

**MIKRO-RAMAN-SPEKTROSKOPISCHE THERMOMETRIE AN GRAPHITHÄLTIGEN  
BÜNDNERSCHIEFERN AM TAUERN SÜDRAND IM AHRNTAL (S-TIROL, ITALIEN)**

von

**U. Forer<sup>1</sup>, R. Kaindl<sup>1</sup>, P. Tropper<sup>1</sup> & V. Mair<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie und Petrographie  
Fakultät für Geo- und Atmosphärenwissenschaften  
Universität Innsbruck, Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria  
<sup>2</sup>Amt für Geologie und Baustoffprüfung - Geologischer Dienst  
Eggentalerstr. 48, 39053 Kardaun, Italien

**Zusammenfassung**

Der Südrand des Tauern Fensters im hinteren Ahrntal, südlich des Zillertaler Hauptkammes, umfasst penninische Lithologien wie Bündnerschiefer, einen Serpentinikomplex (Ophiolithe) und südlich des Tauern Fensters gelegenes austroalpines Basement. Das austroalpine Basement südlich des penninischen Serpentinikomplexes ist durch Ortho- und Paragneise, Amphibolite und Metamergel gekennzeichnet. Die Amphibolzonierung in Grünschiefern weist auf eine prograde blauschiefer-grünschiefer-Metamorphoseentwicklung hin. Für die Metabasite des Tauern Fensters ergaben sich mit Hilfe des Kalzit-Dolomit-Solvus-Thermometers Temperaturen von ca. 390-500°C und mittels der Multi-Equilibrium-Thermobarometrie Drucke von 7-8 kbar und Temperaturen von ca. 500°C. Die maximale Temperatur der graphitreichen Bündnerschiefer wurde mittels Mikro-Raman Spektroskopie ermittelt. Dieses Thermometer wurde von BEYSSAC et al. (2002) kalibriert und basiert auf dem Kristallisationsgrad von graphitischem Material. Es ließen sich maximal erreichte Temperaturen von 420-540°C ermitteln, die sehr gut mit den retrograden, grünschiefer/amphibolitfaziellen alpidischen P-T Daten des Tauern Fensters korrelieren.

**Geologischer Überblick**

Im untersuchten Gebiet im hinteren Ahrntal besteht der Tauern-Fenster-Südrand aus einer abwechslungsreichen Abfolge verschiedener penninischer Lithologien. Im geologischen Profil sind die südlichen Bündnerschiefer, der Serpentinikomplex und das nördliche Altkristallin des Ostalpins mit Internstrukturen, Störungen und Hauptstörung, welche der Deckengrenze entspricht, zu finden. Von Norden nach Süden treten als erstes die Bündnerschiefer der Oberen Schieferhülle mit ihren Kalkglimmerschiefern und Schwarzphylliten auf. Darauf folgen die Grünschiefer, welche mit den Bündnerschiefern randlich verschuppt sind, aber zum Serpentinikomplex gerechnet werden.

Auf die Grünschiefer folgt im Hangenden der mächtige Dolomitmarmor mit seinen Einschaltungen von einigen Metern mächtigen Lagen von Kalzitmarmor, Serizit-Quarzit-Schiefer, Glimmerschiefer und Grünschiefer. Südlich davon befindet sich der Kalkglimmerschiefer des Serpentinikomplexes, der von einem weiteren mächtigen Grünschiefer unterlagert wird. Mit letzterem Grünschiefer ist der Serpentin verschuppt, welcher diese Zone prägt. Der Serpentin weist randlich relativ kleine Aufschlüsse von mineralreichen Marmor, Zellendolomit, Karbonatbrekzie, Ophikarbonat, Epidotfels, Talk-Karbonat-, Talk-Magnetit- und Talk-Tremolit-Schiefer auf. Des Weiteren folgt eine Wechsellagerung von Kalkglimmerschiefer, Glimmerschiefer und Serizit-Quarzit. Diese Wechselfolge wird von einem kalkreichen Glimmerschiefer unterlagert. Der Serizit-Quarzit stellt die südliche Grenze des Serpentinikomplexes zum Ostalpin hin dar. Im austroalpinen Basement folgen dann verschiedene Paragneise (granat-freie Albit-Blasen-Schiefer oder granat-führende Paragneise), Amphibolite, Orthogneise und Metamergel. Letztere setzen sich aus Glimmerschiefern, Grünschiefern und Amphiboliten bzw. Amphibol-Plagioklas-Felsen zusammen.

### **Raman-Spektroskopie an graphitführenden Metapeliten**

Ein relativ neues Geothermometer ist die Mikro-Raman Spektroskopie an graphitführenden Gesteinen. Diese Methode stellte BEYSSAC et al. (2002) in seiner Arbeit vor, in der hauptsächlich graphitführende Metapelite verwendet worden waren. Wird organisches Material in sedimentären Ablagerungen bei einer regionalen Metamorphose mit dem umgebenden Material metamorph überprägt, wird es dabei in Graphit umgewandelt. Dieser Vorgang der Graphitisierung ist laut BEYSSAC et al. (2002) irreversibel. Dies bedeutet, dass sich diese Methode unter entsprechenden Umständen gut eignet, in polymetamorphen Gesteinen die verschiedenen Metamorphoseereignisse aufgrund der maximal erreichten Temperatur zu unterscheiden.

Aufgrund der Graphitisierung ordnet sich die Struktur in Abhängigkeit der maximal erreichten Temperatur. Laut BEYSSAC et al. (2002) lassen sich aufgrund der strukturellen Gegebenheiten unter 330°C und über 650°C aus dieser Methode keine Rückschlüsse ziehen. Die Präzision beträgt  $\pm 50^\circ\text{C}$ . Der Ordnungsgrad wurde mittels Mikro-Raman Spektroskopie und dem daraus resultierenden Graphitspektrum quantifiziert. Die Spektren wurden mit einem Labram HR-800 der Fa. Horiba Jobin-Yvon aufgenommen, zur Anregung diente ein Ar-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 514.5 nm. Gemessen wurde durch ein 100x Objektiv (N.A. 0.9), der Durchmesser des Laserfokus auf der Probenoberfläche betrug ca.  $1\ \mu\text{m}$ . Die spektrale Auflösung des Systems lag bei ca.  $2\ \text{cm}^{-1}$ . Die Mappings wurden mittels eines motorisierten Tisches der Fa. Märzhäuser und der LabSpec Spektrometer Software gemessen und in farbkodierten Karten graphisch dargestellt. Der Untergrund wurde als linear angenommen und die Banden an Gauss-Lorentz-Funktionen angepasst. Aus den Banden erster Ordnung ( $1100\ \text{cm}^{-1}$  bis  $1800\ \text{cm}^{-1}$ , siehe Abb. 1) wurden die integrierten Intensitäten verwendet, um den Parameter R2 zu berechnen. Die sogenannte G-Bande gewinnt mit steigender Temperatur an Intensität, die Halbwertsbreite verringert sich und die Bande verschiebt sich von  $1600\ \text{cm}^{-1}$  nach  $1580\ \text{cm}^{-1}$ . Die sehr große Intensität der D1-Bande bei niederen Temperaturen hingegen nimmt mit steigendem Ordnungsgrad ab und verschiebt sich von  $1150\ \text{cm}^{-1}$  bis  $1200\ \text{cm}^{-1}$ . Die Raman-Verschiebung der D2-Bande verringert sich von  $1590\ \text{cm}^{-1}$  auf  $1580\ \text{cm}^{-1}$ , die D3-Bande verschwindet über  $400^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$ . Der Parameter R2 wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$R2 = D1/(G + D1 + D2) \quad (1)$$

Die Temperatur T und der Parameter R2 zeigen in den untersuchten Gesteinen eine eindeutig lineare Korrelation, während der Druck mit dem Parameter R2 keinen Trend aufweist. Folgende Gleichung wurde von BEYSSAC et al. (2002) ermittelt:

$$T = -445 \times R2 + 641 \quad (2)$$

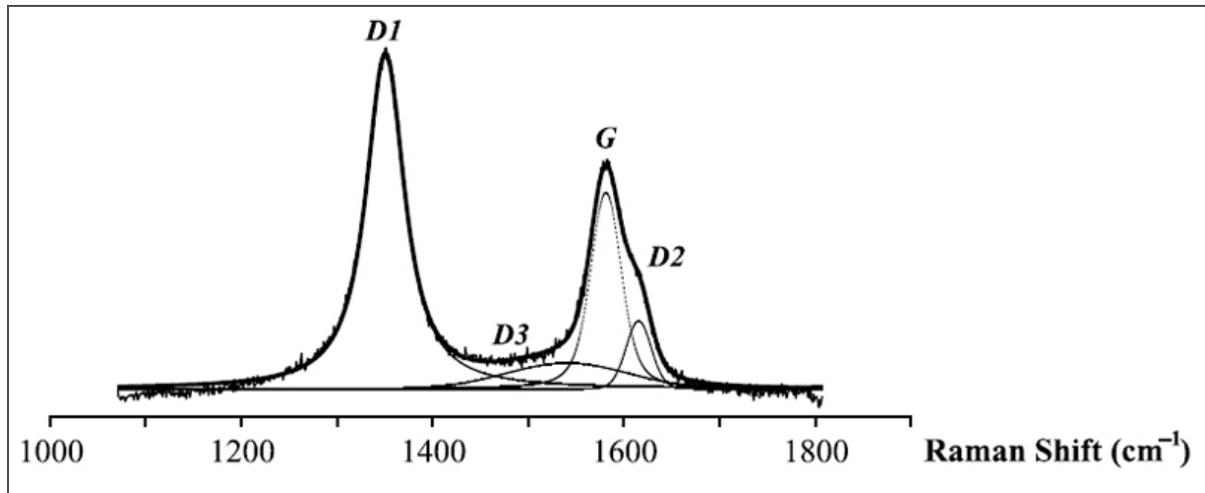
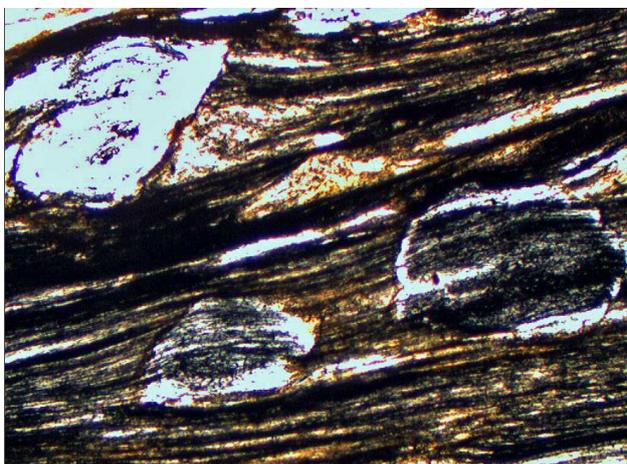


Abb. 1:

Ramanspektrum des Graphits mit den Banden erster Ordnung (BEYSSAC et al., 2002).

## Resultat

Die für die vorliegende Arbeit untersuchte Probe UF/460 stammt aus einem Schwarzphyllit aus den Bündnerschiefern am Bearlspitz im Poinland. Aus dem Handstück wurde ein Dünnschliff gefertigt (Abb. 2), welcher am Mikro-Raman Spektrometer gemessen wurde. Von 22 Graphitkörnern wurde jeweils ein einzelnes Spektrum aufgenommen (Abb. 3). Die Messzeit betrug zwischen 10-30 sec bei ein bis zwei Wiederholungen. Drei flächendeckende Mappings (M1, M2, M3) aus insgesamt 130-256 Einzelpunktmessungen im Abstand von 2  $\mu\text{m}$  wurden angefertigt, die Messzeit betrug jeweils 10 sec und es wurden zwei Wiederholungen für die automatische Spikeentfernung durchgeführt. Die integrierte Intensität der einzelnen Banden hängt nicht nur vom Ordnungsgrad sondern auch von der Orientierung der Graphitschichten in Bezug auf den eintreffenden Laserstrahl und der Messposition ab. So kann die D1-Bande auch in Schnittlagen



parallel zur c-Achse und an den Rändern perfekter Graphiteinkristalle beobachtet werden. Die berechneten Werte stellen demnach die Untergrenze der höchsten, jemals erreichten Temperaturen des Gesteins dar.

Abb. 2:

Graphit in Feldspatkörnern und in den Glimmerlagen (parallele Nicols, x4).

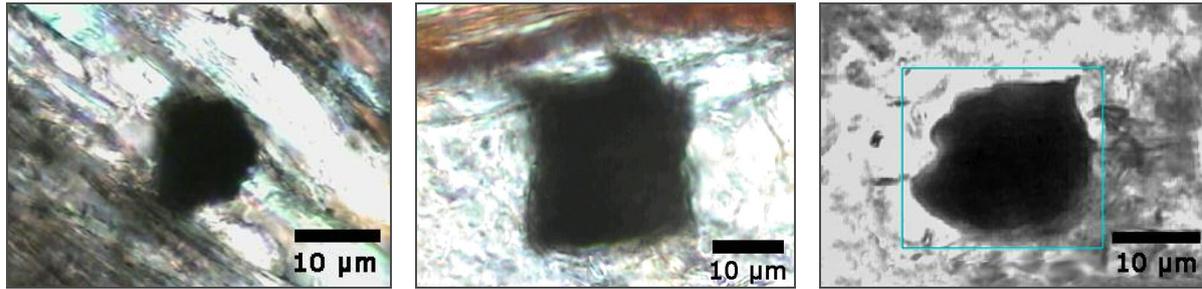


Abb. 3:

Verschiedene Graphitkörner, an denen Mappings durchgeführt wurden. M1 (links), M2 (Mitte), M3 (rechts).

Um Präparationsartefakte auszuschließen, wurden nur Körner gemessen, welche vollständig in einem durchsichtigen Wirtsmaterial eingeschlossen waren. Die Einzelmessungen bzw. die Mappings sind in Abbildung 4 als 2- und 3-dimensionale Bilder dargestellt.

Nr.	D1	D3	G	D2	R2	T[°C]
1	1.445.660	391.490	2.470.900	236.178	0,318	499
2	488.451	179.612	787.420	48.600	0,325	496
3	178.592	8.734	207.138	14.564	0,437	447
4	219.821	0	613.640	20.672	0,257	526
5	98.652	0	529.047	11.925	0,154	572
6	452.056	0	829.913	37.162	0,343	489
7	112.656	0	171.107	9.364	0,384	470
8	116.000	0	174.221	7.393	0,390	468
9	140.582	53	181.310	6.912	0,427	451
10	46.194	0	69.061	3.270	0,390	468
11	252.205	153.120	373.734	38.306	0,309	504
12	49.307	0	60.840	4.588	0,430	450
13	31.957	36	82.291	2.277	0,274	519
14	76.352	0	134.569	5.741	0,352	484
15	24.683	76	48.020	2.127	0,330	494
16	22.428	377	39.666	1.825	0,349	486
17	13.410	87	19.366	882	0,397	464
18	48.663	0	125.611	4.390	0,272	520
19	12.023	23	56.543	243	0,175	563
20	45.040	72	70.788	2.797	0,379	472
21	32.843	0	98.753	3.943	0,242	533
22	197.139	0	302.427	16.587	0,382	471

Tabelle 1:

Übersicht über die aus Mikro-Raman-Messungen an Einzelkörnern ermittelten Bandparameter und Temperaturen. D1, D2, D3, G – integrierte Bandintensitäten; R2 – Parameter errechnet aus Gleichung (1); T – Temperatur errechnet aus Gleichung (2).

Die ermittelten integrierten Intensitäten wurden in Gleichung (1) eingesetzt, aus dem R2 Parameter lässt sich über Gleichung (2) für jede einzelne Kornmessung bzw. für jeden einzelnen Messpunkt der Mappings eine Temperatur berechnen. Die durchschnittliche Temperatur über die 22 Messungen ergibt einen Wert von  $490^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ) (Tabelle 1). Für die drei Mappings erhält man eine Durchschnittstemperatur von  $420\text{-}540^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ), was aus der Abbildung 4 zu entnehmen ist.

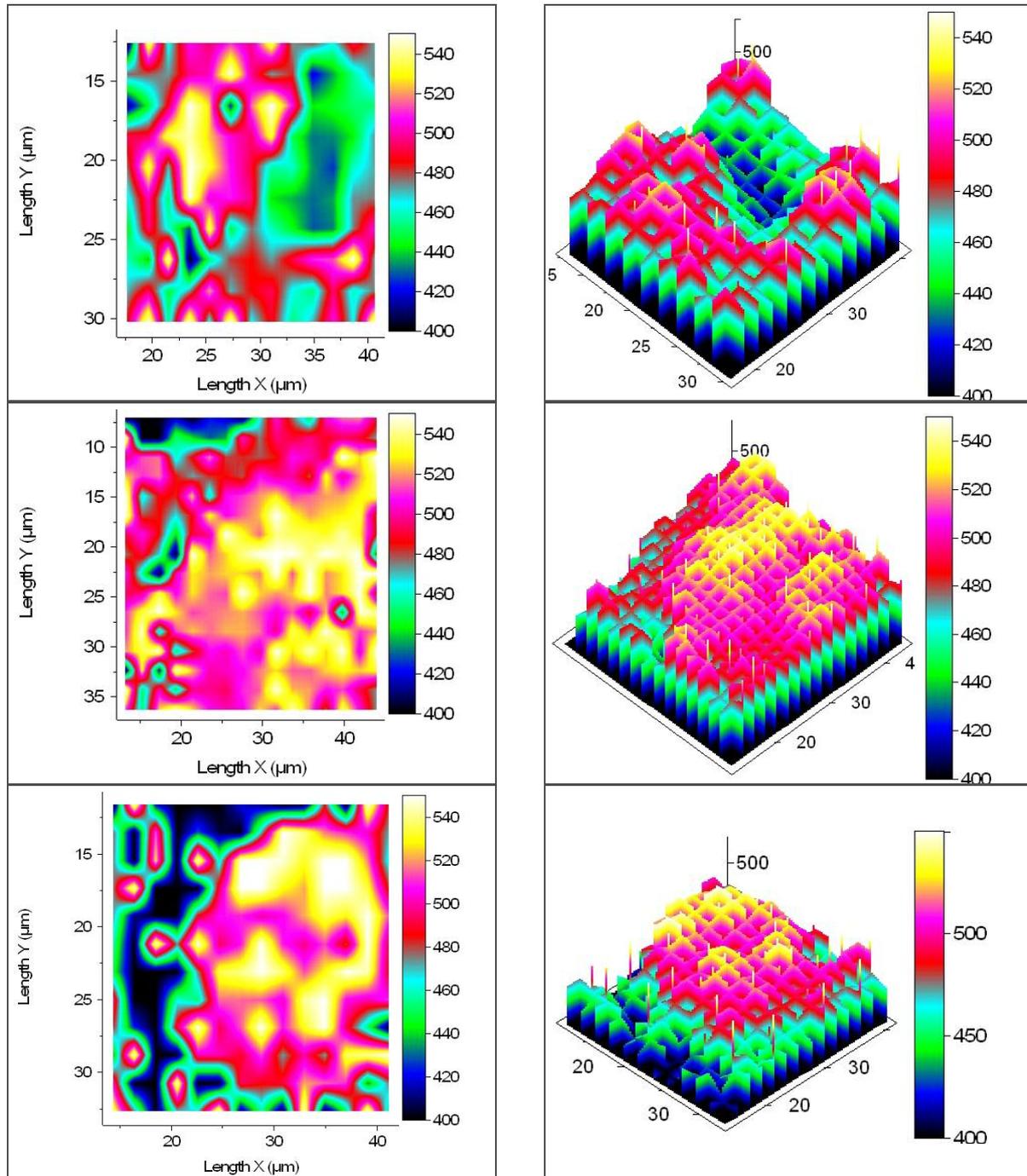


Abb. 4:

Farbcodierte 2D (links) und 3D (rechts) Darstellungen der errechneten Temperaturen (in  $^{\circ}\text{C}$ ): Oben: Korn M1,  $TM1 = 420^{\circ}\text{C}\text{-}520^{\circ}\text{C}$ , Mitte: Korn M2:  $TM2 = 500^{\circ}\text{C}\text{-}540^{\circ}\text{C}$ , Unten: Korn M3:  $TM2 = 490^{\circ}\text{C}\text{-}540^{\circ}\text{C}$ .

## Diskussion

Die mittels Mikro-Raman Spektroskopie an den graphitführenden Bündnerschiefern berechneten Temperaturen ergaben Durchschnittswerte von 420-540°C ( $\pm 50^\circ\text{C}$ ) und korrelieren sehr gut mit anderen Temperaturabschätzungen aus dem Serpentinikomplex, welche zwischen 334°C und 496°C liegen (FORER, 2008). Die Druck- und Temperaturbedingungen nach der Berechnung mit THERMOCALC 3.21 (HOLLAND & POWELL, 1998) für den Serpentinikomplex entsprechen denen der unteren Blauschieferfazies bzw. oberen Grünschieferfazies mit einem Druck von etwa 7-8 kbar und einer Temperatur von ca. 500°C (FORER, 2008). Der ermittelte Temperaturbereich für den Serpentinikomplex und die Bündnerschiefer ist ebenfalls gut mit den Daten von BICKLE & POWELL (1977) für den Südrand des Tauern Fensters korrelierbar und daher in Übereinstimmung mit dem grünschiefer/amphibolitfaziellen Abschnitt des alpinen retrograden P-T Pfades des Tauern Fensters (HOINKES et al., 1999).

## Literaturverzeichnis

- BEYSSAC, O., GOFFÈ, B., CHOPIN, C. & ROUZAUD, J. N. (2002): Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. - *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859-871.
- BICKLE, M. J. & POWELL, R. (1977): Calcite-dolomite geothermometry for iron-bearing carbonates. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 59, 3, 281-292.
- FORER (2008): Petrologie und Strukturgeologie am Tauern Fenster-südrand im Ahrntal. - Unveröffentl. Diplomarbeit Universität Innsbruck, 150 S.
- HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1998): An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. - *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 309-343.
- HOINKES, G., KOLLER, F., RANTITSCH, G., DACHS, E., HÖCK, V., NEUBAUER, F. & SCHUSTER, R. (1999): Alpine metamorphism of the Eastern Alps. - *Schweizerische Mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 79, 155-181.

received: 01.04.2009

accepted: 05.04.2009