten RAMAN-Spektroskop handelt es sich um ein *Jobin Yvon Horiba HR-800* mit dem Detektor *CCD-3000v*. Der rote He-Ne-Laser ist bereits im Gerät integriert. Der grüne Nd-YAG-Laser der Marke *Laser Quantum mpc3000* wird extern angeschlossen. *LabSpec v4.18-05* wird als Software eingesetzt. Für Spodumen wird der rote Laser mit 632.8 nm, für Granat und Turmalin der grüne Laser mit 532.0 nm Wellenlänge bevorzugt. Die Messdauer beträgt zwischen 10 und 30 Sekunden pro Messpunkt bei zweimaligem Akkumulieren aufgrund der sogenannten „Spikes“. Darunter versteht man Peaks im Spektrum, die durch kosmische Strahlung entstehen und bei einmaliger Messung das Ergebnis verfälschen können. Gemessen werden die

Dickschliffe über ein *Olympus BX60 Polarisationsmikroskop*, das direkt an das Spektroskop angeschlossen ist, mittels 50- und/oder 100-facher Vergrößerung.

Die gemessenen RAMAN-Shifts geben nun Auskunft über den Inhalt der FIs, da jedes durch den Laser angeregte Mineral bzw. Molekül ein eigenes Spektrum wiedergibt. Dieses spezifische Spektrum wird mit der Datenbank von *LabSpec* bzw. mit den beiden Tabellen *Raman Bands* in *Hurai et al. (2015)* abgeglichen.

4.3 Mikrothermometrie

Die Mikrothermometrie wurde mittels Heiz-/Kühltisch (Linkam THSMG600) durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Vorrichtung an einem umgebauten *Olympus BH-2 Polarisationsmikroskop*. Im Bereich des Probentisches befindet sich ein Silberblock für die Aufnahme der Fragmente. Dieser kann gekühlt und beheizt werden. Nach Hersteller können Temperaturen von -185 °C bis $+600\text{ °C}$ erreicht werden. Die Kühlung erfolgt durch Zufuhr von flüssigem Stickstoff, das Aufheizen durch Heizdrähte im Inneren.

Für die Beprobung sind die bereits mit dem RAMAN-Spektroskop untersuchten Dickschliffe mittels Aceton vom Trägerglas gelöst worden. Danach erfolgt eine Fragmentierung in maximal $5 \times 5\text{ mm}$ große Fragmente. Speziell die Bereiche, die laut den vorangegangenen Untersuchungen geeignete FIs enthalten, werden dahingehend für die Mikrothermometrie vorbereitet.

Nach der Vorbereitung der Fragmente, folgt die Mikrothermometrie der FIs, indem die Probe in der Aufnahme platziert und zunächst auf -100 bis -185 °C abgekühlt wird. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird mit ca. 5 bis 20 °C pro Minute auf $+32\text{ °C}$ erwärmt. Im Anschluss erfolgte eine Erwärmung auf bis zu $+600\text{ °C}$, um jene Temperatur zu ermitteln, ab der Homogenisation (Einphasigkeit) erzielt wird. Dies erfolgt immer am Ende, da die FIs bei diesen Temperaturen dekrepitieren und somit unbrauchbar werden könnten. Wie bereits in *Kapitel 2.5* erwähnt, wird mittels Heiz-/Kühltisch das Temperaturverhalten bezüglich stofflich relevanter Phasenübergänge ermittelt, um so die Zusammensetzung und die Dichte der FIs herauszufinden.

Im Folgenden findet sich eine Auflistung der gemessenen Temperaturen:

- T_{MCO_2} : Schmelztemperatur von CO_2
Für reines CO_2 liegt diese bei -56.6 °C . Befindet sich N_2 oder CH_4 in der CO_2 -Phase, erniedrigen diese den Schmelzpunkt von CO_2 Eis (*Abb. 18b-c*).
- T_{EH_2O} : Temperatur des H_2O -Eutektikums
Das wasserreiche und salzhaltige, gefrorene Fluid bekommt eine feinkörnige Struktur, indem Hydrohalit aufzuschmelzen beginnt. Je nach Stoffbestand zwischen ≤ -60 bis -21.2 °C (*Abb. 19d*).
- T_{MH} : Schmelztemperatur von Hydrohalit
Die Struktur der Schmelzphase wird grobkörniger, da Hydrohalit (feinkörnig und hohes Relief) nun vollständig aufgeschmolzen ist (zwischen -59.1 und -21.1 °C) (*Abb. 19f*).

- T_{MICE} : Temperatur der Letztschmelze von Wassereis
Erkennbar daran, dass die H_2O -Phase nun gänzlich flüssig ist (-21.2 bis 0.0 °C), (Abb. 19 zwischen h und a).
- T_{MCLA} : Temperatur der Letztschmelze von Clathrat (bei CO_2 - H_2O -Fluiden)
Meist erkennbar an dem plötzlich immer runder werdenden Meniskus der CO_2 -Phase an der Phasengrenze zu H_2O (-10.0 bis +10.0 °C), (Abb. 18e-f).
- T_{hCO_2} : Homogenisierungstemperatur von CO_2
Zweiphasiges CO_2 wird einphasig flüssig oder gasförmig (-56.6 bis +31.1 °C), (Abb. 18h).
- T_{htotal} : Homogenisierungstemperatur des gesamten Fluids
Alle fluiden Phasen sind nun zu einem Fluid (flüssig oder gasförmig) homogenisiert.
Gleichzeitig ist diese Temperatur die minimale Bildungstemperatur der FI (T_{trap}).

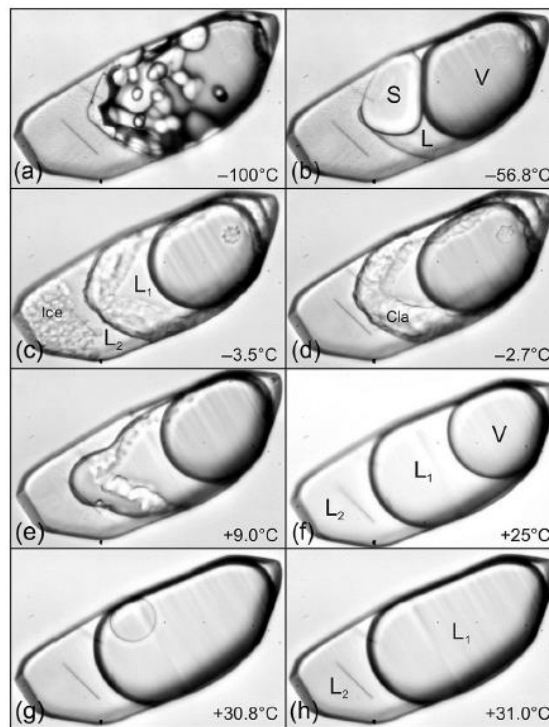


Abb. 18: Phasenveränderungen beim Erwärmen am Beispiel eines H_2O - CO_2 - $NaCl$ -Systems in Quarz von -100.0 °C auf +31.0 °C (Hurai et al., 2015)

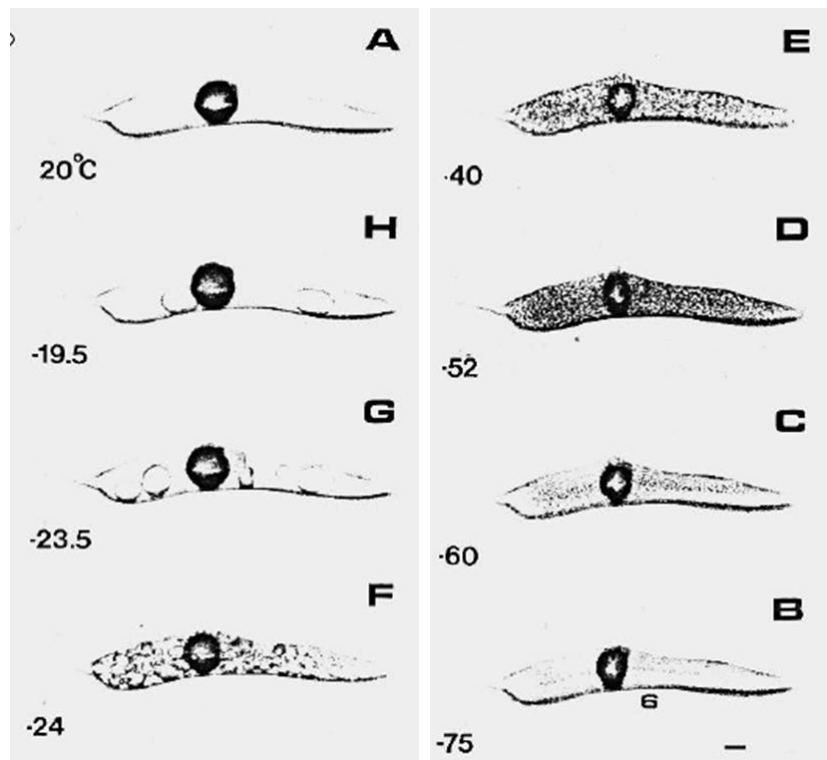


Abb. 19: Phasenveränderungen beim Erwärmen eines $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$ -Systems von -75.0 °C auf $+20.0\text{ °C}$ (Goldstein & Reynolds, 1994)

5 Flüssigkeitseinschlussstudie

In 82 FIs konnten mittels RAMAN-Spektrometrie mindestens FI-Bestandteile gemessen werden und anhand Mikrothermometrie konnten in 96 FIs Temperaturen ermittelt werden.

5.1 RAMAN-Mikrospektroskopie

5.1.1 Gebiet Bretstein

FIs in Spodumen

Gemessen wurden 29 primäre FIs aus drei spodumenführenden Proben. Die Flüssigkeitseinschlüsse ließen sich als $\text{H}_2\text{O-CO}_2\pm\text{N}_2\pm\text{CH}_4$ Einschlüsse charakterisieren. Stickstoff wies im Vergleich zu CO_2 geringe Peak-Höhen auf. Solids waren Karbonat (Zabuyelite), Quarz (SiO_2), Cristobalit (SiO_2) und Graphit (Tab. 1).

Probe	FI	Fluid			Solid				
BR0101	02_1	H ₂ O			CH ₄				
	14_2		CO ₂						
	14_3		CO ₂						
	16_2					Karb.		C	
	16_1_5	H ₂ O				Karb.			
	16_1_3					Karb.	Qtz		
	16_1_2					Karb.		Cri	
	16_1_1		CO ₂					Cri	
	16_1_4						Karb.	Qtz	
BR0104	05_1	H ₂ O			CH ₄				
	08_1					Karb.			
	9_2		CO ₂						
	12_1				CH ₄	Karb.		C	
	12_2		CO ₂		CH ₄			C	
	12_3		CO ₂						
	18_1						Karb.		
	19_2						Karb.		
	20_3						Karb.	Qtz	
BR0204	02_1	H ₂ O	CO ₂						
	11_1							C	
	12_2.2		CO ₂						
	12_2.3		CO ₂				Karb.		
	13_2		CO ₂				Karb.		
	13_4		CO ₂				Karb.		
	14_1		CO ₂						
	14_1.2			N ₂			Karb.	Qtz	
	14_2		CO ₂	N ₂					
	14_3			N ₂			Karb.	Qtz	
	15_1		CO ₂	N ₂	CH ₄				

Tab. 1: Fluidchemie der spodumenführenden Proben aus dem Arbeitsgebiet Bretstein

Die überwiegende Mehrheit der gemessenen FIs in Spodumen im Arbeitsgebiet Bretstein besitzen, wie bereits erwähnt, eine flüssige H₂O-Phase, eine flüssige CO₂-Phase und eine CO₂-Gasphase. Zusätzlich oder an Stelle des CO₂ tritt selten eine CH₄- oder N₂-Fluidkomponente auf. Zudem beinhalten die FIs hauptsächlich ein Karbonat als Festphase, in seltenen Fällen setzen sie sich zusätzlich aus einer Quarz- oder Cristobalit-Phase im H₂O-Liquid zusammen. Ebenso befinden sich in einigen Proben Graphitkristalle in der Gasphase von CO₂ bzw. CH₄. Der durchschnittliche Füllgrad liegt bei etwa 60% (Abb. 20, Abb. 21).

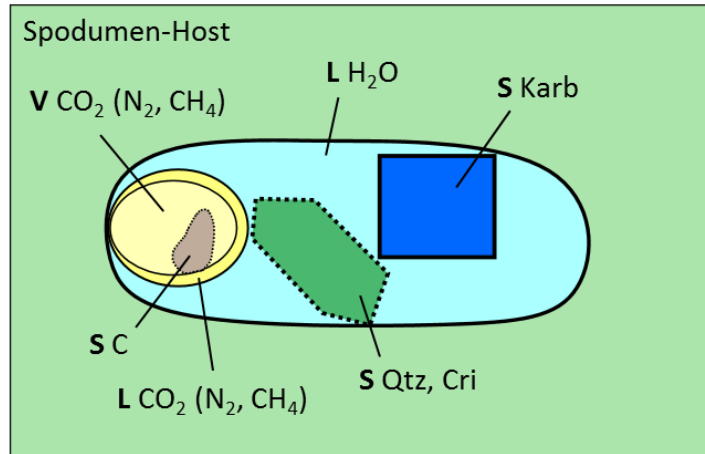


Abb. 20: Schematische Darstellung der Fls in Spodumen im Arbeitsgebiet Bretstein. Seltener anzutreffende Solids sind strichliert dargestellt.

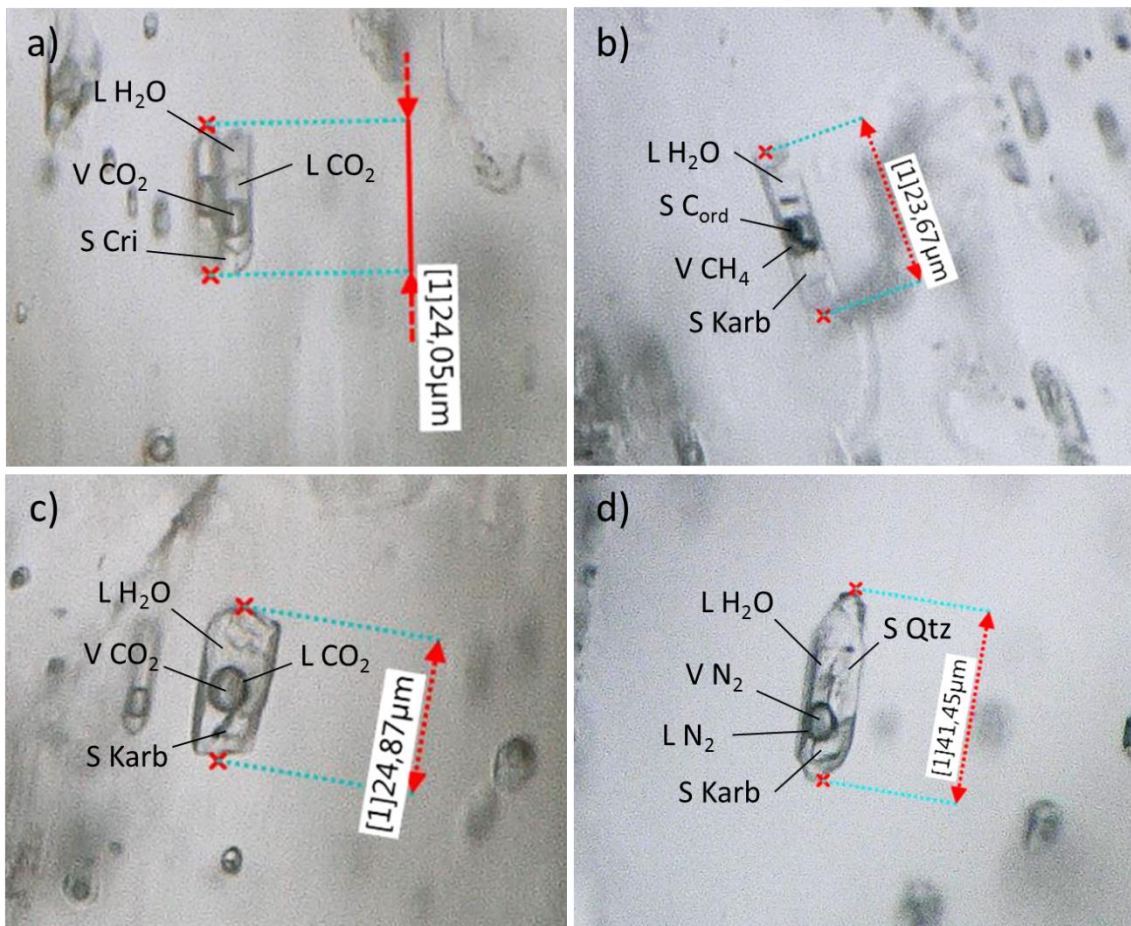


Abb. 21: Flüssigkeitseinschlüsse im Wirtsm Mineral Spodumen aus dem Arbeitsgebiet Bretstein; a) Probe BR0101, FI 16_1; b) BR0104, FI 12_1; c) BR0204, FI 13_2; d) BR0204, FI 14_3

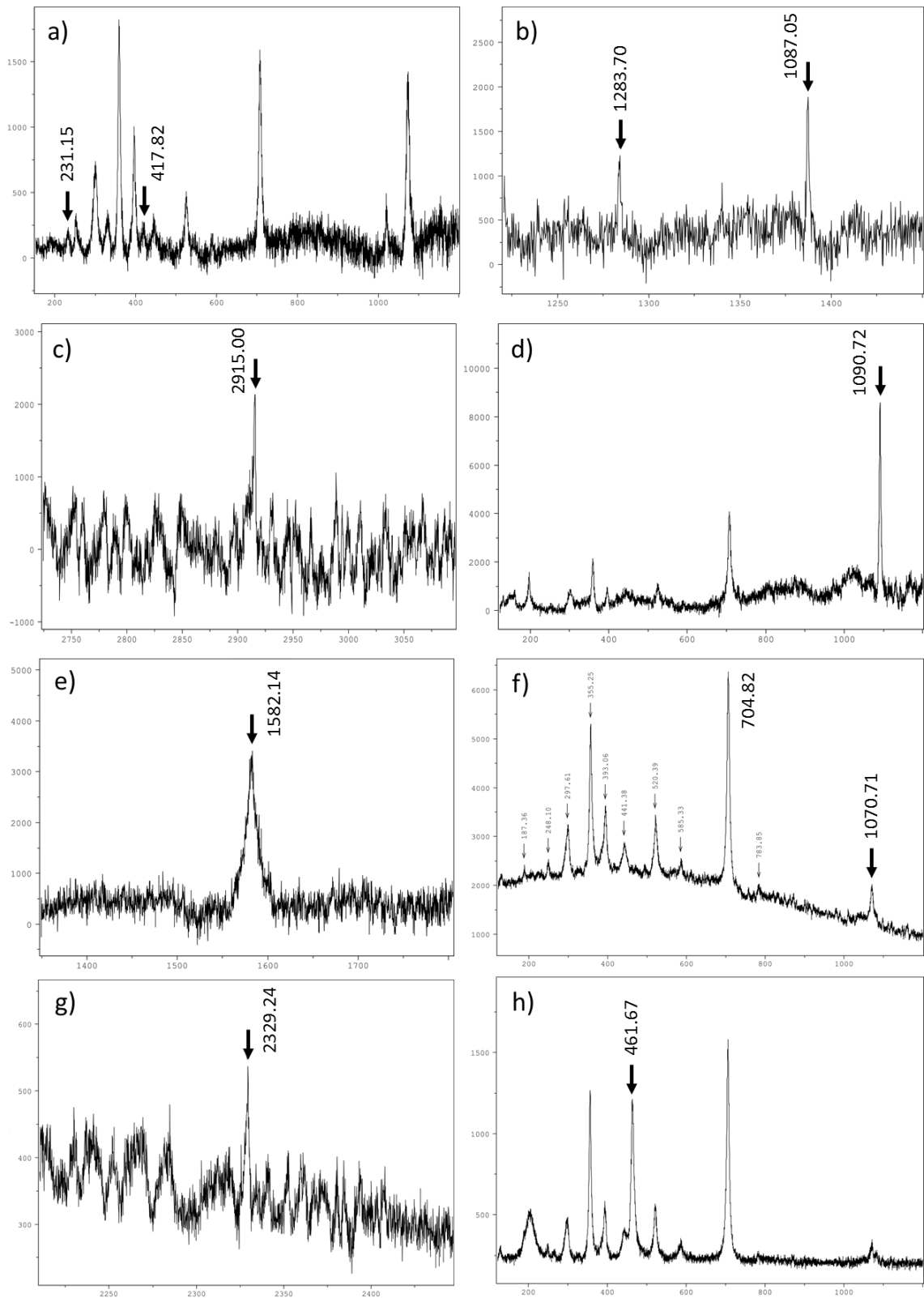


Abb. 22: Auszüge der RAMAN-Spektren der FIs aus spodumenführenden Proben aus Bretstein. Die x-Achse definiert den Ramanshift in $[\text{cm}^{-1}]$, die y-Achse die relative Intensität. a) Cristobalit in Probe BR0101, FI 16_1; b) CO₂ in BR0104, FI 9_2; c) CH₄ in BR0104, FI 5_1; d) Karbonat in BR0104, FI 12_1; e) Graphit in BR0104, FI 12_1; f) Spodumen-Host bei BR0104, FI 12_1; g) N₂ in BR0204, FI 14_3; h) Quarz in BR0204, FI 14_3

FIs in Turmalin

Aus dem turmalinführenden Schliff BR0303 wurden insgesamt neun primäre FIs mittels RAMAN-Spektrometrie untersucht. Die Flüssigkeitseinschlüsse ließen sich als H₂O-CO₂±N₂ Einschlüsse charakterisieren. Solids waren Karbonat (Zabuyelite) und Quarz (SiO₂). Stickstoff wies hier wieder eine sehr geringe Intensität im Vergleich zum CO₂ auf (Tab. 2).

Probe	FI	Fluid		Solid			
BR0303	04_1	H ₂ O	CO ₂				
	06_1		CO ₂				
	10_1		CO ₂				
	11_1					Karb.	
	11_2		CO ₂	N ₂			
	14_2		CO ₂				
	17_2			N ₂			
	18_1			N ₂		Karb.	
	20_1		CO ₂	N ₂			Qtz

Tab. 2: Inhalte der FIs der turmalinführenden Probe BR0303 aus Bretstein

Das vorherrschende System in Turmalin im Arbeitsgebiet Bretstein ist somit ähnlich wie in Spodumen jedoch wurde weder die fluide Phase CH₄ noch die Festphase Graphit festgestellt. Weiters treten die Karbonat- und Quarz-Festphasen in Turmalin im Vergleich zu den FIs in Spodumen seltener auf und sind zudem kleiner. Cristobalit tritt gar nicht auf. Der durchschnittliche Füllgrad der FIs beträgt hier etwa 75 % (Abb. 23, Abb. 24).

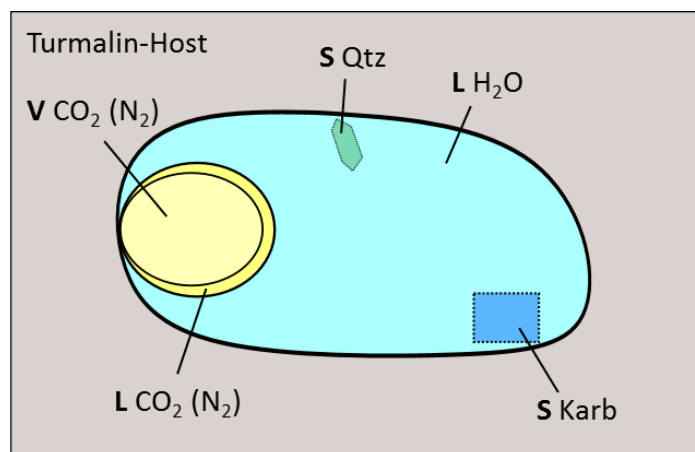


Abb. 23: Schematische Darstellung der FIs in Turmalin im Arbeitsgebiet Bretstein. Seltener anzutreffende Solids sind strichliert dargestellt.

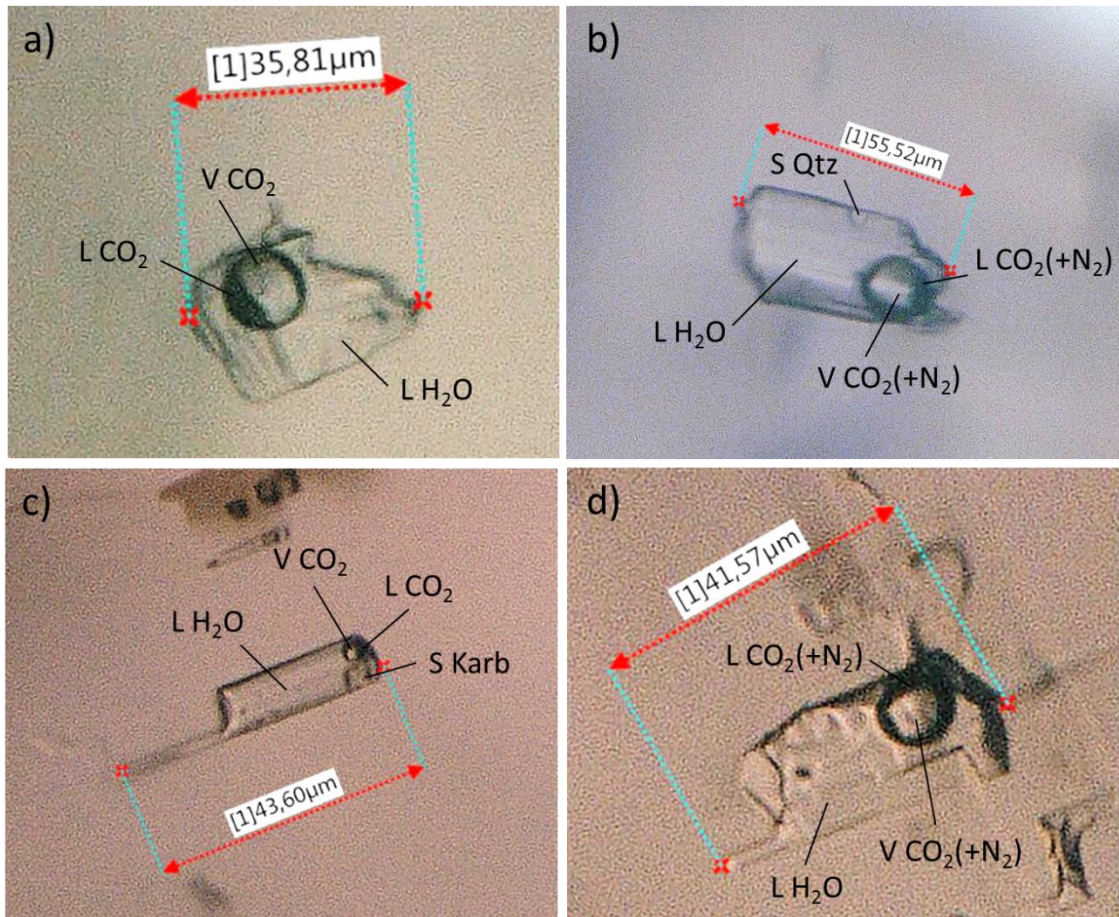


Abb. 24: FIs im Wirtmineral Turmalin aus der Probe BR0303 aus dem Arbeitsgebiet Bretstein; a) FI 6_1; b) FI 20_1; c) FI 11_1; d) FI 11_2

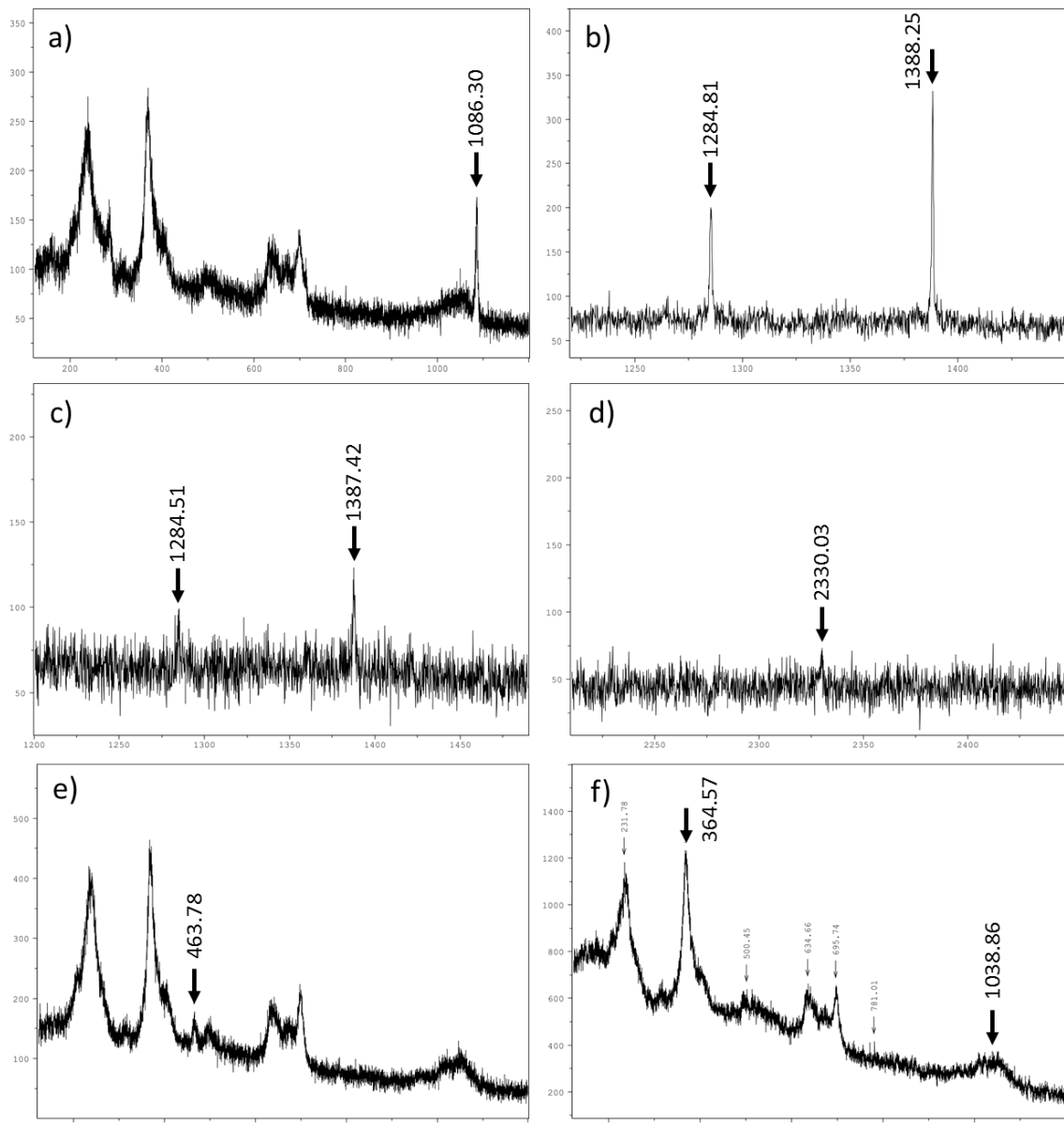


Abb. 25: Auszüge aus den RAMAN-Spektren der FIs aus BR0303. Die x-Achse definiert den Ramanshift in $[\text{cm}^{-1}]$, die y-Achse die relative Intensität. a) Karbonat in FI 11_1; b) CO_2 in FI 11_2; c) CO_2 in FI 20_1; d) N_2 in FI 20_1; e) Quarz in FI 20_1; f) Turmalin-Host

FIs in Granat

Die nach *Schuster et al. (2001)* datierten Spessartin-Almandin-Granate sind im Arbeitsgebiet kaum mehr auffindbar. Die wenigen granatführenden Pegmatite sind zum Teil stark verwittert und der Granat ist nur sehr untergeordnet vorhanden. Zudem konnten kaum FIs im Granat festgestellt werden, wodurch so gut wie keine Messungen möglich waren. Eine Besonderheit weisen die FIs 4_1 bzw. 4_2 in Probe BR0402 auf, da sie in einem Quarzeinschluss in einem poikiloblastischen Granat gemessen wurden (*Tab. 3*). Dominanter Festphaseneinschluss in Granat ist Quarz wie 5_1 in BR0402 (*Abb. 26a*). In FI 1_1 in BR0402 wurde Karbonat als Festphase gemessen (*Abb. 26b*).

Probe	FI	Fluid			Solid		
BR0401	2_1		CO ₂				
	1_1.2						
BR0402	1_1	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	Karb.		
	2_1(Solid)					Qtz	
	4_1(Qtz)	H ₂ O	CO ₂	CH ₄			
	4_2(Qtz)		CO ₂	CH ₄			
	5_1(Solid)					Qtz	

Tab. 3: Inhalte der FIs der granatführenden Proben aus Bretstein

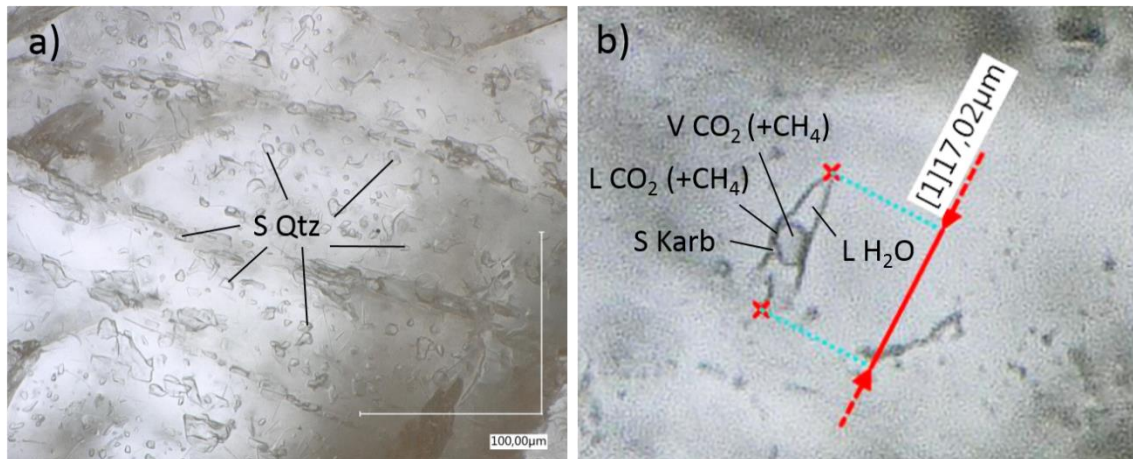


Abb. 26: Einschlüsse im Wirtsmineal Granat in Probe BR0402 aus dem Arbeitsgebiet Bretstein. a) Solid-Einschlüsse aus Quarz in Granat; b) FI 1_1

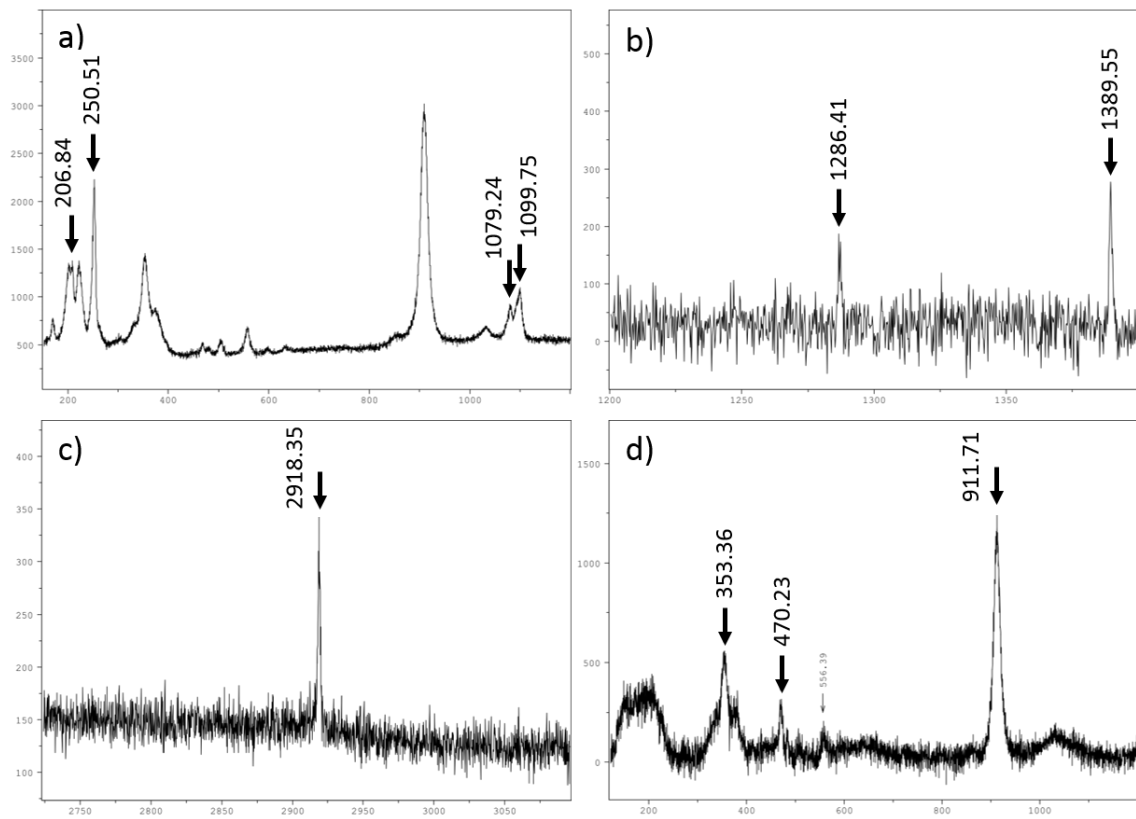


Abb. 27: Auszüge aus den RAMAN-Spektren der FIs aus BR0402. Die x-Achse definiert den Raman shift in [cm^{-1}], die y-Achse die relative Intensität. a) Karbonat in FI 1_1; b) CO_2 in FI 1_1; c) CH_4 in FI 1_1; d) Granat-Host mit Quarz-Peak (470.23 cm^{-1}) aufgrund der vielen Quarzeinschlüsse

5.1.2 Gebiet Lachtal

FIs in Spodumen

In den zwei spodumenführenden Proben wurden 13 primäre Flüssigkeitseinschlüsse gemessen. Die beiden Proben stammen aus demselben Handstück, darum weisen die FIs idente Zusammensetzungen auf. Aus diesem Grund wurden auch nur vier FIs in LA0205 untersucht. Die Flüssigkeitseinschlüsse ließen sich als $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ Einschlüsse charakterisieren. Als Festphase wurde ausschließlich Karbonat gefunden. (Tab. 4).

Probe	FI	Fluid			Solid		
LA0206	1_1	H ₂ O	CO ₂				
	2_1		CO ₂				
	2_2		CO ₂			Karb.	
	2_3		CO ₂			Karb.	
	5_3		CO ₂			Karb.	
	6_1		CO ₂			Karb.	
	10_1		CO ₂			Karb.	
	11_2		CO ₂			Karb.	
	11_2.2		CO ₂			Karb.	
	LA0205		07_2	H ₂ O	CO ₂		
08_1		CO ₂				Karb.	
13_1						Karb.	
14_1		CO ₂				Karb.	

Tab. 4: Inhalte der FIs der spodumenführenden Proben aus dem Arbeitsgebiet Lachtal

Das Besondere an den FIs in Spodumen im Lachtal ist, dass die verschiedenen Festphasen der Flüssigkeitseinschlüsse teilweise zwei bis drei unterschiedliche Karbonat-Peaks aufweisen und somit verschiedene Karbonate sein könnten. Es wurden Peaks von 1085 bis 1091 cm⁻¹ gemessen (Abb. 29, Abb. 30). Das dominierende System besteht grundsätzlich aus einer flüssigen H₂O-Phase, einer flüssigen CO₂-Phase und einer gasförmigen CO₂-Phase. N₂ oder CH₄ konnte nicht festgestellt werden. Der unterschiedlichen Füllgrade betragen in diesen FIs im Durchschnitt nur etwa 50 %, da die auftretenden Solids mit bis zu 10 µm relativ groß sind (Abb. 28, Abb. 29).

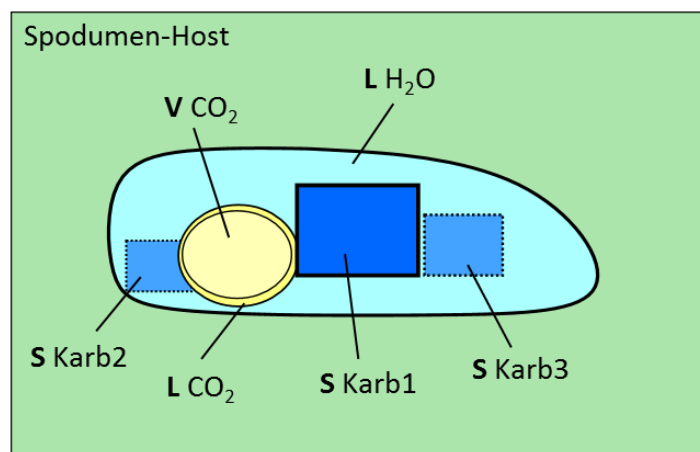


Abb. 28: Schematische Darstellung der FIs in Spodumen im Arbeitsgebiet Lachtal. Seltener anzutreffende Solids sind strichliert dargestellt.

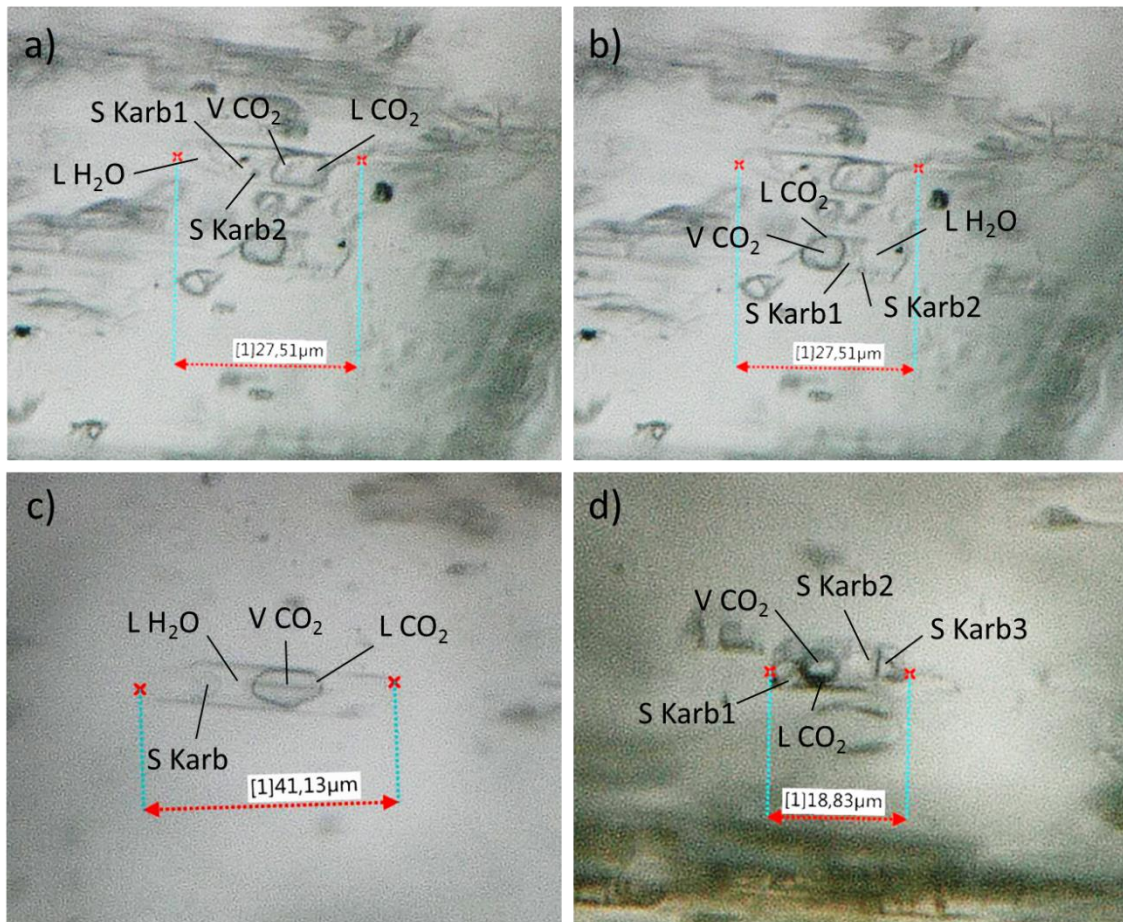


Abb. 29: Flüssigkeitseinschlüsse im Wirtsm Mineral Spodumen aus dem Arbeitsgebiet Lachtal; a) Probe LA0206, FI 11_2.1; b) LA0206, FI 11_2.2; c) LA0206, FI 10_1; d) LA0205, FI 7_2

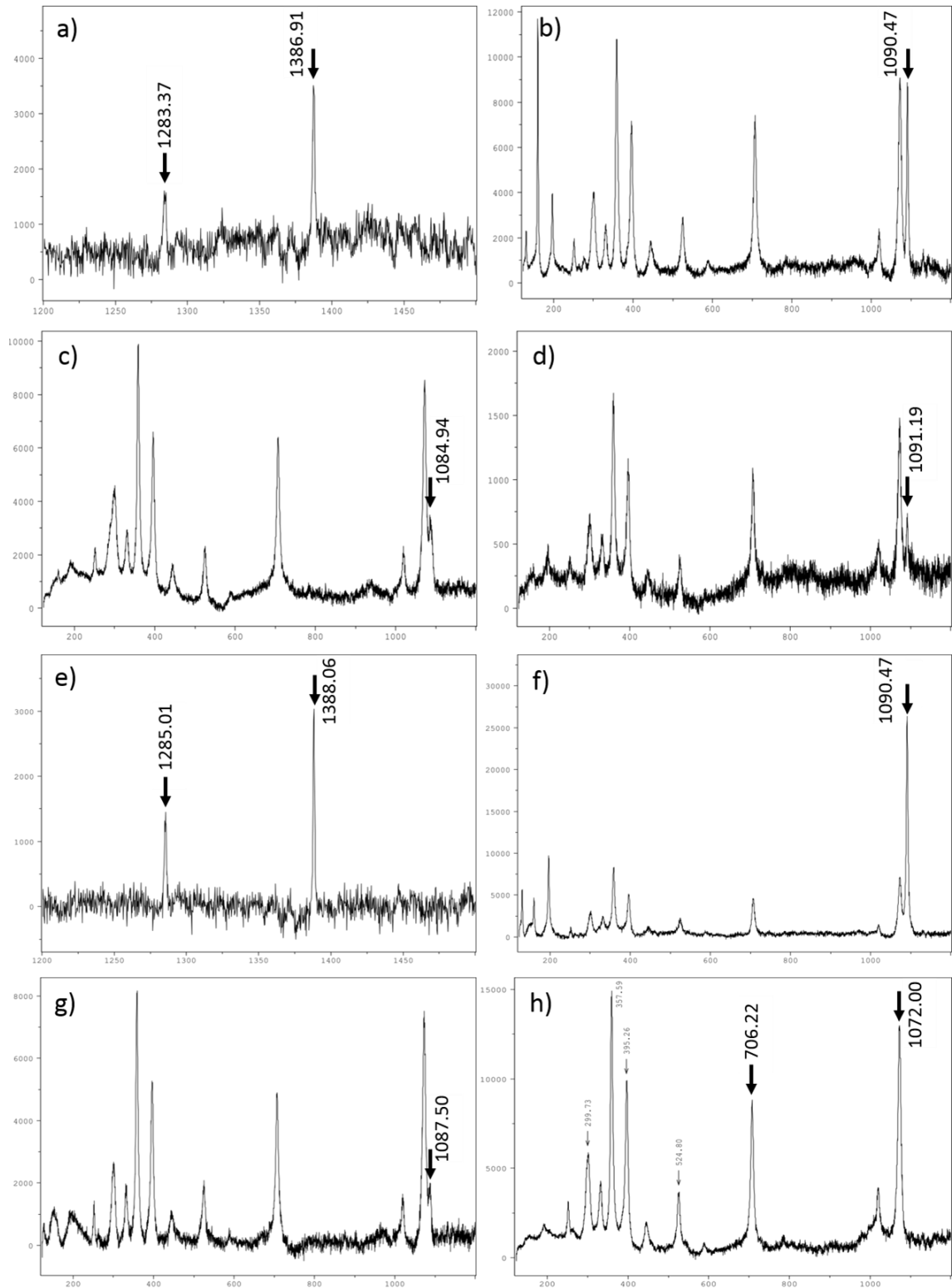


Abb. 30: Auszüge aus den RAMAN-Spektren der FIs aus spodumenführenden Proben aus Lachtal. Die x-Achse definiert den Ramanshift in $[\text{cm}^{-1}]$, die y-Achse die relative Intensität. a) CO₂ in LA0206, FI 11_2.1; b) Karbonat in LA0206, FI 11_2.1; c) Karbonat in LA0206, FI 11_2.1; d) Karbonat in LA0206, FI 10_1; e) CO₂ in LA0205, FI 7_2; f) Karbonat in LA0205, FI 7_2; g) Karbonat in LA0205, FI 7_2; h) Spodumen-Host in LA0206 (hervorgehoben sind die beiden wichtigsten Peaks)

FIs in Turmalin

In zwei Turmalinproben wurden acht Flüssigkeitseinschlüsse mittels RAMAN-Spektroskop gemessen. Die Einschlüsse ließen sich folgendermaßen charakterisieren: Liquid H₂O + Liquid CO₂ (\pm N₂) + Gasphase CO₂ (\pm N₂) (Tab. 5).

Probe	FI	Fluid			Solid		
LA0206	7_1	H ₂ O			Karb.		
	7_1.2			N ₂	Karb.		
	7_1.3			N ₂			
	7_2		CO ₂	N ₂			
LA0207	02_1	H ₂ O	CO ₂	N ₂			
	02_2		CO ₂	N ₂			
	06_1					Qtz	
	06_2		CO ₂	N ₂			

Tab. 5: Stoffinhalte der FIs aus Turmalin

Der Stoffbestand der FIs in Turmalin aus dem Pegmatitgebiet Lachtal ist somit ähnlich dem Turmalin aus den Pegmatiten Bretsteins. Die Festphasen Quarz und Karbonat kommen seltener vor als im Wirtsm Mineral Spodumen, jedoch sind sie etwas größer als in den FIs in Turmalin von Bretstein. Der Füllgrad liegt durchschnittlich wieder bei etwa 70 % (Abb. 31, Abb. 32).

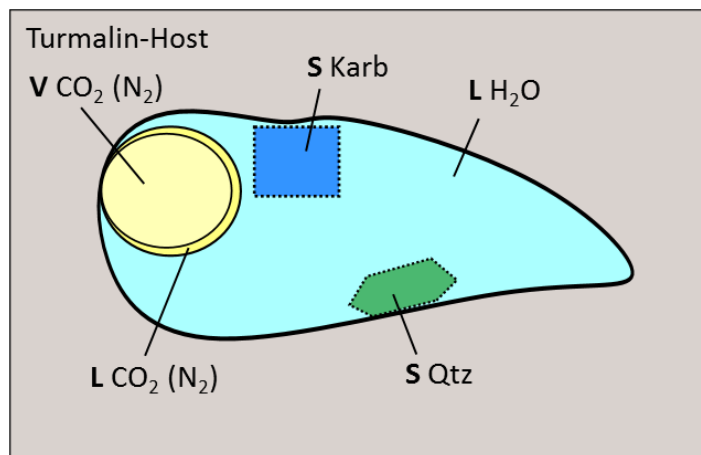


Abb. 31: Schematische Darstellung der FIs im Wirtsm Mineral Turmalin aus dem Arbeitsgebiet Lachtal. Seltener anzutreffende Solids sind strichliert dargestellt.

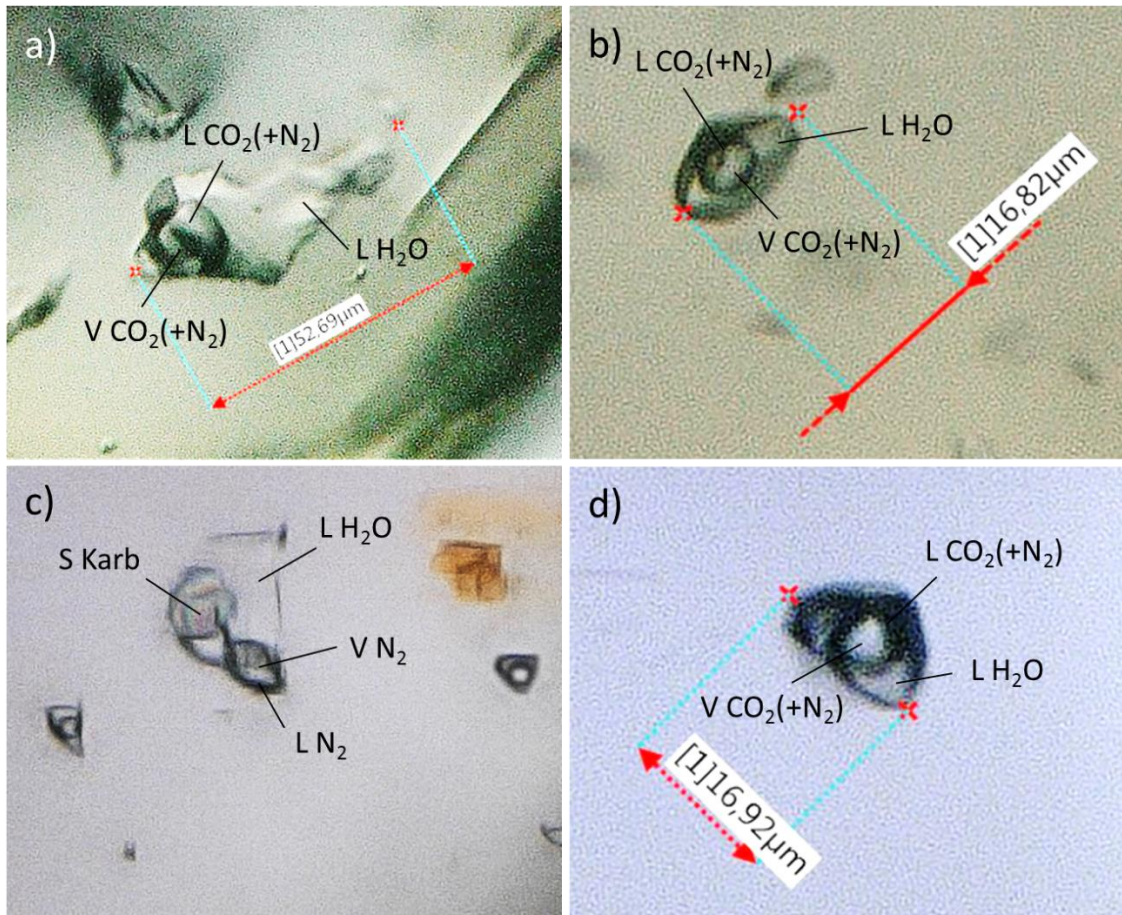


Abb. 32: FIs im Wirtsm Mineral Turmalin aus dem Arbeitsgebiet Lachtal; a) Probe LA0207, FI 2_1; b) LA0207, FI 2_2; c) LA0206, FI 7_1.2 (Die Länge des Bildes entspricht 100μm); d) LA0206, FI 7_2

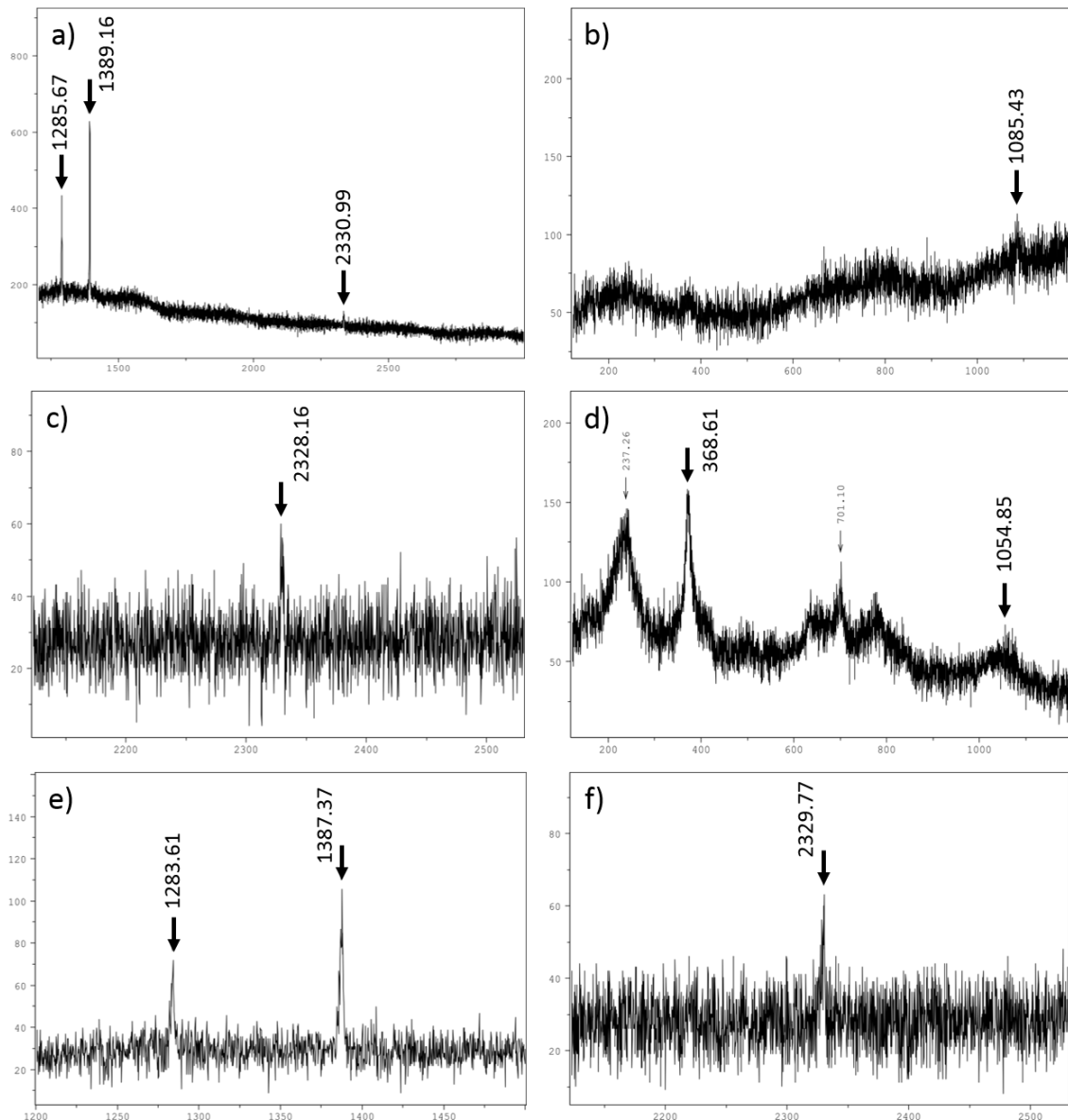


Abb. 33: Auszüge aus den RAMAN-Spektren der FIs aus turmalinführenden Proben aus Lachtal. Die x-Achse definiert den Ramanshift in $[\text{cm}^{-1}]$, die y-Achse die relative Intensität. a) CO_2 (1286 und 1389 cm^{-1}) und N_2 aus Probe LA0207, FI 2_1; b) Karbonat aus LA0206, 7_1.2; c) N_2 aus LA0206, 7_1.2; d) Turmalin-Host (die wichtigsten Peaks wurden hervorgehoben); e) CO_2 aus LA0206, FI 7_2; f) N_2 aus LA0206, FI 7_2

FIs in Granat

17 Flüssigkeitseinschlüsse wurden im Gebiet Lachtal aus Granat (Spessartin-Almandin-führend) mittels RAMAN-Spektrometrie zweier Proben untersucht. Es wurden zwei unterschiedliche Systeme festgestellt: $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ Einschlüsse und $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2 \pm \text{CH}_4$ Einschlüsse. Als Solid-Einschluss wurde hauptsächlich Karbonat, seltener Muskowit, zwei Mal Rutil und einmal eine unbekannte Festphase ausgemacht (Tab. 6).

Probe	FI	Fluid			Solid						
LA0502	1_1	H ₂ O				Karb.					
	5_1			N ₂		Karb.				Ms	
	5_2			N ₂	CH ₄	Karb.				Ms	
	5_2.2		CO ₂								
	10_2		CO ₂			Karb.		Cri			
	13_1					Karb.				Ms	
	14_1					Karb.					Rutil
LA0503	1_1	H ₂ O		N ₂	CH ₄	Karb.				Ms	
	1_1.2				CH ₄	Karb.					Rutil
	2_1					Karb.					
	3_1			N ₂	CH ₄	Karb.					
	6_1		CO ₂								
	9_1		CO ₂								
	10_1		CO ₂								
	10_2			N ₂							
	10_3		CO ₂								
	10_4		CO ₂				Karb.	Unbk.			

Tab. 6: Inhalte der FIs der granatführenden Proben aus Lachtal

Neben dem flüssigen H₂O tritt CO₂ als Liquid ± Vapor oder N₂ ± CH₄ auf. Wie bereits erwähnt, ist Karbonat die häufigste Phase. Muskowit ist ausschließlich in den H₂O-N₂ ± CH₄ Eischlüssen zu finden. Rutil und Cristobalit treten generell selten auf. Die vorgefundenen Muskowit- und Karbonatkristalle erreichen eine Größe von ≤12 µm. Der Füllgrad schwankt zwischen 40 und 60 %. (Abb. 34, Abb. 35).

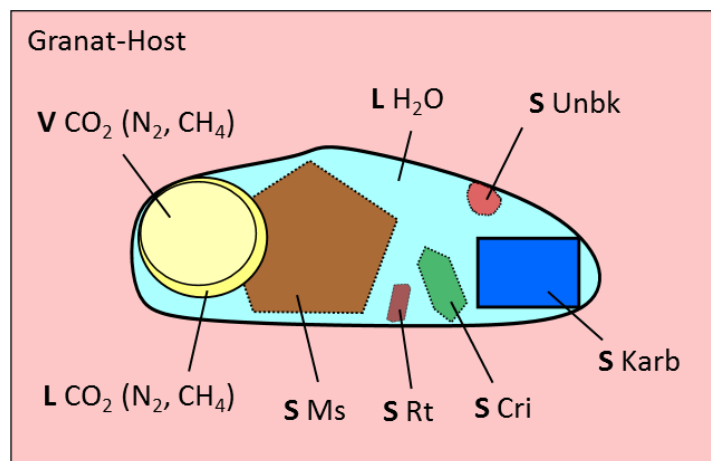


Abb. 34: Schematische Darstellung der FIs im Wirtsmaterial Granat aus dem Arbeitsgebiet Lachtal. Seltener anzutreffende Solids sind strichliert dargestellt.

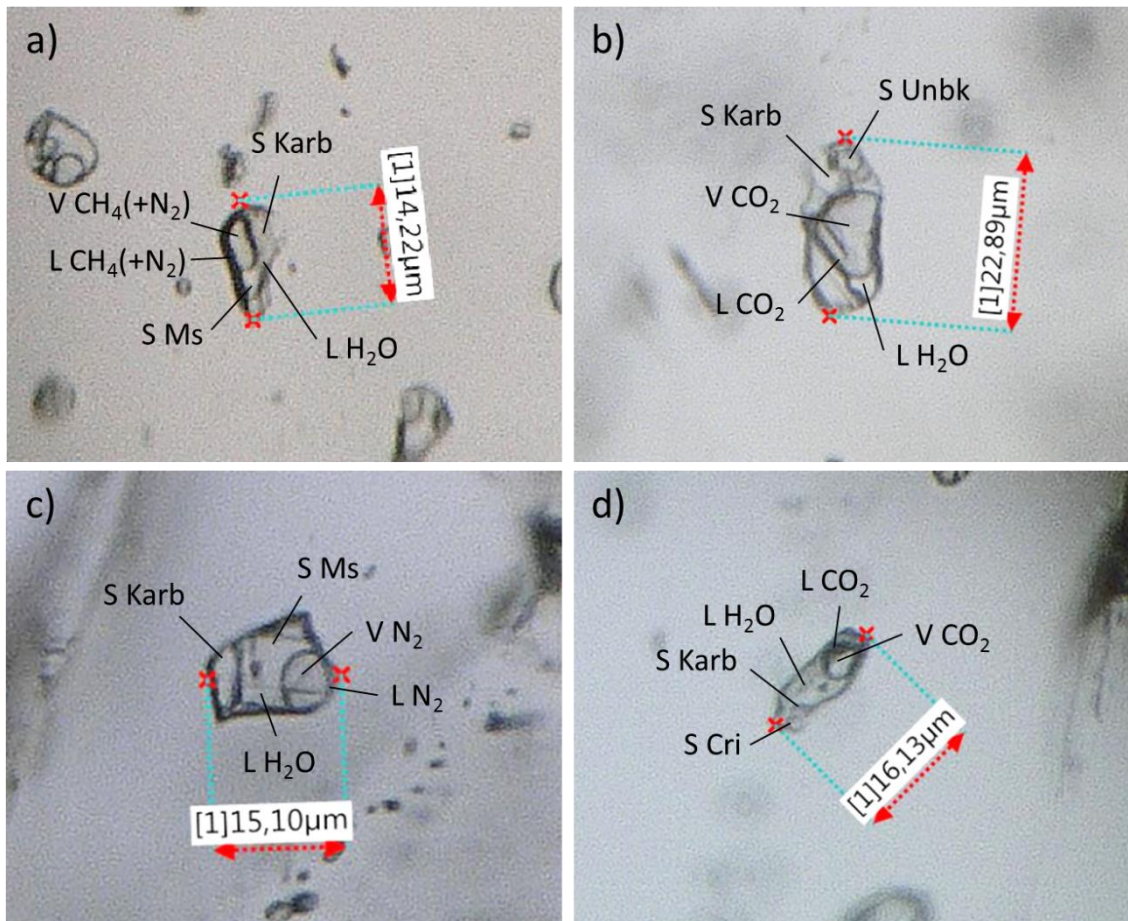


Abb. 35: Einschlüsse im Wirtsm Mineral Granat aus dem Arbeitsgebiet Lachtal. a) FI 1_1 aus Probe LA0503; b) FI 10_4 aus Probe LA0503; c) FI 5_1 aus LA0502; d) FI 10_2 aus LA0502

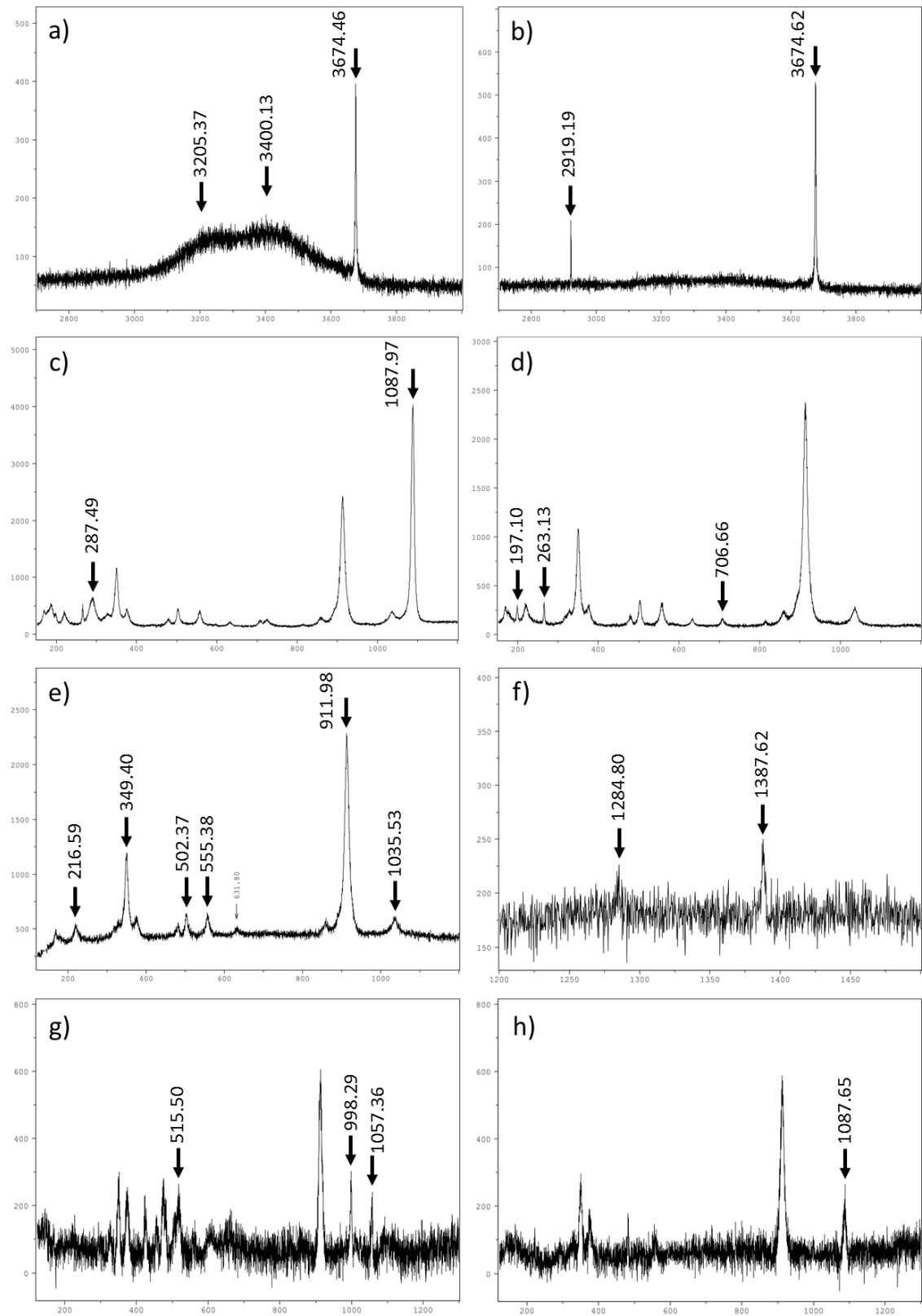


Abb. 36: Auszüge aus den RAMAN-Spektren der FIs aus granatführenden Proben aus Lachtal. Die x-Achse definiert den Ramanshift in $[\text{cm}^{-1}]$, die y-Achse die relative Intensität. a) H₂O-Fluid (3205.37, 3400.13 cm^{-1}) und Muskowit-Festphase (3674.46 cm^{-1}) in FI 1_1 aus Probe LA0503; b) CH₄ in FI 1_1 (2919 cm^{-1}) und nochmals Muskowit (3674.62 cm^{-1}) aus LA0503; c) Karbonat in FI 1_1 aus LA0503; d) weitere Muskowit-Peaks in FI 1_1 aus LA0503; e) Granat-Host aus LA0503; f) CO₂ in FI 10_4 aus LA0503; g) unbekannte Karbonat-Festphase in FI 10_4 aus LA0503; h) Karbonat (Kalzit) in FI 10_4 aus LA0503

5.2 Mikrothermometrische Untersuchungsergebnisse

Wie in *Kapitel 5* angeführt, lieferten Messungen an insgesamt 96 FIs Daten mittels Heiz-/Kühl-tisch. Es wurden vor allem jene FIs zur Messung herangezogen, die bereits mittels RAMAN-Spektroskopie untersucht wurden.

5.2.1 Gebiet Bretstein

FIs in Spodumen und Turmalin

Insgesamt wurden 40 FIs in Spodumen und Turmalin aus vier Proben erfolgreich analysiert. T_{MCO_2} wurde in zehn FIs gemessen, wobei sich die Temperaturen meist zwischen -57.0 und -56.6 °C, also der Schmelztemperatur von reinem CO_2 Eis, bewegen. T_{EH_2O} , sprich die Temperatur, bei der Wassereis sein Erstschnmelzen erfährt, wurde neunmal in Turmalin und 23-mal in Spodumen gemessen. Die Temperaturen für Spodumen liegen zwischen -51.0 und -46.0 °C und für Turmalin zwischen -61.0 und -42.0 °C. T_{MHH} , die Temperatur der Letztschnmelze von Hydrohalit, wurde in 26 verschiedenen FIs in Spodumen gemessen und verteilt sich zwischen -40.0 und -22.0 °C, wobei T_{MHH} eindeutig am öftesten bei -36.0 °C liegt. Für Turmalin wurde diese in zehn FIs gemessen. Sie liegt immer zwischen -33.0 und -25.0 °C und tritt bei -33.0 °C am häufigsten auf. T_{MICE} , jene Temperatur, bei welcher die Letztschnmelze von Wassereis stattfindet, wurde in 20 FIs aus Spodumen gemessen und liegt zwischen -22.0 und -8.0 °C. Im Durchschnitt wurde eine Temperatur von -14.0 °C festgestellt. In Turmalin konnte T_{MICE} nur in fünf FIs ermittelt werden, wobei der Temperaturbereich zwischen -14.0 und -10.0 °C liegt. Die Letztschnmelze von Clathrat (T_{MCLA}) wurde in 13 FIs in Spodumen ermittelt, diese liegt immer zwischen -4.0 und $+8.0$ °C und es kann eine Häufigkeit bei -1.0 °C festgestellt werden. In Turmalin wurde diese Temperatur in zehn verschiedenen FIs bestimmt und liegt zwischen -9.0 und $+7.0$ °C. Eine Tendenz kann somit nicht abgelesen werden. T_hCO_2 , also die Temperatur bei, der CO_2 – in diesem Fall ins Liquid – homogenisiert, konnte insgesamt in nur drei Flüssigkeitseinschlüssen ermittelt werden und ist somit nicht aussagekräftig (*Abb. 37*).

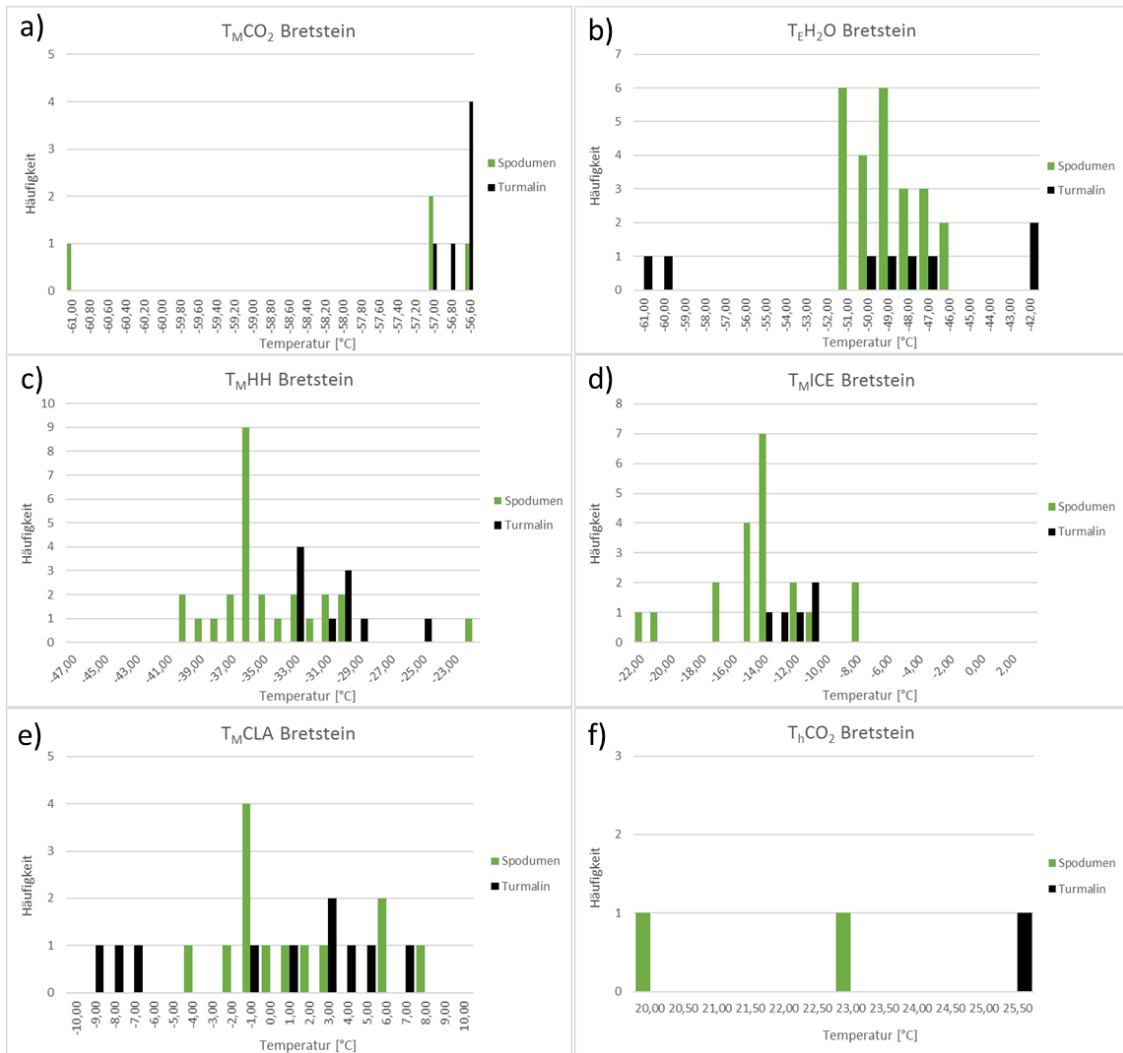


Abb. 37: Häufigkeitsverteilung der gemessenen mikrothermometrischen Temperaturen aus FIs in Spodumen und Turmalin im Arbeitsgebiet Bretstein. a) T_{MCO_2} ; b) T_{EH_2O} ; c) T_{MHH} ; d) T_{MICE} ; e) T_{MCLA} ; f) T_{hCO_2}

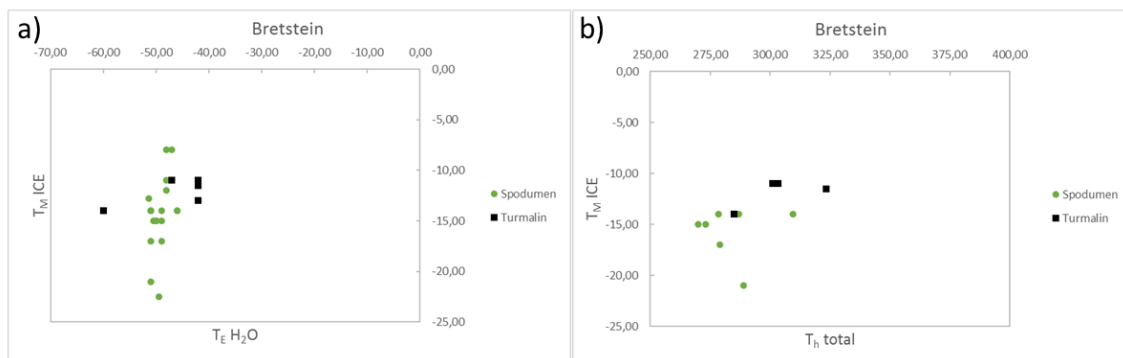


Abb. 38: Punktdiagramme zur Datendiskriminierung von a) T_{MICE} vs. T_{EH_2O} ; b) T_{MICE} vs. $T_{h total}$ der FIs aus Spodumen und Turmalin aus Bretstein.

Die Homogenisierungstemperatur ($T_{h\text{total}}$) aus 11 Fls liegt für Spodumen zwischen +270.0 und +310.0 °C und für Turmalin zwischen +285.0 und +323.5 °C (Abb. 38b). Diese Temperaturen können als Minimumtemperaturen der Fls betrachtet werden (T_{trap}).

Mit Hilfe der gemessenen Temperaturen $T_{M\text{ICE}}$ und $T_{M\text{HH}}$ konnte mittels dem ternären Phasendiagramm von Crawford et al. (1979) für $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ -Fluids, die Salinität und die Zusammensetzung des Salzes in diesen Fluids ermittelt werden (Abb. 39b). Das Diagramm wurde verwendet, da die Schmelztemperaturen von Hydrohalit ($T_{M\text{HH}}$) in allen Fls in diesen Proben unter -21.2 °C und die gemessenen $T_{E\text{H}_2\text{O}}$ unter -40.0 °C liegen. (Abb. 39a).

Die damit festgestellte Salinität von H_2O in den Fls aus Spodumen liegt bei 12.0-22.0 mass%, wobei der Großteil der Fls eine Salinität von etwa 18.0-19.0 mass% aufweist. Dies ist auf der rechten Seite des Diagramms in Abb. 39b ablesbar. Die Zusammensetzung des Salzes reicht von 72.0 % CaCl_2 und 28.0 % NaCl bis 87.0 % CaCl_2 und 13.0 % NaCl . In Turmalin besitzt H_2O eine Salinität von 15.0-17.0 mass%. Die Zusammensetzung des Salzes liegt zwischen 69.0 % CaCl_2 und 31.0 % NaCl und 78.0 % CaCl_2 und 22.0 % NaCl . Diese Zusammensetzung wird im unteren Bereich des ternären Phasendiagramms abgelesen (Abb. 39b).

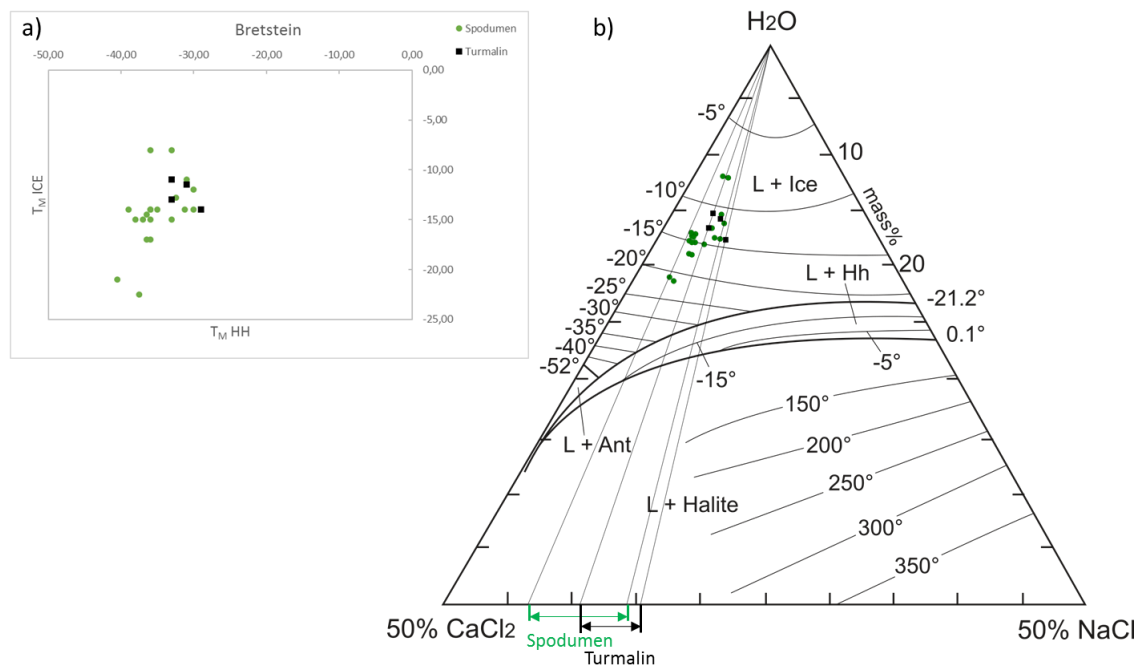


Abb. 39: a) Punktdiagramm $T_{M\text{ICE}}$ vs. $T_{M\text{HH}}$ für Fls aus Bretstein; b) Ternäres Phasendiagramm (verändert nach Crawford et al., 1979) für die H_2O -Phasen der Fls aus Bretstein

Fls in Granat

Aufgrund der bereits erwähnten schlechten Auffindbarkeit des granatführenden Pegmatits sowie der ebenso untergeordneten Rolle des Granats im Pegmatit konnten mittels Heiz-/Kühltisch nur zwei Fls gemessen werden. Hinzu kommt die Tatsache, dass der Granat praktisch keine intakten Fls besitzt. $T_{M\text{CO}_2}$ und $T_{h\text{CO}_2}$ konnte in keiner FI gemessen werden. $T_{E\text{H}_2\text{O}}$ wurde in einer FI bei -48.0 °C festgestellt, $T_{M\text{HH}}$ ebenfalls in einer FI bei -34.0 °C, $T_{M\text{ICE}}$ wurde in zwei Flüssigkeitseinschlüssen bei -9.0 °C ausgemacht, $T_{M\text{CLA}}$ wurde einmal mit +5.0 °C

und einmal mit +10.0 °C gemessen (*Abb. 43*). Die Homogenisierungstemperatur ($T_{h\text{total}}$) des gesamten Fluids wurde mit +263.0 °C bzw. +310.0 °C in zwei Fls gemessen. Die wenigen Ergebnisse wurden in denselben Diagrammen dargestellt wie die Ergebnisse der Granate aus dem Arbeitsgebiet Lachtal (*Abb. 44*).

5.2.2 Gebiet Lachtal

Fls in Spodumen und Turmalin

34 Fls wurden erfolgreich mittels Heiz-/Kühltisch gemessen. $T_{M\text{CO}_2}$ konnte in 26 Fls gemessen werden. Am häufigsten wurde diese Temperatur bei -56.6 °C festgestellt, dies entspricht der Schmelztemperatur von reinem CO_2 . In 20 Fls konnte $T_{E\text{H}_2\text{O}}$ beobachtet werden. Tendenziell liegen diese Temperaturen in den spodumenführenden Proben in Lachtal vermehrt zwischen -50.0 und -47.0 °C. Die Fls in den turmalinführenden Proben weisen Temperaturen von -55.0 bis -50.0 °C auf; aufgrund der gleichmäßigen Verteilung lässt sich aber keine Tendenz ablesen. $T_{M\text{HH}}$ wurde in 20 Fls gemessen und tritt in den spodumenführenden Proben zwischen -42.0 und -28.0 °C auf. In den meisten Fällen ist diese Temperatur bei -40.0 °C anzutreffen. Bei den turmalinführenden Proben wurde diese Temperatur zwischen -47.0 und -30.0 °C festgestellt. $T_{M\text{ICE}}$ konnte in 18 Fls bestimmt werden. In den spodumenführenden Proben wurde diese Temperatur zwischen -20.0 und -9.0 °C gemessen und trat zwischen -11.0 und -9.0 °C am häufigsten auf. In den turmalinführenden Proben wurde $T_{M\text{ICE}}$ zwischen -22.0 und -2.0 °C gemessen. $T_{M\text{CLA}}$ konnte insgesamt nur in sechs Fls gemessen werden, in Spodumen zwischen -7.0 und +0.5 °C und in Turmalin nur einmal bei -1.0 °C. Im Gegensatz zu den Fls in den Proben aus Bretstein, lässt sich $T_{h\text{CO}_2}$, die Homogenisierungstemperatur von CO_2 , 20-mal ausmachen. In Spodumen liegt $T_{h\text{CO}_2}$ am häufigsten bei +29.0 bzw. +29.5 °C und in Turmalin zwischen +28.5 und +30.0 °C (*Abb. 40*). Diese festgestellte Homogenisierung erfolgt immer in die flüssige Phase.

Die Homogenisierungstemperatur ($T_{h\text{total}}$) und gleichzeitige minimale Bildungstemperatur (T_{trap}) der Fls wurde in den Lachtal-Proben insgesamt an 11 Fls gemessen. In Spodumen ist sie in einem breiten Spektrum zwischen +282.0 und +355.0 °C zu finden. In Turmalin tritt die Homogenisierung bei +360.0 °C, +365.0 °C und +366.0 °C auf (*Abb. 41b*).

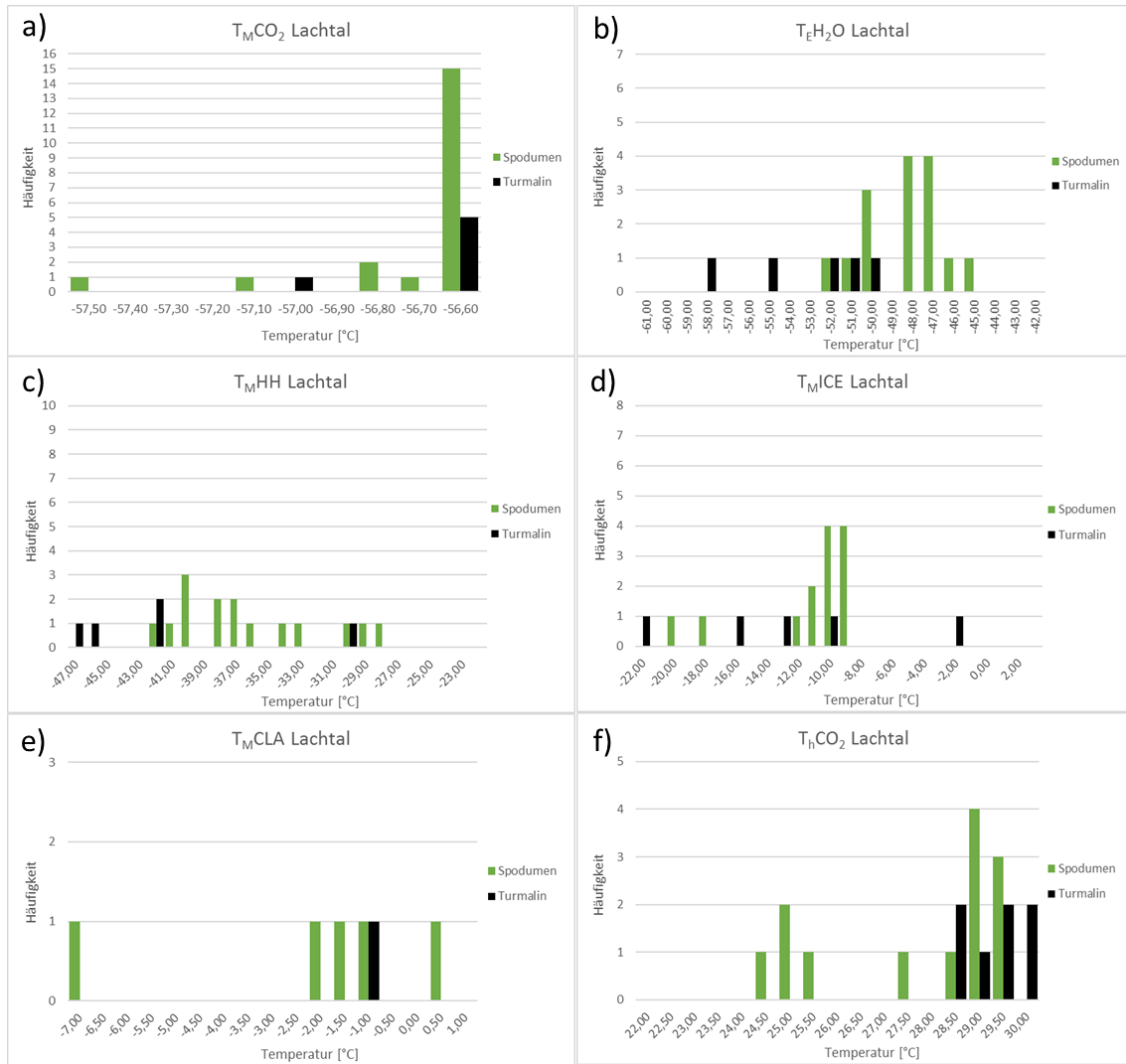


Abb. 40: Häufigkeitsverteilung der gemessenen Temperaturen in Spodumen und Turmalin im Arbeitsgebiet Lachtal. a) T_{MCO_2} ; b) T_{EH_2O} ; c) T_{MHH} ; d) T_{MICE} ; e) T_{MCLA} ; f) T_{hCO_2}

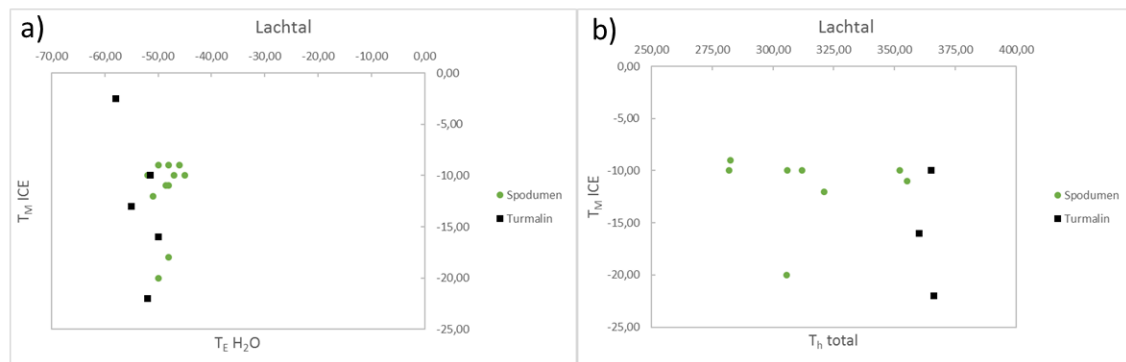


Abb. 41: Punktdiagramme einiger gemessener Temperaturen von FIs in Spodumen und Turmalin aus Bretstein. a) T_{MICE} vs. T_{EH_2O} ; b) T_{MICE} vs. $T_{h total}$

Die Salinität und Zusammensetzung des Salzes der fluiden H_2O - $CaCl_2$ - $NaCl$ -Phase wurde mittels den gemessenen T_{MICE} und T_{MHH} und dem ternären Phasendiagramm von Crawford et al. (1979) ermittelt (Abb. 42a).

Die Salinität des salzhaltigen Wassers in den Fls in Spodumen liegt zwischen 13.0 und 23.0 mass%, wobei der Großteil eine Salinität von etwa 13.0-17.0 mass% aufweist. Im Turmalin beträgt die Salinität 4.0-23.5 mass% und durchschnittlich 15.5 mass%. Diese Werte sind wieder rechts im ternären Phasendiagramm in Abb. 42b ablesbar. Die Zusammensetzung reicht in Spodumen von 68.0 % $CaCl_2$ und 32.0 % $NaCl$ bis 88.0 % $CaCl_2$ und 12.0 % $NaCl$. In Turmalin besitzt das H_2O - $CaCl_2$ - $NaCl$ -Fluid eine Zusammensetzung von 71.0 % $CaCl_2$ und 29.0 % $NaCl$ bis 89.5 % $CaCl_2$ und 10.5 % $NaCl$ (Abb. 42b).

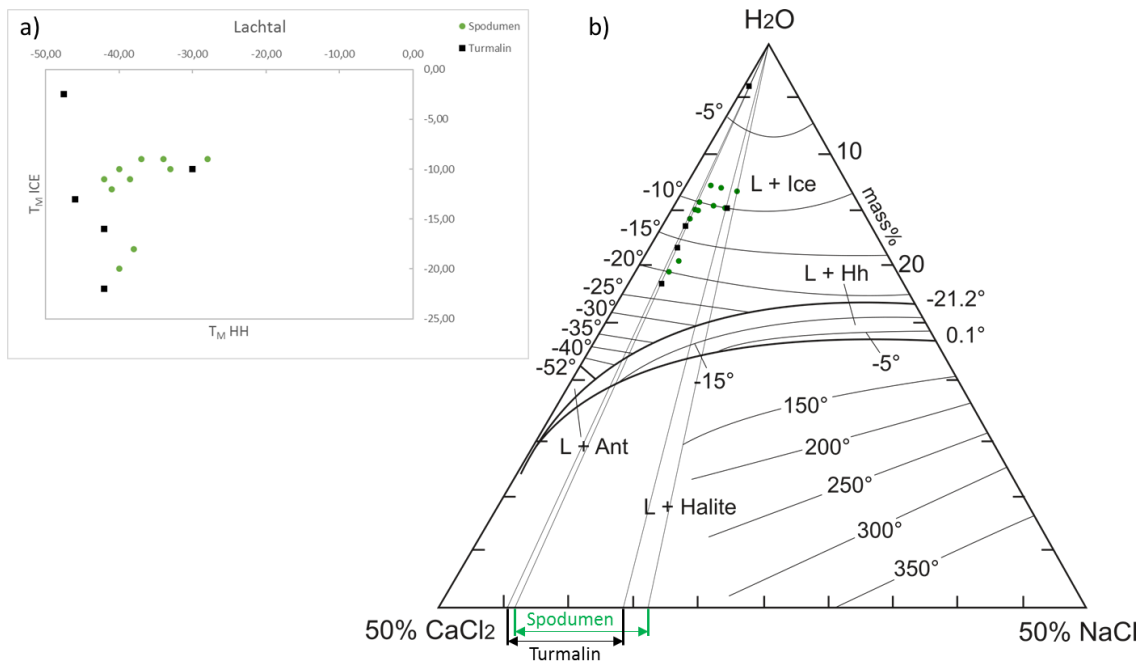


Abb. 42: a) Punktdiagramm T_{MICE} vs. T_{MHH} für Fls aus Lachtal; b) Ternäres Phasendiagramm (verändert nach Crawford et al., 1979) für die H_2O -Phasen der Fls aus dem Lachtal

Fls in Granat

Im Arbeitsgebiet Lachtal wurden 20 Fls mittels Heiz-/Kühltisch erfolgreich gemessen. T_{MCO_2} konnte in zwölf Fls gemessen werden, am häufigsten im Bereich zwischen -56.6 und -57.0 °C. T_{EH_2O} wurde fünf Mal gemessen, davon zweimal bei -47.0 °C. T_{MHH} wurde in diesem Arbeitsgebiet in sieben verschiedenen Fls ermittelt, davon dreimal bei -30.0 °C. Die Schmelztemperatur von Wassereis (T_{MICE}) konnte 13-mal ermittelt werden, am häufigsten bei etwa 0.0 °C, was in diesen Fls darauf hindeutet, dass das H_2O -Fluid wenig bis keine Salinität besitzt. T_{MCLA} wurde sechsmal gemessen, dreimal bei 0.0 °C und dreimal bei +10.0 °C. T_hCO_2 konnte elfmal bestimmt werden und weist eine relativ gleichmäßige Verteilung in den Fls zwischen +22.5 und +29.0 °C auf (Abb. 43). Auch hier wird CO_2 bei T_hCO_2 einphasig flüssig.

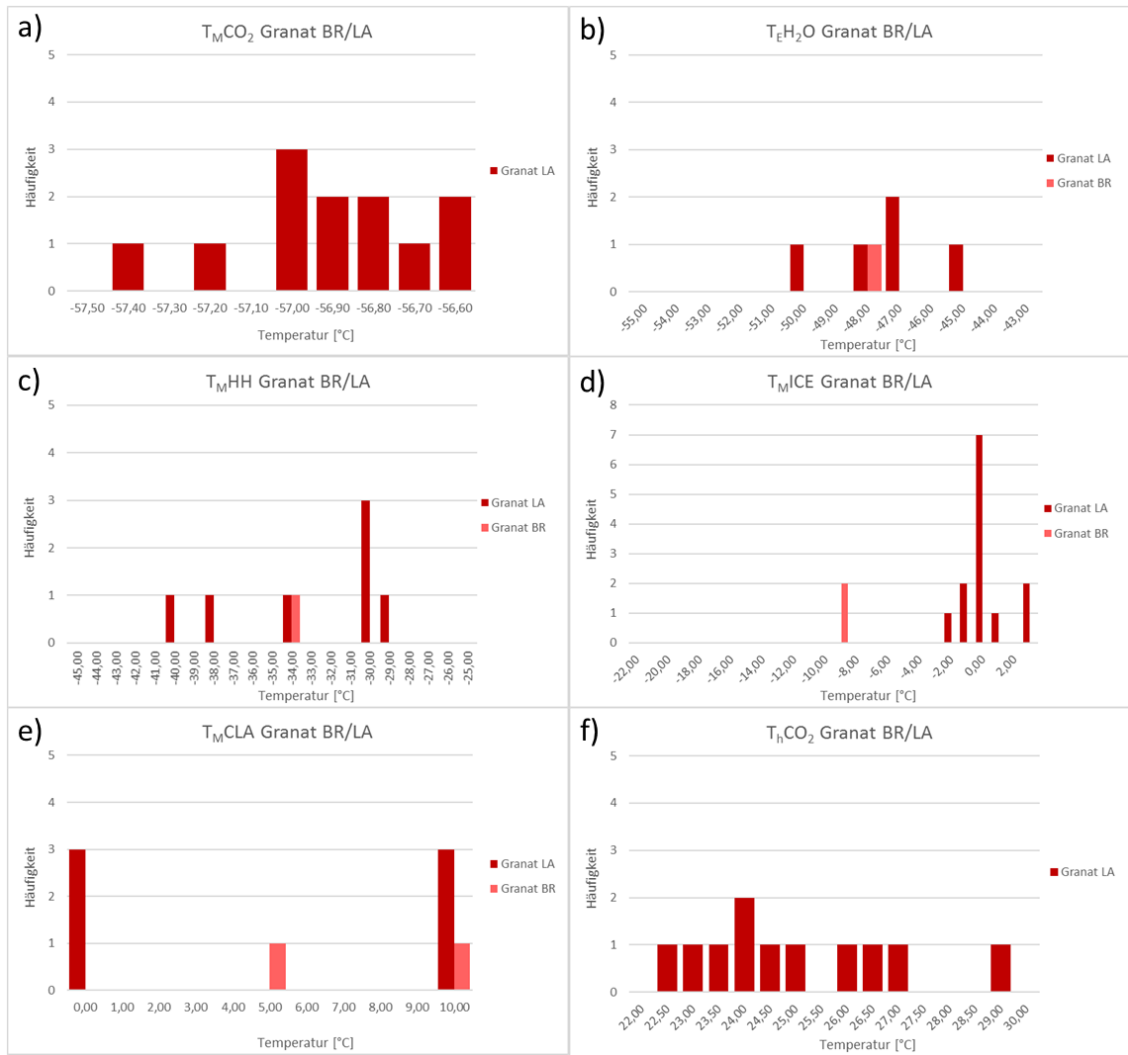


Abb. 43: Häufigkeitsverteilung der gemessenen Temperaturen in Granat im Arbeitsgebiet Lachtal und Bretstein. a) T_{MCO_2} ; b) T_{EH_2O} ; c) T_{MHH} ; d) T_{MICE} ; e) T_{MCLA} ; f) T_{hCO_2}

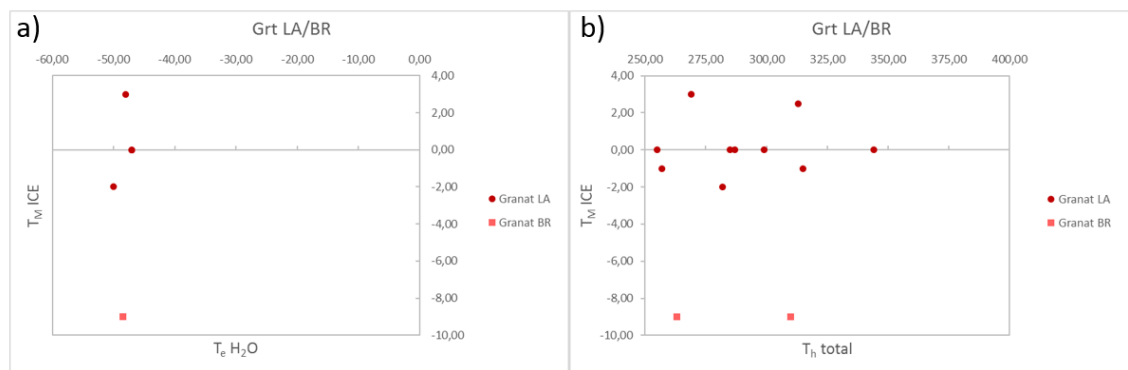


Abb. 44: Punktdiagramme einiger gemessenen Temperaturen von FIs in Granat aus Lachtal und Bretstein. a) T_{MICE} vs. T_{eH_2O} ; b) T_{MICE} vs. $T_{h total}$

Die Homogenisierungstemperatur des gesamten Fluids $T_{h,total}$ ($=T_{trap}$) konnte in zehn FIs in Granat im Arbeitsgebiet Lachtal ermittelt werden. Die Temperaturen liegen zwischen +255.0 und +344.0 °C und somit in einem breiten Spektrum (Abb. 44b).

Da die Schmelztemperatur von Wassereis (T_{MICE}) in den FIs in Granat meist um die 0.0 °C liegt (Abb. 43), kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der H₂O-Fluids in den FIs keine Salinität aufweist. Außerdem konnte die Schmelztemperatur von Hydrohalit (T_{MHH}) nur in zwei von fünf FIs, in denen T_{MICE} unter 0.0 °C festgestellt wurde, gemessen werden und dadurch nur in zwei FIs die Salinität bestimmt werden. Diese liegt für die FI 10_1 der Probe LA0503 bei etwa 3.0 mass% mit der Zusammensetzung von 86.0 % CaCl₂ und 14.0 % NaCl. Das H₂O der FI 4_2 aus Probe BR0402 besitzt eine Salinität von 13.0 mass% bei einer Zusammensetzung von 82.0 % CaCl₂ und 18.0 % NaCl (Abb. 45b).

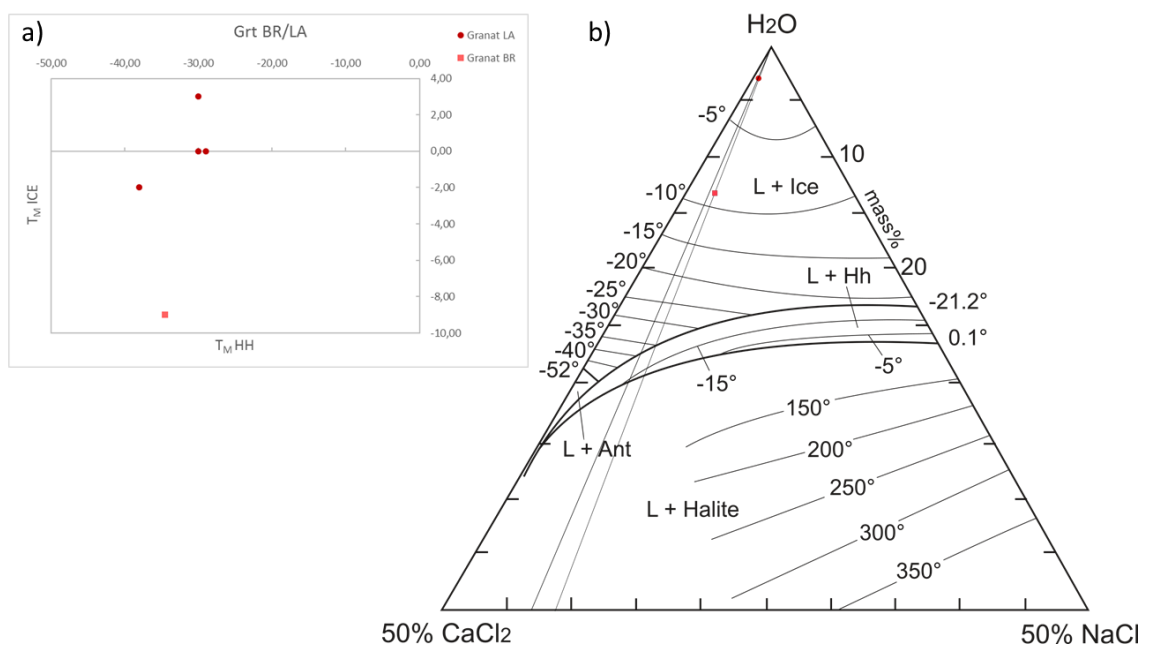


Abb. 45: a) Punktdiagramm T_{MICE} vs. T_{MHH} für FIs in Granat aus Lachtal und Bretstein; b) Ternäres Phasendiagramm (verändert nach Crawford et al., 1979) für Lachtal und Bretstein

Eine Zusammenfassung der ermittelten Fluidsysteme aus allen drei Wirtsmineralen ist in Tabelle 7 dargestellt.

Aufgrund der Schmelztemperatur von CO₂ (T_MCO₂) im Bereich von reinem CO₂, also bei 56.6 °C, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei gemessenem N₂ um sogenannten Raumstickstoff handelt. Außerdem weist Stickstoff nahezu ausschließlich geringe Intensitäten bei den RAMAN-Spektroskopie-Untersuchungen auf. Darum wurde er in *Tab. 7* vernachlässigt.

Wirtsmineral	Fluidsysteme	Salinität H ₂ O (Durchschnitt)	Zusammensetzung Salz (Durchschnitt)
Spodumen	H ₂ O-CO ₂ ±CH ₄ in BR H ₂ O-CO ₂ in LA	18.0 mass% in BR 15.2 mass% in LA	82.0 % CaCl ₂ , 18.0 % NaCl in BR 82.8 % CaCl ₂ , 17.2 % NaCl in LA
Turmalin	H ₂ O-CO ₂ in BR und LA	16.6 mass% in BR 15.2 mass% in LA	75.0 % CaCl ₂ , 25.0 % NaCl in BR 85.1 % CaCl ₂ , 14.9 % NaCl in LA
Granat	H ₂ O-CO ₂ -CH ₄ in BR H ₂ O-CO ₂ oder H ₂ O-CH ₄ in LA	überwiegend keine Salinität	-

Tab. 7: Zusammenfassung der ermittelten Fluidsysteme und deren Salinität im H₂O

5.3 Bildungsbedingungen der Wirtsminerale

Aufgrund der Solid-Einschlüsse in den Fls in Spodumen und Granat, dürfte vermutlich eine, wie in *Anderson (2019)* bzw. in *Frezzotti & Touret (2014)* beschriebene, in-situ Reaktion des Wirtsminerals mit dem Fluid stattgefunden haben. Im Kapitel 6 *Diskussion* wird auf dieses Thema noch näher eingegangen. Da Spodumen generell auch eine hohe Spaltbarkeit aufweist, ist außerdem nicht davon auszugehen, dass diese Fls jemals eine Dichte hatten, die jener der Bildung entspricht. Darum wurden ausschließlich Fls in Turmalin für die Druck-, Temperatur- und Dichteberechnung verwendet. Jedoch wirken die Fls in Turmalin, aufgrund ihrer Form und ihres Füllgrades re-equilibriert und geleakt. Ebenso wurde teilweise „necking-down“ (*Roedder, 1984*) beobachtet (*Abb. 46, Abb. 48*).

Die eingesetzten Computerprogramme hierfür waren *Bulk* von *Bakker (2003)* für die Zusammensetzung und Dichtebestimmung der jeweiligen Fls sowie *Isoc* (*Bakker, 2003*), für die Berechnung der Isochorenlinien. Daraus wurde anschließend mit Hilfe der durchschnittlich festgestellten Homogenisierungstemperatur (T_htotal), die gleichzusetzen ist mit der minimalen Bildungstemperatur (T_{trap}), der minimale Bildungsdruck (P_{trap}) ermittelt.

5.3.1 Gebiet Bretstein

Für die Ermittlung der Dichte der Fls in Turmalin musste in *Bulk* zuerst das System, also ein H₂O (+CaCl₂ +NaCl)-CO₂-System, definiert werden. N₂ wurde einerseits wegen der geringen Intensitäten (Raumstickstoff) und andererseits aufgrund der Homogenisierungstemperaturen von CO₂ vernachlässigt. Anschließend folgte die Eingabe der durchschnittlichen T_hCO₂, hier +25.5 °C und

der durchschnittlichen T_{MICE} von $-12.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ für FIs in Turmalin in Bretstein. Die durchschnittlichen Gehalte von 25.0 % NaCl und 75.0 % CaCl_2 sowie der Füllgrad von etwa 75 % komplettierten die Werte, die zur Ermittlung der Dichte nötig waren. Der Füllgrad der FIs wurde anhand der durchschnittlichen Größe der Gasphase abgeschätzt (Abb. 46). Als Ergebnis ergibt sich eine Dichte von 1.04 g/cm^3 für das einphasig homogene Fluid.

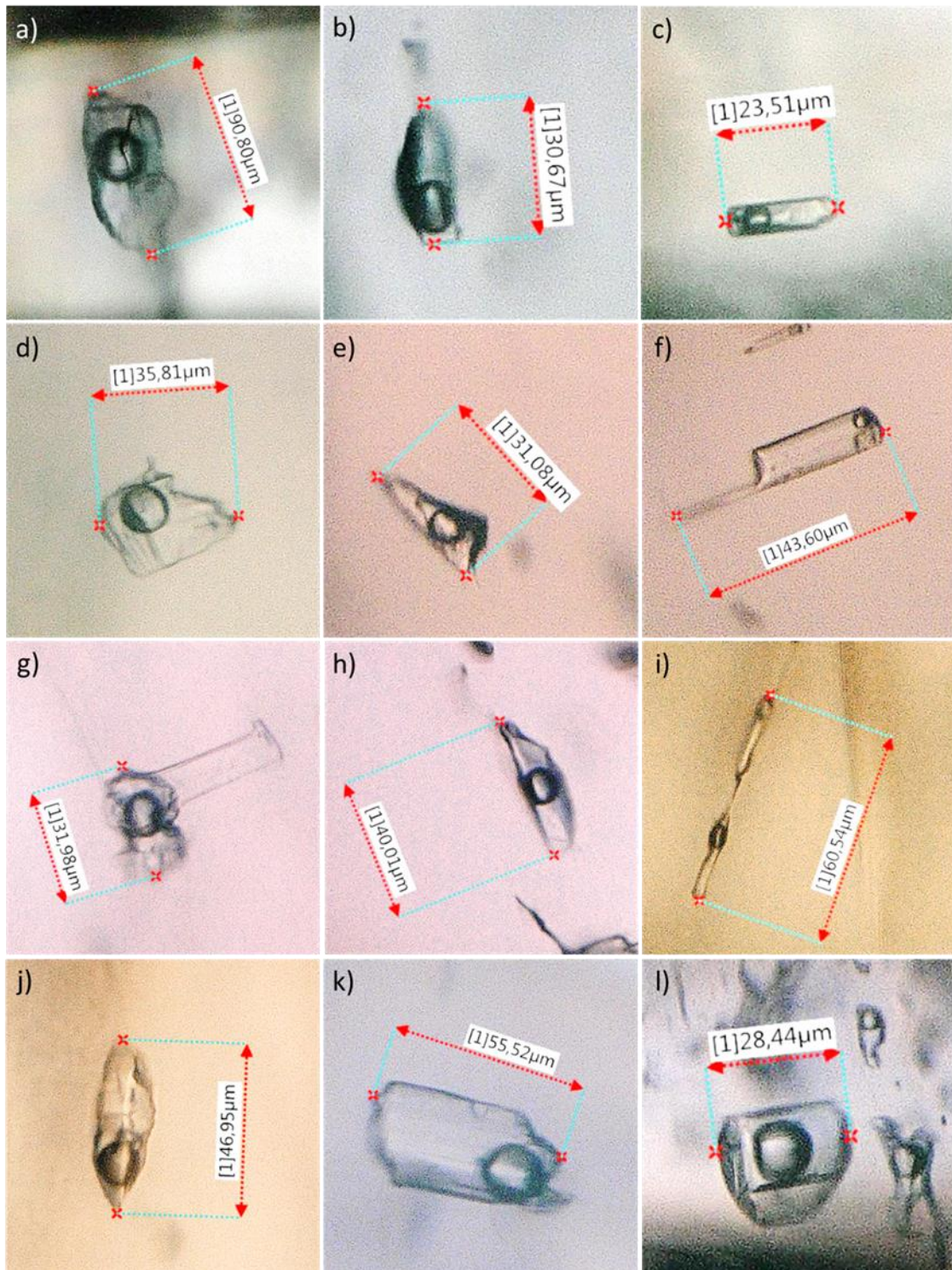


Abb. 46: Auszug der FIs aus Turmalin in BR0303: a) FI 4_1, b) FI 4_2, c) FI 5_1, d) FI 6_1, e) FI 10_1, f) necking-down in FI 11_1 mit Karbonat-Festphase, g) FI 12_1, h) FI 14_2, i) necking-down in FI 12_1, j) FI 17_2, k) FI 20_1 mit Quarz-Festphase, l) FI 21_1

Mit der Dichte, mit den ebenfalls ermittelten Substanzmengen und der Eingabe des Wirtsmineraltyps konnte anschließend in *Isoc* die Isochore des primären Fluids ermittelt werden. Als Startpunkt der Isochore wurde 100°C bei 1 bar gewählt bzw. ein Temperaturfeld bis 800°C gewählt.

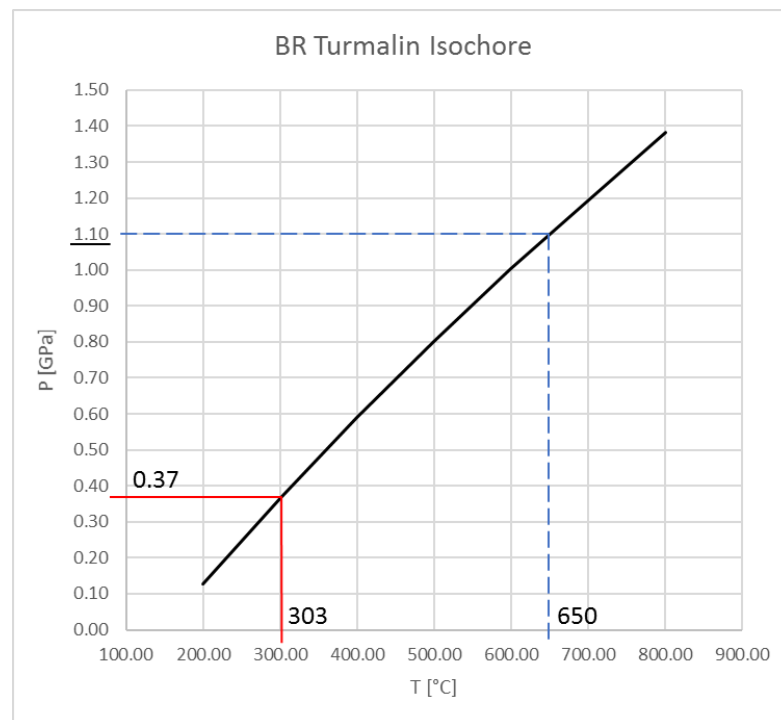


Abb. 47: Mittels *Isoc* errechnete Isochore mit möglichen minimalen Bildungsbedingungen des Wirtsminerals Turmalin bzw. des P_{trap} (0.37 GPa) und der T_{trap} (303 °C) des primären Fluids in Turmalin in Bretstein. Vermutete Bildungstemperatur von Pegmatit (650 °C).

Anhand der durchschnittlichen $T_{\text{h total}}$ ($=T_{\text{trap}}$) von +303.0 °C für FIs aus Turmalin in Bretstein und mit der zuvor ermittelten Isochore konnte ein minimaler Bildungsdruck (P_{trap}) von 0.37 GPa bestimmt werden (Abb. 47). Verbindet man die Isochore mit den vermuteten Bildungsbedingungen aus *Habler et. al (2007)* oder *Schuster et al. (2001)* so ergibt sich bei ca. 650 °C ein Druck von 1.1 GPa, welcher zur Pegmatitbildung bzw. für das tektonische Ereignis im Perm zu hoch erscheint (Abb. 47).

5.3.2 Gebiet Lachtal

Die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Bildungsbedingungen des Turmalins in Lachtal gleicht jener von Bretstein. Das vorhandene System ist ein H_2O (+ CaCl_2 + NaCl)- CO_2 -System (N_2 wurde erneut vernachlässigt), die durchschnittliche T_{hCO_2} beträgt +29.3 °C und CO_2 homogenisiert abermals ins Liquid und die durchschnittliche T_{MICE} liegt bei -12.7 °C. Das Salz des wässrigen Fluids besteht durchschnittlich zu 14.9 % aus NaCl und zu 85.1 % aus CaCl_2 . Als Füllgrad wurde 70 % angegeben, welcher anhand der durchschnittlichen Größe der Gasphase der FIs abgeschätzt wurde (Abb. 48). Somit liegt die mittels *Bulk* berechnete Dichte für FIs in Turmalin in Lachtal bei 1.0 g/cm³.

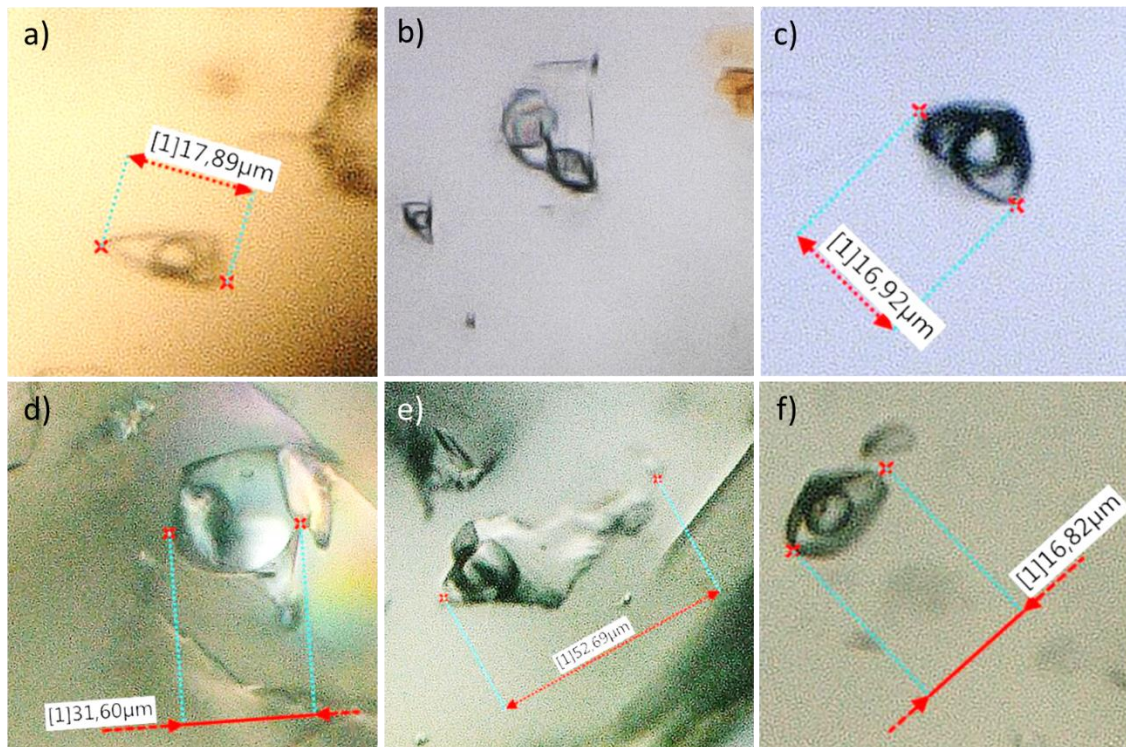


Abb. 48: Auszug der FIs aus Turmalin in Lachtal: a) LA0206, FI 7_1, b) LA0206, FI 7_1.2 mit Karbonat-Festphase, c) LA0206, FI 7_2, d) LA0207, FI 1_1, e) LA0207, FI 2_1, f) LA0207, FI 2_2

Wie auch schon für die Turmaline in Bretstein kann mittels Eingabe der Substanzmengen, der Dichte, des Wirtsmineraltyps, der Startbedingungen von 100 °C bei 1 bar und des Temperaturfelds bis 800 °C in *Isoc* die Isochore des primären Fluids bzw. des Turmalins ermittelt werden (Abb. 49).

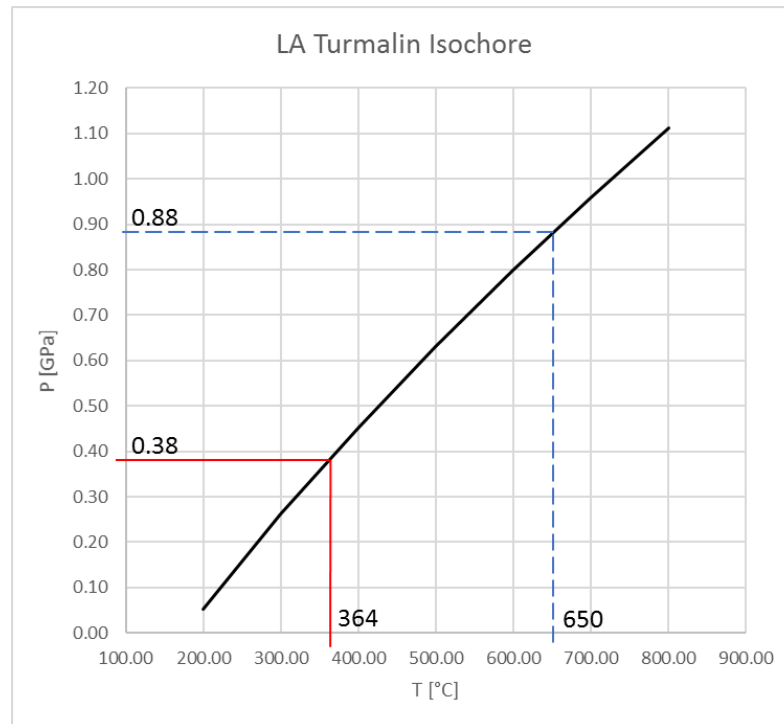


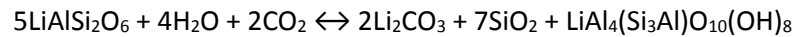
Abb. 49: Mittels *Isoc* errechnete Isochore mit möglichen minimalen Bildungsbedingungen des Wirtsminerals Turmalin bzw. des P_{trap} (0.38 GPa) und T_{trap} (364 °C) des primären Fluids in Turmalin in Lachtal. Vermutete Bildungstemperatur von Pegmatit (650 °C).

Anhand der durchschnittlichen $T_{\text{htotal}} (=T_{\text{trap}})$ von +364.0 °C für Fls aus Turmalin in Lachtal und mit der zuvor ermittelten Isochore konnte ein minimaler Bildungsdruck (P_{trap}) von 0.38 GPa bestimmt werden (Abb. 49). Verbindet man wieder die Isochore mit den vermuteten Bildungsbedingungen aus *Habler et. al (2007)* oder *Schuster et al. (2001)* so ergibt sich bei ca. 650 °C ein Druck von 0.88 GPa, welcher zur Pegmatitbildung bzw. für das tektonische Ereignis im Perm zu hoch erscheint (Abb. 49). Bezogen auf die Form der Einschlüsse, kann außerdem auf intensive Veränderung der Einschlüsse nach ihrer Bildung geschlossen werden. Die Dichten entsprechen somit nicht jenen Dichten während des Kristallwachstums.

6 Diskussion

6.1 Spodumen

Betrachtet man die chemische Gleichung von *Anderson (2019)*, die im Zuge der mikrothermometrischen Untersuchungen an festphasenreichen Fls in Spodumen aufgestellt wurde, dürfte eine ähnliche Reaktion auch in den Fls der spodumenführenden Proben dieser Arbeit stattgefunden haben:



Dabei reagiert das ursprüngliche H₂O-CO₂-Fluid mit dem Wirtsmineral und lässt die Festphasen Zabuyelit (Li₂CO₃), ein Lithiumkarbonat und Quarz bzw. Cristobalit, welche ebenfalls in den Fls in Spodumen gefunden wurden, entstehen. Das ebenfalls in der Gleichung angeführte Cookeit (LiAl₄(Si₃Al)O₁₀(OH)₈) wurde in den Fls nicht festgestellt, dafür die Komponenten H₂O und oft auch CO₂. Dadurch ist anzunehmen, dass entweder die angeführte Reaktion in diesen Fls noch nicht vollständig abgelaufen ist oder Cookeit in so geringen Mengen vorhanden war, wodurch es nicht möglich war, dieses Mineral zu messen. Diese Reaktion kann, wie bereits erwähnt, als in-situ Reaktion zwischen Fluid und dem Wirtsmineral Spodumen bezeichnet werden.

In den beiden Arbeitsgebieten, insbesondere in Lachtal, wurden in Spodumen ebenso Karbonate gefunden, welche, betrachtet man nur die Peaks (1085-1088 cm⁻¹), mit dieser Reaktionsgleichung nicht erklärbar sind. Es könnte sich hierbei auch um Kalzit (1085 cm⁻¹), Aragonit (1086 cm⁻¹) bzw. Mg-Kalzit (1087 cm⁻¹) handeln, die als sogenannte „*Accidentally-Trapped-Inclusion*“ eingeschlossen wurden (Abb. 50).

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass im Umgebungsgestein Marmor angereichertes, Ca-haltiges Fluid, während des Kristallisierens der Schmelze mit dem Umgebungsgestein Ca-haltige Karbonate entstehen ließ. Dafür spricht auf jeden Fall die Dominanz von Ca im Fluid.

Dagegen sprechen geochemische Analysen von *Knoll et al. (2018)*, die Konzentrationen von CaO in Pegmatit in Lachtal von nur 0.51 mass% aufweisen. *Mali (2004)* beschreibt Pegmatite, aus Marmoren mit Spaltenfüllungen aus Kalzit. Andererseits wurden aber auch kleine Kalzitkörner verwachsen mit Quarz in den Randzonen des Pegmatits in Turmalin entdeckt, die ein primärer pegmatitischer Bestandteil wären und so während der Intrusion ins Nebengestein in den Pegmatit eingebaut wurden. Aber auch die geochemischen Untersuchungen von *Mali (2004)* ergaben CaO-Gehalte von nur 0.34 mass%. Das weist auf intensive Zirkulation eines freien Ca-haltigen Fluids hin. Die Herkunft des Ca deutet auf ein metamorphes/metasomatisches Fluid ausgehend vom Nebengestein hin.

CO₂ kann als metamorphe Komponente aus dem Nebengestein der Marmore betrachtet werden. N, welches aus dem NH₄-Gehalt der Glimmer des Nebengesteins stammen könnte, ist in Spodumen aber kaum vorhanden. Ein vermutlich magmatisch niedrigsalines H₂O-Fluid dürfte durch Metamorphose mit dem Nebengestein chemisch verändert und in den beiden Wirtsmineralen Turmalin und Spodumen bei ähnlichen P/T-Bedingungen während ihres Wachstums als „mixed fluid“ eingefangen worden sein. Nachträgliches Modifizieren der Einschlüsse in Form, Dichte und Zusammensetzung durch ungleiche P/T-Veränderungen während des Abkühlens sowie weiterer druckbetonter Metamorphose führten zu den nun vorliegenden Fls deren Dichte sich nicht mehr mit den ursprünglichen Eigenschaften primärer Einschlüsse vergleichen lassen.

6.2 Turmalin

Die Festphasen Karbonat, vermutlich Kalzit, und Quarz in Turmalin werden als „*Accidentally-Trapped-Inclusions*“ charakterisiert (Abb. 50), da es kein bekanntes Karbonat-Mineral gibt, das durch die Reaktion eines H₂O-CO₂-Fluids mit dem Host-Mineral entstehen könnte. „*Accidentally-Trapped-Inclusions*“ entstehen, wenn sich ein bereits auskristallisiertes Korn auf der Oberfläche eines Kristalls festsetzt und im Zuge des Kristallwachstums zusammen mit einem Fluid vom Wirtsmaterial umschlossen und eingeschlossen wird (Goldstein & Reynolds, 2003). Für diese Theorie spricht ebenso die Tatsache, dass in den FIs in Turmalin weit weniger Solids festgestellt wurden als in den FIs in Spodumen. Das Vorhandensein von CO₂ dürfte, wie schon in Spodumen, ebenfalls jenes metamorphe Fluid, welches durch Nebengesteinsreaktion entstanden ist, repräsentieren.

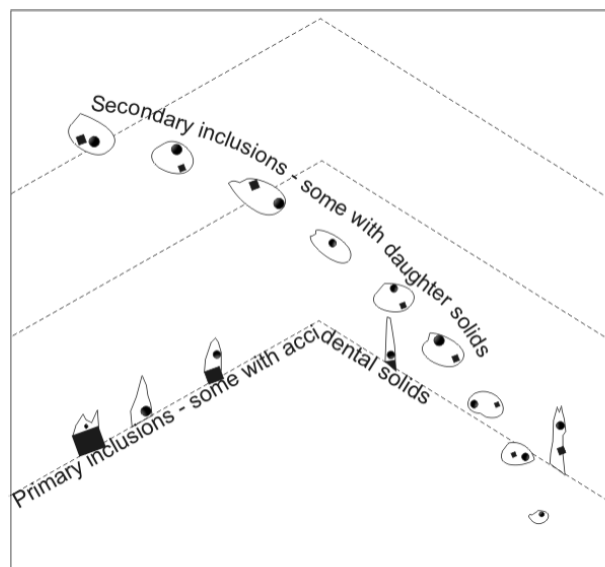
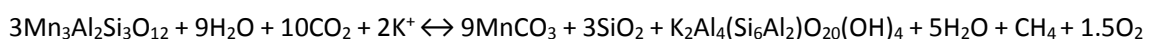


Abb. 50: Schematische Darstellung von „*Accidentally-Trapped-Inclusions*“ in primären FIs bzw. „*Tochterkristalle*“ in sekundären FIs (Goldstein & Reynolds, 2003).

6.3 Granat

Im Granat wäre die Reaktion des ursprünglichen H₂O-CO₂-Fluids mit dem Wirtsmaterial, genauer gesagt mit dem Spessartin-Endglied (Mn₃Al₂Si₃O₁₂) im Arbeitsgebiet Lachtal, möglich. Hierbei könnte es sich bei den gefundenen Karbonaten um Rhodochrosit (MnCO₃) handeln. Auch der gefundene Muskowit (K₂Al₄(Si₆Al₂)O₂₀(OH)₄) und Cristobalit (SiO₂) wäre dadurch erklärbar. Eine mögliche Reaktion in der FI wäre:



Die Reaktion von Spessartin mit dem wässrigen Fluid und CO_2 lässt Rhodochrosit, Quarz (oder Cristobalit) und Muskowit entstehen. Ebenso könnte diese Gleichung erklären, warum Methan immer dann in den FIs zu finden ist, wenn CO_2 nicht auftritt (Tab. 6). Diese Reaktion kann als in-situ Reaktion zwischen Fluid und dem Wirtsmineral Granat bezeichnet werden. Es wird vermutet, dass das bilanzierte Kalium vom Glimmer stammt, der während der Aufschmelzprozesse des Umgebungsgesteins zerfallen war oder rekristallisiert wurde.

Im Fall der unbekanntesten Festphase in LA0503 mit den RAMAN-Peaks 515, 998 und 1057 cm^{-1} könnte es sich um einen Feldspat handeln, möglicherweise um Orthoklas (KAlSi_3O_8). Dieses Solid und der gefundene Rutil dürften auch als „*Accidentally-Trapped-Inclusion*“ mit dem Fluid mitgeschlossenen worden sein (Abb. 50).

Auch in diesem Fall lassen sich die CO_2 - und CH_4 -Fluids als metamorphe Fluidkomponenten während partieller Aufschmelzung zwischen der granitischen Schmelze und dem Umgebungsgestein erklären, da die Glimmerschiefer karbonatführend sind und hohen biogenen, sedimentären Anteil vermuten lassen.

7 Schlussfolgerungen

Die beiden Untersuchungsgebiete dieser Arbeit befinden sich im Bretsteingraben und im Bereich des Schigebiets Lachtal in den Wölzer Tauern. An FIs in Spodumen, Turmalin und Granat aus permischen Pegmatiten wurden Flüssigkeitseinschlusspetrographie, RAMAN-Spektroskopie und Mikrothermometrie angewandt. Druck- und Temperaturberechnung an FIs in Turmalin ergeben Bildungsbedingungen, die auf Reequilibrierung der Einschlüsse hinweisen.

Die Untersuchungen zeigen, dass die untersuchten FIs unabhängig vom Wirtsmineral ein $\text{H}_2\text{O}(\text{+NaCl+CaCl}_2)\text{-CO}_2\pm\text{CH}_4$ -System besitzen. Die Salinität in den FIs in Spodumen und Turmalin ist in beiden Arbeitsgebieten mit bis zu 23.5 mass% variabel und relativ hoch. CaCl_2 ist der dominante Chlorid-Komplex im Fluid (68.0-89.5 %). Der Rest besteht aus NaCl. Die FIs in Granat weisen hingegen bis auf wenige Ausnahmen keine Salinität auf. Als Festphase wurden hauptsächlich Karbonate festgestellt, die in Spodumen und Granat durch eine spätere Veränderung im Einschluss („in-situ Reaktion des Wirtsminerals mit dem Fluid“) entstanden sein dürften. Da Spodumen aufgrund seiner hohen Spaltbarkeit stark modifizierte FIs aufweist, wurden die P/T-Berechnungen nur an FIs aus Turmalin angewandt. Trotz allem sind hohe Variationen in Liquid/Gas-Verhältnissen der einzelnen FIs erkennbar, die auf eine inhomogene Bildung der Einschlüsse hinweisen und daher keine entsprechenden Daten zur Kristallisation der Turmaline liefern können. Es kann auch der Einfluss von metamorpher Überprägung durch die Eo-alpine Metamorphose nicht ausgeschlossen werden.

Offen bleibt auch, welche Bildungsbedingungen bei Spodumen bzw. Granat oder anderen Mineralen geherrscht haben, da nicht alle Minerale zum gleichen Zeitpunkt während der Pegmatitbildung auskristallisierten. Die fluiden Phasen CO_2 und CH_4 werden als metamorphe Fluids interpretiert, welche zusammen mit einem magmatischen wässrigen Fluid, als ein gemischtes

Fluid zur Zeit des Mineralwachstums existierten. Dieses „mixed“ Fluid wurde in den untersuchten Wirtsm Mineralen in Form von primären Einschlüssen eingeschlossen und während der Abkühlung des partiell aufgeschmolzenen Nebengesteins entmischt.

8 Literaturverzeichnis

- Anderson, A. 2019.** Microthermometric behavior of crystal-rich inclusions in spodumene under confining pressure. *The Canadian Mineralogist*. 2019.
- Bakker, R. J. 2003.** Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*. 2003, 194, S. 3-23.
- Crawford, M. L., Filer, J. und Wood, C. 1979.** Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. *Bulletin de Minéralogie*. 1979, 102, S. 562-568.
- Faryad, S. W. und Hoinkes, G. 2003.** P-T gradient of Eo-Alpine metamorphism within the Austroalpine basement units east of the Tauern Window (Austria). *Mineralogy and Petrology*. 2003, 77, S. 129-159.
- Frezzotti, M. L. und Touret, J. L. R. 2014.** CO₂, carbonate-rich melts, and brines in the mantle. *Geoscience Frontiers*. 2014, 5, S. 697-710.
- Goldstein, R. H. und Reynolds, T. J. 1994.** *Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals*. s.l. : SEPM Society for Sedimentary Geology, 1994.
- Grotzinger, J., Jordan, T. H., Press, F. und Siever, R. 2008.** *Press/Siever Allgemeine Geologie*. s.l. : Spektrum Akademischer Verlag, 2008.
- Habler, G., Thöni, M. und Miller, C.** Major and trace element chemistry and Sm–Nd age correlation of magmatic pegmatite garnet overprinted by eclogite-facies metamorphism. *Chemical Geology*. 241(1), S. 4-22.
- Hollister, L. S. und Crawford, M. L. 1981.** *Fluid inclusions: Applications to petrology*. s.l. : Mineralogical Association of Canada, 1981.
- Hurai, V., Huraiová, M., Slobodník, M. und Thomas, R. 2015.** *Geofluids - Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes*. s.l. : Elsevier, 2015. S. 6. ISBN: 978-0-12-803241-1.
- Knoll, T., Schuster, R. und Huet, B. 2018.** Spodumene pegmatites and related leucogranites from the austroalpine unit (eastern alps, central europe): field relations, petrography, geochemistry, and geochronology. *The Canadian Mineralogist*. 2018, 56, S. 489-528.
- Krenn, K., Kurz, W. und Fritz, H. 2011.** Eoalpine tectonics of the Eastern Alps: implications from the evolution of monometamorphic Austroalpine units (Schneeberg and Radenthein Complex). *Swiss Geological Society*. 2011, S. 104:471-491.

- Kroner, U. und Romer, R. L. 2013.** Variscian tectonics. - Two plates - Many subduction zones: The Variscian orogeny reconsidered. *Gondwana Research*. 2013, 24(1): 298-329.
- Mali, H. 2004.** Die Spodumenpegmatite von Bretstein und Pusterwald (Wölzer Tauern, Steiermark, Österreich). *Joannea Mineralogie*. 2004, 2, S. 5-53.
- . **2001.** Hochdifferenzierte Pegmatite in den Ostalpen. *Berichte des Instituts für Geologie und Paläontologie der Karl-Franzens-Universität Graz*. 2001, Bd. 3.
- Miller, C. & Thöni, M. 1997.** Eo-Alpine eclogitisation of Permian MORB-type gabbros in the Koralpe (Eastern Alps, Austria): new geochronological, geochemical and petrological data. *Chemical Geology*. 1997, 137, 283-310.
- Neubauer, F., Hoinkes, G., Sassi, F. P., Handler, R., Höck, V., Koller, F. und Frank, W. 1999.** Pre-Alpine metamorphism in the Eastern Alps. *Schweizerische Mineralogische Petrographische Mitteilungen*. 1999, 79, 41-62.
- Roedder, E. 1984.** *Fluid inclusions. Reviews in mineralogy*. s.l. : Mineralogical Society of America, 1984.
- Schmid, S. M., Fügenschuh, B., Kissling, E., Schuster, R. 2004.** Tectonic map and overall architecture of the Alpine orogen. *Eclogae geol. Helv.* 2004, Bd. 97, S. 93-117.
- Schmid, S. M., Scharf, A., Handy, M.R., Rosenberg, C. L. 2013.** The Tauern Window (eastern Alps, Austria) - A new tectonic map, cross-sections and tectonometamorphic synthesis. *Swiss Journal of Geosciences*. 2013, 106, S. 1-32.
- Schuster, R. 2003.** Das eo-Alpine Ereignis in den Ostalpen: Plattentektonische Situation und interne Struktur des Ostalpinen Kristallins. *Geologische Bundesanstalt*. 2003, 148.
- Schuster, R. und Frank, W. 1999.** Metamorphic evolution of the Austroalpine units east of the Tauern Window: indications for Jurassic strike slip tectonics. *Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie- und Bergbaustudenten in Österreich*. 1999, 42, S. 37-58.
- Schuster, R. und Nowotny, A. 2016.** Die Einheiten des Ostalpinen Kristallins auf den Kartenblättern GK50 Blatt 103 Kindberg und 135 Birkfeld. *Arbeitstagung der Geologischen Bundesanstalt*, 21.-25.. September 2016.
- Schuster, R. und Stüwe, K. 2010.** Die Geologie der Alpen im Zeitraffer. *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. 2010, Bd. 140, S. 5-21.
- . **2008.** Permian metamorphic event in the Alps. *Geology*. 2008, 36: 603-606.
- Schuster, R., Bernhard, F., Hoinkes, G., Kaindl, R., Koller, F., Leber, T., Melcher, F. und Puhl, J. 1999.** Excursion to the Eastern Alps. Metamorphism at the eastern end of the Alps – Alpine, Permo-Triassic, Variscan? *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beiheft zum European Journal of Mineralogy 11, 2*. 1999, S. 111-136.

Schuster, R., Koller, F., Hoeck, V., Hoinkes, G. und Bousquet, R. 2004. Explanatory notes to the map: Metamorphic structure of the Alps - Metamorphic structure of the Eastern Alps. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft*. 2004, 149.

Schuster, R., Kurz, W., Krenn, K. und Fritz, H. 2013. Introduction to the Geology of the Eastern Alps. *Berichte der Geologischen Bundesanstalt*. 2013, 99: 121-133.

Schuster, R., Scharbert, S., Abart, R. und Frank, W. 2001. Permo-Triassic extension and related HT/LP metamorphism in the Austroalpine – Southalpine realm. *Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie- und Bergbaustudenten in Österreich*. 2001, 44, S. 111-141.

Spieß, G. und Klapötke, T. M. 1999. Ludwig-Maximilians-Universität München. [Online] Februar 1999. [Zitat vom: 7. Januar 2020.] <https://www.hedm.cup.uni-muenchen.de/download/raman.pdf>.

Thöni, M. 1999. A review of geochronological data from the Eastern Alps. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1999, 79, S. 209-230.

Van den Kerkhof, A. M. und Hein, U. F. 2001. Fluid inclusion petrography. *Lithos*. 2001, 55, S. 27-47.

Yermakov, N. P. und Dolgov, J. A. 1979. *Thermobarogeochemistry*. Moskau : Nedra, 1979.

9 Appendix

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	FI
II		-46.00	-31.20	-14.00		-1.00	287.00	13_2
		-51.40	-32.40	-12.80		-4.00		II_2
		-51.00	-36.00	-14.00			309.50	II_3
		-51.00	-36.00	-14.00				II_4
			-36.50	-14.50				II_5
		-50.00	-36.00	-15.00		-1.00		II_6
I		-48.00	-30.00	-12.00				I_1
		-50.50	-38.00	-15.00		-2.00	270.00	I_2
		-49.00	-37.00	-15.00				I_3
		-51.00	-30.00	-14.00			278.50	I_4
		-50.00	-33.00	-15.00		2.50	273.00	I_5
III		-51.00	-40.50	-21.00			289.00	III_1
		-49.00	-36.50	-17.00		0.00	279.00	III_2
		-51.00	-36.00	-17.00				III_3
		-49.00	-39.00	-14.00				III_4
		-49.50	-37.50	-22.50		-1.50		III_5
								14_3

Tab. 8: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe BR0204 in °C; Wirtsmine Spodumen

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	FI
VI 2	-57.00	-50.00	-36.00		20.00	-1.80		14_3
	-57.00				23.00	1.50		17_1
VI 1	-56.60		-22.00			5.50		VI 1_1
X						8.00		X_1

Tab. 9: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe BR0101 in °C; Wirtsmineal Spodumen

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	FI
IV		-47.00	-33.00	-8.00				12_1
		-48.00	-31.00	-11.00		1.00		l.u. 12_1
		-47.00	-35.00					r.v. 12_1
		-46.00	-35.00	-14.00				bei 12_1
	-61.00	-49.00	-34.00					12_2
II		-49.00	-36.00			6.00		bei 20_3
		-47.00	-40.00					bei 20_3(2)
		-48.00	-36.00	-8.00				bei 20_3(3)
								20_3

Tab. 10: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe BR0104 in °C; Wirtsmineal Spodumen

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	FI
VIII	-56.60	-48.00	-30.00			1.00		3_1
X	-56.60							bei 3_2
	-56.60	-50.00	-30.00			4.00		X_2
						3.00		4_2
IX	-56.80	-47.00	-33.00	-11.00			303.50	6_1
			-33.00			-7.00		r.u. 11_1
		-42.00	-33.00	-13.00		-8.00		l.o. 11_1
		-42.00	-31.00	-11.50		-9.50	323.50	11_2
V	-56.60	-60.00	-29.00	-14.00	25.50	3.00	285.00	20_1
XI	-57.00	-49.00	-25.00			7.00		18_1
III		-61.50	-30.50			-1.00		14_2
IX		-42.00	-33.00	-11.00		5.00	301.00	u. 12_1

Tab. 11: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe BR0303 in °C; Wirtsmineal Turmalin

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	FI
I (Quarz)		-48.50	-34.50	-9.00		5.00	310.00	4_2(Qtz)
				-9.00		10.00	263.00	4_1(Qtz)

Tab. 12: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe BR0401 in °C; Wirtsmineal Granat

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	Fl
IX	-56.70	-47.50	-36.00		24.50			11_1
	-56.60	-50.00	-40.00		25.50			r.v. 11_1
V						-2.30		bei 7_1
VIII	-57.50				25.00		312.00	11_2
	-57.10	-47.00	-33.00	-10.00	25.00		306.00	11_2.2
				-10.00				VIII_6
	-56.60	-52.00	-40.00	-10.00			352.00	2_3
		-48.00	-42.00	-11.00				VIII_7
IX	-56.60							1_1
	-56.60				27.50			r.v.11_1_2 r.v.11_1_3
VII	-56.60	-48.50	-38.50	-11.00	29.00	-7.00	355.00	10_1
		-46.00	-34.00	-9.00				r.v. 10_1
VII	-56.60	-47.00	-29.00					5_3
		-47.00	-37.00					6_1

Tab. 13: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe LA0206 in °C; Wirtsm Mineral Spodumen

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	Fl
V	-56.60				28.50			bei 8_1
I	-56.60				28.60			I_2
	-56.60							I_3
III	-56.60	-48.00	-37.00	-9.00	29.50			7_1
	-56.60							o. 14_1
	-56.80							o. 14_1(2)
								7_2
V		-51.00	-41.00	-12.00			321.00	8_1
VII		-50.00	-40.00	-20.00			305.50	20_1
VI	-56.80			-9.00		-1.60		o. 15_3
	-56.60	-48.00	-38.00	-18.00	29.50			l.o. 15_3
	-56.60	-50.00	-28.00	-9.00	29.00	-1.00	282.50	l.v. 15_3
	-56.60	-45.00	-30.00	-10.00	29.00	0.50	282.00	l.v. 15_3 (2)

Tab. 14: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe LA0205 in °C; Wirtsm Mineral Spodumen

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	Fl
IV	-56.60	-51.50	-30.00	-10.00	30.00	-1.30	365.00	2_1
	-56.60				28.50			bei 2_2
					28.50			bei 2_2(2)
	-56.60	-55.00	-46.00	-13.00	29.00			bei 2_2(3)
	-56.60	-50.00	-42.00	-16.00	29.50		360.00	bei 2_2(4)
V	-57.00	-58.00	-47.50	-2.50	30.00			6_2
IV	-56.60	-52.00	-42.00	-22.00	29.40		366.00	bei 2_1

Tab. 15: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe LA0207 in °C; Wirtsm Mineral Turmalin

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	Fl
II	-56.80	-48.00	-30.00	3.00		10.00	269.00	10_2
	-56.70	-47.00	-30.00	0.00	27.00			l o 10_2
III				-1.00		0.00	315.00	5_2
	-57.00	-45.00	-40.00		26.00			5_2.2
		-47.00	-30.00	0.00		0.00	285.00	5_1
	-57.40				25.00			u. 5_2
				0.00		0.00	255.00	10_1

Tab. 16: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe LA0502 in °C; Wirtsmineal Granat

Fragment	T _M CO ₂	T _E H ₂ O	T _M HH	T _M ICE	T _h CO ₂	T _M CLA	T _h total	Fl
I	-56.90				24.00			r.o. 2_1
	-56.80				23.50			bei 3_1
	-56.90			0.00	24.50			l 3
VII				0.00	24.00		287.00	bei 1_1
	-57.00			-1.00	29.00		257.00	bei 1_1(2)
				2.50			313.00	bei 1_1(3)
			-29.00	0.00			344.00	1_1
VI				0.00		10.00	299.00	1_1.2
	-57.00	-50.00	-38.00	-2.00		10.00	282.00	10_1
	-57.20				23.00			10_3
	-56.60				26.50			l.u. 10_1
	-56.60				22.50			l.u. 10_1(2)
			0.70					VI_5

Tab. 17: Mikrothermometrische Temperaturen in Probe LA0503 in °C; Wirtsmineal Granat