

INAUGURAL DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Geologe Jörg O.W. Grimmer
aus Eberbach
2000

**Fluidassoziierte Brekzien
als Monitor
dolomitiserender und dedolomitisierender
Lösungsströme
in der Kantabrischen Zone
(Nordspanien)**

Gutachter: Prof. Dr. Thilo Bechstädt

PD Dr. Ronald J. Bakker

**Tag der Beschlußfassung
des Promotionsausschusses:**

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des von der DFG finanzierten Graduiertenkollegs Nr. 273 „Einwirkung fluider Phasen auf Locker- und Festgesteine“ durchgeführt.

Besonderer Dank zum Gelingen dieser Arbeit gilt:

- „el jefe“ Prof. Dr. Thilo Bechstädt, der mich mit dieser Aufgabe betraute, mich betreute und für gute Arbeitsbedingungen und paradiesähnliche Mac-Zustände sorgte,
- „Ronaldje“ PD Dr. Ronald J. Bakker, der die heil- und viel Arbeit-bringende Lehre der Flüssigkeitsforschung versuchte mir verständlich zu machen, an dieser Arbeit entscheidenden Einfluß hatte und das Korreferat übernahm,
- „Stefan“ PD Dr. Stefan Zeeh, der ebenfalls viel half, korrigierte, diskutierte und sich von mir nerven ließ
- „Rosy“ Roswitha Gierden, die jahrelang neben und mit mir schuftete, korrigierte, Ideen und Tips gab,
- „s‘Fränzl“ Francis José Cueto Berciano, der für stete Mac-Hilfe und für den Intensivkurs Spanisch im Sommer 1997 sorgte,
- Kai Frings, der korrigierte und mit seinem Bus im richtigen Moment am richtigen Platz war, Martha Gasparrini für liebe Rücksichtnahme und Hilfe, Jochen Schneider, Fernando Ayllón Quevedo und Zbynek Veselovsky für abwechslungsreiche Tischgespräche, Heiko Hofmann für die Hilfe am Röntgendiffraktometer, Stefano Febbroni für Hilfe bei der Mikrothermometrie, Rainer Zühlke für stete Hilfsbereitschaft,
- Laurence N. Warr und Helga de Wall für ihre Hilfe zu Beginn dieser Arbeit,
- Frank Becker für die netten Abende zu zweit im Cafe Botanik/Chez Pierre,
- Hans Ebert, der Garant für schnelles und gutes Erledigen aller ihm anvertrauten Aufgaben, besonders bei der Anfertigung der Crushing Stage, die er mit seinem Gesellen zusammenbaute
- Klaus Will, der für Fotografie- und Druckarbeiten zuständig war, und Odile Wallerath, die schnell und gut Dünnschliffe fabrizierte,
- allen Mitgliedern des Geologisch-Paläontologischen Institutes und des Graduiertenkollegs,
- „Margot“ Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter, die sich für meine Prüfung die Zeit nimmt,
- der DFG, die mich drei Jahre finanzierte,
- Titus Haggan, der sehr wertvolle Brekzien-, Guinness- und Literaturtips gab,
- Jacques Pironon, der bei Ramanauswertung und mit hilfreichen e-Mails half,
- Familie Seiler, die mehrfach ihr Zelt bereitstellten,
- Gillian M. Farrell, die eifrig übersetzte und mich moralisch aufbaute,
- Covadonga Brime Lancara, die mit ständiger Hilfsbereitschaft und Liebenswürdigkeit für die Wiederbesorgung der geklauten Karten sorgte, und ihrem Mann Fernando, der mir am Ende meiner Dissertation die notwendige Energie mit einer Fabada Asturiana gab,
- Miguel Angel Garcia, Chef des Campingplatzes Fuentes Carrionas von Cervera de Pisuerga, der mich in die spanische Sprache und Lebensweise einführte und dem ich verdanke die ersten drei Wochen im Zelt bei Dauerregen überstanden zu haben,
- Nañel Bernardo M. del Valle Alvarez, Chef der Bodegon del Dobra bei Cangas de Onis, der mir die „Asturischen“ Sitten beibrachte,
- den Mitgalaxiern Kimmel, Luksch, Fux und Krawallex, die durch aufbauende Sätze wie „...des schaffsch Du eh net...“ meinen Durchhaltewillen provozierten,
- meinen Eltern und meiner Schwester für jegliche Unterstützung

....und all denen, die mir auf die eine oder andere Weise geholfen haben.

Vielen Dank!!!

Zusammenfassung

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit beschäftigt sich mit den tektonischen Brekzien der Barcaliente Formation und ihrer Dolomit- und Calcizemente, die auf eine hohe Fluidbeteiligung hindeuten. Ob die Strukturen der Brekzien in den Störungszonen durch Fluidüberdruck erzeugt und die Prozesse vergleichbar sind, wurde an vier Lokalitäten (I. Ponga-Meré, II. Ponga-Priesta, III. Esla - Pico Jano, IV. Picos - La Hermida) im östlichen Teil der Kantabrischen Zone mittels Petrographie, Kathodolumineszenz, Crushing, Mikrothermometrie, Ramananalyse, kombinierte Raman-Mikrothermometrie und Ermittlung der stabilen Isotopenzusammensetzung von Karbonaten untersucht. Neben den vier Brekzienlokalitäten, die in den tektonischen Einheiten Esla-, Ponga- und Picos-Decke liegen, wurden zusätzlich an drei Stellen die Konglomerate des Westfals in der Ponga- (Lokalität A Vega de Seberga) und Pisuerga-Carrion-Einheit (Lokalität B Riaño und C Cosgava) zu Vergleichsmessungen beprobt.

Alle vier Brekzien zeigen Anzeichen einer Dolomitisierung unter Ausbildung von fünf Dolomit-typen (a und e Replacementdolomite, b, c und d Satteldolomite).

Danach erfolgte in den Brekzienzonen eine Dedolomitisierung mit Ausfällung der Calcizemente 2, 3 und 4. Calcit 1 könnte die älteste Zementation sein und vor den Dolomiten ausgefallen sein.

Die mikrothermometrischen Untersuchungen von homogen eingeschlossenen Fluiden ergeben für die Dolomite a und b der Lokalitäten I, II und III minimale Bildungstemperaturen von 100-130 °C. Bei Lokalität IV. Picos (La Hermida) liegen die minimalen Bildungstemperaturen bei 170 °C für Dolomit d. Bei den Calciten 2, 3 und 4 betragen die minimalen Bildungstemperaturen für alle vier Brekzienlokalitäten 95-145 °C. Die Ermittlung der Schmelztemperaturen und kombinierte Raman-Mikrothermometrie ergaben für die Flüssigkeitseinschlüsse der Dolomite a, b und d in allen Lokalitäten eine hochsalinare Lösung mit der Hauptkomponente CaCl_2 . Bei den Flüssigkeitseinschlüssen der Calcite ist die Lösung entweder fast salzfrei oder beinhaltet NaCl. Die höchsten Salinitäten konnten sowohl für den Dolomit d als auch für den Calcit 3 in Lokalität IV. Picos (La Hermida) gemessen werden und deuten auf die besondere tektonische Stellung dieser Lokalität hin.

Die Untersuchungen mit der Crushing Stage

ergab, daß sich keine Gase in den Einschlüssen der Lokalitäten I bis IV befinden. Dagegen überwiegt in den Lokalitäten A, B und C der Konglomerate des Westfals ein Fluid mit Beimischungen von CO_2 und deutet keine Beziehung zu Fluiden der Brekzien an.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Barcaliente Formation zeigen einen großen Schwankungsbereich (-12,73 bis 1,51 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (PDB) zeigen keine große Varianz (2,56 bis 5,43 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB). Die Dolomite der Brekzienlokalitäten weisen geringere $\delta^{18}\text{O}$ - (PDB) und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf. Die geringsten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte befinden sich in den Calciten. Damit ergibt sich ein abnehmender Trend der Isotopenverhältnisse von der Barcaliente Formation über die Dolomite bis schließlich zu den Calciten mit den geringsten Werten.

Die kalkulierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (SMOW) und Salinitäten der dolomitisierenden Lösung weisen auf saline Formationswässer hin.

Die Flüssigkeitseinschlüsse in den Calciten deuten auf meteorisches Wasser.

Diese Ergebnisse führen in Anbetracht der Brekzien und ihrer Zemente zu folgendem Modell: Die in den Störungszonen der Barcaliente Formation durch den tektonischen und hydraulischen Überdruck erzeugten Brekzien sind Indikatoren für das Wechselspiel von interner und externer Beanspruchung während der tektonischen Entwicklung im östlichen Teil der Kantabrischen Zone (Hydrofrakturierungsbrekzien). Dabei spielt die Barcaliente Formation mit ihrer Verteilung über die gesamte Kantabrische Zone und nahezu homogener Zusammensetzung eine wichtige Rolle, um einen hydraulischen Überdruck und so die Brekzienbildung zu ermöglichen.

Die intensiven Fluidströme führten zu den beiden wichtigsten diagenetischen Ereignissen, die Dolomitisierung und Dedolomitisierung in den Störungszonen. Dabei wurden die Störungszonen mehrfach als Kanalisationssystem genutzt. Während der verschiedenen tektonischen Bewegungen kam es zu unterschiedlichen Strömungsbewegungen der Fluide und Brekzienbildungen. Trotz unterschiedlicher tektonischer Einheiten wird vermutet, daß zwei Fluidströmungssysteme in den vier untersuchten Störungszonen herrschten. Dabei stellte sich der Wasserchemismus von dolomitisierenden Fluiden mit hohen Salinitäten auf nahezu salzfreie bzw. NaCl-reiche Wässer bei den dedolomitisierenden Fluiden um.

Es ist anzunehmen, daß die dolomitisierenden Fluide, die als Formationswasser interpretiert werden, im Zuge der Variszischen Gebirgsbildung bei Anlegung der Deckenstrukturen („thin-skinned tectonics“) aus tieferliegenden Einheiten aszendent in die Barcaliente Formation gepresst wurden. Diese Fluide hätten die Anlegung der komplexen Deckengeometrie als „Gleitmittel“ erst ermöglicht und wären in einem ersten Schub an der Genese der Brekzien beteiligt.

In der darauffolgenden Extensionsphase bieten diese Bereiche die günstigsten Voraussetzungen als Migrationswege für weitere Fluide. So könnten meteorische Fluide deszendend in die Störungszonen eindringen, dort das Gestein dedolomitisieren und weitere Brekzierungen schaffen.

Die Fluidkomposition in den Calcizementen der Konglomerate des Westfals weist auf eine andere Quelle und unterschiedliche Bildungsbedingungen als bei den Brekzien hin. Dies gibt Hinweise auf weitere Fluidströme in der Kantabrischen Zone.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Daten belegen, daß an vier verschiedenen Brekzienlokalitäten mit komplexen Zementationen über ein Gebiet von über 900 km² ähnliche Prozesse abliefen.

Abstract

The main subjects of this study are the tectonic breccias of the Barcaliente formation and their dolomites and calcites which indicate a high fluid participation. It has been proven in four localities (I. Ponga-Meré, II. Ponga-Priesca, III. Esla - Pico Jano, IV. Picos - La Hermida) in the eastern part of the Cantabrian Zone that the structures of the breccias in the fault zones are caused by fluid overpressure and that these processes are comparable. Petrography, cathodoluminescence, crushing, microthermometry, Raman analyses, combined Raman-microthermometry and analyses of stable isotopes were used for this purpose. In addition to the four main localities, which are situated in the tectonic units, named Esla, Ponga and Picos nappe, samples were taken from three other localities to compare these with the breccias. All samples belong to the conglomerates of the Westphalian (localities A Vega de Sebarga in the Ponga-unit, B Riaño and C Cosgava in the Pisuerga-Carrion-Unit).

Every one of the four breccias show indications of dolomitisation and the precipitation of five dolomites (a and e replacement dolomites, b, c and d saddle dolomites).

Subsequently dedolomitisation and precipitation of calcites 2, 3 and 4 took place. Calcite 1 could be the oldest cement generation and even older than the dolomites.

Microthermometric measurements of homogeneous trapped fluids indicate that dolomite a and b of localities I, II and III contain minimum precipitation temperatures of 100 to 130 °C. In locality IV, the minimum formation temperatures are 170 °C for dolomite d. The calcites 2, 3 and 4 of every breccia locality show temperatures of 95 to 145 °C. Combined Raman and microthermometric measurements indicate for all fluid inclusions of dolomite a, b and d a high saline brine, the main component being CaCl_2 . The fluid inclusions of calcites are almost salt-free or enriched with NaCl. The highest salinities were measured in the fluid inclusions of dolomite d and calcite 3 of the locality IV and emphasize the special feature of this locality.

The observations in the crushing stage showed that there are no gases in the fluid inclusions in the localities I to IV. However, the main fluid in the localities A, B and C is mixed with CO_2 and shows that there is no relation to the fluids of the breccias.

The $\delta^{18}\text{O}$ -values of the Barcaliente formation

have a wide spectrum (-12,73 to 1,51 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB). That is not the case with the $\delta^{13}\text{C}$ -values of the Barcaliente formation (2,56 bis 5,43 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB). Dolomites contain lower values of each and calcites contain the lowest values. As a result, there is a trend from high values in the Barcaliente formation to lower ones in the dolomites and the lowest values in calcites.

The calculated $\delta^{18}\text{O}$ -values (SMOW) indicate the origin of the brine in the fluid inclusions of dolomite as saline formation waters. The fluid inclusions of calcites could contain meteoric water.

These results lead to the following model: The breccias are caused by tectonic and hydraulic overpressure in the fault zones of the Barcaliente formation. They are indicators of the role of internal and external pressure caused by the tectonic evolution in the eastern part of the Cantabrian Zone (hydrofracturing). The hydraulic overpressure is caused by the Barcaliente formation covering the whole region with its typical homogeneity.

The intense fluid flows led to two main diagenetic processes - dolomitisation and dedolomitisation in the fault zones. In this connection these zones were used as a channel system.

Different tectonic movements caused different fluid flows and brecciations. Despite different tectonic units, it is assumed that there were two fluid regimes in all four fault zones. The fluid chemistry changed totally from a dolomitising fluid to a less saline or NaCl-enriched dedolomitising fluid.

It is assumed that the dolomitising fluids, interpreted as formation waters, ascended during the nappe emplacement of the Variscan orogeny (thin-skinned tectonics) from lower units into the Barcaliente formation. These fluids could have functioned as a lubricate of the nappe geometry and could have been part of the first pulp of the breccias.

In the rifting that followed, these zones were the best migration paths for new fluids. The meteoric fluids could have descended there, dedolomitised and brecciated the zones.

The fluid composition of the calcites in the Westphalian conglomerates are totally different to the fluids of the breccias and have a different origin and formation conditions. The fluids which formed the calcites of the conglomerates are one example of the many other different cements in the Cantabrian Zone.

The data reveal the similar processes of complex cementations in four different breccia localities covering an area of more than 900 km².

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	8
1.1 Zielsetzung	8
1.2 Lage des Arbeitsgebietes	8
2 Geologischer Rahmen	10
2.2 Die Barcaliente Formation	11
2.3 Tektonik	13
2.3.1 Die Kantabrische Zone	13
2.3.2 Historische Entwicklung des strukturellen Aufbaues	14
2.3.3 Allgemeine Struktur	14
2.3.4 Zeitpunkt der Bewegungen	17
2.3.5 Die Entwicklung nach der Variszischen Kompressionsphase	17
2.3.5.1 Die spät-, bzw. postvariszische Extension	18
2.3.5.2 Die Alpine Kompression	18
2.3.6 Die bearbeiteten Deckeneinheiten	18
2.3.6.1 Ponga-Einheit	18
2.3.6.2 Esla-Einheit	18
2.3.6.3 Picos de Europa-Einheit	19
2.3.6.4 Die Pisuerga-Carrion-Einheit	19
2.3.7 Bisheriger Kenntnisstand über die bearbeiteten Decken und Brekzien	19
3 Geräteparameter und Methodik	20
3.1 Beprobung und Präparation	20
3.2 (Kalt-)Kathodolumineszenz und Spektralanalyse	20
3.3 Spektralanalyse der fluoreszierenden Einschlüsse	21
3.4 Mikrothermometrie	22
3.5 Crushing	22
3.6 Raman-Analyse	23
3.7 Raman-Analyse kombiniert mit Mikrothermometrie	23
3.8 Analyse der stabilen Isotope	27
3.9 Röntgendiffraktometrie	27
4 Daten	28
4.1 Brekzienlokalitäten und -beschreibung	28
4.1.1 Brekzien-Lokalität I. Ponga-Meré (nördliche Ponga-Einheit)	28
4.1.2 Brekzien-Lokalität II. Ponga-Priesca (westliche Ponga-Einheit)	29
4.1.3 Brekzien-Lokalität III. Esla (Pico Jano- Duplex)	30
4.1.4 Brekzien-Lokalität IV. Picos (La Hermida)	31
4.1.5 Die Konglomerate des Westfals (Lokalitäten und Beschreibung)	32
4.1.5.1 Die Lokalität A Vega de Sebarga in der Ponga-Einheit	32
4.1.5.2 Die Lokalitäten B Riaño und C Cosgava in der Pisuerga-Carrion-Einheit	32
4.2 Das Wirtsgestein - die Barcaliente Formation.	34
4.3 Zementstratigraphie	34
4.3.1 Dolomit	34
4.3.1.1 Subtyp a - feinkristalliner, anhedraler Replacementdolomit	34
4.3.1.2 Subtyp b - mittelkristalliner, subhedraler Satteldolomit	34
4.3.1.3 Subtyp c - klarer Satteldolomit	35
4.3.1.4 Subtyp d - trüber Satteldolomit	36
4.3.1.5 Subtyp e - euhedraler Replacementdolomit	36

4.3.2 Dolomitisierung	37
4.3.3 Calcit	37
4.3.3.1 Calcit 1 - fibrös feinkristalliner Calcitzement	38
4.3.3.2 Calcit 2 - klarer nichtlumineszierender Blockcalcit	38
4.3.3.3 Calcit 3 - trüber grobkristalliner Blockcalcit	39
4.3.3.4 Calcit 4 - mittelkristalliner Blockcalcit	39
4.3.4 Dedolomitisierung	39
4.3.5 Zementabfolgen	40
4.3.6 Regionale Verbreitung der Zemente	40
4.3.7 Calcitadern der Konglomerate des Westfals	41
4.3.8 Idiomorpher Quarz	41
4.3.9 Stylolithen	41
4.4 Mikrothermometrie	42
4.4.1 Morphologie und Distribution	42
4.4.1.1 Dolomit-Subtypen	42
4.4.1.2 Calcite	43
4.4.1.3 Calcitadern und detritische Quarze der Konglomerate des Westfals	43
4.4.2 Homogenisierungs- und finale Schmelztemperatur	52
4.4.2.1 Ponga-Meré	52
4.4.2.2 Ponga-Priesca	53
4.4.2.3 Esla (Pico Jano)	53
4.4.2.4 Picos (La Hermida)	53
4.4.2.5 Zusammenfassung	54
4.4.2.6 Calcit im Konglomerat des Westfals (Lokalität C Cosgava)	54
4.5 Präsenz und Analyse von Gasen in Flüssigkeitseinschlüssen	56
4.5.1 Crushing	56
4.5.2 Schmelztemperatur von Clathraten	56
4.5.3 Raman-Untersuchungen an gashaltigen Flüssigkeitseinschlüssen	56
4.5.3.1 Quarze in den Calcitadern der Konglomerate des Westfals	56
4.5.3.2 Calcitadern der Konglomerate des Westfals	58
4.6 Ramanmessungen kombiniert mit Mikrothermometrie	59
4.6.1 Analyse der Hydrate	59
4.7 Spektralanalyse der fluoreszierenden Einschlüsse	66
4.8 Stabile Isotope	67
4.8.1 Die Barcaliente Formation	67
4.8.2 Ponga-Meré	68
4.8.3 Ponga-Priesca	70
4.8.4 Esla (Pico Jano)	70
4.8.5 Picos (La Hermida)	70
4.8.6 Zusammenfassung	70
4.8.7 Calcitadern der Konglomerate des Westfals	71
4.9 Röntgendiffraktometrie	72
5 Diskussion	73
5.1 Lösungszusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse	73
5.1.1 Salinitäten	73
5.1.2 Dichte der Flüssigkeitseinschlüsse	75
5.2 Homogenisierungs- und finale Schmelztemperatur - zwei wichtige Parameter	76
5.2.1 Die fünf Haupttrends	76

5.2.2 Fluidgeschichte der Lokalitäten	78
5.2.2.1 Ponga-Meré	78
5.2.2.2 Ponga-Priesca	79
5.2.2.3 Esla (Pico Jano)	79
5.2.2.4 Picos (La Hermida)	79
5.2.2.5 Überblick	80
5.2.3 Druck- und Temperaturbedingungen	81
5.2.3.1 Ponga-Meré	83
5.2.3.2 Ponga-Priesca	84
5.2.3.3 Esla (Pico Jano)	85
5.2.3.4 Picos (La Hermida)	86
5.2.3.5 Fazit	86
5.3 Stabile Isotope (Kohlenstoff und Sauerstoff)	87
5.3.1 Die Barcaliente Formation und ihr Isotopengehalt	87
5.3.2 Die Isotopentrends der vier Lokalitäten	90
5.3.2.1 Ponga-Meré	90
5.3.2.2 Ponga-Priesca	92
5.3.2.3 Esla (Pico Jano)	93
5.3.2.4 Picos (La Hermida)	94
5.3.2.5 Zusammenfassung der Isotopenentwicklung	94
5.3.3 Calcitadern der Konglomerate des Westfals	95
5.4 Herkunft der zementabscheidenden Lösung	96
5.5 Die idiomorphen Quarze	99
5.6 Stylolithisierung der Barcaliente Formation	99
5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Interpretationen	100
6 Die Brekzien und ihre Zemente	102
6.1 Diagenetische Prozesse in den Brekzien	102
6.1.1 Die Dolomitisierung	102
6.1.1.1 Dolomitisierungsmodelle in der Literatur	102
6.1.1.2 Mg ²⁺ -Quelle - Allgemein	103
6.1.1.3 Die Mg ²⁺ -Quelle im Arbeitsgebiet	103
6.1.1.4 Der Transportmechanismus der dolomitisierenden Fluide im Arbeitsgebiet	104
6.1.2 Die Dedolomitisierung	104
6.1.2.1 Die Dedolomitisierung im Arbeitsgebiet	105
6.2 Modell von tektonischen Brekziengenesen	106
6.2.1 Die verschiedenen Brekziierungsphasen	107
6.2.2 Brekzienevolution	108
6.2.3 Die vier bearbeiteten Brekzien	108
7 Fluid- und Brekziierungsmodell	110
8 Ausblick	113
9 Literatur	114
10 Anhang	123
10.1 Lage der Lokalitäten und verwendetes Kartenmaterial	123
10.2 Zementverteilung und Probenbezeichnung	124
10.3 Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüsse	125
10.4 C-/O-Isotopenzusammensetzung von Karbonat und Sediment	134
10.5 Röntgendiffraktometrische Analyse	135
10.6 Fototafeln	139
10.7 Lithologie	148

1 Einleitung

Bereits bei der ersten Geländebegehung fielen die Brekzien der Barcaliente Formation mit ihren grauen scharfkantigen Komponenten und weiß-grau-gelber Matrix auf. Diese Brekzien sind Hauptgegenstand dieser Arbeit. Trotz räumlicher Distanzen von über 30 km zwischen den verschiedenen Brekzienlokalitäten und der abwechslungsreichen Lithologie der Kantabrischen Zone, handelte es sich dabei immer um Brekzien der Barcaliente Formation. Dies steigerte das Interesse und ließ die Frage aufkommen, warum ausgerechnet diese eine Formation brekziiert wurde. So entwickelte sich das Vorhaben im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 273 „Einwirkung fluider Phasen auf Locker- und Festgestein“, am Beispiel der Brekzien die Wirkung von Fluiden auf das Gestein zu untersuchen. Brekzien sind nicht nur Indikatoren für tektonische Aktivitäten, sondern auch ein typisches Erscheinungsbild von Erzlagerstätten (BRANQUET et al. 1999). So könnten die grundsätzlich von wissenschaftlichem Interesse geprägten Untersuchungen und Ergebnisse in Zukunft als Anleitung oder Hilfsmittel zur eingehenden Beschreibung von Brekzien dienen und damit eventuell ökonomischen Nutzen bei der Suche nach neuen Minerallagerstätten haben.

1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, die Ursache und den Prozeß der Brekzierung der Barcaliente Formation im Zusammenhang mit den diagenetischen Zementen zu präsentieren. Desweiteren sollte die spätdiagenetische Entwicklung der Barcaliente Formation in den Störungszonen der tektonischen Einheiten (Ponga-, Esla- und Picos de Europa-Einheit) durch Aufstellung einer Zementstratigraphie dargestellt werden. Um die beteiligten Paläofluide und Bildungsbedingungen zu charakterisieren, sollten die Zemente petrographisch und vor allem in Hinblick auf ihren Gehalt und ihre Qualität an Flüssigkeitseinschlüssen, wie auch dem Verhältniswert an stabilen Isotopen untersucht werden.

1.2 Lage des Arbeitsgebietes

Das Arbeitsgebiet erstreckt sich über 900 km in der nördlichen spanischen Küstenkordillere, genannt Cordillera Cantábrica. Dabei liegt der Arbeitsbereich in den drei Provinzen Asturias, Cantabria und Castilla y León. Es wurden vier

Lokalitäten untersucht. Diese liegen in der nördlichen und westlichen Ponga-Einheit, der Esla-Einheit im Süden des Arbeitsgebietes und der Picos de Europa-Einheit im Norden. Diese Einheiten sind tektonische Decken die zur Kantabrischen Zone gehören. In allen vier Lokalitäten sind Brekzien ausgebildet.

Die nördlichste Lokalität liegt bei Meré (siehe Abb. 1 Lokalität I). Lokalität II liegt im Westen des Arbeitsgebietes bei der Ortschaft Priesca am Rio Color. Im Süden befindet sich Lokalität III am Fuße des Berges Pico Jano in der Nähe der Ortschaft Crémenes. Die östlichste Lokalität (IV) liegt am Eingang der Steilschlucht „Desfiladero de la Hermida“.

Zusätzlich wurden noch die Konglomerate des Westfals beprobt. Die Lokalität A liegt in der westlichen Ponga-Einheit zwischen den Ortschaften Priesca und Vega de Sebarga. Zwei weitere Lokalitäten liegen in der Pisuerga-Carrion-Einheit bei den Ortschaften Riaño (Lokalität B) und Cosgava bei Potes (Lokalität C).

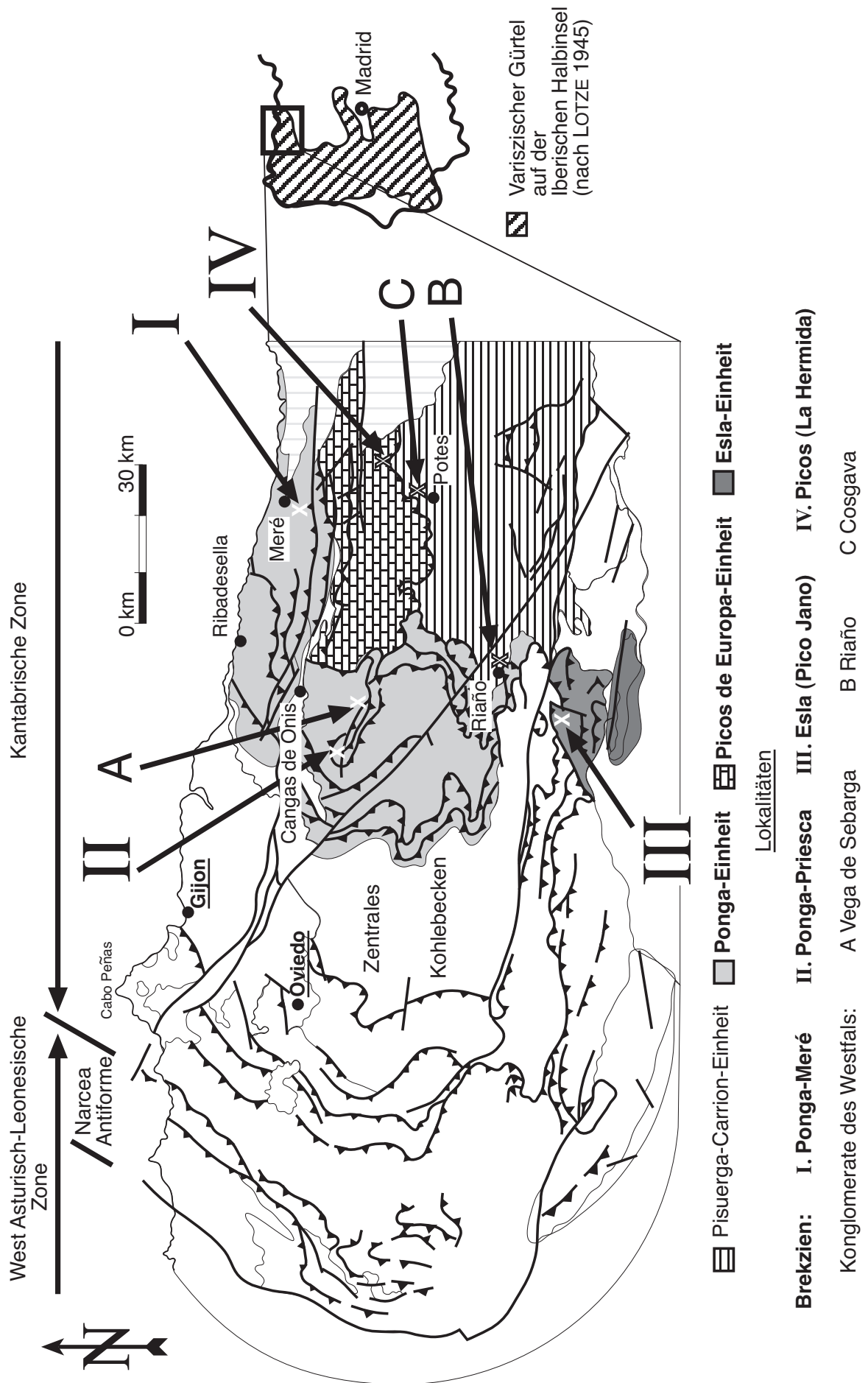


Abb. 1: Lage der Lokalitäten

2 Geologischer Rahmen

2.1 Die Stratigraphie

Die vier beprobten Lokalitäten (I-IV) liegen im östlichen Bereich der Kantabrischen Zone. Sie repräsentiert nach LOTZE (1945) den östlichen Teil des Variszischen Falten- und Überschiebungsgürtels Spaniens. Die Stratigraphie dieser Zone kann bis zum Mesozoikum in zwei Bereiche gegliedert werden (siehe Abb. 2):

- 1.) Die Abfolge der spät-präkambrischen bis unterkarbonischen Einheiten und
- 2.) eine Abfolge oberkarbonischer Einheiten (HEWARD & READING 1980).

Vor dem Oberkarbon herrscht in der Kantabrischen Zone eine sich über den gesamten Bereich erstreckende Plattform, auf der sich geringmächtige Einheiten ablagerern. Es gibt keine Anzeichen für kristallines Basement: Präkambrische Schiefer und Turbidite sind die ältesten im Westteil der Kantabrischen Zone aufgeschlossenen Schichten.

Die lithologische Abfolge der Einheiten setzt sich mit den Konglomeraten und Sandsteinen der Herrería Formation (Fm.) fort. Die darauffolgenden Kalke und Dolomite der Láncara Fm. des Unterkambriums, die Sand- und Tonsteine der Oville Fm. und die Barrios Quarzsandsteine (Ordovizium) bilden die Basis im Bereich der vier Lokalitäten (I, II, III, IV).

Das mittlere Ordovizium bis untere Devon ist für einen großen Teil der Kantabrischen Zone durch eine Schichtlücke geprägt. Bei I. Ponga-Meré wird das mittlere Ordovizium durch die

Konglomerate der Ligüeria Fm. und den Schiefern von Sueve („Pizzarras del Sueve“) repräsentiert. Im Bereich der Lokalität III. Esla (Pico Jano) besteht das untere Silur aus den Schiefern und Sandsteinen der Formigoso Fm. Die vollständige devonische Abfolge mit Schiefern, Sandsteinen und Karbonaten ist ebenfalls im Umfeld der Lokalität III. Esla (Pico Jano) ausgebildet.

Es folgt in allen vier Lokalitäten das Unterkarbon mit den Schiefern der Vegamián Fm. und den meist rötlichen Karbonaten der Alba Fm. Am Ende des Unterkarbons und am Anfang des Oberkarbons ist die Fazies durch marine karbonatische Ablagerungsräume (Alba Fm. und Barcaliente Fm.) in tektonisch ruhiger Umgebung gekennzeichnet.

Über der Barcaliente Fm. lagern sehr unterschiedliche Formationen, die verschiedene Faziesräume repräsentieren. Im Bereich der Lokalität II. Ponga-Priesca folgen die abwechslungsreichen und zunehmend terrigen geprägten Abfolgen der Ricacabiello (SJERP 1967) und Escalada Fm. (BAHAMONDE & COLMENERO 1993). Der überwiegend karbonatisch geprägte Faziesraum setzt sich bei Lokalität IV. Picos (La Hermita) mit Ablagerung der Picos Fm. fort (MAAS 1974 und Anhang Tabelle Lithologie).

Ab dem mittleren Oberkarbon ist die Kantabrische Zone ein Bereich mit periodischer Deformation und gleichzeitiger Sedimentation mit einer Sedimentakkumulation von 2 bis 5 km (HEWARD & READING 1980). Es gibt Anzeichen von

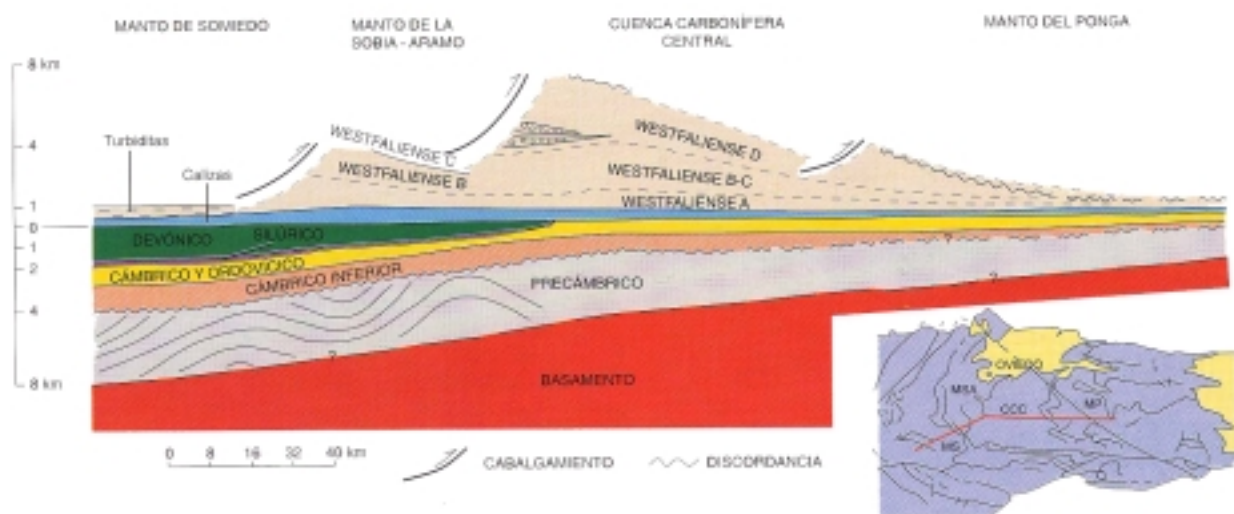


Abb. 2: Geologische Situation in der Kantabrischen Zone (aus ALONSO & PULGAR 1995 nach MARCOS & PULGAR 1982)

etabliert. Besonders für den Bereich der Picos de Europa lehnte MAAS (1974) die Einteilung zu einer eigenständigen Formation ab. Erst MARTÍNEZ-GARCÍA (1981) stimmte für diesen Bereich der Kantabrischen Zone der Untergliederung mit einem eigenen Formationsnamen zu und der Begriff der Barcaliente Fm. wurde schließlich akzeptiert.

Durch diese Definition zu einer eigenständigen Formation ergab sich auch das Problem unterschiedlicher Faziesinterpretationen. Die Barcaliente Fm. wurde von vielen Autoren als ein Faziesraum mit geringer Sedimentationsrate unter niedrig energetischen Bedingungen (VAN DEN BOSCH 1969) angesehen. REUTHER (1977) widersprach dieser Interpretation mit dem Hinweis auf vollkommen bioturbate Schichten und die Präsenz von Chondriten (Freßbauten von Organismen, wie z.B. Würmern im tiefer marinen Milieu). So wandelte sich die allgemeine Faziesinterpretation von einem lagunären (flach- bis intertidalen) Ablagerungsraum (GONZÁLEZ-LASTRA 1978, SÁNCHEZ DE LA TORRE et al. 1983) zu einem flachen Schelfbereich (HEMLEBEN & REUTHER 1980) mit einer Meerestiefe von ca. 100 bis 300 m.

Schließlich integrierten EICHMÜLLER & SEIBERT (1984) beide Vorstellungen in einem Modell. Ein Bereich besteht aus Kalken der lagunären Fazies für die Ponga- und Picos-Einheit im Osten. Im Westen und Süden wird ein Bereich mit alodapischen Kalken für die Esla-Sobia-Bodon- und Somiedo-Correcilla-Einheiten postuliert (BARBA et al. 1990). Dementsprechend beschrieb LEYVA (1996) für die Barcaliente Fm. des Blattes Ribadesella (31) in der Ponga-Einheit ein inter- bis supratidales Ablagerungsmilieu. So spiegelt die Barcaliente Fm. unterschiedliche, aber rein karbonatisch geprägte Ablagerungsräume wider.

Eine exakte zeitliche Einstufung der Barcaliente Fm. ist schwierig (siehe MARTÍNEZ-GARCÍA 1971), da ihre Fossilienarmut wenig Rückschlüsse auf die exakte Chronostratigraphie zuläßt. Cephalopodenfunde im Übergangsbereich zur Alba Fm. geben einen Hinweis auf den Bereich der Eumorphoceras Zone (KULLMANN 1962 und WAGNER GENTIS 1963). Durch Korrelation zwischen der spanischen Fusulinidenzonierung (GINKEL 1965) und dem europäischen Goniatitenstandard, wird die Barcaliente Fm. der E₂-Zone der oben genannten Goniatiten (Arnsbergian), bzw. dem Namur A (RODRÍGUEZ et al. 1986) zugeordnet und reicht maximal bis an die Basis der Reticuloceras Zone (Basis Kinderscoutian)

heran (SANCHEZ DE POSADA et al. 1990). Als stratigraphisch wichtiger Horizont wird dabei die synsedimentäre „Porma-Brekzie“ angesehen (REUTHER 1977). Bis zum Ende des Namurs A (frühes Serpukhovian) repräsentiert die Kantabrische Zone ein stabiles Schelfgebiet, unbeeinflusst von der variszischen Orogenese. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Sedimentation dieses Zeitraumes fast 9 Ma andauerte (Arnsbergian 331,1 Ma bis Basis Kinderscoutian 322,8 Ma nach HARLAND et al. 1990).

Die Barcaliente Fm. wird von mikritischen Karbonaten aufgebaut, in denen z.T. Crinoiden mit bis zu 2 cm Durchmesser (MOORE et al. 1971) in schichtparallelen Laminationen auftreten. Generell gilt die Barcaliente Fm. als fossilarm. Der hohe Gehalt an Bitumen gilt als typisches Merkmal dieser Formation. Das Unterlager der Barcaliente Fm. bildet die sogenannte Caliza Griotte oder auch Alba Fm., die sich mit ihrer meist rötlichen Farbe und maximalen Mächtigkeit von nur 40 m deutlich von der dunklen Barcaliente abhebt. Im Hangenden folgen Einheiten mit rapiden Fazieswechseln, wie die Valdeteja Fm. südlich des Kohlebeckens mit massiven Riffkalcken von bis zu 1000 m Mächtigkeit oder die Ricacabiello Fm., eine von Schiefen geprägte, bis zu 150 m mächtige Abfolge (EICHMÜLLER 1985, COLMENERO et al. 1988).

Die Barcaliente Fm. enthält teilweise bemerkenswerte Erzmineralkonzentrationen, die schon seit den Römern ausgebeutet wurden (PANIAGUA et al. 1987, PANIAGUA & RODRÍGUEZ-PEVIDA 1988). Dabei handelt es sich z.B. im östlichen Teil der Kantabrischen Zone um synsedimentäre Managanlagerstätten (LUQUE et al. 1990). In diesem Bereich der Kantabrischen Zone werden auch großräumige Dolomitierungen geschildert, die die Barcaliente Fm. betreffen (GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al. 2000).

Als einzige Formation des Karbons erstreckt sich die Barcaliente Fm. über den ganzen Bereich der Kantabrischen Zone (COLMENERO et al. 1993) mit einer schwankenden Mächtigkeit von 50-400 m. Damit ist die Barcaliente Fm. die jüngste geologische Einheit, die die Kantabrische Zone komplett bedeckt, bevor es zu starken tektonischen Bewegungen kommt. Die Komplexität dieser tektonischen Phasen im Übergang von Namur zum Westfal ist für die darauffolgende fazielle Diversifikation der Abfolgen verantwortlich. Auf die prägenden tektonischen Ereignisse wird daher im folgenden Kapitel eingegangen.

2.3 Tektonik

Da in allen untersuchten Lokalitäten tektonische Deformationen die Hauptrolle spielen, wird in den folgenden Kapiteln der theoretische Hintergrund und die Ansichten vieler Autoren zusammenfassend dargestellt, um die vielen Faktoren und die Komplexität der tektonischen Situation zu verdeutlichen. Bei den folgenden geschilderten tektonischen Bewegungen ist die Mitwirkung von Fluiden nach dem Modell von HUBBERT & RUBEY (1959) sehr wichtig.

2.3.1 Die Kantabrische Zone

Die bearbeiteten Lokalitäten liegen im Vorland-Falten- und Überschiebungsgürtel des Variszischen Kollisionsorogens auf der nordwestlichen Iberischen Halbinsel. Dieser Bereich, die Kan-

tabrische Zone (LOTZE 1945, siehe Abb. 4), liegt im inneren Teil eines gebogenen Orogengürtels (Asturischer oder Ibero-Amorikanischer Bogen). SCHULZ (1858) begann mit der Erforschung der Tektonik der Kantabrischen Zone. Weitere Fortschritte über die Vorstellung der tektonischen Prozesse werden besonders von JULIVERT (1978, 1981) und JULIVERT et al. (1977) erzielt. Die Struktur dieser Zone wird als eine suprakrustale Dekkentechnik oder „thin-skinned tectonics“ bezeichnet, die durch die Existenz von mehreren Überschiebungsphasen und durch eine große Anzahl von Überschiebungen einen komplizierten Aufbau erhielt (ALVAREZ-MARRON & PÉREZ-ESTAÚN 1988, JULIVERT & ARBOLEYA 1986, PÉREZ-ESTAÚN et al. 1988). Bei dieser „dünnchaligen“ tektonischen Struktur bleibt das kristalline Unterlager, auch „basement“ genannt, von den plattentektonischen Bewegungen unbeeinflusst. Die

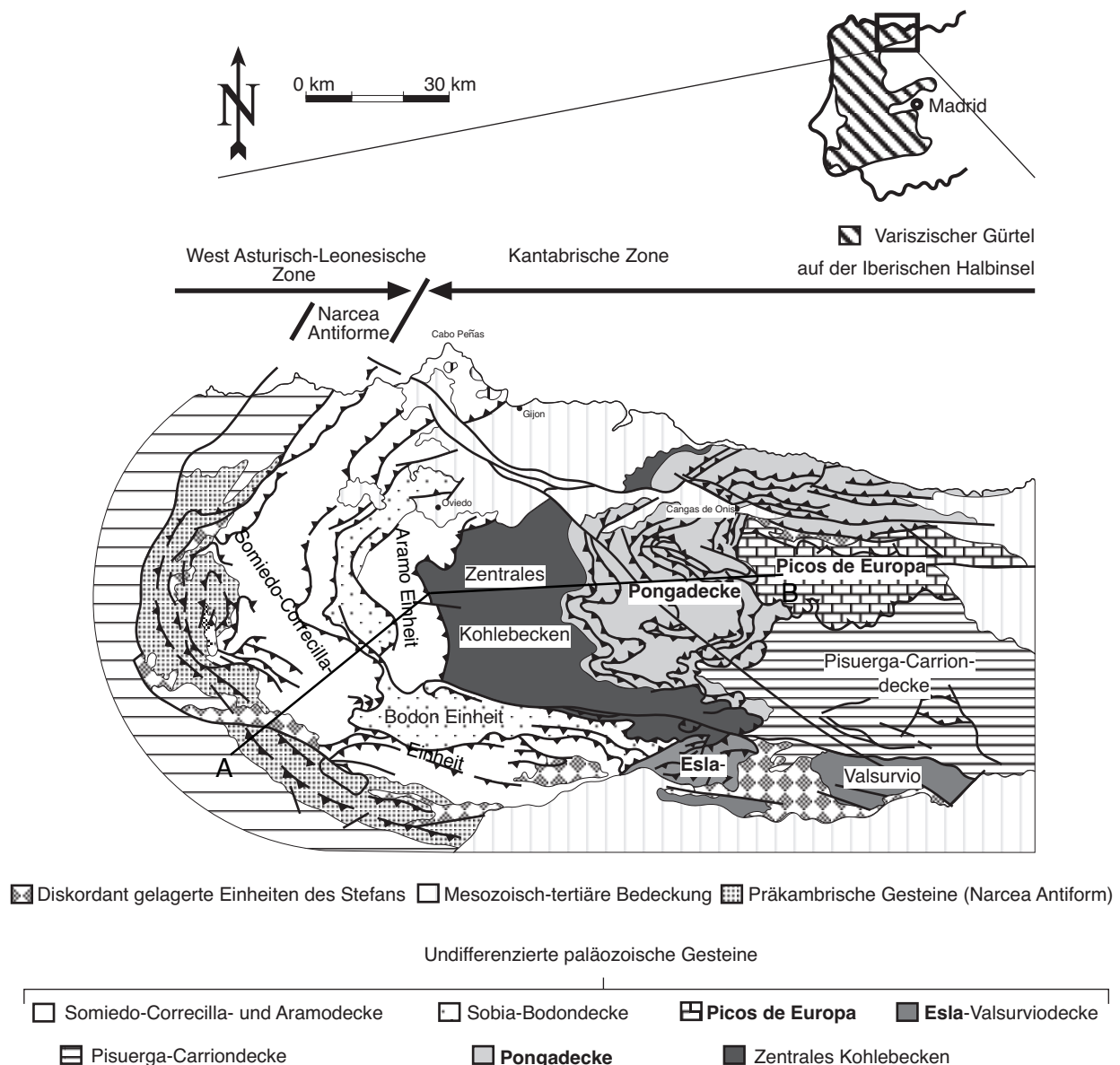


Abb. 4: Tektonische Übersichtskarte über die Kantabrische Zone (nach PÉREZ-ESTAÚN et al. 1988)

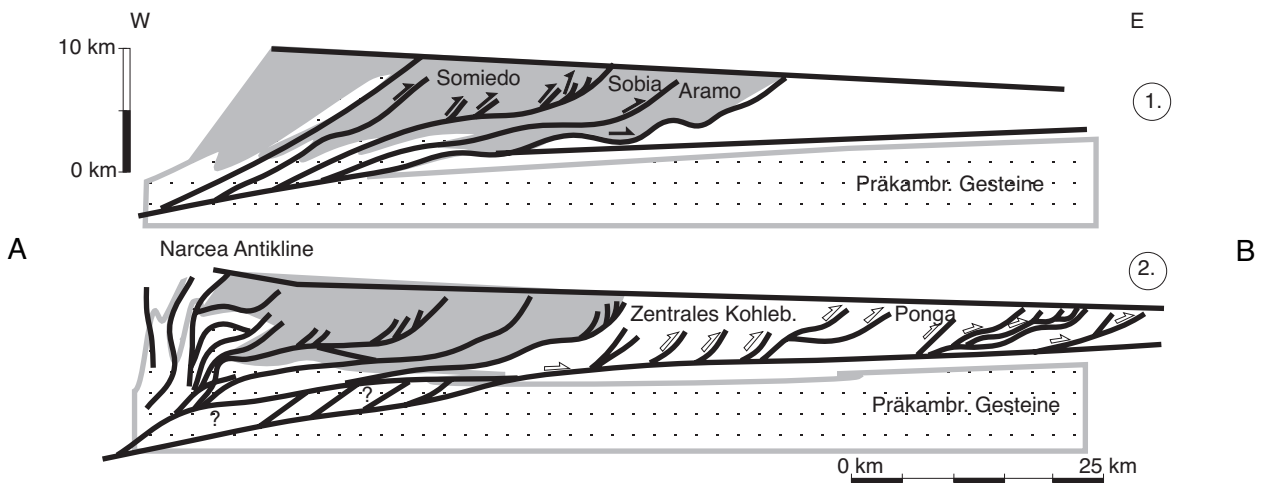


Abb. 5: Geologischer Schnitt (A-B) durch die Kantabrische Zone mit 2 Entwicklungsstadien (nach PÉREZ-ESTAÚN & BASTIDA 1990)

Deformation lief hauptsächlich unter versenkungsdiagenetischen Bedingungen ab. Anzeichen von Metamorphose sind selten und mit nur lokal begrenzter Entwicklung von Schieferung begleitet (KRUMM 1992).

2.3.2 Historische Entwicklung des strukturellen Aufbaues

Ein fundamentales Werk zu diesem komplexen tektonischen Bau und der Struktur der Kantabrischen Zone liefert DE SITTER (1961). In diesem Werk gliedert er die sogenannten „Bretonischen“ Bewegungen in mehrere Phasen: Die „Sudetische“ Phase oder „Curavacas“-Phase mit zwei Subphasen (post-Namur und post-Westfal A), die „Asturische“ Phase (oberes Westfal bis Stefan im Norden Léons und Stefan A bis B im Norden von Palencia) und schließlich die „Saalische“ Phase (post-Stefan und prä-Trias). WAGNER (1959, 1965) erkennt 3 Hauptdiskordanzen mit den Bezeichnungen: Palentina oder Curavacas (prä-Westfal B), Leónica (prä-Westfal D) und Astúrica (prä-Stefan B). WAGNER & MARTÍNEZ-GARCÍA (1974) vergleichen die Diskordanzen der Kantabrischen Zone mit diversen Strukturen im Nordwesten der gesamten Halbinsel und kommen zu dem Schluß, daß die Hauptphasen, die hauptsächlich die inneren Zonen während des Variszischen Hauptimpulses beeinflussten, vertikale Bewegungen erzeugten. Einen entscheidenden Fortschritt in der Erkenntnis der tektono-strukturellen Entwicklung dieser Zone wird von JULIVERT (1971) gemacht. Mit der Platzierung der Deckeneinheiten (Léon-Linie) und der Schließung des Asturischen Bogens skiz-

ziert er den Bau dieser Region, und am Ende des Westfal D, so JULIVERT (1979), findet die bis heute zu erkennende räumliche Verteilung der Störungen und tektonischen Einheiten statt. Dazu gehört auch das Überfahren der Picos de Europa-Einheit über die Pisuerga-Carrión-Decke, wie bei Lokalität IV. Picos (La Hermida) im Gelände zu erkennen ist. Als Bewegungs- und Deformationsmechanismus des strukturellen Aufbaus der Kantabrischen Zone vermutet SAVAGE (1979, 1980) hauptsächlich gravitative Kräfte zur Verschiebung der allochthonen Einheiten. Aber seit HUBBERT & RUBBEY (1959) ist der große Einfluß von Fluiden bei tektonischen Prozessen bekannt und ARBOLEYA (1981) vermutete für die tektonische Deformation und Mobilisation der Esla-Einheit Fluidüberdruck. Für HEWARD & READING (1980) vollzieht sich ein Wechsel von „transpressiven“ zu „transtensiven“ Phasen in Kombination einer übergeordneten „strike-slip“-Bewegung mit der größten Intensität im Westfal B. Nach RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ (1983) erfolgt im Kern des Asturischen Bogens während des Westfals d eine wichtige Deformation und Reaktivierung von Überschiebungen. Schließlich wird die Kantabrische Zone im Stefan und Westfal von einem Netzwerk von Störungen, wie in den Konglomeraten (Lokalitäten A, B und C) zu sehen ist, durchzogen.

2.3.3 Allgemeine Struktur

Nach Westen ist die Kantabrische Zone durch die Narcea Antiklinale von der West-Asturisch-Leonesischen Zone, in deren Zentrum präkambrische Gesteine aufgeschlossen sind, abge-

grenzt. Eine Überschiebung im Zentrum dieser Antiklinalen bildet die Grenze zwischen der Kantabrischen und West-Asturisch-Leonesischen Zone (siehe Abb. 1). Diese Grenze repräsentiert die vorderste Front der Schieferung und der Metamorphose, die im allgemeinen nach Westen hin zunehmen. Im Osten und Süden werden die paläozoischen Gesteine durch das Mesozoikum und Tertiär überlagert.

Die Gesamtstruktur der Kantabrischen Zone ist in der geologischen Karte und in einem geologischen Schnitt durch den zentralen Teil des Asturischen Bogens zu sehen (siehe Abb. 4 und 5). Die Überschiebungsf lächen gehen meist von dem Décollementhorizont der Kalke und Dolomite der Láncara Fm. aus (JULIVERT 1971). Im westlichen Teil reichen die Überschiebungsbahnen bis in die präkambrischen Einheiten.

Geometrisch gibt es zwei Überschiebungssysteme im geologischen Schnitt (JULIVERT & MARCOS 1973). Das erste Überschiebungssystem liegt in den westlichsten Einheiten der Kantabrischen Zone: Somiedo-Correcilla-, Sobia-Bodon- und Aramo-Einheit (siehe Abb. 5), in denen es zur Verdickung des orogenen Keiles kommt. Das zweite System entwickelte sich innerhalb des ersten Systems und erzeugte somit Überschiebungen, die nicht an die frontalste Überschiebung des ersten Systems durch ein Voranschreiten der Deformation in Richtung des Vorlandes, im Falle der Kantabrischen Zone in Richtung Osten, mit hintereinander liegenden Überschiebungen anschließen. Diese Veränderung der Abfolge der Überschiebungsbahnen wird auch als „out-of-sequence“ bezeichnet (MORLEY 1988).

Diese Prozesse bildeten die Geometrie der Narcea Antiform. Allmählich kam es zum Aufstieg der Einheiten von West nach Ost. So gradierte die tektonische Front bis ins Zentrale Kohlebecken, in die Ponga- und schließlich in die Picos de Europa-Einheit. Es ist wahrscheinlich, daß Fluide dieser Bewegung folgten oder gar sie erst ermöglichten, da sich so die Reibungswiderstände verringerten.

Das erste, dem Asturischen Bogen folgende Faltenystem hat senkrecht stehende, gegen das Zentrale Kohlebecken steil einfallende Achsenflächen. Die Vergenz zeigt in Richtung der konvexen Seite des Bogens. Dieses System dominiert im westlichen Teil der Kantabrischen Zone. Im Zentralen Kohlebecken sind beide Systeme gleichwertig, während im Osten die Systeme parallel verlaufen. Das zweite System zeigt sich im allgemeinen weniger stark komprimiert mit vertikal stehenden Faltenachsenflächen.

Die Falten des gebogenen Systems sind verwandt mit der Deckengeometrie und können als „leading edge folds“ (BOYER 1986) oder als „dorsal and frontal culmination walls“ (BUTLER 1982) bezeichnet werden. Die Falten des zweiten (radialen) Systems können in Beziehung zu den lateralen Strukturen der Überschiebungen gesetzt werden. Beide Faltenysteme wurden einer Kompression nach Platzierung der Einheiten ausgesetzt. Die Einengung der radialen Falten war intensiv in der Ponga-Einheit, deutlich zu sehen in den mäandrierenden Ausbissen oder Spuren der Überschiebungsf lächen (PÉREZ ESTAÚN et al. 1988, ALVAREZ MARRÓN &

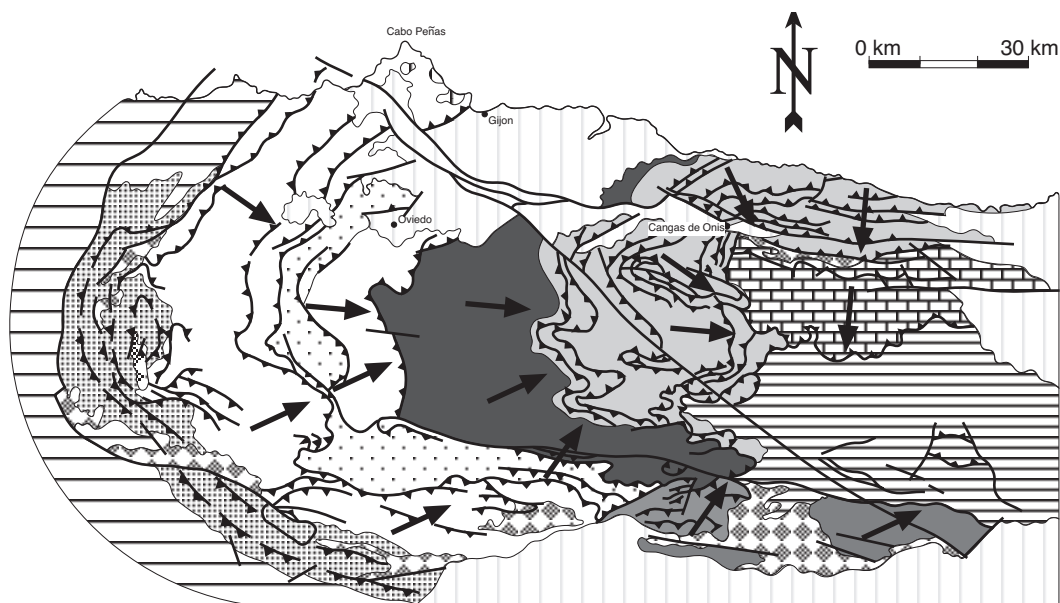


Abb. 6: Bewegungsrichtung der tektonischen Haupteinheiten (nach PÉREZ-ESTAÚN et al. 1988)

PERÉZ ESTAÚN 1988). Diese allseitige Kompression der Kantabrischen Zone nach der Überschiebungsphase bildet somit den eingeeengten Kern eines großen Bogens des Variszischen Orogens. Bemerkenswert ist diesbezüglich, daß die konkave Seite des Bogens nach Osten hin zum externen Teil zeigt und daß die Decken als wichtigste Strukturen ebenfalls in diese Richtung deuten. Diese Geometrie steht im Gegensatz zu der vieler anderer Bögen, wie beispielsweise der des Westalpinen Bogens und des Karpatenbogens (JULIVERT & MARCOS 1973).

Obwohl die Abfolge der Deformation in einer Hauptrichtung verlief, gibt es einige außergewöhnliche Strukturen, die nicht zu diesem Schema passen, sowie Störungen, die zuvor plazierte Überschiebungen beeinflussen. So wurden einige Überschiebungen offensichtlich durch untere, schuppenartige Überschiebungen oder Duplexe gefaltet, wie in der Esla-Region (ALONSO 1987a+b) oder auch Narcea Antiform (GUTIÉRREZ 1992).

Die Schubrichtung der Überschiebungseinheiten in der Kantabrischen Zone wurde abgeleitet von kinematischen Anzeigern, wie frontale und laterale Elemente der Einheiten und, seltener, von Gesteinen und Strukturen, die mit den Überschiebungsflächen in Verbindung stehen (FARIAS 1982, BASTIDA et al. 1984, ALONSO 1987b). Die Anzeichen des Versatzes zeigen folgende Merkmale:

1. Die Versatzvektoren aller Überschiebungseinheiten in der Kantabrischen Zone haben eine Verteilung, die in Richtung des Kernes des Asturischen Bogens ausgerichtet ist (zentripetale Orokline).

2. Kleine Veränderungen in der Richtung des Versatzvektors können zwischen benachbarten Einheiten, und gradationale Variationen innerhalb der gleichen Einheit auftreten.

Die Umlagerung der tektonischen Hauptkomplexe ist ein weiteres Anzeichen, das Beachtung in der Darstellung der strukturellen Entwicklung der Kantabrischen Zone verdient. Die Überschiebungskomplexe zeigen gebogene Formen, die sich im Uhrzeigersinn um den Asturischen Bogen anordnen und der Iris einer Kamerablende ähneln (BASTIDA & CASTRO 1988).

Um mit diesen Betrachtungen übereinzustimmen, müßte die Platzierung der Schuppen und Decken aus verschiedenen Richtungen stattgefunden haben (JULIVERT & ARBOLEYA 1986). So würden sich die Aramo-, Sobia- und Somiedo-Correcilla-Einheiten durch einen nordwärtsge-

richteten Schub verlagert haben. Bei der Esla-Einheit ist von einer nordostgerichteten Bewegung auszugehen. Während der Verlagerung des Zentralen Kohlebeckens und der Ponga-Einheit herrschte ein ostwärts gerichteter Schub, und während der Verlagerung der Picos-Einheit herrschte ein südgerichteter Schub vor (vgl. PÉREZ-ESTAÚN et al. 1988). In Übereinstimmung mit diesem Bewegungsmuster zeigt die Verlagerung jedes Überschiebungskomplexes eine andere Verkürzungsrichtung als die vorherige tektonische Einheit. Eine Verstärkung der vorherigen Falten und die Reaktivierung der älteren Faltensysteme fand statt. Dieser Reaktivierungsprozeß war besonders stark, als die Picos-Einheit hauptsächlich nach Süden verlagert wurde. Dies verursachte eine Reaktivierung und Umwandlung der lateralen Strukturen der östlichen Ponga-Einheit zu frontalen Strukturen in Zusammenhang mit der Verlagerung der Picos-Einheit (ALVAREZ-MARRÓN & PÉREZ-ESTAÚN 1988). In gleicher Weise gab es in diesem Stadium der Entwicklung eine Verengung und axiale Reorientierung, bis sogar ein vollkommenes Umkippen der axialen Oberflächen von frontalen und lateralen Strukturen, die bereits im südlichsten Teil der Kantabrischen Zone existierten (ALONSO 1987a), erfolgte. Zudem wurden die großen West-Ost-Störungen in diesem Gebiet revers reaktiviert (León- und Sabero-Gordón-Linie). Dieses kinematische Modell läßt eine progressive Rotation der tektonischen Einheiten und die Bildung des Asturischen Bogens in Übereinstimmung mit den paläomagnetischen Daten zu (RIES et al. 1980, PERROUD 1982).

Das Entwicklungsmodell von PÉREZ-ESTAÚN & BASTIDA (1990) löst die Platzprobleme, die sich bei einem zentripetalem Bogen ergeben. Tatsächlich paßt dieses Modell für die Gesamtstruktur der Kantabrischen Zone in Hinblick auf die „thin-skinned tectonics“.

Es ist anzunehmen, daß die in den letzten beiden Kapiteln (2.3.2 und 2.3.3) geschilderten Bewegungen, Prozesse und das dabei angelegte Netzwerk von Störungen von Fluidmobilisationen und -schüben begleitet oder erst ermöglicht wurden (HUBBERT & RUBEY 1959, MUCHEZ & SINTUBIN 1998). Diese Fluide wurden entlang von Störungen konzentriert und blieben als Restlösungen in Flüssigkeitseinschlüssen der Zementationen erhalten.

2.3.4 Zeitpunkt der Bewegungen

Um die strukturelle und fluidbegleitete Entwicklung der Kantabrischen Zone zu bestimmen, ist es wichtig, die Richtung der Platznahme der unterschiedlichen Überschiebungseinheiten zu erkennen (siehe Abb. 6) und ihre zeitliche Abfolge zu bestimmen (siehe Abb. 7). Die Überschiebung wandert zu Beginn und damit vor den „out-of-sequence“-Überschiebungen vom Hinterland zum Vorland in einer vorwärts gerichteten Abfolge („in sequence“).

Dies kann mit der palinspastischen Rekonstruktion der synorogenen Abfolge in West-Ost-Richtung gezeigt werden (MARCOS & PULGAR 1982). Tatsächlich weist die Anwesenheit einiger synorogener klastischer Keile, die nach Osten jünger werden, darauf hin, daß die erstplazierten Einheiten im Westen liegen (Somiedo-, Sobia- und Aramo-Einheit). Dann folgt das Zentrale Kohlebecken, darauf die beprobten Einheiten - die Esla-, die Ponga- und schließlich die Picos-Einheit. Diese Abfolge stimmt mit den Daten überein, die man durch eine Studie der Olistho-

strome in Bezug zu den tektonischen Einheiten erhalten hat (PERÉZ-ESTAÚN & BASTIDA 1990). Die Ablagerungen in der Esla-Einheit ergeben ein Alter des Westphals D (PERÉZ-ESTAÚN & BASTIDA 1990) oder Cantabrien (ARBOLEYA 1981), Stefan A für die Olisthostrome der Ponga-Einheit (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ & HEREDIA 1987) und in der Picos-Einheit sind die Olisthostrome dem Stefan B zuzuordnen (MAAS 1974). Die gleichen Schlußfolgerungen lassen sich ziehen, wenn man die Verteilung der orogenen Fazies betrachtet. So zeigen z.B. die Gesteine des Cantabrian (Moscovian-Kasimovian, unterstes Stefan) kontinentale Fazies, die diskordant über den schon plazierten Überschiebungskomplexen der Esla-Einheit lagert, während synorogene marine Fazies in den Picos de Europa zu beobachten ist (MARQUÍNEZ 1978 und Abb. 7).

2.3.5 Die Entwicklung nach der Variszischen Kompressionsphase

Nach den oben dargestellten Variszischen Bewegungen und Kompressionen kommt die Kan-

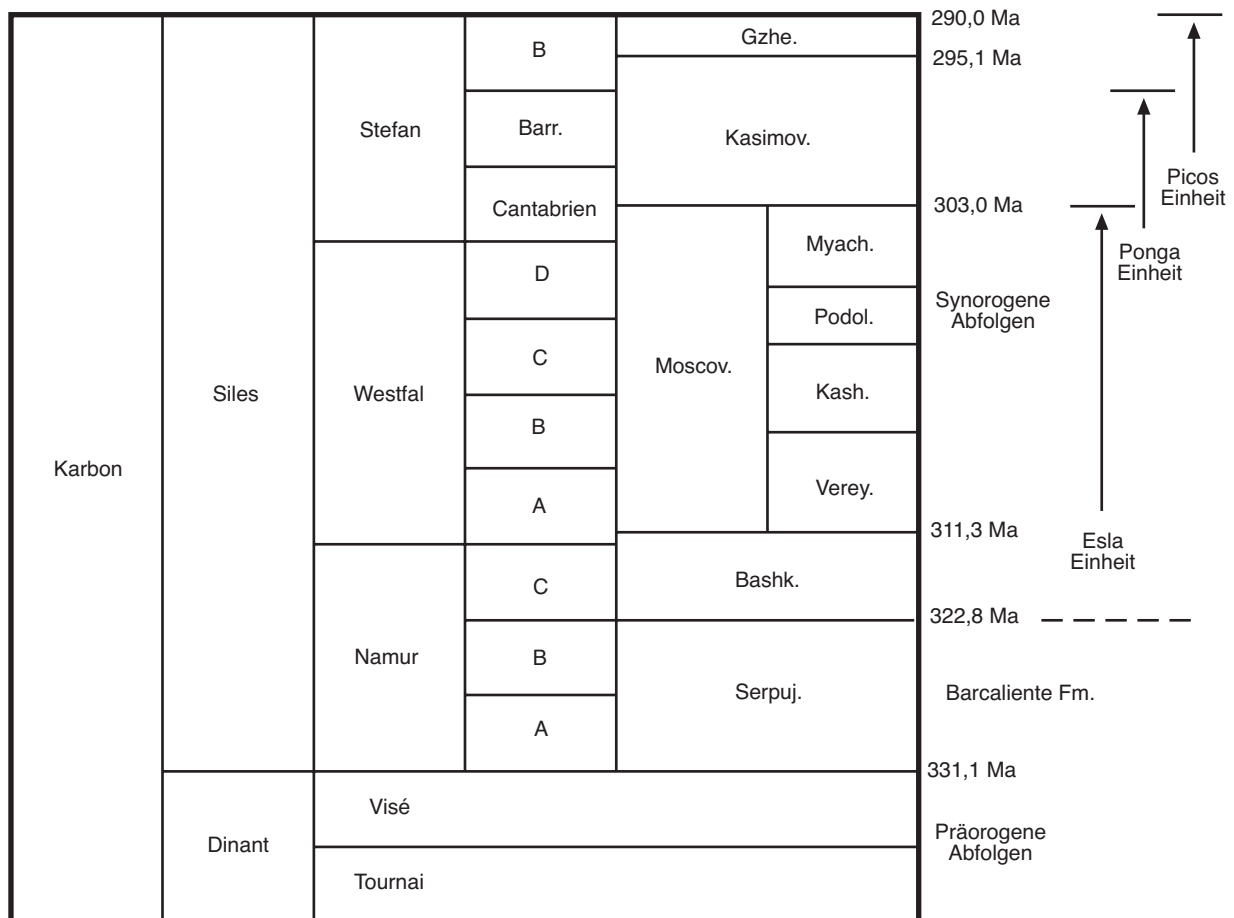


Abb. 7: Zeittafel und Plazierung der tektonischen Einheiten (modif. nach RODRIGUEZ FERNÁNDEZ & HEREDIA 1987, Datierungen nach HARLAND et al. 1990)

tabrische Zone nicht zur Ruhe. Es folgt eine spät- bzw. postvariszische Extension und schließlich die Alpine Kompression.

2.3.5.1 Die spät-, bzw. postvariszische Extension

Die Dehnungsbewegung oder Extension begann im ausgehenden Karbon und zu Beginn des Perms. Am Beispiel der Picos de Europa-Einheit läßt sich diese Phase im nördlichen Teil an West-Ost- und im südlichen Teil entlang von 105° bis 120° Ost-streichenden Störungen nachvollziehen. Weitere Hinweise für diese tektonischen Periode sind Veränderungen der Sedimentationsmächtigkeiten. Magmatismus führte in einigen Bereichen zur Intrusion von Granodioriten in die Pisuerga-Carrion-Einheit. Diese Ereignisse stehen in Zusammenhang mit der Entwicklung eines permischen Riftsystems im Norden der Iberischen Plattform. Diese Extension, die neue Migrationswege für Fluide geschaffen oder einfach die alten Migrationswege reaktiviert haben könnte, dauerte in mehreren Phasen bis in die Kreide an (GARCÍA-ESPINA 1991).

2.3.5.2 Die Alpine Kompression

Im späten Eozän begann die Alpine Phase (HINES 1985) und hatte ihren Höhepunkt im Oligozän. Während der Kompression und Hebung der Kantabrischen Zone begann die Erosion der meso- und paläozoischen Sedimente. Einige Störungssysteme, wie die im Norden befindlichen Ost-West- und die spät-Variszischen 105° bis 120° Ost-streichenden wurden reaktiviert (HEREDIA & RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ 1994); der Einfluß dieser Reaktivierungen auf Fluidmobilisationen wurde bisher nicht beschrieben.

2.3.6 Die bearbeiteten Deckeneinheiten

Die vier Deckeneinheiten mit ihren Brekzien- und Konglomerat-Lokalitäten haben unterschiedliche tektonische Strukturen, auf die kurz eingegangen wird.

2.3.6.1 Ponga-Einheit

Die Ponga-Einheit besteht aus einer großen Anzahl von einzelnen Decken/Schuppen (JULIVERT 1967 a, b). Sie kann in zwei Bereiche untergliedert werden: Der westliche Bereich der Ponga-Einheit mit den Lokalitäten II. Ponga-Priesca und A Vega de Sebarga wird durch Nord-

Süd-streichende Störungsbahnen gekennzeichnet. Der nördliche Bereich mit der Lokalität I. Ponga-Meré hat Ost-West-streichende Störungsbahnen. In vielen dieser Decken der beiden Bereiche treten Störungen gehäuft auf (ALVAREZ MARRÓN & PÉREZ ESTAÚN 1988). In der Ponga-Einheit sind „out-of-sequence“-Überschiebungen mit einem hauptsächlich südgerichteten Deckentransport vorhanden. Dies ist auch in der benachbarten Einheit (Picos de Europa-Einheit) zu erkennen.

Im Bereich der westlichen Ponga-Einheit sind Querfalten deutlich ausgebildet. Die besten Beispiele aus der Einheit sind die Río Monasterio- und Río Color-Antiklinale, in der die Lokalität II. Ponga-Priesca liegt, mit Strukturen, die später durch „out-of-sequence“-Überschiebungen reaktiviert werden (vgl. SJERP 1967).

2.3.6.2 Esla-Einheit

Im Gebiet der Esla-Einheit (DE SITTER 1959, RUPKE 1965) führte die Entwicklung von drei darüberlagerten Decken und drei Duplexen zu einer sehr starken Verkürzung und komplexen Geometrie einer tektonischen Überlagerung (ALONSO 1987a+b), wie auch eine Wiederholung eines Teils der stratigraphischen Abfolge in dreifacher Mächtigkeit zur ursprünglichen Mächtigkeit belegt. Ein wichtiges Charakteristikum dieses Gebietes ist das Auftreten von zahlreichen „out-of-sequence“-Überschiebungen, die die Geometrie und Kinematik der Duplexe verkomplizieren. Zur Bildung einer derartig, durch „out-of-sequence“-Überschiebungen erzeugten Deformation liegt ein antiformes Gegenstück („antiformal stack“) im hinteren (nordöstlichsten) Teil der Esla-Einheit. Die Geometrie dieses Gegenstückes kann, wenn auch in einem kleineren Maßstab, mit der Narcea Antikline verglichen werden. Diese Deformation verursachte ebenfalls die Bildung einer Synkline (Aguasalio Synkline) zwischen dem antiklinen Gegenstück und den frontalen Überschiebungen („frontal ramps“) dieser Decken. Obwohl es in den gezeigten geologischen Schnitten im Anhang nicht zu sehen ist, gibt es eine große Anzahl von Falten, die durch die Einengung der Überschiebungen in den hangenden Decken erzeugt wurden. Diese sind im allgemeinen durch einfache Scherung und durch die Verlagerung der Decken verändert (ALONSO 1987a+b). Die wichtigste Struktur dieser Einheit ist der Pico Jano-Duplex, der durch suprahydrostatischen Fluiddruck (ARBOLLEYA 1981) ermöglicht wurde und in dem die Lo-

kalität III. Esla (Pico Jano) liegt.

2.3.6.3 Picos de Europa-Einheit

Diese Einheit (MAAS 1974, MARQUÍNEZ 1978, FARIAS 1982) ist ein typisch dachziegel-/schuppenartiges Überschiebungssystem, in dem die einzelnen Überschiebungen eine listrische Störungsgeometrie mit flachen oder mittelsteilen Winkeln aufzeigen. Die Anzahl der einzelnen Schuppen ist groß, aber die Verkürzung („shortening“) ist geringer als in den vorherigen Einheiten (ALONSO & PULGAR 1995). Im Gegensatz zur Ponga- und Esla-Einheit hat hier die Deformation in Gesteinen eines Faziesraumes stattgefunden. Die Abfolge besteht in diesem Fall aus monotonen und massigen Kalksteinen und nicht wie bei den anderen Einheiten aus divers geschichteten Abfolgen und wechselnden Lithologien. Dies führte vermutlich zu dieser besonderen Struktur der internen Störungen in dieser Einheit.

Der Transport der Einheit erfolgte während der variszischen Kompression von Nord nach Süd über die Pisuerga-Carrion-Einheit (RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ & HEREDIA 1990), wie die nach Norden einfallenden Überschiebungen zeigen. Dies kann auch deutlich bei Lokalität IV. Picos (La Hermida) beobachtet werden.

2.3.6.4 Die Pisuerga-Carrion-Einheit

Diese Einheit hebt sich schon im Gelände deutlich von den anderen tektonischen Einheiten ab. Es zeigt sich deutlich am Landschaftsbild und Relief dieser Einheit, das mit weichen Hügeln und Tälern im Gegensatz zur besonders schroff wirkenden Picos-Einheit mit Bächen, die sich als Steilschluchten einfräsen mußten, steht. Die Hauptbestandteile der Gesteinsserien sind Schiefer und siliziklastische Abfolgen. Als Nebenbestandteil sind die Konglomerate zu bezeichnen. So wurden aus dieser Einheit zwei Konglomeratlokalitäten beprobt (B Riaño und C Cosgava bei Potes). Die Pisuerga-Carrion-Einheit (JULIVERT 1971) wird auch als Palentinische Zone bezeichnet (MARTÍNEZ-GARCÍA 1981). Die bereits erwähnten Wechsel von transpressiven und transtensiven Phasen in Kombination mit einer übergeordneten „strike-slip“-Bewegung (HEWARD & READING 1980) mit der größten Intensität im Westfal B sind deutlich zu erkennen. In dieser Einheit sind auffällig viele Variszische Intrusionen.

2.3.7 Bisheriger Kenntnisstand über die bearbeiteten Decken und Brekzien

Nach GONZÁLEZ-LASTRA (1978) sind die Brekzien in der Ponga-Einheit auf evaporitische Hohlräume zurückzuführen, die kollabierten und so die Brekzien schufen.

In der Esla-Einheit haben ROWE & RUTTER (1990) anhand von Zwillingslamellierungen in Calciten Drücke von über 150 MPa berechnet. ARBOLEYA (1981) vermutet zur Bildung des Pico Jano Duplex stark erhöhten Fluiddruck und postuliert (ARBOLEYA 1983) für die Brekzie des Pico Jano-Duplex eine hydraulische Brekziierung nach den Vorstellungen von SIBSON (1977).

FARIAS beschreibt 1982 die Brekzien in den südlichen Bereichen der Picos-Einheit an den Überschiebungsbahnen. Für den südlichen Teil der Picos-Einheit wurde an Flüssigkeitseinschlüssen in Dolomiten von GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al. (2000) Homogenisierungstemperaturen von 170 °C gemessen. Diese Dolomite aus Brekzien besitzen Salinitäten von ca. 20 Gew.-% NaCl und haben Isotopengehalte, die auf einen azendentalen Fluidflow in einem hydrothermalen System unter epigenetischen Bedingungen hinweisen sollen. Eine genauere Vorstellung oder ein Dolomitisierungsmodell wird von diesen Autoren allerdings nicht näher erklärt und dargestellt.

Im westlichen Teil der Kantabrischen Zone, außerhalb des Arbeitsgebietes, wurden in Quarz- und Calcitadern an Flüssigkeitseinschlüssen Homogenisierungstemperaturen von 80 °C bis 170 °C gemessen (PANIAGUA et al. 1988, LUQUE et al. 1990). Generell werden für Mineralisierungen und Lagerstätten der Kantabrischen Zone eine Temperatur von 200 °C bei 10 bis 23 äquiv. Gew.-% NaCl bei 200 bis 600 bar angegeben (LUQUE et al. 1990).

Sonstige Studien an Flüssigkeitseinschlüssen oder Bildungsmodelle der Brekzien im Arbeitsgebiet sind nicht vorhanden, und so ist diese vorliegende Arbeit ein wichtiger Beitrag zur Erforschungsgeschichte des östlichen Bereiches der Kantabrischen Zone.

3 Geräteparameter und Methodik

3.1 Beprobung und Präparation

Die Probenentnahme erfolgte entweder unmittelbar an oder in der Nähe von Störungen und Überschiebungsbahnen. Außerdem wurden zum Vergleich Proben aus der Barcaliente Formation in größerer Entfernung zu den Brekzien und Störungen entnommen. Das Hauptaugenmerk lag auf den Zementen der Brekzien.

Eindeutige Gefügebeziehungen, die zur relativen Altersbeziehung von Klüften dienlich sind, konnten nur in den Calcitadern der Westfälischen Konglomerate beobachtet werden, wo Matrix und Komponenten von ihnen durchschlagen werden und somit postsedimentären, d.h. postwestfälischen Ursprungs sind. Um die Zemente in eine zeitliche Reihenfolge stellen zu können, wurden die Einheiten der Westfälischen Konglomerate zusätzlich beprobt. Möglichst große und unverwitterte Proben mit ausreichendem Zementmaterial wurden orientiert entnommen, danach sowohl Dünn- und Dickschliffe angefertigt als auch isotopengeochemische Untersuchungen an den Proben durchgeführt, um einen umfassenden Datensatz zu erhalten.

Zur Untersuchung wurden aus den Proben ca. 95 hochpolierte Dünnschliffe im Format 2,8x5 cm mit einer Dicke von ca. 40µm angefertigt, um schon zu Beginn des Mikroskopierens ohne Verwendung von Immersionsöl eine Übersicht über ihren Gehalt an Flüssigkeitseinschlüssen zu bekommen.

74 Dickschliffe wurden zur Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in den Zementen angefertigt, und im Laufe der Bearbeitung konnten ca. 350 Einschlüsse aus 13 Dickschliffen analysiert werden. Die beidseitig polierten im Durchschnitt 100 µm dicken Plättchen wurden bei der Präparation maximal einer Temperatur von 35 °C ausgesetzt, um unerwünschte Nebeneffekte wie Reäquilibration oder Dekrepitation auszuschließen. Der dabei verwendete Kleber war Uhu hart, der in Aceton löslich ist.

3.2 (Kalt-)Kathodolumineszenz und Spektralanalyse

Bei der Beschreibung und Unterscheidung der einzelnen Zementgenerationen wurde die Kathodolumineszenzmikroskopie (KL) mit Hilfe einer Kaltkathodenapparatur der Firma Citl Modell CCL 8200mk3 im Vakuum bei einer Anregungsspannung von 20 kV und einer Strahl-

stromstärke von ca. 450 µA durchgeführt. Dabei werden in einer Kathode Elektronen beschleunigt und auf das Beobachtungsobjekt geschleudert, im Gegensatz zur energieintensiveren Heißkathode, bei der die Elektronen aus einem Filament, vergleichbar mit einer Glühbirne, herausgebrannt und beschleunigt werden. Das Gerät war auf ein Leica-Leitz-Mikroskop DMRP (Okular L PLAN 10x/20) montiert und mit unterschiedlichen Objektiven ausgestattet, von denen hauptsächlich das Objektiv N PLAN 2,5x/0,07 Gebrauch fand. Mit diesem Objektiv wurden auch die Spektralmessungen durchgeführt. Zur Fotodokumentation wurden die im Anhang präsentierten Fototafeln mit Agfa Professional (100 oder 200 ASA) angefertigt.

Sowohl die Lumineszenzspektren der Zemente unter dem Kathodenstrahl als auch die Spektren der Fluoreszenz einiger Einschlüsse wurden mit dem Spektralphotometer MPV gemessen und dem dazugehörigen Programm Spectra V 1.32 (1994-1996) der Firma Leica ausgewertet.

Da der Farbeindruck von vielen Faktoren beeinflusst wird, wurde in dieser Arbeit mit einem Spektralphotometer gearbeitet, um neutrale Farbwerte zur Charakterisierung der Zemente zu erhalten. Generell setzt sich eine Farbe aus den drei Attributen Farbton, Sättigung und Helligkeit zusammen. Die Skala dieser Attribute läßt sich in unterschiedlichen Zahlenwerten, je nach Verwendung des jeweiligen Farbmaßsystems, ausdrücken. Die folgenden Daten basieren auf dem Xyy-Farbsystem von 1931 und dem L*a*b*-Farbraum von 1976, die von der Internationalen Beleuchtungskommission (CIE; Commission Internationale de l' Eclairage) zur objektiven Farbestimmung entwickelt wurden.

Das Xyy-Farbsystem setzt sich aus dem Hellbezugswert Y und den Normfarbwertanteilen x und y zusammen, die übereinstimmen mit den x und y-Koordinaten der CIE-Farbtabelle von 1931. Im Kapitel Zementstratigraphie befindet sich zu jeder Spektralanalyse der Farben hinsichtlich ihrer Intensität und Wellenlänge diese x,y-Normfarbtabelle gegenüber gestellt. Das L*a*b*-Farbsystem (auch CIELAB-System genannt) ist heute das gebräuchlichste System für die Farbmessung. Dabei ist der Farbraum durch die Helligkeit L* und die Farbkoordinaten a* und b* gekennzeichnet. Die Vorzeichen vor den Koordinaten lassen die Farbrichtung erkennen: +a* deutet auf einen Rotanteil hin, -a* verweist in Richtung Grün. Dementsprechend steht +b* für Gelb und -b* für Blau.

Da sich der Farbeindruck bei unterschiedlichen Lichtquellen verändert, ist eine Angabe der Normlichtart unumgänglich. Bei allen Meßverfahren wurde die Normlichtart D65 angewandt, die mittlerem Tageslicht (einschließlich des UV-Bereiches) entspricht. Die Farbtemperatur liegt in diesem Falle bei 6504 K. Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Spektralanalyse ist der Blickwinkel, bzw. die Objektgröße. So definierte die CIE 1931 die Spektralwertfunktion mittels Farbbeurteilung von kleinen Proben, die ein Gesichtsfeld von 2° ausfüllen. 1964 wurde eine weitere Norm mit aufgenommen, die sich auf ein größeres Gesichtsfeld von 10° bezieht. Daher werden beide unterschiedlichen Werte bei den Spektren dargestellt.

3.3 Spektralanalyse der fluoreszierenden Einschlüsse

Die Fluoreszenz, die verzögerte Emission von Licht, gehört wie auch die Phosphoreszenz zu den Vorgängen der Photolumineszenz. Im Gegensatz zur Kathodolumineszenz wird hierbei die Anhebung der Elektronen auf ein höheres Energieniveau nicht durch einen Elektronenstrahl erzeugt, sondern durch sichtbares oder UV-Licht. Erste Studien über die Fluoreszenzeigenschaften von Flüssigkeitseinschlüssen unternahm MURRAY (1957), gefolgt von KVENVOLDEN & ROEDDER (1971). Die Fluoreszenz von organi-

schen Molekülen ist abhängig von der Energietransition der Π -Schale der Kohlenstoffdoppelbindungen ($C=C$). Diese Eigenschaft trifft besonders bei den aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen und Stickstoff- (N), Schwefel- (S) oder Sauerstoff- (O)haltigen Komponenten zu. In Zusammenhang mit Erdölvorkommen gewann die Erforschung kohlenwasserstoffhaltiger Einschlüsse zunehmend an Bedeutung und dementsprechend stieg auch die Zahl der Publikationen. Besonders die Arbeiten von BURRUSS (1981, 1991), BURRUSS et al. (1985), BARKER & HALLEY (1986) und MCLIMANS (1987) beschäftigen sich mit dem Konzept der Abhängigkeit von sichtbarer Fluoreszenzfarbe zur Maturität des im Einschluß befindlichen Erdöls. Mit zunehmender Reife des im Einschluß gefangenen Erdöls sollen die xy-Farbwertzahlen (CIE 1931) abnehmen (siehe Abb. 8). Dieses Verfahren ist in zunehmendem Maße umstritten (EADINGTON et al. 1999) und sollte mit anderen Verfahren ergänzt werden (GUILHAUMOU et al. 1990).

Der Gehalt an organischen Substanzen oder kohlenwasserstoffhaltigen Einschlüssen wurde am Mikroskop Leitz DMRXP (Fa. Leica) unter UV-Anregung (Anregungsfilter BP 340-380, Sperrfilter LP 430) und Blau-Anregung (BP 420-490, LP 520) mit einer 100 W HBO-Lampe (Fa. Philips) auf Fluoreszenzeigenschaften hin untersucht. Das dabei verwendete Objektiv war ein Leica 100x-Immersionöl-Objektiv.

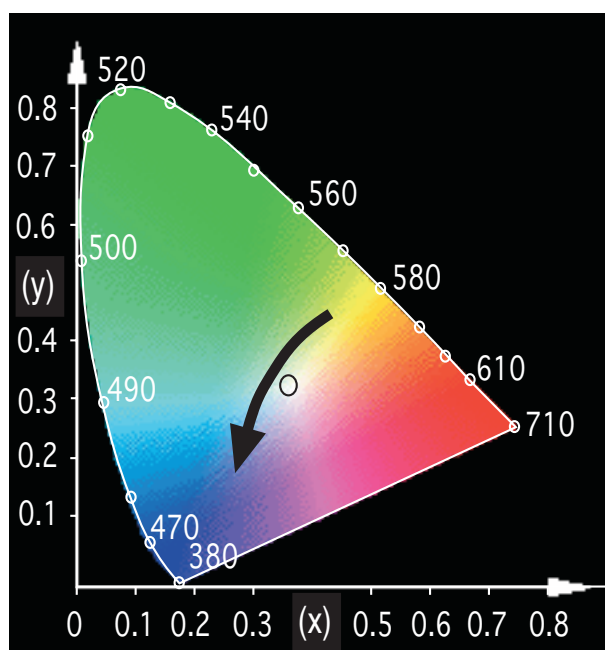


Abb. 8: CIE Farbtabelle von 1931, Pfeilrichtung korrespondiert mit zunehmender Maturität des Öls (vgl. MCLIMANS 1991)

3.4 Mikrothermometrie

Um eine zügige Bearbeitung zu gewährleisten, erfolgte vor den Messungen eine Betrachtung mit einem petrographischen Mikroskop Modell DMRXP der Firma Leica (Okular L PLAN 10x/20, Objektive Jena GF Planachromat 3,2x/0,06, 10x/0,20, 20x/0,40, 50x/0,80), bei der die Flüssigkeitseinschlüsse lokalisiert und in Hinsicht ihrer Größe, Form und Zahl ihrer Phasen charakterisiert wurden. Die Übersichtsaufnahmen der Dickschliffe und ihrer ausgewählten Sektionen, die zuvor mit einem Durchlichtscanner und einer Videokamera auf einem Binokular erstellt wurden, halfen zur Orientierung und zum Wiederauffinden der Einschlüsse, um Wiederholungsmessungen oder z.B. Ramanmessungen zu einem späteren Zeitpunkt zu ermöglichen. Für die thermometrischen Messungen stand ein Heiz-Kühltisch der Firma Linkam (THM 600) kombiniert mit einem Steuergerät TMS 91 der Firma Linkam und einem Mikroskop Olympus BH-2 (Okular 20x; „long working distance“ Objektive 10x, 20x, 40x, 80x) zur Verfügung. Da der maximale Vergrößerungsfaktor (80x) der Objektive und die optischen Eigenschaften (dazu gehörige Kondensorlinse) des Olympus BH-2 in Heidelberg nicht optimal für die große Menge der sehr kleinen ($< 5 \mu\text{m}$) Einschlüsse sind, konnten zuerst keine Beobachtungen in diesem Bereich gemacht werden.

Es wurden chemische Substanzen (z.B. AgNO_3 finale Schmelztemperatur= $T_m=212 \text{ }^\circ\text{C}$) und synthetische Einschlüsse (z.B. H_2O $T_m=0,0 \text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 $T_m=-56,6 \text{ }^\circ\text{C}$) zur Kalibrierung benutzt. Die Messgenauigkeit betrug im Bereich der tiefsten ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) und der höchsten ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) Temperaturen eine maximale Abweichung von $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Messgenauigkeit um den Gefrierpunkt ($0,0 \text{ }^\circ\text{C}$) war exakter ($\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$). Bei der Mehrzahl der Einschlüsse wurde zuerst die Homogenisierungstemperatur gemessen und dann die kryometrischen Untersuchungen vorgenommen (vgl. GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994). In manchen Calciten dekrepitierten die größten Einschlüsse beim Erhitzen, daher wurde bei diesen Einschlußvergesellschaftungen auf diese Vorgehensweise verzichtet und nur die finale Schmelztemperatur ermittelt. Selbst in der Fachliteratur herrscht keine einheitliche Methodik zur Mikrothermometrie, so kühlen QING & MOUNTJOY (1994) erst ihre Präparate ab, bevor sie die Homogenisierungstemperatur messen. Wichtig ist vor dem ersten Arbeitsgang eine genaue Kenntnis der Einschlüsse, um nicht künstlich produzierte Än-

derungen in Dichte und Zusammensetzung auf ihre Homogenisierungstemperatur zu untersuchen. Die Temperaturen der Phasenübergänge wurden während des Abkühlens und Erhitzens mit einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. gemessen. In die Auswertung gingen nur reproduzierbare und nicht künstlich erzeugte Ergebnisse ein, deren Abweichung weniger als $2 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug. Alle bearbeiteten Einschlüsse wiesen zwei Phasen (flüssig mit einer Dampfblase) auf und homogenisierten in die flüssige Phase. Zur Umrechnung der gewonnenen Daten, der Isochoren und Clathratzusammensetzung wurden folgende Programme verwendet: NOSALT, DENSITY, ICE, Q2 (BAKKER 1997); HOMOGEN und ISOCHOR (BAKKER 1999).

3.5 Crushing

Ein schnelles, sehr effektives und exaktes Hilfsmittel zur Bestimmung von Gasphasen in den Einschlüssen ist die Crushing-Technik. Das dabei verwendete Crushing-Gerät wurde nach Plänen von L.W. Diamond (Montanuniversität Leoben) nachgebaut und durch die Verwendung von Aluminium als Grundmaterial bei der Handhabung durch H. Ebert und Mitarbeiter (Heidelberg) verbessert. Dieses Instrument gilt schon seit vielen Jahrzehnten als erfolgreiches Hilfsmittel zur Bestimmung der beteiligten Gase (siehe DEICHA 1950, DIAMOND 1990). Als Probenmaterial eignen sich hierzu am besten unpräparierte Gesteinsbruchstücke mit wenigen Millimetern Durchmesser. Diese Gesteinskrümel werden zwischen zwei Objektträgerglasplättchen des Crushinggerätes (siehe Abb. 9) gelegt und unter Beobachtung mit einem herkömmlichen petrogra-

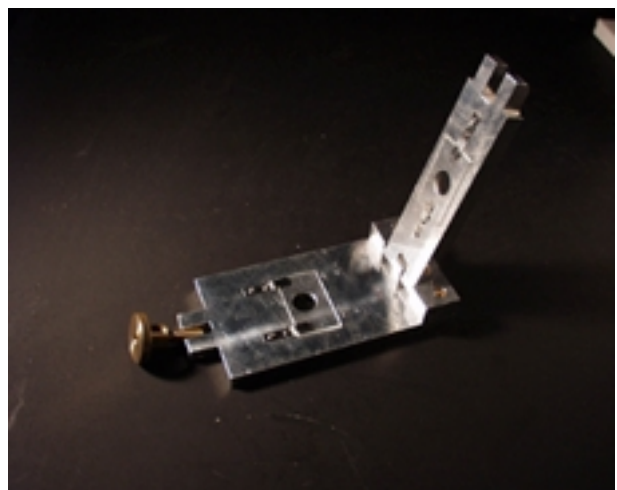


Abb. 9: Crushing Stage, die Länge der Grundplatte beträgt 17 cm

phischen Mikroskop (3,2x Objektiv) zerbrochen. Das zuvor auf die Proben getreufelte Öl zeigt bei der Präsenz von CH₄, CO₂ oder anderen Gasen deutlich das Entweichen von Gasblasen aus den Einschlüssen. Bei der Verwendung von Feuerzeugbenzin kann eine qualitative Aussage über das entweichende Gas getroffen werden. Bei der Anwesenheit von CH₄ würden die Blasen nach dem Entweichen vom Feuerzeugbenzin sofort aufgelöst werden, CO₂-Blasen würden nicht mit dem Benzin reagieren. Zur Bestimmung des Gasgehaltes wurden für jede der vier Hauptlokalitäten eine Calcit- und Dolomit-Probe mit dem Crushing-Gerät bearbeitet, da eine Separierung aller Zemente manuell unmöglich ist. Das gleiche Verfahren fand Anwendung für je eine Probe aus den Calcitadern der Westfälischen Konglomerate.

3.6 Raman-Analyse

Ramanspektren von μ-großen Objekten wurden zuerst in Frankreich von DELHAYE & DHAMELINCOURT (1975) durchgeführt. Das dabei verwendete Instrument wurde später von Jobin-Yvon, Abteilung der Instruments S.A. (Longjumeau, Frankreich) unter der Bezeichnung MOLE kommerzialisiert. Die ersten Ergebnisse von Raman-Analysen natürlicher Flüssigkeitseinschlüsse wurden von ROSASCO et al. (1975) und DHAMELINCOURT & SCHUBNEL (1977) publiziert.

Unelastische Kollisionen mit vibrierenden polyatomaren Molekülen oder Molekülgruppen verursachen Energieveränderungen innerhalb eines Lichtstrahles, der z.B. auf feste oder gasförmige Substanzen innerhalb eines Einschlusses trifft. Dieser Vorgang ist der Raman-Effekt. Diese schwache Energieveränderung liegt im Bereich von 10⁻³ bis 10⁻⁶cm⁻¹ des abgelenkten Lichtstrahles und es wird daher ein monochromatischer Laserstrahl mit exakt definierter Wellenlänge zur Untersuchung verwendet, um diese sogenannte Ramanverschiebung festzustellen.

Mit freundlicher Hilfe von Dr. R.J. Bakker (Montanuniversität Leoben) wurden ausgewählte Flüssigkeitseinschlüsse an einem LABRAM von ISA (Jobin Yvon GmbH) Confocal Raman Imaging mit externem grünen (532,2 nm Anregungswellenlänge) und roten Laser (632,8 nm Anregungswellenlänge), Diode-pumped Solid State (DPSS) Modell 532 und dazugehöriger Software (Labspec Version 2.09) auf Gase und Art der Salzhydrate hin untersucht.

Da generell sowohl Calcit als auch Dolomit stö-

rende Fluoreszenzeigenschaften besitzen, wurden alle verwertbaren Messungen mit dem roten (energie- und somit fluoreszenzärmeren) Laser untersucht, hingegen fand bei der Analyse der Gase der grüne Laser Verwendung. Die Anregungsspannung betrug dabei generell 56 mW. Alle Aufnahmen, Messungen und Beobachtungen wurden mit einem Olympus 100x/0,80 LMPI an FI „long distance“ Objektiv und einer Olympus U-LWCD Kondensorlinse vorgenommen. Die Konfokalität des Gerätes erlaubt eine Analyse von bis zu 1 μm³ Volumen eines FI, der dabei benutzte Geräteparameter ist „hole=100“. Die meisten Messungen wurden mit dem Parameter „hole=1000“, das entspricht einer Volumengröße von bis zu 6 μm³ bei 25 °C durchgeführt.

Zur Berechnung des Gehaltes verschiedener Gase eines FI wird als Grundlage folgende Gleichung (BURKE 1994) benutzt:

$$X_a = [A_a / (\sigma_a \cdot \zeta_a)] / \sum [A_i / (\sigma_i \cdot \zeta_i)]$$

Dabei ist X_a der Molenbruch, A_a die Peakfläche des jeweiligen Gases, σ_a der Streuquerschnitt des Gases und ζ der instrumentelle Faktor. i steht für die Summe aller präsenten Gase.

Eine Auswahl verschiedener Gase, die in Betracht kommen, zeigt Tabelle 1.

Als Gerätefaktor ζ wird 1 angenommen. Da alle Aufnahmen des Ramanspektrums mit dem gleichen Gerät, der gleichen Intensität, dem gleichen Überhöhungsfaktor und der gleichen Zeitdauer (20 sec.) durchgeführt wurden (siehe Abb. 57-59), ist eine Normalisierung der Werte nicht nötig. Nach der Grundlinienkorrektur und einem Fitting durch die Gauss-Lorenz-Funktion der Ramanspektren mit dem Programm LABSPEC von ISA (Jobin Yvon GmbH) wurden die Werte für die Flächen der charakteristischen Peaks ermittelt.

3.7 Raman-Analyse kombiniert mit Mikrothermometrie

Aufgelöste Ionen im Wasser sind bei Raumtemperatur mit Raman nicht analysierbar. Erst die Bildung von Salzhydraten bei niedriger Temperatur erlaubt die Charakterisierung bestimmter Salztypen. An das Ramangerät war ein Linkam THM 600 Heizkühltisch, kombiniert mit einem Linkam TMS 93 Steuergerät, montiert, um die Salzhydrate bei unterschiedlichen Tempe-

Tab. 1: Ramanverschiebungswerte ($\Delta\bar{\nu}$) einiger Gase (aus BURKE 1994)

Gas	$\Delta\bar{\nu}$	σ bei 514 nm	Literatur
$^{12}\text{CO}_2 v_1$	1285	1,0	GARRABOS et al. (1980)
$2v_2$	1388	1,5	VAN DEN KERKHOF & OLSEN (1990)
$^{13}\text{CO}_2 2v_2$	1370	1,5	ROSASCO et al. (1975) DHAMELINCOURT et al. (1979)
N_2	2331	1,0	ANDERSEN et al. (1989, 1993) DARIMONT et al. (1988)
CH_4	2917	7,5	VAN DEN KERKHOF (1987) LARSEN et al. (1992)

raturen zu lokalisieren und zu analysieren. Die meisten Messungen wurden zwischen $-196\text{ }^\circ\text{C}$ und $-160\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das Verschwinden des Hydrate- und Eispeaks im Bereich von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+15\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zur genauen Bestimmung des Eutektikums (Te) beobachtet, um Hinweise auf die beteiligten Salztypen und deren Konzentrationen zu gewinnen. Zur Generierung von größeren Salzhydratkristallen wurde eine verfeinerte Zyklisierungstechnik mit der mikrothermometrischen Einheit angewandt: Zuerst

wird die Lösung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann bis ca. $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Wichtig ist, daß dabei die finale Schmelztemperatur nie überschritten wird und noch Kristalle in der Lösung anwesend sind. Dann wird ein weiteres Mal auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und so größere Kristalle erzeugt. Die Grundlagen zur Untersuchungsmethode sind bei DUBESSY et al. (1982) beschrieben. Diese Ergebnisse beziehen sich auf künstliche Hydrate und synthetische Flüssigkeitseinschlüsse (FI), im Gegensatz zu den Ergebnissen der vor-

Tab. 2: Vergleich der Literaturdaten zur Kalibrierung

Referenzmessungen von DUBESSY et al. (1982)	Referenzmessungen aus Leoben
An synthetischen FI in Quarzen für hexagonales Eis bei $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 10): Eis (H_2O) Hauptpeak $\rightarrow 3090\text{ cm}^{-1}$ weiterer Peak $\rightarrow 3250\text{ cm}^{-1}$	An synthetischen FI in Quarzen des Standards SYNFLINC no. 2 (H_2O -NaCl-Standard) bei $-190\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 12): Eis (H_2O) Hauptpeak $\rightarrow 3097,2\text{ cm}^{-1}$ kein weiterer Peak
An synthetischen FI in Quarzen für Hydrohalit bei $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 1A): NaCl $\cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ Hauptpeak $\rightarrow 3422\text{ cm}^{-1}$ weitere Peaks $\rightarrow 3405; 3537\text{ cm}^{-1}$	An synthetischen FI in Quarzen des Standards SYNFLINC no. 2 (H_2O -NaCl-Standard) bei $-190\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 12): NaCl $\cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ $\rightarrow 3422,2\text{ cm}^{-1}$ weitere Peaks $\rightarrow 3404,4; 3538,8\text{ cm}^{-1}$
An synthet. FI in Quarzen für Antarktazit ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$) bei $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 11D-1): $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ Hauptpeak $\rightarrow 3431\text{ cm}^{-1}$ weiterer Peak $\rightarrow 3409\text{ cm}^{-1}$ und an syn. Hydraten $\rightarrow 1660; 3242\text{ cm}^{-1}$ (ohne Abb.)	An synthetischen FI von L.W. Diamond (Experiment 64) mit H_2O - CaCl_2 -Zusammensetzung. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 13): $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ Hauptpeak $\rightarrow 3429,3\text{ cm}^{-1}$ weitere Peaks $\rightarrow 3408,3; 3242,9\text{ cm}^{-1}$

liegenden Arbeit, in der nur natürliche FI untersucht wurden. Daher mußte für die Messungen in Leoben eine Kalibrierung vorgenommen werden, um die Spektren von zwei synthetischen FI mit bekannter Lösungszusammensetzung als Referenzstandards zum Vergleich zu den Literaturdaten zu erhalten (siehe Tab. 2, Abb. 10 bis 15).

Wie auch von DUBESSY et al. (1982) beschrieben, wurde eine Verbreiterung des Hydrate-

peaks bei Erhöhung der Temperatur sowohl bei den Standards wie auch bei den Proben aus dem Arbeitsgebiet festgestellt. Die Peaks wurden bei den Hydrohalitproben nicht nur verbreitert, sondern auch verschoben.

So zeigte sich am Standard SYNFLINC no. 2 (H_2O -NaCl-Standard) bei einer Erhöhung der Temperatur auf $-56\text{ }^\circ\text{C}$ eine leichte Verschiebung der Kurven (siehe Abb. 12):

Eis (H_2O) $\rightarrow 3130,2\text{ cm}^{-1}$ (vorher

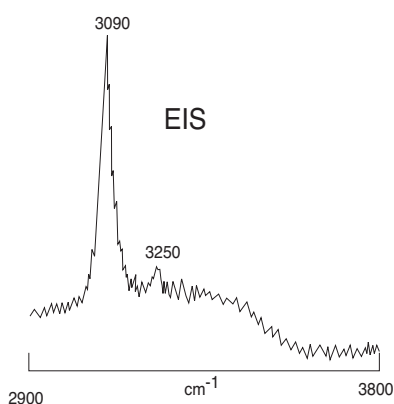


Abb. 10: Raman-Spektrum von Eis bei $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (aus DUBESSY et al. 1982)

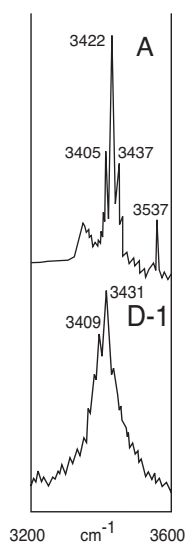


Abb. 11: Raman-Spektren von Hydrohalit (A) und Antarktizit (D1) bei $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (aus DUBESSY et al. 1982)

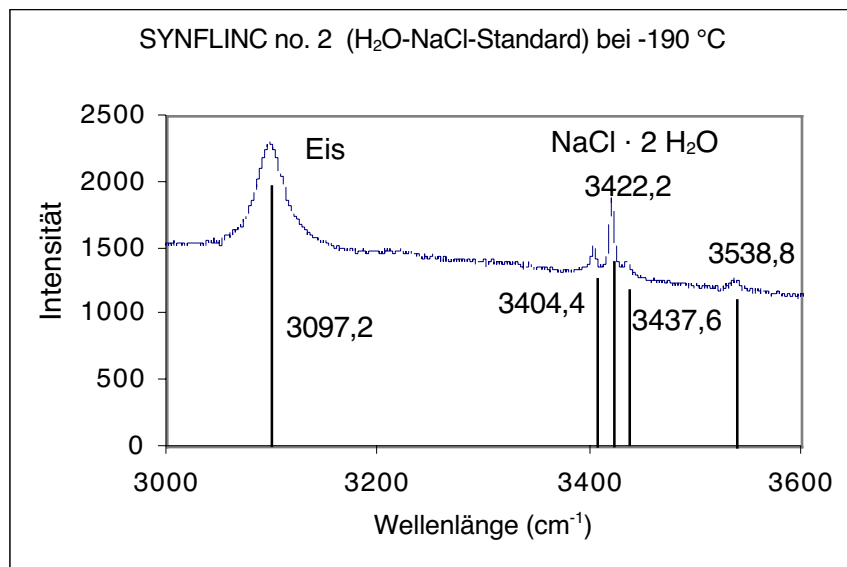


Abb. 12: H_2O -NaCl-Standard no. 2 der Firma SYNFLINC bei $-56\text{ }^\circ\text{C}$ mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 30 s; Anregungsquelle grüner Laser $532,2\text{ nm}$)

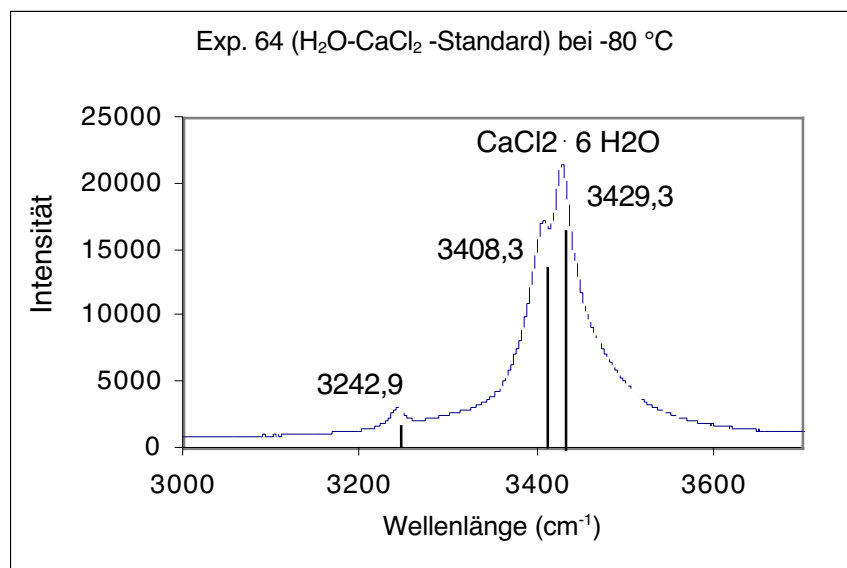


Abb. 13: H_2O - $CaCl_2$ -Standard Exp. 64 von L.W. Diamond bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 10 s; Anregungsquelle grüner Laser $532,2\text{ nm}$)

Abb. 14: H₂O-NaCl-Standard no. 2 der Firma SYNFLINC bei -56 °C mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 30 s; Anregungsquelle grüner Laser 532,2 nm)

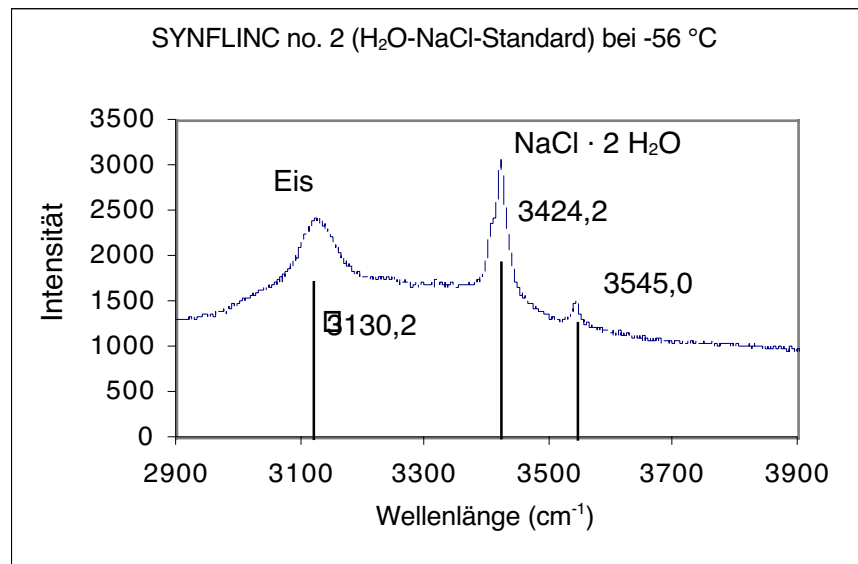
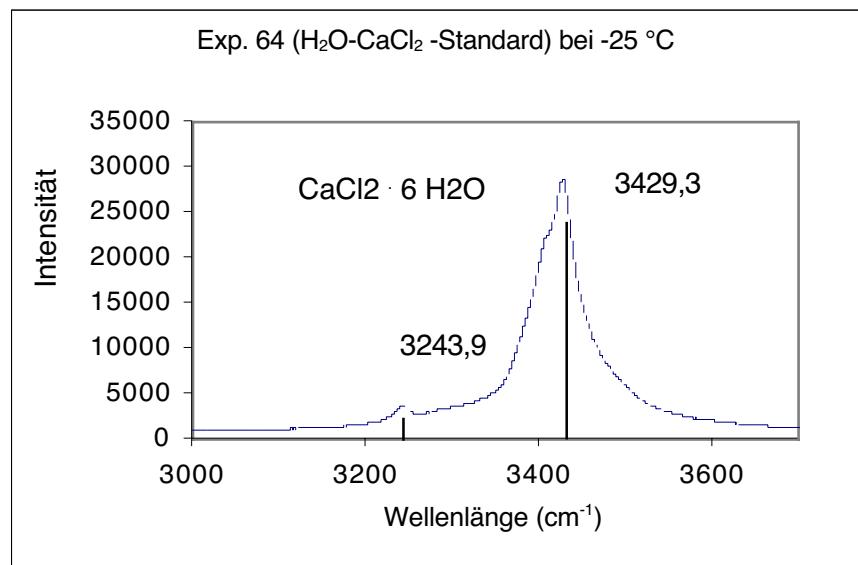


Abb. 15: H₂O-CaCl₂-Standard Exp. 64 von L.W. Diamond bei -25 °C mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 10 s; Anregungsquelle grüner Laser 532,2 nm)



3097,2cm⁻¹.
 NaCl · 2 H₂O -> 3424,2 cm⁻¹ (vorher 3422 cm⁻¹).
 weiterer Peak -> 3545,0 cm⁻¹ (vorher 3538,8cm⁻¹).

Bei dem zweiten Referenzstandard von L.W. Diamond (Experiment 64) mit H₂O-CaCl₂-Zusammensetzung konnte bei -25 °C keine Verschiebung beobachtet werden (siehe Abb.13). DUBESSY et al. (1982) erhielten an synthetischen Hydraten (o. Abb.) folgende Werte:

MgCl₂ · 6 H₂O -> 3345 cm⁻¹
 weitere Peaks -> 1574; 3359; 3531cm⁻¹
 MgCl₂ · 12 H₂O -> 3401 cm⁻¹
 weitere Peaks -> 1660; 3091; 3511cm⁻¹.

Es konnten mit diesen Ergebnissen vergleichbare Daten in einigen Proben nachgewiesen werden (siehe Anhang).

Es ist möglich durch die Kombination von Mikrothermometrie und Ramangerät, ein finales Schmelzen (T_m), das ein Verschwinden des Ramanpeaks des Eises oder Hydrates zur Folge hat, zwischen finalem Schmelzen (T_m) des Eises (T_{m_{Eis}}) und dem finalen Schmelzen von Hydrohalit (T_{m_H}) zu differenzieren. Dabei erwärmt der Laserstrahl die FI nicht, wie Vergleichsmessungen ohne eingeschalteten Laser zeigen. Somit ist die Temperatur nur von der Mikrothermometrie bestimmt und genau ablesbar. Mit dieser Arbeitsmethodik können die wahren Salinitäten genauer bestimmt werden und es wird nicht irgendein hypothetisches, binäres System zur Umrechnung in äquivalente Gewichtsprozente (äq.Gew.% NaCl) hinzugezogen.

3.8 Analyse der stabilen Isotope

Insgesamt 58 Proben wurden von Dr. M. Joachimski in der Universität Erlangen hinsichtlich ihrer Verhältnisse an stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopen mit einem Finnigan Mass Spectrometer Mat 252 untersucht. Als Standardabweichung wurden Werte bis zu 0,04 ‰ ermittelt, jedoch lagen Vergleichsmessungen identischer Proben um 0,5 ‰ auseinander. Das Probenmaterial (mindestens 0,2 mg) wurde mit einem Dremel-Bohrer gewonnen, wobei versucht wurde, eine möglichst homogen zusammengesetzte Probe zu gewinnen. Die verwendeten Werte für $\delta^{18}\text{O}$ der Dolomite beziehen sich auf nicht korrigierte Ergebnisse.

Trotz des höheren Fraktionierungsfaktors der $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte für den Dolomit im Vergleich zum Calcit beim Aufschluß mit Phosphorsäure wurden die Werte nicht korrigiert, da verschiedene Korrekturfaktoren in der Literatur benutzt werden und so eine Darstellung der gemessenen Werte am günstigsten ist (vgl. LAND 1980).

3.9 Röntgendiffraktometrie

Um einen Überblick über die Zusammensetzung des Mineralinhaltes der Proben in den Hauptlokalitäten im Vergleich zur unbekanntesten Barcaliente Fm. bestimmen zu können, wurden jeweils ein Pulverpräparat jeder Hauptlokalität und des in der näheren Umgebung der jeweiligen Brekzien befindlichen undeformierten Gesteines angefertigt. Zusätzlich wurden auch noch Texturpräparate zur Bestimmung der Kornfraktion $<2\ \mu\text{m}$ hergestellt. Die Analysen zur Bestimmung des Mineralinhaltes wurden am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Heidelberg unter der freundlichen Anleitung von H. Hofmann mit einem Siemens D500 Röntgendiffraktometer mit dem Programm Diffrac AT 3.1 durchgeführt.

Zur Herstellung der Pulverpräparate wurden Gesteinsbruchstücke mit einer Achatmühle bei 700 Umdrehungen pro Minute in fünf Minuten feingemahlen. Das resultierende Pulver konnte dann sofort in dafür vorgesehene Probenhalter gestreut und untersucht werden. Die Proben wurden bis 45° mit 2θ abgetastet und alle wichtigen Minerale erfaßt.

Bei der Herstellung der Texturpräparate wurden die entsprechenden Proben per Hand in einem Mörser gelockert, um sie nicht zu stark mechanisch zu beanspruchen. Dieses Granulat wurde mit voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) auf-

gegossen und in einem Ultraschallbad zur Trennung der Tonminerale in 30 minütiger Dauer mit USR 57 Sonorex behandelt. Die Suspension wurde dann bei 1000 U/min. (20°C) für vier Minuten mit einer Heraeus Megafuge 1.0 zentrifugiert, um nur die Tonfraktion von $<2\ \mu\text{m}$ abzuscheiden. Gegen Coagulation der Tonminerale wurde vor dem Zentrifugieren Natriumdiphosphat (geringe Menge, z.B. Messerspitze) beigefügt. Die Suspension wurde in ein 1,5 l Weckbecherglas gefüllt, der Bodensatz mit VE-Wasser aufgegossen und wiederum zu den vorher genannten Bedingungen zentrifugiert. Dieser Vorgang benötigte insgesamt drei Wiederholungen, bis das Weckglas vollkommen gefüllt war. Dieser nun im Weckglas befindlichen Tonsuspension wurde CaCl_2 (1 molar) zugefügt, um die verschiedenen Kationen gegen das Ca-Kation auszutauschen, vorausgesetzt, daß quellfähige Tonminerale wie Smektit in der Probe vorhanden waren. Die Probe flockte über Nacht aus, der glasklare Überstand wurde abdekantiert und der Bodensatz in ein 50 ml Rollglas gefüllt. Das überschüssige CaCl_2 wurde mit VE-Wasser ausgewaschen, aufgeschüttelt und wieder über Nacht zum Abstehen gebracht (glasklaren Wasserüberstand wird jedes Mal weggeschüttelt). Nach vierfachem Durchlauf war die übersättigte CaCl_2 -Lösung entsalzt. Die Ca-Kationen konnten dabei nicht mehr ausgewaschen werden, aber bei zu hohem Salzgehalt könnte bei der folgenden Analyse der CaCl_2 -Peak alles überprägen. Dies wurde mit dem Auswaschen verhindert. Schließlich wurde mit der Kryofuge 8500, nachdem VE-Wasser zugefügt worden ist, bei 5000 U/Minute nach 30 Minuten und 25°C die Probe zentrifugiert, der klare Überstand abdekantiert und die Tonklumpen in Suspension mit VE-Wasser auf einen $30 \times 30 \times 1\ \text{mm}$ großen Objektträger per Pipette gleichmäßig aufgetragen. Die Texturpräparate trockneten über Nacht aus und wurden dann im Röntgendiffraktometer in Schritten von $0,02^\circ$ bei einer Zähldauer von 2 Sekunden von 2 bis 45° abgetastet. Die Strahlungsquelle wurde mit 40 kV und 30 mA angeregt. Die Größe der Aperturblende betrug 1° , die Detektorblende $0,15^\circ$. Die Plots wurden mit Mac Diff 4.0.9 (PETSCHIK 1991-2000) ausgewertet und sind graphisch im Anhang dargestellt.

4 Daten

4.1 Brekzienlokalitäten und -beschreibung

Alle vier Brekzien haben scharfkantige Komponenten, die dunkelgrau sind und deutlich der Barcaliente Fm. zuzuordnen sind.

Die Hauptmenge der Komponenten liegt bei 0,4 bis 7 cm, aber es gibt auch bis zu 1 m große Komponenten, wobei zahlenmäßig der Anteil der kleinen Fragmente deutlich überwiegt. Die Komponenten sind sowohl nahezu rechteckig als auch spitzwinklig.

Im Gelände fällt besonders die starke Kontrastierung der dunkelgrauen Brekziensplitter im Gegensatz zu der weißen bis hellgrauen Zementmatrix auf. Dabei sind sowohl die Komponenten wie auch die Brekzienmatrix calcitisch und dolomitisch, wie der Test mit Salzsäure beweist. Bei allen Lokalitäten befinden sich die Brekzien im Bereich von oder direkt an Überschiebungsbahnen und Störungszonen. Gemeinsam mit den Brekzien treten auch immer Zebradolomite auf.

Die Textur der Brekzien reicht von Gefügen mit hohem Zementanteil bis hin zu eindeutig komponentengestützten Bereichen. Die Sortierung der Komponenten ist gering und die kleinsten

Komponenten weisen auf gravitatives Herabsinken nach der Verkippung der Einheiten hin, da die heutige „oben-unten“-Orientierung nachvollzogen werden kann und eindeutig nicht schichtparallel ist. In diesen Zonen mit gravitativer Einregelung der Komponenten fällt auf, daß die Zemente aus mehreren Calcitgenerationen besteht. Die Zonen mit chaotischen und regellosen Komponentenverteilungen sind dolomitisch zementiert.

Um den Besonderheiten der einzelnen Lokalitäten gerecht zu werden, werden alle 4 detailliert beschrieben.

4.1.1 Brekzien-Lokalität I. Ponga-Meré (nördliche Ponga-Einheit)

Bei der Lokalität Meré-Peruyes ($43^{\circ}22'N$ $4^{\circ}55'W$, 142 m üNN) liegt in unmittelbarer Nähe der Brekzie eine Überschiebung (siehe Abb. 16). Dieser Bereich gehört zum „Escama de Meré-Peruyes“ mit West-Ost-streichenden Überschiebungen, Störungen und Faltenachsen. Der Kontakt der Barcaliente Fm. zur fossilreichen Ricacabiello Fm. ist ungestört, d.h. ohne dazwischen liegende Überschiebungsbahnen oder Störungen, und kann 200 m in nördlicher Richtung nachverfolgt werden (BAHAMONDE & COLMENERO



Abb. 16: Das X markiert die Lokalität der Ponga-Meré Brekzie, geologische Karte im Maßstab 1:50 000, Blatt Ribadesella 15-4 (31), Norden oben, Nord-Süd-Schnitt und Legende im Anhang

1993, MARTÍNEZ-CHACÓN et al. 1985, NAVARRO et al. 1986).

Da die Störung nicht eindeutig lokalisiert werden kann, aber die Lage der Brekzie mit der Störungsbahn der geologischen Karte fast übereinstimmt, liegt die Brekzie im Bereich der Störung. Die Größe des Aufschlusses beträgt an der Straße 30 m Länge und 10 m Höhe.

Die Farbe der Brekzienmatrix variiert von gelb über hellgrau bis weiß (Fototafel 1 im Anhang, Fig. A, B).

Das Brekziengefüge mit überwiegend calcitischer Zementation zeigt gravitativ die heutige Lage nach, aber es gibt ebenfalls Bereiche in denen eine schichtparallele Anordnung der Brekzienkomponenten nachvollzogen werden kann (Fototafel 1 im Anhang, Fig. C).

Ebenso lassen sich an einigen Stellen die Komponenten problemlos wie ein Mosaik mit den benachbarten Komponenten zusammensetzen („jigsaw puzzle structure“), aber es gibt auch vollkommen zerstörte, unrekonstruierbare Bereiche. Dabei ist der Wechsel zwischen stark zerstörten Zonen und den Bereichen mit Mosaik fließend.

Die Schichten der unbrekzierten Barcaliente

Fm. streichen mit 203/80 aus, während die Brekzie zur Schichtung parallel liegt (195/80).

4.1.2 Brekzien-Lokalität II. Ponga-Priesca (westliche Ponga-Einheit)

Die Lokalität Ponga-Priesca ($43^{\circ}14'30''N$ $5^{\circ}12'W$, 284 m üNN) liegt im „Ventana tectónica del Río Color“ (JULIVERT 1967a+b) auf dem „Manto de los Beyos“ (siehe Abb. 17). Die geometrische Struktur der Schichten führt zur Bezeichnung „Duplex de los Beyos“. Die Abscherhorizonte liegen dabei in der Láncara oder Alba/Barcaliente Fm. (RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ & HEREDIA 1987). Im Umfeld der Brekzie sind auf eine Distanz von einem Kilometer 4 Überschiebungsbahnen zu erkennen. Die Einheiten, die in unmittelbarer Nähe zur Barcaliente Fm. liegen, sind die Alba Fm. und die Ricacabiello Fm., die im Bereich dieser Lokalität nur geringmächtig ausgebildet sind. Im Gegensatz dazu wird die Barcaliente Fm. mehrfach ineinander gestapelt und streicht dadurch mächtig aus.

Wie bei der Meré-Brekzie kann die Störung nicht eindeutig lokalisiert werden, aber Störung und Brekzie liegen in vermutlich unmittelbarer Nach-

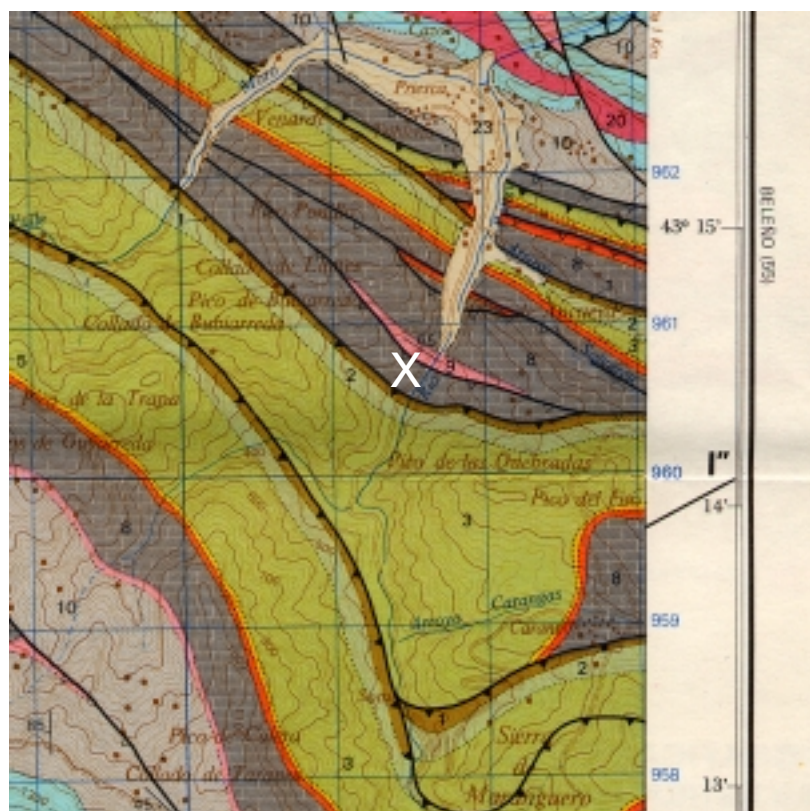


Abb. 17: Das X markiert die Lokalität der Ponga-Priesca Brekzie, geologische Karte im Maßstab 1:50 000, Blatt Beleño 15-5 (55), Norden oben, Nord-Süd-Schnitt und Legende im Anhang

barschaft zueinander, da die Lage der Brekzie mit den Störungsbahnen der geologischen Karte übereinstimmen.

Diese Brekzie erstreckt sich am Straßenaufschluß über einen Bereich von 40 m Länge und bis zu 15 m Höhe.

Die Zemente sind weiß bis grau, wobei die Fragmente mit einem strahlend weißen Zementsaum umhüllt sind. Bei einer Zunahme der Porosität zwischen den Fragmenten wird der weiße Zement von dunkelgrauen bis weißgrauen Zementen abgelöst.

Die Verteilung der Brekzienkomponenten ist chaotisch und regellos (Fototafel 1 im Anhang, Fig. D), aber es sind deutlich Zonen mit gravitativer Lagerung in hauptsächlich calcitischer Zementation zu erkennen (Fototafel 1 im Anhang, Fig. E). Bei der räumlichen Verteilung der Brekzienkomponenten überwiegen invers gradierte Strukturen, d.h. die Komponentengröße nimmt deutlich nach „oben“ hin zu.

Auffällig ist bei dieser Lokalität der fließende Übergang von Brekzienfragmenten in Zebradolomite (siehe Fototafel 1 Fig. A), d.h. eine Unterscheidung zwischen Fragment und Zebradolomit ist nicht möglich: Eine Komponente zeigt an einem Ende deutlich den Charakter einer Brekzienkomponente und am anderen Ende die Ausbildung zu gebänderten Zebradolomiten.

Die Schichten der daneben liegenden und unbrekzierten Barcaliente Fm. streichen sehr unterschiedlich, von 222/48 bis 212/70. Ebenso variiert liegt die Brekzie parallel bis subparallel zu den unbrekzierten Schichten (ein Wert z.B. 233/80).

4.1.3 Brekzien-Lokalität III. Esla (Pico Jano-Duplex)

Die Lokalität der Esla-Einheit ($42^{\circ}55'30''\text{N}$ $5^{\circ}07'\text{W}$, 1006 m üNN) liegt im Zentrum der intensiv ineinander verschuppten Alba Fm. und

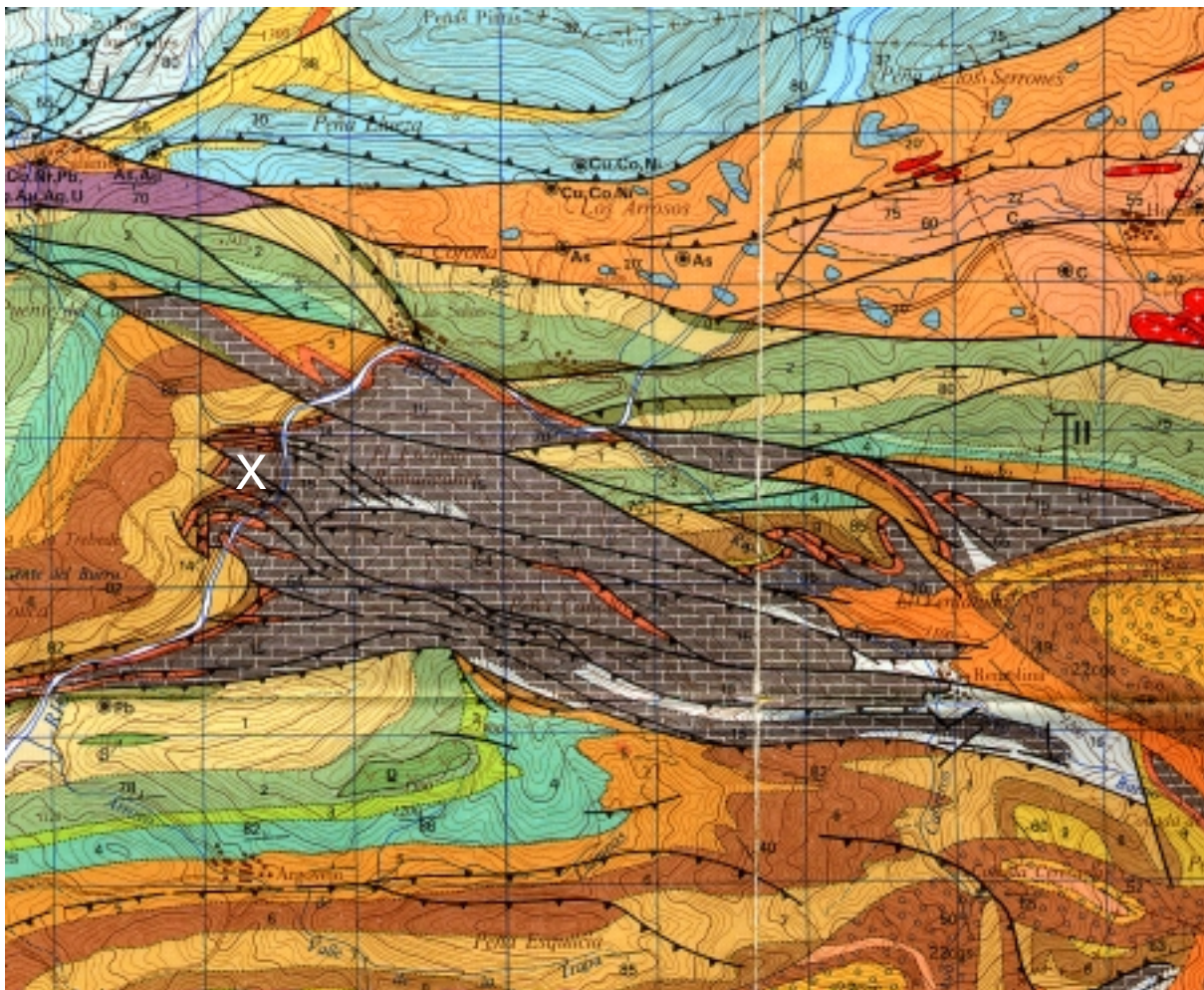


Abb. 18: Das X markiert die Lokalität der Esla (Pico Jano) Brekzie, geologische Karte im Maßstab 1:50 000, Blatt Riaño 15-7 (105), Norden oben, Nord-Süd-Schnitt und Legende im Anhang

Barcaliente Fm., die den Duplex bzw. das „Sistema de Pico Jano“ (ARBOLEYA 1981) bilden (siehe Abb. 18).

Ein komplexes Störungssystem durchzieht die Brekzie, wird aber an anderen Stellen von der Brekzie überprägt. Störungen und Brekzie sind gemeinsam lokalisierbar und miteinander verknüpft.

Diese Brekzie kann über einen Bereich von 90 m Länge und von 5 bis 30 m Höhe beobachtet werden.

Auffallend bei dieser Brekzie ist die sowohl die Brekzienmatrix wie auch die Komponenten überziehende rosa-graue Färbung. Die Ursache ist hierfür, daß nicht nur die Barcaliente Fm. in die Brekzierung mit einbezogen wurde, sondern deutlich Fragmente aus der unterlagernden und rosa gefärbten Alba Fm. dazugemischt wurden. Chaotische Gefüge mit dolomitischer Zementation, invers gradierte und gravitative Gefüge mit Calcizementen treten auf und werden Übergangslos von rosa-grauen Zebradolomiten abgelöst. Diese Textur wird an einigen Stellen von Störungsbahnen und bis zu 10 cm dicken Ze-

mentadern durchzogen, die sich jedoch nicht konstant durch den gesamten Aufschluß ziehen, sondern unvermittelt in der Brekzie an verschiedenen Positionen enden (Fototafel 1 im Anhang, Fig. G).

Messungen an benachbarten unbrekzierten Schichten ergeben die Werte 247/54, 042/84 und 018/75. Überschiebungsflächen, Störungen und Adern in den Brekzien sind mit 018/75, 228/47, 339/54, 224/55, 209/55, 229/36, 205/81, 214/64, 216/36, 209/88 und 224/55 orientiert.

4.1.4 Brekzien-Lokalität IV. Picos (La Hermida)

Die Lokalität „La Hermida“ (43°11'08"N 4°35'09"W, 980 m üNN) liegt am Beginn der „La Hermida“-Schlucht auf der „Unidad Frontal“ (FARIAS 1982), dem südlichsten Teil der Picos-Einheit, der über der Pisuerga-Carrion-Einheit liegt (siehe Abb. 19). In südlicher Richtung von der Brekzie liegen die Schiefer- und Tonserien der Pisuerga-Carrion-Einheit. In nordöstlicher Richtung treten permotriassische Konglomerat-, Schiefer- und Evaporithorizonte auf.

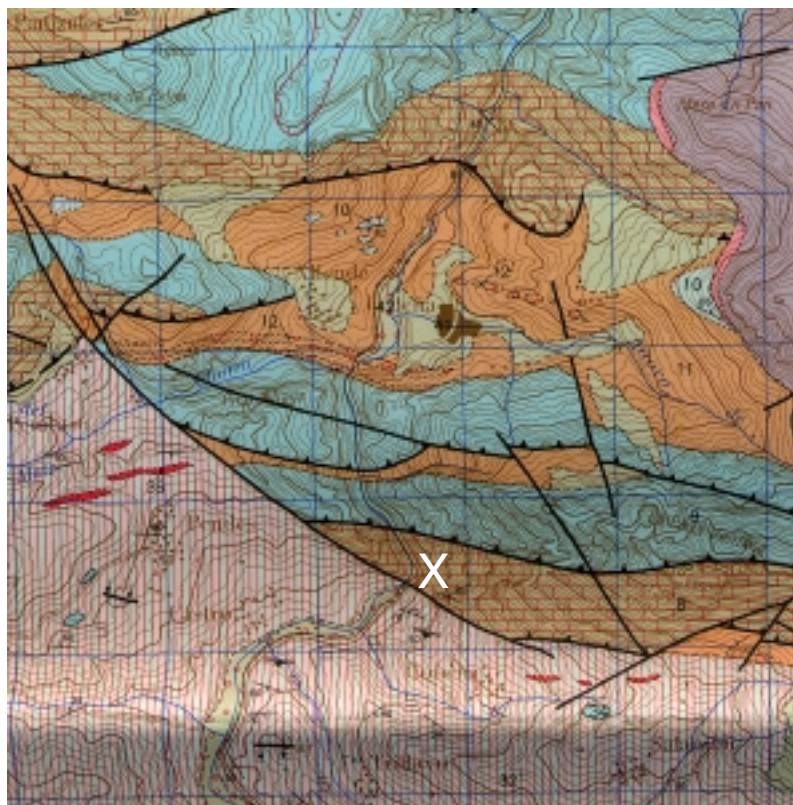


Abb. 19: Das X markiert die Lokalität der Picos (La Hermida) Brekzie, geologische Karte im Maßstab 1:50 000, Blatt Carreña-Cabrales 16-5 (56), Norden oben, Nord-Süd-Schnitt und Legende im Anhang

Die Brekzie liegt ca. 40 m in nördlicher Richtung oberhalb der Überschiebungsbahn und steht nicht, wie bei der Esla-Einheit, eindeutig in direktem, sichtbarem Kontakt zur Störung.

Bei dieser Lokation läßt sich die Brekziierung über einen Bereich von 28 m Länge und 35 m Höhe verfolgen.

Die Brekzienmatrix ist gelblich grau. Die größten Fragmente sind nicht über 20 cm lang. Die gravitative Einregelung der Komponenten mit calcitischer Zementation entspricht der heutigen Situation, dabei ist die Morphologie dieser Brekzie dachziegelartig. Viele Komponenten weisen ein partielles Anbrechen mit darauffolgender Zementfüllung auf, was den Eindruck einer unvollendeten Brekziierung hinterläßt. Generell sind viele Mosaikstrukturen zu erkennen, die den prägenetischen und unbrekzierten Zustand der Schichten rekonstruieren läßt („jigsaw puzzle texture“, Fototafel 1 im Anhang, Fig. H).

Mit der Brekzie ist zum wiederholten Mal die Struktur des Zebradolomites mit auffällig weißgrauer Bänderung assoziiert.

Die danebenliegenden unbrekzierten Einheiten streichen mit 209/82 und die Brekzie liegt parallel dazu.

4.1.5 Die Konglomerate des Westfals (Lokalitäten und Beschreibung)

4.1.5.1 Die Lokalität A Vega de Sebarga der Ponga-Einheit

Die in der Sebarga-Synklinale (COLMENERO & BAHAMONDE 1986), ca. 1 km südwestlich von Priesca, beprobten Konglomerate (43°16'N 5°10'W, 208 m üNN) gehören zur Serie „Discordante Superior“ (BAHAMONDE & COLMENERO 1993). Diese Einheit liegt diskordant über den Ricacabiello Fm., Beleño Fm. und Escalada Fm. Die beprobten Abfolgen sind der basale Teil der abwechslungsreichen Konglomerate (Quarzite und Kalkarenite) der Synklinale von Sebarga. Die Mächtigkeit dieses Gesteinsverbandes beträgt insgesamt bis zu 250 m an dieser Lokalität. Die Datierung mit Fusulinen ergab ein Alter von Westfal D, bzw. Myachkovsky - Kasimoviense, bzw. unteres Stefan (VILLA in BAHAMONDE & COLMENERO 1993). Diese Einheit ist somit gerade noch am Ende des Westfals D abgelagert worden und reicht bis ins Kasimoviense (unteres Stefan).

Die Ablagerungen der Serie „Discordante Superior“ sind Indikator der Platzierung der Ponga-Einheit während des Westfals D. Das zu die-

ser Zeit vorhandene Sebarga-Becken befand sich am Fuße des Gebirges und war mit dem Meer verbunden (COLMENERO et al. 1988). Dementsprechend setzen sich die beprobten Konglomerate aus den benachbarten Kalken der Barcaliente Fm. und Escalada Fm. und im geringeren Umfang den Quarzsandsteinen der Barrios und der Beleño Fm. zusammen.

Die Fazies wird als „fan delta“ von BAHAMONDE & COLMENERO (1993) bezeichnet und ist vergleichbar mit den Beschreibungen von HOLMES (1965) und HARBAUGH & DICKINSON (1981).

Die Konglomerate der sogenannten Sebarga-Synklinale (COLMENERO & BAHAMONDE 1986) können direkt an der Straße von Vega de Sebarga nach Priesca über 6 m Höhe und 8 m Breite beobachtet werden. Das Konglomerat der Serie „Discordante Superior“ (BAHAMONDE & COLMENERO 1993) ist bei diesem Aufschluß überwiegend aus Kalkkomponenten, zusammengesetzt. Ihre meist hellgraue Farbe kann ein Hinweis auf das Liefergebiet aus der Escalada Fm. sein. Es gibt auch einige dunkle Kalkkomponenten die aus der Barcaliente oder Beleño Fm. stammen. Den geringsten Anteil der Komponenten stellen siliziklastische Anteile dar. Die Komponentengröße beträgt 2 bis 10 cm im Durchmesser in dunkelgrauer Kalkgrundmasse. Die Calcitklüfte haben keine bevorzugte Orientierung und können im Gestein nicht über mehrere Meter nachverfolgt werden. Ihre Dicke beträgt maximal bis 0,5 cm mit weiß bis hellgrauer Farbe und sie durchziehen sowohl die Komponenten wie auch die Grundmasse.

4.1.5.2 Die Lokalitäten B Riaño + C Cosgava in der Pisuerga-Carrion-Einheit

Das an zwei Lokalitäten beprobte Curavacas Konglomerat wurde das erste Mal von ORIOL (1876) auf dem Kartenblatt Camporedondo de Alba beschrieben. Die stratigraphische Bezeichnung „Curavacas Konglomerat“ stammt von KANIS (1956); die Konglomerate gelten als eigenständige Formation (Curavacas Fm.).

Aufgrund von floralen paläontologischen Bestimmungen wird das Curavacas Konglomerat in das Westfal B (vergleichbar mit dem Kashirskian 309,2 bis 307,1 Ma nach HARLAND et al. 1990) von WAGNER (1960) und WAGNER & BOWMAN (1983) eingestuft.

Unter dem Curavacas Konglomerat liegt eine in der Kantabrischen Zone weitverbreitete Diskordanz und markiert somit das Ende der ersten

tektonischen Deformation, die die Palentinische Zone (oder auch Pisuerga-Carrion-Einheit) betraf.

Die Fazies der Curavacas Fm. verändert sich sowohl lateral wie auch ins Hangende von fluvi-al und fluviodeltaisch bis hin zu submarinen Fächern (COLMENERO et al. 1988). Diese Wechsel werden von einer abnehmenden Mächtigkeit nach Norden und Westen begleitet. Dabei fällt auf, daß die quarzitischen Komponenten einen für die Kantabrische Zone ungewöhnlich hohen Rekristallisierungsgrad aufweisen. So wird vermutet, daß das Liefergebiet in süd-süd-östlicher Richtung, in einem höher metamorphen Bereich liegt (HEREDIA et al. 1990).

Lokalität B Esla-Einheit (Riaño)

Der Aufschluß liegt unterhalb der Straße N-621 neben der Brücke an der Böschung zum See und erstreckt sich über 13 m Länge und 6 m Höhe (42°59'N 5°01'W, 1121 m üNN). Das Konglomerat (laut geologischer Karte Riaño 105 Curavacas Konglomerat) hat eine poly- bis monomiktische Zusammensetzung, wobei siliziklastische und karbonatische Komponenten fast den gleichen Anteil ausmachen, aber doch die siliziklastischen Anteile überwiegen. Bei den karbonatischen Komponenten kann zwischen hellgrauen (Farbe ähnelt den Karbonaten der Escalda Fm.) und dunkelgrauen (ähnlich der Barcaliente Fm.) Kalkstücken unterschieden werden. Es gibt keine Sortierung der schlecht gerundeten und bis zu 5 cm großen Komponenten. Die bis zu 1 cm dicken, weiß-rosafarbenen Calcitadern durchschlagen Grundmasse und Komponenten. Die Mehrzahl der Klüfte ist mit 150/40 orientiert.

Lokalität C Pisuerga-Carrion-Einheit (Cosgava bei Potes)

Der Straßenaufschluß der Curavacas Konglomerate erstreckt sich über 80 m Länge und ca. 35 m Höhe (43°07'N 4°55'W, 673 m üNN). Das Konglomerat hat eine mono- bis polymiktische Zusammensetzung mit überwiegend siliziklastischen und gut gerundeten Komponenten ohne jegliche Sortierung. Nur wenige Komponenten sind Karbonate. Dabei ist der Hauptanteil aller Komponenten von 1 bis zu 10 cm groß. Das grau-schwarze Konglomerat wird an einigen Stellen von bis zu 1 cm dicken calcitgefüllten Klüften mit der Orientierung 194/75 durchzogen. Dabei durchschlagen die Klüfte sowohl die grau-

schwarze Grundmasse wie auch die Komponenten. Ebenso kann im Konglomerat eine Abschiebungsfläche mit 005/85 gemessen werden. Bei der Lokalität ist auffällig, daß in 1 km nordöstlicher Entfernung eine granodioritische Intrusion liegt.

4.2 Das Wirtsgestein - die Barcaliente Formation

Bei den im Arbeitsgebiet beprobten und unbekannteren Schichten der Barcaliente Fm. handelt es sich um massige, mit Laminationen ausgestattete, dunkelgraue Mudstones. Der Test mit Salzsäure zeigt bei den beprobten Einheiten, daß es sich dabei nicht um dolomitisierte Abfolgen handelt. Im Arbeitsgebiet gibt es großflächig dolomitisierte Einheiten der Barcaliente Fm., die domartige Aufwöbungsstrukturen besitzen und in einen beigefarbenen Dolomit umgewandelt worden sind (vgl. GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al. 2000). Das mikritische Gestein der Barcaliente Fm. ist bitumenreich, wie der H₂S-Gestank beim Abschlagen der Proben vermuten ließ, und bestätigt die Ansicht und Daten vieler Autoren (vgl. MARTÍNEZ-GARCÍA 1971, EICHMÜLLER & SEIBERT 1984, HEMLEBEN & REUTHER 1980). Unter der Kathode konnte eine schwache orange-braune fleckige Lumineszenz festgestellt werden, allerdings war die Intensität zu gering, um ein Farbspektrum aufnehmen zu können.

4.3 Zementstratigraphie

Das Fundament für dieses Konzept der methodischen Vorgehensweise wurde von EVAMY (1969) gelegt, der die Idee der stratigraphischen Prinzipien auf diagenetische Zemente übertrug. MEYERS (1974, 1991) führte schließlich den Begriff Zementstratigraphie ein, bei der identisch lumineszierende Zemente als Produkte nahezu zeitgleicher diagenetischer Prozesse angesehen werden. Sowohl die petrographische Ausbildung (Kristallgrößen, Gehalt an Einschlüssen, Auslöschung, etc.) als auch das Lumineszenzverhalten der Kristallisationsprodukte und Zemente führten zur folgenden Zementstratigraphie.

Die bearbeiteten Kristallisationsprodukte und Zemente lassen sich hinsichtlich ihrer Farbspektren unterscheiden. Es wird exemplarisch je ein Wert zu je einer Generation des Calcites bzw. Subtyp des Dolomites dargestellt. Generell lassen sich die maximalen Intensitäten des Spektrums aller Calcite dem orangerot, braun bis gelben Spektralbereich von 580 bis 600 nm zuordnen, während der Dolomit immer über 600 nm liegt. Die Aufnahme der Lumineszenzspektren dient somit hauptsächlich zur objektiven Darstellung und exakten Farbproduktion. Die Brekzien lieferten die wichtigsten Zemente, wie sich auch schon eindrucksvoll im Gelände

vermuten ließ, da ihre Matrix deutlich mehrere unterschiedliche Mineralisationsphasen und Färbungen zeigt. Dabei handelt es sich schließlich um Dolomite und Calcite. Außer diesen Bildungen und Zementen wurden noch die Kluffadern der Konglomerate des Westfals und eine Probe mit idiomorphen Quarzen aus den Picos de Europa untersucht, um einen Ausblick auf die komplexe und vielfältige Zementationsgeschichte zu geben.

4.3.1 Dolomit

Der Dolomit wurde in fünf Subtypen, drei Zemente und zwei Replacementdolomite untergliedert. Bei einer zeitlichen Einteilung der Dolomite a bis e kann über den Replacementdolomit e keine eindeutige Aussage getroffen werden (Fototafel 2 im Anhang, Fig. A bis E), da die klaren Schnittbeziehungen, wie am Beispiel der folgenden Calcite zu sehen, oder eine eindeutige Kristallisationsabfolge fehlt. Es bildeten sich die unterschiedlichen Zementsubtypen in der Reihenfolge a als erste Zementation, gefolgt von b bis d. Nach SIBLEY & GREGG (1987) kann dieser Prozeß in Abhängigkeit des Sättigungsgrades der Lösungen stattfinden. Alle Subtypen zeigen Hinweise auf postgenetische Beanspruchungen, wie Frakturierungen andeuten.

4.3.1.1 Subtyp a - feinkristalliner, anhedrales Replacementdolomit

Dieser Subtyp besitzt ein sehr feinkristallines Gefüge mit unimodaler Textur, die von nonplanaren Kristallgrenzen geprägt ist. Die Kristalle (20-60 µm) sind überwiegend anhedral, klar im Durchlicht und beinhalten regellos verteilte Flüssigkeitseinschlüsse. Das Farbspektrum der Kathodolumineszenz erstreckt sich über einen fast homogen dunkelroten Bereich mit den Farbkordinaten L* 14,61 a* 28,28 und b* 24,98 bei einem Betrachtungswinkel von 2° (siehe Abb. 20). Dieser Dolomit ersetzt das ursprüngliche Karbonat vollkommen und kann als Replacement- bzw. Matrixdolomit bezeichnet werden.

4.3.1.2 Subtyp b - mittelkristalliner, subhedrales Satteldolomit

Dieser Zement erscheint trüb oder milchig im Durchlicht, was auf einen relativ hohen Anteil von sehr kleinen Flüssigkeits- und Festpartikeleinschlüssen zurückzuführen ist. Der Durchmesser der subhedralen Kristalle beträgt 0,1 bis

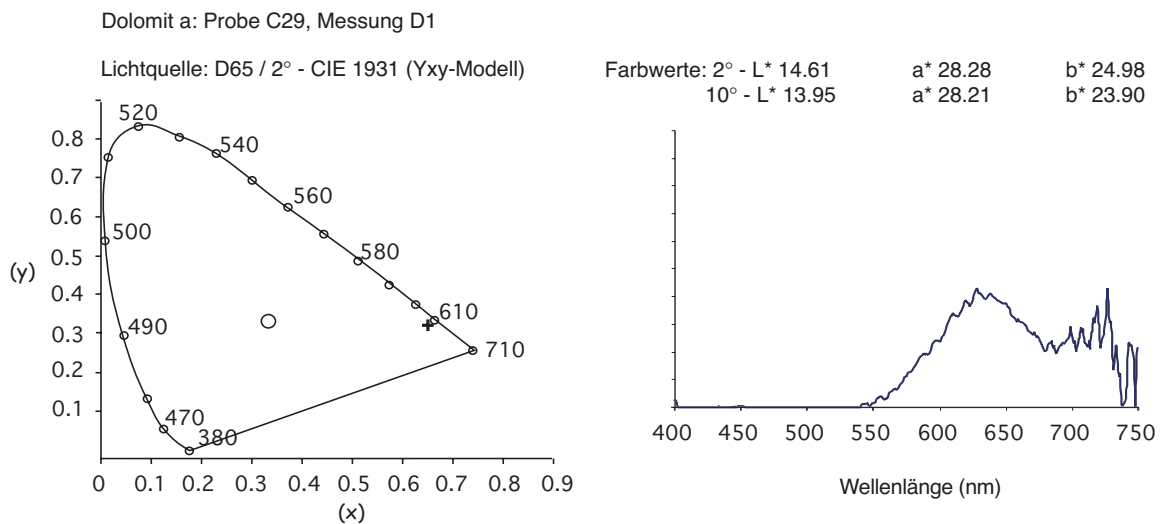


Abb. 20: Farbwerte von Dolomit a

maximal 1 mm (mittelkristallin), deren polymodale Textur von planaren bis schwach gebogenen Kristallgrenzen ausgebildet wird. Auffällig ist die hellrote Farbe, die unter dem Kathodenstrahl mit den Farbwerten L* 20,36 a* 34,51 und b* 34,02 bei einem Betrachtungswinkel von 2° (siehe Abb. 21) zu beobachten ist. Dieser Subtyp wächst meist auf Subtyp a als Kluffüllung auf. In einigen Fällen kann beobachtet werden, daß die Kristalle mit undulöser Auslöschung Zwillinglamellen besitzen.

4.3.1.3 Subtyp c - klarer Satteldolomit

Bei Subtyp c handelt es sich um einen Sattel-

dolomit, der mit seinen 0,1-1 mm mittelgroßen Kristallen im Durchlicht ein klares Erscheinungsbild zeigt. Seine Kristallflächen sind leicht gebogen und löschen schwach undulös aus. Sowohl im Durchlicht wie auch unter der Kathode sind deutliche Zonierungen zu erkennen. Dies ist auf den unterschiedlichen Einbau von sowohl festen wie flüssigen Einschlüssen im Gegensatz zu nahezu einschlußfreien Zonen zurückzuführen. Die dunklen Kristallbereiche werden meist von zweiphasigen Einschlußvergesellschaftungen und einphasigen bräunlichen Einschlüssen gebildet. Möglicherweise könnte es sich dabei um Fe-Oxide, Fe-Sulfate, Ankerit oder an Tonminerale wie Chlorit gebundenes Fe handeln.

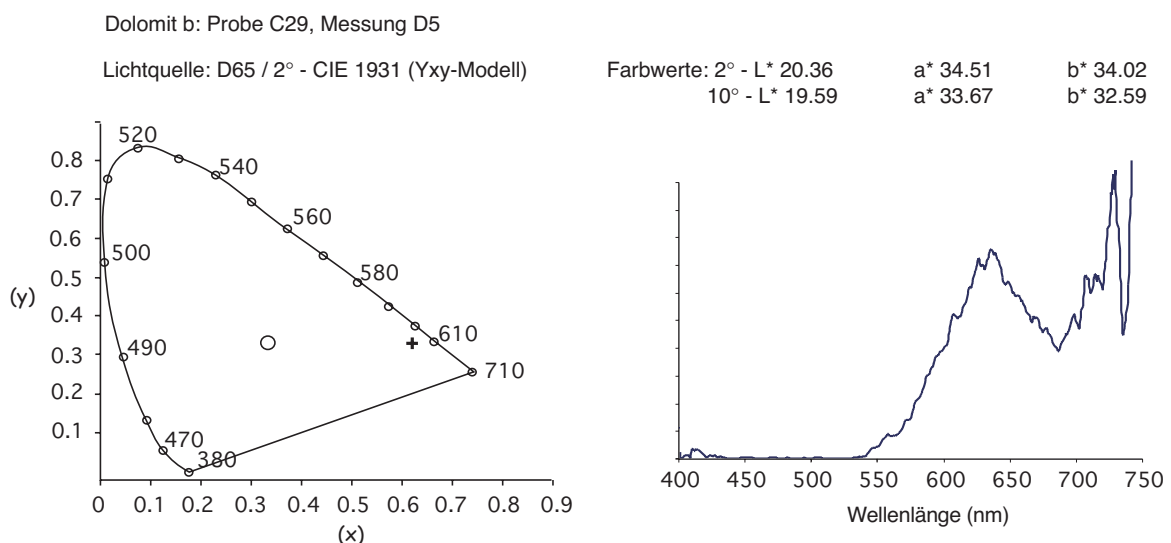


Abb. 21: Farbwerte von Dolomit b

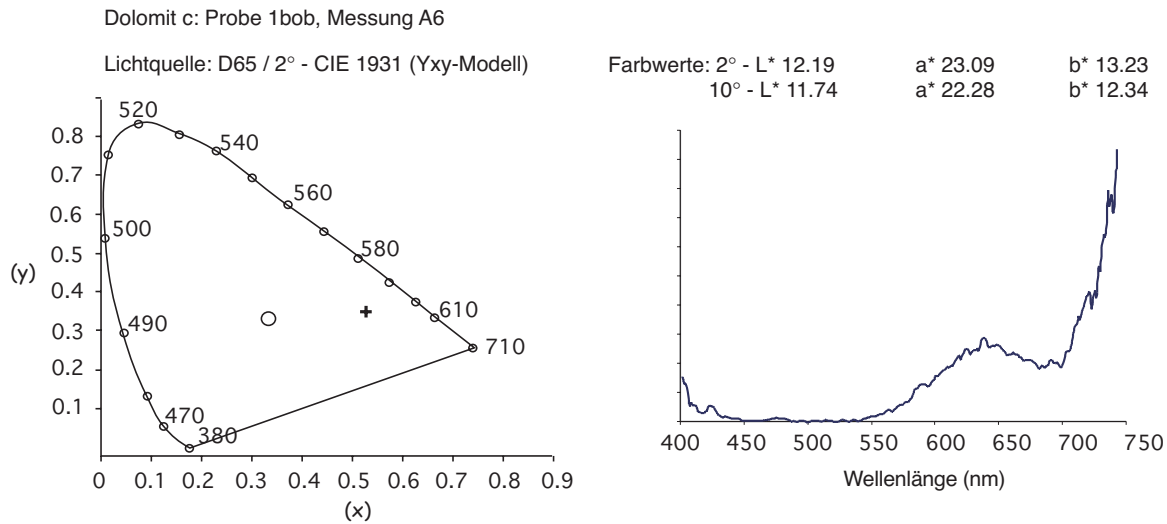


Abb. 22: Farbwerte von Dolomit c

Dementsprechend kann keine bzw. eine schwarze Lumineszenzfarbe beobachtet werden. Diese Bereiche stehen im Wechsel zu den einschlußarmen, rot lumineszierenden Kristallzonen, die bei einem Betrachtungswinkel von 2° die Farbkoordinaten L* 12,19 a* 23,09 und b* 13,23 (siehe Abb. 22) ergeben. Dieser Subtyp ist bei der Lokalität Ponga-Meré sehr stark brekziiert.

Textur ist unimodal und nonplanar. Auffallend sind bis zu 16 µm große Flüssigkeitseinschlüsse, die sich aus der Vielzahl der Einschlüsse hervorheben. Das Lumineszenzverhalten ist ähnlich wie beim klaren Satteldolomit (Subtyp c), und die Farbkoordinaten der schwach rot lumineszierenden Kristallzonen sind L* 4,05 a* 18,10 und b* 6,34 (siehe Abb. 23) bei einem Betrachtungswinkel von 2°.

4.3.1.4 Subtyp d - trüber Satteldolomit

Subtyp d ist ein trüber Satteldolomit und mit maximal bis zu 3 mm großen Kristallen ausgestattet. Sie löschen undulös aus und werden von stark gebogenen Kristallgrenzen geprägt. Die

4.3.1.5 Subtyp e - euhedraler Replacementdolomit

Subtyp e besteht aus euhedralen Kristallen mit porphyrotopischer Textur, deren Größe bis zu 3 mm im Durchmesser beträgt. Diese Form des

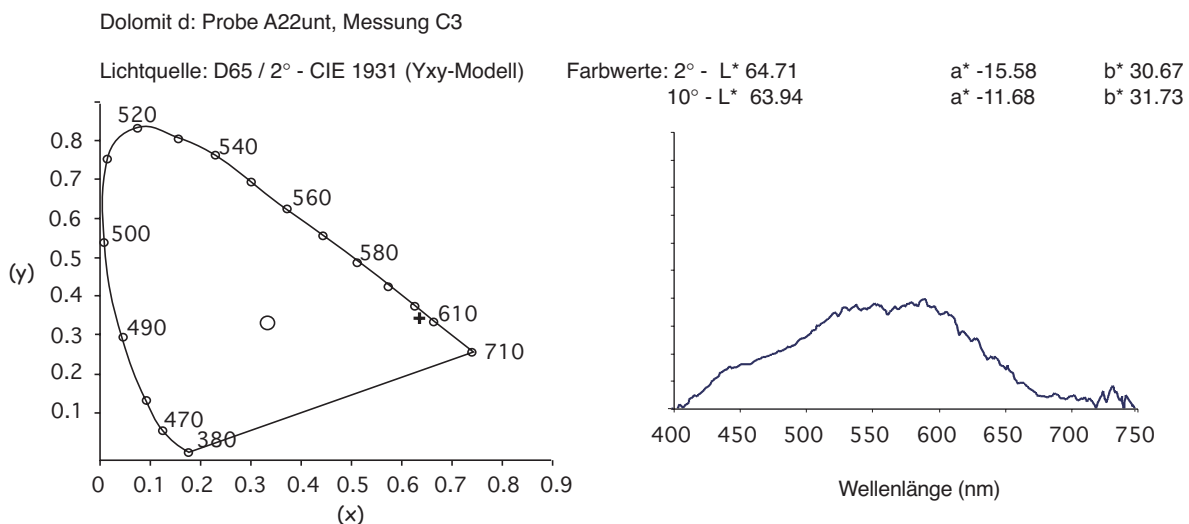


Abb. 23: Farbwerte von Dolomit d

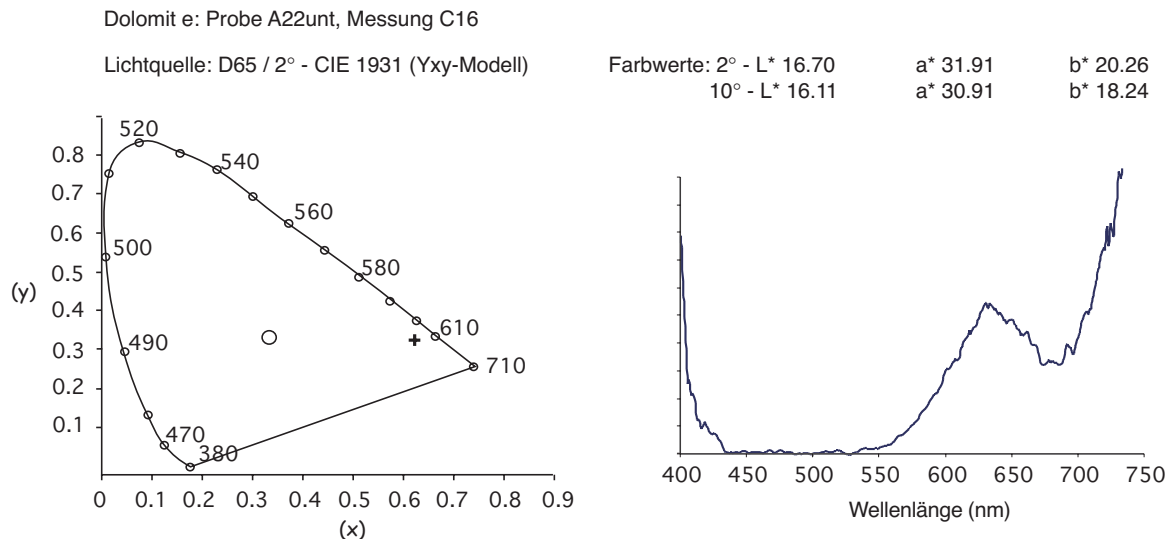


Abb. 24: Farbwerte von Dolomit e

Replacementdolomites läßt sich schon im Gelände erkennen. Unter der Kathode lumineszieren die Rhomboeder schwarz-rot zoniert mit einem hellroten, dolomitischen Saum. Die Farbkoordinaten dieses Saumes sind bei 2° L* 16,70 a* 31,91 und b*20,26 (siehe Abb. 25). Die Kristalle sind reich an kleinen (ca. 5 µm Ø) Flüssigkeitseinschlüssen und ihr Erscheinungsbild ist im Durchlicht trüb. Dieser Subtyp verdrängt und ersetzt („replacement“) dabei das Wirtsgestein völlig entlang von Überschiebungen.

4.3.2 Dolomitisierung

Die Dolomite der Subtypen a und e verdrängen den Mikrit der Barcaliente Fm., der reliktsch zu

erkennen ist. Die durch diese Umkristallisation betroffenen Gesteinspakete weisen keine sichtbaren Poren- oder sonstige Hohlräume auf. Die Satteldolomite b, c und d treten bei einer deutlichen Zunahme von Mikro- und Makrohohlräumen im Gesteinsverband auf.

4.3.3 Calcit

Im Gegensatz zum Dolomit lassen sich alle Calcizemente in den Brekzien in 4 zeitlich eindeutig aufeinander folgende und abgrenzbare Generationen mit Hilfe der Kathodolumineszenz und durch klare Schnittbeziehungen zueinander einteilen (Fototafel 2 im Anhang, Fig. G, H, Fototafel 3 im Anhang, Fig. A bis D).

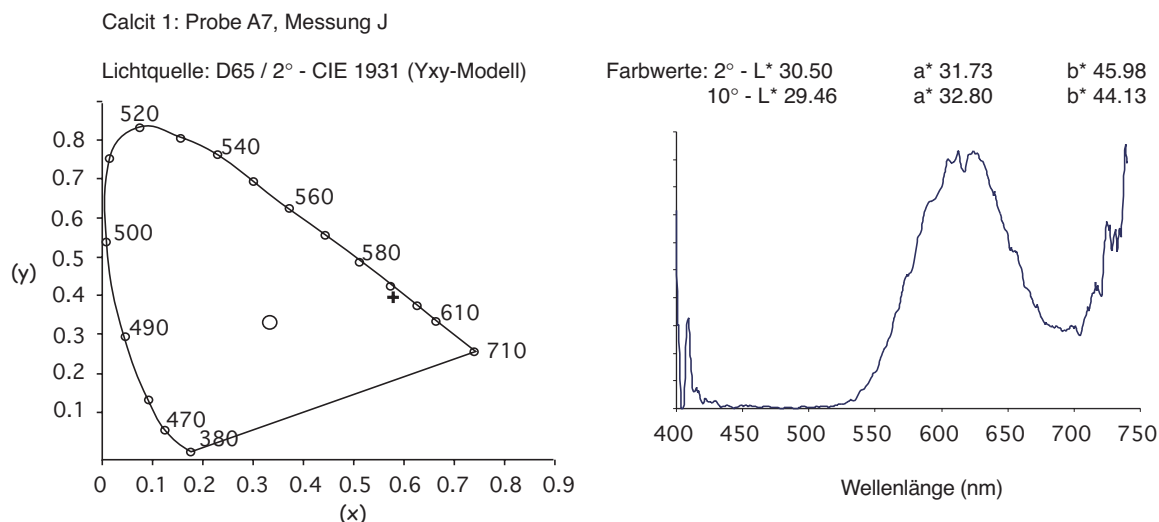


Abb. 25: Farbwerte von Calcit 1

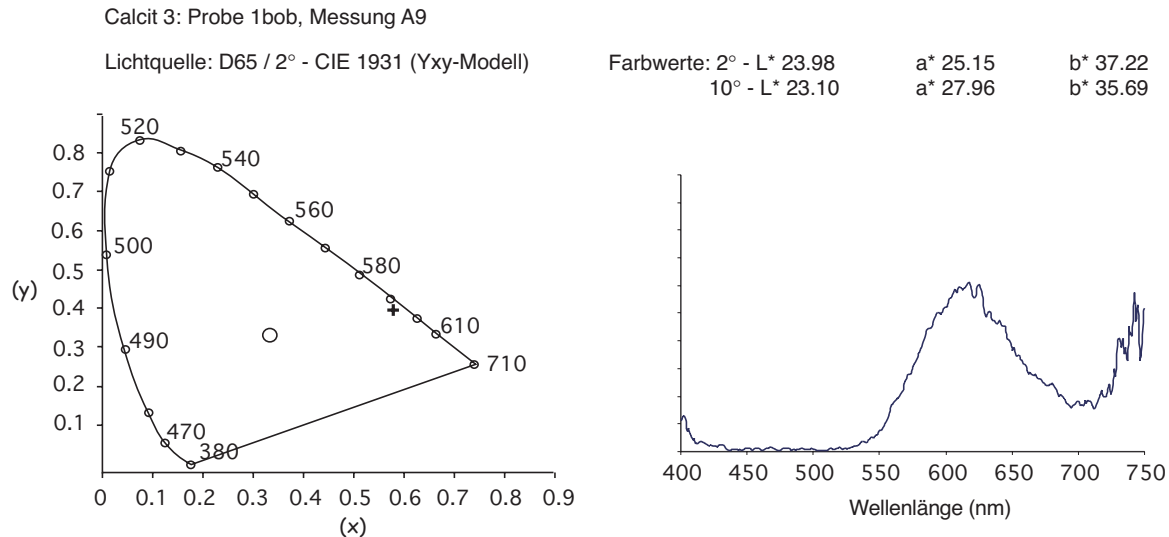


Abb. 26: Farbwerte von Calcit 3

4.3.3.1 Calcit 1 - fibrös kleinkristalliner Calcit

Die kleinen (maximal 50 μm) Kristalle des im Durchlicht klar erscheinenden, radialständigen, fibrös bis blattförmigen („bladed“ nach JAMES & GINSBURG, 1979) Calcites haben undulöse Auslöschung. Dieser wandständige Zement umgibt als erste Phase der Calcitzementation in xenotopischer Textur die Brekzienkomponenten und weist ein charakteristisches Lumineszenzverhalten auf. Die verbreitetste Variante besteht aus einem tiefschwarzen Kern, der von dünnen

leuchtend gelben (2° L* 30,50 a* 31,73 b* 45,98 siehe Abb. 25) bis schwarzen Mehrfachzonierungen umgeben ist. Die runden bis ovalen Flüssigkeitseinschlüsse (FI) mit einer durchschnittlichen Größe von 1 μm sind perlenschnurartig aufgereiht (eventuell „healed cracks“, somit sekundär) und einphasig.

4.3.3.2 Calcit 2 - klarer nichtlumineszierender Blockcalcit

Dieser klare Blockcalcit mit säulig subhedralen Kristallen, deren Größe im Bereich von 0,3 mm liegt, weist im Gegensatz zum Calcit 1 eine Viel-

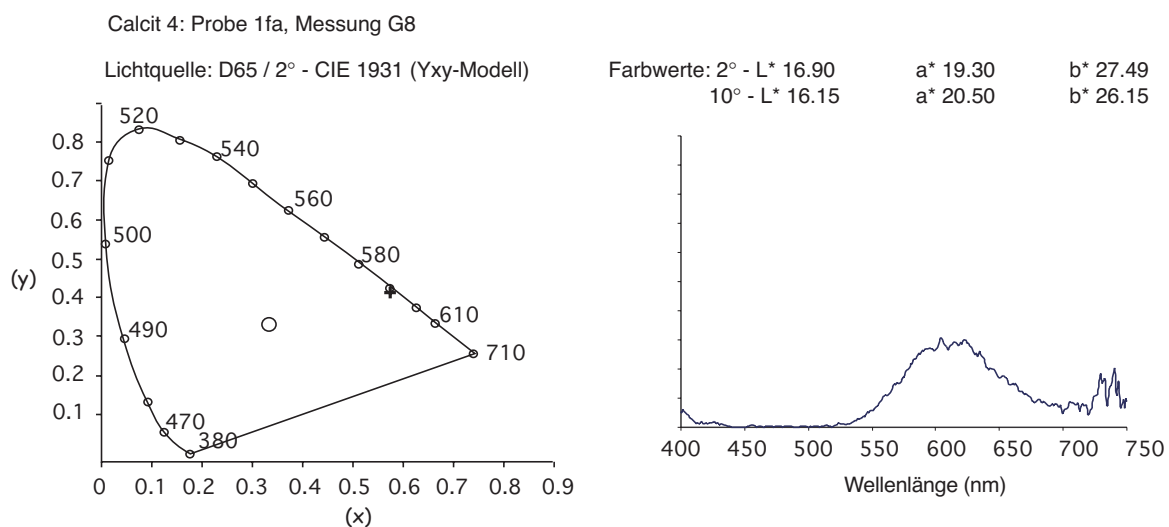


Abb. 27: Farbwerte von Calcit 4

zahl von ein- und zweiphasigen, oft dunklen, bis zu 10 µm großen Einschlüssen auf. Der textuelle Charakter dieses Zementes ist unimodal und die polysynthetischen Zwillingslamellen sind deutlich ausgeprägt. An dieser Generation konnte kein Farbspektrum aufgenommen werden, da keine oder schwarze Lumineszenz (vgl. AMIEUX 1982) besteht.

4.3.3.3 Calcit 3 - trüber grobkristalliner Blockcalcit

Durch die große Menge an hellen und dunklen, zweiphasigen Einschlüssen erscheint dieser blattförmige, grobkristalline Blockcalcit im Durchlicht trüb. Dabei besitzen die hellen FI negative Kristallform und die dunklen FI unregelmäßige Umrisse. Unter gekreuzten Polarisatoren sind feine Druckzwillingslamellen und schwach undulöse Auslöschung zu erkennen. Unter der Kathode luminesziert dieser Calcit in gedämpften Brauntönen ($2^\circ L^* 23,98 a^* 25,15 b^* 37,22$ siehe Abb. 26). Größere Kristalle sind häufig zoniert, wobei es sich meist um konzentrische Zonierung handelt, die sich aus unterschiedlichen Brauntönen zusammensetzt. Die durchschnittliche Kristallgröße beträgt 0,5 mm und kann maximal bis zu 4 mm betragen.

Calcit 2 und Calcit 3 liegen zusätzlich noch in faserförmigen Varietäten vor. In den Bereichen der stärksten Brekziierung und dem größten Anteil an Zement im Gestein kommt es zur Ausbildung von meist palisadenähnlichen Zementen, die reich an dunklen, im Durchschnitt ca. 5 µm kleinen Einschlüssen sind. Dabei durchdringt und zersplittert Calcit 3 mit helloranger Lumineszenz in vielen feinen Adern den nicht-lumineszierenden oder schwarzen Zement (Calcit 2) entlang der Kristallflächen. Es entsteht der Eindruck einer Brekziierung im mikroskopischen Bereich. Calcit 3 baut größere, bis 0,25 mm lange Kristallstrukturen mit Zonierung bei ausreichendem Platz auf. In diesen äußeren Kristallbereichen treten schwarz-gelb-orange Mehrfachzonierungen auf. Ohne Kathodolumineszenz lassen sich die beiden Zemente nicht differenzieren, da weder die Kristallstrukturen Unterschiede erkennen lassen, noch die Gruppen der Flüssigkeitseinschlüsse unterschiedliche Merkmale zeigen und somit keine eindeutige Zuordnung zu einer Zementgeneration möglich ist. Auffällig ist bei diesen Zementen der hohe Gehalt an unter UV-Bestrahlung hellgelb fluoreszierenden Partikeln, die besonders zahlreich

an den Kristallgrenzen auftreten. Bei der Beprobung hinsichtlich des Verhältniswertes an stabilen Isotopen, und auch bei den mikrothermometrischen Untersuchungen, lassen sich die beiden Zemente in dieser Ausbildung nicht differenzieren; daher werden in den folgenden Kapiteln Daten für Calcit 2+3 dargestellt.

4.3.3.4 Calcit 4 - mittelkristalliner Blockcalcit

Bei diesem Zement mit dem deutlich geringeren Gesamtanteil an Einschlüssen als die Calcite 1, 2 und 3, die hauptsächlich einphasig und sekundären Bildungscharakter aufweisen, lassen sich die klaren Kristallflächen mit homogener Auslöschung gut erkennen. Die meisten Kristalle liegen im Größenbereich von ca. 0,3 mm und bilden einen mittelkristallinen klaren Blockcalcit. Die gleichkörnigen und anhedralen Kristalle erscheinen in xenotopischer Textur und weisen deutliche, in Regenbogenfarben schimmernde Zwillingslamellen auf. Die Lumineszenzeigenschaften sind homogen mit braun-orangem Farbton ($2^\circ L^* 16,90 a^* 19,30 b^* 27,49$ siehe Abb. 27).

4.3.4 Dedolomitisierung

Hinweise auf Dedolomitisierung lieferten folgende Charakteristika:

- a) Reliktische, dolomitische Partikel, die unter dem Kathodenstrahl deutlich rot lumineszieren, sind noch vorhanden;
- b) der den Dolomit ersetzende Calcit zeichnet die primäre, dolomitische Kristallform nach;
- c) größere Satteldolomitkristalle werden deutlich von den Calciten korrodiert.

Von diesem Prozeß sind sowohl das Gesamtgestein, dann meist nach Schema a) und b), wie auch einzelne Dolomitemente, dann nach c), betroffen.

Grundsätzlich können dabei zwei Dedolomitierungstypen unterschieden werden:

1. Nahezu vollständige Dedolomitisierung, punktuelle Dolomitrelikte und die Ausbildung der Calcitgenerationen 1 bis 4:

Im Sediment vorhandene Dedolomite lassen sich im Durchlicht und unter dem Kathodenstrahl schwer erkennen, da sie aus einem feinkristallinen Calcit aufgebaut sind. Die dedolomitierten Rhomboeder treten im Sediment gelb oder orange lumineszierend hervor. Teilweise entsteht ein Gefüge mit großen Calcitkristallen, die Partikel von Dolomitrelikten aufweisen und die-

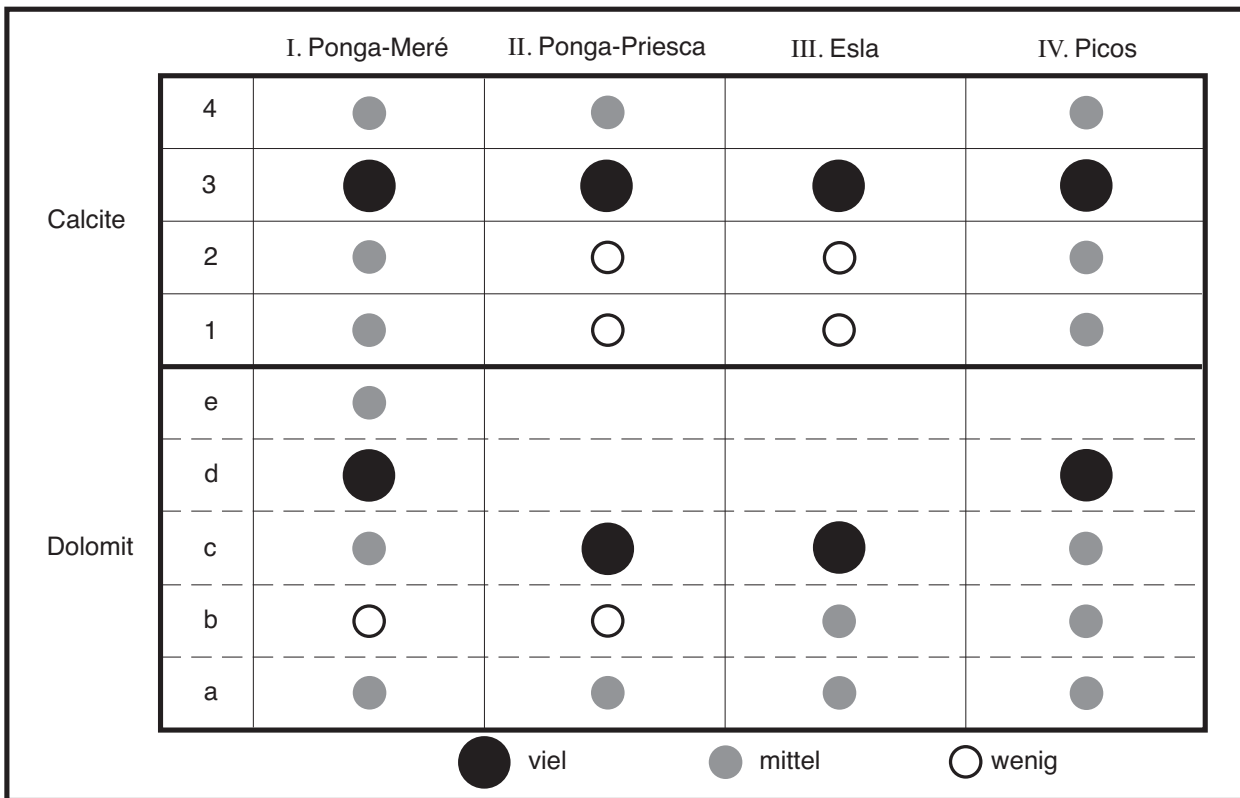


Abb. 28: Regionale Verbreitung der Zemente in den 4 Lokationen

se nur unter der Kathode erkennen lassen. Vereinzelt „schwimmen“ diese Dolomitreste sowohl im Nebengestein wie auch in den Calciten. Der größte Bestandteil an Dolomit befindet sich in diesen Fällen in den Zentren der Adern, so als ob der Calcit bei der Dedolomitisierung den Dolomit vor sich her geschoben hätte. Dieser Dedolomitisierungstyp konnte an der Lokalität Ponga-Meré in der nördlichen Ponga-Einheit beobachtet werden.

2. Dedolomitisierung und die Calcitgeneration 3: Von einer korrosiven Dedolomitisierung durch den in den meisten Fällen zonierten Calcit 3 oder auch trüben grobkristallinen Blockcalcit sind die Satteldolomite, bzw. Dolomit c und d betroffen. Dabei werden die Randbereiche der Satteldolomite umgewandelt. Dieser Dedolomitisierungstyp ist im gesamten Arbeitsgebiet vertreten und deutlich zu erkennen (Fototafel 4 im Anhang, Fig. A, B).

4.3.5 Zementabfolgen

Da in den vorangegangenen Absätzen jeweils auf die interne Abfolge der Dolomit- und Calcitzemente eingegangen worden ist, werden an dieser Stelle die Schnittbeziehungen der Dolomitzemente zu den Calcitzementen dargestellt.

Am deutlichsten ist die Reihenfolge bei der Brekzierung des Dolomitzementes c durch den nachfolgenden Calcit 3 zu beobachten (siehe Anhang Fototafel). Weitere Schnittbeziehungen sind an dolomitisierten Mikriten (Replacementdolomit a) der Barcaliente Fm. zu beobachten, deren Frakturen von Calcit 2 und 3 ausgefüllt werden. Ebenso wird Dolomit d und e von Calcit 2 und 3 geschnitten.

4.3.6 Regionale Verbreitung der Zemente

Die zuvor beschriebenen Zementabfolgen konnten nicht in allen Lokationen und tektonischen Einheiten beobachtet werden. Alle Subtypen des Dolomits sind nur in der nördlichen Ponga-Einheit an der Lokalität Meré deutlich ausgeprägt (siehe Abb. 28). Bei der Lokalität La Hermida in der Picos-Einheit liegen maximal bis zu 4 Subtypen vor. In der Ponga-Einheit bei Meré und in der Picos-Einheit ist der häufigste Dolomit Subtyp d. Die beschriebenen vier Calcitzemente treten sowohl in der Ponga-Einheit bei Meré-Peuyes wie auch in der Picos-Einheit bei La Hermida auf, während in der Esla-Einheit (Pico Jano) Calcit 4 und in der westlichen Ponga Einheit (Priesca am Rio Color) der Calcit 2 nur vereinzelt vorkommt. So lassen sich anhand der

Zementverteilung über das gesamte Arbeitsgebiet zwei Gruppen unterscheiden. Die erste Gruppe besitzt die größte Varianz und das nahezu komplette Auftreten aller Zemente, sowohl der Calcite wie auch der Dolomitsubtypen. Zu dieser Gruppe gehören die Zemente aus Ponga-Meré und aus Picos (La Hermida). Die andere Gruppe mit den Zementen der Ponga-Priesca- und Esla-Einheit zeigen deutlich weniger Varianz hinsichtlich der Zementtypen (siehe Anhang dazugehörige Tabelle).

4.3.7 Calcitadern der Konglomerate des Westfals

In den Konglomeraten fallen die sowohl Matrix als auch Komponenten durchschlagenden, bis zu 1 cm dicken Calcitadern auf (Fototafel 3 im Anhang, Fig. E, F). Diese wurden zusätzlich mitbearbeitet, um eine zeitliche Abgrenzung der zuvor intensiv untersuchten Zemente vornehmen zu können. Keine Probe zeigt alle Calcitgenerationen, um somit eindeutig die Zementabfolge klären könnte.

Der Calcit der Konglomerate des Westfals grenzt sich besonders durch seine charakteristische Lumineszenzfarbe von den bisher dargestellten Zementen ab. Die gedämpften dunkelbraunen bis rostorangenen Farbtöne zeigen zum Zentrum der Adern hin undeutliche Zonierungen mit leichter Zunahme der Lumineszenzintensität. Im Allgemeinen kann dieser Typus als ein extrem grobkristalliner (über 4 mm große Kristalle), trüber Blockcalcit bezeichnet werden, der eine xenotopische bis fast hypidiotopische Textur aufweist. Die Zwillingslamellierungen sind nur undeutlich und die Auslöschung schwach undulös. Außerdem ist der Gehalt an Flüssigkeitseinschlüssen gering und von zweiphasigen, sehr kleinen Einschlussgruppen geprägt. Dagegen weisen die detritischen Quarzkörner der Konglomerate größere Vergesellschaftungen an meist gasreichen Einschlüssen auf. Diese können Hinweise auf das Liefergebiet geben, auch wenn es sich dabei um sekundäre Einschlüsse handeln sollte (siehe Kapitel Ramanuntersuchung).

4.3.8 Idiomorpher Quarz

In Nähe einer Überschiebungsbahn innerhalb der Deckeneinheit Picos de Europa konnte eine Probe mit authigen gebildeten, idiomorphen Quarzkörnern (belegt durch ein optisch positiv einachsiges Bild im konoskopischen Strahlen-

gang und röntgendiffraktometrische Untersuchung), die partiell im dolomitisierten Karbonat verteilt sind, gefunden werden (Fototafel 3 im Anhang, Fig. G, BH).

Die Zentren der Quarzkörner sind leicht getrübt, da sie einige zweiphasige FI beinhalten. Ein Teil der Einschlüsse besitzt negative Kristallform, vermutlich primären Bildungsursprungs. Andere FI, wie an einer Perlenkettenschnur angeordnet, können als sekundäre Bildungen betrachtet werden. Die euhedralen Kristalle sind 1 mm oder größer, löschen einheitlich aus und bilden eine idiotopische Textur. Bei Betrachtung mit der Kathodolumineszenz wird deutlich, daß in den Wachstumszonen der Quarzkörner das umgebende Karbonat eingebaut ist.

4.3.9 Stylolithen

Im Arbeitsgebiet konnten an allen Lokalitäten in den Proben der Barcaliente Fm. und in den Proben der Konglomerate des Westfals Stylolithen entdeckt werden. Sie sind als Vertikal-, d.h. parallel zur Schichtung, wie auch als Horizontalstylolithen, d.h. senkrecht zur Schichtung, ausgebildet. Da die Gefügebeziehung zu den Zementgenerationen nicht immer eindeutig sind, können sie nur begrenzt in der relativen Zeitfolge eingeordnet werden. An einigen Lokalitäten, die nicht in unmittelbarer Nähe der Brekzien liegen, sind Horizontalstylolithen als präcalcitisch einzustufen, d.h. die Stylolithen werden von calcitischen Zementen (Calcit 3 und 4) durchschlagend (Fototafel 4 im Anhang, Fig. C, D).

4.4 Mikrothermometrie

Beobachtungen über Flüssigkeitseinschlüsse (Fluid Inclusions = FI) wurden schon 1672 von BOYLE gemacht. BREWSTER (1823) und SORBY (1858) sind die Vorbereiter der systematischen Analysen im Bereich der Mikrothermometrie. ROEDDER (1984) gab der modernen Forschung wichtige Impulse. Seit den letzten zwei Dekaden gibt es viele weitere Autoren, die in fast allen Bereichen, dabei auch im Bereich diagenetisch überprägter Gesteine und deren Gehalt an Flüssigkeitseinschlüssen arbeiteten. Um Aussagen über die primären und sekundären Fluide treffen zu können, werden die, während des Kristallwachstums zurückbleibenden Einschlüsse untersucht. Die Messung der Homogenisierungs- (Th), finalen (Tm) und ersten Schmelz- bzw. eutektischen Temperatur (Te) beruht auf dem Prinzip der unterschiedlichen Phasenübergänge eines Einschlusses in Abhängigkeit von der Veränderung der Temperatur bei konstanter Dichte (ROEDDER 1984). Bei allen Homogenisierungsmessungen der Proben erfolgte dabei der Übergang der Gasphase in die flüssige Phase. Die Homogenisierungstemperatur wird als Mindestbildungstemperatur des Einschlusses im Wirtszement angesehen. Bei der Temperatur des letzten oder finalen Schmelzens ist es wichtig, zwischen Eis und Hydrohalit ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder anderen Salzhydraten zu unterscheiden. Aber leider ließen sich, aufgrund der schlechten optischen Voraussetzungen (z.B. Doppelbrechung beim Calcit), keine Reliefunterschiede bezüglich des Refraktionsindex erkennen (zur Unterscheidung von Hydrohalit und Eis,

SHEPHERD et al. 1985). Daher wird in der Übersichtstabelle (siehe Tab. 3) nicht zwischen den beiden Komponenten unterschieden.

Bei den mikrothermometrischen Untersuchungen ist ein weiterer sehr wichtiger Wert die eutektische Temperatur (T_e). Dieser Temperaturpunkt gibt Auskunft über das präsenzte Salz (z.B. NaCl , MgCl_2 , CaCl_2) in der Lösung (siehe Tab. 3). Unterhalb von T_e sind bei stabilen Bedingungen mindestens zwei feste Phasen (Eis und Salzhydrat) in An- oder Abwesenheit einer Dampfblase vorhanden. Beim Erreichen von T_e verschwindet das Eis oder Salzhydrat und es gibt erste Anzeichen für die Präsenz einer flüssigen Phase.

4.4.1 Morphologie und Distribution

Die folgenden mikrothermometrischen Daten beziehen sich nur auf den Dolomit (Subtyp a - e) und die Calcitgenerationen (Calcit 1 - 4) der vier Hauptlokalitäten (siehe Kapitel 4.3).

4.4.1.1 Dolomit-Subtypen

Hinsichtlich des Gehaltes an primären FI haben die Dolomitsubtypen eine gewisse Gemeinsamkeit. Alle besitzen eine große Anzahl von FI, die meist sehr klein, ca. $2\ \mu\text{m}$ \varnothing , sind und einen hohen Füllgrad (0,8 bis 0,9) haben. Ihre Ausbildungsformen reichen von negativer Kristallform bis hin zu vollkommen unregelmäßig-ovaler Gestalt. Dabei werden die Zentren der Kristalle von wolkenförmigen FI-Gruppierungen besiedelt (Fototafel 4 im Anhang, Fig. E).

Tab. 3: Salz-Wasser-Systeme und ihre eutektische Temperatur nach BORISENKO (1977) und Daten in Klammern nach CRAWFORD (1981) aus SHEPHERD et al. (1985)

Salzsystem	T_e ($^{\circ}\text{C}$)	Festphase
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	-55 (-52)	Eis + $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$	-52,2	Eis + $\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$	-49,5	Eis + $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}\cdot\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$	-33,6	Eis + $\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$	-21,2 (-20,8)	Eis + $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.4.1.2 Calcite

Die in dieser Zementabfolge ältesten (Calcit 1) und jüngsten Zementgenerationen (Calcit 4) haben Ähnlichkeiten bezüglich des Gehaltes und der Herkunft der FI. Alle FI sind klar, die Hauptmenge ist einphasig, d.h. ohne Gasblase, und es gibt Anzeichen, daß sie sekundären Ursprungs sind. Die Gesamtmenge ist gering und die durchschnittliche Größe liegt bei 1 µm. Bei den Einschlüssen von Calcit 4 fällt die große Menge an sehr kleinen, sekundären und einphasigen FI auf. Einige zweiphasige FI, deren Blase eventuell durch spätere Beanspruchung erzeugt worden ist, sind ebenfalls präsent und an ihnen wurde T_m und T_h ermittelt.

Im Gegensatz dazu lassen sich bei den übrigen Zementgenerationen (Calcit 2, 3, 2 + 3) die primären FI in zwei Gruppen einteilen. Kleine, regelmäßig geformte FI (1-5 µm ø) mit bis zu 0,9 Füllgrad koexistieren mit unregelmäßig geformten (5-10 µm ø) FI mit einer Gasblase, die bis zu 0,3 Füllgrad des Gesamtvolumens eines FI einnehmen kann (Fototafel 4 im Anhang, Fig. F). Die erste Gruppe zeichnet sich durch deutlich negative Kristallformen und klare Füllung aus, während die andere durch bizarr unregelmäßige Formen mit trüb-dunklem Inhalt auffallen. Bei beiden kann es auch in Ausnahmefällen zu einer FI-Größe von bis zu 20 µm ø kommen. Sekundäre FI sind in diesen Gruppen von untergeordneter Bedeutung und können fast nicht beobachtet werden.

4.4.1.3 Calcitadern und detritische Quarze der Konglomerate des Westfals

Einige mikrothermometrischen Daten der Zemente in den Konglomeraten des Westfals wurden ebenfalls erfaßt. Das einschlußreichste Probenmaterial liefert die Pisuerga-Carrion/Picos-Einheit. Die Probe 21a beherbergt viele Einschlußgruppen, von denen aber nur einige exemplarisch bearbeitet werden konnten. Diese polymiktischen Konglomerate sind aus Kalken und gerundeten Quarzkörnern zusammengesetzt. Da diese Quarzkörner ebenfalls Einschlußgruppen beinhalten, wurden sie zur Vergleichsmessung herangezogen.

In den detritischen Quarzen gibt es viele kleine zweiphasige (< 2 µm) FI, die meist entlang von verheilten Rissen angeordnet und somit eindeutig sekundären Ursprungs sind. Die größeren, meist 8 µm großen FI mit einem Füllgrad von ca. 0,9 stehen meist isoliert unorientiert im

Quarzkorn und haben rundliche bis unregelmäßige Formen. Vergleichbare FI beschreiben MULIS (1987) und BODNAR (1994) als sekundäre Einschlüsse und somit Relikte nach einer Quarzrekristallisation oder bezeichnen sie als sehr frühe pseudosekundäre Einschlüsse. Damit können Aussagen über die ursprünglichen Verhältnisse im Liefergebiet des Quarzes oder bei einer Rekristallisation des Quarzes Aussagen über das beteiligte Fluid begrenzt getroffen werden.

Auch bei dem Calcitzement der Adern gibt es viele kleine FI. Die bis zu 8 µm großen FI (Füllgrad 0,8 - 0,9) besitzen negative Kristallform, ein Kriterium, um diese FI-Gruppen als primär bezeichnen zu können (ROEDDER 1984).

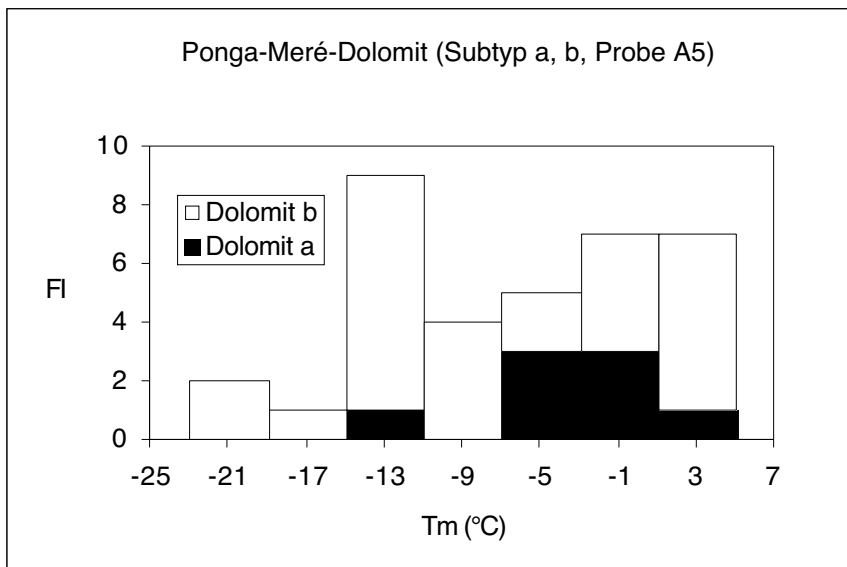


Abb. 29: Histogramm der Schmelztemperaturen des Dolomits (Subtyp a + b, Probe A5) aus der Pongadecke, Lokalität Meré

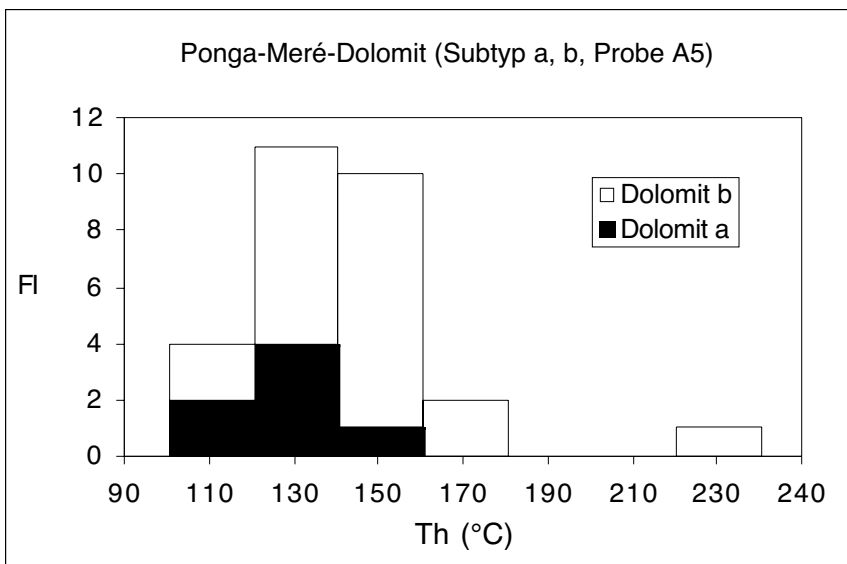


Abb. 30: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen des Dolomits (Subtyp a + b, Probe A5) aus der Pongadecke, Lokalität Meré

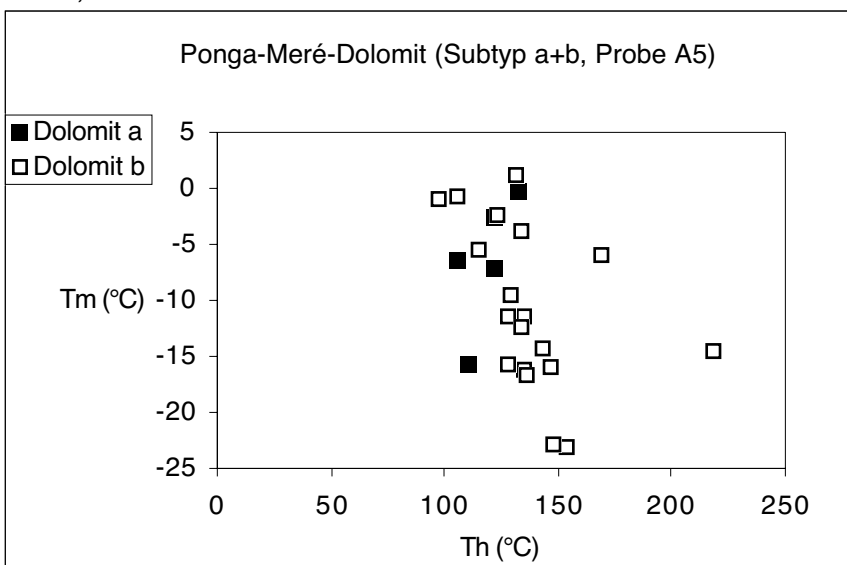


Abb. 31: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen des Dolomits (Subtyp a + b, Probe A5) aus der Pongadecke, Lokalität Meré

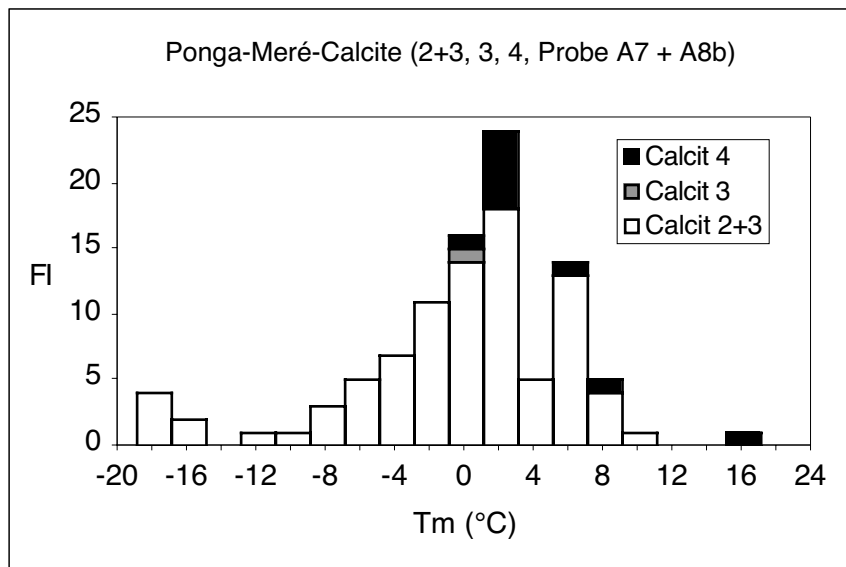


Abb. 32: Histogramm der Schmelztemperaturen der Calcite aus der Pongadecke, Lokalität Meré

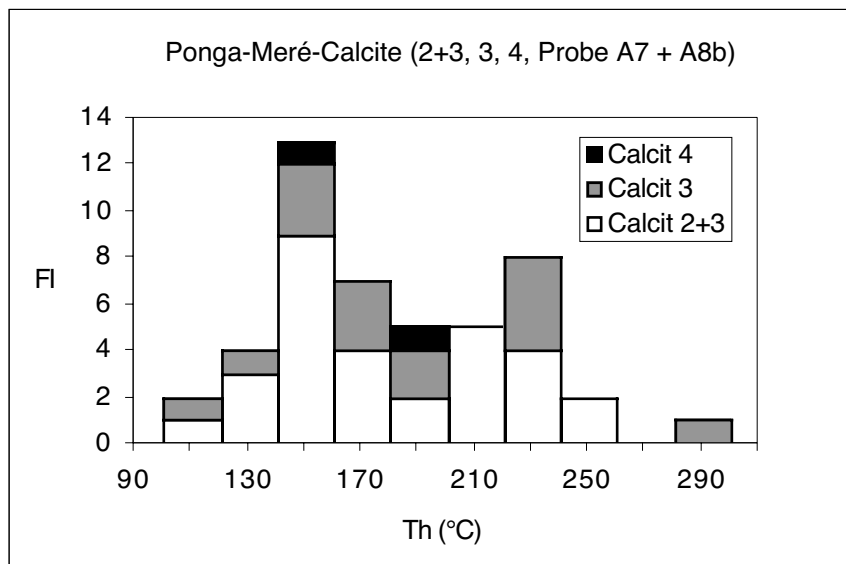


Abb. 33: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen der Calcite aus der Pongadecke, Lokalität Meré

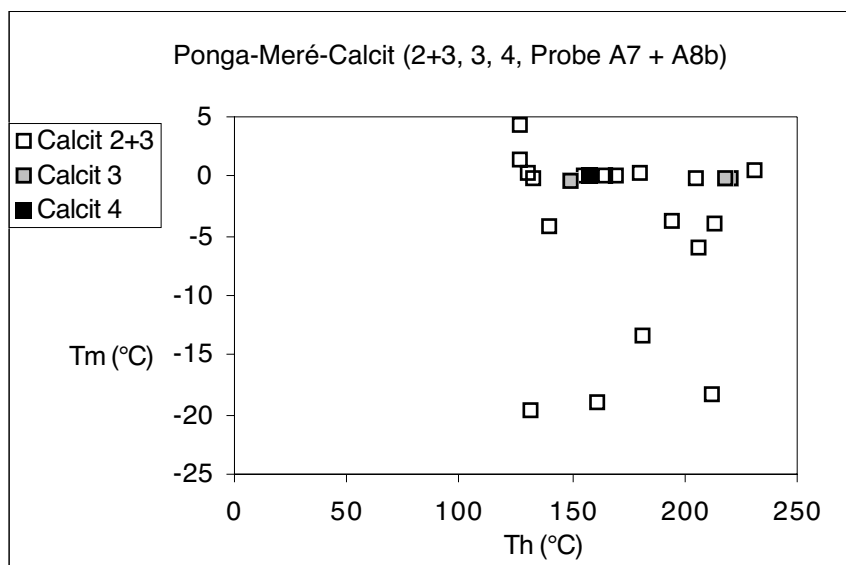


Abb. 34: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen der Calcite aus der Pongadecke, Lokalität Meré

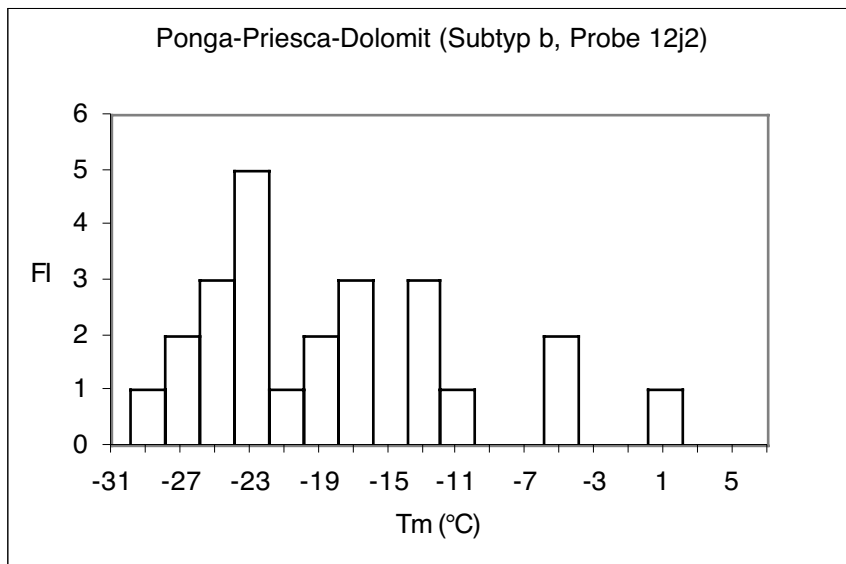


Abb. 35: Histogramm der Schmelztemperaturen des Dolomits aus der Pongadecke, Lokalität Priesca

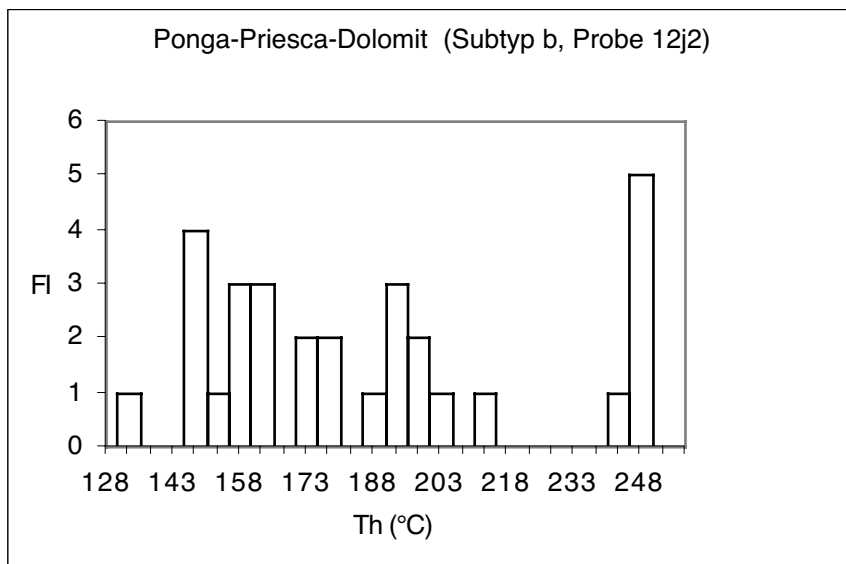


Abb. 36: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen des Dolomits aus der Pongadecke, Lokalität Priesca

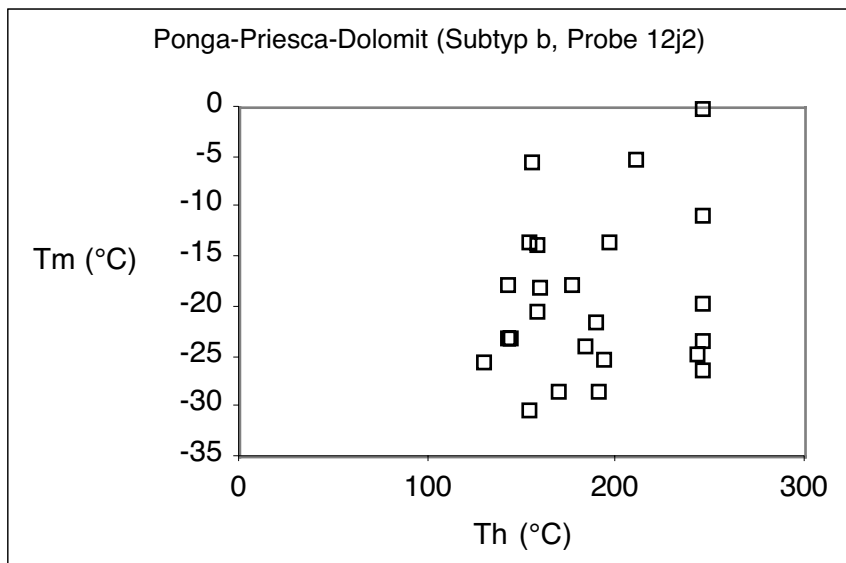


Abb. 37: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen des Dolomits aus der Pongadecke, Lokalität Priesca

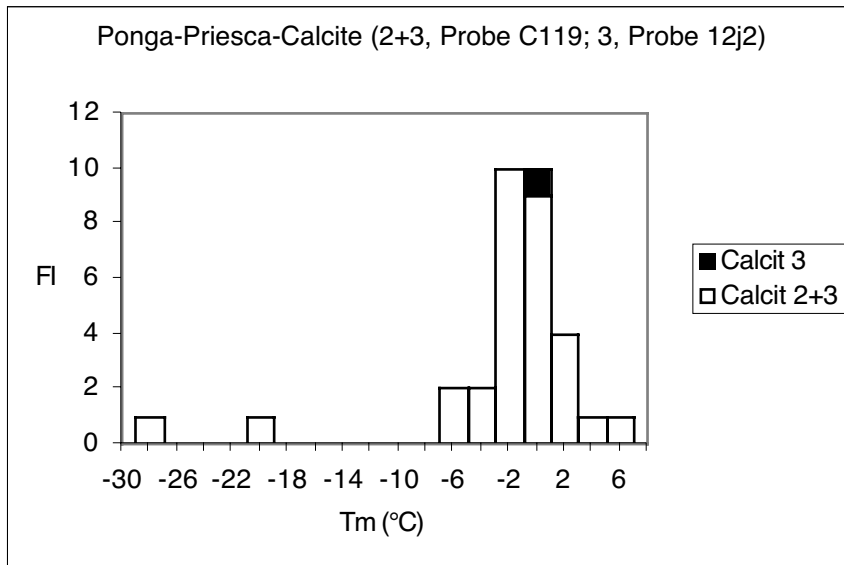


Abb. 38: Histogramm der Schmelztemperaturen der Calcite aus der Pongadecke, Lokalität Priesca

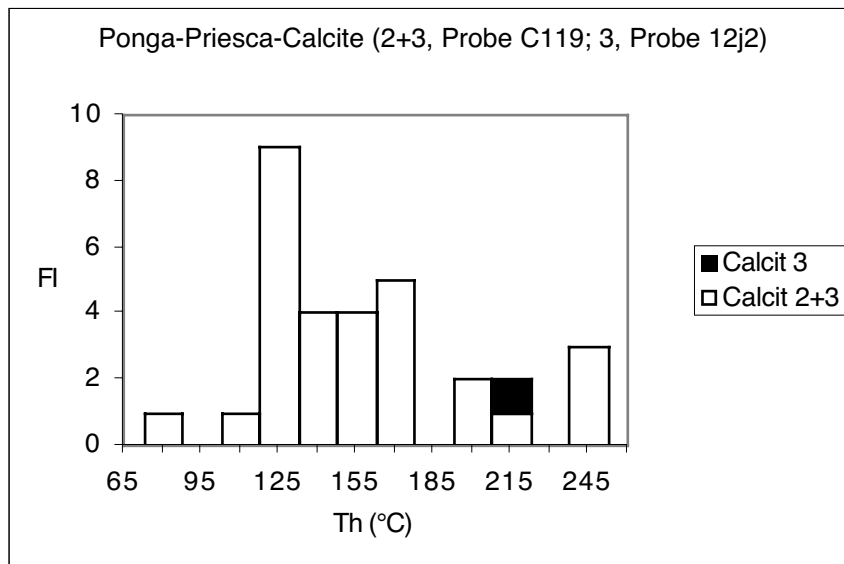


Abb. 39: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen der Calcite aus der Pongadecke, Lokalität Priesca

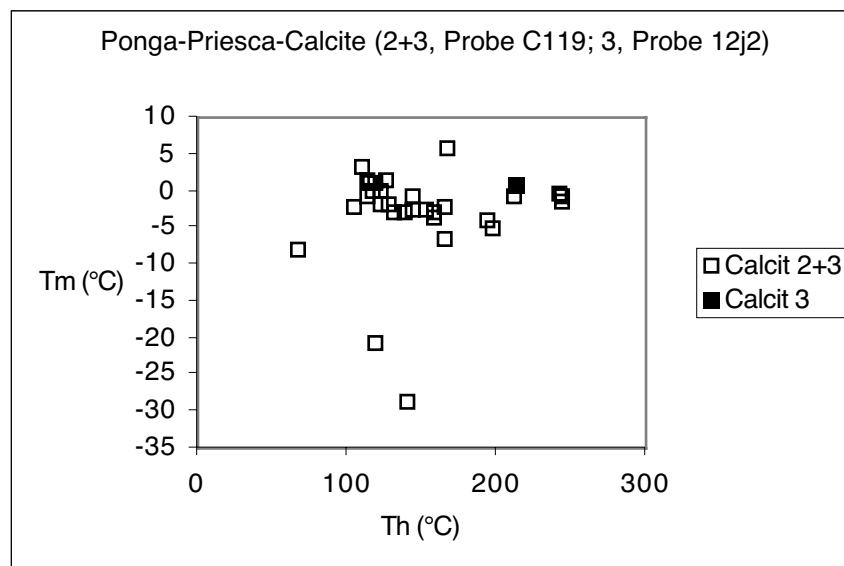


Abb. 40: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen der Calcite aus der Pongadecke, Lokalität Priesca

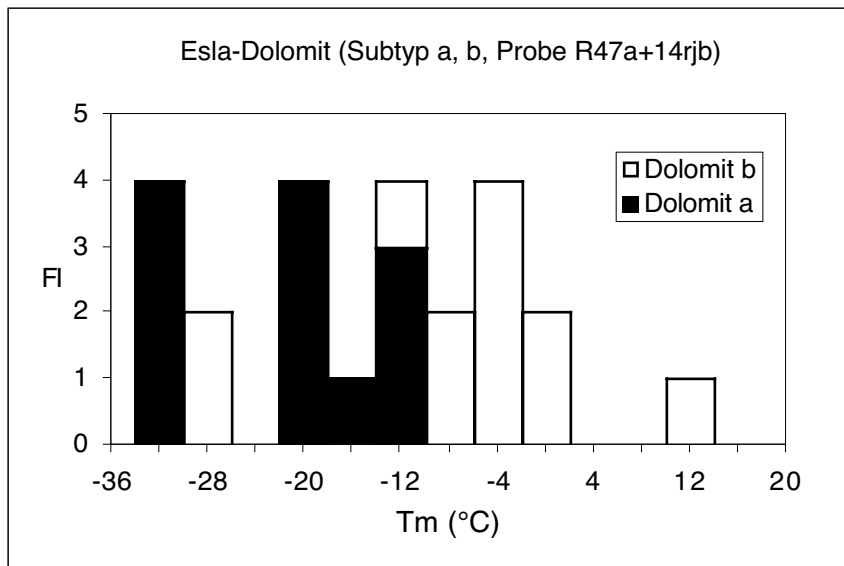


Abb. 41: Histogramm der Schmelztemperaturen des Dolomits aus der Esladecke

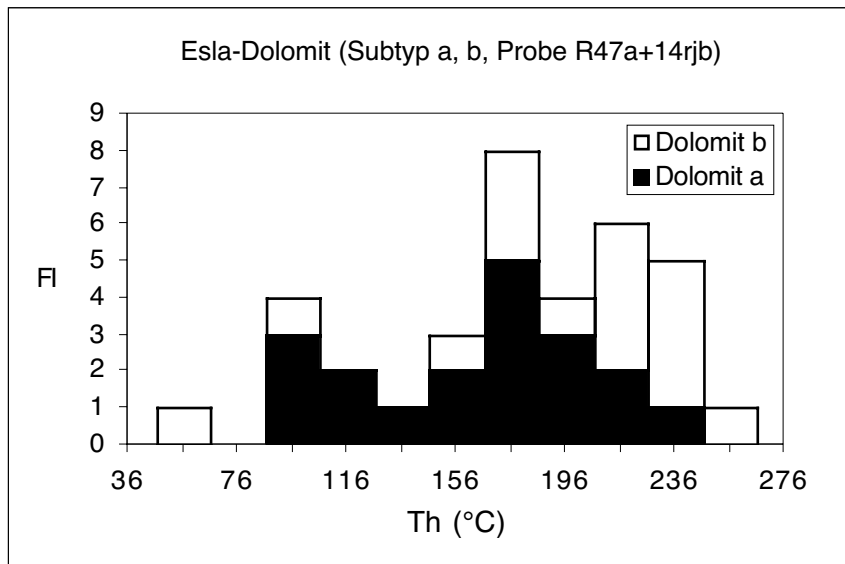


Abb. 42: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen des Dolomits aus der Esladecke

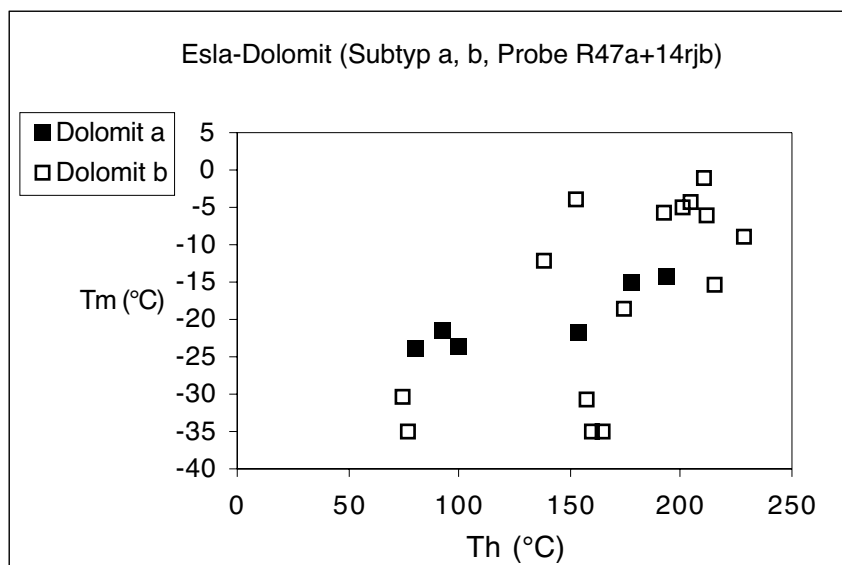


Abb. 43: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen des Dolomits aus der Esladecke

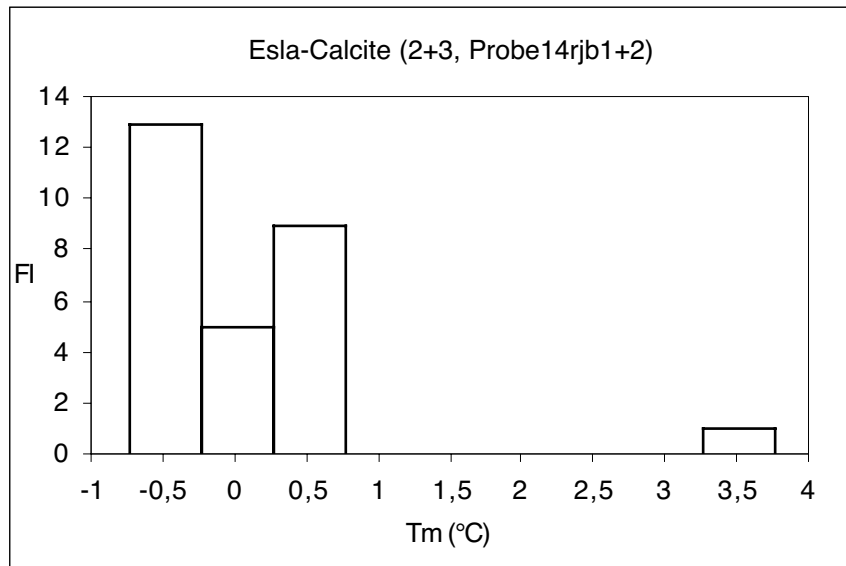


Abb. 44: Histogramm der Schmelztemperaturen der Calcite aus der Esladecke

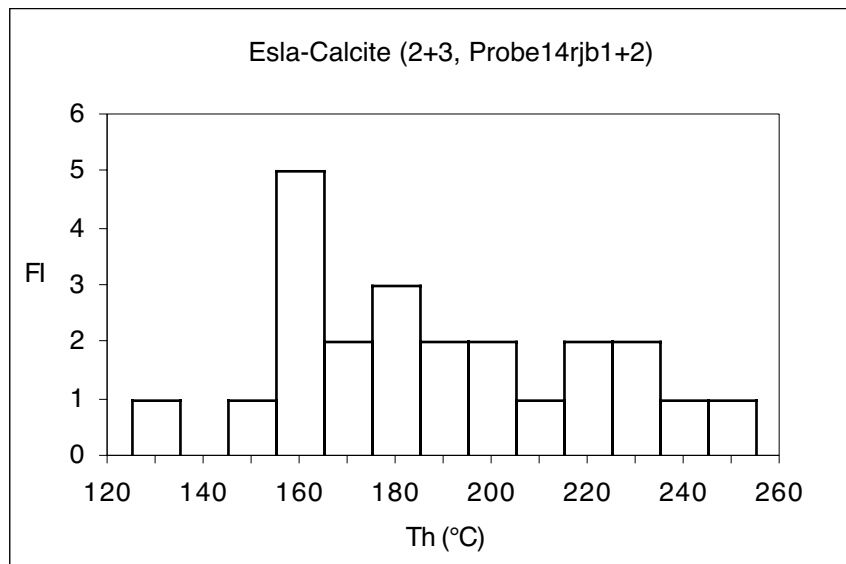


Abb. 45: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen der Calcite aus der Esladecke

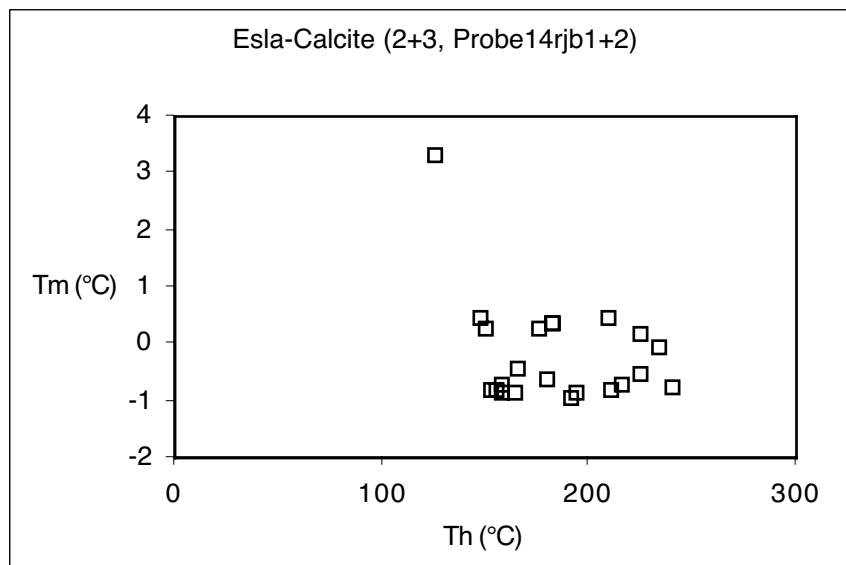


Abb. 46: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen der Calcite aus der Esladecke

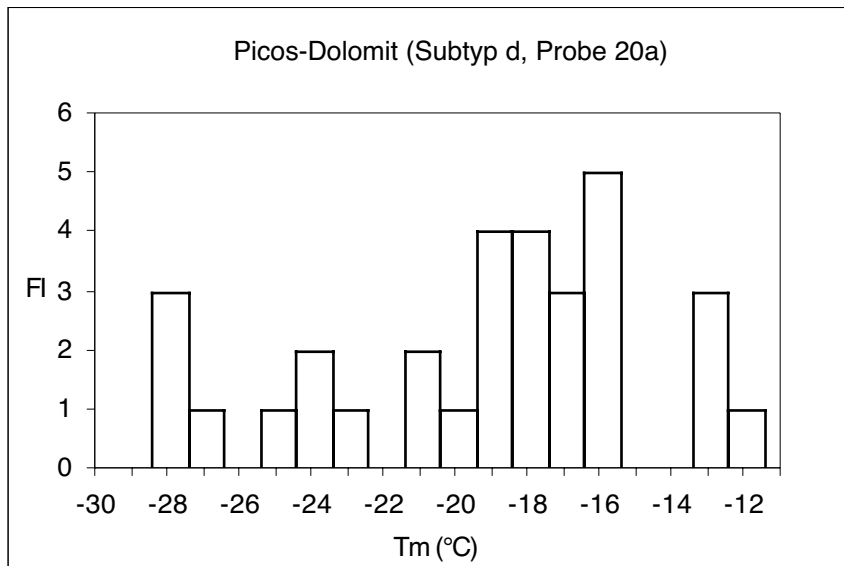


Abb. 47: Histogramm der Schmelztemperaturen des Dolomits aus der Picos-Decke

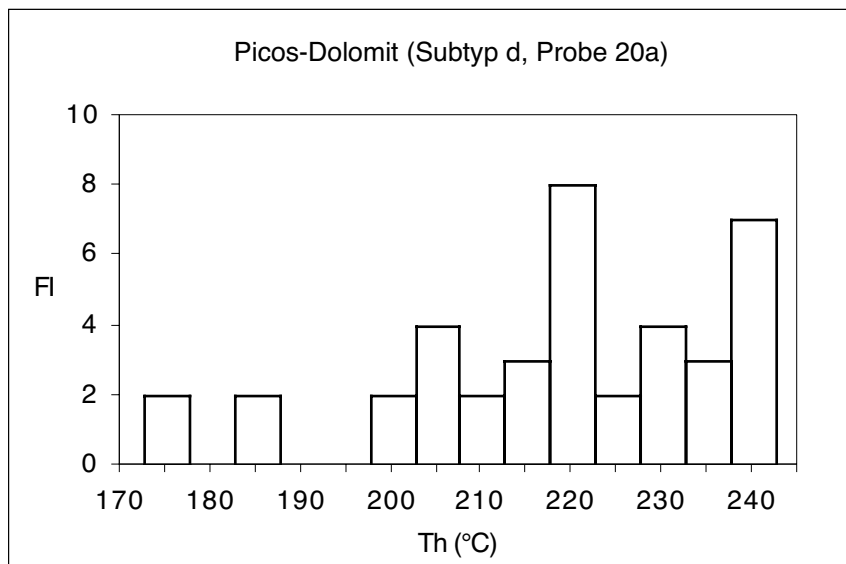


Abb. 48: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen des Dolomits aus der Picos-Decke

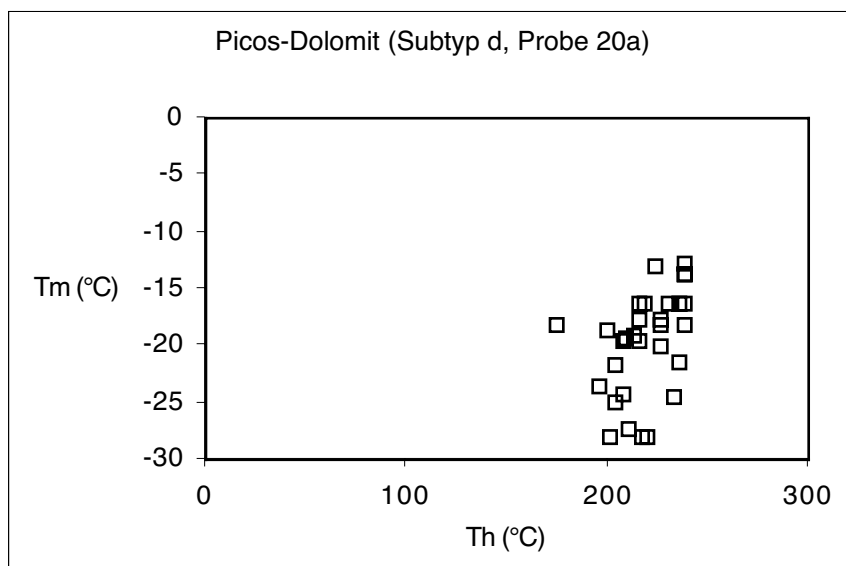


Abb. 49: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen des Dolomits aus der Picos-Decke

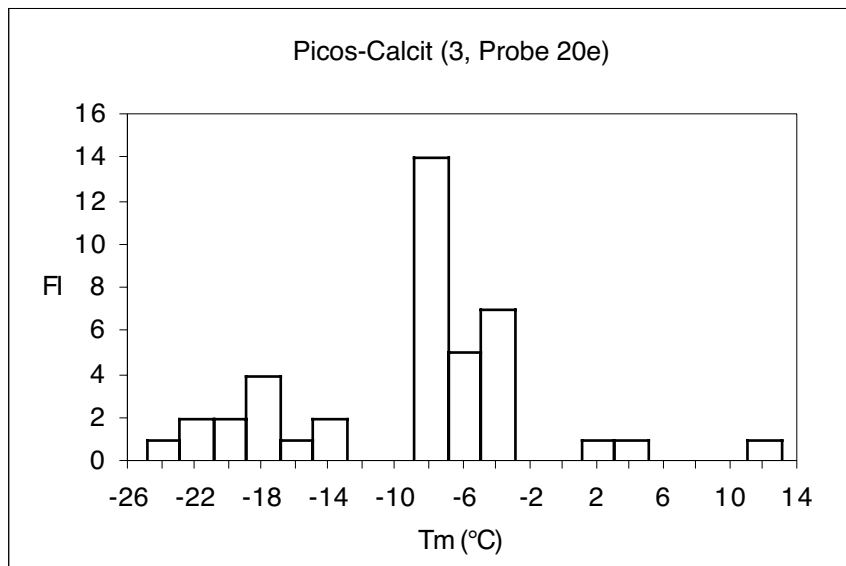


Abb. 50: Histogramm der Schmelztemperaturen des Calcites aus der Picos-Decke

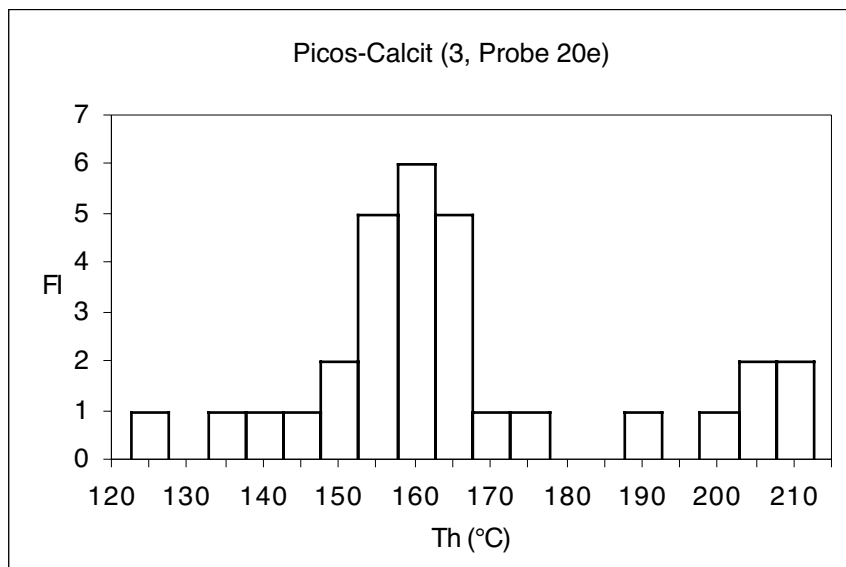


Abb. 51: Histogramm der Homogenisierungtemperaturen des Calcites aus der Picos-Decke

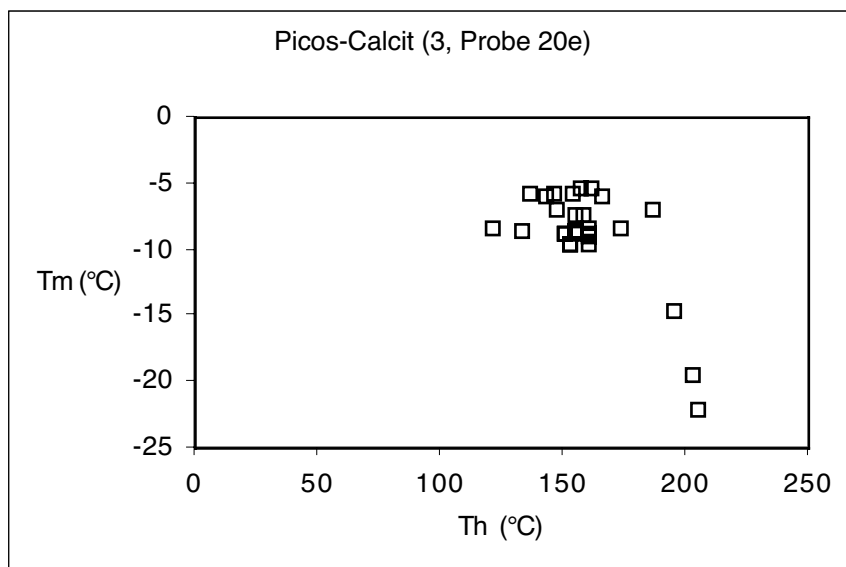


Abb. 52: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen des Calcites aus der Picos-Decke

Tab. 4: Bereiche der finalen Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen (in °C) des Arbeitsgebietes, bei den eingeklammerten Werten von Ponga-Priesca und Esla handelt es sich um einzelne Einschlüsse, die extrem vom Haupttrend abweichen

		I. Ponga-Meré	II. Ponga-Priesca	III. Esla	IV. Picos
Calcite	4 Th Tm Anzahl der FI	143,1 bis 180,9 0 bis 15,8 10			
	3 Th Tm Anzahl der FI	95 bis 276,3 -0,4 15	214,6 0,4 1		122,2 bis 205,7 -25,4 bis 11,1 40
	2+3 Th Tm Anzahl der FI	91,2 bis 242,9 -19,6 bis 8,1 87	106,1 bis 244,6 (68,4) -28,9 bis 5,7 31	126,5 bis 241,4 -1 bis 3,5 28	
Dolomit	d Th Tm Anzahl der FI				174,4 bis 239,2 -28,1 bis -12,8 39
	b Th Tm Anzahl der FI	97,5 bis 217,8 -23,5 bis 2,8 27	129,6 bis 246,9 -30,4 bis -0,3 30	75,1 bis 236,4 (40) -30,7 bis 9,7 12	
	a Th Tm Anzahl der FI	105,2 bis 133,2 -15,8 bis -0,3 10		76,9 bis 226,5 -35,2 bis -14,2 15	

4.4.2 Homogenisierungs- und finale Schmelztemperatur

Eine Zusammenfassung aller ermittelten Daten zeigt Tabelle 4. Die eingeklammerten Werte bei Ponga-Priesca (Probe C119 Spl.1 FI 10) und Esla (Probe 14rjb1 Spl. 1 FI 1) sind im Vergleich zu den übrigen FI in diesen Zementen und Gebieten extrem abweichende Homogenisierungstemperaturen von einzelnen Einschlüssen. Um einen Eindruck über die regionalen Charakteristika der Phasenübergänge der vielen FI der Dolomite und Calcite zu bekommen, wird im Anhang dezidiert auf die einzelnen Ergebnisse in Histogrammen und Tm/Th-Diagrammen eingegangen.

4.4.2.1 Ponga-Meré

Die Einschlüsse des Dolomits Subtyp a der Lokalität Meré auf der nördlichen Ponga-Einheit haben eine Schmelztemperatur von -15,8 °C bis -0,3 °C (siehe Tab. 4 und Abb. 29), dabei liegt die Hauptmenge zwischen -5 und -1 °C. Bei Dolomit b liegt der Hauptpeak der Tm bei -13 °C. Die Th erstrecken sich bei den Einschlüssen des Dolomits a über einen Bereich von 105,2 bis 133,2 °C (siehe Abb. 30 und 31) und liegen deutlich unter den Temperaturen der Einschlüsse des

Dolomits b und der Calcite (siehe Abb. 34), die z.B. bei Calcit 3 bis 276,3°C erreichen. Das Diagramm (siehe Abb. 31) der Einschlüsse des Dolomits a, an denen sowohl Homogenisierung als auch Schmelztemperatur gemessen werden konnten, verdeutlicht die geringe Varianz der Homogenisierungstemperaturen (ca. 100 bis 150 °C) im Gegensatz zu der großen Spannweite der Schmelztemperaturen von 0 bis zu ca. -30 °C. Hingegen nimmt bei ansteigender Th die Tm der FI bei Dolomit b ab.

Anders verhält es sich bei den FI der Calcite aus diesem Gebiet (siehe Abb. 32), deren räumliche Verteilung sowohl bei den Tm wie auch bei den Th eine größere Spannweite zeigen. Bei den Tm fällt auf, daß es zu einer progressiven Temperaturentwicklung kommt, während es beim Calcit 2+3 eine kleine Gruppe mit Tm um -17 °C gibt, die aber dann von einer zunehmenden Anzahl von FI um den Gefrierpunkt abgelöst wird. Im Calcit 3 konnte ein FI mit einer Tm um 0 °C gemessen werden. Viele FI mit einer Tm um 0 °C wurden in Calcit 4 gemessen. Bei den Th kann eine Gruppierung in einem bestimmten Temperaturbereich nicht so deutlich verfolgt werden. Calcit 2+3 hat einen deutlichen Peak bei 150 °C, Calcit 3 und Calcit 4 haben ihre Hauptmenge bei ca. 170 °C (siehe Abb. 33). Im Tm/Th-Diagramm zeigt sich bei Calcit 2+3

ein breite Streuung der Werte sowohl bei Tm und Th. Dagegen zeigt sich bei Calcit 3 und Calcit 4 eine geringe Verteilung der Tm mit großer Varianz bei Th (siehe Abb. 34).

4.4.2.2 Ponga-Priesca

In den Proben der Lokalität Priesca (Ponga-Einheit) liegt das Maximum von Tm (siehe Abb. 35) der FI des Dolomits b klar unter der eutektischen Temperatur von NaCl ($T_e = -21,2 \text{ °C}$). Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Anwesenheit von anderen Salztypen. Mehrere FI mit positiven Tm, wie bei den Proben aus Meré, konnten nicht gemessen werden. Das untersuchte Probenmaterial zeigt hinsichtlich der Th der FI im Vergleich Dolomit b (siehe Abb. 36) zu Calcit 2+3 (siehe Abb. 39) keine zementspezifischen Temperaturen. Sowohl die Th der FI des Dolomites als auch der Calcite reichen in Priesca bis zu $244,6 \text{ °C}$, bzw. $246,9 \text{ °C}$, wobei die Mehrzahl der FI des Dolomits b höhere Th aufweist als die FI der Calcite 2+3. Ebenso wurde die niedrigste Th der FI aus den Proben dieser Lokalität im Calcit 2+3 gemessen (siehe Tab. 4, $106,1 \text{ °C}$ Calcit 2+3 im Gegensatz zu Dolomit b mit $129,6 \text{ °C}$). Bei den FI von Dolomit b, an denen sowohl Tm wie auch Th gemessen wurden, zeigt sich eine große Spannbreite von Tm und Th (siehe Abb. 37). Der Calcit 2+3 zeigt deutlich Tm im Bereich von 0 °C mit geringer Varianz (siehe Abb. 38). Der Th-Hauptpeak liegt bei 125 °C und die Mehrzahl von Th der FI liegt in einem Bereich von bis zu 170 °C (siehe Abb. 39). Das Tm/Th-Diagramm der FI von Calcit 2+3, an denen beide Werte gemessen wurden, zeigt eine geringe Varianz bei Tm und eine größere bei Th (siehe Abb. 40).

4.4.2.3 Esla (Pico Jano)

Bei den Tm zeigt sich, daß Dolomit a deutlich niedrigere Werte aufweist als Dolomit b (siehe Abb. 41), im Gegensatz zu den Daten von Dolomit a und b bei Ponga-Meré. Jedoch herrscht bei den Th im Vergleich zu Ponga-Meré wieder Übereinstimmung, die FI von Dolomit a haben geringere Th als Dolomit b (siehe Abb. 42). Die Gegenüberstellung (siehe Abb. 43) der FI mit Tm/Th zeigt eine zunehmende Tm mit ansteigender Th für beide Dolomitsubtypen. Auffällig sind die Daten der FI der Esla-Calcite (siehe Abb. 44) mit ihrer geringen Schwankungsbreite im Bereich der Tm um den Gefrierpunkt. Die Hauptmenge der Th liegt bei ca. 160 °C und nimmt dann graduell ab (siehe Abb. 45). Bei den Einschlüssen, an denen Tm und Th gemessen wurde, zeigt sich bei den Calciten 2+3 (siehe Abb. 46) eine deutliche Gruppierung in einem breiten Bereich von 150 bis 220 °C (Th) und einem sehr engen Spielraum von -1 bis 1 °C (Tm).

4.4.2.4 Picos (La Hermida)

Während die Tendenz zu höheren Tm der FI vom Dolomit zum Calcit in der Picos-Einheit deutlich repräsentiert wird (siehe Abb. 47 und 50), weisen hier die FI des Dolomits d eindeutig die höchsten Th auf (siehe Abb. 48) und sind im Vergleich zu Calcit 3 (siehe Abb. 51) aus diesem Gebiet um fast 100 °C wärmer. Alle Tm der FI des Dolomits b liegen deutlich im negativen Bereich (siehe Abb. 47), dabei ist Tm sehr variabel und liegt zwischen -30 und -5 °C . Dieser Zement beherbergt FI, deren Th keine großen Schwankungen aufweisen (siehe Abb. 49); sie können fast alle zu einer Gruppe zusammengefaßt werden.

Tab. 5: Mindestwerte der Th der 4 Brekzien-Lokalitäten im Vergleich

	I. Ponga-Meré	II. Ponga-Priesca	III. Esla	IV. Picos
Calcite Th (°C)	143,1 ▲ 91,2	106,1 ▼	126,5 ▲	122,2 ▼
Dolomit Th (°C)	97,5	129,6	75,1	174,4

Calcit 3 hat an dieser Lokalität den größten prozentualen Anteil an FI die sehr niedrige Tm besitzen (siehe Abb. 50). Die Hauptmenge der Th liegt bei ca. 160 °C (siehe Abb. 51). Das Tm/Th-Diagramm zeigt bei zunehmender Th eine abnehmende Tm (siehe Abb. 52).

4.4.2.5 Zusammenfassung

Alle FI liegen in einem Temperaturbereich von 75,1 bis 276,3 °C. Bei der Analyse der FI konnte die geringste Th mit 75,1 °C im Dolomit b in der Esla-Einheit gemessen werden (siehe Tab. 4 und 5). Die FI mit der höchsten Mindest-Th (174,4 °C) hat Dolomit d bei La Hermida in der Picos-Einheit.

Die niedrigste Th eines FI wurde bei den Calciten mit 91,2 °C in den Proben der Ponga-Meré-Lokalität gemessen (Calcit 2+3). Die höchste Mindesttemperatur (Th) der Calcitzemente konnte ebenfalls in den Proben dieser Lokation mit 143,1 °C in Calcit 4 gemessen werden.

Die niedrigsten Th der FI der Dolomite und Calcite bei der Lokation Ponga-Meré zeigen einen Anstieg der Temperaturen innerhalb der Calcitgenerationen von Calcit 2+3 zu Calcit 4. Die Th der FI in den Dolomiten a und b sind mit denen der FI von Calcit 2+3 und Calcit 3 vergleichbar. In den Proben von Ponga-Priesca liegt der Trend umgekehrt, da die niedrigste Th in Calcit 2+3 gemessen wurde. Die niedrigste Th der FI des Dolomits b ist 129,6 °C.

Die FI in Dolomit a und b der Esla-Einheit haben ähnliche Minimum-Th und liegen unter den Minimum-Th der FI der Calcite 2+3 und Calcit 3. Die Th der Calcit-FI, das gilt sowohl für die Mindesttemperatur wie auch für den Durchschnittswert, sind nur in der Picos-Einheit eindeutig niedriger temperiert als die Th der Dolomit-FI.

Somit ist bei allen FI ein für alle vier Lokalitäten kein ähnlicher Haupttrend hinsichtlich der Temperaturentwicklung von Th feststellbar.

Die niedrigste Tm wurde in einem FI des Dolomits a der Esla-Einheit gemessen (-35,2 °C). Die höchste Tm konnte in den Proben der Picos-Einheit in Calcit 3 mit 1,1 °C gemessen werden. Von den Calciten liegt die niedrigste Tm eines FI ebenso im Calcit 3 der Picos-Einheit. In fast allen bearbeiteten Proben weisen die FI Tm im Bereich von 0 °C auf. Einzige Ausnahmen sind die FI des Dolomites a der Esla-Einheit und des Dolomites d der Picos-Einheit. Bei diesen Proben konnten keine FI mit Tm um den Gefrierpunkt gemessen werden.

4.4.2.6 Calcit im Konglomerat des Westfals (Lokalität C Cosgava)

Die Tm liegen in einem Bereich von -3,1 bis 0 °C, mit einer Ausnahme bei +10,9 °C (siehe Abb. 53). Die Homogenisierung erfolgt in die wässrige Phase bei Temperaturen von 153,9 bis 213,9 °C mit einem Hauptpeak bei 200 °C (siehe Abb. 54). Die Tm liegen somit in einem engen Bereich im Gegensatz zu den Th (siehe Abb. 55).

Diese polymiktischen Konglomerate sind aus Kalken und gerundeten Quarzkörnern zusammengesetzt. Da diese Quarzkörner ebenfalls Einschlußgruppen beinhalten, wurden auch diese gemessen, um eventuelle Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung der Calcit-FI und der Quarz-FI zu erkennen. Darunter fällt besonders ein linsenförmiger Einschluß mit einer Tm von -57,6 °C auf, während die übrigen FI zwischen -2,3 und 4,1 °C liegen. Die positive Tm bei den FI des Calcites und die sehr negative Tm bei den FI des Quarzes deuten auf die Präsenz von Gasen hin und zeigen, daß die Inhalte der Quarz- und Calcit-FI zumindest in ihrer Zusammensetzung bezüglich der Gase ähnlich sind (siehe folgendes Kapitel). Die Th reichen von 144,9 bis 162,3 °C.

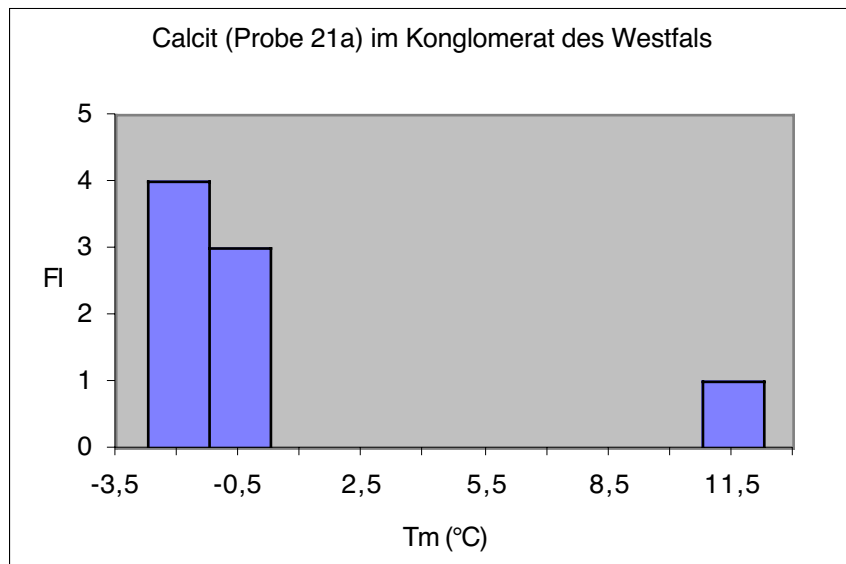


Abb. 53: Histogramm der Schmelztemperaturen der FI der Calcitader aus dem Konglomerat des Westfals bei Lokalität C Cosgava

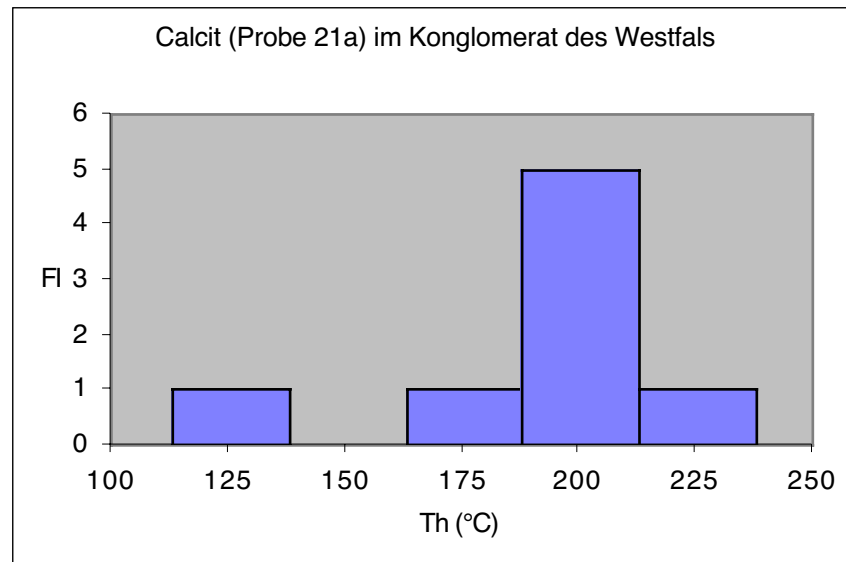


Abb. 54: Histogramm der Homogenisierungstemperaturen der FI der Calcitader aus dem Konglomerat des Westfals bei Lokalität C Cosgava

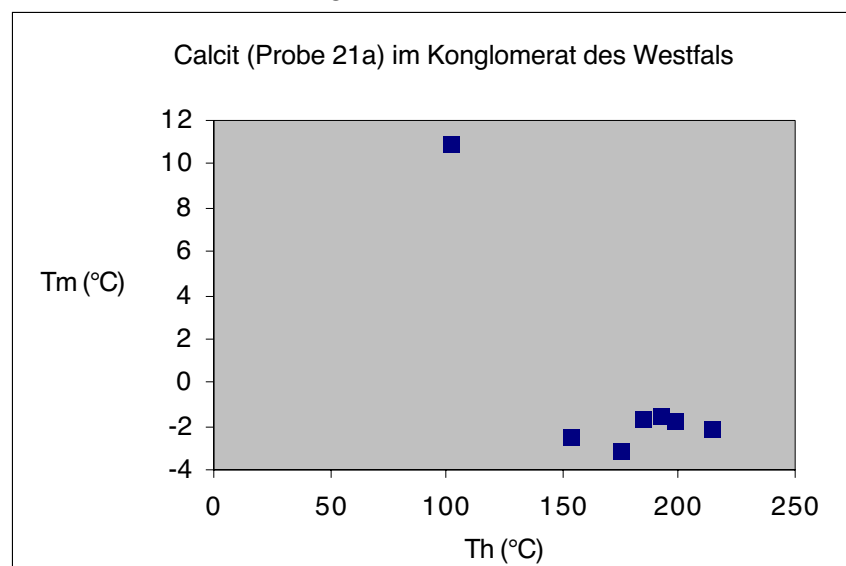


Abb. 55: Diagramm der Homogenisierungs- und Schmelztemperaturen der FI der Calcitader aus dem Konglomerat des Westfals bei Lokalität C Cosgava

4.5 Präsenz und Analyse von Gasen in Flüssigkeitseinschlüssen

Um Hinweise und Beweise für die Anwesenheit von Gasen in FI zu erhalten, wurden drei Methoden angewandt:

4.5.1 Crushing

Vor der eigentlich Probenbearbeitung sollte immer ein schnelle Untersuchung der Proben mit einer Crushingapparatur erfolgen. Insgesamt acht Proben der vier Hauptlokalitäten, jeweils eine Probe eines Dolomit- als auch Calcizementes, wurden untersucht und es konnte kein Entweichen von Gasblasen aus den Proben beobachtet werden. Da die gecrushten Proben direkt aus Handstücken mit mehreren Zementen entnommen wurde, genügt eine Gesamtprobe, um behaupten zu können, daß alle Zemente keine großen Gasmengen beinhalten. Somit wurden alle Versuche, Gase in den Dolomitsubtypen (a, b, c, d, e) und Calciten (1, 2, 3, 4) per Ramananalyse zu bestimmen, abgebrochen. Ein anderes Ergebnis zeigte sich in den Proben der Calcitadern der Konglomerate des Westfals. In allen Proben der drei unterschiedlichen Lokalitäten konnte immer ein Entweichen von Gasblasen festgestellt werden. Da in allen Fällen keine Reaktion der entweichenden Gasblasen mit dem Feuerzeugbenzin festgestellt wurde, ist der CH₄-Gehalt in allen Proben vergleichbar gering.

4.5.2 Schmelztemperaturen von Clathraten

Anzeichen für die Präsenz von Clathraten, bzw. anderen Gasen außer Wasserdampf, sind positive T_m von eisähnlichen, festen Phasen oder extrem niedrige T_m von Gasphasen. So liegt der Tripelpunkt, bzw. T_m, von reinem CO₂ bei -56,6 °C. Dieser Tripelpunkt erniedrigt sich, so KERKHOF & THIERY (1994), bei der Anwesenheit weiterer Gase, wie N₂ und CH₄. Im Fall von positiven T_m sind Metastabilitäten oder die Präsenz von Gasen die Ursache für diese ungewöhnlichen Schmelztemperaturen (ROEDDER 1971, TOURET 1994). In den meisten FI war es, wegen der geringen Größe, nicht immer möglich die Blasen zu beobachten. Wenn während des Einfrierens die Blase vollkommen verschwindet und so das Eis den Einschluß komplett füllt, ist beim Schmelzen von reinem Eis mit metastabilen Bedingungen, bzw. positiven T_m zu rechnen.

4.5.3 Raman-Untersuchungen an gashaltigen Flüssigkeitseinschlüssen

4.5.3.1 Quarze in den Calcitadern der Konglomerate des Westfals

Bei Zimmertemperatur durchgeführte Ramanmessungen ergaben an der Gasblase der Probe 21a Spl. 2 (Konglomerate des Westfals, detritisches Quarzkorn) in FI 1 ein Gasgemisch aus

Tab. 6: Gaszusammensetzung der Blase in Probe 21a Spl. 2 (Konglomerate des Westfals, detritisches Quarzkorn) in FI 1

Gas	$\Delta\bar{v}$ (gemessen)	Peakfläche	X (Anteil d. Gases)
¹² CO ₂ v ₁	1284,7	2104,75	total 2560,3 0,9057
2v ₂	1387,99	429,6	
N ₂	2329,8	220,7	0,0781
CH ₄	2916,7	343,7	0,0162

Abb. 56-58: Ramanspektren bei 25 °C der Gasblase eines FI in einem detritischen Quarzkorn der Konglomerate des Westfals der Pisuerga-Carrion-Einheit (Probe 21a Spl. 2 FI 1) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 20 s; Anregungsquelle grüner Laser 532,2 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; Filter D1)

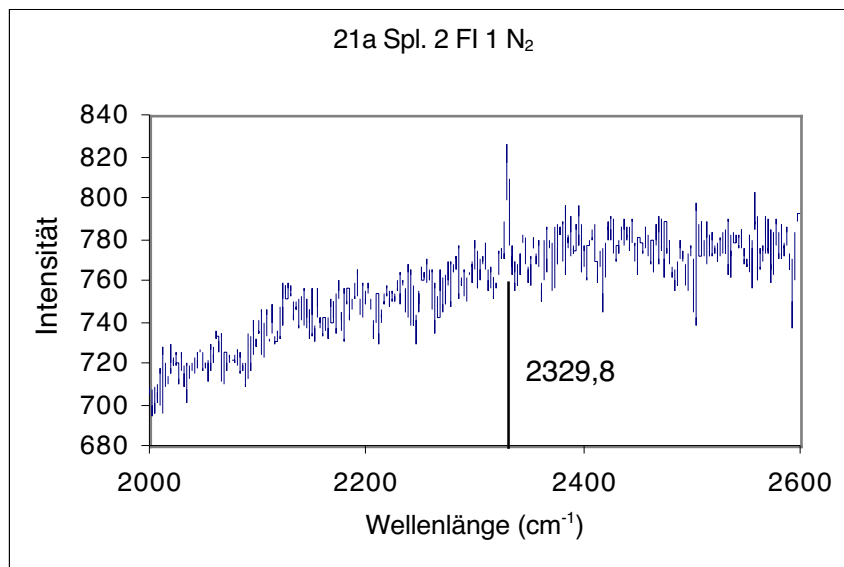
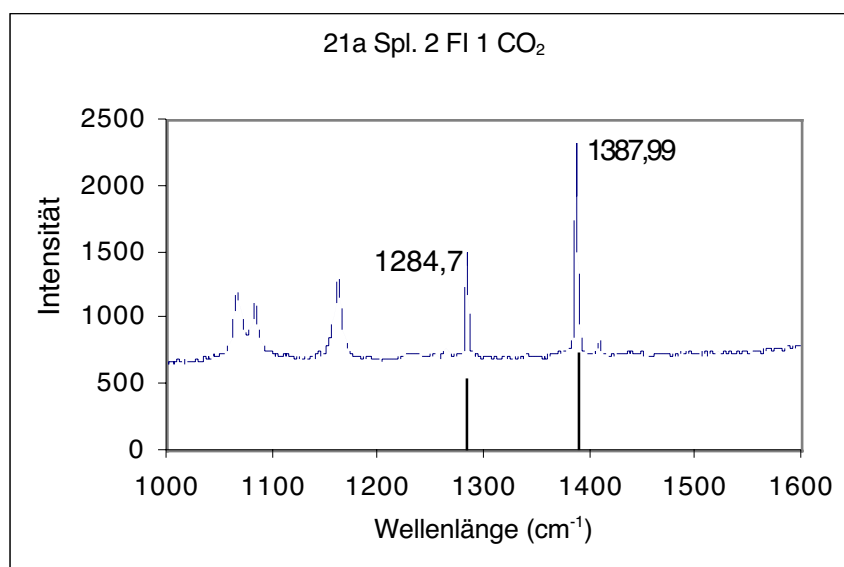
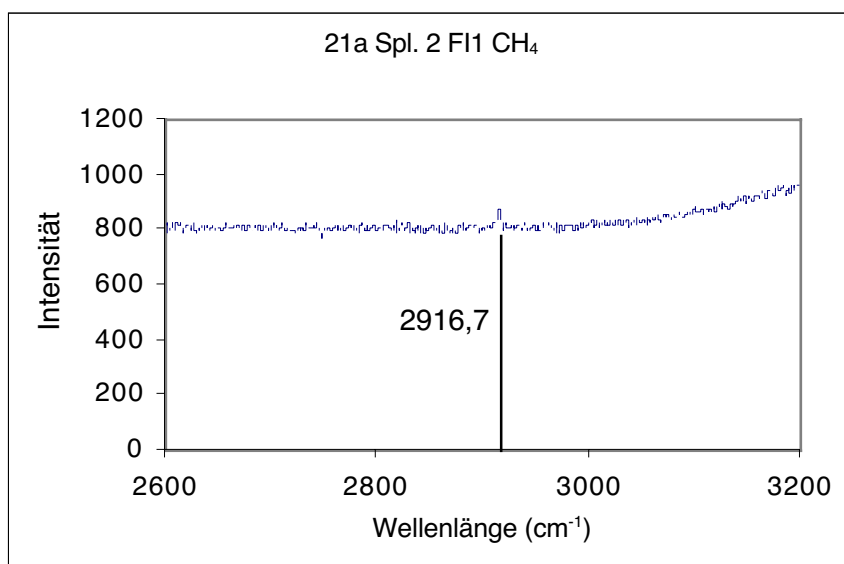
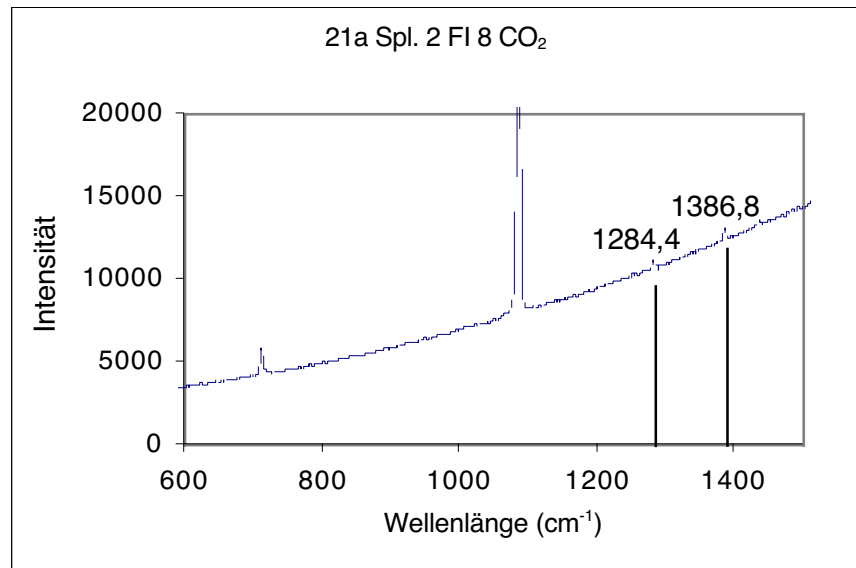
Abb. 56: N₂-PeakAbb. 57: ¹²CO₂-Peaks mit n₁ bei 1283,9 und 2n₂ bei 1387,3Abb. 58: CH₄-Peak

Abb. 59: Ramanspektrum bei 25 °C mit den $^{12}\text{CO}_2$ -Peaks ($n_1=1284,4$ und $2n_2=1386,8$) der Gasblase eines FI in einer Calcitader der Konglomerate des Westfals der Pisuerga-Carrion-Einheit (Probe 21a Spl. 2 FI 8) mit den konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 60 s; Anregungsquelle grüner Laser 532,2 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 100, Filter D2)



den 3 Hauptkomponenten CO_2 , N_2 und CH_4 (siehe Abb. 56-58).

Die mit Labspec ermittelten Peakflächen lauten:

CO_2 v_1 1284,7 cm^{-1} -> 2104,75 Peak-FI.
 $2v_2$ 1387,99 cm^{-1} -> 4296 Peak-FI.

N_2 v_1 2329,8 cm^{-1} -> 220,7 Peak-FI.

CH_4 v_1 2916,7 cm^{-1} -> 343,7 Peak-FI.

Nach der im Methodikkapitel aufgeführten Gleichung ergeben diese Peakflächen eine totale Zusammensetzung der Blase von

$$X_a = \frac{[(2104,75+4296):(1+1,5)] + 220,7:1 + 343,7:7,5}{2826,8267}$$

Das Gasmisch des FI 1 der Probe 21a Spl. 2 setzt sich zu 90,57% aus CO_2 , zu 7,81% aus N_2 und zu 1,62% aus CH_4 zusammen.

4.5.3.2 Calcitadern der Konglomerate des Westfals

Wegen starker Fluoreszenz in der Calcitader der Probe 21 a Spl. 2 konnten am FI 8 nur die beiden Peaks des CO_2 gemessen werden.

Die Peaks liegen bei:

CO_2 v_1 1284,4 cm^{-1}
 $2v_2$ 1386,8 cm^{-1}

Es konnten keine weiteren Gaspeaks ermittelt und somit auch keine Gaszusammensetzung errechnet werden (siehe Abb. 59), aber eindeutig die Präsenz von CO_2 , wie bei den FI im Quarz, nachgewiesen werden. So besitzen die FI in den verschiedenen Zementen zumindest ähnliche Gasphasen.

4.6 Ramanmessungen kombiniert mit Mikrothermometrie

Flüssiges Wasser hat ein sehr breites Ramanpektrum und keinen deutlich definierten Peakwert. H_2O (liquidus) in Calcit und Dolomit ist, aufgrund der Fluoreszenz, die ein sehr starkes Hintergrundsignal erzeugt, spektrometrisch schwer zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind gefrorenes Wasser und Salzhydrate deutlich durch unterschiedliche Peaks erkennbar. Gelöste Salzionen bilden beim Einfrieren ein typisches Salzhydrat deren Spektren sich unterscheiden lassen. Die beiden wichtigsten Komponenten sind Eis (H_2O) und Hydrohalit ($NaCl \cdot 2 H_2O$). Außerdem ist noch das Hydrat Antarktazit ($CaCl_2 \cdot 6 H_2O$) von Bedeutung.

4.6.1 Analyse der Hydrate

Eine Aufstellung der 4 Hauptlokalitäten und der kombinierten Raman-Mikrothermometriedaten im Vergleich zeigt Tabelle 7.

Bei den FI des Dolomits b von Ponga-Meré konnte sowohl Eis als auch Hydrohalit gemessen werden (Abb. 60 a+b+c). Der Hydrohalit schmolz vor dem Eis, d.h. das letzte Schmelzen bezieht sich auf die Eisphase, die T_m der mikrothermometrischen Untersuchungen können, wie beim Calcit 2+3 der Esla-Einheit mit $T_{m_{EIS}}$ gleichgesetzt werden. Der Hydrohalitpeak verschwand in einem Temperaturbereich von -30 bis -25 °C (T_{m_H}).

Die Messungen an den FI des Calcits 3 von Ponga-Priesca (Abb. 61) zeigten keine Präsenz von Salzhydraten. Dagegen waren im Dolomit b (Abb. 62 a+b) schwache Peaks des $MgCl_2$ -Hydrats (siehe DUBESSY et al. 1982) und eine

höhere Salinität im Vergleich zum Calcit 3 dieser Lokation zu beobachten. Ein ähnliches Salinitätsverhältnis konnte auch schon bei der Esla-Einheit erkannt werden.

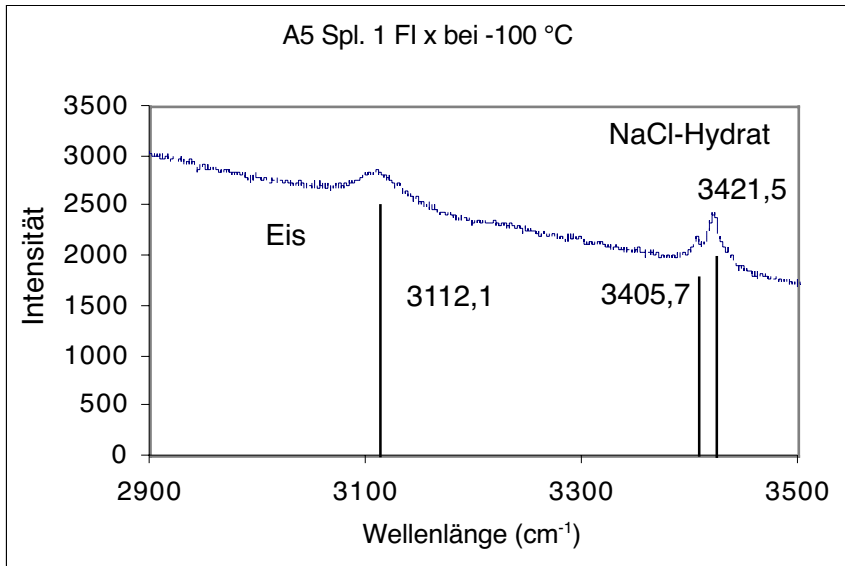
In den FI von Calcit 2+3 der Esla-Einheit (Abb. 63) konnte nur Eis und keine Salzhydrate gemessen werden. Die T_m lagen fast alle im Bereich von 0 °C und die FI besaßen somit nur sehr niedrige Salinitäten ($T_{m_{EIS}}$). Die Fluoreszenz des Dolomits aus der Esla-Einheit war zu hoch und keine Ramanmessung möglich. Da die T_m aller Dolomite der Esla-Einheit unter dem T_e des binären Fluidsystems von $NaCl-H_2O$ liegen, belegen sie jedoch eine hohe Salinität und zudem kein rein binäres $NaCl-H_2O$ -System. Es ist somit anzunehmen, daß es sich um ein ternäres System handelt. Obwohl natürliche Fluide multiple Komponenten besitzen, sind die meisten natürlichen Fluidsysteme auf das $CaCl_2-NaCl-H_2O$ -System beschränkt (vgl. SHEPHERD et al. 1985). Allerdings konnte, trotz verfeinerter Zyklisierungstechnik, in den FI Antarktazit nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Kristallisation von Antarktazit wird aber auch in der Literatur als schwieriger und fast nie zu erreichender Vorgang bezeichnet (VANKO et al. 1988, ZWART 1995).

In den FI aus Dolomit d der Picos-Einheit (Abb. 64 a+b) schmolz der Hydrohalit zuerst und die T_{m_H} lagen deutlich unter -30 °C. Die FI des Calcits 3 der Picos-Einheit beinhalten mehrere Salzhydrate (der Salze $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) und Eis (Abb. 65 a+b+c, 66 a+b+c, 67 a+b+c). Dabei begann das Eis als erste Phase zu schmelzen und war im Bereich von -40 °C bis -10 °C ($T_{m_{EIS}}$) vollkommen geschmolzen (Abb. 66 a+b+c). Da der Hydrohalit immer noch präsent war, liegt eine sehr hohe Salinität vor. Die er-

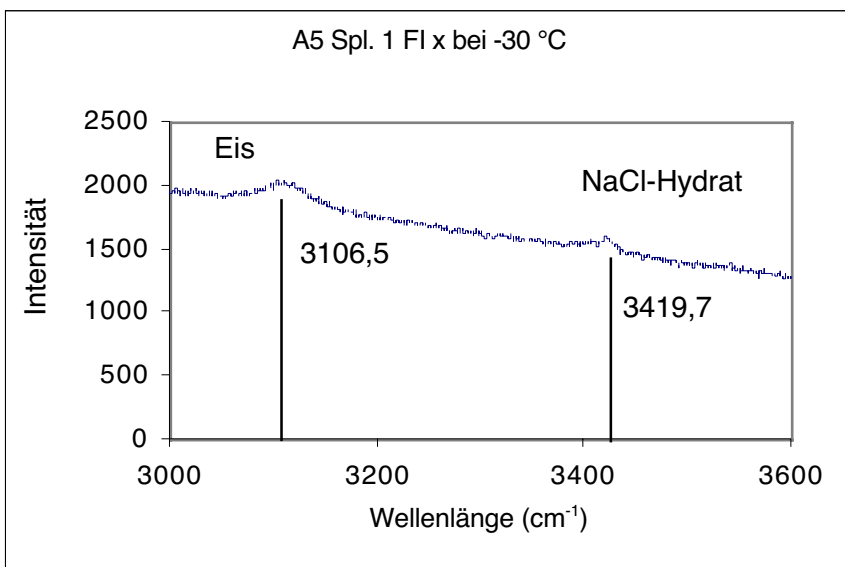
Tab. 7: Ramanmessungen der Hydrate im Vergleich der 4 Hauptlokalitäten

	I. Ponga-Meré	II. Ponga-Priesca	III. Esla	IV. Picos
Calcite	$T_m > -21,3$ °C (kein Raman) geringe Salinität	Calcit 3 nur Eis (H_2O), kein Salzhydrat (Abb. 61) geringe Salinität	Calcit 2+3 nur Eis (H_2O), keine Salzhydrate (Abb. 63) geringe Salinität	Calcit 3 Eis (H_2O), Salzhydrate ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) -40 °C < $T_{m_{EIS}}$ < -20 °C (Abb. 65-67) sehr hohe Salinität
Dolomit	hohe Salinität Eis und Hydrohalit -30 °C < T_{m_H} < -25 °C Dolomit b (Abb. 60)	hohe Salinität Salzhydrat $MgCl_2$ $T_m < -21,3$ °C Dolomit b (Abb. 62)	hohe Salinität $T_m < -21,3$ °C (kein Raman)	hohe Salinität Eis und Hydrohalit $T_{m_H} < -30$ °C Dolomit d (Abb. 64)

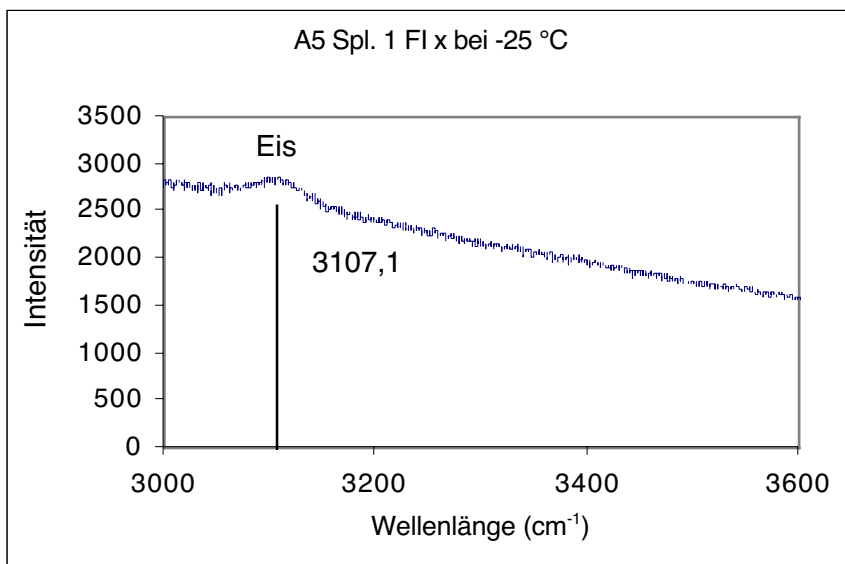
Abb. 60: Ramanspektren von Eis und Hydrohalit in einem FI des Dolomits b der Meré-Ponga-Einheit (Probe A5 Spl. 1 FI x) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 30 s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; kein Filter; Akkumulation 5) bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c)



a



b



c

Abb. 61: Ramanspektren des gefrorenen FI-Inhaltes des Calcits 3 der Priesca-Ponga-Einheit (Probe A12j2 Spl. 1 FI t) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 20s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; kein Filter; Akkumulation 5) und des Dolomits b (Probe A12j2 Spl. 1 FI 5) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 40 s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 200; Filter D1; keine Akkumulation) bei -100 °C

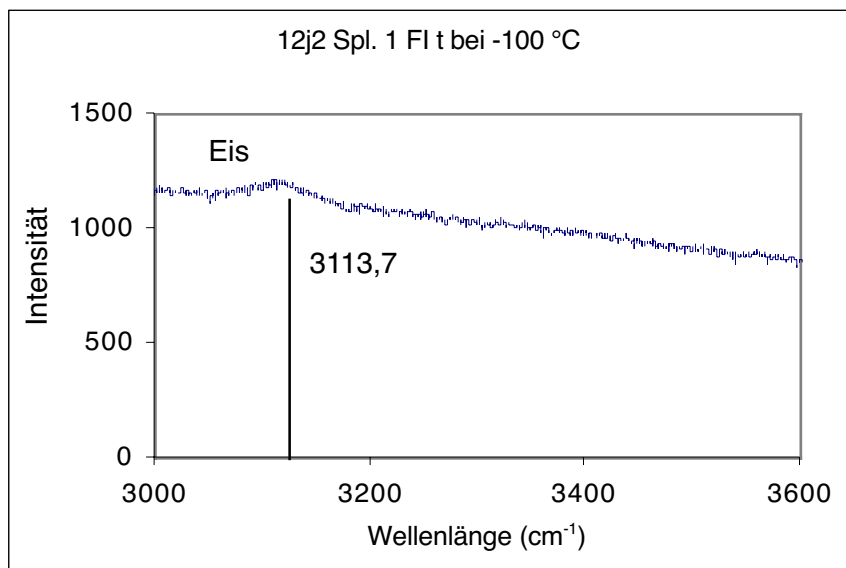


Abb. 62: Ramanspektren des MgCl₂-Hydrates bei -60 °C im Dolomit b derselben Probe mit den Parametern von Abb. 61, Wellenlängenbereich 900-1800 nm (a) und 2900-3500 nm (b)

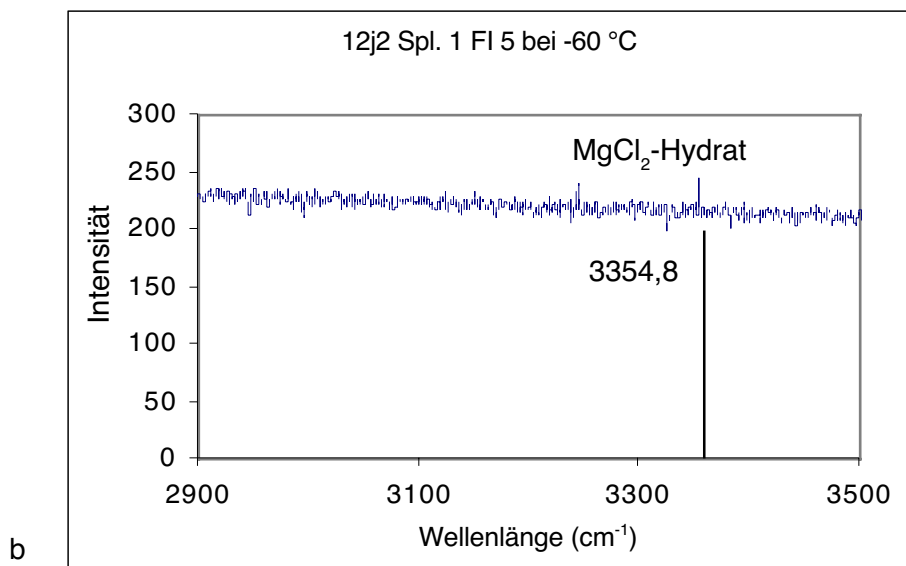
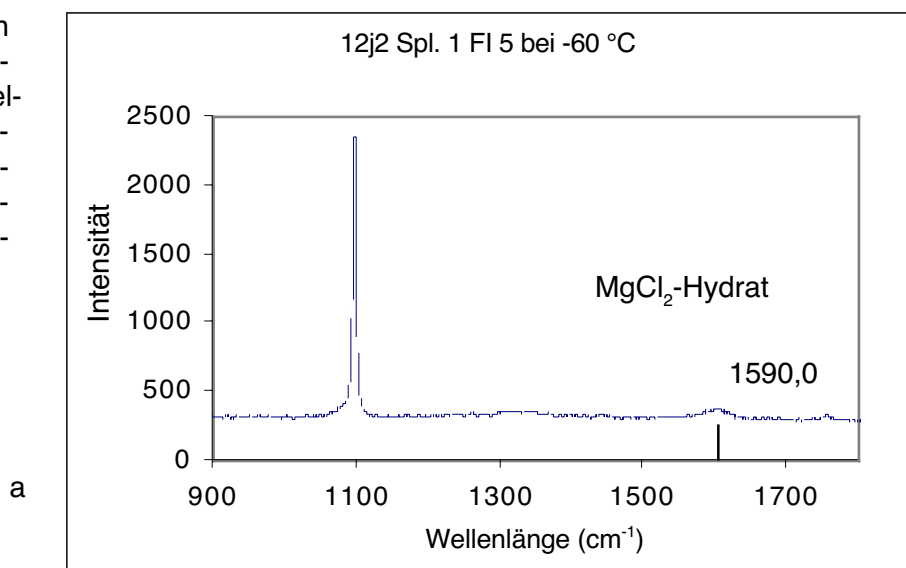


Abb. 63: Eis(H₂O)-Peak bei -190 °C eines FI der Calcite 2+3 der Esla-Einheit (Probe 14rjb1 Spl. 1 FI 8) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 30 s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; kein Filter; Akkumulation 10)

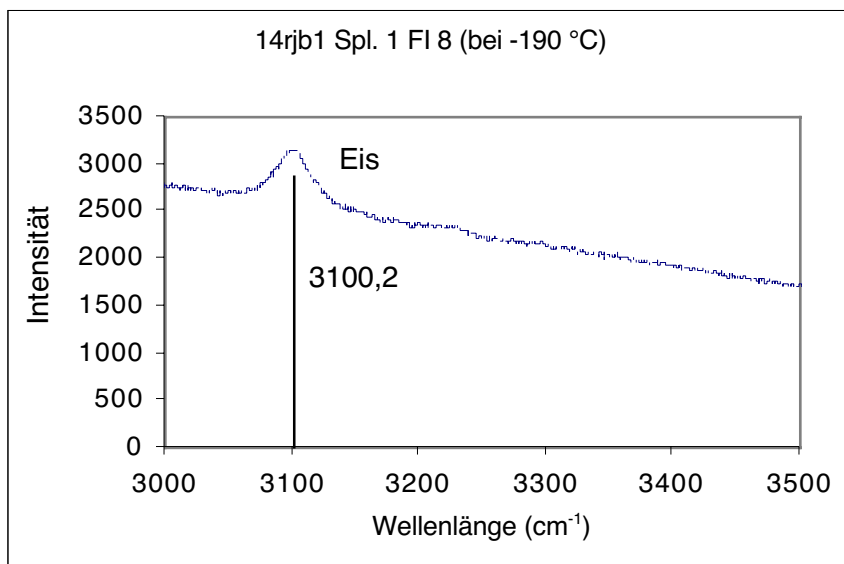


Abb. 64: Ramanspektren von Eis und Hydrohalit in einem FI des Dolomits d der Picos-Einheit (Probe 20a Spl. 2 FI a) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 20 s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; kein Filter; Akkumulation 5) bei -195°C (a) und bei -30°C (b)

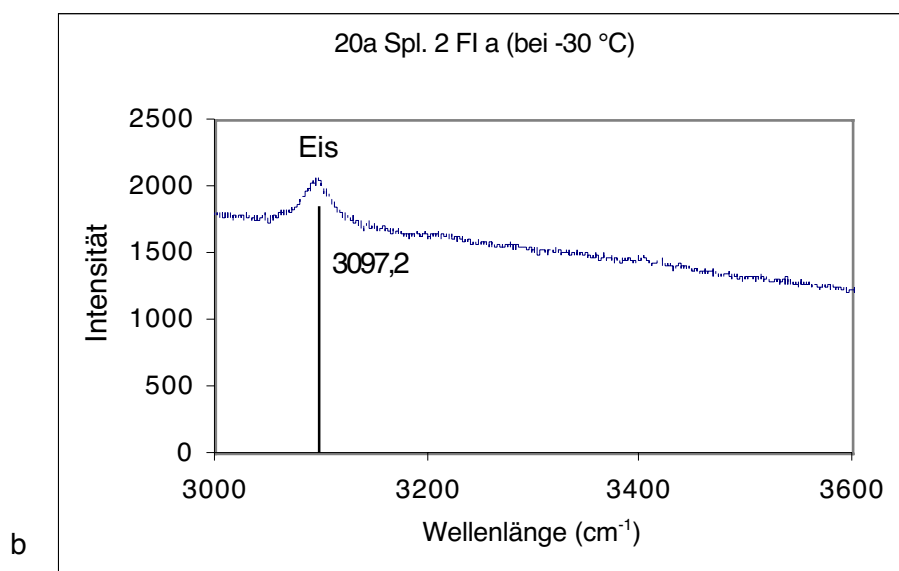
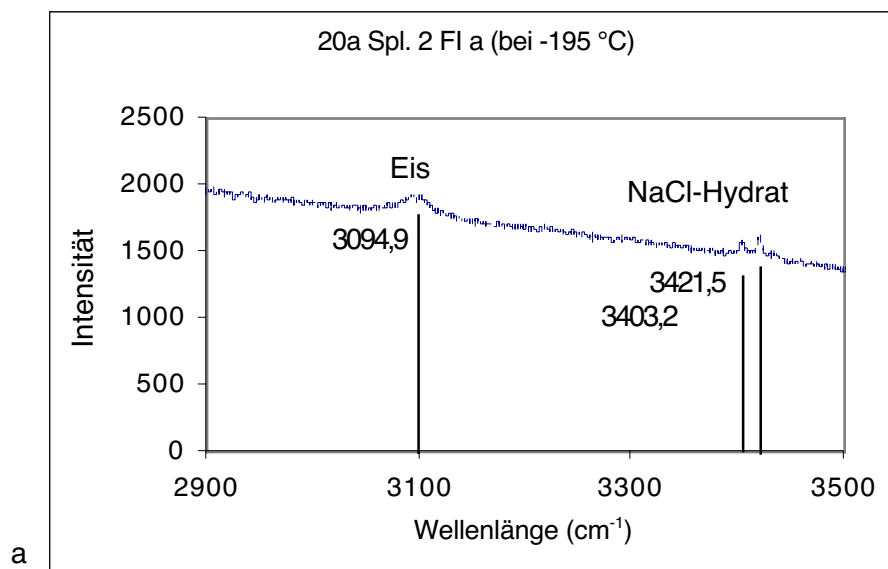
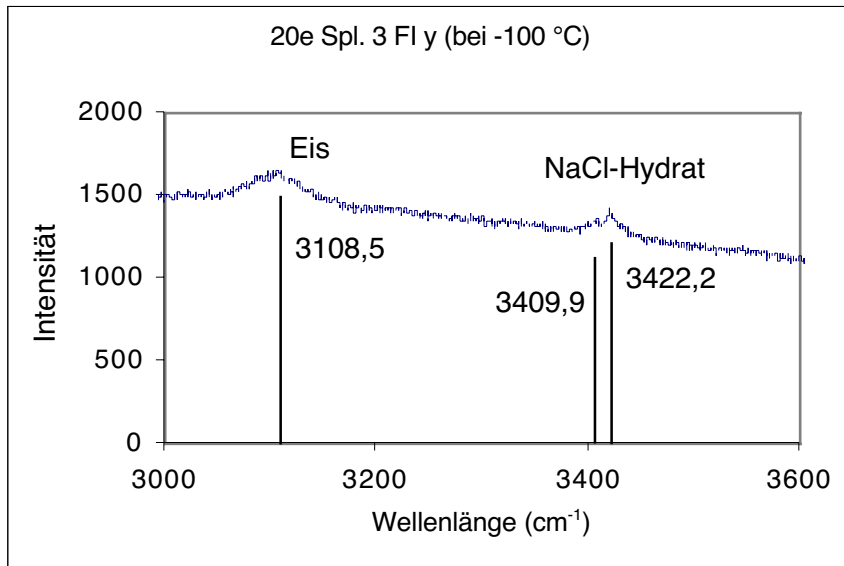
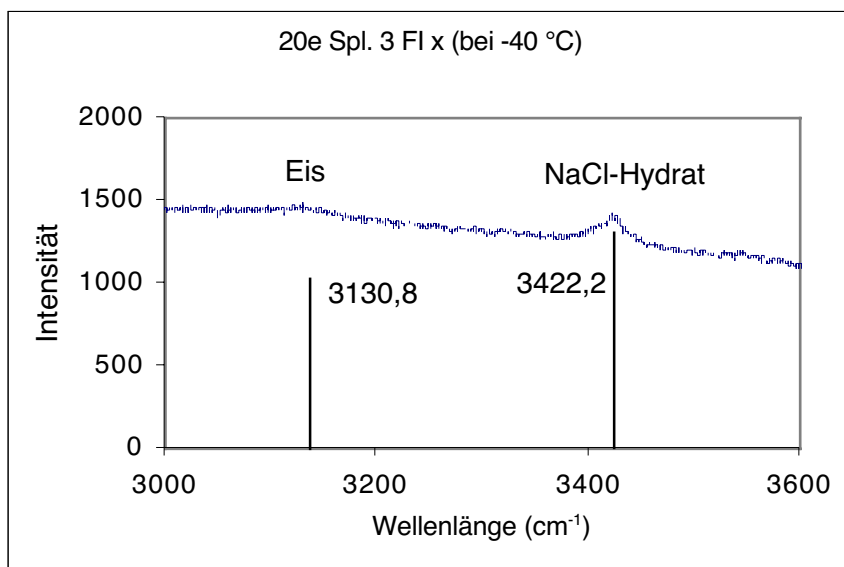


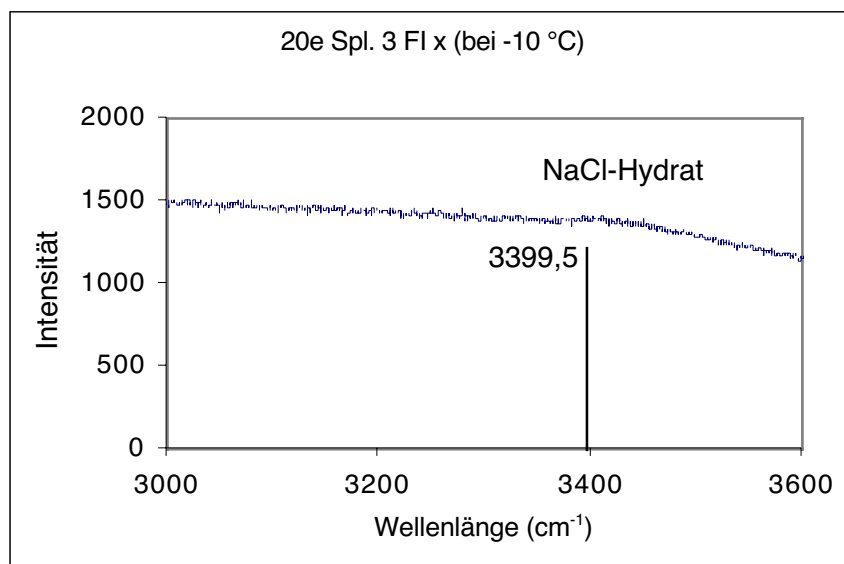
Abb. 65: Ramanspektren des gefrorenen FI-Inhaltes des Calcits 3 der Picos-Einheit (Probe 20e Spl. 3 FI y und x) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 30s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; kein Filter; Akkumulation 10) bei -100 °C (a), bei -40 °C (b) und bei -10 °C (c)



a



b



c

Abb. 66: Ramanspektren von Eis und Hydrohalit eines FI des Calcits 3 der Picos-Einheit (Probe 20e Spl. 3 FI 1) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 30 s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 1000; kein Filter; Akkumulation 10) bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c)

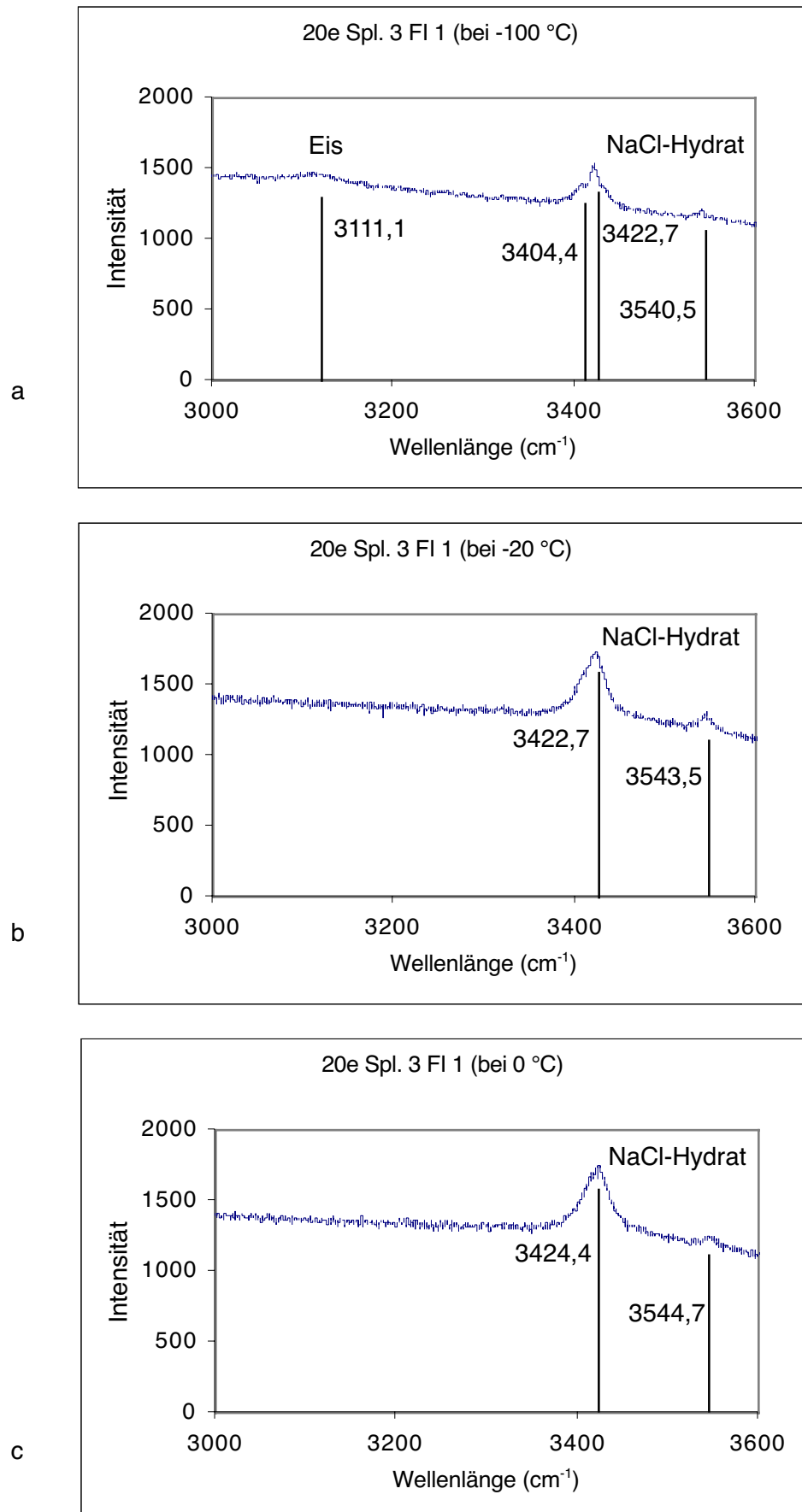
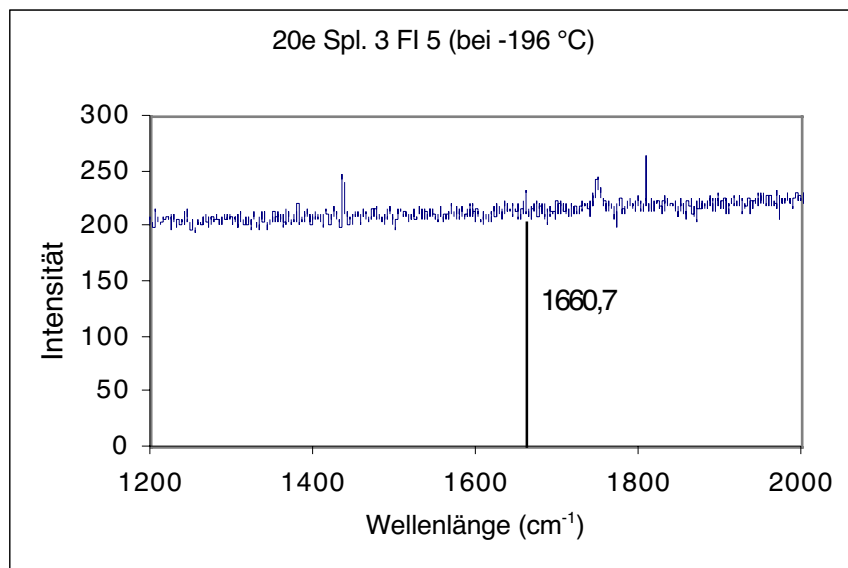
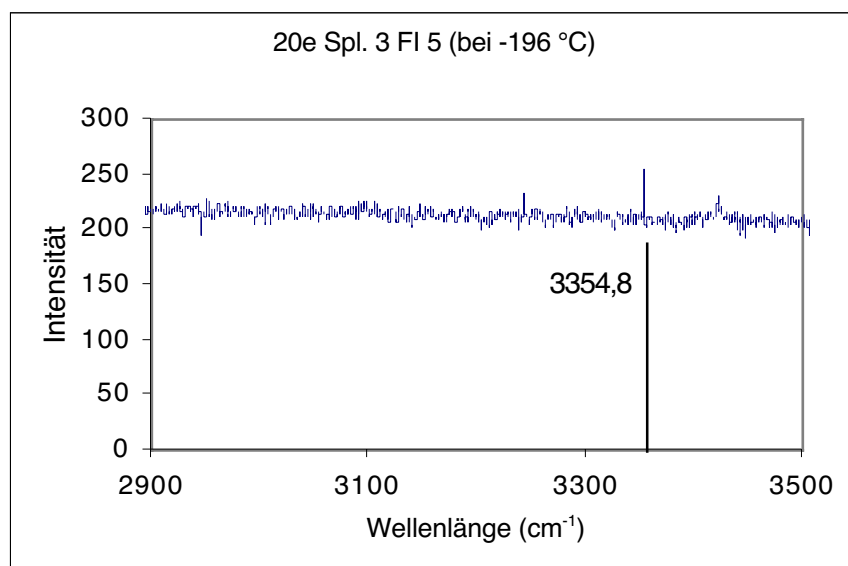


Abb. 67: Ramanspektren des CaCl_2 -Hydrates (a) und MgCl_2 -Hydrates (b) eines FI des Calcits 3 der Picos-Einheit (Probe 20e Spl. 3 FI 5) mit konstanten Geräteparametern (Bestrahlungsdauer 50 s; Anregungsquelle roter Laser 632,8 nm; Grating 1800; Slit 100; Hole 200; Filter D1; keine Akkumulation) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$



a



b

mittelten T_{m_H} reichen bis in den positiven Schmelztemperaturbereich hinein und sind auf reproduzierbare Metastabilitäten zurückzuführen (ROEDDER 1984 und ZWART 1995). Trotz niedrigerer T_m im Dolomit d als im Calcit 3 ist die Salinität des Dolomits d der Picos-Einheit geringer als die des Calcits 3.

Damit ergibt sich Folgendes im Überblick: Bei den Lokalitäten Ponga-Meré, Ponga-Priesca und Esla (Pico Jano) besitzen die FI der Calcit-zemente niedrige Salinitäten mit T_m um $0\text{ }^\circ\text{C}$. Eine Ausnahme ist die Lokalität La Hermida der Picos-Einheit. Die T_{m_H} der FI des Dolomits d lie-

gen unter $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und die Salinität des Calcites ist sehr hoch, da Hydrohalit als letzte Phase schmilzt.

4.7 Spektralanalyse der fluoreszierenden Einschlüsse

An Proben der Ponga- und Esla-Einheit kann bei einigen zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen Fluoreszenz festgestellt werden. Dabei handelt es sich um einen kleinen Teil hinsichtlich der Gesamtmenge aller FI. Die maximale Größe dieser Einschlüsse beträgt im Durchmesser $1\ \mu\text{m}$. Aufgrund dieser geringen Größe und der schlechten optischen Eigenschaften des Wirtszementes ist keine mikrothermometrische Erfassung möglich. Eine eindeutige Aussage über den primären oder sekundären Ursprung dieser Einschlussgruppe kann nicht getroffen werden. In den beiden tektonischen Einheit ist Wirtszement Dolomit Subtyp c und Calcit 2+3. Die Spektralmessungen aller fluoreszierender Einschlüsse sind ähnlich und führen zu den gleichen $L^*a^*b^*$ -Werten, bzw. xy-Koordinaten. Exemplarisch ist in Abb. 68 die Spektralmessung der Probe A5 aus Dolomit c dargestellt (siehe Fototafel 4 im Anhang, Fig. G, H). Diese Fluoreszenz weist auf die Präsenz von Kohlenwasserstoffen in den FI hin.

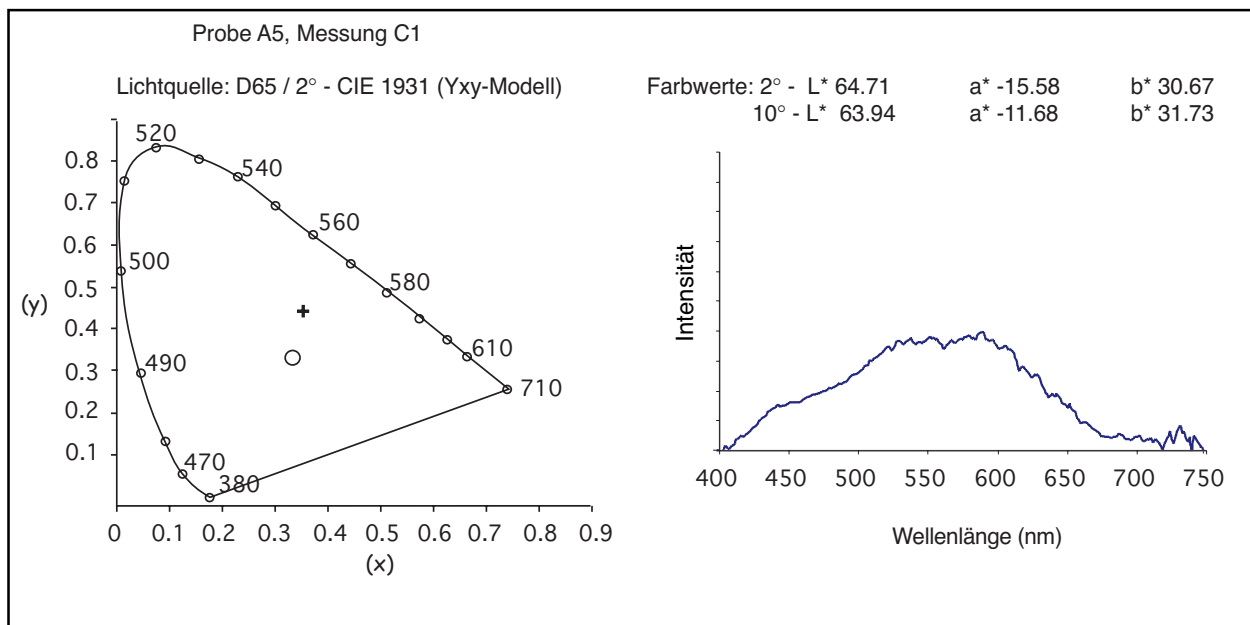


Abb. 68: Normfarbtafel xy (CIE 1931) und Spektrallinie mit $L^*a^*b^*$ -Werten (CIE 1976) eines fluoreszierenden Einschlusses der Probe A5 der Ponga-Einheit (Lokalität Meré) im Dolomit c, das Kreuz kennzeichnet die xy-Koordinaten des unter UV-Filter (Anregungsfilter BP 340-380nm und Sperrfilter LP 340 nm) hellgelb-weiß-blau fluoreszierenden Einschlusses

4.8 Stabile Isotope

Ein weiterer wichtiger Aspekt in der Untersuchung der diagenetischen Entwicklung der Gesteine ist die Analyse des Gehaltes an stabilen Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen von Dolomit und Calcit. Der ausschlaggebende Wert ($\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$) ist in den Abbildungen 69-75 dargestellt.

Es zeigen sich Unterschiede hinsichtlich des Isotopenverhältnisses im Vergleich der Einheiten zueinander und innerhalb der Ponga-Einheit. Für die vier Brekzienlokalitäten gilt die in Abb. 70 dargestellte Legende. Alle Proben der Barcaliente Fm. sind unbrekzierter Kalkstein ohne Anzeichen einer Klüftung, Brekzierung, Dolomitierung oder Rekristallisation. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei den Gesteinen der Barcaliente Fm. auch dedolomitierte Einheiten beprobt wurden.

4.8.1 Die Barcaliente Formation

Um eine Vorstellung von dem ursprünglichen Gehalt der Isotopenzusammensetzung der Barcaliente Formation zu erhalten, werden die Daten zusammenfassend in Abb. 69 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Mehrzahl der Proben bei den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen $-5,78$ ‰ PDB und $-0,65$ ‰ PDB liegen. Beim Kohlenstoffisotopenverhältnis liegen alle Proben im positiven Bereich von $2,56$ ‰ PDB bis $5,43$ ‰ PDB ohne jeglichen Trend.

Bei Lokalität I. Ponga-Meré kann kein Unterschied hinsichtlich des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes zwischen unbrekzierten Proben, die direkt bei der Brekzie liegen und denjenigen, die in größerer Entfernung zur Brekzie liegen, festgestellt werden. Die Probe A19-C (siehe Anhang Tabelle der stabilen Isotopenwerte) wurde bei der Ortschaft Riensa, 8 km westlich von der Brekzienlokalität, aus laminierten Einheiten der dunkelgrauen

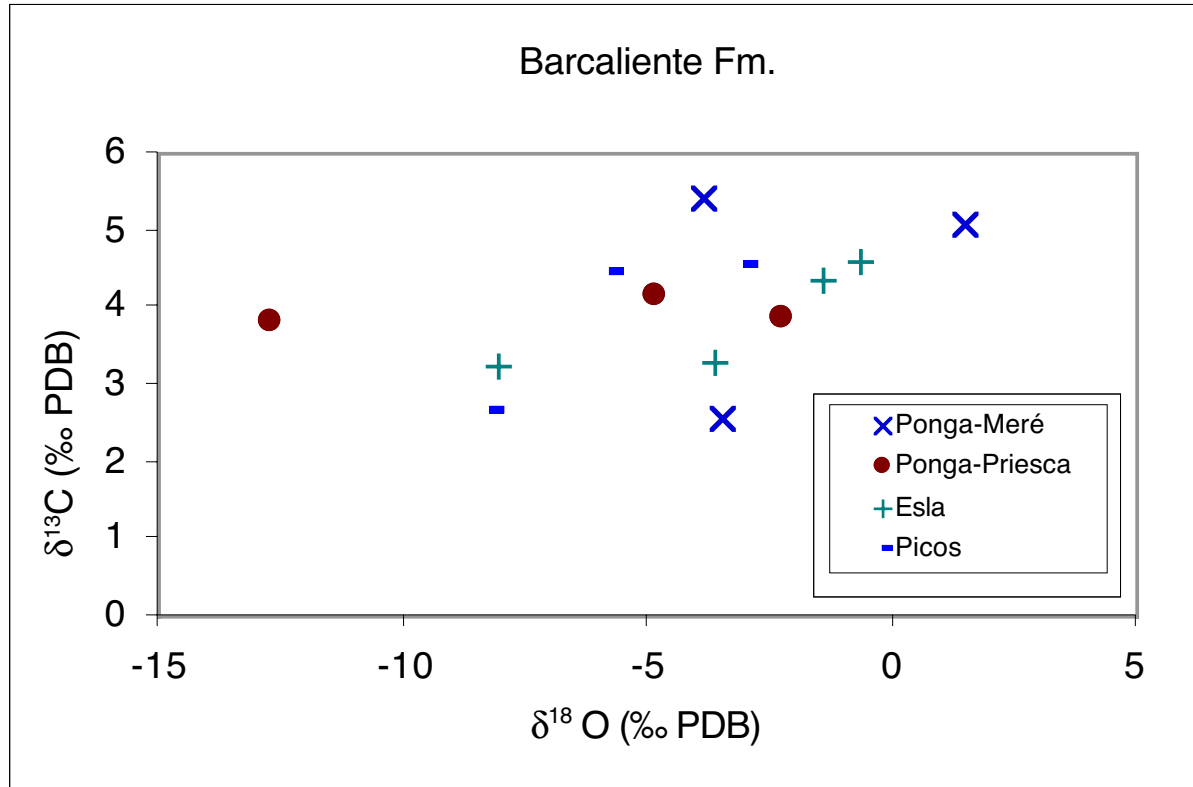


Abb. 69: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des Mudstones der Barcaliente Fm.

Barcaliente Fm. entnommen. Aus dieser Probe stammt der höchste $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit 1,51 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) für die Proben aus der nördlichen Pongadecke. Der geringste $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für die unbekzierten Proben der Barcaliente Fm. hat Probe A24-C mit -3,85 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB). Diese Probe wurde einer massigen Kalkschicht der Barcaliente Fm. bei der Ortschaft Igena, ca. 9 km westlich der Brekzienlokalität, entnommen. Diese beiden Proben haben ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (5,43 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB bei A24-C und 5,09 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB bei A19-C). Probe A6a-C wurde den unbekzierten Schichten der Barcaliente Fm. entnommen, die direkt neben der Brekzie von Lokalität I. Ponga-Meré liegen (Entfernung zur Brekzie 1 m). Diese Probe hat einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -3,45 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und den geringsten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (2,56 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB) für die unbekzierten Karbonate der Barcaliente Fm. in der nördlichen Pongadecke. Somit läßt sich hinsichtlich des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes kein Trend bezüglich der Distanz zur Brekzie erkennen.

Bei Lokalität II. Ponga-Priesca hat die Probe, die in unmittelbarer Nachbarschaft zur Brekzie entnommen wurde, einen deutlich geringeren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als die Proben in größerer Entfernung zur Brekzie. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zeigt kaum Varianz. Dabei hat Probe 12j-C aus dem unbekzierten Karbonat der Barcaliente Fm. in unmittelbarer Nachbarschaft zur Brekzie (Distanz 1 m) sowohl den geringsten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (3,84 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB) als auch den geringsten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -12,73 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) von den Proben der unbekzierten Barcaliente Fm. Die Proben 6i-C (7 km östlich von der Brekzie) und C1a-C (16 km nordöstlich von der Brekzie) haben im Vergleich zur Probe 12j-C ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (3,86 und 4,15 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Proben 6i-C und C1a-C sind deutlich höher als bei Probe 12j-C.

Bei Lokalität III. Esla (Pico Jano) sind sowohl die $\delta^{18}\text{O}$ - als auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Umfeld der Brekzie, trotz unbekziertem Erscheinungsbild, geringer als die Werte der in größerer Entfernung zur Brekzie entnommenen Proben aus der Barcaliente Fm.

Das Probenpaar R59a-C und RC302-C wurde den unbekzierten Schichten in unmittelbarer Nachbarschaft zur Brekzie entnommen. Diese beiden Proben haben im Vergleich zu den in 1 km Entfernung zur Brekzie entnommenen Proben R68-C und R69-C geringere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (siehe Anhang Tabelle).

Bei Lokalität IV. Picos (La Hermida) ist der $\delta^{18}\text{O}$ - als auch der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der in Nachbarschaft zur Brekzie entnommenen Probe positiver als die Werte aus den in größerer Entfernung zur Brekzie liegenden Gesteinseinheiten.

Die in unmittelbarer Nachbarschaft zur Brekzie liegenden Schichten (Probe P72-C) haben die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Proben aus der unbekzierten Barcaliente Fm. Die beiden übrigen Proben wurden in mehreren Kilometern Entfernung zur Brekzie entnommen.

4.8.2 Ponga-Meré

Die Proben von Meré in der nördlichen Ponga-Einheit (siehe Abb. 71) liegen im Bereich von -15,75 bis 1,51 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und -4,01 bis 5,43 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Die Werte der Barcaliente Fm. entsprechen den Daten, die in Abb. 69 als Barcaliente Fm. Ponga-Meré bezeichnet werden. Die Unterschiede der O-Isotopenwerte bei den Zementen der Brekzie, zwischen Dolomit b, c und d (-7,63 bis -13,71 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB) zu Calcit 2+3 und 3 (-6,74 bis -15,75 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB), sind nicht sehr ausgeprägt. Vergleichbar nimmt der C-Isotopenwert von den Karbonaten der Barcaliente Fm. mit 2,56 bis 5,43 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) allmählich zu den Zementen mit -2,53 bis 3,40 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) bei den Dolomiten und schließlich -5,14 bis 1,32 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) bei den Calciten ab.

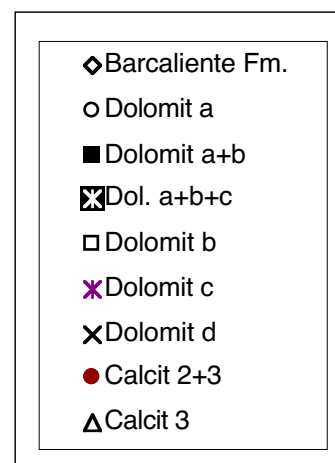


Abb. 70: Legende für die Diagramme der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der 4 Brekzienlokalitäten

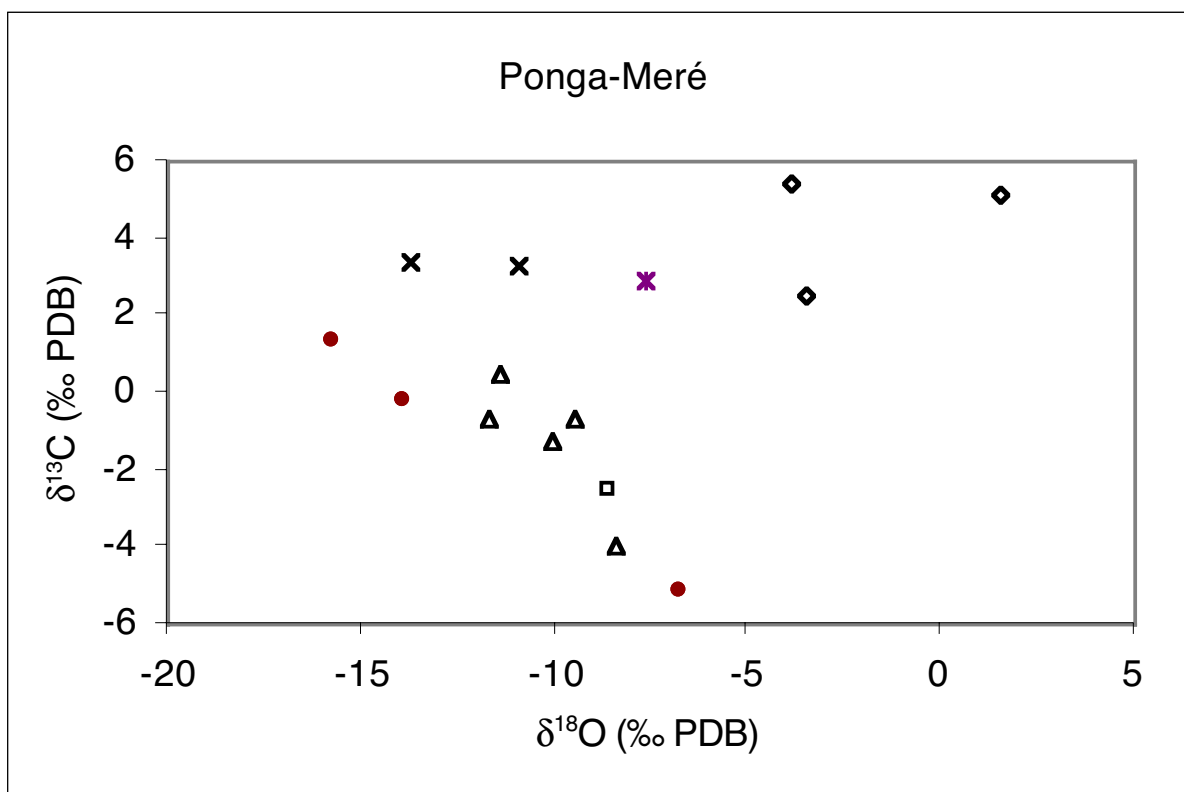


Abb. 71: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der Karbonatzemente und des Wirtsgesteines der Ponga-Einheit bei Meré

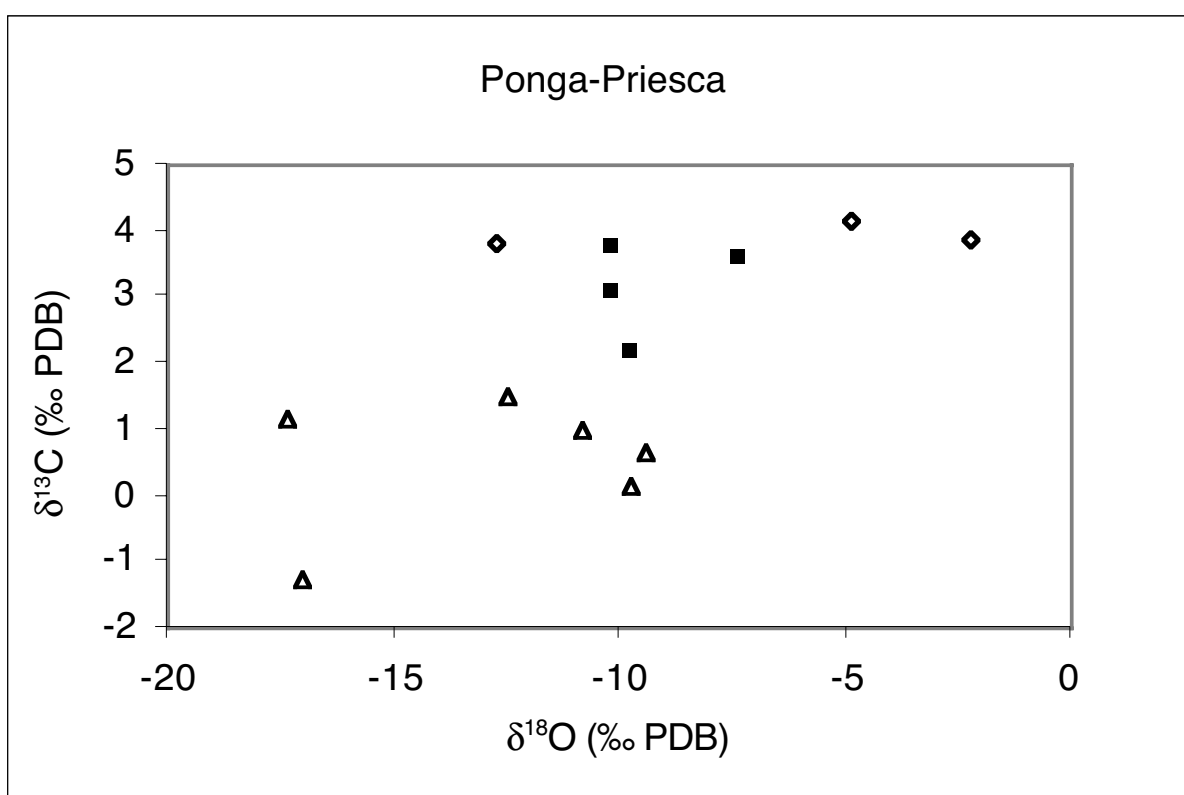


Abb. 72: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der Karbonatzemente und des Wirtsgesteines der Ponga-Einheit bei Priesca

4.8.3 Ponga-Priesca

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des unbrekzierten Karbonates der Barcaliente Formation sind im Vergleich zu den Zementen der Brekzie bei Lokalität II. Ponga-Priesca wieder am höchsten mit 3,84 bis 4,15 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Die als Barcaliente Fm. bezeichneten Werte entsprechen den in Abb. 69 als Ponga-Priesca bezeichneten Werte.

Bei Priesca in der westlichen Ponga-Einheit liegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Dolomit a+b (-7,39 bis -10,14 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB) und Calcit 3 (-9,41 bis -17,35 $\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB) deutlicher auseinander (siehe Abb. 72) als bei Meré. Dieser Trend hält sich auch beim C-Isotopenwert mit 2,20 bis 3,73 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) bei Dolomit a+b und -1,24 bis 1,50 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) bei Calcit 3 (siehe Abb. 72).

4.8.4 Esla (Pico Jano)

In den Proben der unbrekzierten Barcaliente Fm. (in Abb. 69 als Esla bezeichnet) liegen die Werte bei -8,03 bis -0,65 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und 3,26 bis 4,61 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB).

Die Proben der Dolomite a, b und c haben et-

was geringere Werte mit -12,79 bis -4,06 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und -1,80 bis 3,29 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Bei der Esla-Einheit in Calcit 2+3 bilden sowohl die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit -17,68 bis -15,66 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) wie auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit -2,92 bis -1,91 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) eine enge Gruppe im negativen Bereich (siehe Abb. 73).

4.8.5 Picos (La Hermida)

In der Picos-Einheit (siehe Abb. 74) sind höhere Werte zum wiederholten Male im unbrekzierten Karbonat der Barcaliente Fm. (in Abb. 69 als Picos bezeichnet) mit -8,23 bis -2,99 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und 2,64 bis 4,54 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Die Werte liegen bei Dolomit d bei -10,14 bis -10,07 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und 3,12 bis 4,14 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Die geringsten Werte sind in den Proben von Calcit 3 mit -13,99 bis -12,68 $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und 0,43 bis 1,23 $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB).

4.8.6 Zusammenfassung

In den 4 Hauptlokalitäten ist ein deutlicher Trend zu geringeren Isotopenwerten vom Wirtsgestein

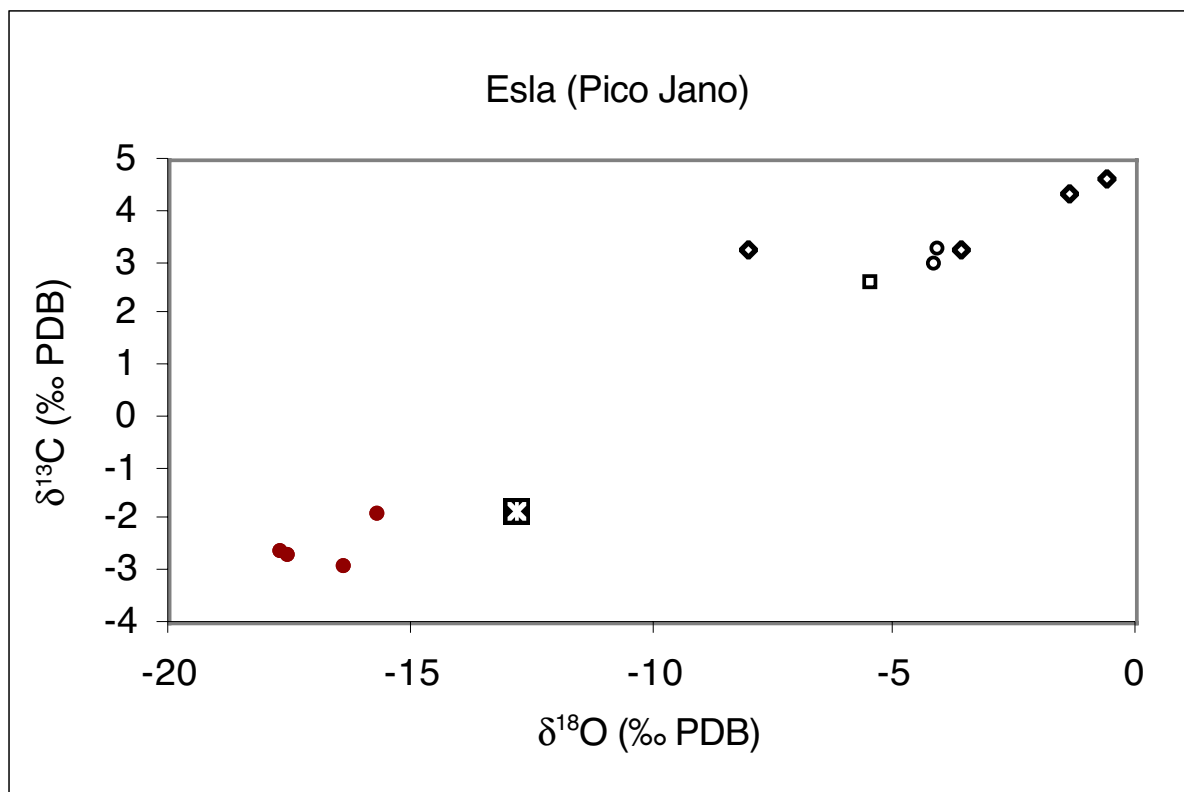


Abb. 73: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der Karbonatzemente und des Wirtsgesteines der Esla-Einheit

bis hin zu den Calcizementen zu erkennen. Dabei weichen die Werte der Ponga-Meré-Lokalität etwas vom Haupttrend ab.

Der geringste $\delta^{18}\text{O}$ -Wert stammt aus Calcit 2+3 der Esla-Lokalität (Probe 1rj-C mit $-17,68$ $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB). Der höchste $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ist in einer Probe der Barcaliente Fm. bei Meré auf der Ponga-Einheit analysiert worden (Probe A19-C mit $1,51$ $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB). Beim $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ist der geringste Wert bei $-5,14$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) im Calcit 2+3 (Probe A5-C) und der höchste mit $5,43$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) im unbrekzierten Gestein der Barcaliente Fm. (Probe A24-C). Beide Proben kommen aus der nördlichen Ponga-Einheit.

Die Varianz der Werte beträgt bei der Barcaliente Fm. $-12,73$ bis $1,51$ $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und $2,56$ bis $5,43$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Für die Dolomite ergibt sich $-13,71$ bis $-4,06$ $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und $-2,53$ bis $4,14$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB). Bei den Calciten $-17,68$ bis $-6,74$ $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und $-5,14$ bis $1,50$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB).

4.8.7 Calcitadern der Konglomerate des Westfals

Die Isotopenwerte der, die Konglomerate schneidenden, Calcitklüfte unterscheiden sich deutlich von den Dolomit- und Calcizementen der Brekzien. Die Werte mit den, im Vergleich zu den anderen Proben der Calcite aus den Konglomerate des Westfals, relativ hohen Sauerstoff- wie auch Kohlenstoffisotopenwerten dieser Calcitadern stammen aus der Lokalität A bei Vega de Sebarga in der westlichen Ponga-Einheit ($-10,64$ bis $-7,07$ $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB und $0,93$ bis $2,33$ $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ PDB). Geringere Werte konnten an den Proben aus der Lokalität B Riaño festgestellt werden. Die geringsten Isotopenwerte wurde an den Proben der Lokalität C bei Cosgava in der Pisuerga-Carrion-Einheit mit $-12,52$ bis $-12,06$ $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) und $-4,75$ bis $-4,08$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) bestimmt (siehe Abb. 75).

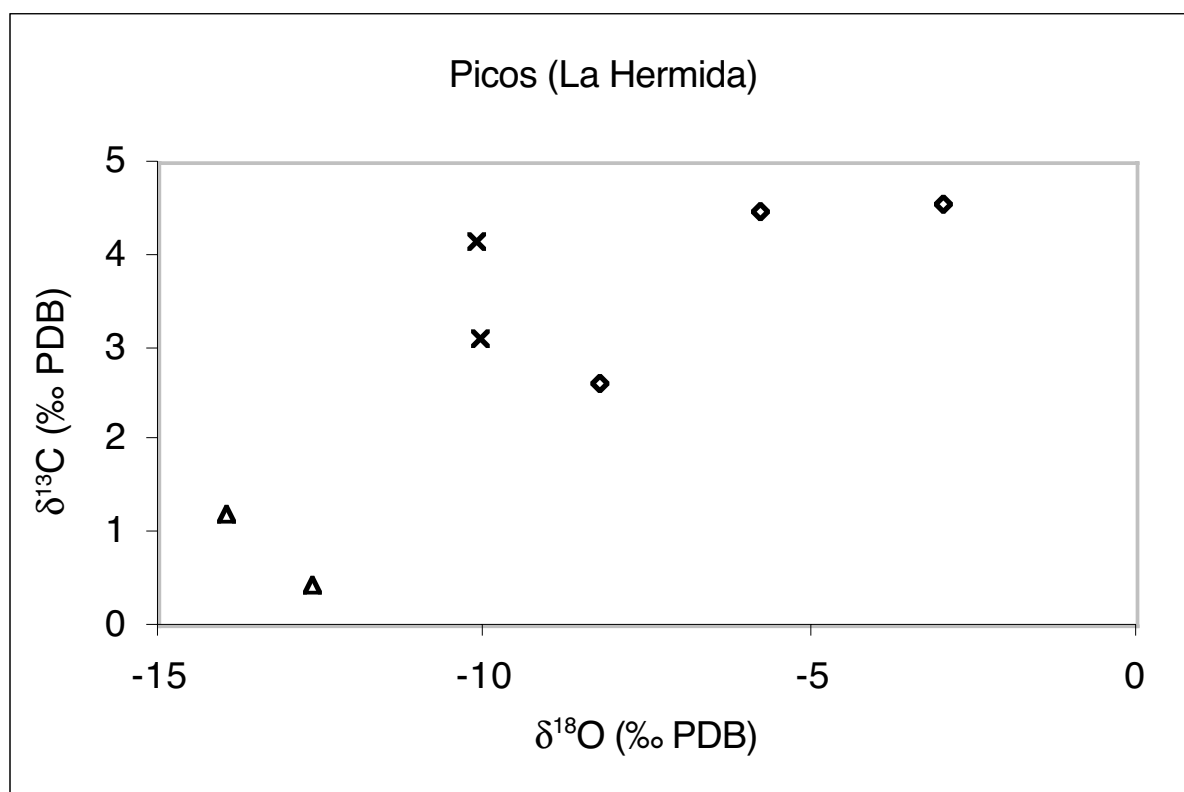


Abb. 74: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der Karbonatzemente und des Wirtsgesteines der Picos-Einheit

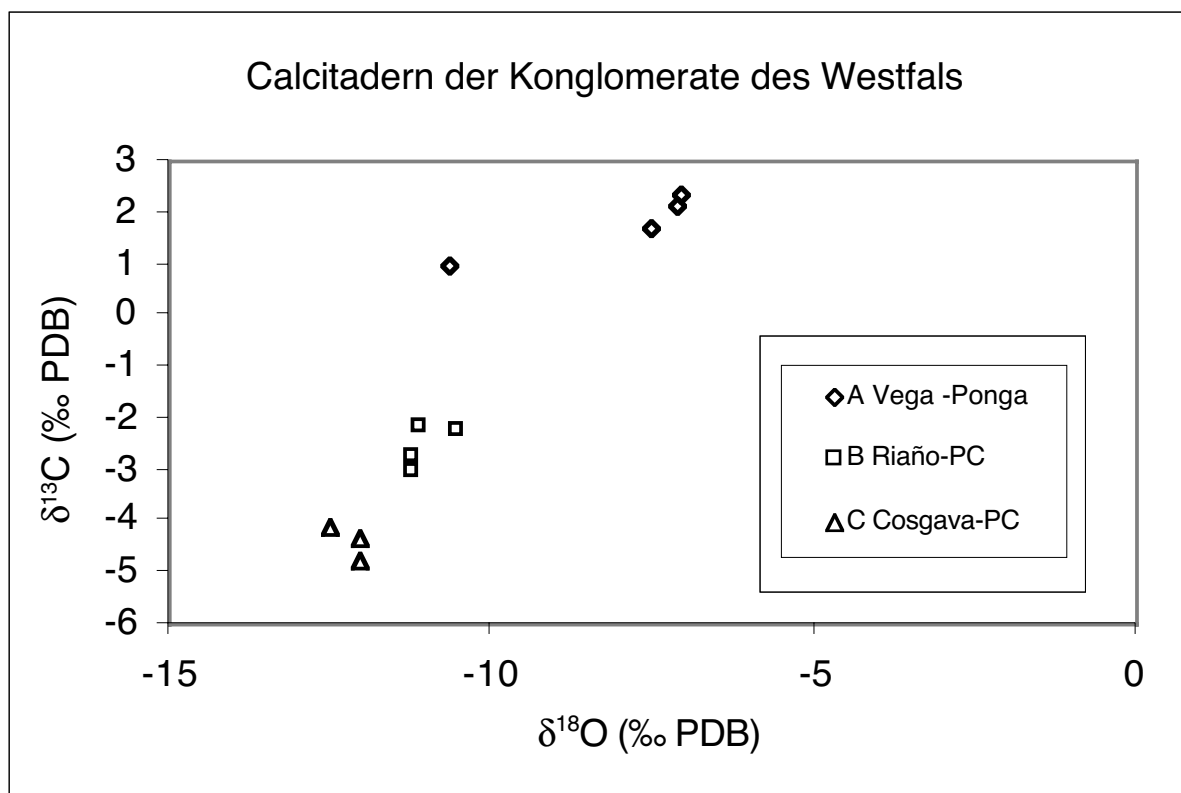


Abb. 75: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der Karbonatzemente der Konglomerate des Westfals im Arbeitsgebiet

4.9 Röntgendiffraktometrie

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (Daten im Anhang) wurden an jeweils einer Probe aus der nördlichen und der westlichen Ponga-Einheit, der Esla- und der Picos-Einheit durchgeführt. Das Ziel dieser Analysen war es, festzustellen, ob ein Produkt (Brucit) der Alkali-Reaktivität in den Proben nachgewiesen werden kann. Daher wurden sowohl Gesamt-, wie auch Analysen der Kornfraktion <2 µm durchgeführt.

Die Probe 1k aus der Brekzie der Lokalität Ponga-Meré, die in der Gesamtanalyse eine calcitische Hauptzusammensetzung hat (siehe Analyse des Pulverpräparates), setzt sich in der Kornfraktion <2 µm neben den Tonmineralen Illit und Montmorillonit, noch aus Chlorit, Quarz und Goethit zusammen.

Die Probe A19 stammt aus der unbrekzierten Barcaliente Fm. in der Nähe der Lokalität Ponga-Priesca. Auch diese Probe hat eine calcitisch geprägte Gesamtzusammensetzung. Neben den Tonmineralen Illit und Kaolinit, können die Peaks von Quarz, Fluorit, Sphalerit und Goethit

gemessen werden.

In der Gesamtzusammensetzung der Probe R68/69, die in größerer Entfernung zur Esla-Brekzie aus den unbrekzierten Karbonaten der Barcaliente Fm. stammt, ist als Hauptbestandteil außer dem Calcit, noch Pyrit, Quarz und Coelestin (SrSO₄) anwesend. Die Tonmineralzusammensetzung besteht aus Illit und Kaolinit.

Die aus dem Übergang Dolomit und unbrekzierter Mikrit der Barcaliente Fm. entnommene Probe 20d der Picos-Einheit zeigt in der Gesamtzusammensetzung die Peaks von Dolomit und Calcit. Die Tonminerale Kaolinit und Illit, wie auch Sphalerit, Pyrit und Quarz sind ebenfalls Bestandteile dieser Probe.

Bei allen Proben ist die Beteiligung von Eisenoxiden deutlich ausgeprägt. Das Tonmineral Illit ist ebenfalls in allen Proben vertreten. Dabei kann weder hinsichtlich der Hauptmineralzusammensetzung noch in Bezug auf die Tonmineralzusammensetzung ein deutlicher Unterschied zwischen den tektonischen Decken oder ein Unterschied zwischen Brekzie und unbrekziertem Gestein erkannt werden.

5 Diskussion

5.1 Lösungszusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse

Da die Brekzierungsvorgänge mit hoher Fluidbeteiligung stattfanden, wie der hohe Anteil an Zementen und die Strukturen der Brekzien zeigen, ist es unerlässlich auf die Lösungszusammensetzung der Fluide näher einzugehen. Relikte dieser Lösungen sind die Flüssigkeitseinschlüsse (FI). In diesem und den nachfolgenden Kapiteln 5.2 und 5.3 werden die von den FI gewonnenen Daten interpretiert und diskutiert.

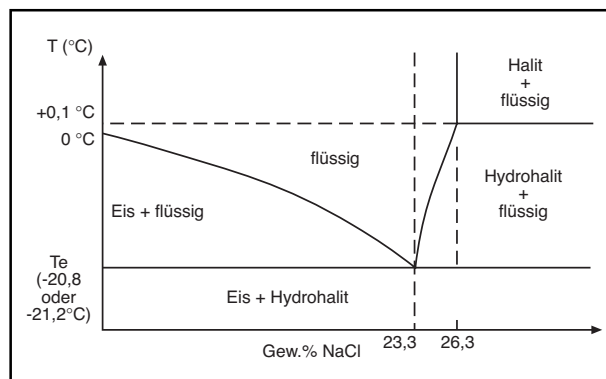


Abb. 76: Binäres H_2O - NaCl -System (aus SHEPHERD et al. 1985)

5.1.1 Salinitäten

Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Lösung in den FI geben die Parameter T_e , T_m und die Differenzierung zwischen T_{m_H} und $T_{m_{EIS}}$. Die Kombination von mikrothermometrischen Untersuchungen und die Analyse der FI per Raman-Methode bei tiefen Temperaturen ließ, trotz geringer FI-Größe, eine Separation von dem binären H_2O - NaCl -Salzsystem und dem ternären CaCl_2 - NaCl - H_2O -System zu. Das in der Literatur häufig berücksichtigte H_2O - NaCl -Salzsystem scheidet für über die Hälfte der Proben des Arbeitsgebietes aus, da die T_m der FI deutlich unter dem T_e des H_2O - NaCl -Systems liegen (siehe Abb. 76).

Die T_e des H_2O - NaCl -Systems wird in der Literatur unterschiedlich dargestellt:

T_e nach BORISENKO (1977) = $-21,2\text{ °C}$

T_e nach CRAWFORD (1981) = $-20,8\text{ °C}$

Dabei werden beide T_e abwechselnd in verschiedenen Artikeln von allen Autoren benutzt. Entscheidend für die Salinität ist die Frage wel-

che Phase zuerst vollkommen geschmolzen ist. Schmilzt der Hydrohalit (T_{m_H}) nach dem Eis ($T_{m_{EIS}}$), ist die Salinität im Bereich von 23,3 bis 26,3 Gew.% NaCl im binären System (siehe Abb. 76) anzusiedeln (BODNAR et al. 1989, STERNER et al. 1988). Aber es kann auch zu Konzentrationen bis zu 35 Gew.% NaCl bei Metastabilitäten kommen, so BODNAR & VITYK (1994).

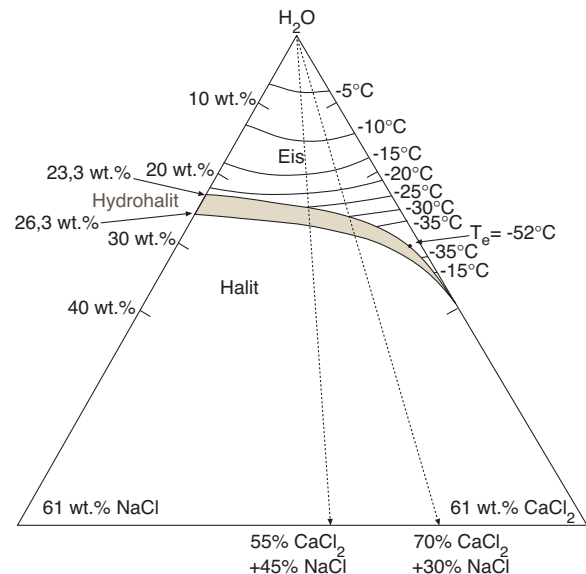


Abb. 77: Ternäres H_2O - CaCl_2 - NaCl -System (modifiziert, aus SHEPHERD et al. 1985)

Da die petrographischen Beobachtungen (brekzierter Karbonatmudstone, dunkle Lösungen in den FI, Dolomit, Dedolomit), die mikrothermometrischen (T_h der Zemente) und die ramangestützten Daten (Metastabilität bei T_{m_H} mit bis zu $+16\text{ °C}$) sowie das Bildungsmilieu (Versenkungsdiagenese) mit den untersuchten Bereich von ZWART (1995) vergleichbar sind, werden die Salinitäten für die Hauptmenge der Lösungszusammensetzung der FI in äquivalenten Gewichtsprozenten (äq. Gew%) des ternären CaCl_2 - NaCl - H_2O -Systems dargestellt.

Zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses von NaCl zu CaCl_2 muß die finale Schmelztemperatur von der ersten Phase (meist T_{m_H}) gemessen werden. Die letzte Phase gibt den absoluten Wert für die Salinität der Lösung. Exakt ließ sich jeweils nur der Schmelzpunkt von $T_{m_{EIS}}$ feststellen. Immerhin konnte aufgrund der Ramanuntersuchungen die T_{m_H} der Dolomite in einem Bereich von -30 bis -25 °C eingegrenzt werden. Dadurch ergibt sich ein mögliches Salzverhältnis von ca. $70\% \text{ CaCl}_2 + 30\% \text{ NaCl}$ bei -30 °C bzw. von $55\% \text{ CaCl}_2 + 45\% \text{ NaCl}$ bei -25 °C (sie-

he Abb. 77). Der Mittelwert eines Salzverhältnisses von 60% CaCl_2 und 40% NaCl wurde angenommen, um eine überschaubarere Darstellung der Daten zu ermöglichen. Einzige Ausnahme sind die Lösungen der FI von Dolomit d der Picosseinheit. Da die T_{m_H} hier unter -30 °C liegen, verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des CaCl_2 auf einen Bereich von über 70% CaCl_2 + 30% NaCl bei -30 °C und 95% CaCl_2 + 5% NaCl bei -50 °C (T_e von $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei -52 °C). Der Mittelwert liegt somit bei ca. 85% CaCl_2 + 15% NaCl.

Für eine Berechnung der Salinitäten mit dem Programm HOMOGEN muß zuerst eine Umrechnung der Salzverhältnisse in mol% erfolgen. Die allgemeine Formel lautet:

Masse (g) / Molmasse M_i (g/mol) = Molzahl (mol)

Dabei gilt bei einem postulierten Verhältnis von 60% CaCl_2 :

$60\text{g}/119,1\text{g pro mol}=0,503778337\text{ mol}$

und für 40% NaCl dementsprechend
 $40\text{g}/58\text{g pro mol}=0,689655172\text{ mol}$

Die Summe der Molzahlen beträgt:

$0,503778337 + 0,689655172 = 1,93433509$

Mit dem Mol von CaCl_2 aus der Rechnung
 $0,503778337/1,93433509 = 0,422125121$

-> 42 mol% CaCl_2

Mol von NaCl aus der Rechnung

$0,689655172/1,93433509 = 0,577874818$

-> 58 mol% NaCl

Bei 85% CaCl_2 und 15% NaCl ergibt sich aus o.g. Umrechnungsschema:

73 mol% CaCl_2 und 27 mol% NaCl.

Die Umrechnung in äquiv. Gewichtsprozente Salz ist in HOMOGEN nur möglich, wenn die letzte Phase, die schmilzt, Eis ist.

Bei Calcit 3 der Picos-Einheit schmilzt als letzte Phase der Hydrohalit. Das Salzverhältnis kann nicht eingegrenzt werden, da als $T_{m_{EIS}}$ ein Bereich von -40 bis -20 °C in Frage kommt und somit kein Bereich eines Salzverhältnisses abgegrenzt werden kann. Für ein letztes Schmelzen von Hydrohalit nach Eis muß deswegen auf das binäre NaCl- H_2O -System (d.h. 23,3 bis 26,3 äq. Gew. % NaCl) oder auf Literaturdaten zurückgegriffen werden. ZWART (1995) beschreibt FI-Lösungen in Zechsteincalciten mit $T_{m_{EIS}}$ von $-27,8$ bis $-24,4\text{ °C}$ und T_{m_H} von $-15,8$ bis $+15,4\text{ °C}$, die Salinitäten liegen bei 16-19 Gew.% NaCl und 7-11 Gew.% CaCl_2 . Im Fall der Picos-Calcite wird der Bereich von 23,3 bis 26,3 eq. Gew. % NaCl angenommen, da genauere Daten fehlen und bei den übrigen Calciten das binäre NaCl- H_2O -System angewandt wird.

Bei den restlichen Calciten zeigen die Ramanuntersuchungen kaum Präsenz von Hydrohalit,

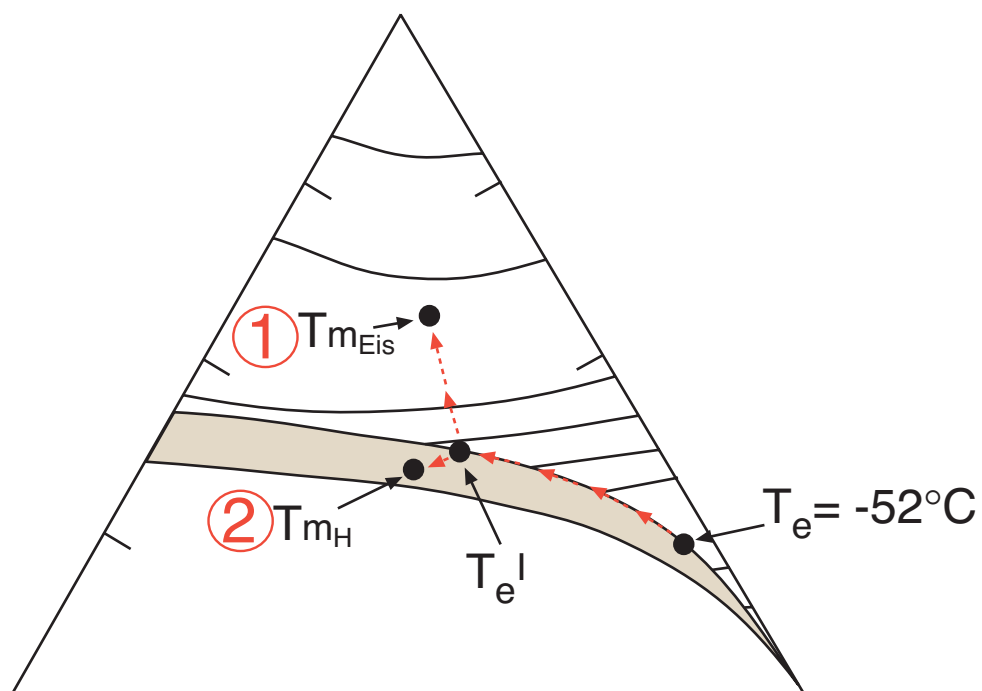


Abb. 78: Phasendiagramm mit den für das Arbeitsgebiet unterschiedlichen Abläufen, Fall 2 gilt für den Calcit 3 der Picos-Einheit, Fall 1 für alle FI des übrigen Arbeitsgebietes, T_e bestimmt das ternäre System, T_e' das Verhältnis der Salze, T_m die absolute Salinität

da sich nur eine sehr geringe Menge gebildet hat. Daher können die Werte der Calcite in NaCl-Äquivalenten dargestellt werden.

Eine Zusammenstellung der Salinitäten und unterschiedlichen Salzverhältnisse zeigt Tab. 8.

Daraus ergibt sich ein Salzverhältnis von 60-40% CaCl₂-NaCl für die Dolomite und 100% NaCl für die Calcite. Einzige Ausnahme liegt sowohl beim Dolomit wie auch bei den Calciten in der Picosseinheit. Bei dieser Einheit stellen sich die Salinitätsverhältnisse wie auch der Gesamtbetrag der Salinität zu höheren Werten um.

Zusammenfassung:

Beim Te mit -52 °C des ternären CaCl₂-NaCl-H₂O-System beginnt eine von drei festen Phasen im FI zu schmelzen. Im Fall der bearbeiteten Proben ist es sehr wahrscheinlich, da die gemessenen Tm_{EIS} und Tm_H mit den Daten von ZWART (1995) vergleichbar sind, daß es Antarktitzit ist und sich eine Flüssigkeit mit zwei festen Phasen bildet.

Der FI wird weiter aufgeheizt bis zum Punkt Te¹. An diesem Punkt schmilzt entweder Hydrohalit oder Eis.

Schmilzt zuletzt Hydrohalit (Tm_H) kommt es zu Fall 2, der bei Calcit 3 der Picos-Einheit auftrat. Schmilzt zuletzt Eis (Tm_{EIS}) kommt es zu Fall 1, der im gesamten übrigen Gebiet beobachtet wurde (siehe Abb. 78).

5.1.2 Dichte der Flüssigkeitseinschlüsse

Zur Errechnung der Dichte eines FI wurde die in Tabelle 8 aufgelisteten Werte mit folgender Formel aus den mit HOMOGEN-gelieferten Daten errechnet:

$$\zeta = \sum (x_i \cdot M_i) / V_m,$$

wobei x_i die Molfraktion, M_i die Molmasse und V_m das Gesamtmolarvolumen des jeweiligen Ions ist. Alle Werte, auch das Molvolumen V_m werden im Programm HOMOGEN unter der Gesamtzusammensetzung des FI dargestellt. Die Dichte aller FI schwankt meist um den Wert 1, auffallend ist zum wiederholten Male der Dolomit d der Picos-Einheit mit hohen und fast konstanten Dichtewerten (siehe Tab. 8).

Tab. 8: Übersicht der äquivalenten Gewichtsprozentverteilung und der Dichte der FI aller Lokationen im Vergleich, die Volumenfraktionsabschätzung der FI und ihre totale Th kann den Tabellen im Anhang entnommen werden

Ponga Meré				Ponga Meré			
Dol.a	Minimum	Median	Maximum	Cal. 2+3	Minimum	Median	Maximum
Probe A5	FI 2a	FI 2i	FI 2h	Probe A8	FI 15A	FI 25	FI 21
NaCl (Gew.%)	0,26	4,56	8,92	äq. Gew.% NaCl	0,52	6,46	21,75
CaCl ₂ (Gew.%)	0,36	6,16	11,86				
D (g/cc)	0,70	0,86	0,18	D (g/cc)	0,90	0,89	1,04
Dol.b				Cal. 3			
Probe A5	FI 9b	FI 5c	FI 4d	Probe A7	FI 14	FI 15	FI 10
NaCl (Gew.%)	0,60	9,03	11,12	äq. Gew.% NaCl	0,35	0,35	0,69
CaCl ₂ (Gew.%)	0,82	12,00	14,67				
D (g/cc)	0,86	0,92	0,89	D (g/cc)	0,85	0,90	0,90
Ponga Priesca				Ponga Priesca			
Dol.b				Cal. 2+3			
Probe 12j2	FI 29	FI 4	FI 8	Probe C119	FI 24	FI 3	FI 30
NaCl (Gew.%)	3,95	8,08	12,56	äq. Gew.% NaCl	0,69	4,00	10,19
CaCl ₂ (Gew.%)	5,36	10,78	16,50				
D (g/cc)	0,91	1,02	1,09	D (g/cc)	0,85	0,92	1,00
Esla				Esla			
Dol.a				Cal. 2+3			
Probe R47a	FI 3	FI 8	FI 20	Probe 14rjb	FI 5	FI 2	FI 6
NaCl (Gew.%)	8,31	10,72	13,68	äq. Gew.% NaCl	0,18	1,37	1,54
CaCl ₂ (Gew.%)	11,09	14,17	17,90				
D (g/cc)	1,06	1,12	1,11	D (g/cc)	0,93	0,96	0,76
Dol.b							
Probe 14rjb	FI 6	FI 7b	FI 11				
NaCl (Gew.%)	0,93	4,20	12,98				
CaCl ₂ (Gew.%)	1,28	5,69	17,02				
D (g/cc)	0,71	0,91	1,13				
Picos							
Dol.d							
Probe 20a	FI 37	FI 20	FI 29				
NaCl (Gew.%)	3,19	3,95	5,11				
CaCl ₂ (Gew.%)	14,47	17,44	21,67				
D (g/cc)	1,03	1,05	1,10				

5.2 Homogenisierungs- und finale Schmelztemperatur - zwei wichtige Parameter

Die beiden Parameter Homogenisierungs- (T_h) und finale Schmelztemperatur (T_m) geben im günstigsten Falle die ursprünglichen Bedingungen und Komposition des eingefangenen Fluids wider.

Leider können Einschlüsse durch nachträgliche Beeinflussung verändert werden und die ursprüngliche Zusammensetzung ihres Inhaltes durch spätere Ereignisse überprägt worden sein (ROEDDER 1984, GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994, ZWART 1995). Durch die damit verbundene Umwandlung werden die originären Verhältnisse neu eingestellt - es kommt zur Reäquilibration. Dabei werden drei Arten unterschieden:

1. Es kommt zu einer Veränderung der Zusammensetzung (kompositionelle Reäquilibration „leakage and refilling“, Veränderung von T_m , siehe YPMA 1963, KALYUZHNYI 1971, STERNER & BODNAR 1989, BAKKER & JANSEN 1990, 1991, 1993).

2. Die thermische Reäquilibration („stretching“, Veränderung von T_h) spielt eine Hauptrolle in tektonisch deformierten Bereichen. Dazu genügt schon eine Temperaturerhöhung von 40-90°C bei Fluorit und Calcit (BODNAR & BETHKE 1984,

GUILHAUMOU et al. 1987, McLIMANS 1987, PREZ-BINDOWSKI & LARESE 1987). Dabei wird Dolomit-zement generell als resistenter gegen solche Beanspruchung angesehen als Calcizement (GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994).

3. Schließlich ist noch die Reäquilibration der FI-Form zu berücksichtigen („necking down“), die aber im bearbeiteten Probenmaterial nie eindeutig beobachtet werden konnte.

5.2.1 Die fünf Haupttrends

Verschiedene Trends im T_m/T_h -Verhältnis der FI werden entweder durch unterschiedliche Reäquilibrationsprozesse oder durch eine Resistenz der FI und somit Reäquilibrationsprozesse verursacht. Dieses unterschiedliche Verhalten der FI kann auf fünf Haupttrends zurückgeführt werden, die in Abb. 79 graphisch dargestellt wurden. Dabei handelt es sich um idealisierte Abbildungen, um die realen und nicht idealisierten Trends der Lokalitäten leichter erkennen zu können.

Haupttrend A

Dieser Haupttrend ist charakterisiert durch geringe Schwankungen in T_m und große Varianz bei T_h . Beispiele für diesen Trend sind die Calcite 3 und 4 von Ponga-Meré (siehe Abb. 80 b),

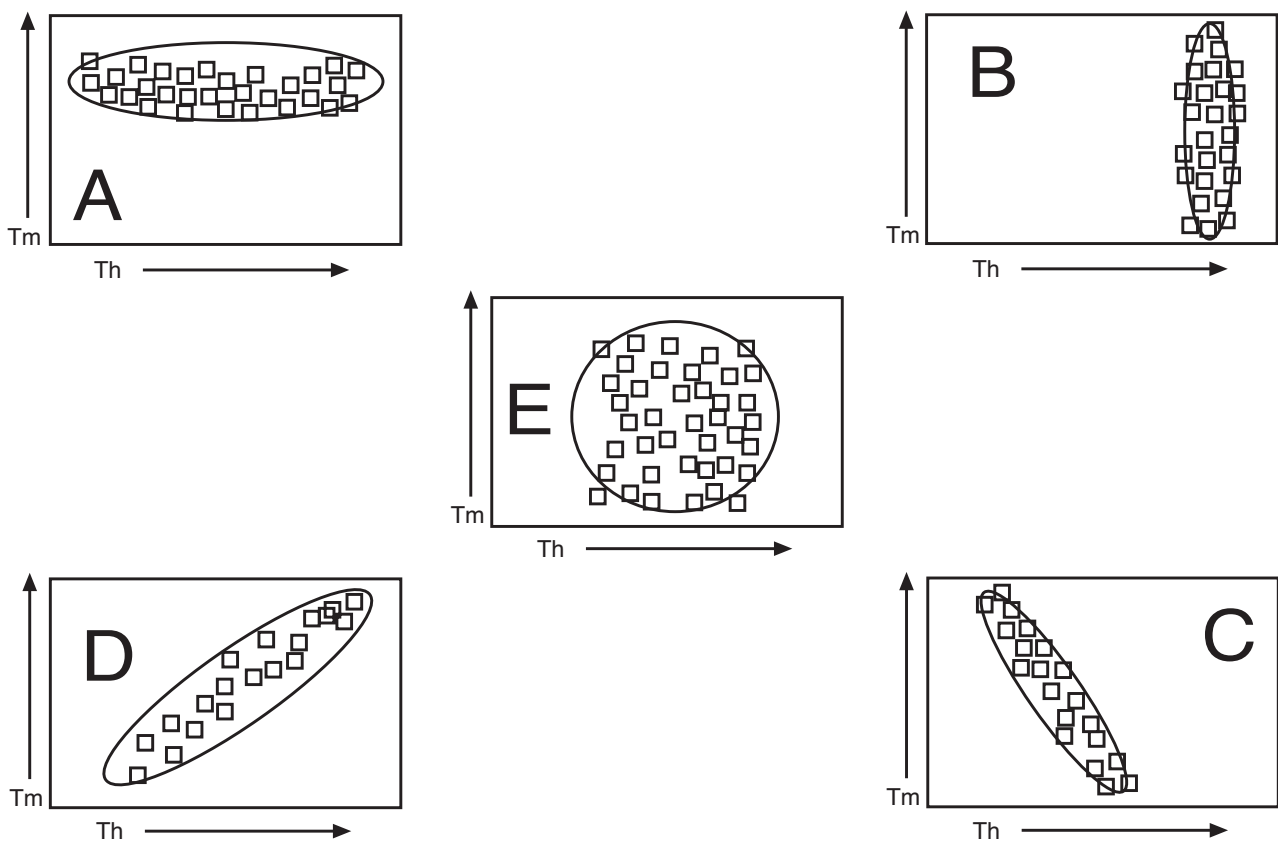


Abb. 79: Die 5 Haupttrends im Überblick

Calcit 2+3 von Ponga-Priesca (siehe Abb. 81 b), Calcit 2+3 von Esla (siehe Abb. 82 b) und schließlich der Calcit vom Konglomerat des Westfals (siehe Abb. 55).

Dieser Trend zeigt eine konstante Salinität der FI mit zunehmender Th. Dieser Vorgang kann auf ein „stretching“ und somit eine postgenetische Veränderung des Volumens nach Bildung des FI zurückgeführt werden. Die FI mit den geringsten Th könnten somit die ursprünglichen Bildungsbedingungen widerspiegeln. Auffällig ist, daß von diesem Haupttrend nur Calcite betroffen wurden, während die Dolomite möglicherweise kein „stretching“ bei konstanter Salinität erfahren haben könnten. So beschreiben GOLDSTEIN & REYNOLDS (1994), daß zum künstlichen „stretching“ von FI für Dolomit um bis zu 50 °C höhere Temperaturen benötigt werden als für Calcit.

Haupttrend B

Es handelt sich bei diesem Haupttrend um große Schwankungen in Tm, im Gegensatz zu den geringen Veränderungen bei Th. Dieser Haupttrend kann am Dolomit a von Ponga-Meré (siehe Abb. 80 a) und Dolomit d der Picos-Einheit (La Hermida, siehe Abb. 83 a).

Die Th der FI bleiben bei diesem Trend nahezu unbeeinflusst, während es zu starken Schwankungen bei der Zusammensetzung der FI kommt. Als Ursache könnte ein heterogen zusammengesetztes Fluid oder die Mischung von mindestens zwei Fluiden bei nahezu gleicher Temperatur in Frage kommen. Nur Dolomite zeigen diesen ausgeprägten Trend, was auf die Materialeigenschaften des Dolomits zurückzuführen ist (vgl. GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994). Dieser Haupttrend ist nicht durch Reäquilibration erzeugt worden und spiegelt die ursprünglichen Bedingungen wider.

Haupttrend C

Bei diesem Haupttrend stehen die abnehmenden Tm der FI in Verbindung mit zunehmenden Th. Exemplarisch dafür ist der Dolomit b von Ponga-Meré (siehe Abb. 80 a) und Calcit 2+3 von der Picos-Einheit (La Hermida, siehe Abb. 83 b).

Mit zunehmender Temperatur kommt es zu höherer Salinität der FI, d.h. die ursprünglich gering saline Lösungszusammensetzung der FI wird zunehmend von höher salinen Lösungen ersetzt („refilling“).

Es würde auch genügen, daß die Lösung eingekocht wird („leakage“). Die Dampfphase ver-

schwindet und es erhöht sich die Konzentration an gelösten Salzionen. Diese Prozesse sind typisch für eine Überprägung während der Diagenese (GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994, ZWART 1995).

Die Ursache der Veränderung der Th deutet auf eine Volumenänderung der FI („stretching“) und Reäquilibration der Th hin.

Die Kombination der unterschiedlichen Mechanismen von „stretching“ und „leakage“ oder „refilling“ können an der Bildung dieses Haupttrendes beteiligt gewesen sein.

Aber es besteht auch die Möglichkeit, daß keine Reäquilibration ablief und es zu einer Vermischung („mixing“) zweier unterschiedlich zusammengesetzter und temperierter Lösungen kam. In diesem Falle vermischte sich kühleres und gering salines Wasser mit heißeren und an Salzionen-reichen Lösungen (vgl. SHEPHERD et al. 1985).

Haupttrend D

Diesen Haupttrend kennzeichnen niedrige Tm, die bei zunehmender Th positiver werden.

Als Beispiel für diesen Haupttrend gilt Dolomit a bei Ponga-Meré (siehe Abb. 80 a) und Dolomit a und b bei Esla (siehe Abb. 82 a).

Eine ursprünglich saline Lösung „süßt“ bei zunehmender Bildungstemperatur aus und wird im Gegensatz zum vorherigen Trend reicher an gering salinen Restlösungen. Dieser Trend ist ebenfalls das Ergebnis von einem Verlust, gefolgt vom Austausch und Wiederauffüllung des FI („leakage and refilling“). Dieser zu Trend C umgekehrte Effekt deutet auf eine konstante Beteiligung einer schwach salinen Lösung während zunehmender Umfeldtemperaturen.

Die Ursache der Änderung der Th ist wie beim Haupttrend C auf eine Volumenänderung des FI zurückzuführen („stretching“).

Das gepaarte Auftreten von „stretching“ zusammen mit „refilling“ oder „leakage“ kann zu diesem Trend führen.

Es ist auch zu berücksichtigen, daß es auch ohne Reäquilibration zu diesem Trend kommen kann. In diesem Falle hat sich eine kühlerer und stark saline Lösung mit heißerem und salzarmem Wasser vermischt.

Haupttrend E

Für diesen Haupttrend ist eine große Schwankung von Tm und Th charakteristisch, die bei Dolomit b von Ponga-Priesca (siehe Abb. 81 a) und Calcit 2+3 (siehe Abb. 80 b) von Ponga-Meré zu erkennen ist.

Im äußersten Falle kann es schließlich durch die Kombination aller Trends, aber durch mindestens von zwei Prozessen zu Trend E kommen. Ein heterogenes Fluid (oder mehrere vermischte Fluide) wird bei der niedrigsten Th eingefangen und später kommt es durch anhaltende Beeinflussung zur nahezu vollständigen Veränderung. Ebenso würde mehrfaches „leakage and refilling“ der FI mit einer ursprünglich homogenen Fluidzusammensetzung zu entsprechenden Ergebnissen führen.

5.2.2 Fluidgeschichte der Lokalitäten

In den vier Lokalitäten konnte an den verschiedenen Kristallisationsprodukten generell die fünf Haupttrends erkannt werden. Mindestens ein lokalitätsspezifischer Haupttrend konnte für jede Lokalität erkannt werden.

5.2.2.1 Ponga-Meré

Dolomit a ist mit unterschiedlichen Salinitäten bei Temperaturen von mindestens 100°C gebildet worden. Dieses erste Kristallisationsprodukt und die damit verbundene Bildung von FI, vergleichbar mit Haupttrend B, könnte von späte-

ren Einflüssen nahezu unbeeinträchtigt sein. Die Veränderung der Lösungszusammensetzung der FI würde sich mit ansteigenden Temperaturen andeuten. Die Salinität der FI nimmt ab und ähnelt damit Haupttrend D. Die Entwicklung von Dolomit a könnte somit durch eine Kombination der Haupttrends B und D gekennzeichnet werden.

Dolomit b (siehe Abb. 80 a) weist bei allmählich steigenden Temperaturen zunehmende Salinitäten auf („leakage and refilling“). Beim „stretching“ hätten die FI des Dolomit b, wegen unterschiedlicher Größe und strukturellen Formen, unterschiedlich reagiert und es besteht die Möglichkeit, daß Haupttrend C mit verschiedenen Gefällen entsteht. Diese unterschiedliche Ausbildung des Haupttrends C wäre auf metastabile Phasenübergänge bei den FI zurückzuführen.

Dolomit a und b haben, trotz unterschiedlicher Haupttrends, ähnliche Minimum-Th. Die Differenz von 7 °C zwischen beiden könnte auf leichte Temperaturfluktuationen während der Bildung hinweisen und wäre somit vernachlässigbar.

Bei Calcit 2+3 (siehe Abb. 80 b) liegt die Minimum-Th bei 126,2 °C. Die Tm erstrecken sich über einen vergleichbaren Bereich mit den Tm

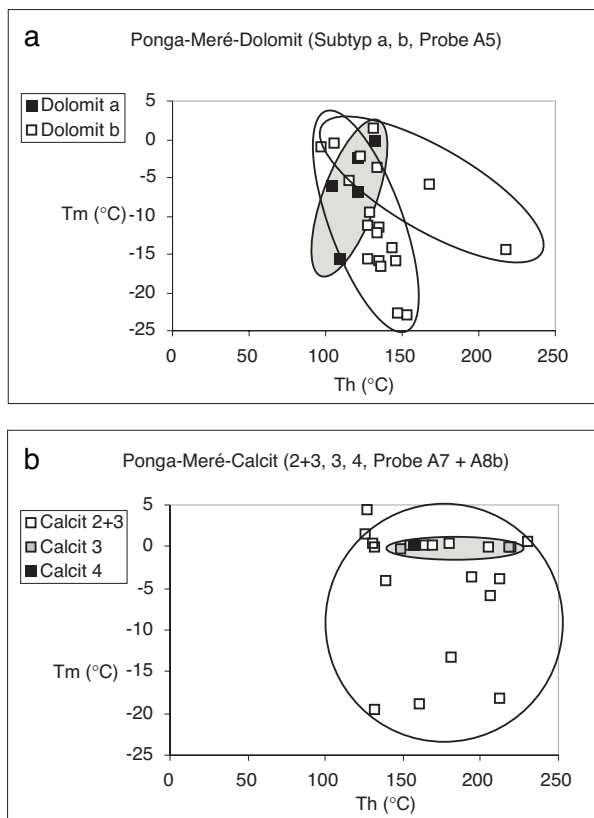


Abb. 80 a+b: Fluidentwicklung der Lokation Ponga-Meré

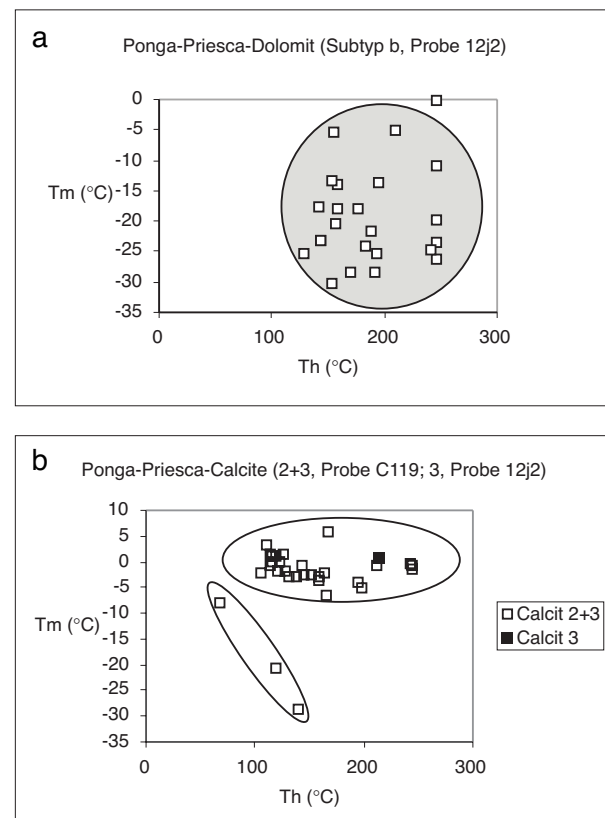


Abb. 81 a+b: Fluidentwicklung der Lokation Ponga-Priesca

von Dolomit a und b. Haupttrend E kann bei Calcit 2+3 erkannt werden. Die FI von Calcit 3 mit Haupttrend A zeigen höhere Minimum-Th (ab 149,2 °C) und könnten einem „stretching“ mit meteorischer Wasserzusammensetzung unterlegen haben. Dabei liegt die letzte Zementation von Calcit 4 bei einer etwas höheren Minimum-Th von 157,9 °C.

Bei Ponga-Meré kann sowohl für die Dolomit-subtypen wie auch für die Calcite ein ähnlicher Temperaturbereich, ca. 100°C mit steigender Tendenz postuliert werden. Die bei der Bildung von Dolomit a und b beobachteten drei Haupttrends B/D und C deuten auf ein Mischen unterschiedlich zusammengesetzter Fluide mit unterschiedlichen Temperaturen hin. Der Haupttrend E bei Calcit 2+3 könnte das Resultat der Vermischung unterschiedlicher Fluide bei verschiedenen Temperaturen sein. Die nachfolgenden Calcitgenerationen könnten aus einem salzärmeren Fluid, z.B. meteorischem Wasser, als die älteren Dolomitgenerationen ausgefällt worden sein. Damit hätte sich die Lösungszusammensetzung hinsichtlich ihres Salzgehaltes vollkommen von heterogenen zu homogenen Bestandteilen geändert und die höheren Minimum-Th von Calcit 3 und Calcit 4 könnten eine fortschreitende Versenkungstemperatur belegen.

5.2.2.2 Ponga-Priesca

Haupttrend E ist gekennzeichnet durch große Variabilität in Th und Tm und zeigt sich bei dieser Lokalität in den FI von Dolomit b (siehe Abb. 81 a). Dies erschwert es, eine Aussage zu treffen, ob es sich ursprünglich um ein heterogenes Fluid oder eine Mischung mehrerer verschiedener Lösungen handelt. Die geringste Th von Dolomit b liegt in diesem Fall bei 129,6 °C und ist mit der Th der zuvor genannten Lokalität vergleichbar.

Bei den FI der Calcite (siehe Abb. 81 b) könnte ein „stretching“ mit den Haupttrends B und C erkannt werden. Die FI von Calcit 2+3 haben dabei eine deutlich geringere Minimum-Th von 106,1 °C als die FI des Dolomits b. Da die Tm der Mehrzahl der FI ausschließlich im Bereich von 0 °C liegen, könnte dies als zunehmender Einfluß von meteorischem Wasser interpretiert werden. Somit wäre der Haupttrend C beim Calcit 2+3 durch ein Vermischen von salzreichen und heißen Lösungen mit den meteorischen und kühleren Fluiden entstanden.

An der Lokalität von Ponga-Priesca könnte sich die Lösungszusammensetzung und das Tem-

peraturmilieu der FI von Dolomit zu Calcit umgestellt haben. Ursprünglich geringere temperierte und nahezu salzfreie Fluide wären damit an der Kristallisation der Calcite beteiligt gewesen. Die Temperaturbedingungen hätten sich von den älteren zu den jüngeren Zementen nicht konstant prograd entwickelt. Aber auch die FI der Calcite deuten heiße Temperaturen an. Die verschiedenen Th könnten mit einem Mischen von Formationswässern zu meteorischem und kühlerem Wasser erklärt werden. Reäquilibrationsprozesse könnten ebenso für die hohen Th in Betracht gezogen werden.

5.2.2.3 Esla (Pico Jano)

Bei Ausgangstemperaturen von ca. 75 °C für Dolomit a und b und Tm von ca. -30 °C kommt es (siehe Abb. 82 a) bei ansteigenden Th zu zunehmenden Tm, d.h. Haupttrend D. Dieser Haupttrend könnte durch den Prozeß von „leakage und refilling“ erzeugt worden sein. Die salinen Lösungen der Dolomite werden mit zunehmenden Temperaturen von salzärmeren Lösungen ersetzt. Es könnte auch eine Mischung von kühlem salzreichem mit heißem, hydrothermalen Wasser mit meteorischer Signatur erfolgt sein.

Bei den FI von Calcit 2+3 (siehe Abb. 82 b) setzt die Kristallisation ab 126,5 °C mit nahezu salzfreier Lösungszusammensetzung ein. Wie in den vorherigen Beispielen, könnten die FI ohne starke Veränderung der Lösung ein „stretching“ erfahren haben und bilden Haupttrend A.

Die FI der Dolomit-subtypen werden im Verlauf der progressiven Temperaturentwicklung, die sowohl die FI der Dolomite wie auch der Calcite betroffen haben könnte, von fast salzfreien Lösungen „ausgewaschen“ - sie wären in diesem Fall das Resultat einer Reäquilibration. Es muß aber nicht unbedingt zu einer Reäquilibration gekommen sein, denn es ist auch möglich, daß die späteren Fluide mit meteorischer Signatur bereits heiß waren, weiter aufgeheizt wurden und somit die ursprünglichen Bedingungen konserviert haben. In diesem Fall hätte kein Reäquilibrationsprozeß stattgefunden.

5.2.2.4 Picos (La Hermida)

Bei den FI des Dolomits d sind hohe, aber konstante Th (siehe Abb. 83 a) zu beobachten. Die Varianz der Tm könnte auf ein heterogenes Fluid oder die Mischung mehrerer Lösungen (siehe Haupttrend B) hindeuten unter der Annahme,

daß keine Reäquilibration stattfand.

Das gesamte Temperaturregime könnte als kurzzeitig retrograd beschrieben werden, da die Minimum-Th der FI vom Dolomit d zum Calcit 3 von 174,4 °C auf mindestens 122,2 °C zurückgehen.

Für den bei den FI von Calcit 3 beobachteten Haupttrend C gibt es zwei mögliche Entstehungsgeschichten. Entweder nimmt mit zunehmenden Th die Tm ab oder bei abnehmenden Th nimmt Tm zu (siehe Abb. 83 a). Ehemals salzarme Lösungen wären bei der ersten Möglichkeit durch zunehmende Salinität bei zunehmenden Temperaturen („leakage and refilling“) charakterisiert. Bei der zweiten Möglichkeit spiegeln die Daten der FI die ursprünglichen Bildungsbedingungen wider. Es könnte zu einer Vermischung von heißen Lösungen mit niedriger temperierten Wässern bei unterschiedlichen Salinitäten gekommen sein und so den beobachteten Trend erzeugt haben.

5.2.2.5 Überblick

Zusammenfassend zeigt sich bei den FI der Dolomitsubtypen eine andere Lösungszusammensetzung als bei den Calciten. Diese Zusammen-

setzung ist hinsichtlich der Tm variabler als bei den FI der Calcite, die aus meteorischen Lösungen ausgefallen sein könnte. Ausnahmen wären einige FI in den Zementen von Calcit 2+3, die sehr hohe Salinitäten aufweisen. Wie im Kapitel Salinitäten gezeigt, ist aber ein Wechsel von Lösungen mit CaCl_2 -Salzen bei den Dolomiten zu NaCl-haltigen und fast salzfreien Wässern bei den Calciten vorhanden. Es fällt auf, daß in den Lokationen Ponga-Meré und La Hermida (Picos) die Calcite eine größere Anzahl an höher salinen FI besitzen als die Calcite von Ponga-Priesca und Esla. Schließlich ist bei La Hermida in der Picos-Einheit die Lösung der FI der Calcite sogar salinärer als die der Dolomite. Das könnte auf eine Versorgungsquelle hochsaliner Lösungen, z.B. Evaporithorizonte, hinweisen (Möglichkeit 1 - keine Reäquilibration) oder die Konzentrationen der FI-Lösungen hätten durch stetige Temperaturzunahme und Verschwinden der Dampfphase an Salinität zugenommen (Möglichkeit 2 - Reäquilibration). Ebenso könnte eine Umwandlung von meteorischem Wasser zu einer hochsalinen Lösung durch Hydratation erfolgt sein (siehe Kap. 6.1.2.1).

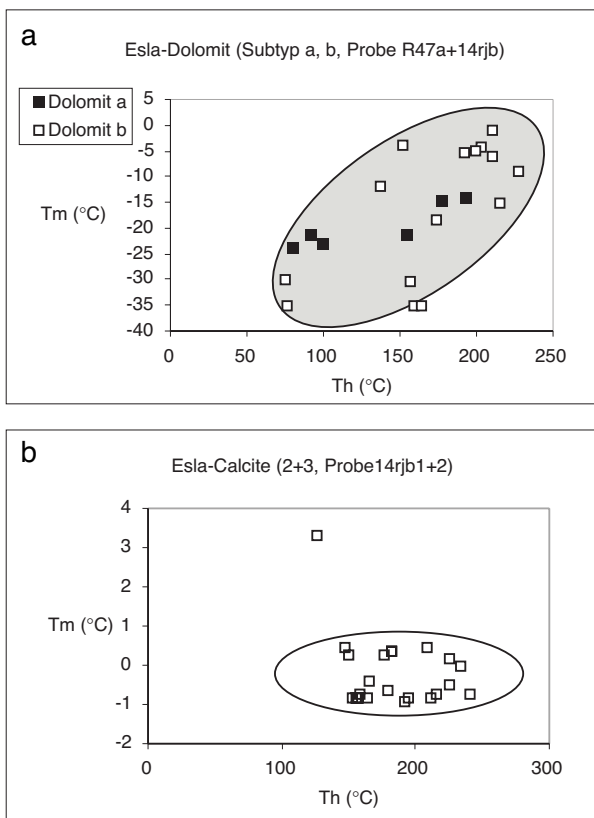


Abb. 82 a+b: Fluidentwicklung der Lokation Esla (Pico Jano)

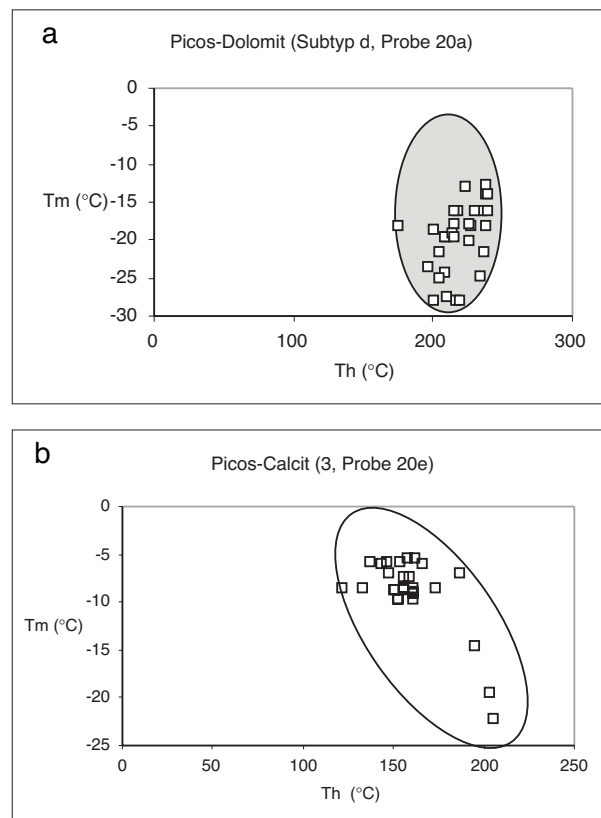


Abb. 83 a+b: Fluidentwicklung der Lokation Picos (La Hermida)

5.2.3 Druck- und Temperaturbedingung

Im folgenden Kapitel wird versucht, die bei der Bildung der FI herrschenden Druck- (P) und Temperaturbedingungen (T) darzustellen und abzuschätzen. Die den Bereich der Isochoren abgrenzenden Gradienten (siehe Tab. 10) sollen den Bildungsraum der Zemente grob eingrenzen. Sie wurden zur Simplifizierung und

mangels exakterer Daten als linear angenommen. Obwohl in diesem Kapitel die Berechnungen nicht mit Daten aus unterschiedlichen Teufen fundiert werden können, so sind die gemachten Berechnungen ein erster Versuch zur Annäherung an die wahren P- und T-Bedingungen im Arbeitsgebiet und können Hinweise auf das Bildungsmilieu der Zemente liefern.

Mit dem Programm ISOCHORE kann bei Kennt-

Tab. 9: Ergebnisse der Druckbedingungen nach Berechnungen mit dem Programm ISOCHORE

Ponga-Meré						
Dol.b (Th)	T (°C)	P (MPa)		Cal. 2+3 (Th)	T (°C)	P (MPa)
Probe A5				Probe A8		
FI 9b (105,5)	150	97,590601		FI 15a (132,4)	150	36,260195
FI 5c (135,4)	150	30,616046		FI 23a (212,4)	250	59,968707
FI 4d (147,4)	150	5,744598		FI 25 (213,2)	200	60,334021
Ponga-Priesca						
Dol.b (Th)	T (°C)	P (MPa)		Cal. 2+3 (Th)	T (°C)	P (MPa)
Probe 12j2				Probe C119		
FI 4 (154,3)	200	89,938757		FI 3 (106,1)	150	97,372469
FI 8 (170,1)	200	58,415233		FI 30 (166,2)	200	64,419464
FI 29 (210,7)	250	64,192497		FI 24 (243,2)	250	12,406988
Esla						
Dol.b (Th)	T (°C)	P (MPa)		Cal. 2+3 (Th)	T (°C)	P (MPa)
14rjb				14rjb		
FI 11 (157,3)	200	85,854026		FI 2 (153,3)	200	89,713213
FI 7b (192,6)	200	13,63776		FI 6 (194,7)	200	9,920769
FI 6 (210,5)	250	62,759916		FI 5 (234,4)	250	24,647956
Picos						
Dol.d (Th)	T (°C)	P (MPa)				
Probe 20a						
FI 20 (174,9)	200	48,908466				
FI 29 (219,8)	250	55,795523				
FI 37 (224,0)	250	44,887296				

Tab. 10: Postulierte hydrostatische und lithostatische Gradienten des Arbeitsgebietes (vergl. BRIME 1985)

Tiefe km	Temp °C	hydrostat. Druck bar	Druck MPa	lithostat. Druck kbar	Druck MPa
0	25		0		0.00
1	60	100	10	0.33	33.33
2	95	200	20	0.67	66.67
3	130	300	30	1.00	100.00
4	165	400	40	1.33	133.33
5	200	500	50	1.67	166.67
6	235	600	60	2.00	200.00
7	270	700	70	2.33	233.33
8	305	800	80	2.67	266.67
9	340	900	90	3.00	300.00
10	375	1000	100	3.33	333.33

nis des Gesamtmolarvolumens und der Salinität der FI (beide zuvor mit HOMOGEN kalkuliert) die Isochoren, d.h. die Linien gleichen Volumens, der FI berechnet werden (siehe Tab. 9). Für jede Lokalität wurde dazu der Dolomit zement b und Calcit zement 2+3 zum Vergleich herangezogen. Für diese Beispiele wurden nur von den FI, die im Kapitel Salinitäten dargestellt sind, die zugehörige Isochore berechnet. Da die FI von Calcit 3 der Picos-Einheit keine eindeutigen Salinitätswerte lieferten, konnten keine Isochoren für diese Calcitgeneration erstellt werden. Die Neigungen der Isochoren wurde für alle FI mit dem Hochsalinitäts-H₂O-System von ZHANG & FRANTZ (1987) abgeschätzt. Es wird angenommen (TOURET 1994), daß diese Isocho-

ren nur eine geringe Abweichung zu den Isochoren des NaCl-CaCl₂-H₂O-Systems besitzen. Zur Eingrenzung des Bereiches der FI-Bildung und zur Abschätzung der Verhältnisse sind die P-T-Linien der vermuteten hydrostatischen und lithostatischen Gradienten der Kantabrischen Zone eingetragen. BRIME (1985) und GARCIA-LOPEZ et al. (1997) postulieren einen normalen thermalen Gradienten von 35°C/km. So wird für den hydrostatischen Gradienten ein Wert von 35°C/10 MPa und für den lithostatischen Gradienten ein Wert von 35°C/33,3 MPa angenommen (siehe Tab. 10).

Die PT-Bereiche, die sich durch den Schnitt der FI-Isochore mit den postulierten lithostatischen und hydrostatischen Gradienten ergeben, stel-

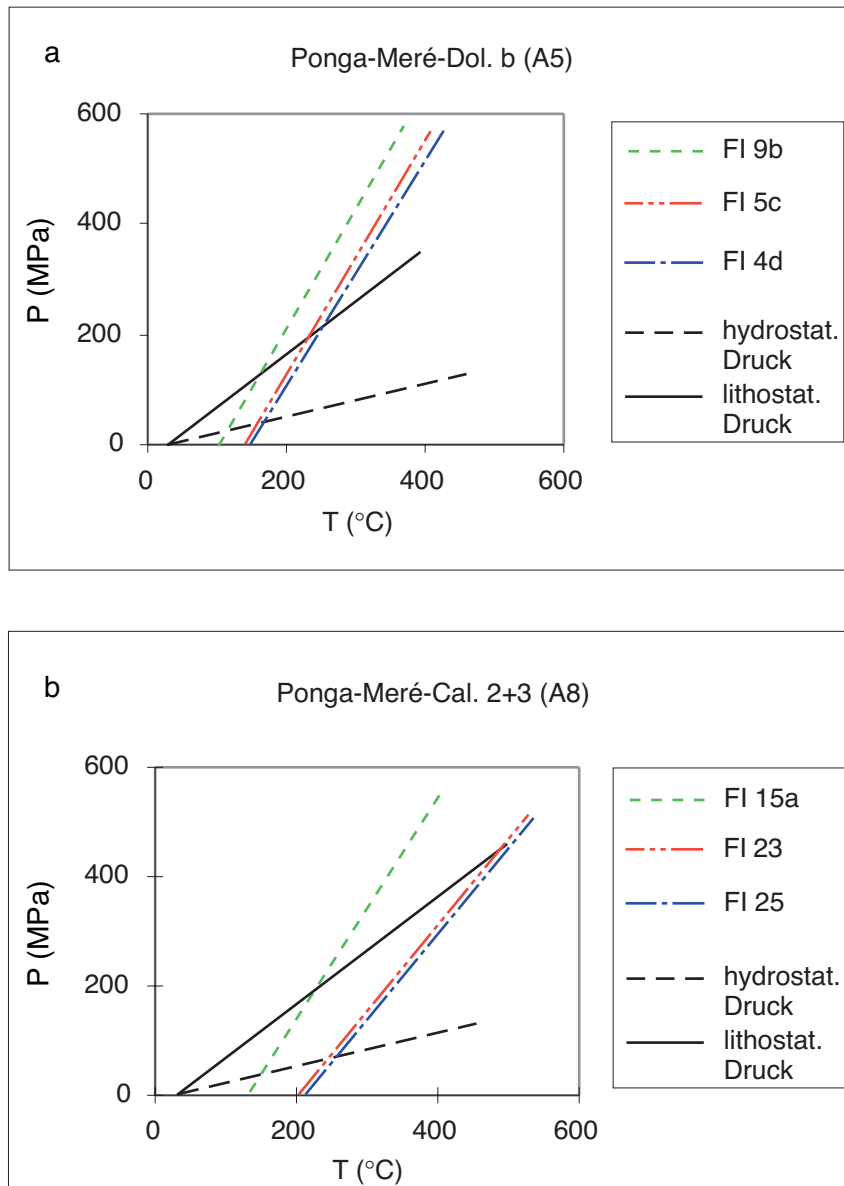


Abb. 84 a+b: PT-Diagramme mit den Isochoren der FI von Ponga-Meré

len die möglichen Bildungsbedingungen der FI dar.

5.2.3.1 Ponga-Meré

Die Isochore des FI 9b (siehe Abb. 86 a) im Dolomit b der Lokation Ponga-Meré schneidet die Linie des hydrostatischen Druckgradienten bei ca. 130 °C und ca. 30 MPa, bzw. 3 km Tiefe (siehe Tab. 10). Der Schnittpunkt mit dem lithostatischen Gradienten liegt bei ca. 165 °C und 133 MPa, bzw. 4 km Tiefe. Die Isochore des FI 4 schneidet (Abb. 85 a) die Linie des lithostatischen Gradienten noch höher bei ca. 235 °C und 200 MPa, bzw. 6 km Tiefe. Das Spektrum der Isochore des FI 15a der Cal-

cite 2+3 schneidet den hydrostatischen Gradienten bei ca. 165 °C, 40 MPa, bzw. 4 km Tiefe und den lithostatischen Gradienten bei 200 °C, 166 MPa und 5 km Tiefe. Die Isochore des FI 21 von Calcit 2+3 schneidet den lithostatischen Gradienten bei 270 °C und 233 MPa, bzw. 7 km Tiefe (siehe Abb. 84 b). Die Steigung der Isochore von FI 24 nimmt ab und schneidet die Linie des lithostatischen Gradienten erst über 375 °C und über 333 MPa, bzw. 10 km Tiefe. Dieser hohe Wert ist auf Reäquilibrationseffekte, wie die hohe Th von 212,4 °C andeutet und im Kapitel Salinität beschrieben, zurückzuführen. Nach WINKLER (1970) wird die Grenze zwischen Diagenese und Anchimetamorphose auf ca.

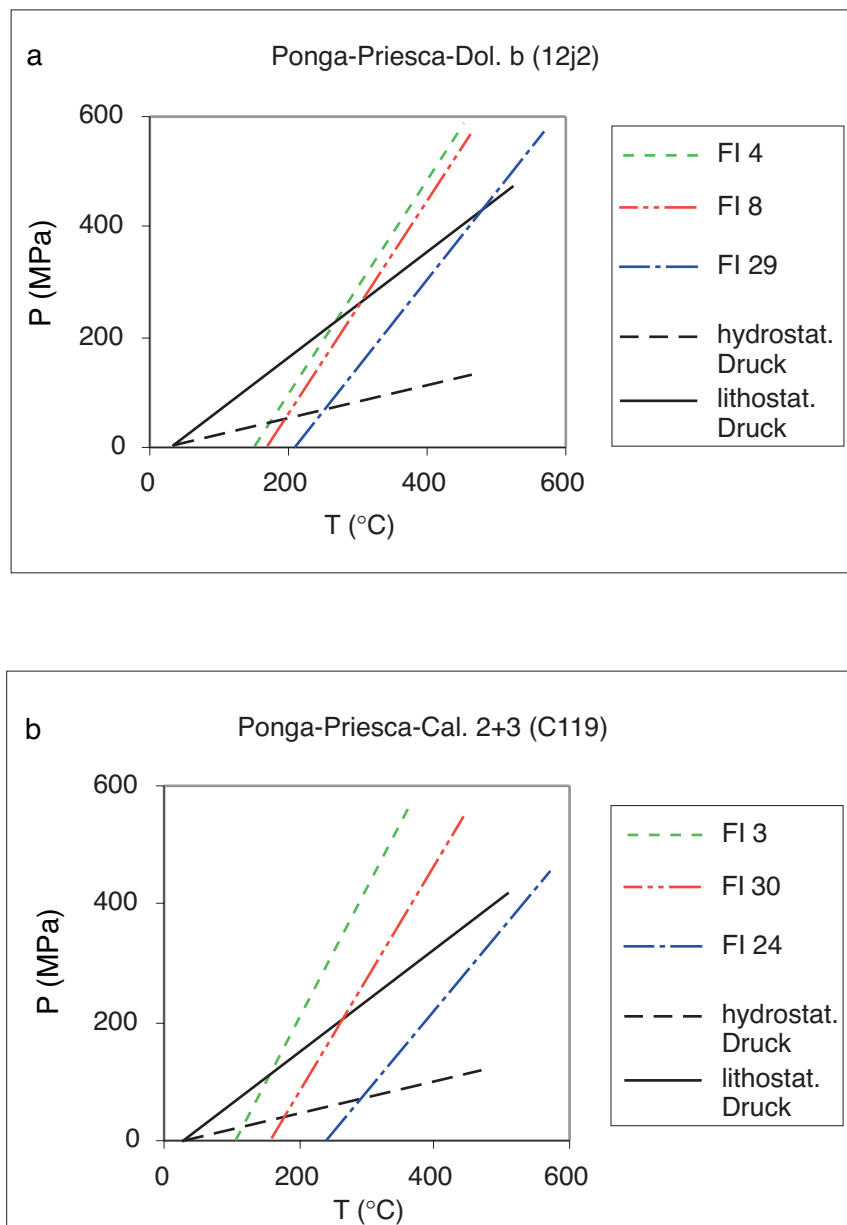


Abb. 85 a+b: PT-Diagramme mit den Isochoren der FI von Ponga-Priesca

200 °C, d.h. 6 km Tiefe (FÜCHTBAUER 1988) gelegt. Da die Mineralogie und Isotopenwerte der Zemente Hinweise für diagenetische Bedingungen lieferten, spiegeln die PT-Werte des FI 9b im Dolomit b die Bildungsbedingungen am ehesten wieder. Da die Differenz zwischen lithostatischem und hydrostatischem Gradienten nur 35 °C und 1 km ausmachen, kann angenommen werden, daß in 3,5 km Tiefe bei 35 bis 115 MPa und 145 °C die Bildung erfolgte. Die nachfolgende Zementation der Calcite 2+3 lief bei fortschreitender Versenkung mit 185 °C bei 4,5 km Tiefe und 45 bis 150 MPa ab. Diese Vorstellung spiegelt sich in den negativen Sauerstoffisotopenwerten wider (siehe Kap. Stabile Isotope).

Die Temperaturen und Drücke von über 270 °C

und 270 MPa in den FI der Dolomite und Calcite müssen nicht auf die Bildungsbedingungen zurückzuführen sein, sondern könnten Resultate von beschädigten FI darstellen (vgl. GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994).

5.2.3.2 Ponga-Priesca

Die Isochore des FI 4 von Dolomit b bei Ponga-Priesca schneidet die Linie des hydrostatischen Gradienten bei ca. 165 °C, 40 MPa, bzw. 4 km Tiefe und den lithostatischen Gradienten bei 200 °C, 166 MPa und 5 km Tiefe. Die Isochore des FI 24 schneidet die Linie des lithostratigraphischen Druckgradienten über 375 °C und mehr als 333 MPa, bzw. tiefer als 10 km (siehe Abb. 85 a).

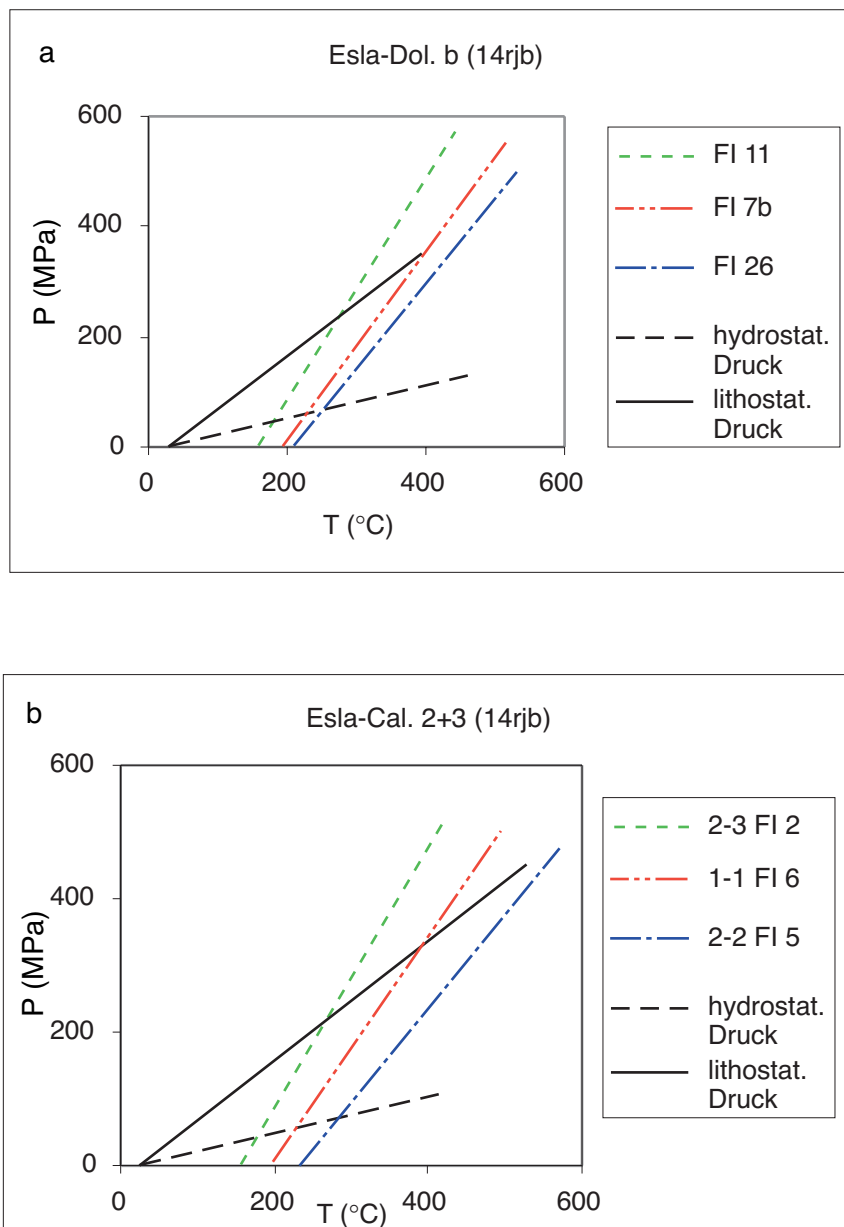


Abb. 86 a+b: PT-Diagramme mit den Isochoren der FI von Esla

Bei FI 3 des Calcit 2+3 schneidet die Isochore die Linie des hydrostatischen Druckgradienten bei ca. 130 °C und ca. 30 MPa, bzw. 3 km Tiefe und die des lithostatischen Gradienten bei ca. 165 °C und 133 MPa, bzw. 4 km Tiefe (siehe Abb. 87 b). Die Isochore des FI 23 von Calcit 2+3 schneidet den lithostatischen Gradienten bei über 375 °C und mehr als 333 MPa.

Bei dieser Lokation werden ähnliche P- und T-Werte erreicht wie bei Ponga-Meré. In diesem Fall liegen die PT-Bedingungen unter Annahme der Mittelwerte (bei FI 4 des Dolomits b mit 185 °C bei 4,5 km Tiefe und 45 MPa, bei FI 3 von Calcit 2+3 in 3,5 km Tiefe bei 35 MPa und 145 °C) in umgekehrter Form vor. Dies bedeutet eine Calcitbildung während geringeren Druckes und niedrigeren Temperaturen als beim Dolomit.

Da die Sauerstoffisotopenwerte konstant von den Dolomiten zu den Calciten abnehmen und die zuerst beschriebene Bildungsmöglichkeit (abnehmende PT-Bedingungen) nicht unterstützen, ist von einer fortschreitenden Versenkung auszugehen. Damit wäre ein entscheidender Wechsel des Druckregimes zwischen Dolomit und Calcit zu postulieren. FI 4 von Dolomit b wäre bei ca. 165 °C, 40 MPa, bzw. 4 km Tiefe unter hydrostatischen Druckverhältnissen gebildet worden. Hingegen wurde FI 3 von Calcit 2+3 unter lithostatischen Bedingungen bei ca. 165 °C und 133 MPa, bzw. 4 km Tiefe gebildet. So wären die Dolomite und Calcite bei ähnlichen Temperaturen und Tiefen entstanden, jedoch hat der Druck um fast 90 MPa zu genom-

men. BRANQUET et al. (1999) und WOOD & WALTHER (1986) beschreiben entsprechende Drucksprünge in Zusammenhang mit Brekzienbildungen in Sedimentbecken bei tektonischen Ereignissen unter 4 km Tiefe.

5.2.3.3 Esla (Pico Jano)

Die Situation ist bei der Esla-Einheit mit den zuvor gemachten Bemerkungen vergleichbar. Die Linie des hydrostatischen Druckgradienten wird von der Isochore des FI 11 von Dolomit b bei ca. 165 °C, 40 MPa, bzw. 4 km Tiefe geschnitten. Der Schnittpunkt dieser Isochore mit der Linie des lithostatischen Gradienten liegt bei ca. 235 °C mit 200 MPa in 6 km Tiefe. Die Isochore von FI 26 des Dolomits b schneidet die Linie des lithostatischen Druckgradienten über 375 °C und über 333 MPa, bzw. unter 10 km Tiefe (Abb. 86 a).

Diese Werte sind nahezu identisch mit den PT-Bedingungen der Calciten 2+3 der Esla-Einheit (Abb. 86 b).

Die Zementation der Dolomite der Esla-Einheit lief in einem ähnlichen Bereich von 165 bis 235 °C mit 40 bis 200 MPa in 4 bis 6 km Tiefe wie bei den nachfolgenden Calciten ab. Die Isotopenwerte und erhöhten Mindest-Th der FI beim Calcit deuten auf zunehmende P- und T-Bedingungen von den Dolomiten zu den Calciten im bereits erwähnten PT-Bereich hin. Dabei sind die Paläodrucke von 150 zu 250 MPa für die Esla-Einheit von ROWE & RUTTER (1990) zu berücksichtigen. Die Autoren ermittelten diese

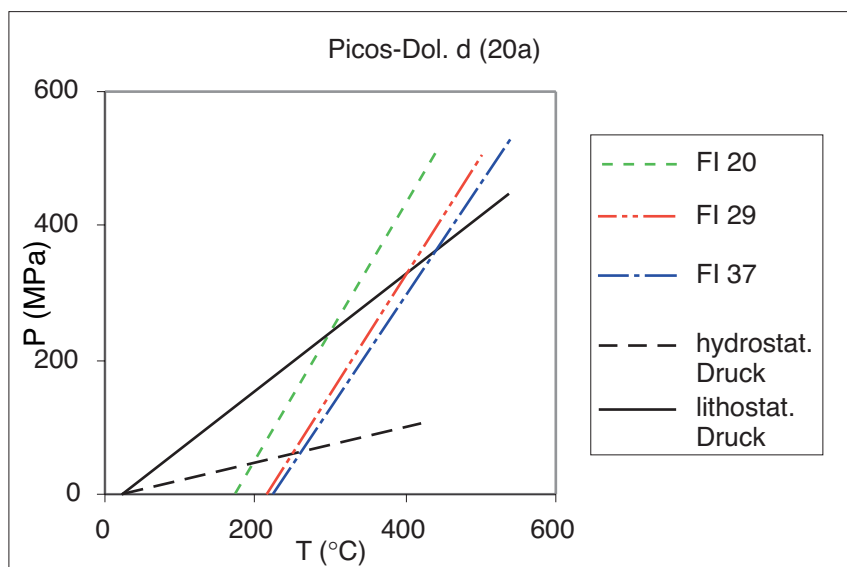


Abb. 87: PT-Diagramme mit den Isochoren der FI von La Hermida (Picos)

Werte anhand von Zwillingslamellen im Calcit durch die „Dynamische Analysemethode von Turner“.

5.2.3.4 Picos (La Hermida)

Bei der Picos-Einheit liegt der Bereich der Isochore von FI 20 des Dolomites d bei ca. 200 °C mit 50 MPa, bzw. 5 km Tiefe (hydrostatisch) bis 270 °C mit 233 MPa, bzw. 7 km Tiefe (Abb. 87 a). Der Schnittpunkt der Isochoren des FI 37 mit der Linie des lithostatischen Druckgradienten liegt, wie bei den Lokalitäten zuvor, weit außerhalb des diagenetischen Bereiches.

Auf eine Darstellung der Isochoren der FI von den Calciten 2+3 mußte verzichtet werden, da bei ISOCHORE nur eine Isochorenberechnung durchgeführt werden kann, wenn die letzte Phase, die schmilzt, Eis ist. Aber es kann auf das Beispiel der Ponga-Priesca-Lokalität hingewiesen werden, bei der eine Veränderung des Druckregimes von den Dolomiten zu den Calciten die Bildung der FI mit den geringeren Th der Calcite erklärte.

5.2.3.5 Fazit

Die potentiellen P-T-Bedingungen der Dolomite b der Ponga-Einheit mit der Lokalität Meré könnten bei 3 bis 4 km Versenkungstiefe mit einem Druckbereich von 30 bis 133 MPa und 130 bis 165°C gelegen haben. Bei fortschreitender Versenkung wären die Calcite 2+3 in 4 bis 5 km Tiefe mit 40 bis 166 MPa bei 165 bis 200 °C ausgefallen.

An der Lokalität Ponga-Priesca könnte ein entscheidender Wechsel des Druckregimes vom Dolomit b zum Calcit 2+3 stattgefunden haben. Sowohl Dolomit b wie auch Calcit 2+3 wären bei ca. 165 °C in 4 km Tiefe ausgefallen. Bei Dolomit b hätte dabei ein hydrostatisch betontes Druckregime mit ca. 40 MPa und beim Calcit 2+3 ein lithostatisches mit 133 MPa geherrscht.

Die Daten aus den südlichen Lokalitäten Esla (Pico Jano) und Picos (La Hermida) könnten auf höhere Temperaturen und damit größere Versenkungstiefen als die Ponga-Lokalitäten hinweisen.

Bei der Lokalität Esla (Pico Jano) lägen die Bildungsbereiche für Dolomit b und Calcit 2+3 bei 165 bis 235 °C mit 40 bis 200 MPa in 4 bis 6 km Tiefe. GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al. (2000) ermittelten bei Dolomiten aus der Picos-Einheit Temperaturen von 170 °C und 200 °C. Dabei würden die

erhöhten Th und sehr geringen Isotopenverhältnisse des Calcit 2+3 auf höhere T und P und somit tiefere Bildungstiefe als beim Dolomit b hindeuten.

Bei der Picos-Einheit (La Hermida) läge der Bildungsbereich des Dolomites d am höchsten mit 200 bis 270 °C und 50 bis 233 MPa bei 5 bis 7 km Tiefe. Für den Calcit 3 würden die gleichen Bedingungen angenommen werden. Die Bildungsbedingungen wären beim Dolomit d somit eher hydrostatisch geprägt (50 MPa), während der Calcit eher dem höheren lithostatischen Druckregime ausgesetzt gewesen wäre.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich bei den oben errechneten Ergebnissen um die Annahme eines konstanten litho- und hydrostatischen Gradienten, siehe Beginn dieses Kapitels, handeln würde. Ob dieser Gradient wirklich konstant blieb, ist rein hypothetisch. Die unterschiedlichen tektonischen Regimes (variszische Kompression, postvariszische Extension, siehe Kap. Geologie) können unterschiedliche Gradienten gehabt haben (vgl. Rheingrabengradient mit 80 °C/km). Trotz dieses Unsicherheitsfaktors zeigen die Berechnungen dennoch ein mögliches reales Bildungsmilieu, die mit der Zementationsgeschichte der Zemente und ihren mikrothermometrischen Daten übereinstimmt. Dies könnte auf konstante Gradienten in der Kantabrischen Zone, trotz der komplexen strukturellen und tektonischen Entwicklung, wie die Deckenstapelung beweist, hindeuten.

Als Bildungsbereich kommt für die Dolomite und darauffolgenden Calcite die Zone unter Druck- und Temperaturbedingungen der tiefen Versenkungsdiagenese nach CHOQUETTE & JAMES (1990) in Frage.

5.3 Stabile Isotope (Kohlenstoff und Sauerstoff)

Karbonate besitzen unterschiedliche Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse. Dabei wird beim Sauerstoff das schwere ^{18}O -Isotop im Verhältnis zum leichten ^{16}O -Isotop und beim Kohlenstoff das schwere ^{13}C -Isotop im Verhältnis zum leichteren ^{12}C -Isotop gemessen (MOORE 1989). Diese Verhältnisse werden von der Zusammensetzung der Lösung, aus der sie gebildet wurden, von Fraktionierungsvorgängen während der Abscheidung, von der Fazies, sowie von diagenetischen Veränderungen bestimmt (VEIZER & HOEFS 1976).

Bei beiden Elementen sind mehr schwere Isotope im Meerwasser als im Süßwasser, da die leichteren Isotope aufgrund des höheren Gasdrucks bevorzugt verdunsten (CARPENTER & LOHMANN 1989). Das Verhältnis der Kohlenstoffisotope von Karbonatzementen wird sehr häufig durch das umgebende Wirtsgestein gesteuert ("rockbuffered"), während das Sauerstoffisotopenverhältnis meist fluiddominiert ist.

Dies führt dazu, daß die Sauerstoffisotopenverhältnisse der einzelnen Zemente stärkeren Schwankungen und späteren Veränderungen unterworfen sind als bei den Kohlenstoffisotopen (TUCKER 1996).

a) Sauerstoff

Zwischen dem Verhältnis der Sauerstoffisotopen der Lösung und dem Isotopenverhältnis des daraus abgeschiedenen CaCO_3 besteht außer den oben genannten Veränderungen eine temperaturabhängige Fraktionierung. Mit steigender Temperatur wird das leichtere ^{16}O -Isotop im Calcit angereichert, d.h. daß bei höheren Temperaturen abgeschiedene Calcite zunehmend negativere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen (CRAIG 1965, MARSHALL 1992).

Von den Mikriten der Barcaliente Fm. über die Dolomitsubtypen (a bis e) bis zu den jüngeren Calcitzementgenerationen (1 bis 4) hin wurde ein deutlicher Trend zu negativeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ermittelt.

Eine vergleichbare Sauerstoffisotopenentwicklung wird an Karbonatzementen unterschiedlichen Alters und Bildungsmilieus aus zahlreichen Regionen der Erde beschrieben (z.B. DICKSON & COLEMAN 1980, DOROBK 1987, WALLACE et al. 1991, QING & MOUNTJOY 1994, LAVOIE & BOURQUE 1993, SPÖTL 1992). Dieser Trend könnte auf den Fraktionierungseffekt infolge zunehmender Bil-

dungstemperatur, während fortschreitender Versenkungsdiagenese zurückgeführt werden (COUNTER BENISON & LOWENSTEIN 1997, CONIGLIO et al. 1994, MONTAÑEZ 1994, BUDAI et al. 1984, HEYDARI 1997). Auch nach GÖKDAG (1974), MOORE (1989) und ZEEH (1998) sollten die bei zunehmender Versenkung und somit steigender Temperatur gebildeten Zemente immer niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen.

b) Kohlenstoff

Die Fraktionierungen bei den Kohlenstoff-Isotopen sind weniger temperaturabhängig. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden zum einen stark vom Anteil organischen Kohlenstoffs beeinflusst. Bei höheren Gehalten an organischem Kohlenstoff, durch z.B. Reifungsprozesse von Kohlenwasserstoffen, ergeben sich negative Kohlenstoffverhältniszahlen. Zum anderen beeinflussen schon geringe Veränderungen der Sauerstoff fugazität das Verhältnis der Kohlenstoffisotope (HOEFS 1987). Vereinfacht ausgedrückt, führen so Reaktionen mit z.B. Fe_2O_3 zu einer Erhöhung der Sauerstoff fugazität, die bei gleichbleibendem pH-Wert einen Anstieg des Kohlenstoffisotopenverhältnisses bewirkt oder Reduktion mit FeO zum umgekehrten Trend, d.h. zur Verringerung sowohl der $\delta^{13}\text{C}$ - als auch der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte führen kann (OHMOTO 1972).

PIRRIE et al. (1994) erklären die an Calcitzementen aus dem Mesozoikum der Antarktis ermittelten Schwankungen der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung mit der Lösung von Bioklasten, organischer Materie und Vorgängerzementen.

DICKSON & COLEMAN (1980) und SPÖTL et al. (1993) beschreiben auch für C-Isotopen einen Trend zu niedrigeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit abnehmendem Alter des Zements.

Nach JOACHIMSKI (1991) wird die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung bei Dolomiten nur durch die Vorläuferminerale bestimmt; es existiert keine Fraktionierung.

5.3.1 Die Barcaliente Formation und ihr Isotopengehalt

Da die unbekannteren und scheinbar unbeeinflussten Einheiten der Barcaliente Formation nicht einheitliche Isotopenwerte lieferten, wurden zum Vergleich Literaturdaten (siehe Tab. 11) von marinen Brachiopoden aus Spanien und Russland herangezogen. Der Einblick in die Isotopenzusammensetzung des mikritischen Ne-

Tab. 11: Literaturdaten von POPP et al. (1986) aus GROSSMAN (1994)

Epoche	Lokation	Formation	Probe	Typ/Genus	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
Kasimovian	Spanien		Brachiopode	Choristites	6,27	-3,06
	Spanien		Brachiopode	Martinia	5,89	-3,08
Frühes Kasimovian	Spanien	Barruelo Fm.	Brachiopode	Brachthyrina	5,88	-2,47
Spätes Moscovian	Spanien	Sierra Corsia Fm.	Brachiopode	Choristites	5,17	-1,56
Spätes Moscovian	Russland		Brachiopode	Choristites	5,57	-3,66
Moscovian	Spanien	Louis Ciruera + Elalada Fm.	Brachiopode	Choristites	5,6	-2,03
Frühes Moscovian	Spanien	Perapertu Fm.	Brachiopode	Choristites	5,78	-2,51
Frühes Moscovian	Spanien	Perapertu Fm.	Brachiopode	Brachthyrina	5,52	-1,96
Bashkirian	Spanien	Valdeteja u.a. Fm.	Brachiopode	Choristites	5,84	-2,38
Spätes Serpukhovian	Spanien	Resoba Kalkstein	Brachiopode	Choristites	6,13	-0,83

bengesteins der Barcaliente Fm. (siehe Tab. 12) ermöglicht Aussagen über Wasser-/Gesteinswechselwirkungen zu treffen, die während der Diagenese abliefen. Das mikritische Sediment wurde aus den verschiedenen tektonischen Einheiten auf seine Isotopenzusammensetzung hin untersucht. Um festzustellen, wie sehr diese Mikrite vom ursprünglich marinen Isotopensignal abweichen, werden sie zusammen mit den Literaturdaten aus Tab. 11 in einem Diagramm präsentiert (siehe Abb. 88). Die Daten hierfür stammen zum größten Teil aus der Kantabrischen Zone, wie die Formationsnamen zeigen. So zeigen die in Tab. 11 dargestellten Werte, daß es sich um Brachiopodenschalen handelt, die meist aus dem Oberkarbon Nordspaniens stammen. Diese sind jedoch etwas jünger als die Mikrite der Barcaliente Fm., die schon im frühen Serpukhovian (Namur A) abgelagert wurden.

Um die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des Paläo-Meerwassers zu rekonstruieren, werden meist nichtpunktate Bra-

chiopodenschalen verwendet, da diese aus Niedrig-Mg-Calcit aufgebaut sind und daher keinen größeren späteren diagenetischen Umwandlungen unterliegen (vgl. GROSSMAN 1994 nach POPP et al. 1986). Außerdem sind für Brachiopoden keine besonderen Vitaleffekte bekannt, die eine Isotopenfraktionierung hervorrufen (vgl. VEIZER et al. 1986). Leider konnten gut erhaltene Brachiopodenschalen in den untersuchten Lokalitäten nicht beprobt werden, daher wurde auf den Mikrit zurückgegriffen.

Da die Empfindlichkeit des Mikrites auf diagenetische Ereignisse zu reagieren, häufig eine Kornvergrößerung hervorruft, kann das ursprüngliche Isotopensignal relativ leicht zerstört werden, wie die große Bandbreite der Isotopenwerte der Barcaliente Fm. vermuten läßt.

Zusätzlich wird der feine Porenraum im Mikrit meist früh zementiert, so daß auch ein unbestimmter Anteil an frühdiagenetischem Zement mit gemessen wird. Frisch sedimentierte Mikrite besitzen 50-70 % primäre Porosität (BATHURST 1970), die ohne nennenswerte Mächtigsre-

Tab. 12: Vergleichsdaten der Mikrite aus der Barcaliente Fm.

Lokation	Probe	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
Ponga-Meré	A6a	2,56	-3,45
	A19	5,09	1,51
	A24	5,43	-3,85
Ponga-Priesca	C1a	4,15	-4,88
	6i	3,86	-2,27
	12j	3,84	-12,73
Esla (Pico Jano)	R 69	4,61	-0,65
	R59a	3,26	-8,03
	R68	4,37	-1,39
	RC302	3,29	-3,63
Picos (La Hermida)	A72	4,46	-5,78
	A76	2,64	-8,23
	P72	4,54	-2,99

duktion zementiert wird. Es bestehen keine Kenntnisse über die mineralogische Ausgangszusammensetzung der beprobten Mikrite, so daß der Mikrit aus Aragonit oder Hoch-Mg-Calcit bestanden haben könnte und Umwandlungen unbekanntem Ausmaßes die Zusammensetzung zusätzlich verändert haben können.

Die gewonnenen Isotopendaten der Barcaliente Fm. dienen nicht der Rekonstruktion der Isotopenzusammensetzung des Meerwassers, sondern stellen einen wichtigen Hinweis auf Diageneseabläufe dar. Vermutlich ist die Abweichung der Isotopenzusammensetzung der Mikrite von der der Brachiopoden bei nicht zu stark verändertem Material relativ gering (bis 0,7 ‰, vgl. GAO 1993), so daß durchaus die marine Zusammensetzung im günstigen Falle angezeigt werden sollte.

a) Sauerstoffisotopenverhältnisse

Die Literaturdaten erstrecken sich über einen Bereich von -3,66 bis -0,83‰ (PDB) $\delta^{18}\text{O}$, wie in Abb. 88 zu sehen. Im Gegensatz dazu liegen die Mikrite der Barcaliente Fm. in einem Bereich von -12,73 bis 1,51‰ (PDB) $\delta^{18}\text{O}$. Somit ist nur die Hauptmenge der Proben im Bereich von -3,85 bis -0,65‰ (PDB) $\delta^{18}\text{O}$ als nahezu diage-

netisch unverändert anzusehen. Trotz sorgfältiger Auswahl und unbekanntem oder klufflosen Erscheinen, sind manche Proben diagenetisch so umgewandelt, daß der ursprüngliche Gehalt an Sauerstoffisotopen stark verändert wurde, wie die Probe von Ponga-Priesca mit -12,73‰ zeigt.

Zwei Proben von Ponga-Meré, trotz größerer räumlicher Distanz bei der Entnahme, liefern fast gleiche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Diese Werte sind charakteristisch für die nahezu unveränderte Barcaliente Fm. Eine Probe aus Ponga-Meré zeigt einen positiven $\delta^{18}\text{O}$ -Wert. Dieser positive Wert kann ebenfalls auf spätdiagenetische Prozesse, wie z.B. thermische Fraktionierung, zurückgeführt werden (ARENAS et al. 1999, MATTES & MOUNTJOY 1980). Ähnlich sind auch die Verhältnisse bei den anderen Lokationen, dabei fällt noch eine Probe bei Ponga-Priesca auf. Diese Probe wurde allerdings aus den Komponenten der Brekzie entnommen und zeigt deutlich die diagenetische Überprägung, die auch mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Calcizemente aus diesem Bereich vergleichbar sind.

b) Kohlenstoffisotopenverhältnisse

Bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zeigt sich im Vergleich zu

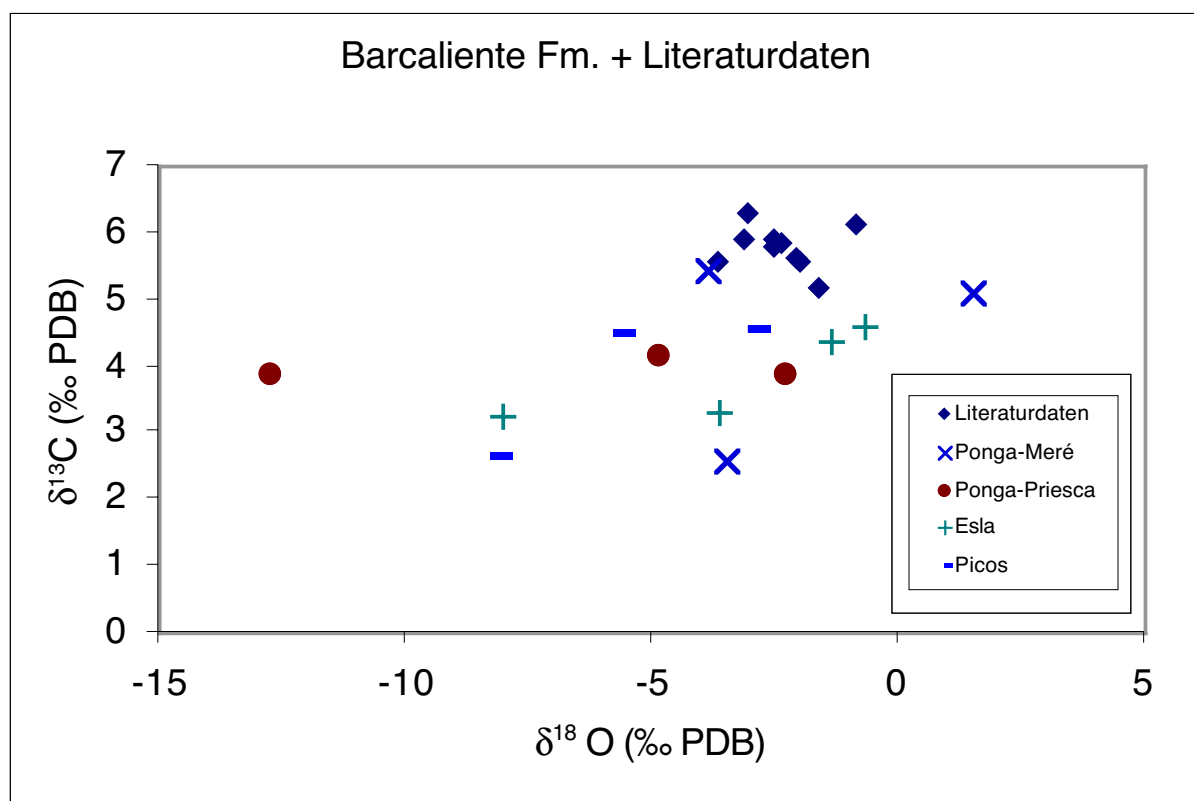


Abb. 88: Werte der Sauerstoff- und Kohlenstoffverhältnisse aus der Barcaliente Fm. des Arbeitsgebietes im Vergleich zu Literaturdaten (aus Tab. 11)

den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten deutlich, daß die Verhältniswerte der Barcaliente Mikrite um bis zu 3‰ geringer sind als die Werte der Brachiopodenschalen. Alle Proben der Barcaliente Fm. liegen in einem Bereich von 2,64 bis 5,43 $\delta^{13}\text{C}\%$ PDB und nur eine Probe hat einen ähnlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wie die Brachiopodenschalen. Diese Abweichung könnte auf einen größeren Gehalt an organischem Kohlenstoff der Mikrite zurückgeführt werden, da die Barcaliente Fm., wie in den Kapiteln Geologie und Das Wirtsgestein - die Barcaliente Fm. nachzulesen, bitumenreich ist.

Generell könnte angenommen werden, daß mit zunehmender Distanz der Probennahme von den brekzierten und fluidbeeinflussten Bereichen eine diagenetische Umwandlung der Barcaliente Fm. im geringeren Ausmaße stattgefunden hat als in direkter Nachbarschaft zu den Brekzien. Dies spiegelt sich sowohl bei der Lokalität II. Ponga-Priesca wie auch bei der Lokalität III. Esla (Pico Jano) wider. Es gibt auch den Effekt, daß es unabhängig von der Distanz zu den offensichtlich durch Fluide generierten und beeinflussten Brekzien nur geringe Veränderungen hinsichtlich des Isotopensignales gibt, wie z.B. bei der Lokalität I. Ponga-Meré. Bei Lokalität IV. Picos (La Hermida) ist bei den Proben, die trotz

großer Distanz zu den brekzierten Bereichen und optischer Unauffälligkeit der ungestörten Gesteinseinheiten der Barcaliente Fm. entnommen wurden, eine intensive postgenetische Umwandlung des Gesteines nicht auszuschließen (siehe Kap. Probe A76-C mit -8,23 $\delta^{18}\text{O}\%$ PDB und 2,64 $\delta^{13}\text{C}\%$ PDB).

Da es keine exakte Übereinstimmung der Werte gibt (Literaturdaten und eigene Proben der Barcaliente Fm.), ist anzunehmen, daß auch die Mikrite der Barcaliente Fm., die einer geringeren Überprägung ausgesetzt waren, beeinflusst und ihr Chemismus verändert wurde. Die Daten der Brachiopodenschalen von POPP et al. (1986) scheinen das ursprüngliche marine Isotopensignal bis heute konserviert zu haben, im Gegensatz zu den Mikriten der Barcaliente Fm., die ein weites Isotopenspektrum aufzeigen.

5.3.2 Die Isotopentrends der vier Lokalitäten

5.3.2.1 Ponga-Meré

a) Die hohen und positiven $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der unbrekzierten Barcaliente Fm. können als Ausgangszusammensetzung des diagenetisch

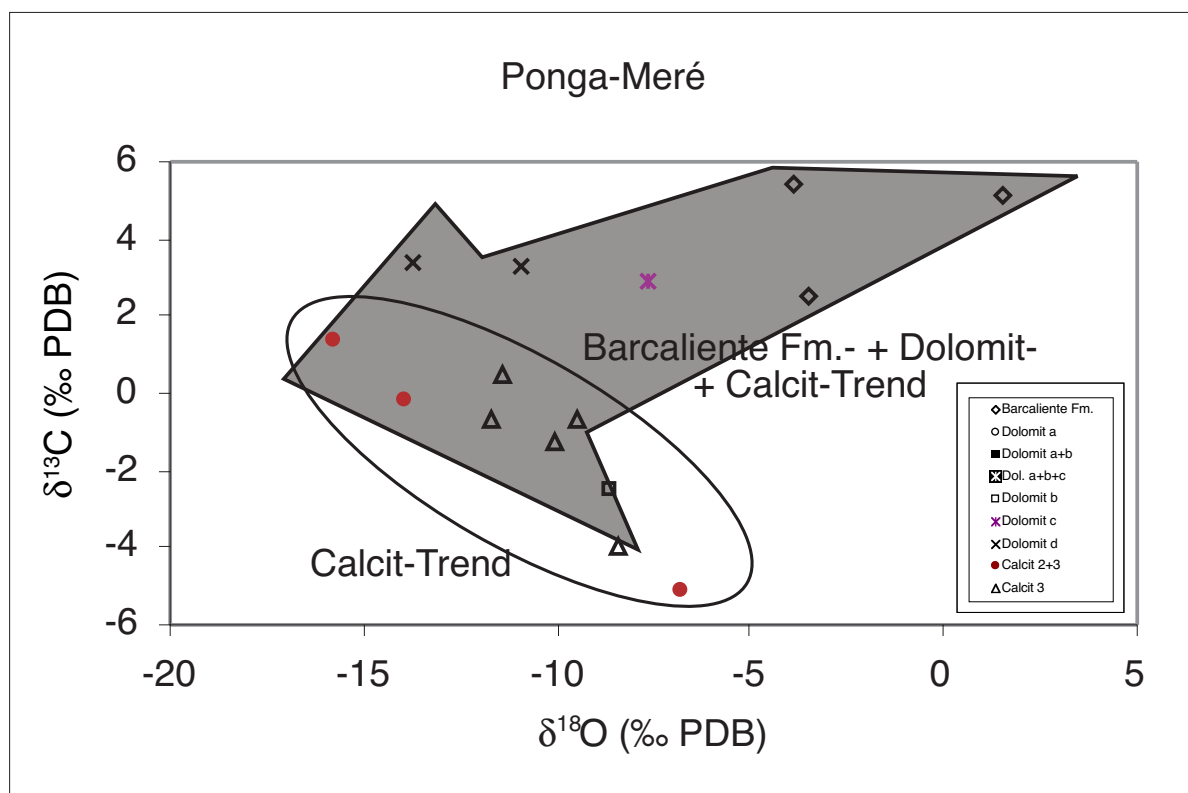


Abb. 89: Die zwei Trends der Isotopenverhältnisse bei der Lokation Ponga-Meré (große Legende siehe Abb. 70)

schwach beeinflussten Karbonates angesehen werden. Bereits in dieser Lokalität zeigen die Proben der unbrekzierten Barcaliente Fm. $\delta^{18}\text{O}$ -Werten mit einem Trend zur Abnahme der Isotopenverhältnisse (siehe Abb. 89). Die Probe mit dem geringsten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Barcaliente Fm. ist rekristallisiert und ihr Gehalt an O-Isotopen verändert.

Satteldolomit c hat höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als der nachfolgende Satteldolomit d. Eine ähnliche Abnahme des O-Isotopenverhältnisses von Dolomiten, die während fortschreitender Versenkung nacheinander ausgefällt wurden, beschreiben BUDAI et al. (1984) und ARENAS et al. (1999). Nach LAND (1980) und COUNTER BENISON & LOWENSTEIN (1997) haben Dolomite und Calcite, die aus einer Lösung ausfallen, unterschiedliche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, wobei der Dolomit ein bis zu 4‰ positiveres Isotopensignal haben kann. Somit könnte die Behauptung aufgestellt werden, daß die Dolomit- und Calcitezemente dieser Lokalität ähnliche Vorraussetzungen hatten, da sie um maximal 3‰ von einander abweichen. Allerdings ist es unwahrscheinlich, wie auch die mikrothermometrischen Untersuchungen bestätigen, daß die Ausfällung der Zemente dieser Lokalität aus einer Lösung stammt. Es handelt sich um eine totale Änderung des Lösungsschemismus vom Dolomit zum Calcit zusammen mit thermischen Fraktionierungsvorgängen.

Die Calcite 2+3 dieser Lokation besitzen eine Probe mit dem geringsten Sauerstoffisotopenwert (-15,75‰ PDB) und eine Probe mit einem höheren Isotopenwert (-6,74‰ PDB) als bei den Dolomiten. Die Calcite 2+3 besitzen die größte Spannbreite an Isotopenverhältnissen. Dies kann ein Hinweis auf eine hohe Schwankung dieser Lokalität hinsichtlich der Bildungstemperaturen und Lösungszusammensetzungen sein. Es ist auch zu berücksichtigen, daß sich in der Probe von Calcit 2+3 mit dem relativ hohen Isotopenverhältnis viele Dolomitrelikte befanden, so daß auch diese das Isotopensignal beeinflussen könnten (siehe Kapitel Zementstratigraphie).

Der Trend der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei den Calciten ist bei dieser Lokation nicht eindeutig (siehe Abb. 89). Die niedrigsten Isotopenwerte wurden im Calcit 2+3 gemessen.

b) Die höchsten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dieser Lokalität sind in der unbrekzierten Barcaliente Fm.

Fast alle $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Dolomitsubtypen sind positiv, es gibt nur eine Ausnahme (Dolomit b -2,53‰). Somit ist der Trend ähnlich wie bei den

Sauerstoffisotopenverhältnissen, nur schwächer abnehmend und fast als konstant zu bezeichnen (siehe Abb. 89).

Die Hauptmenge bei den Calciten liegt im negativen Bereich und das Isotopenverhältnis ist geringer als das der Dolomitsubtypen. Dabei ist kein Trend deutlich ausgeprägt.

Beim Calcit (Calcit 2+3 mit -5,14‰, Calcit 3 mit -4,01‰) und beim Dolomit (Dolomit b mit -2,53‰) könnten die sehr niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf einen hohen Anteil von organischer Materie zurückgeführt werden. Dies ist an der starken Fluoreszenz dieser Proben und an der Präsenz kohlenwasserstoffhaltiger FI zu erkennen. Zudem ist zu berücksichtigen, daß eine Änderung der Sauerstoffugazität diese Schwankungen verursacht haben kann. Die Vermutung liegt nahe, daß der Dolomit den Kohlenstoffgehalt aus der Barcaliente Fm. bezieht. Der Calcit könnte seinen Isotopengehalt aus einer Kohlenstoffquelle mit hohen organischen Anteilen und somit sehr geringen Isotopenverhältnissen bezogen haben. Die negativen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit einem Schwankungsbereich von fast 8‰ bei den Calciten könnten auf die Probenahme zurückgeführt werden. Bei dieser Lokalität wurde sowohl Calcit 2+3, wie auch Calcit 3 beprobt und könnten so die größere Varianz der Werte erklären.

Generell gilt ein allmählich abnehmender $\delta^{18}\text{O}$ -Trend. Hingegen bleibt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bei der Barcaliente Fm. und dem Dolomit nahezu konstant. Dieser Trend wird von HEYDARI (1997) als C-Trend bezeichnet. Die Versenkung der Einheiten läuft ohne die Zufuhr und Abfuhr von organischem CO_2 ab. Bei der Anwesenheit von organischem Kohlenstoff wandelt sich der C-Trend zu einem D-Trend um. So beschreiben HEYDARI (1997) und BUDAI et al. (1984) bei zunehmender Versenkung anfänglich abnehmende Isotopenverhältnisse, die dann aber durch die Destruktion von Kohlenwasserstoffen schließlich wieder zur Ausgangszusammensetzung der Isotopenverhältnisse hin tendieren. Dies kann als Hinweis auf verstärktes Auftreten von organischem CO_2 , z.B. bei der Reifung von Kohlenwasserstoffen (siehe Kap. 4.7), interpretiert werden und kann in Verbindung mit einer Varianz der Sauerstoffugazität (Schwankung um mindestens 4 oder bis zu 7‰) gebracht werden. Die Anwesenheit von Goethit (siehe Kap. 4.9), ein Fe-Oxid, belegt Oxidationsprozesse, deren zeitlicher Ablauf allerdings nicht eindeutig ist. Dies könnte ein Indikator für möglichen

che Veränderungen der Sauerstoffugazität zusätzlich zur thermischen Fraktionierung sein. Bei beiden Hauptzementationsphasen kann aber nicht, wie bei HEYDARI (1997), eine totale Rückkehr zur Ausgangszusammensetzung erkannt werden. Vielmehr ist sicher, daß bei einer zunehmenden Versenkungstemperatur die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte abnehmen. Es kommt zu einer temperaturabhängigen Fraktionierung. Hinweise liefern dafür die zunehmenden Th der FI von den Dolomiten zu den Calciten (siehe Kapitel Mikrothermometrie). Die Lösung der Calcite könnte reich an organischem Kohlenstoff (extrem negative $\delta^{13}\text{C}$ -Werte) sein und nimmt allmählich höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert an. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der besonders bitumenreichen Barcaliente Fm.

5.3.2.2 Ponga-Priesca

a) An dieser Lokalität zeigt sich ein deutlicher Wandel der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von der Barcaliente Fm. über die Dolomite zu den Calciten. So haben die Dolomite a+b (-10,14‰ PDB) mit der Barcaliente Fm. vergleichbare Isotopenwerte. Dabei weisen die Dolomite einen konstanten

$\delta^{18}\text{O}$ -Wert auf. Die Werte sind bei der Barcaliente Fm. von größeren Schwankungen betroffen. Deutlich geringere Werte hat Calcit 3 (-17,04‰ PDB). Damit ist der Trend zu geringeren Isotopenverhältnissen deutlich (siehe Abb. 90).

Die Lokalität ist exemplarisch für die unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung der Dolomite und Calcite. Die Differenzierung zwischen Barcaliente Fm., Dolomitzement und Calcit läßt sich auch bei der Lokalität Pico Jano der Esla-Einheit beobachten.

b) Die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der unbekzierten Barcaliente Fm. sind fast konstant. Bei Dolomit a+b kommt es zu Schwankungen der Isotopenverhältnisse von maximal 1‰, bei Calcit 3 zu Schwankungen um 3‰, die somit etwas stärker als beim Dolomit ausfallen, aber nicht vergleichbar mit anderen Isotopenwerten sind. Vermutlich hatte die Lösung, die an der Ausfällung der Calcitezemente beteiligt war, den geringsten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, im Vergleich zu der Lösung des älteren Dolomits, die wiederum geringere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufwies als die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung der Barcaliente Fm. Es kommt zu

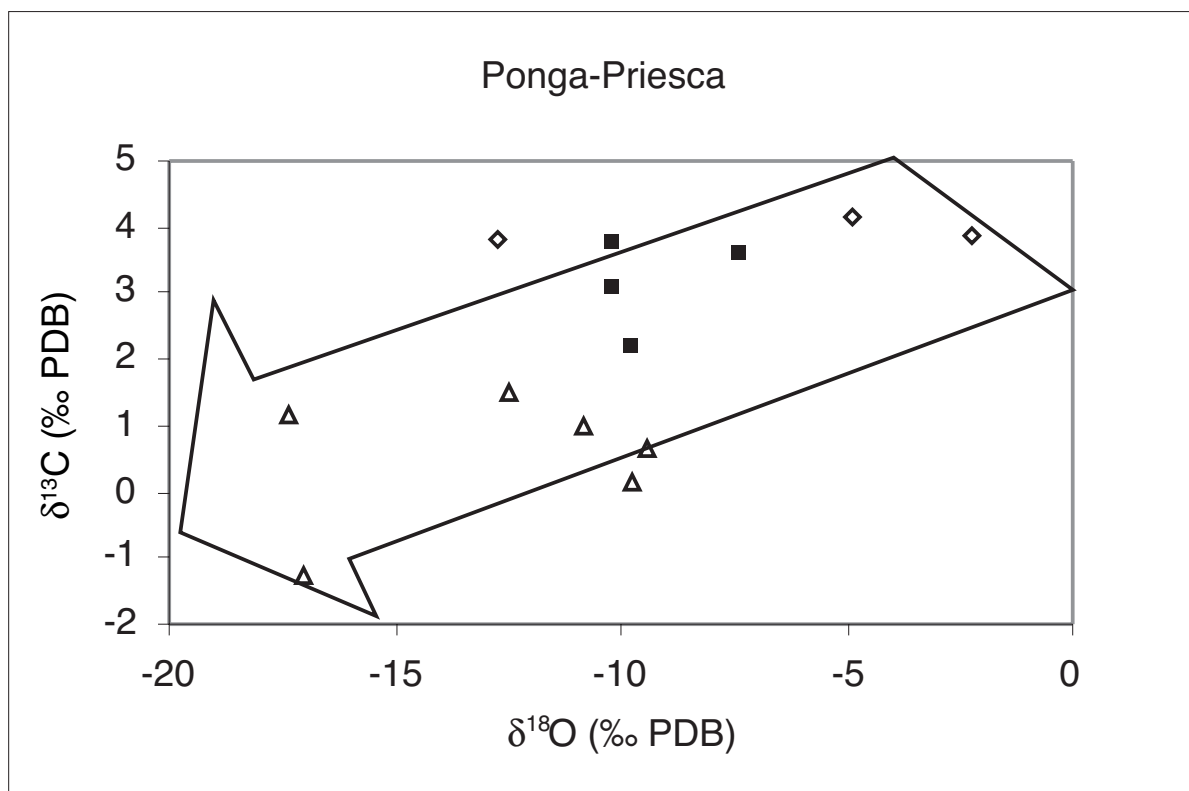


Abb. 90: Der Haupttrend der Isotopenverhältnisse bei der Lokation Ponga-Priesca (Legende siehe Abb. 89 und Abb. 70)

einem abnehmenden Trend, d.h. die Kohlenstoffisotopenverhältnisse sind vergleichbar mit den Sauerstoffisotopenverhältnissen. Die generell geringe Schwankung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte könnte auf die Lithologie der Lokalität Ponga-Priesca im Ventana de Rio Color zurückgeführt werden. Die Barcaliente Fm. stapelt sich mehrfach ineinander oder wird von den Kalken der Lánacara Fm., den Sandsteinen der Oville Fm. und den Quarziten der Barrios Fm. überschoben. So könnte es bei dieser Lokalität, die Schichten mit geringem organischen Gehalt aufweist, zu den geringen Schwankungen hinsichtlich der $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte gekommen sein. Das würde bedeuten, daß die Deckenstapelung zumindest bei der Ausfällung der Calcitzemente bereits abgeschlossen wäre (siehe folgendes Kapitel mit Fluidmodell).

Der Haupttrend (siehe Abb. 90) abnehmender Isotopenverhältnisse kann auf thermische Fraktionierungsvorgänge zurückgeführt werden. Die Differenzierung zwischen Barcaliente Fm. -> Dolomitzemente -> Calcitzemente deutet auf eine andere Lösungszusammensetzung für die Calcite bei höheren Temperaturen hin.

5.3.2.3 Esla (Pico Jano)

a) Die Barcaliente Fm. besitzt bei dieser Lokation die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Ebenfalls sind die extremsten Werte der Zemente vertreten. Der höchste $\delta^{18}\text{O}$ -Wert aller Dolomite ist bei Dolomit a (-4,06‰ PDB), der negativste Isotopenwert bei Calcit 2+3 (-17,68‰ PDB). Auffällig ist hierbei, daß die Isotopenverhältnisse der Calcite ähnlich zu der Lokation Ponga-Priesca sind und daß es ebenfalls zu einer deutlichen Differenzierung von Dolomit zu Calcit bezüglich des Sauerstoffisotopenverhältnisses kommt. Dabei ist der Trend zu abnehmenden Werten in der Barcaliente Fm. und in den Dolomiten besser zu sehen als in den fast konstanten Werten der Calcite (siehe Abb. 91).

b) Deutlich ist hier auch die Verringerung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Vergleich Barcaliente Fm. -> Dolomitzemente -> Calcitzemente. Wie zuvor bei den Sauerstoffisotopenverhältnissen plotten die Calcite in einem sehr engen Bereich. Bei dieser Lokalität liegen, wie bei Lokalität I. Ponga-Meré die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im negativen Bereich. Dieser Effekt könnte durch die Mischprobennahme

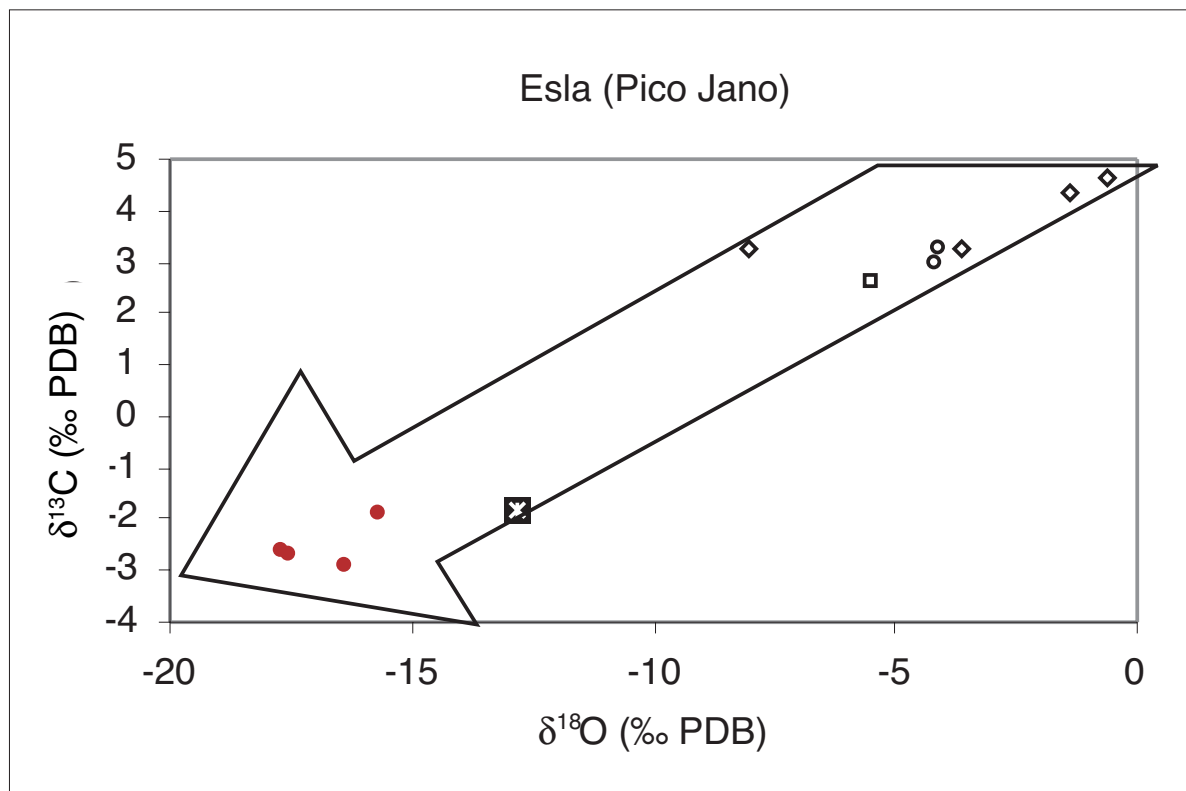


Abb. 91: Der Haupttrend der Isotopenverhältnisse bei der Lokation Esla (Pico Jano, Legende siehe Abb. 89 und Abb. 70)

(Calcit 2+3) oder die bitumenreiche Barcaliente Fm. hervorgerufen worden sein.

Der Haupttrend der bei der Lokalität Ponga-Priesca beobachtet werden konnte, setzt sich auch in der Esla-Einheit fort. Thermische Fraktionierung und schließlich die Änderung der Lösungszusammensetzung bei den Calciten sind auch bei dieser Lokalität Ursache für den vorhandenen Trend (siehe Abb. 91).

5.3.2.4 Picos (La Hermida)

a) Die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind in der Barcaliente Fm. Der Calcit 3 mit den geringsten Sauerstoffisotopenwerten läßt sich deutlich von der Barcaliente Fm. und dem Dolomit 3 differenzieren. Der Trend zu geringeren Werten hält bei der Picos-Einheit an.

b) Die Isotopenverhältnisse des Dolomits liegen im Bereich der Werte der Barcaliente Fm. Der Calcit 3 hat ein deutlich geringeres Kohlenstoffisotopenverhältnis.

Der Haupttrend der Abnahme beider Isotopen-

werte ist auch in der Picos-Einheit zu beobachten. Die Ursache könnte hier ebenfalls thermische Fraktionierung und schließlich die Änderung der Lösungszusammensetzung beim Calcit sein (siehe Abb. 92).

5.3.2.5 Zusammenfassung der Isotopenentwicklung

Innerhalb jeder Lokation läuft ein ähnlicher Prozeß ab, wie auch MONTAÑEZ (1994) am Beispiel des südlichen Appalachen-Beckens feststellte. Es gibt einen deutlichen Trend abnehmender Isotopenverhältnisse in der Reihenfolge Barcaliente Fm. -> Dolomitzemente -> Calcit 3.

Die innerhalb der stratigraphischen Abfolge ermittelte Sauerstoffisotopenentwicklung der Karbonatzemente muß nicht nur mit Temperaturänderungen begründet werden.

Da eine reine Temperaturzunahme der Lösungen nur eine Möglichkeit ist, kann dieses Phänomen ebenfalls mit einer Änderung des Lösungsschemismus zusammenhängen (TILLEY & LONGSTAFFE 1989).

In einem geschlossenen System wäre der Tem-

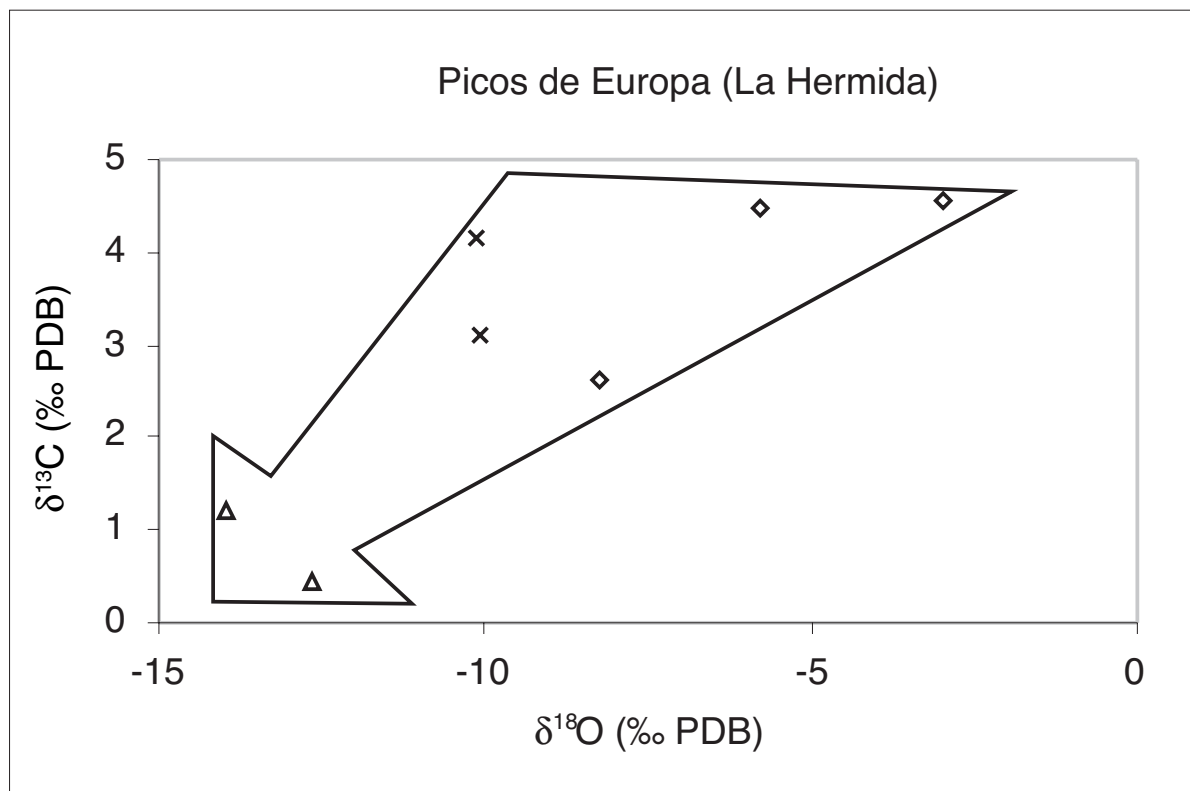


Abb. 92: Der Haupttrend der Isotopenverhältnisse bei der Lokation Picos (La Hermida, Legende siehe Abb. 89 und Abb. 70)

peratureffekt der Sauerstoffisotopenfraktionierung nicht nachzuweisen (HOEFS 1987 und TUKKER 1996). So stellten CZERNIAKOWSKI et al. (1984) an Bohrkernen auf einer Strecke von 3 km in die Tiefe keine wesentlichen Veränderungen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung fest und bestätigten, daß der Temperatureffekt in einem geschlossenen System nicht wirksam ist. Die Entwicklung der Isotopenverhältnisse deutet auf die Existenz eines offenen diagenetischen Systems im östlichen Bereich der Kantabrischen Zone hin.

5.3.3 Calcitadern der Konglomerate des Westfals

Bei den Calciten der Konglomerate des Westfals läßt sich ein regionaler Trend beider Isotopenverhältnisse, bezüglich der unterschiedlichen Lokalitäten, feststellen (siehe Abb. 94). Die Lokalität A Vega de Sebarga in der Ponga-Einheit hat Calcitadern in den Konglomeraten des Westfals mit den höchsten Isotopenverhältnissen. Die Calcitadern der Lokalität B Riaño in der Pisuerga-Carrion-Einheit (PC) haben Sauerstoff- und Kohlenstoffwerte, die deutlich negati-

ver als die Werte der Lokalität A liegen. Die niedrigsten Isotopenverhältnisse wurden an den Proben der Lokalität C Cosgava in der Pisuerga-Carrion-Einheit gemessen. Diese negativen Werte könnten durch Reifungsprozessen von Kohlenwasserstoffen oder erhöhten Gehalten an organischer Materie hervorgerufen sein. Die Isotopenverhältnisse der Calcitadern der Lokalitäten B Riaño und C Cosgava deuten an, daß die Pisuerga-Carrion-Einheit die stärkste Versenkung mit der höchsten thermalen Überprägung oder dem stärksten Wechsel hinsichtlich der Lösungszusammensetzung erfahren haben könnte. Die Geschichte der Pisuerga-Carrion-Einheit ist nicht mit den übrigen Einheiten zu vergleichen. So könnte die besondere thermische Entwicklung dieser Einheit auch noch die benachbarte Picos-Einheit beeinflußt haben, was die hohen Th der FI im Dolomitzeiment erklären könnten. Von KRUMM (1992) wurde der Bereich der südlichen Picos-Einheit und der Pisuerga-Carrion-Einheit als ein Gebiet mit anchizonalen Bedingungen bezeichnet, im Gegensatz zu den anderen Einheiten, die diagenetische Bedingungen erfahren haben sollen.

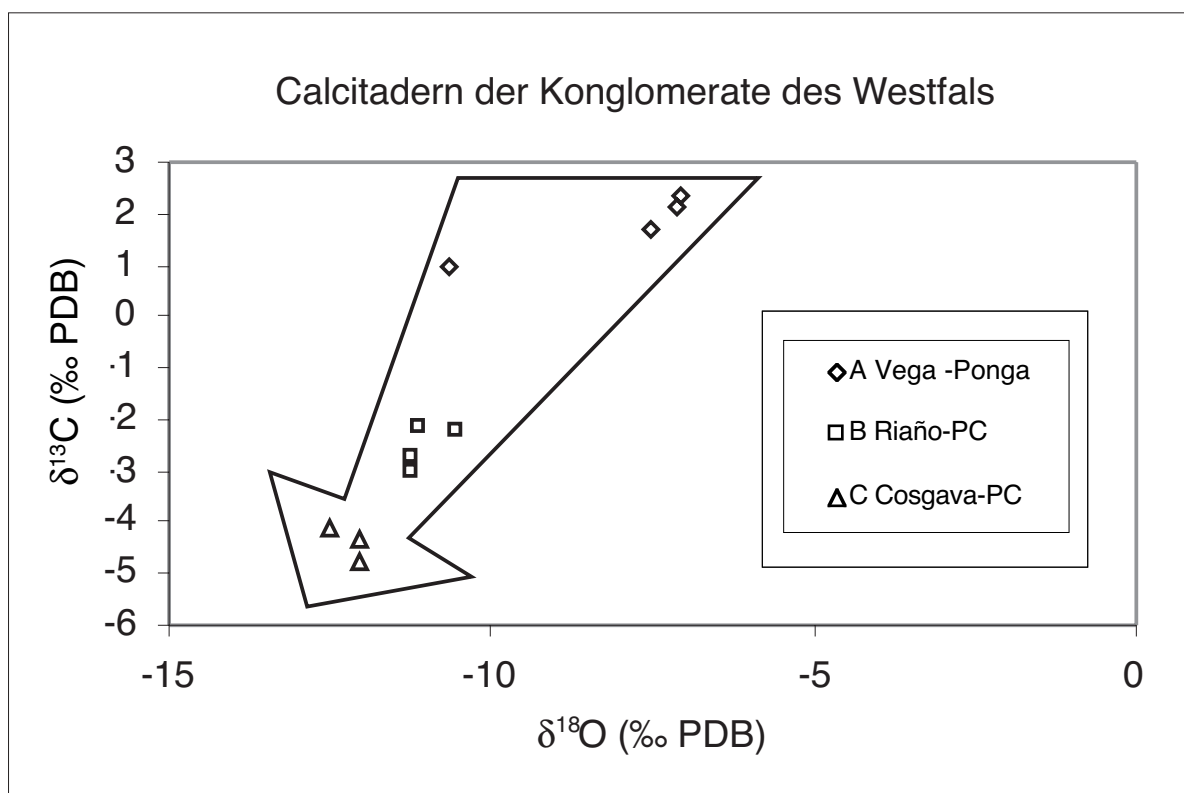


Abb. 93: Der Haupttrend der Isotopenverhältnisse der Calcitadern der Konglomerate des Westfals

5.4 Herkunft der zementabscheidenden Lösung

Zur Bestimmung der ursprünglichen Lösungszusammensetzung, in der der Zement abgeschieden wurde, sind zwei Parameter nötig:

1. Eine Abschätzung der Temperaturbedingungen während der Bildung des Zementes.
2. Die Bestimmung des Sauerstoffisotopengehaltes des Zementes.

Während Letzteres in den vorangegangenen Kapiteln exakt bestimmt werden konnte, ist die Temperaturabschätzung unsicher. Der Referenzstandard wird als SMOW (Standard Mean Ocean Water) bezeichnet, wie von CRAIG (1961) und GONFIANTINI (1978) definiert.

Durch die im Kapitel Diskussion Mikrothermometrie gezeigten Variationen der Th mit ihren möglichen postgenetischen Veränderungen („stretching, leakage and refilling“) und ihre unterschiedlichen Ursachen, wird in diesem Kapitel nur die minimale Th eines Zementtypus zum Vergleich der verschiedenen Lokationen herangezogen. Diese Werte (siehe Kap. Mikrothermometrie) beinhalten keine Interpretationen, wie die im Kapitel PT-Bedingungen errechneten Werte.

Die zur Umrechnung angewandten Formeln können Tab. 13 entnommen werden. Die Resultate, die mit den Parameter des Sauerstoffisotopenverhältnisses und der minimalen Th der Dolomit- und Calcitzemente errechnet wurden, sind in Tab. 14 dargestellt und in Abb. 94 graphisch abgebildet.

Nach SIMON et al. (1990) lassen sich die unterschiedlichen Wässer nach ihrem Gehalt an $\delta^{18}\text{O}$ SMOW einteilen, so werden Wässer als Formationswässer bezeichnet, sofern sie einen Gehalt von 0‰ bis zu +15‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW und hohe Salinitäten beinhalten (HOEFS 1987). Isotopisch leichtes Wasser kann Formationswasser, me-

teorisches Wasser oder Meerwasser sein.

Durch die im gesamten Arbeitsgebiet vertretene Dolomitierung und nachfolgende Dedolomitierung ist es unwahrscheinlich, daß diese Prozesse unabhängig voneinander und zufällig an allen Lokalitäten des Arbeitsgebietes ablaufen. Die Ergebnisse der Kathodolumineszenz, der mikrothermometrischen Untersuchungen der Ramananalyse und der stabilen Isotopenverhältnisse weisen auf Porenwasserströme mit regionalem Ausmaß hin („large scale fluid flow“). Vergleichbare Modelle werden von DOROBK (1987), BJØRLYKKE (1994), HEYDARI (1997) u.a. dargestellt. Die Lösung, die zur Ausfällung der Replacement- und Dolomitzemente führte, ist über das gesamte Arbeitsgebiet sehr ähnlich. Beispielsweise liegen alle Dolomite a und b der Lokalitäten in einem Bereich von 0 bis ca. +5‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW. Die höchsten Werte mit +6‰ werden beim Dolomit d der Lokation Picos (La Hermita) erreicht.

Die maximale Spannbreite der Dolomitwerte aller Lokalitäten liegt bei Dolomit a+b in der Ponga-Priesca Lokalität (2,23 bis 5,06‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW). Beim Calcit 2 und 3 aller Lokationen ist die Spannbreite der Werte (-1,83 bis +4,77‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW) größer und negative Werte deuten auf eine Beteiligung von meteorischem Wasser hin.

Da jegliche Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des meteorischen Wassers im Paläozoikum fehlen, wird zumindest ein Vergleich mit rezentem Wasser durchgeführt. So weisen die aktuellen Meßdaten von Wetterstationen der IAEA in Barcelona (-5,65 bis -5,73‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW) und Madrid (-2,43 bis -12,74‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW) auf meteorisch geprägte Isotopenbereiche hin (siehe IAEA/WMO 1998), die die negativen Werte bei den Calciten erklären könnten. Ursprünglich höhere SMOW-Werte im Formationswasser könnten beim Vermischen mit

Tab. 13: Angewandte Gleichungen

$\delta^{18}\text{O SMOW}_{\text{Lösung}}$	=	$\delta^{18}\text{O SMOW}_{\text{Zement}} - 1000 \ln \alpha$
$\delta^{18}\text{O SMOW}$	=	$\delta^{18}\text{O PDB} \cdot 1,03091 + 30,91$ (COPLIN et al. 1983)
$1000 \ln \alpha$ Calcit	=	T^{-2} (in °Kelvin) $\cdot 10^6 \cdot 2,78 - 2,89$ (FRIEDMAN & O'NEIL 1977)
$1000 \ln \alpha$ Dolomit	=	T^{-2} (in °Kelvin) $\cdot 10^6 \cdot 3,20 - 3,30$ (für 0-200 °C, LAND 1983)
(1000 ln α = Fraktionierungsfaktor für Karbonat und Wasser)		

Tab. 14: SMOW-Werte

$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (SMOW)	Th (in °C)	Zementgeneration
Zement	Zement	Zement	Lösung		I. Ponga-Meré
				97,5	Dolomit b
-2,53	-8,61	22,03	0,24		Dolomit b
2,90	-7,63	23,04	1,25		Dolomit c
				91,2	Calcit 2+3
-0,22	-13,88	16,60	-1,45		Calcit 2+3
				95	Calcit 3
0,48	-11,37	19,18	1,56		Calcit 3
-0,67	-9,51	21,10	3,48		Calcit 3
-1,23	-10,06	20,53	2,91		Calcit 3
-4,01	-8,40	22,25	4,63		Calcit 3
-0,66	-11,73	18,81	1,19		Calcit 3
					II. Ponga-Priesca
				129,6	Dolomit b
3,10	-10,14	20,46	2,23		Dolomit a+b
3,73	-10,14	20,46	2,23		Dolomit a+b
3,57	-7,39	23,28	5,06		Dolomit a+b
2,20	-9,75	20,85	2,62		Dolomit a+b
				106,1	Calcit 2+3
0,67	-9,41	21,21	4,77		Calcit 3
0,97	-10,83	19,74	3,31		Calcit 3
0,16	-9,78	20,82	4,39		Calcit 3
1,50	-12,51	18,01	1,57		Calcit 3
					III. Esla (Pico Jano)
				76,9	Dolomit a
3,29	-4,06	26,72	2,11		Dolomit a
2,98	-4,15	26,62	2,01		Dolomit a
				75,1	Dolomit b
2,58	-5,50	25,24	0,36		Dolomit b
				126,5	Calcit 2+3
-2,66	-17,54	12,82	-1,69		Calcit 2+3
-2,65	-17,68	12,68	-1,83		Calcit 2+3
-2,92	-16,40	14,00	-0,51		Calcit 2+3
-1,91	-15,66	14,76	0,24		Calcit 2+3
					IV. Picos (La Hermida)
				174,4	Dolomit d
3,12	-10,07	20,53	6,05		Dolomit d
4,14	-10,14	20,46	5,98		Dolomit d
				122,2	Calcit 3
0,43	-12,68	17,84	2,94		Calcit 3
1,23	-13,99	16,48	1,58		Calcit 3

meteorischem Wasser geringere SMOW-Werte, wie im Fall der Calcite 2 und 3, erzeugen. Das meteorische Wasser könnte entlang der Störungszonen eingedrungen sein. Nach NESBITT & MUEHLENBACHS (1989), NESBITT (1992), CARTWRIGHT & BUICK (1999) und READ & CARTWRIGHT (2000) können bei entsprechenden Permeabilitäten Fluide entlang von Störungsbahnen bis zu 20 km in die Tiefe hinabsinken. Die Lösungsmischung von Formationswässern oder heißen Tiefenwässern mit meteorischem Frisch-

wasser könnte die Brekzien dedolomitisiert und für die Ausfällung der Calcite gesorgt haben. Die Voraussetzung dafür ist, daß die Fluide der Calcite die ursprünglichen Bedingungen konservieren konnten (Möglichkeit 1 im Kap. 5.3) und nicht durch Reäquilierungsprozesse verändert wurden (Möglichkeit 2). So lassen sich auch die relativ hohen Temperaturen der Calcite (über 100 °C), die geringen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (in PDB) und die für Zemente der späten Versenkungsdiagenese typischen Kathodolumineszenz-Farben er-

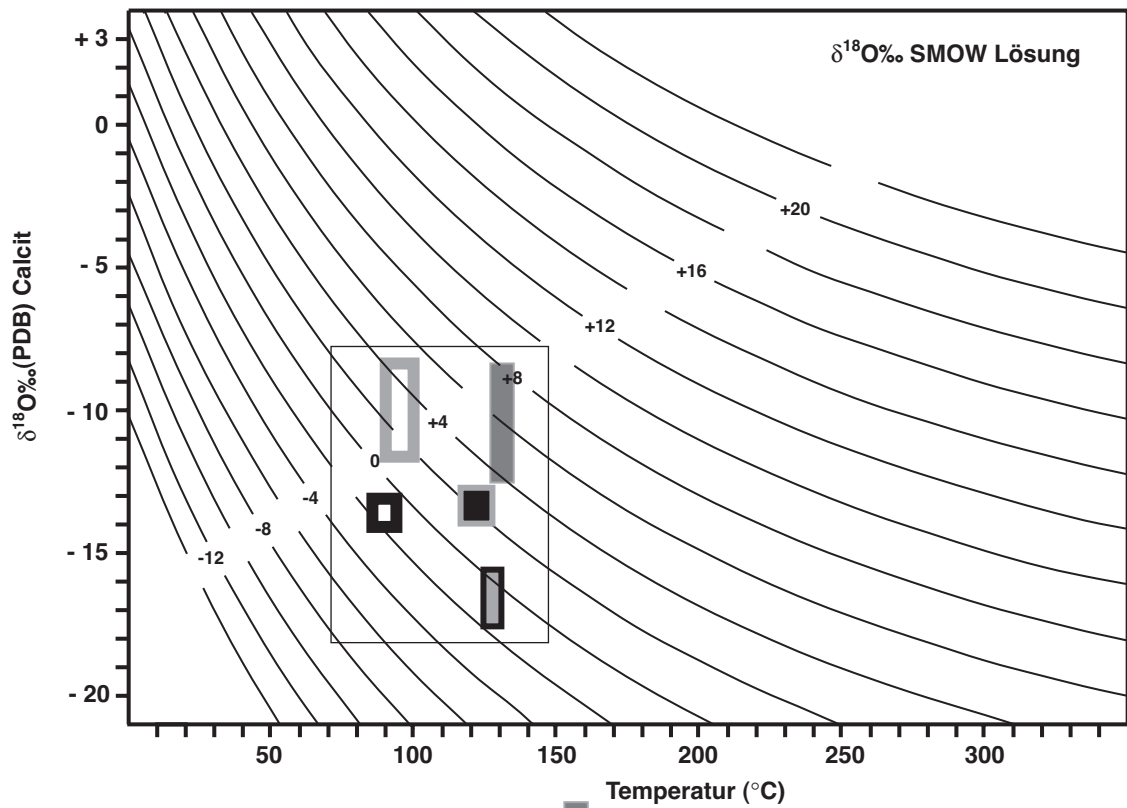
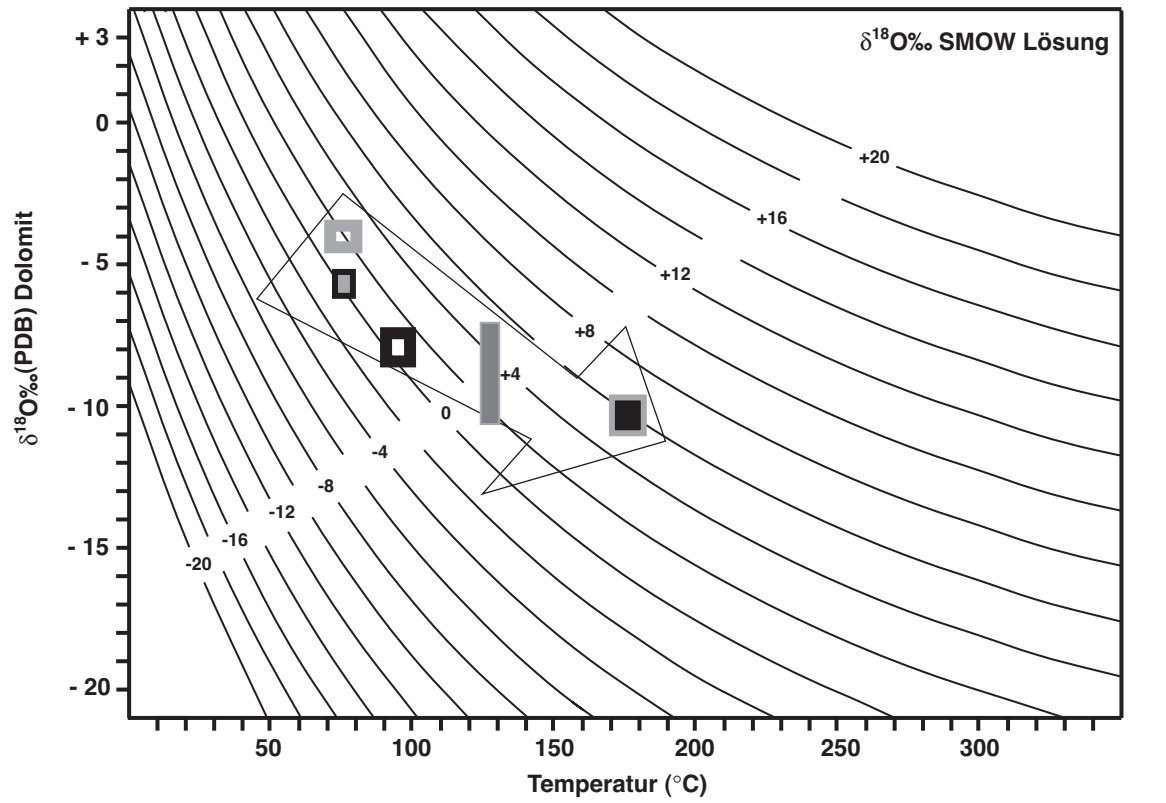


Abb. 94: SMOW-Diagramme

klären, die im scheinbaren Widerspruch zur meteorisch geprägten Lösungskomposition stehen würden.

Bei den Dolomiten zeigt sich ein Trend von abnehmenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (in PDB) und dementsprechenden zunehmenden Th. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (in SMOW) der dolomitisierenden Lösung steigen ebenfalls leicht von den Lokalitäten Ponga-Meré, Ponga-Priesca und Esla (Pico Jano) zur Lokalität Picos (La Hermida) an.

Dieser Trend ist nicht in den Calciten nachzuvollziehen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (in PDB), Th und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (in SMOW) der Lösung liegen alle gemeinsam in einem breiten Bereich und deuten eine ähnliche Lösungszusammensetzung an.

Damit kann über die Herkunft der Lösungen bei den Dolomiten sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie auch ihrer Fluidgeschichte (siehe Trend) von Formationswässern ausgegangen werden. Diese Fluide könnten durch tektonische Vorgänge gesteuert und entsprechend der diagenetischen Bedingungen verändert sein (siehe bei Lokalität IV. Picos - La Hermida Dolomit d). Es ist anzunehmen, daß diese Fluide während oder direkt nach der Hauptphase der Variszischen Tektonik in der Kantabrischen Zone mobilisiert und an den darauffolgenden Prozessen und Zementationen beteiligt worden sind. Über ähnliche Dolomite in der Picos-Einheit postulieren DÍAZ-RODRÍGUEZ & FERNÁNDEZ (1988) GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al. (2000) ein Alter von Ende Karbon bis Anfang Perm.

Die Zusammensetzung der Lösung der Calcite zeigt keine Fluidentwicklung. Das Timing der Dedolomitierung und Zementation der Calcite wird nicht mit den Endphasen der Variszischen Kompressionstektonik in Zusammenhang gebracht, da der zunehmende $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (in SMOW) auf eine geringere Beteiligung von Formationswässern und verstärkten Zufluß meteorischer Wässer hindeuten könnte. So wäre die Dedolomitierung und Zementation der Calcite (2 bis 4) eindeutig nach der Phase der Dolomite - im Gegensatz zu Calcit 1, der vor den Dolomiten ausgefallen sein könnte.

5.5 Die idiomorphen Quarze

Idiomorphe Quarze wurden auch schon von EICHMÜLLER (1985) auf der Fm. Valdeteja weiter westlich in der Sobia-Bodon-Einheit beschrieben. KOOPMANS (1962) und SJERP (1967) legten die Vermutung nahe, daß ihre Genese auf ein stratigraphisches Niveau beschränkt und auf die

Einwirkung von Salinarlösung zurückzuführen sei (GRIMM 1962).

Quarz bildet sich bei Temperaturen von 60 bis 100 °C in Tiefen von 1 bis 2 km, wenn Smektit zu Illit umgewandelt wird und dadurch SiO_2 , Fe und Mg freierwerden (METCALFE et al. 1994). Nach BJØRLYKKE (1997) beginnt die Abscheidung von Quarzzementen mit dem Einsetzen von Drucklösung und Stylolithisierung in Versenkungstiefen von 2,5 bis 3,5 km und erreicht ihr Maximum in 3,5 bis 4,5 km Tiefe in Übereinstimmung mit den im Kapitel PT-Bedingungen der FI errechneten Bildungsbedingungen. So kann die aufgrund der Karbonatzementation postulierte tiefe Versenkungsdiagenese als Bildungsbereich mit den idiomorphen Quarzzementen bestätigt werden.

5.6 Stylolithisierung der Barcaliente Formation

Da Drucklösungsprozesse ebenfalls bei der Dolomitierung eine wichtige Rolle spielen und in vielen Proben Stylolithen erkannt wurden, ist es wichtig auch ihre Genese zu berücksichtigen. Bei der Kompaktion oder erhöhten Drücken kommt es entlang von Korngrenzen des Gesteins zur Drucklösung. Die Ausbildung von Stylolithen durch Kompaktion, so ZANKL (1969), erfolgt bei Kalken schon bei einem Tongehalt von mindestens 2%. Die Auf- oder Umlösung des Gesteins wird nach dem „Rieckeschen Prinzip“ (RIECKE 1895) erklärt. Dabei erfolgt eine Löslichkeitserhöhung infolge kompressiven Stresses auf den senkrecht zur Beanspruchungsrichtung liegenden Kornkontakten (SORBY 1879, STOCKDALE 1926, WANLESS 1983). Besonders in reinen Kalken findet man deutlich gezackte „Stylolithen“ (griech. *stylos* = Säule). Dabei gibt es unterschiedliche Einteilungskriterien, wie bei LOGAN & SEMENIUK (1976) den Tongehalt oder bei MOORE (1989) die Erscheinungsform. Die für die Entstehung erforderliche Mindest-Überlagerung beträgt nach DUNNINGTON (1967) 600-900 m. Dabei kann man zwischen Vertikal- und Horizontalstylolithen unterscheiden.

Die Stylolithen, die im Gelände betrachtet werden konnten, geben keine Auskunft über die Richtung der Hauptkompression. Diese Information kann eindeutiger aus tektonischen Bewegungsindikatoren ermittelt werden. Die Mindesttiefe zur Bildung der Stylolithen bestätigt die Annahme, wie auch schon bei den idiomorphen Quarzen, daß alle Zemente als Produkte einer Versenkungsdiagenese anzusehen sind. Diese

Bedingungen herrschten, wie im Kapitel 4.3.9 beschrieben, bereits vor der Zementation der Calcite 3 und 4.

5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Interpretationen

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Daten und ihre Interpretationen führen zu der in Abb. 95 dargestellten Zementstratigraphie und Abfolge der verschiedenen Prozesse im Arbeitsgebiet.

Die Brekziierung zählt zu den ältesten Prozessen. Bei Calcit 1 und den Stylolithen kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, da im Arbeitsgebiet unterschiedliche Beobachtungen gemacht werden konnten. Es ist möglich, daß Calcit 1 eine ältere Zementation ist, eventuell sogar vor der Brekziierung ausfiel und die erste Phase einer Kluftbildung präsentiert.

Die Brekziierung wird im ersten Impuls von den Dolomiten a bis d begleitet oder unmittelbar nach der Brekziierung folgen als erste Kristallisationsprodukte die Dolomite. Bei der zeitlichen Einteilung des Dolomits e herrscht Unsicherheit, da keine eindeutige Kristallisationsabfolge zu den Dolomiten a bis d beobachtet werden konnte. Aber Dolomit e wird von Calcit 3 geschnitten und muß älter als Calcit 3 sein.

Bei den Stylolithen kann in einigen Fällen (siehe Fototafel 4) erkannt werden, daß ihre Bildung und die Dolomite in zeitlicher Verbindung zueinander stehen. Die Stylolithen werden von Calcit 3 wie bei Dolomit geschnitten (siehe Fototafel 4).

Die Dedolomitisierung wird gefolgt oder begleitet von den Zementationen Calcit 2 bis 4, die durch eindeutige Schnittbeziehungen in der dargestellten Reihenfolge ausfielen. Calcit 1 ist eindeutig älter als diese Zemente.

Deutlich sind in einer weiteren Phase Brekziierungen unter der Kathode zu erkennen. Calcit 2 wird frakturiert von Calcit 3 (siehe Fototafel 3) und Dolomit d wird brekziiert von Calcit 3 (siehe Fototafel 4). Eine Dedolomitisierung kann Brekziierungen hervorrufen (siehe folgendes Kapitel).

Die Calcite der Konglomerate des Westfals können nicht eindeutig zeitlich zu den zuvor genannten Prozessen und Bildungen eingeordnet werden. Da diese Zemente in jüngeren Einheiten als die Barcaliente Fm. auftreten, wird vermutet, daß es sich dabei zusammen mit den idiomorphen Quarzen um jüngere Zementationen handelt.

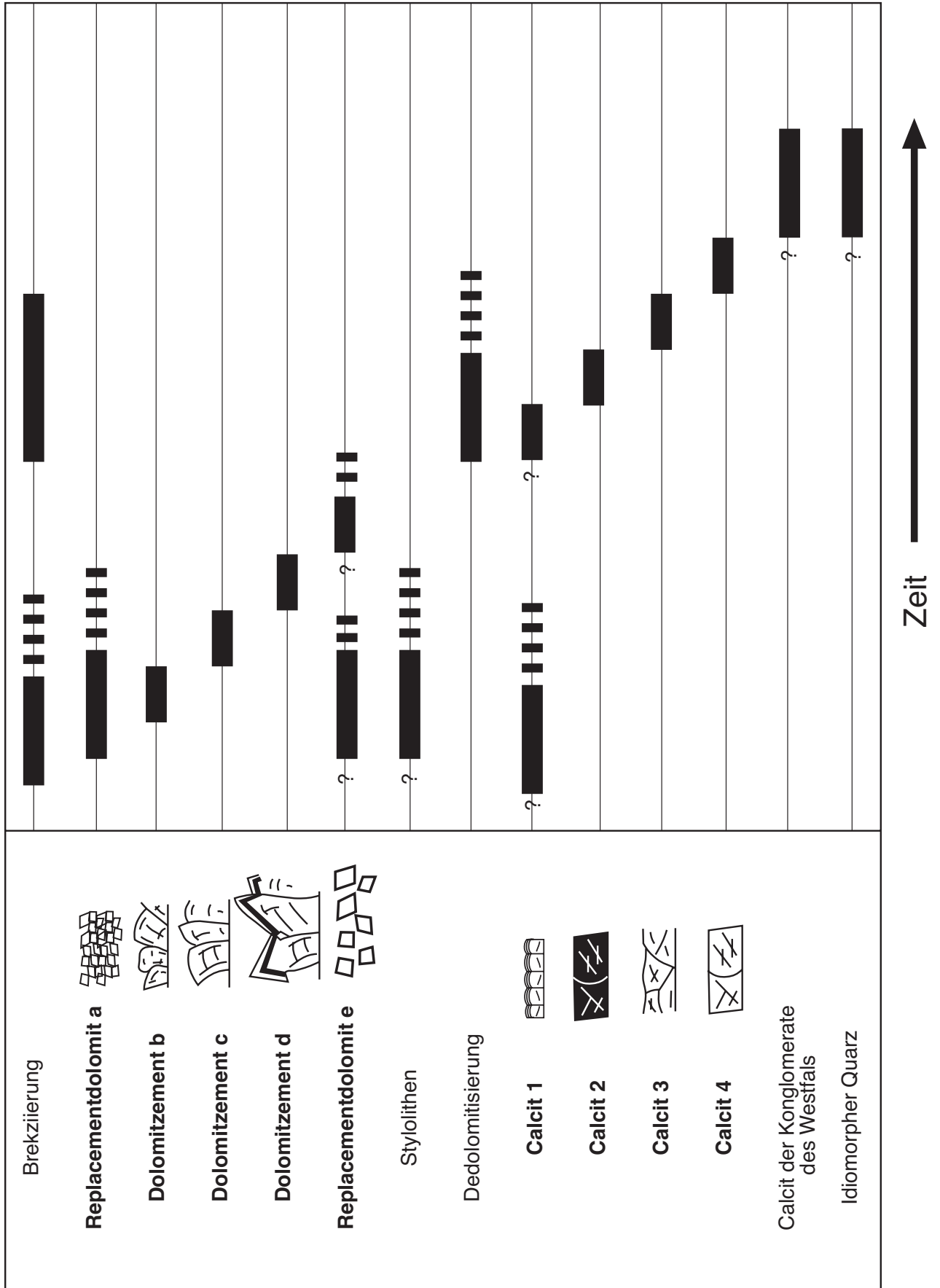


Abb. 95: Relativer zeitlicher Ablauf der Prozesse und Produkte im Arbeitsgebiet

6 Die Brekzien und ihre Zemente

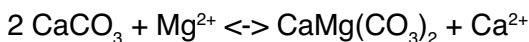
Die Brekziengenese und die Zementationen sind eng miteinander verwoben. Die Hinweise dafür geben die dolomitisierten Brekzienkomponenten und das gemeinsame Auftreten von Brekzien und der ersten Zementation oder Umwandlung (Dolomit a) in einem sehr engen Zeitraum (siehe Abb. 95). Die Brekzierungen sind mehrphasig (siehe Fototafel 1 und 4 im Anhang) und wurden nach den Dolomiten von Calcizementationen begleitet. Diese unterschiedlichen Zementgenerationen in den Brekzien beinhalten viele FI und weisen auf die hohe Fluidbeteiligung bei den Brekzierungsphasen hin.

Aus den vorangegangenen Kapiteln über die Lösungszusammensetzung der FI und ihre Fluidgeschichten, die stabile Isotopenverhältnisse der Zemente und der damit verbundenen Herkunft der Lösung, wie auch die Präsenz von idiomorphen Quarzen und Stylolithen geht hervor, daß es sich um einen versenkungsdiagenetischen Bildungsraum handelt. In diesem Milieu gibt es zwei wichtige Prozesse - die Dolomitisierung und Dedolomitisierung - die schließlich das Gesamtbild der Diagenese im östlichen Teil der Kantabrischen Zone abrunden.

6.1 Diagenetische Prozesse in den Brekzien

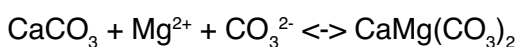
6.1.1 Die Dolomitisierung

Ein wichtiger Prozeß ist die Dolomitisierung, d.h. durch den Einbau von zusätzlichem Magnesium (Mg^{2+}) ins Karbonatgitter wird Dolomit (vgl. DE DOLOMIEU 1791) nach der Formel



ausgefällt (siehe LAND 1982, 1983). Dabei wird an dieser Formel oft kritisiert (MORROW 1990a, TUCKER & WRIGHT 1990), daß Mg^{2+} extern dem System zugeführt werden muß, hingegen Calcium (Ca^{2+}) abgeführt werden muß.

Eine weitere Möglichkeit (LIPPMANN 1973) ist:



wobei das dolomitisierende Fluid alle Mg^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen enthalten kann. Die Ca^{2+} -Ionen des CaCO_3 werden in den Dolomit eingebaut. Dabei ist die freigesetzte Energie bei der zweiten Formel höher als bei der ersten. Dieses Modell

scheidet aus Platzgründen für spätdiagenetische Dolomitbildungen aus. Da fast alle Zemente aus dem Arbeitsgebiet spätdiagenetischen Ursprungs sind, scheidet somit diese Möglichkeit aus.

Die Dolomitisierung kann allgemein in zwei Stadien, früh- und spätdiagenetisch unterteilt werden. Die Dolomite a und e im Arbeitsgebiet werden mit den „replacement dolomites“ von SIBLEY & GREGG (1987) und HOLAIL et al. (1988) verglichen. ILLING (1959), FRIEDMAN & SANDERS (1978) und MOORE & DRUCKMAN (1981) bezeichnen diesen Prozeß als epigenetische Dolomitisierung. LAND (1980) und ZENGER (1972) verwenden für vergleichbare Dolomite den Begriff „sekundär“. Typisches Dolomitierungsmerkmal ist während der Versenkungsdiagenese ein „replacement dolomite“ der vom Satteldolomit abgelöst wird. Dabei ist der $\delta^{18}\text{O}$ Wert des „replacement dolomite“ höher als beim Satteldolomit (TAYLOR & SIBLEY 1986). Dolomit a und Dolomit e könnten frühdiagenetische Dolomite sein, die spätdiagenetisch überprägt wurden (vgl. LAND 1985, KUPPECZ et al. 1993, NIELSEN et al. 1994) und durch die nachfolgenden Umwandlungsprozesse eine Aussage über ihre Herkunft erschweren.

Die Dolomite b, c und d sind Satteldolomite und Produkte der tieferen Versenkungsdiagenese. Darauf weisen die Ausfällung der grobkristallinen Satteldolomite, die xenotopische Textur und die negativen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Kombination mit hohen Homogenisierungstemperaturen primärer FI hin (MATTES & MOUNTJOY 1980, GREGG & SIBLEY 1984, LEE & FRIEDMAN 1987, FÜCHTBAUER & RICHTER 1988, CONIGLIO et al. 1994).

6.1.1.1 Dolomitierungsmodelle in der Literatur

Da sich im bearbeiteten Bereich der Kantabrischen Zone kein umfassendes Modell zur Dolomitisierung etabliert hat, wird in diesem Kapitel der Prozeß dargestellt und auf ähnliche Modelle, die eventuell auch in der Kantabrischen Zone stattgefunden haben könnten, näher eingegangen.

VIDETICH & KUO (1990) erbrachten den experimentellen Nachweis, daß unter spätdiagenetischen Druck- und Temperaturbedingungen eine Dolomitisierung erfolgen kann.

Nach MORROW (1990a) können 3 Dolomitierungsmodelle für die tiefere Versenkungsdiagenese zur Umwandlung von Kalk zu Dolomit führen. Im ersten Modell wird während der Kompaktion des Sedimentes bei der Versenkung das

Mg²⁺-reiche Porenwasser von Schiefen ausgepreßt und sorgt für die Dolomitisierung von benachbarten Karbonaten („burial compaction“). Das zweite Modell wird durch Drucklösungsprozesse gesteuert („solution cannibalisation“). Im dritten Modell sind die Antriebskräfte hydrothermale Konvektionszellen oder tektonische Prozesse („tectonic or hydrothermal“). Diese 3 Modelle liefern die Grundlage für die folgenden Fallbeispiele.

CONIGLIO et al. (1994) vermutet dolomitisierende Fluide, die durch Kompaktion entlang von Störungszonen in ordovizischen Karbonaten im Michigan-Becken strömen. Durch den Rückfluß von Porenwasser des Hangenden und der Invasion jüngere Fluide kommt es zur Dolomitisierung. Dabei ist ein hydrothermaler Effekt, d.h. eine Aufheizung der Lösungen wichtig (vgl. „burial compaction“ und „tectonic or hydrothermal“ in MORROW 1990a).

Eine weitere umfangreiche Fallstudie von MONTAÑEZ (1994) beschreibt Dolomitierungsprozesse durch

- a) Formationswasser von unterlagernden Schiefen (Kompaktionswasser), begrenzte Mg²⁺-Versorgung, langsame Flußrate, so auch GARVEN & FREEZE (1984a+b), BETHKE (1985), DEMING et al. (1990), KAUFMAN (1994), schnelle episodische Lösungsimpulse entlang von Störungszonen, so SHARP (1978), CATHLES & SMITH (1983), BETHKE (1985), NUNN & DEMING (1991)
- b) lateraler kompressionsgesteuerter Lösungsfluß nach OLIVER (1986, 1992), GE & GARVEN (1989), CLENDIN & DUANE (1990) durch topographisch gesteuerte Fluidmigration im Zuge der tektonischen Platznahme von Deckeneinheiten
- c) großräumiges Lösungsmigrationsmodell im Appalachen-Becken, schneller Fluidfluß über große Distanzen, Kanalisierung durch die Dolomite (MONTAÑEZ 1994 - vgl. „burial compaction“ und „tectonic or hydrothermal“ in MORROW 1990a).

Bei COUNTER BENISON & LOWENSTEIN (1997) über die Ogdenburg Fm. kommt es in einem ähnlichen Fall zur hydrothermalen Konvektion des Fluids und begründen somit stark wechselnde Th mit Temperaturanomalien („hydrothermal“ in MORROW 1990a).

Auch für den Bereich der Picos-Einheit schlägt GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al. (2000) ein Modell vor, das azendent aufsteigende Fluide in einem hydrothermalen System für die Dolomitisierung verantwortlich macht.

6.1.1.2 Mg²⁺-Quelle - Allgemein

Bei der Dolomitisierung ist die Klärung der nötigen Mg²⁺-Quelle von besonderer Wichtigkeit.

1. Dabei könnte die Kompaktion aus unterlagernden Tonen, sowie die Umwandlung von Smektit zu Illit zur Anlieferung des benötigten Mg²⁺ dienen, so HOWER et al. (1976). GRANATH beschreibt (1991) als Mg²⁺-Quellen überlagernde Schiefer und Tonserien, aus denen Fe-Ionen und konnates Wasser durch Kompaktion ausgepresst werden und schließlich entlang von Störungsbahnen das Gestein umwandeln. QING & MOUNTJOY (1989) und MOUNTJOY & DILHARDJA (1991) beschreiben die laterale Migration entlang von Störungsbahnen hochsaliner und dolomitisierender Lösungen (vgl. „burial compaction“ und „tectonic“ in MORROW 1990a).

2. Ein weiterer Mg²⁺-Lieferant wären überlagernde Dolomite, die ausgelaugt wurden und so absinkende, schwere Porenwässer, die dolomitisierend wirken, erzeugt hätten (NICHOLS & SILBERLING 1980). Ein ähnliches Modell schlägt die Lösung und Kannibalisierung von Hoch-Mg-Calcit vor (GOODELL & GARMAN 1969 - vgl. „solution cannibalisation“ in MORROW 1990a).

3. Es ist ebenfalls möglich, daß es auf Störungen zu Porenwasserströmen kommt, die dann entweder

a) durch die Mischung von Oberflächenwasser und salzigem Tiefenwasser zur Dolomitisierung führen oder

b) azendent telethermal dolomitisierende Fluidströme aus tieferen Bereichen kanalisieren und es so zur Kristallisation kommt (MATTES & MOUNTJOY 1980).

4. Zur Mobilisation und Anlieferung von Mg²⁺ könnten Prozesse der Drucklösung und die damit verbundene Styrolithenbildung in Frage kommen (WANLESS 1979 - vgl. „solution cannibalisation“ in MORROW 1990a).

6.1.1.3 Die Mg²⁺-Quelle im Arbeitsgebiet

Tieferliegende siliziklastische Einheiten z.B. des Devons könnten von dem Umwandlungsprozeß Smektit-Illit erfaßt worden sein. Durch Kompaktion wurde Smektit zu Illit in den siliziklastischen und tonreichen Einheiten umgewandelt und dadurch große Mengen an Mg²⁺ freigesetzt. Es kommt zum azendent telethermalen Aufstieg der Lösungen (vgl. MATTES & MOUNTJOY 1980) bei fortschreitender Versenkung.

Die azendent hydrothermal aus tieferliegenden Einheiten aufsteigenden Lösungen, werden an

der Barcaliente Fm., die sich über die gesamte Kantabrische Zone erstreckt, gestaut und kanalisiert.

6.1.1.4 Der Transportmechanismus der dolomitisierenden Fluide im Arbeitsgebiet

Bei den Störungszonen im Arbeitsgebiet sind die Anzeichen einer Dolomitierung unübersehbar. Durch den allmählichen Aufstieg der westlichen Einheiten in der Asturisch-Leonesischen Zone progradieren die tektonischen Einheiten. Das dabei voranschreitende Netzwerk an Störungen und Überschiebungsbahnen ist Migrationsweg der dolomitisierenden Fluide, die lateral in und durch die Barcaliente Fm. fließen.

Bei zunehmendem tektonischen Druck werden die Fluide hydraulisch mobilisiert und werden besonders entlang von Schwächezonen kanalisiert. Da Dolomit thermodynamisch stabil ist (stabiler als Calcit, MORROW 1990b), genügt bei erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen (Versenkungsdiagenese) der Strom von inonenreichen und hydrothermalen Fluiden zur Ausfällung der Dolomite. Diese fielen an den wie Kanäle wirkenden Störungsbahnen der Barcaliente Fm. im Bereich der Brekzien aus. DÍAZ-RODRÍGUEZ & FERNÁNDEZ (1988) beschreiben in der Lãncara Fm. die Mobilisation von Formationswässern und Dolomitierung entlang der Überschiebungsbahnen.

Eine Dolomitierung erfolgte allerdings auch in weitem Bereich der Kantabrischen Zone und nicht nur direkt an Störungsbahnen (vgl. GÓMEZ-FERNÁNDEZ & ARRIBAS-MORENO 1994).

6.1.2 Die Dedolomitierung

Die darauffolgende, bei allen Lokalitäten mit Brekzien zu beobachtende Dedolomitierung (bzw. Calcitisierung, sensu TUCKER 1996) korrodiert die vorherigen Dolomite und wandelt sie um (siehe Fototafel 4 Fig. A bis D). Bei diesem Vorgang, von ARENAS et al. (1998) als „replacive dedolomitisation“ bezeichnet, werden der Dolomit und das Wirtsgestein, sowohl selektiv punktuell, als auch entlang von Mikro- und Makrorissen durch Calcit ersetzt (siehe auch BUDAI et al. 1984).

Die Dedolomitierung wurde bereits von SCHLOEMER (1953) experimentell bei Temperaturen von über 300 °C nachvollzogen. Ihm folgte DE GROOT (1967), der dabei hauptsächlich den Bereich der flachen Versenkungsdiagenese als Bildungsmilieu annahm. Dabei kam es zur Um-

wandlung von Dolomit zu Calcit bei einem Mg/Ca-Molverhältnis unter 1 in der Lösung und einer hohen Wasserdurchflußrate, bzw. hohe Durchlässigkeit des Gesteinskörpers. Der pH-Wert beträgt weniger als 7,8 (nach STUMM & MORGAN 1970), um eine Dedolomitisierungsreaktion zu erzeugen.

Durch die Resultate von DE GROOT (1967) wurden diese Prozesse daher meist der Frühdiagenese zugeordnet, aber die Experimente von KASTNER (1982) und STOESEL et al. (1987) unter 300 bar bei 100 bis 200 °C in Na-Ca-Cl-Lösungen bewiesen, daß es auch bei höheren Temperatur- und Druckbedingungen, ähnlich den versenkungsdiagenetischen Bedingungen, zur Dedolomitisierung kommen kann. MICHAELIS (1991) zweifelte die Ergebnisse von DE GROOT (1967) an und bewies, daß auch bei Temperaturen bis zu 140 °C mit Dolomit + Aq. dest. + init. CO₂-Partialdruck von 10^{-3,5} atm zur Synthese eine Dedolomitisierung erfolgen kann. Diese Ergebnisse wurden von BRAUER & BAKER (1984), BRAUER (1985) und KISS (1980) experimentell bestätigt. Es genügt bereits eine Temperaturverringerung, siehe Abb. 96, bei entsprechender Lösungszusammensetzung des Fluids, um zur Dedolomitisierung zu führen. Dabei wird das überschüssige Mg²⁺ abgeführt.

Diese im Labor erzeugten Prozesse bestätigen Dedolomitisierungen im Bereich der tiefen Versenkungsdiagenese (KATZ 1968, ZEEH et al. 1992). So kommt es entlang von Hauptstörungszonen durch den Zufluß von Frischwasser zur Dedolomitisierung (vgl. LONGMAN & MENCH 1978). Ebenso sind Prozesse der Dedolomitisierung in der schizohalinen Mischzone von meteorischem

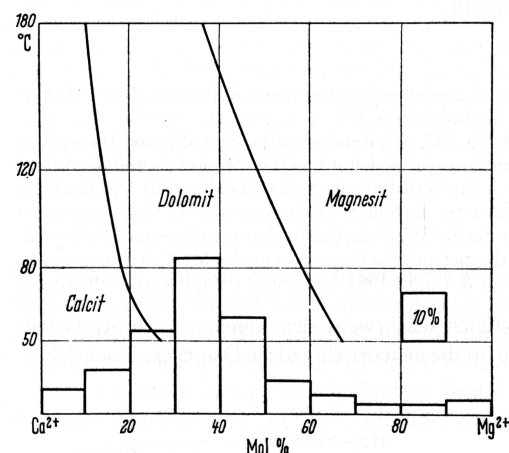
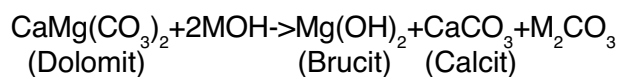


Abb. 96: Mittlere Gleichgewichtslagen von Dolomit, Calcit und Magnesit. Darunter ein Histogramm der Ca-Mg-Molanteile zahlreicher Porenwässer (aus FÜCHTBAUER 1988)

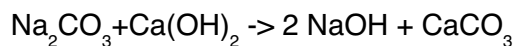
und marinem Wasser möglich (vgl. MAGARITZ & KAFRI 1981). Im Modell von LAND & PREZBINDOWSKI (1981) kommt es zur Umwandlung der Dolomite durch den Aufstieg von Ca^{2+} -reichen heißen Lösungen (Freisetzung des überschüssigen Ca^{2+} durch die Albitisierung der Plagioklasse). Als Hauptprozeß für die Dedolomitisierung der Dolomite des Zechsteins wird die Lösung von Ca^{2+} -Sulfaten angesehen (CLARK 1980). BUDAI et al. (1984) schildern verschiedene Lösungen, die mit schweren Kohlenstoffisotopen angereichert und arm an leichten Kohlenstoffisotopen sind. Die Lösungen bewegten sich während der Kohlenwasserstoffreinigung und -änderung, lösten Anhydrit und Dolomit und sorgten für die Calcitisierung.

Einen weiteren Mechanismus zur Dedolomitisierung durch Alkali-Reaktivität beschreibt HADLEY (1964). Dabei reagiert Dolomit mit Alkalihydroxiden zu Brucit und Calcit nach der Formel (1):



wobei M = K, Na, Li.

Dieser Prozeß läuft in Beton weiter durch die Reaktion von Calciumhydroxid mit dem in (1) gebildeten Alkalikarbonat zu (2):



Da in dieser Formel wieder Alkalien frei werden, läuft der Prozeß solange weiter, bis der vorhandene Dolomit aufgebraucht ist oder die Alkalikonzentration durch sekundäre Reaktionen genügend verringert worden wäre.

6.1.2.1 Die Dedolomitisierung im Arbeitsgebiet

Die Dedolomitisierung folgte den Störungsbahnen, den damit verbundenen Brekzien und vom Dolomit geschaffenen Porositätswegen in allen 4 Lokalitäten. Bei den Lokalitäten I. Ponga-Meré, II. Ponga-Priesca und III. Esla weisen die niedrigen Tm und Ramanergebnisse auf das Eindringen von Frischwasser entlang der Störungsbahnen hin (vgl. Modell von LONGMAN & MENCH 1978). Allein diese Zufuhr von meteorischem Wasser würde für eine Dedolomitisierung (siehe Experimente von MICHAELIS 1991) genügen. DÍAZ-RODRÍGUEZ (1987) erwähnt durch Fluidzirkulationen hervorgerufene Dedolomitisierungen in der Láncara Fm. in der Kantabrischen Zone,

ohne jedoch näher darauf einzugehen.

Die Alkali-Reaktivität mit der dazugehörigen Dedolomitisierung und Brekziierungswirkung (vgl. HADLEY 1964) könnte in die multiplen Prozesse entlang der Störungszonen miteinbezogen werden. In den Kathodolumineszenzaufnahmen auf Fototafel 4 im Anhang ist zu erkennen, daß der Dolomit d brekziiert ist und Calcit 3 den Dolomit d an den Rändern korrodiert. Dies könnte beispielhaft für eine Brekziierung in Verbindung mit einer Dedolomitisierungsreaktion sein. Obwohl das Zwischenprodukt der Alkalireaktivität (Brucit) nicht nachgewiesen werden konnte, schließt dieses Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Analyse eine chemische Dedolomitisierungsreaktion nicht aus. Es ist zu berücksichtigen, daß die Brekzienzonen intensivem Fluidfluß ausgesetzt waren und Brucit abgeführt oder in die noch vorhandenen Tonminerale wie Kaolinit und Montmorillonit eingebaut werden konnte. So läßt sich das überschüssige Mg^{2+} aus der Dedolomitisierungsreaktion auch nicht mehr nachweisen und wurde vermutlich ebenfalls abgeführt.

Die Dedolomitisierung bei IV. Picos (La Hermita) läßt aufgrund der hohen Salinitäten des Calcitementes auf einen ähnlichen Transportweg („von oben“), wie bei den übrigen Lokalitäten schließen. Die erhöhte Salinität des Calcitementes könnte auf Lösungsprozesse von meteorischem Wasser in den überlagernden Einheiten der Trias zurückgeführt werden. So könnte die Dedolomitisierung dieser Lokalität möglicherweise mit der Lösung des Ca^{2+} aus dem triassischen Anhydrit in Zusammenhang stehen (vgl. Modell im Zechstein von CLARK 1980).

Eine weitere Möglichkeit zur Klärung der Dedolomitisierung und ungewöhnlich hohen Salzgehalte im Calcit 3 der Lokalität IV. Picos (La Hermita) könnte eine relativ rasche Hydratation durch meteorisches Wasser sein. BENNETT & BARKER (1992) beschreiben, daß während einer retrograden Metamorphose durch eine rasche Hydratation hochsaline Wässer entstehen, indem von oben eindringende meteorische Wässer mit langsam abkühlendem Gestein in Kontakt geraten. Obwohl am Südrand der Picos-Einheit nicht metamorphe Bedingungen herrschten, so könnten die hohen Th der FI des Dolomits d (ca. 170 °C Mindestbildungstemperatur) auf einen höheren Temperaturgradienten im Bereich dieser Lokalität und somit auf eine mögliche Hydratationsreaktion und Dedolomitisierung durch meteorisches Wasser hindeuten.

6.2 Modell von tektonischen Brekziengenesen

Theoretisch vereinfachte Modelle, die auf einer Energiefreisetzung hinsichtlich der Fragmentationsenergie in Bezug auf die Bildung neuer Oberflächen (VON RITTINGER 1867) oder des Verhältnisses zwischen Fragmentationsenergie und der Reduktion der Fragmentgröße (KICK 1885) beruhen, weisen auf den grundsätzlichen Energiebedarf und die dabei zu erwartenden Brekzierungsmuster hin. So wird die Problematik der Brekzierungsprozesse schon lange in der Literatur diskutiert und neuere Modelle werden zu-

nehmend der Komplexivität des Prozesses gerecht (NAGAHAMA 1991).

Bei den bearbeitenden Brekzien sind hauptsächlich zwei Hauptmechanismen als Ursache bekannt: Die mechanische und die chemische Beanspruchung. Dabei können beide Mechanismen in insgesamt 8 spezifische Hauptmechanismen eingeteilt werden (JÉBRAK 1997, siehe Abb. 97).

a) Tektonisches Zerbrechen („tectonic comminution“)

b) Fluidassoziierte Brekzierung

c) Volumenreduktion

d) Volumenexpansion

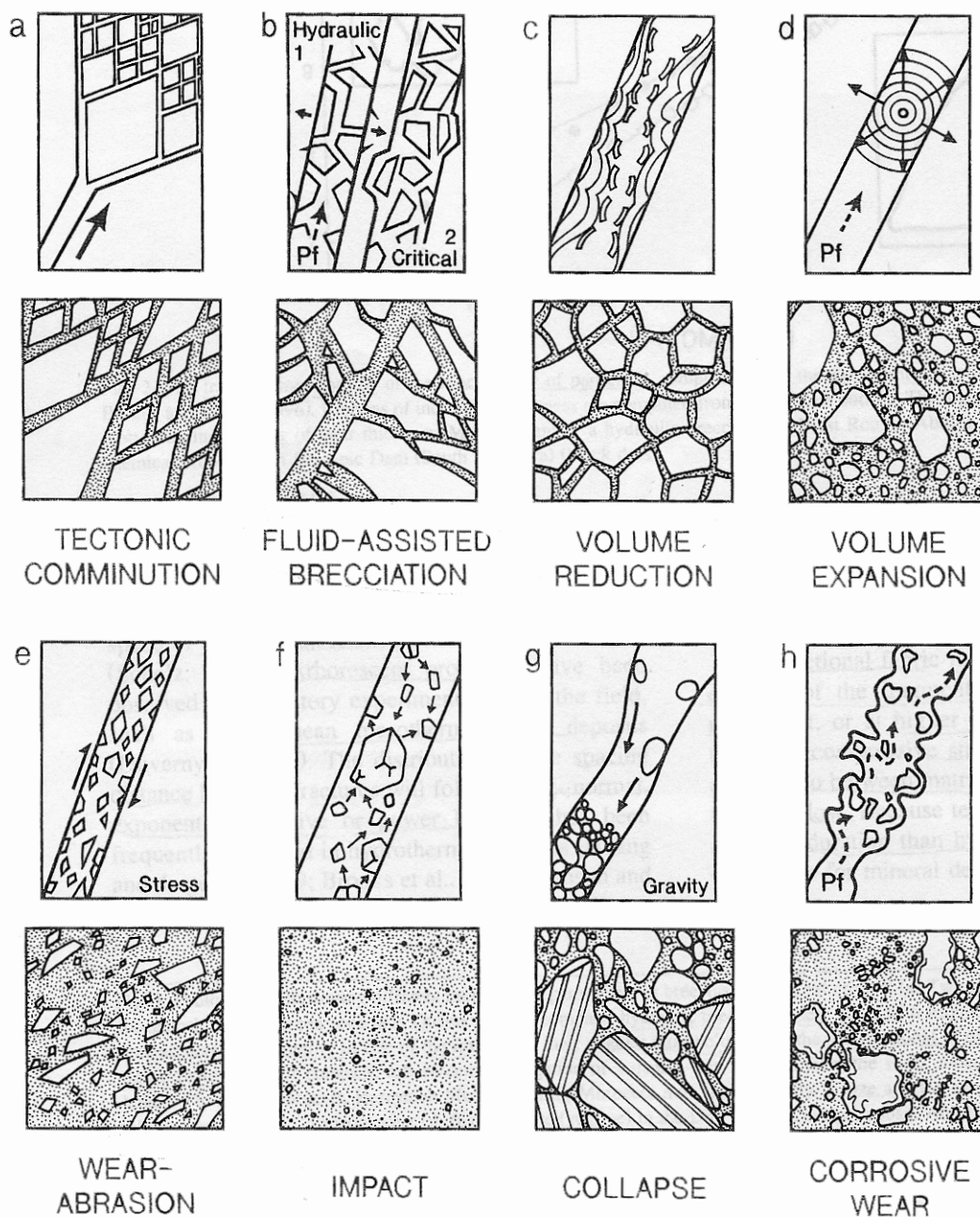


Abb. 97: Die acht Hauptmechanismen zur Brekzienbildung aus JÉBRAK (1997)

- e) Abrasion
- f) Impakt
- g) Kollaps
- h) Korrosion (dazu gehört die chemische Brekziierung)

6.2.1 Die verschiedenen Brekziierungsphasen

a) Tektonisches Zerbrechen:

Dieser Prozess, meist in hydrothermalen Brekzien auftretend, entwickelt sich früh während der Aderbildung in Abhängigkeit des Bruchvorschreitens (SCHOLZ 1990) und gehört zur ersten Phase der Brekziierung. Normalerweise kommt es zum Voranschreiten der Bruchgefüge bei kritischem Streß, aber auch schon subkritische Beanspruchung des Gesteins genügt zur Ausbildung der typischen Gefügetexturen (ATKINSON 1984). D.h. der Energieaufwand muß nicht immer drastisch erhöht werden, um eine Bruchbildung zu erzeugen. Die angulare Morphologie der Fragmente und hochvariable Komponentengröße, die bei den bearbeiteten Brekzien der vier Lokationen eindeutig beobachtet werden konnten (siehe Kap. Brekzienbeschreibung), weist auf tensile Bruchzonen hin (SAMMIS & BIEGEL 1986).

b) Fluidbegleitende Brekziierung:

Diese Brekziierungsphase ist gleichbedeutend mit dem Überbegriff Hydrofrakturierung und wird in zwei Bereiche unterteilt.

- hydraulische Bruchbildung
- kritische Bruchbildung

- Die hydraulische Bruchbildung ist meist extensionalen Regimes zugeteilt, aber auch in kontraktionaler Umgebung (BEACH 1980) besteht die Möglichkeit ihrer Genese. Die Zunahme des Fluiddrucks entsteht entweder durch die Abnahme der Permeabilität der Störung (wiederum durch „Störungsgleiten“, d.h. durch „fault slip“ oder Zementation verursacht) oder den Effekt des Sprudeln, Kochens oder Entgasens (effervescence) bei chemischen Reaktionen (PARRY & BRUHN 1990).

Dabei läuft dieser Prozess vor oder während der Aderbildung ab. Ein typisches Beispiel dafür sind epithermale und niedrigtemperierte Ganglagerstätten (JÉBRAK 1984).

- Als kritische Bruchbildung wird der Vorgang der Zerstörung des Gleichgewichts zwischen Fluiddruck und dem lokalen Stress in einer Ader

bezeichnet, so wie z.B. Implosionsbrekzien entstehen bei Dilatationsimpulsen (SIBSON 1986, FORDE & BELL 1994). Typischer Entstehungzeitpunkt ist syngenetisch zur Aderbildung, wie Beispiele an mesothermalen Goldlagerstätten zeigen (CARRIER & JÉBRAK 1994).

Aus beiden Prozessen erfolgt eine in situ-Fragmentierungstextur (Mosaikbrekzie oder jigsaw texture) ohne intensive Rotation der Fragmente. Allerdings zeigt die Intensität der Fragmentrotation den Grad der Energie oder der Dilatation an. Bei fehlenden Rotationsmustern der Fragmente war die kritische Brekziierung nicht intensiv, d.h. das Energiemilieu war niedrig oder der den Fragmenten angebotene Platz nur von geringem Ausmaß.

In den bearbeiteten Brekzien der vier Lokationen sind aufgrund der Verteilungsmuster der Komponenten beide Prozesse als Ursache zu akzeptieren (siehe Kapitel Brekzienbeschreibung).

Da Anzeichen weder von c) Volumenreduktion noch von e) Abrasion und von f) Impaktionsbrekziierung an den bearbeiteten Brekzien zu erkennen war, wird nicht weiter auf diese Hauptmechanismen eingegangen.

d) Der Volumenexpansionsprozeß:

Dieser Prozeß ist bei monotypischer Genese durch gebogen-radiale Anordnung der Komponenten charakterisiert. Die größte Anzahl an Komponenten sind kleine Partikel mit chaotischem Gefüge, die in den bearbeiteten Brekzien häufig sind.

g) Kollaps:

Die Komponentenverteilung wird gesteuert durch die Gravitation.

Die Anordnung der Komponenten weist auf ein ballistisches Verhalten der Fragmente im Fluid hin, das Anzeichen für ein frequentes Stressregime gibt („Hertzian stress field“ nach KELLY & SPOTTSWOOD 1982).

HARRIS (1966) bezeichnet das Zusammenspiel der beiden Prozesse (Impaktionsbrekziierung und Kollaps) als „attrition“ (Abrieb), aufgrund der Beanspruchung der Komponenten.

Der Ablauf im hydrothermalen System ist sehr dynamisch (HEDENQUIST & HEMLEY 1985), daher können die Komponenten durch mehrfache Rotation abgerundet werden. Dies liegt im Falle der Brekzien nicht vor, da entweder der Transportweg oder die Rotationsphasen zu gering

waren.

h) Die chemische Brekzierung oder korrosive Abrasion:

In hydrothermalen Systemen kommt es massenhaft zu chemischen Reaktionen (SAWKINS 1969, SAHIMI 1992, JÉBRAK 1992). Dabei zeigen sich in den bearbeiteten Brekzien die Produkte kinetischer Prozesse, die bis in den mikroskopischen Bereich die verschiedenen Zementgenerationen beeinflussten. Unter dem Kathodenstrahl (siehe Anhang Fototafel 4 Fig. A und B) zeigt sich deutlich das Zersplittern des Dolomitzementes bei der Dedolomitisierung und Verdrängung durch die nachfolgenden Calcitgenerationen.

6.2.2 Brekzienevolution

Diese acht Hauptmechanismen beteiligen sich in drei Stufen bei der Brekzienformation im hydrothermalen Umfeld. Dazu zählen

- 1.) die Propagation der Bruchgefüge während der Bildungsphase,
- 2.) die Abrasion der beanspruchten Gesteine und
- 3.) die Dilatation der Brekzierungszone.

Alle drei Phasen sind durch zwei Schwellenwerte von einander abgegrenzt. Der erste Schwellenwert ist der Grenzwert der mechanischen Diskontinuität, die entsteht, wenn ein Medium unterschiedliche Festigkeiten durch Deformationsprozesse erfährt. Beim zweiten handelt es sich um den Grenzwert der hydraulischen Kontinuität, die gebildet wird, wenn ein Fluid eine kontinuierliche Phase in einem Netzwerk von Bruch- und Störungszonen formt. Propagation der Bruchzonen und Abrasion des Gesteins werden durch den mechanischen Grenzwert getrennt, Abrasion und Dilatation werden durch das Erreichen der hydraulischen Kontinuität von einander abgegrenzt (LAZNICKA 1988).

1.) Bei der Propagation der Bruchsysteme kommt es zur Nukleation und dem Wachstum eines Netzes von Brüchen und Störungen. Dazu zählen die Brekzien, die durch tektonisches Zerschneiden, fluid-assoziierte Brekzierung und Volumenexpansion produziert wurden.

2.) Die Abrasionsphase zählt zur längsten Phase bei der Brekzierungsgenese. Dabei ist der Grenzwert der mechanischen Diskontinuität bereits überschritten und es entstehen Brekzien des tektonischen Zerschneidens, der fluid-assoziierten, der Volumenexpansion und der chemischen Reaktionen. Dabei werden multiphasige Zementationen durch pulsative Prozesse

gesteuert.

3.) In der Dilatationsphase besteht ein kommunizierendes Netz an Störungen und Brüchen, das kontinuierlich fluidgesättigt ist. Anzeichen dafür sind Kollapsbrekzien mit gravitativen und inversen Partikelgefügen unter dem Einfluß hydrothermalen Fluids. In dieser späten Brekzierungsphase treten ebenfalls mehrphasige Zementationen auf.

6.2.3 Die vier bearbeiteten Brekzien

Jede der vier bearbeiteten Brekzien zeigt charakteristische Morphologien der Hauptmechanismen und hinsichtlich ihrer Fragmentgröße und Partikelverteilung die energiespezifischen und somit dem umgebenden tektonischen Umfeld entsprechende Texturen. Bei allen Brekzien konnten keine Anzeichen von Volumenexpansionsbrekzierung und Korrosionserscheinungen gemacht werden. Alle Brekzien zeigen den Einfluß tektonischen Zerschneidens und Hydrofrakturierung. Deutlich ausgeprägte Brekzierungsformen der Dilatationsphase sind in allen Brekzien zu erkennen, da alle gravitative Gefüge enthalten. Dabei scheint die Dilatationsphase mit der Calcitzementation in Zusammenhang zu stehen, wie die gravitative eingeregelter Brekzienkörper mit calcitischer Zementation andeuten (siehe Kap. 4.1).

Der Einfluß chemischer Brekzierung (SAWKINS 1969, SAHIMI 1992, JÉBRAK 1992) ist, wie auch der damit gekoppelte Prozeß der Dedolomitisierung im Arbeitsgebiet beweist, ebenfalls in allen Brekzien sehr groß. So zeigt die Kathodolumineszenz deutlich das Zersplittern der Dolomitzemente durch den Calcit (siehe Anhang Fototafel 4, Fig. A und B) und die Bildung einer Mikrobrekzie.

Eine Ausnahme bildet die Brekzie der Esla-Einheit. In diesem tektonisch höchst beanspruchten Bereich sind die energetischen Bedingungen und chemischen Reaktionen am stärksten gewesen, wie die intensive Vermischung der Barcaliente und Alba Formation im Gelände vermuten läßt. Die späte Dilatation war nicht so umfangreich, wie bei den übrigen Brekzien, da z.B. gravitative Einregelungen nicht so deutlich sind.

So zeigen die Gefüge und Strukturen der bearbeiteten Brekzien Indizien für die von JÉBRAK (1997) als Hauptmechanismen der Klassen a, b, d, f, g und partiell h bezeichneten Vorgänge. Die chemische Brekzierung lief ebenfalls ab und war wichtig, hinterließ aber keine typischen Kor-

rosionsspuren, daher kann den Vorstellungen für korrosive Brekziierung (h) nur partiell zugestimmt werden.

Alle vier Brekzien sind in der Brekzienevolution weit fortgeschritten, wie die mehrphasigen Brekziierungen bis in den mikroskopischen Bereich andeuten. Dabei wurden beide Grenzparameter (mechanische Diskontinuität und hydraulische Kontinuität) überschritten, wie die mehrphasigen Zementationen vermuten lassen.

Die Brekziierungen liefen mehrfach (multipel) und sehr komplex ab, wobei diese entlang der Überschiebungsbahnen der Ponga-, Esla- und Picos-Einheit vor und während der Dolomitisierung, Dolomitzementation und Dedolomitisierung abgelaufen sein könnten. Anzeichen für eine weitere Brekziierung nach der Calcizementation fehlen.

Zur Benennung der bearbeiteten Brekzien wird für die Lokalitäten I., II. und IV. aus den oben genannten Ausführungen die Bezeichnung Hydrofrakturierungsbrekzie mit Kollapsstrukturen vorgeschlagen (siehe Kap. 6.2 b und g). Bei Lokalität III. sollte man sich wegen fehlender Komponentenanzahl auf Hydrofrakturierungsbrekzie einigen (siehe Kap. 6.2 b).

7 Fluid- und Brekziierungsmodell

Durch die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Daten und deren Interpretationen ließen sich bisher die zu Beginn dieser Arbeit gestellte Frage nach dem Zusammenspiel der Brekzierung und der Fluide nicht eindeutig klären. In diesem Kapitel soll nun der Bogen zwischen den Brekzien und den Zementationsphasen gespannt und als Synthese präsentiert werden.

Dabei ist die Hauptrolle von Störungen zur Kanalisierung des Fluidflusses erkannt (vgl. MUCHEZ & SINTUBIN 1998, BEHR et al. 1993, FISHER & BYRNE 1990, MOORE & VROLIJK 1992) und die Störungsbahnen werden als wichtiger Migrationsweg betrachtet.

Eine der Hauptantriebskräfte der Porenwasserströme ist die tektonische Kompression (OLIVER 1986). Dabei wird insbesondere bei Deckenüberschiebungen, wie sie in der Kantabrischen Zone zu beobachten sind, der Strom von Fluiden durch einen als „squeegee“-Effekt (Quetschwalze) bezeichneten Mechanismus mobilisiert und transportiert (siehe BUSCHKÜHLER & MACHEL 2000). Die Lösungen, von OLIVER (1986) als „tectonic brines“ bezeichnet, werden vor dem sich aufbauenden Orogengürtel in beckenwärts injiziert und strömen lateral durch die Schichten. HEYDARI (1997) faßt dieses Setting unter dem Begriff „collision margin burial realm“ zusammen. Ähnlich könnte der laterale Fluidstrom in der Kantabrischen Zone stattgefunden haben und die tektonische Kompression eine Mobilisation großer Fluidmengen verursacht haben.

Was passierte aber im Einzelnen an den Lokalitäten I. Ponga-Meré, II. Ponga-Priesca, III. Esla und IV. Picos? Wie hängen nun die Brekzien und Zemente zusammen? Gibt es überhaupt einen Zusammenhang zwischen Brekzien und Zementen?

Ja, es gibt ihn; so könnte die fluidassoziierte Brekzierung und die Zementationen in mindestens 5 Phasen (A bis E, siehe Abb. 98) erfolgt sein.

Phase A - 1. Schubphase mit Bruchprogradation

Entlang der Überschiebungsbahnen kommt es in der Kantabrischen Zone zu einer mehrphasigen Bruchprogradation infolge der zunehmenden

den tektonischen Aktivität und dem Aufbau eines suprahydrostatischen Porendruckes in der Barcaliente Fm. Der Mechanismus wird, durch Hydrofrakturierung verursacht, als hybrider Scher-Dehnungs-Bruch (siehe Abb. 98, Bild A, Punkte A und A') bezeichnet (vgl. BRANQUET et al. 1999). Durch die plötzliche Öffnung des Überschiebungssegmentes nehmen Fluiddruck und Differentialspannung schlagartig ab. Das Wandgestein implodiert und injiziert Gesteinsfragmente und hydrothermale Fluide (siehe Kap. 5.2.2) in den entstandenen Hohlraum.

Phase B - Fluidisierung

Fragmente und Fluide strömen als zähflüssiger Gesteinsbrei nach (Abb. 98, Bild B), solange der Druckunterschied zum umgebenden Gestein bestehen bleibt und freier Raum zur Verfügung steht. Dabei werden die bei der Implosion des Wandgesteines zuerst injizierten und unzementierten Komponenten teilweise von den Fluiden umgewandelt und zementiert (Fluidisierung nach BRANQUET et al. 1999). Dies könnte eine mögliche Erklärung für die Genese der Zebra-dolomite sein.

Phase C - Vorphase des 2. Schubes

Sobald das Platzangebot nicht mehr ausreicht (Abb. 98, Bild C), wird wieder ein Überdruck aufgebaut.

Phase D - 2. Schubphase mit fortgesetzter Bruchprogradation

Bei anhaltenden tektonischem Druck kommt es zur Bruchprogradation (Abb. 98, Bild D). Bei weiterer Druckzunahme kann es zur wiederholten Abfolge der geschilderten Vorgänge (A bis D, siehe grauer Pfeil Abb. 98) kommen.

Es ist anzunehmen, daß die Phasen A bis D während der Variszischen Kompression bei der Anlage der Überschiebungsbahnen und der Plazierungen der tektonischen Einheiten abgelaufen sind. Da die frühesten Zemente in allen vier Lokalitäten die Dolomite sind, ist es wahrscheinlich, daß es sich in den Phasen A bis D um dolomitisierende Fluide handelte, die maßgeblich an der hydraulischen Bruchbildung beteiligt waren. Einen Hinweis darauf könnten die Brekzien der 4 Lokalitäten (siehe Kap. 4.1 und Kap. 5.1.1 b) geben, da die Bereiche mit fluidassoziierten Brekzien (Hinweis auf Hydrofrak-

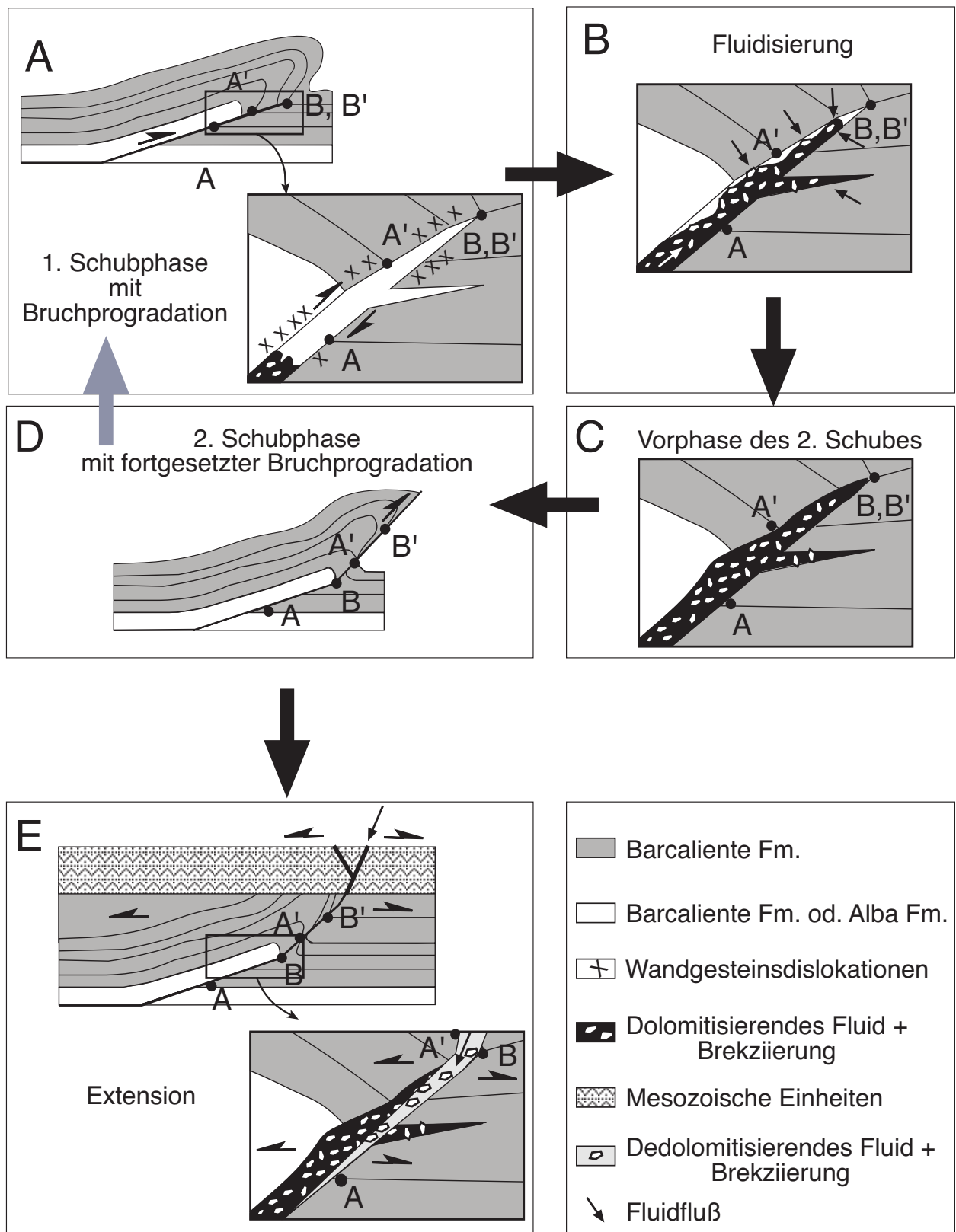


Abb. 98: Das dargestellte Fluidfluß- und Brekzierungsmodell wurde nach den Ideen von BRANQUET et al. (1999) für die Kantabrische Zone modifiziert

turierung) hauptsächlich dolomitisch sind. Aber der Übergang zu den calcitisch zementierten Bereichen ist nicht durch eine scharfe Grenze markiert.

Ursache des erhöhten Fluiddruckes in der Barcaliente Fm.

Vorraussetzung für die oben erwähnten Phasen A bis D ist ein suprahydrostatischer Fluiddruck. Da die bearbeiteten Brekzien alle in der Barcaliente Fm., bzw. bei der Lokalität III. Esla (Pico Jano) gemeinsam in den vermischten Formationen Barcaliente und Alba, auftreten, lag in dieser geologischen Einheit ein enormer Fluiddruck bei entsprechender Fluidsättigung vor.

In sedimentären Becken kann es zu einem Wechsel von hydrostatischem zu suprahydrostatischem Fluiddruck ab 3 km Tiefe kommen (WOOD & WALTHER 1986 und BRANQUET et al. 1999). Wie die Berechnung der PT-Bedingungen ergab (siehe Kap. 5.2.3), lag der Bildungsbereich der Dolomitimente des Arbeitsgebietes bei 4 km und tiefer. So kann der Fluiddruck dementsprechend nahezu lithostatische Werte erreichen.

Zusätzlich ist noch die das gesamte Arbeitsgebiet überdeckende Barcaliente Fm. hinsichtlich ihrer Geologie zu berücksichtigen. Diese dichte, mikritische und bis zu 500 m mächtige Karbonatabfolge mit häufig schichtparalleler Lamination (siehe Kap. 2) kann wie eine Barriere mit geringer Permeabilität in vertikaler Richtung (schichtparallele Laminationen) für ascendente Fluide aus den präkarbonischen Abfolgen gewirkt haben. Dabei muß die Barcaliente Fm. einen hohen internen Fluidsättigungsgrad gehabt haben, da sonst die hydraulische Brekzierung nicht möglich gewesen wäre.

Unter der Annahme, daß die Barcaliente Fm. zum Zeitpunkt der einsetzenden Variszischen Überschiebungen bereits 3 km versenkt war, liegt die Vermutung nahe, daß diese Einheit die „günstigsten“ Voraussetzungen zur Brekzienbildung lieferte. Dabei ist zu bedenken, daß die Barcaliente Fm. zum Zeitpunkt der Versenkung und dem Beginn der tektonischen Bewegungen einen hohen Füllgrad an Formationswässern (siehe Kap. 5.4) besessen haben könnte.

Phase E - Extension

Zur Invasion meteorischer Fluide (NESBITT 1992, NESBITT & MUEHLENBACHS 1989), um die es sich bei den dedolomitisierenden Fluiden gehandelt

haben könnte (siehe vorangegangene Kapitel), muß einerseits ein Migrationsweg vorhanden sein und andererseits das umgebende Spannungsfeld einen Strom vom Hangenden ins Liegende ermöglichen, wie es bei den Phasen A bis D nicht der Fall war.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung eines postvariszischen Dehnungssystems verändert sich das regionale Spannungsmuster der Kantabrischen Zone von einem ursprünglich kompressiv geprägten zu einem extensiven Bereich. Die eindringenden dedolomitisierenden Fluide brekzieren zum wiederholten Male die Störungszonen (siehe Kap. 6.2). Das Auftreten der Calcitimente in Zusammenhang mit der Extension lassen die gravitativen Gefüge von Kollapsbrekzien (Hinweis auf Zunahme des Platzangebotes) bei den calcitisch zementierten Brekzienbereichen vermuten.

So kann entlang der Störungsbahnen meteorisches Wasser bis zu einigen Kilometern tief in die brekziierten und dolomitierten Zonen in den Lokalitäten II. Ponga-Priesca und III. Esla (Pico Jano) eindringen.

Mit diesem Fluidmodell können die abweichenden Calcitwerte an $\delta^{13}\text{C}$ in Lokalität I. Ponga-Meré (siehe Kap. 5.3) und die erhöhten Salinitäten in Lokation IV. Picos (La Hermida) mit Auslaugung bzw. Auswaschen der jüngeren Abfolgen bei deszendenter Migration der Fluide in die Brekzien der Barcaliente Fm. erklärt werden.

Nur bei Lokalität IV. ist die Distanz der Brekzie zur Überschiebungsbahn eindeutig ca. 40 m. Im Gegensatz zu den anderen Lokalitäten ist die Dolomitierung viel intensiver gewesen und hat die ursprüngliche dunkelgraue Barcaliente Fm. vollkommen in ein hellbraun-beiges Gestein umgewandelt. Bei der nachfolgenden Dedolomitierung und Extensionsbewegung lag der „günstigere“ Weg des Fluids im Übergangsbereich von Dolomit und dolomitiertem Barcaliente Fm. Dies spricht wiederum für eine chemische Brekzierung und Dedolomitierung, da für den entsprechenden Prozeß der Dedolomitierung ein partiell dolomitiertem Mikrit die günstigsten Voraussetzungen bietet (vgl. HADLEY 1964).

8 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen die wichtige Rolle von Fluiden während tektonischer Prozesse in geologischen Zeiträumen. Die angewandten Methoden erlaubten, die komplexen Sachverhalte in Störungszonen zu erforschen und ein Fluidmodell aufzustellen.

Die dadurch erhaltenen Resultate werfen weitere Fragen auf:

Ein wichtiger Schritt in der Erforschungsgeschichte der Kantabrischen Zone wäre eine absolute Datierung der diagenetischen Prozesse und der Ausfällung der Zemente. Die Arbeitsgruppe „Kantabrisches Gebirge“ im Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Heidelberg dürfte diesbezüglich einige Fragen klären und die Ergebnisse der vorliegenden „Hydrofrakturierungsbrekzien“-Arbeit in weiterführende Modelle einbauen.

Bei den Berechnungen für die Bildungsbedingungen der Einschlüsse wäre es wichtig, den hypothetischen Gradienten die wahren Überlagerungsmächtigkeiten der Barcaliente Fm. beifügen zu können. Leider gibt es bisher keine Daten aus dem Arbeitsgebiet.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Studie ist der Einfluß der Dedolomitisierung im Bereich der Störungszonen in der Barcaliente Fm. Die Dedolomitisierung in der Láncara Fm. die DÍAZ-RODRÍGUEZ (1987) beschreibt, deutet darauf hin, daß dieser diagenetische Prozeß möglicherweise die gesamte Kantabrische Zone und, neben der Barcaliente Fm., weitere geologische Einheiten betraf. Daher wäre es wichtig, die räumliche Verteilung der Dedolomite festzustellen.

Bei der Dedolomitisierung wird Mg^{2+} abgeführt. Die bis dato allgemein durchgeführten Forschungen und Untersuchungen lassen dabei noch immer die Frage nach dem Verbleib des überschüssigen Mg^{2+} im geologischen Kreislauf offen.

9 Literatur

- ADRICHEM VAN, B.H.A. (1967): Devonian and lower Carboniferous conodonts of the Cantabrian mountains (Spain) and their stratigraphic application.- *Leidse Geol. Meded.*, 39, 129-192.
- ALLER, J. (1986): La estructura del sector meridional de las unidades del Aramo y Cuenca Carbonífera Central.- Unpubl. Thesis, Consejería de Industria y Comercio, 180 S., Principado de Asturias.
- ALONSO, J.L. (1987 a): Estructura y evolución tectonoestratigráfica de la región del Manto del Esla (Zona Cantábrica, NO de España).- Diputación Provincial, Inst. Bernardino de Sahagún, 275 S., León.
- ALONSO, J.L. (1987 b): Sequences of thrusts and displacement transfer in the superposed duplexes of the Esla Nappe region (Cantabrian Zone, NW Spain).- *J. Struct. Geol.*, 9 (8), 969-983.
- ALONSO, J.L. & PULGAR, J.A. (1995): La estructura de la Zona Cantábrica. In: ARAMBURU, C. & BASTIDA, F. (Eds.) *Geología de Asturias*.- 103-112, Oviedo (Ediciones TREA, S. L.).
- ALVAREZ-MARRON, J. & PÉREZ-ESTAÚN, A. (1988): A thin-skinned tectonics in the Ponga Region (Cantabrian Zone, NW Spain).- *Geol. Rdsch.*, 77 (2), 539-550.
- AMIEUX, P. (1982): La cathodoluminescence; methode d'etude sedimentologiques des carbonates.- *Bull. Cent. Rech. Exploration-Production Elf-Aquitaine*, 6 (2), 437-483.
- ANDERSEN, T., AUSTRHEIM, H., BURKE, E.A.J. & ELVEVOLD, S. (1993): N₂ and CO₂ in deep crustal fluids; evidence from the Caledonides of Norway.- *Chem. Geol.*, 108 (1-4), 113-132.
- ANDERSEN, T., BURKE, E.A.J. & AUSTRHEIM, H. (1989): Nitrogen-bearing, aqueous fluid inclusions in some eclogites from the Western Gneiss region of the Norwegian Caledonides.- *Contr. Min. Petrol.*, 103 (2), 153-165.
- ARBOLEYA, M.L. (1981): La estructura del manto del Esla (Cordillera Cantábrica, Leon).- *Bol. Geol. Min.*, 92 (1), 19-40.
- ARBOLEYA, M.L. (1983): Las rocas cataclásticas de la base del manto del Esla (Cordillera Cantábrica, Leon). Libro Jubilar J. M. Ríos. *Geología de España*; Tomo 3.- 157-163, Madrid (Inst. Geol. y Min. Esp.).
- ARENAS, C., ALONSO, Z.A.M. & PARDO, G. (1999): Dedolomitization and other early diagenetic processes in Miocene lacustrine deposits, Ebro Basin (Spain).- *Sed. Geol.*, 125 (1-2), 23-45.
- ATKINSON, B.K. (1984): Subcritical crack growth in geological materials.- *J. Geophys. Res.*, 89 (6), 4077-4114.
- BAHAMONDE, J.R. & COLMENERO, J.R. (1993): Analisis estratigrafico del Carbonifero medio y superior del Manto del Ponga (Zona Cantábrica).- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 19, 155-193.
- BAKKER, R.J. (1997): Clathrates; computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures.- *Computers & Geosciences*, 23 (1), 1-18.
- BAKKER, R.J. (1999): Optimal Interpretation of Microthermometrical Data from Fluid Inclusions: Thermodynamic Modelling and Computer Programming.- *Habilitationschrift, Geologisch-Paläontologisches Institut*, 44 S., Heidelberg.
- BAKKER, R.J. & JANSEN, B.H. (1990): Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations.- *Nature*, 345 (6270), 58-60.
- BAKKER, R.J. & JANSEN, J.B.H. (1991): Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO₂-H₂O inclusions in natural quartz.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55 (8), 2215-2230.
- BAKKER, R.J. & JANSEN, J.B.H. (1993): Calculated fluid evolution path versus fluid inclusion data in the COHN system as exemplified by metamorphic rocks from Rogaland, South-west Norway.- *J. Met. Geol.*, 11 (3), 357-370.
- BARBA, P., FERNÁNDEZ, L.P., RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & COLMENERO, J.R. (1990): Estratigrafía. In: RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. (Ed.) *Mapa geológico de España - Riaño*.- 10-87, Madrid (IGME).
- BARKER, C.E. & HALLEY, R.B. (1986): Fluid inclusion, stable isotope, and vitrinite reflectance; evidence for the thermal history of the Bone Spring Limestone, southern Guadalupe Mountains, Texas.- *SEPM Spec. Publ.*, 38, 189-203.
- BARROIS, C. (1881): Sur le calcaire carbonifère du Nord de l'Espagne.- *Compte Rendu*, X, 516-524, Alger.
- BASTIDA, F. & CASTRO, S. (1988): Estructura del sector septentrional de la Escama de Tameza (Zona Cantábrica, NW de España).- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 17, 67-85.
- BASTIDA, F., MARCOS, A., ARBOLEYA, M.L. & MENDEZ, I. (1976): La unidad de Pena Corada y su relacion con el Manto del Esla (Zona Cantábrica, NW de España).- *Brev. Geol. Astúrica*, 20 (4), 49-55.
- BASTIDA, F., MARCOS, A., PEREZ, E.A. & PULGAR, J.A. (1984): Geometría y evolución estructural del Manto de Somiedo, Zona Cantábrica, N.O. España.- *Bol. Geol. Min.*, 95 (6), 517-539.
- BEACH, A. (1980): Numerical models of hydraulic fracturing and the interpretation of syntectonic veins.- *J. Struct. Geol.*, 2 (4), 425-438.
- BEHR, H.J. & GERLER, J. (1987): Inclusions of sedimentary brines in post-Variscan mineralizations in the Federal Republic of Germany; a study by neutron activation analysis.- *Chem. Geol.*, 61 (1-4), 65-77.
- BEHR, H.J., GERLER, J., HEIN, U.F. & REUTEL, C.J. (1993): Tectonic brines and basement brines in den mitteleuropäischen Varisziden; Herkunft, metallogenetische Bedeutung und geologische Aktivität. In: GROOS, U.H., JAHNKE, H. & SCHINDLER, E. (Eds.) *Otto Heinrich Walliser; Festschrift*.- 3-28, Göttingen (Geologisch-Paläontologisches Institut der Georg-August-Universität).
- BENNETT, D.G. & BARKER, A.J. (1992): High salinity fluids; the results of retrograde metamorphism in thrust zones.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 (1), 81-95.
- BETHKE, C.M. (1985): A numerical model of compaction-driven groundwater flow and heat transfer and its application to the paleohydrology of intracratonic sedimentary basins.- *J. Geophys. Res.*, B 90 (8), 6817-6828.
- BJØRLYKKE, K. (1994): Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins.- *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 78, 127-140.
- BJØRLYKKE, K. (1997): Lithological Control on Fluid Flow in Sedimentary Basins. In: JAMTVEIT, B. & YARDLEY, B.W.D. (Eds.) *Fluid flow and transport in rocks*.- 15-33, London (Chapman and Hall).
- BLOUNT, D.N. & MOORE, C.H., JR. (1969): Depositional and non-depositional carbonate breccias, Chiantla Quadrangle, Guatemala.- *GSA Bull.*, 80 (3), 429-441.
- BODNAR, R.J. (1994): Philosophy of fluid inclusion analysis. In: DeVIVO, B. & FREZZOTTI, M.L. (Eds.) *Fluid inclusions in minerals: Methods and applications*.- 1-6, Pontignano - Siena (Virginia Tech).
- BODNAR, R.J. & BETHKE, P.M. (1984): Systematics of stretching of fluid inclusions; I, Fluorite and sphalerite at 1 at-

- mosphere confining pressure.- *Econ. Geol.*, 79 (1), 141-161.
- BODNAR, R.J., STERNER, S.M. & HALL, D.L. (1989): SALTY; a Fortran program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl-H₂O.- *Computers & Geosciences*, 15 (1), 19-41.
- BODNAR, R.J. & VITYK, M.O. (1994): Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In: DEVIVO, B. & FREZZOTTI, M.L. (Eds.) *Fluid inclusions in minerals: Methods and applications*.- 117-130, Pontignano - Siena (Virginia Tech).
- BORISENKO, A.S. (1977): Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method.- *Sov. Geol. Geophys.*, 18 (8), 11-18.
- BOSCH VAN DEN, W.J. (1969): The relationship between orogenesis and sedimentation in the SW part of the Cantabrian Mountains (NW Spain).- *Leidse Geol. Meded.*, 43, 227-233.
- BOSCHMA, D. & STAALDUINEN VAN, C.J. (1968): Mappable units of the Carboniferous in the southern Cantabrian Mountains.- *Leidse Geol. Meded.*, 43, 221-232.
- BOWMAN, M.B.J. (1979): The depositional environments of a limestone unit from the San Emiliano Formation (Namurian/Westphalian), Cantabrian Mts., NW Spain.- *Sed. Geol.*, 24 (1-2), 25-43.
- BOYER, S.E. (1986): Styles of folding within thrust sheets; examples from the Appalachian and Rocky Mountains of the U.S.A. and Canada.- *J. Struc. Geol.*, 8 (3-4), 325-339.
- BOYLE, R. (1672): *An essay about the origine & virtues of gems*, London.
- BRANQUET, Y., CHEILLETZ, A., GIULIANI, G., LAUMONIER, B. & BLANCO, O. (1999): Fluidized hydrothermal breccia in dilatant faults during thrusting; the Colombian emerald deposits.- *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 155, 183-195.
- BRAUER, J.F. (1985): Experimental hydrothermal dedolomitization.- *GSA Bull.*, 96 (8), 1096-1099.
- BRAUER, J.F. & BAKER, P.A. (1984): Experimental hydrothermal dedolomitization.- *AAPG Bull.*, 68 (4), 456-457.
- BREWSTER, D. (1823): *Fluids in the cavities of minerals*.- *Edinb. N. Ph. J.*, 9, 94-107.
- BRIME, C. (1985): A diagenesis to metamorphism transition in the Hercynian of NW Spain.- *Min. Mag.*, 49 (Part 3; 352), 481-484.
- BUDAI, J.M., LOHMANN, K.C. & OWEN, R.M. (1984): Burial dedolomite in the Mississippian Madison Limestone, Wyoming and Utah thrust belt.- *J. Sed. Petrol.*, 54 (1), 276-288.
- BURKE, E.A.J. (1994): Raman microspectrometry of fluid inclusions: The daily practice. In: DEVIVO, B. & FREZZOTTI, M.L. (Eds.) *Fluid inclusions in minerals: Methods and applications*.- 25-44, Pontignano - Siena (Virginia Tech).
- BURRUSS, R.C. (1981): Hydrocarbon fluid inclusions in studies of sedimentary diagenesis. In: HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (Eds.) *Fluid inclusions, applications to petrology*.- 138-156, Toronto (Mineralogical Association of Canada).
- BURRUSS, R.C. (1991): Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions.- *SEPM Short Course Notes*, 25, 1-7.
- BURRUSS, R.C., CERCONE, K.R. & HARRIS, P.M. (1985): *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publications*.- Carbonate cements, 36, 277-289.
- BUSCHKÜHLER, B.E. & MACHEL, H.G. (2000): Diagenese und Paläoporenwasserfluß in tiefen devonischen Gasfeldern von Alberta, Canada.- *Mittl. Ges. Geol. Bergbaustud. Österreich.*, 43, 31-32.
- BUTLER, R.W.H. (1982): The terminology of structures in thrust belts.- *J. Struc. Geol.*, 4 (3), 239-245.
- CARPENTER, S.J. & LOHMANN, K.C. (1989): $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ variations in Late Devonian marine cements from the Golden Spike and Nevis reefs, Alberta, Canada.- *J. Sed. Petrol.*, 59 (5), 792-814.
- CARRIER, A. & JÉBRAK, M. (1994): Structural evolution and metallogeny of the Silidor mesothermal, gold-quartz deposit, southern Abitibi greenstone belt, Quebec.- *Geological Association of Canada; Mineralogical Association of Canada; annual meeting; program with abstracts* 19, 18, Waterloo.
- CARTWRIGHT, I. & BUICK, I.S. (1999): The flow of surface-derived fluids through Alice Springs age middle-crustal ductile shear zones, Reynolds Range, central Australia.- *J. Met. Geol.*, 17 (4), 397-414.
- CATHLES, L.M. & SMITH, A.T. (1983): Thermal constraints on the formation of mississippi valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis.- *Econ. Geol.*, 78 (5), 983-1002.
- CHOQUETTE, P.W. & JAMES, N.P. (1990): Limestones - The deep burial environment. In: MCILREATH, I.A. & MORROW, D.W. (Eds.) *Diagenesis*.- 75-111, Waterloo (Geological Association of Canada).
- CIE (1931, 1976): Commission internationale de l'Eclairage.- (<http://www.hike.te.chiba-u.ac.jp/ikeda/CIE/index.html>).
- CLARK, D.N. (1980): The diagenesis of Zechstein carbonate sediments. In: FÜCHTBAUER, H. & PERYT, T.M. (Eds.) *The Zechstein basin with emphasis on carbonate sequences*.- 167-203, Stuttgart (E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung).
- CLENDENIN, C.W. & DUANE, M.J. (1990): Focused fluid flow and Ozark mississippi valley-type deposits.- *Geology*, 18 (2), 116-119.
- COLMENERO, J.R., AGUEDA, J.A., FERNANDEZ, L.P., SALVADOR, C.I., BAHAMONDE, R.J.R. & BARBA, P. (1988): Fan-delta systems related to the Carboniferous evolution of the Cantabrian Zone, northwestern Spain. In: NEMEC, W. & STEEL, R.J. (Eds.) *Fan deltas; sedimentology and tectonic settings*.- 267-285, Glasgow (Blackie & Son).
- COLMENERO, N., J.R., AGUEDA, V., J.A., BAHAMONDE, J.R., BARBA, F.J., BARBA, P., FERNANDEZ, L.P. & SALVADOR, C.I. (1993): Evolucion de la cuenca de antepais Namuriense y Westfaliense de la Zona Cantábrica, Noroeste de España.- *Compte Rendu*, XII (2), 175-190.
- COLMENERO, N.J.R. & BAHAMONDE, R.J.R. (1986): Analisis estratigrafico y sedimentologico de la cuenca Estefaniense de Sebarga, Region de Mantos, Z. Cantábrica.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 16, 103-119.
- CONIGLIO, M., SHERLOCK, R., WILLIAMS, J.A.E., MIDDLETON, K. & FRAPE, S.K. (1994): Burial and hydrothermal diagenesis of Ordovician carbonates from the Michigan Basin, Ontario, Canada.- *IAS Spec. Publ.*, 21, 231-254.
- COPLEN, T.B., KENDALL, C. & HOPPLE, J. (1983): Comparison of stable isotope reference samples.- *Nature*, 302 (5905), 236-238.
- CORNELIUS, H.P. (1927): Über tektonische Breccien, tektonische Rauhacken und verwandte Erscheinungen.- *Cbl. Mineral.*, B, 120-130.
- COUNTER BENISON, K. & LOWENSTEIN, T.K. (1997): Carbonate-hosted mineralization of the Lower Ordovician Ogdenburg Formation; evidence for a Paleozoic thermal anomaly in the St. Lawrence-Ottawa Lowlands of New York and Ontario.- *SEPM Spec. Publ.*, 57, 207-218.
- CRAIG, H. (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: TONGIORGI, E. (Ed.) *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*.- 161-182 (Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio

- rio di Geologia Nucleare).
- CRAWFORD, M.L. (1981): Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In: HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (Eds.) Fluid inclusions, applications to petrology.- 75-100, Toronto (Mineralogical Association of Canada).
- CZERNIAKOWSKI, L.A., LOHMANN, K.C. & WILSON, J.L. (1984): Closed-system marine burial diagenesis; isotopic data from the Austin Chalk and its components.- *Sedimentology*, 31 (6), 863-877.
- DARIMONT, A., BURKE, E. & TOURET, J. (1988): Nitrogen-rich metamorphic fluids in Devonian metasediments from Bastogne, Belgium.- *Bull. Min. Proc.*, 111 (3-4), 321-330.
- DEICHA, G. (1950): Essais par écrasement de fragments minéraux pour la mise en évidence d'inclusions de gaz sous pression.- *Soc. Franc. Miner., B.*, 73 (7-9), 439-445.
- DELHAYE, M. & DHAMELINCOURT, P. (1975): Raman microprobe and microscope with laser excitation.- *J. Raman Spectrosc.*, 3, 33-43.
- DEMING, D., NUNN, J.A. & EVANS, D.G. (1990): Thermal effects of compaction-driven groundwater flow from overthrust belts.- *J. Geophys. Res.*, 95 (5), 6669-6683.
- DHAMELINCOURT, P., BENY, J.M., DUBESSY, J.C. & POTY, B. (1979): Analyse d'inclusions fluides a la microsonde Mole a effet Raman.- *Bull. Min.*, 102 (5-6, Minéraux et Minerais), 600-610.
- DHAMELINCOURT, P. & SCHUBNEL, H.-J. (1977): La microsonde moléculaire à laser et son application à la minéralogie et la gemmologie.- 1. *Rev. Gemm. (Ass. franc. Gemm.)*, 52.
- DIAMOND, L.W. & MARSHALL, D.D. (1990): Evaluation of the fluid-inclusion crushing-stage as an aid in exploration for mesothermal gold-quartz deposits.- *J. Geochem. Explor.*, 38 (3), 285-297.
- DÍAZ-RODRÍGUEZ, L.A. & FERNÁNDEZ, C.J. (1988): Structure, mineralogy, and geochemistry of the Grupo Cantabria Pb-Zn deposit, Caranga de Arriba, Asturias, northwestern Spain.- *Econ. Geol.*, 83(7), 1453-1461.
- DÍAZ-RODRÍGUEZ, L.A. (1987): A dolomitization-dedolomitization process of the Láncara Formation (Lower-Middle Cambrian) in the fold and nappe region from the Cantabrian Zone, northwestern Spain.- International conference on Iberian terranes and their regional correlation, 100, Oviedo.
- DICKSON, J.A.D. & COLEMAN, M.L. (1980): Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis.- *Sedimentology*, 27 (1), 107-118.
- DOLOMIEU DE, D. (1791): Sur un genre de pierres très peu effervescentes avec les acides & phosphorescentes par la collision.- *Obsér. et mem. sur la phys., sur l'hist. natur. et sur les arts et metiers (J. Physique)*, 39, 3-10.
- DOROBK, S.L. (1987): Petrography, geochemistry, and origin of burial diagenetic facies, Siluro-Devonian Helderberg Group (carbonate rocks), central Appalachians.- *AAPG Bull.*, 71 (5), 492-514.
- DUBESSY, J., AUDEOUD, D., WILKINS, R. & KOSZTOLANYI, C. (1982): The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions.- *Chem. Geol.*, 37 (1-2), 137-150.
- DUNNINGTON, H.V. (1967): Aspects of diagenesis and shape change in stylolitic limestone reservoirs.- *Proceedings - World Petroleum Congress/Actes et Documents - Congres Mondial du Petrole*, 339-352.
- EADINGTON, P., PALMER, N. & GEORGE, S. (1999): Influence of the aromatic fraction on fluorescence colour of natural oil inclusions from oil fields in Australia and Papua New Guinea.- Conference of the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland. Hydrocarbon-bearing inclusions in crustal rocks - study, methods, applications & case histories, 5, Galway.
- EICHMÜLLER, K. (1985): Die Valdeteja Formation; Aufbau und Geschichte einer oberkarbonischen Karbonatplattform (Kantabrisches Gebirge, Nordspanien).- *Facies*, 13, 45-154.
- EICHMÜLLER, K. (1986): Some Upper Carboniferous, Namurian-Westphalian, lithostratigraphic units in northern Spain; results and implications of an environmental interpretation.- *Bol. Geol. Min.*, 97 (5), 590-607.
- EICHMÜLLER, K. & SEIBERT, P. (1984): Faziesentwicklung zwischen Tournai und Westfal D im Kantabrischen Gebirge (NW-Spanien).- *Z. dt. geol. Ges.*, 135, 163-191.
- EVAMY, B.D. (1969): The precipitational environment and correlation of some calcite cements deduced from artificial staining.- *J. Sed. Petrol.*, 39 (2), 787-793.
- EVERS, H.J. (1967): Geology of the Leonides between the Bernesga and Porma rivers, Cantabrian mountains (NW Spain).- *Geol. Mijn.*, 46 (12), 483.
- EZQUERRA DEL BAYO, J. (1844): Descripción geognóstica y minera de la provincia de Palencia.- *Bol. Oficial de Minas*, XIV, 160-163.
- FARIAS, P. (1982): La estructura del sector central de los Picos de Europa.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 12, 63-72.
- FISHER, D.M. & BYRNE, T. (1990): The character and distribution of mineralized fractures in the Kodiak Formation, Alaska; implications for fluid flow in an underthrust sequence.- *J. Geophys. Res.*, 95 (6), 9069-9080.
- FORDE, A. & BELL, T.H. (1994): Late structural control of mesothermal vein-hosted gold deposits in central Victoria, Australia; mineralization mechanisms and exploration potential.- *Ore Geol. Rev.*, 9 (1), 33-59.
- FRIEDMAN, G.M. & SANDERS, J.E. (1978): Principles of sedimentology.- 792 S., New York (Wiley).
- FRIEDMAN, I. & O'NEILL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest.- *Geol. Survey Prof. Pap.*, 440 KK, 12.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine.- 1141 S., Stuttgart (E. Schweizerbarthsche Verlagsbuchhandlung).
- FÜCHTBAUER, H. & RICHTER, D.K. (1988): Karbonatgesteine. In: FÜCHTBAUER, H. (Ed.) Sedimente und Sedimentgesteine.- 233-434, Stuttgart (E. Schweizerbarthsche Verlagsbuchhandlung).
- GARCÍA-ESPINA, R. (1991): La estructura del borde occidental de la cuenca Vasco-Cantábrica en el área de Campoo (Cantabria-Palencia).- Unpubl. Thesis de Licenciatura, Univ. Oviedo, 38 S., Oviedo.
- GARCÍA-LOPEZ, S., BRIME, C., BASTIDA, F. & SARMIENTO, G.N. (1997): Simultaneous use of thermal indicators to analyse the transition from diagenesis to metamorphism: an example from the Variscan Belt of northwest Spain.- *Geol. Mag.*, 143 (3), 323-334.
- GARRABOS, Y., TUFEV, R., LE NEINDRE, B., ZALCZER, G. & BEYSENS, D. (1980): Rayleigh and Raman scattering near the critical point of carbon dioxide.- *J. Chem. Phys.*, 72, 4637-4651.
- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. (1984): Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of strata-bound ore deposits; 1, Mathematical and numerical model.- *Amer. J. Sc.*, 284 (10), 1085-1124.
- GARVEN, G. & FREEZE, R.A. (1984): Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of strata-bound ore deposits; 2, Quantitative results.- *Amer. J. Sc.*, 284 (10), 1125-1174.
- GE, S. & GARVEN, G. (1989): Tectonically induced transient

- groundwater flow in foreland basin.- *Geophysical Monograph*, 48 (3), 145-158.
- GINKEL, A.C.V. (1965): Carboniferous fusulinids from the Cantabrian Mountains.- *Leidse Geol. Meded.*, 34, 1-225.
- GOLDSTEIN, R.H. & REYNOLDS, T.J. (1994): Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals.- *SEPM Short Course*, 31, 198 S.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F. & ARRIBAS-MORENO, A. (1994): Descripción de las mineralizaciones de Pb-Zn del sector sudeste de Picos de Europa (norte de España); implicaciones metalogenéticas.- *Bol. Geol. Min.*, 105 (3), 249-262.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F., BOTH, R.A., MANGAS, J. & ARRIBAS-MORENO, A. (2000): Metallogenesis of Zn-Pb carbonate-hosted mineralization in the southeastern region of the Picos de Europa (central northern Spain) Province; geologic, fluid inclusion and stable isotope studies.- *Econ. Geol.*, 95 (1), 19-39.
- GONFIANTINI, R. (1978): Standard for stable isotope measurements in natural compounds.- *Nature*, 271, 534-536.
- GONZÁLEZ LASTRA, J. (1978): Facies salinas en la Caliza de Montaña (Cordillera Cantábrica).- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 10, 249-259.
- GOODSELL, H.G. & GARMAN, R.K. (1969): Carbonate geochemistry of Superior deep test well, Andros Island, Bahamas.- *AAPG Bull.*, 53 (3), 513-536.
- GRAAFF VAN DE, W.J.E. (1971a): Three Upper Carboniferous limestone rich, high-destructive, deltasystems with submarine fan deposits, Cantabrian Mountain, Spain.- *Leidse Geol. Meded.*, 46, 157-215.
- GRAAFF VAN DE, W.J.E. (1971b): The Piedrasluengas Limestone, a possible model of limestone facies distribution in the Carboniferous of the Cantabrian Mountains.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 3, 151-159.
- GRANATH, V.C. (1991): Geochemical constraints on the origin of dolomite in the Ordovician Trenton and Black River limestones, Albion-Scipio area, Michigan. AAPG 1991 annual convention with DPA/ EMD divisions and SEPM, an associated society.- *AAPG Bull.*, 75 (3), 584-585.
- GREGG, J.M. & SIBLEY, D.F. (1984): Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture.- *J. Sed. Petrol.*, 54 (3), 908-931.
- GRIMM, W.D. (1962): Idiomorphe Quarze als Leitminerale für salinare Fazies.- *Erdöl u. Kohle*, 15, 880-887.
- GROOT DE, K. (1967): Experimental dedolomitization.- *J. Sed. Petrol.*, 37 (4), 1216-1220.
- GROSSMAN, E.L. (1994): The carbon and oxygen isotope record during the evolution of Pangea; Carboniferous to Triassic. In: KLEIN, G.D. (Ed.) *Pangea; paleoclimate, tectonics, and sedimentation during accretion, zenith and breakup of a supercontinent*. GSA Special Paper 288.- 207-228, Boulder (Geological Society of America).
- GUILHAUMOU, N., COUTY, R. & DAHAN, N. (1987): Deformation of fluid inclusions in fluorite under confining pressure.- *Chem. Geol.*, 61 (1-4), 47-53.
- GUILHAUMOU, N., SZYDLOWSKI, N. & PRADIER, B. (1990): Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infra-red and fluorescence microspectrometry.- *Min. Mag.*, 54, 311-324.
- GUTIÉRREZ, G. (1992): El Antiforme de Narcea y su relación con los mantos occidentales de la Zona Cantábrica.- Thesis doctoral, Univ. Oviedo, 318 S., Oviedo.
- HADLEY, D.W. (1961): Alkali reactivity of carbonate rocks - expansion and dedolomitization.- *Highway Res. Brd. Proc.*, 40, 462-474.
- HADLEY, D.W. (1964): Alkali reactivity of dolomitic carbonate rocks.- *Highway Res. Rec.*, 45, 1-19.
- HARBAUGH, D.W. & DICKINSON, W.R. (1981): Depositional facies of Mississippian clastics, Antler foreland basin, central Diamond Mountains, Nevada.- *J. Sed. Petrol.*, 51 (4), 1223-1234.
- HARLAND, W.B., ARMSTRONG, R.L., CRAIG, L.E., SMITH, A.G. & SMITH, D.G. (1990): *A geologic time scale 1989*.- 263 S., Cambridge (Cambridge).
- HARRIS, C.C. (1966): On the role of energy in comminution: A review of physical and mathematical principles.- *Trans. Inst. Min. Metall.*, 75, C37-C56.
- HEDENQUIST, J.W. & HENLEY, R.W. (1985): Hydrothermal eruptions in the Waiotapu geothermal system, New Zealand; their origin, associated breccias, and relation to precious metal mineralization.- *Econ. Geol.*, 80 (6), 1640-1668.
- HEIM, A. (1921): *Geologie der Schweiz*.- 476 S., Leipzig (Tauchnitz Verlag).
- HEMLEBEN, C. & REUTHER, C.D. (1980): Allodapic limestones of the Barcaliente Formation (Namurian A) between Luna and Cea rivers (southern Cantabrian Mountains, Spain).- *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 159 (2), 225-255.
- HEREDIA, N. & RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L.R. (1994): Tectónica. In: RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. (Ed.) *Mapa geológico de España - Potes*.- 78-87 (IGME).
- HEREDIA, N., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L.R. & WAGNER, R.H. (1990): Carboniferous of the Palentian Zone. In: DALLMEYER, R.D. & MARTINEZ, G.E. (Eds.) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*.- 34-38, Berlin (Springer-Verlag).
- HEWARD, A.P. (1978): Alluvial fan and lacustrine sediments from the Stephanian A and B (La Magdalena, Cineramatalana and Sabero coalfields), northern Spain.- *Sedimentology*, 25 (4), 451-483.
- HEWARD, A.P. & READING, H.G. (1980): Deposits associated with a Hercynian to late Hercynian continental strike-slip system, Cantabrian Mountains, northern Spain.- *IAS Spec. Publ.*, 4, 105-125.
- HEYDARI, E. (1997): Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American sedimentary basins.- *SEPM Spec. Publ.*, 57, 53-79.
- HINES, F.M. (1985): *Sedimentation and tectonics in northwest Santander*.- Excursion Guidebook 9; 6th European Regional Meeting, 371-392.
- HOEFS, J. (1987): *Stable Isotope Geochemistry*.- 486 S., Heidelberg (Springer-Verlag).
- HOLAIL, H., LOHMANN, K.C. & SANDERSON, I. (1988): Dolomitization and dedolomitization of Upper Cretaceous carbonates; Bahariya Oasis, Egypt.- *SEPM Spec. Publ.*, 43, 191-207.
- HOLMES, A. (1965): *Principles of physical geology (revised edition)*.
- HOWER, J., ESLINGER, E., HOWER, M.E. & PERRY, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment; 1, Mineralogical and chemical evidence.- *GSA Bull.*, 87 (5), 725-737.
- HUBBERT, M.K. & RUBEY, W.W. (1959): Mechanics of fluid-filled porous solids and its application to overthrust faulting, Part 1 of Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting.- *GSA Bull.*, 70 (2), 115-166.
- IAEA/WMO (1998): *Global Network for Isotopes in Precipitation*.- The GNIP Database, Release 3, October 1999 (URL: <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.htm>).
- ILLING, L.V. (1959): Deposition and diagenesis of some upper Palaeozoic carbonate sediments in western Canada.- 5th World Petroleum Congress, 23-52, New York.
- JAMES, N.P. & CHOQUETTE, P.W. (1990): Carbonate diagenesis on the modern and ancient sea floor, meteoric

- diagenesis and diagenesis in the zone of mixed waters. In: BLOY, G.R. & HADLEY, M.G. (Eds.) The development of porosity in carbonate reservoirs; short course notes.- 1.1-1.63, Canada (Canadian Society of Petrologists).
- JAMES, N.P. & GINSBURG, R.N. (1979): The seaward margin of Belize barrier and atoll reefs; morphology, sedimentology, organism distribution and late Quaternary history.- IAS Spec. Publ., 3, 1-191.
- JÉBRAK, M. (1984): Contribution à l'histoire naturelle des filons F-Ba des Hercynides françaises et marocaines.- 510 S.
- JÉBRAK, M. (1992): Les textures intra-filoniennes, marqueurs des conditions hydrauliques et tectoniques.- Chron. Rech. Min., 506, 55-65.
- JÉBRAK, M. (1997): Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits; a review of mechanisms, morphology and size distribution.- Ore Geol. Rev., 12(3), 111-134.
- JOACHIMSKI, M.M. (1991): Stabile Isotope (C, O) und Geochemie der Purbeck-Mikrite in Abhängigkeit von Fazies und Diagenese (Berriasian/Schweizer und Französischer Jura, Südengland).- Erlanger geol. Abh., 119, Geologisch-Paläontologisches Institut, 114 S., Erlangen.
- JULIVERT, M. (1960): Estudio geológico de la Cuenca de Beleño, valles altos del Sella, Ponga, Nalón y Esla, de la Cordillera Cantábrica).- Bol. Inst. geol. min. Esp., 71, 1-346.
- JULIVERT, M. (1967 a): La ventana tectónica del río Color y la prolongación septentrional del manto del Ponga (cordillera Cantábrica, España). Geología de la region de mantos al E. de la cuenca carbonifera central (cord. Cantábrica).- Trab. Geol. Univ. Oviedo, 1, 1-26.
- JULIVERT, M. (1967 b): La ventana del río Monasterio y la terminación meridional del manto del Ponga. Geología de la region de mantos al E. de la cuenca carbonifera central (cord. Cantábrica).- Trab. Geol. Univ. Oviedo, 1, 59-76.
- JULIVERT, M. (1971): Decollement tectonics in the Hercynian Cordillera of Northwest Spain.- Amer. J. Sc., 270(1), 1-29.
- JULIVERT, M. (1978): Hercynian Orogeny and Carboniferous palaeogeography in northwestern Spain; a model of deformation-sedimentation relationships.- Z. dt. geol. Ges., 129(2), 565-592.
- JULIVERT, M. (1979): A cross section through the northern part of the Iberian Massif; its position within the Hercynian fold belt.- Krystallinikum, 14, 51-67.
- JULIVERT, M. (1981): A cross-section through the northern part of the Iberian Massif.- Geol. Mij., 60(1), 107-128.
- JULIVERT, M. (1983): La estructura de la Zona Cantábrica. Libro Jubilar J. M. Ríos. Geología de España; Tomo 3.- 339-380, Madrid (Inst. Geol. y Miner. Esp.).
- JULIVERT, M. & ARBOLEYA, M.L. (1986): Areal balancing and estimate of areal reduction in a thin-skinned fold and thrust belt (Cantabrian Zone, NW Spain); constraints on its emplacement mechanism.- J. Struc. Geol., 8 (3-4), 407-414.
- JULIVERT, M. & MARCOS, A. (1973): Superimposed folding under flexural conditions in the Cantabrian Zone (Hercynian Cordillera, northwest Spain).- Amer. J. Sc., 273 (5), 353-375.
- JULIVERT, M., MARCOS, A. & PÉREZ-ESTAÚN, A. (1977): La structure de la chaîne hercynienne dans le secteur iberique et l'arc ibero-armoricain. La chaîne varisque d'Europe moyenne et occidentale.- Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, 243, 429-440, Paris.
- KALYZHUNYI, V.A. (1971): The refilling of liquid inclusions in minerals and its genetic significance.- L'vov. Gos. Univ. Mineral. Sbornik, 25, 124-131.
- KANIS, J. (1956): Geology of the eastern zone of the Sierra del Brezo (Palencia-Spain).- Leidse Geol. Meded., 20, 375-445.
- KASTNER, M. (1982): When does dolomitization occur and what controls it?- IAS International Congress on Sedimentology 11, 124.
- KATZ, A. (1968): Calcian dolomites and dedolomitization.- Nature, 217 (3), 439-440.
- KAUFMAN, J. (1994): Numerical models of fluid flow in carbonate platforms; implications for dolomitization.- J. Sed. Res., 64 (1), 128-139.
- KELLY, E.G. & SPOTTSWOOD, D.J. (1982): Introduction to Mineral Processing, New York (Wiley).
- KERKHOF VAN DEN, A.M. (1987): The fluid evolution of the Harnsarvet ore deposit, central Sweden.- Geologiska Foereningen i Stockholm Foerhandlingar, 109 (1), 1-12.
- KERKHOF VAN DEN, A.M. & OLSEN, S.N. (1990): A natural example of superdense CO₂ inclusions; microthermometry and Raman analysis.- Geochim. Cosmochim. Acta, 54 (3), 895-901.
- KERKHOF VAN DEN, F. & THIERY, R. (1994): Phase transitions and density calculation in the CO₂-CH₄-N₂ system. In: DeVIVO, B. & FREZZOTTI, M.L. (Eds.) Fluid inclusions in minerals: Methods and applications.- 171-190, Pontignano - Siena (Virginia Tech).
- KICK, F. (1885): Das Gesetz des proportionalen Widerstandes und seine Anwendung.- 14 S., Leipzig (Arthur Felix).
- KISS, J. (1980): Les processus de „dolomitisation-dedolomitisation-recalcitisation“ aux conditions hydrothermales, entre 50-350 °C.- International Geological Congress, 26, Vol. 2, 495.
- KOOPMANS, B.N. (1962): The sedimentary and structural history of the Valsurvio Dome (Cantabrian Mountains).- Leidse Geol. Meded., 26, 121-232.
- KRUMM, S. (1992): Illitkristallinität als Indikator schwacher Metamorphose - Methodische Untersuchungen, regionale Anwendungen und Vergleiche mit anderen Parametern.- Erlanger geol. Abh., 120, Geologisch-Paläontologisches Institut, 75 S., Erlangen.
- KULLMANN, J. (1962): Die Goniatiten der Namur-Stufe (Oberkarbon) im Kantabrischen Gebirge, Nordspanien.- Akad. Wiss. u. Lit. Mainz, math.-nat. Kl., Abh., 6, 259-377.
- KUPECZ, J.A., MONTAÑEZ, I.P. & GUOQIU, G. (1993): Recrystallization of dolomite with time.- Carbonate microfacies, 14, 187-194.
- KVENVOLDEN, K.A. & ROEDDER, E. (1971): Fluid inclusions in quartz crystals from South-West Africa.- Geochim. Cosmochim. Acta, 35 (12), 1209-1229.
- LAND, L.S. (1980): The isotopic and trace element geochemistry of dolomite; the state of the art.- SEPM Spec. Publ., 28, 87-110.
- LAND, L.S. (1982): Dolomitization.- AAPG Fall Education Conference 24, 20, Denver.
- LAND, L.S. (1983): The application of stable isotopes to studies of the origin of dolomite and to problems of diagenesis of clastic sediments.- SEPM Short Course, 10, 4.1-4.22.
- LAND, L.S. (1985): The origin of massive dolomite.- Journal of Geological Education, 33, 112-125.
- LAND, L.S. & PREZBINDOWSKI, D.R. (1981): The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, South-central Texas, U.S.A.- J. Hydrol., 54 (1-3), 51-74.
- LARSEN, R.B., BROOKS, C.K. & BIRD, D.K. (1992): Methane-

- bearing, aqueous, saline solutions in the Skaergaard intrusion, east Greenland.- *Contrib. Mineral. Petrol.*, 112, 428-437.
- LAVOIE, D. & BOURQUE, P.A. (1993): Marine, burial, and meteoric diagenesis of Early Silurian carbonate ramps, Quebec Appalachians, Canada.- *J. Sed. Petrol.*, 63 (2), 233-247.
- LAZNICKA, P. (1988): Breccias and coarse fragmentites; petrology, environments, associations, ores.- AGU 1986 fall meeting and ASLO winter meeting-Developments in Economic Geology, 25 (44), 832.
- LEE, Y.I. & FRIEDMAN, G.M. (1987): Deep-burial dolomitization in the Ordovician Ellenburger Group carbonates, West Texas and southeastern New Mexico.- *J. Sed. Petrol.*, 57 (3), 544-557.
- LEYVA, F. (1996): Estratigrafía. In: RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L.R. (Ed.) Mapa geológico de España - Ribadesella.- 11-77, Madrid (IGME).
- LIPPMANN, F. (1973): *Sedimentary Carbonate Minerals*.- 228 S., Berlin (Springer).
- LOGAN, B.W. & SEMENIUK, V. (1976): Dynamic metamorphism; processes and products in Devonian carbonate rocks, Canning Basin, Western Australia.- *J. Geol. Australia*, 34 (5), 399-414.
- LONGMAN, M.W. & MENCH, P.A. (1978): Diagenesis of Cretaceous limestones in the Edwards Aquifer system of South-central Texas; a scanning electron microscope study.- *Sed. Geol.*, 21 (4), 241-276.
- LOTZE, F. (1945): Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta.- *Geotekt. Forsch.*, 6, 78-92.
- LUQUE, C., MARTÍNEZ-GARCÍA, E. & RUIZ, F. (1990): Metallogenesis zones. In: DALLMEYER, R.D. & MARTINEZ, G.E. (Eds.) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*.- 80-87, Berlin (Springer-Verlag).
- MAAS, K. (1974): The Geology of Liebana, Cantabrian Mountains, Spain: Deposition and Deformation in a flysch area.- *Leidse Geol. Meded.*, 49, 379-465.
- MACHEL, H.G. (1989): Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. In: MAZZULLO, S.J. & GREGG, J.M. (Eds.) *Mississippi valley-type sulfide diagenesis and its relation to carbonate paragenesis and basin hydrologic systems; special session of Annual midyear meeting of SEPM*.- 137-152, Troy (Northeastern Science Foundation, Inc.).
- MACHEL, H.G. & BURTON, E.A. (1991): Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite and their implications for studies of carbonate diagenesis.- *SEPM Short Course Notes*, 25, 37-57.
- MAGARITZ, M. & KAFRI, U. (1981): Stable isotope and Sr²⁺/Ca²⁺ evidence of diagenetic dedolomitization in schizohaline environment; Cenomanian of northern Israel.- *Sed. Geol.*, 28 (1), 29-41.
- MARCOS, A. (1968): Nota sobre el significado del la 'Leon line'.- *Brev. Geol. Astúrica*, 12 (3), 1-5.
- MARCOS, A., KULLMANN, J. & SCHOENENBERG, R. (1979): Facies differentiation caused by wrench deformation along a deep-seated fault system (Leon Line, Cantabrian Mountains, North Spain); discussion and reply.- *Tectonophysics*, 60 (3-4), 303-309.
- MARCOS, A. & PULGAR, J.A. (1982): An approach to the tectonostratigraphic evolution of the Cantabrian foreland thrust and fold belt, Hercynian Cordillera of NW Spain.- *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 163 (2), 256-260.
- MARQUÍNEZ, J. (1978): Estudio geológico del sector SE de los Picos de Europa (Cordillera Cantábrica, NW de España).- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 10, 295-308.
- MARSHALL, J.D. (1992): Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation.- *Geol. Mag.*, 129 (2), 143-160.
- MARTÍNEZ-CHACÓN, M.L., MENÉNDEZ-ÁLVAREZ, J.R., SÁNCHEZ DE POSADA, L.C. & TRUYOLS, J. (1985): Aportaciones al conocimiento de la Formación Ricacabiello, Carbonífero de la Zona Cantábrica, N. de España y su contenido paleontológico.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 15, 53-65.
- MARTÍNEZ-GARCÍA, E. (1971): The age of the Caliza de Montaña.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 3, 267-276.
- MARTÍNEZ-GARCÍA, E. (1981): El Paleozoico de la Zona Cantábrica oriental (Noroeste de España).- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 3, 95-127.
- MATTES, B.W. & MOUNTJOY, E.W. (1980): Burial dolomitization of the Upper Devonian Miette buildup, Jasper National Park, Alberta.- *SEPM Spec. Publ.*, 28, 259-297.
- McLIMANS, R.K. (1987): The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs.- *Appl. Geochem.*, 2 (5-6), 585-603.
- McLIMANS, R.K. (1991): Studies of reservoir diagenesis, burial history, and petroleum migration using luminescence microscopy.- *SEPM Short Course Notes*, 25, 97-106, 184-185.
- METCALFE, R., BEVINS, R.E. & ROBINSON, D. (1994): Theoretical constraints on calcium silicate domain formation and fluid flow during alteration of basic igneous rocks.- *Min. Mag.*, 58a (L-Z), 601-602.
- MEYERS, W.J. (1974): Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian) Sacramento Mountains, New Mexico.- *J. Sed. Petrol.*, 44 (3), 837-861.
- MEYERS, W.J. (1991): Calcite cement stratigraphy; an overview.- *SEPM Short Course Notes*, 25, 133-148.
- MICHAELIS, J. (1991): Experimentelle Dedolomitisierung.- *Ber. deut. Min. Ges.*, 1991 (1), 183.
- MILLER, J. (1988): Cathodoluminescence microscopy. In: TUCKER, M. (Ed.) *Techniques in sedimentology*.- 174-190, Oxford (Blackwell).
- MONTAÑEZ, I.P. (1994): Late diagenetic dolomitization of Lower Ordovician, upper Knox carbonates; a record of the hydrodynamic evolution of the southern Appalachian Basin.- *AAPG Bull.*, 78 (8), 1210-1239.
- MOORE, C.H. (1989): *Carbonate Diagenesis and Porosity*.- 338 S., Amsterdam (Elsevier).
- MOORE, C.H. & DRUCKMAN, Y. (1981): Burial diagenesis and porosity evolution, Upper Jurassic Smackover, Arkansas and Louisiana.- *AAPG Bull.*, 65 (4), 597-628.
- MOORE, J.C. & VROLIJK, P. (1992): Fluids in accretionary prisms.- *Rev. Geophys.*, 30 (2), 113-135.
- MOORE, L.R., NEVES, R., WAGNER, R.H. & WAGNER-GENTIS, C.H. (1971): The stratigraphy of Namurian and Westphalian rocks in the Villamanin area of northern León, N.W. Spain.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 3, 307-363.
- MORLEY, C.K. (1988): Out-of-sequence thrusts.- *Tectonics*, 7 (3), 539-561.
- MORLOT VON, A. (1847): Über den Dolomit und seine künstliche Darstellung aus Kalkstein.- *Haidinger Naturwiss. Abh.*, 1, 305.
- MORROW, D.W. (1990a): Dolomite - Part 2: Dolomitization and Ancient Dolostones. In: McILREATH, I.A. & MORROW, D.W. (Eds.) *Diagenesis*.- 125-139, Waterloo (Geological Association of Canada).
- MORROW, D.W. (1990b): Dolomite - Part 1: The Chemistry Dolomitization and Dolomite Precipitation. In: McILREATH, I.A. & MORROW, D.W. (Eds.) *Diagenesis*.- 113-124, Waterloo (Geological Association of Canada).
- MOUNTJOY, E.W. & HALIM, D.M.K. (1991): Multiple phase fracture and fault-controlled burial dolomitization, Upper De-

- vonian Wabamun Group, Alberta.- *J. Sed. Petrol.*, 61 (4), 590-612.
- MOUNTJOY, E.W. & HALIM, D.M.K. (1991): Multiple phase fracture and fault-controlled burial dolomitization, Upper Devonian Wabamun Group, Alberta.- *J. Sed. Petrol.*, 61 (4), 590-612.
- MUCHEZ, P. & SINTUBIN, M. (1998): Contrasting origin of palaeofluids in a strike-slip fault system.- *Chem. Geol.*, 145 (1-2), 105-114.
- MULLIS, J. (1987): Fluid inclusion studies during very low-grade metamorphism. In: FREY, M. (Ed.) *Low temperature metamorphism*.- 162-199, London (Blackie & Son).
- MURRAY, R.C. (1957): Hydrocarbon fluid inclusions in quartz (Alberta).- *AAPG Bull.*, 41 (5), 950-952.
- NAGAHAMA, H. (1991): Fracturing in the solid Earth.- *Science Reports of the Tohoku University. Series 2: Geology = Tohoku Daigaku Rika Hokoku. Dai 2: Shu Chis-hitsugaku*, 61 (2), 103-126.
- NAVARRO, D., VILLA, E. & LEYVA, F. (1986): Cambios laterales de facies en el Carbonífero del oriente de Asturias; Cordillera Cantábrica, norte de España.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 16, 87-102.
- NESBITT, B.E. (1992): Orogeny, crustal hydrogeology and the generation of epigenetic ore deposits in the Canadian Cordillera.- *Min. Petrol.*, 45 (3-4), 153-179.
- NESBITT, B.E. & MUEHLENBACHS, K. (1989): Origins and movement of fluids during deformation and metamorphism in the Canadian Cordillera.- *Science*, 245 (4919), 733-736.
- NICHOLS, K.M. & SILBERLING, N.J. (1980): Eogenetic dolomitization in the pre-Tertiary of the Great Basin.- *SEPM*, 28, 237-246.
- NIELSEN, P., SWENNEN, R. & KEPPENS, E. (1994): Multiple-step recrystallization within massive ancient dolomite units: an example from the Dinantian of Belgium.- *Sedimentology*, 41, 567-584.
- NUNN, J.A. & DEMING, D. (1991): Thermal constraints on basin-scale flow systems.- *Geophys. Res. Lett.*, 18 (5), 967-970.
- O'HARA, K. & HAAK, A. (1992): A fluid inclusion study of fluid pressure and salinity variations in the footwall of the Rector Branch Thrust, North Carolina, U.S.A.- *J. Struct. Geol.*, 14 (5), 579-589.
- ODLING, N.E. (1997): Fluid flow in fractured rocks at shallow levels in the Earth's crust: an overview. In: HOLNES, M.B. (Ed.) *Deformation-enhanced Fluid Transport in the Earth's Crust and Mantle*.- 333, London (Chapman & Hall).
- OHLE, E.L. (1985): Breccias in mississippi valley-type deposits.- *Econ. Geol.*, 80, 6, 1736-1752.
- OHMOTO, H. (1972): Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits.- *Econ. Geol.*, 67 (5), 551-578.
- OLIVER, J. (1986): Fluids expelled tectonically from orogenic belts; their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena.- *Geology*, 14 (2), 99-102.
- OLIVER, J. (1992): The spots and stains of plate tectonics. In: FYFE, W.S. (Ed.) *Metamorphic fluids*.- 77-106, Amsterdam (Elsevier).
- ORIOLE, R. (1876): Descripción geológico-industrial de la cuenca hullera del río Carrión, de la provincia Palencia.- *Bol. Com. Mapa Geol. España*, 3, 137-168.
- PANIAGUA, A., LOREDO, J. & GARCÍA-IGLESIAS, J. (1988): Epithermal (Cu-Co-Ni) mineralization in the Aramo Mine (Cantabrian Mountains, Spain); correlation between paragenetic and fluid inclusion data.- *Bull. Min. Proc.*, 111 (3-4), 383-391.
- PANIAGUA, A. & RODRÍGUEZ-PEVIDA, L.S. (1988): Genesis y evolución de As mineralizaciones de Cu-Ni-U-Pb-Zn-Au-Ag ígneas a estructuras tardihercínicas en el área de Pajares-Villamanín-Boñar (N de León).- *Bol. Soc. Esp. Min.*, 11 (2), 118-119.
- PANIAGUA, A., RODRÍGUEZ-PEVIDA, L.S., GARZON, L., PEREZ, J.M. & QUITAAN, A. (1987): Presencia de una paragenesis Cu-Ni-Co-U-As-S en la Zona Cantábrica: la mina Profunda (Cármenes-León).- *Geoacta*, 2, 22-24.
- PARRY, W.T. & BRUHN, R.L. (1990): Fluid pressure transients on seismogenic normal faults.- *Tectonophysics*, 179 (3-4), 335-344.
- PÉREZ-ESTAÚN, A. & BASTIDA, F. (1990): Cantabrian Zone. In: DALLMEYER, R.D. & MARTINEZ, G.E. (Eds.) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*.- 55-66, Berlin (Springer-Verlag).
- PÉREZ-ESTAÚN, A., BASTIDA, F., ALONSO, J.L., MARQUINEZ, J., ALLER, J., ALVAREZ-MARRON, J., MARCOS, A. & PULGAR, J.A. (1988): A thin-skinned tectonics model for an arcuate fold and thrust belt; the Cantabrian Zone (Variscan Ibero-Armorican Arc).- *Tectonics*, 7 (3), 517-537.
- PERROUD, H. (1982): Contribution a l'étude paleomagnetique de l'arc Ibero-Américain.- *Bull. Soc. Geol. Minérale. Bretagne Serie C*, 15, 1-1114.
- PETSCHIK, R. (1991-2000): *MacDiff. 4.0.9a*.-(<http://servermac.geologie.uni-frankfurt.de/Home Page.html>).
- PHILLIPS, W.J. (1972): Hydraulic fracturing and mineralization.- *J. geol. Soc. London*, 128, 337-359.
- PIRRIE, D., DITCHFIELD, P.W. & MARSHALL, J.D. (1994): Burial diagenesis and pore-fluid evolution in a Mesozoic back-arc basin; the Marambio Group, Vega Island, Antarctica.- *J. Sed. Res., Section A: Sedimentary Petrology and Processes*, 64(3), 541-552.
- POPP, B.N., ANDERSON, T.F. & SANDBERG, P.A. (1986): Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones.- *GSA Bull.*, 97 (10), 1262-1269.
- PREZBINDOWSKI, D.R. & LARESE, R.E. (1987): Experimental stretching of fluid inclusions in calcite; implications for diagenetic studies.- *Geology (Boulder)*, 15 (4), 333-336.
- QING, H. & MOUNTJOY, E.W. (1989): Multistage dolomitization in Rainbow buildups, Middle Devonian Keg River Formation, Alberta, Canada.- *J. Sed. Petrol.*, 59 (1), 114-126.
- QING, H. & MOUNTJOY, E.W. (1994): Formation of coarsely crystalline, hydrothermal dolomite reservoirs in the Presqu'île barrier, Western Canada sedimentary basin.- *AAPG Bull.*, 78 (1), 55-77.
- READ, C.M. & CARTWRIGHT, I. (2000): Meteoric fluid infiltration in the middle crust during shearing: examples from the Arunta Inlier, central Australia.- *J. Geochem. Explor.*, 69-70, 333-337.
- READING, H.G. (1970): Sedimentation in the upper Carboniferous of the southern flanks of the central Cantabrian mountains, northern Spain.- *Proc. Geol. Assoc.*, 81 Part 1, 1-41.
- REUTHER, C.D. (1977): Das Namur im südlichen Kantabrischen Gebirge (Nordspanien). *Krustenbewegungen und Faciesdifferenzierung im Übergang Geosynklinale-Orogen*.- *Clausth. geol. Abh.*, 28, 1-122.
- RIECKE, E. (1895): Über das Gleichgewicht zwischen einem festen homogenendeformierten Körper und einer flüssigen Phase.- *Ann. Physik*, 54, 731-738.
- RIEKEN, R. (1988): Lösungs-Zusammensetzung und Migrationsprozesse von Paläo-Fluidsystemen in Sedimentgesteinen des Norddeutschen Beckens.- *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, 37, 116.
- RIES, A.C., SHACKLETON, R.M. & RICHARDSON, A. (1980): Rotation of the Iberian Arc; palaeomagnetic results from North Spain.- *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 50 (1),

- 301-310.
- RITTINGER VON, P.R. (1867): Lehrbuch der Aufbereitungskunde.- 14 S., Berlin (Ernst und Korn).
- RODRÍGUEZ, S., SANDO, W.J. & KULLMANN, J. (1986): Utility of corals for biostratigraphic and zoogeographic analyses of the Carboniferous in the Cantabrian Mountains, Northern Spain.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 16, 37-60.
- RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L.R. (1983): Evolucion estructural de la Zona Cantábrica durante el Carbonifero. In: MARTINEZ, D.C. (Ed.) Carbonifero y Permico de España.- 151-162, Madrid, Spain (Inst. Geol. y Minero España).
- RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L.R. & HEREDIA, N. (1987): La estratigrafía del Carbonifero y la estructura de la unidad del Pisuerga-Carrion, N.O. de España.- *Cuadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 12, 207-229.
- RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L.R. & HEREDIA, N. (1990): Palentian Zone. In: DALLMEYER, R.D. & MARTÍNEZ-GARCÍA, E. (Eds.) Pre-Mesozoic geology of Iberia.- 69-71, Berlin (Springer-Verlag).
- ROEDDER, E. (1971): Metastability in Fluid Inclusions.- *International Association of the Genesis of Ore Deposits, Tokyo-Kyoto Meetings, Papers and Proceedings. Spec. Issue*, 3, 327-334.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions.- 644 S., Chelsea (Mineralogical Society of America).
- ROSASCO, G.J., ROEDDER, E. & SIMMONS, J.H. (1975): Laser-excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals.- *Science*, 190 (4214), 557-560.
- ROWE, K.J. & RUTTER, E.H. (1990): Palaeostress estimation using calcite twinning; experimental calibration and application to nature.- *J. Struc. Geol.*, 12 (1), 1-17.
- RUPKE, J. (1965): The Esla nappe, Cantabrian Mountains (Spain).- *Leidse Geol. Meded.*, 32, 1-74.
- RUPKE, N.A. (1977): Growth of an ancient deep-sea fan.- *J. Geol.*, 85, 725-744.
- SAHIMI, M. (1992): Fractal concepts in chemistry.- *Chemtech. Am. Chem. Soc.*, November, 603-687.
- SAMMIS, C.G., BIEGEL, R. & KING, G. (1986): A self-similar model for the kinematics of gouge deformation.- *AGU Eos, Transactions*, 67 (44), 1187.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, L., AGUEDA, V., J.A. COLMENERO, N., J.R. GARCÍA-RAMOS, J.C. & GONZÁLEZ LASTRA, J. (1983): Evolución sedimentaria y paleogeográfica del Carbonífero en la Cordillera Cantábrica.- *Carbonifero y Pérmico de España*, 133-150, Madrid.
- SÁNCHEZ DE POSADA, L.C., MARTÍNEZ-CHACÓN, M.L., MÉNDEZ-FERNÁNDEZ, C., MENÉNDEZ-ALVAREZ, J.R., TRUYOLS, J. & VILLA, E. (1990): Carboniferous pre-Stephanian rocks of the Asturian-Leonese Domain; Cantabrian Zone. In: DALLMEYER, R.D. & MARTINEZ, G.E. (Eds.) Pre-Mesozoic geology of Iberia.- 24-33, Berlin (Springer-Verlag).
- SANGSTER, D.F. (1990): Mississippi valley-type and sedex lead-zinc deposits; a comparative examination.- *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions, Section B: Applied Earth Science*, 99, 21-42.
- SAVAGE, J.F. (1979): The Hercynian Orogeny in the Cantabrian Mountains, N-Spain.- *Krystallinikum*, 14, 91-108.
- SAVAGE, J.F. (1980): Geotectonic Cross sections through the Cantabrian Mountains, Northern Spain.- *Geol. Mijn.*, 81, 3-5.
- SAWKINS, F.J. (1969): Chemical brecciation, an unrecognized mechanism for breccia formation?- *Econ. Geol.*, 64 (6), 613-617.
- SCHLOEMER, H. (1953): Hydrothermale Entdolomitisierung.- *Fortschr. Miner.*, 32, 64-67.
- SCHOLZ, C.H. (1990): The mechanics of earthquakes and faulting.- *Tectonophysics*, 179 (3-4), 335-344.
- SCHULZ, G. (1844): Reseña de los principales criaderos de carbón de Asturias, su situación respecto del mar, estado de las empresas que los explotan, etc.- *Bol. Of. Min.*, 14, 147-150.
- SCHULZ, G. (1858): Descripción geológica de la provincia de Oviedo.- 138 S., Madrid (Impr. José González).
- SHARP, J.M., JR. (1978): Energy and momentum transport model of the Ouachita Basin and its possible impact on formation of economic mineral deposits.- *Econ. Geol.*, 73 (6), 1057-1068.
- SHEPHERD, T.J., RANKIN, A.H. & ALDERTON, D.H.M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies.- 239 S., Glasgow (Blackie & Son).
- SIBLEY, D.F. & GREGG, J.M. (1987): Classification of dolomite rock textures.- *J. Sed. Petrol.*, 57 (6), 967-975.
- SIBSON, R.H. (1977): Kinetic shear resistance, fluid pressures and radiation efficiency during seismic faulting.- *Pure and Applied Geophysics*, 115 (1-2, Stress in the Earth), 387-400.
- SIBSON, R.H. (1986): Brecciation processes in fault zones; inferences from earthquake rupturing. In: WANG, C. (Ed.) *International structure of fault zones*.- 159-175, Basel (Birkhäuser Verlag).
- SIMON, K., HOEFS, J., GRIMMEISEN, W. & HOERNES, S. (1990): Stabile Isotope (O, H, C) an Gesteinen und Mineralen der KTB-Vorbohrung.- *Die Geowissenschaften (Weinheim, Zeitschrift)*, 8 (9), 281-285.
- SITTER DE, L.U. (1959): The Rio Esla nappe in the zone of Léon of the Asturian Cantabric mountain chain.- *Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, 56, 3-24.
- SITTER DE, L.U. (1961): The hercynian orogeny in Northern Spain. Some aspects of the Variscan Fold Belt.- 1-18 (Univ. of Manchester Press).
- SJERP, N. (1967): The geology of the San Isidro-Porma area (Cantabrian mountains, Spain).- *Leidse Geol. Meded.*, 39, 55-128.
- SORBY, H.C. (1858): On the microscopical structure of crystals indicating the origin of rocks and minerals.- *Q. J. Geol. Soc. London*, 14, 453-500.
- SORBY, H.C. (1879): Structure and origin of limestones. (Anniversary address of the president).- *Proc. Geol. Soc. London*, 35, 56-95.
- SPÖTL, C., MATTER, A. & BREVART, O. (1993): Diagenesis and pore water evolution in the Keuper Reservoir, Paris Basin (France).- *J. Sed. Petrol.*, 63 (5), 909-928.
- STERNER, S.M. & BODNAR, R.J. (1989): Synthetic fluid inclusion; VII, Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory simulated metamorphic burial and uplift.- *J. Met. Geol.*, 7 (2), 243-260.
- STERNER, S.M., HALL, D.L. & BODNAR, R.J. (1988): Synthetic fluid inclusions; V, Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (5), 989-1005.
- STOCKDALE, P.B. (1926): The stratigraphic significance of solution in rocks.- *J. Geol.*, 34 (5), 399-414.
- STOESSELL, R.K., KLIMENTIDIS, R.E. & PREZBINDOWSKI, D.R. (1987): Dedolomitization in Na-Ca-Cl brines from 100 to 200 °C at 300 bars.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (4), 847-855.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1970): Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.- *AAPG Bull.*, 53 (3), 583 S.
- TAYLOR, T.R. & SIBLEY, D.F. (1986): Petrographic and geochemical characteristics of dolomite types and the origin of ferroan dolomite in the Trenton Formation, Ordovician, Michigan Basin, U.S.A.- *Sedimentology*, 33 (1), 61-86.
- TILLEY, B.J. & LONGSTAFFE, F.J. (1989): Diagenesis and iso-

- topic evolution of porewaters in the Alberta deep basin; the Falher Member and Cadomin Formation.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53 (10), 2529-2546.
- TOSAL, J.M. (1968): Relaciones zócalo-cobertera en el límite de las provincias de Oviedo y Santander.- *Brev. Geol. Astúrica*, 12 (1), 9-14.
- TOURET, J.L.R. (1994): Fluids in Sedimentary and diagenetic environments. In: DeVIVO, B. & FREZZOTTI, M.L. (Eds.) *Fluid inclusions in minerals: Methods and applications*.- 251-269, Pontignano - Siena (Virginia Tech).
- TUCKER, M.E. (1996): Einführung in die Sedimentpetrologie.- 366 S., Stuttgart (Enke).
- TUCKER, M.E. & WRIGHT, V.P. (1990): *Carbonate Sedimentology*.- 482 S., Oxford (Blackwell).
- VANKO, D.A., BODNAR, R.J. & STERNER, S.M. (1988): Synthetic fluid inclusions; VIII, Vapor-saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl₂-H₂O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (10), 2451-2456.
- VEIZER, J., FRITZ, P. & JONES, B. (1986): Geochemistry of brachiopods, oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 (8), 1679-1696.
- VEIZER, J. & HOEFS, J. (1976): The nature of O¹⁸/O¹⁶ and C¹³/C¹² secular trends in sedimentary carbonate rocks.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40 (11), 1387-1395.
- VIDETICH, P.E. & KUO, L.C. (1990): Hydrothermal experimental technique for studying burial diagenesis of carbonates.- *J. Sed. Petrol.*, 60 (4), 619-621.
- WAGNER GENTIS, C.H.T. (1963): Lower Namurian goniatites from the Griotte Limestone of the Cantabrian Mountains Chain.- *Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, 69, 5-23.
- WAGNER, R. (1965): Palaeobotanical dating of Upper Carboniferous folding phases in NW Spain.- *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.*, 66, 1-169.
- WAGNER, R.H. (1959): Sur la presence d'une nouvelle phase tectonique „leonienne“ d'age westphalien D dans le nordouest de l'Espagne.- *Compte Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 249 (25), 2804-2806.
- WAGNER, R.H. (1960): Middle Westphalian floras from northern Palencia (Spain) (in relation with the Curavacas phase of folding).- *Estud. Geol.*, 16 (2), 55-92.
- WAGNER, R.H. (1966): Notes on the geology of Palaeozoic rocks in the northeastern part of the province of Palencia, NW Spain.- *Not. Com. Inst. Geol. Esp.*, 86, 31-40.
- WAGNER, R.H. & BOWMAN, M.B.J. (1983): The position of the Bashkirian/Moscovian boundary in West European chronostratigraphy.- *Newsletters on Stratigraphy*, 12 (3), 132-161.
- WAGNER, R.H. & MARTÍNEZ-GARCÍA, E. (1974): The relation between geosynclinal folding phases and foreland movements in Northwest Spain.- *Studia Geológica*, 7, 131-158.
- WAGNER, R.H., WINKLER, P.C.F. & RIDING, R.E. (1971): Lithostratigraphic units of the lower part of the Carboniferous in northern León, Spain - The Carboniferous of Northwest Spain, part II.- *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 4, 603-663.
- WALLACE, M.W., KERANS, C., PLAYFORD, P.E. & McMANUS, A. (1991): Burial diagenesis in the Upper Devonian reef complexes of the Geikie Gorge region, Canning Basin, Western Australia.- *AAPG Bull.*, 75 (6), 1018-1038.
- WALTER, U. (1999): Karbonatzemente als Schlüssel zur Rekonstruktion des Paläoporenwasserstromes innerhalb der westlichen Nördlichen Kalkalpen und des Alpenvorlandes (Österreich, Deutschland).- Unveröffentl. Diss., Geologisch-Paläontologisches Institut, 109 S., Heidelberg.
- WALTHER, J.V. (1990): Fluid dynamics during progressive regional metamorphism. The role of fluids in crustal processes.- 64-71, Washington (Nat. Acad. Press).
- WANLESS, H.R. (1979): Limestone response to stress; pressure solution and dolomitization.- *J. Sed. Petrol.*, 49 (2), 437-462.
- WANLESS, H.R. (1983): Burial diagenesis in limestones. In: PARKER, A. & SELLWOOD, B.W. (Eds.) *Sediment diagenesis; Proceedings, NATO Advanced Study Institute*.- 379-417, Dordrecht (D. Reidel Publ. Co.).
- WINKLER, H.G.F. (1970): Abolition of metamorphic facies, introduction of the four divisions of metamorphic stage, and of a classification based on isograds in common rocks.- *N. Jb. Min. Mh.*, 5, 189-248.
- WOOD, B.J. & WALTHER, J.V. (1986): Fluid flow during metamorphism and its implications for fluid-rock ratios. In: WALTHER, J.V. & WOOD, B.J. (Eds.) *Fluid-rock interactions during metamorphism*.- 89-108, New York (Springer-Verlag).
- YOUNG, R. (1976): *Sedimentological studies in the Upper Carboniferous of north-west Spain and Pembrokeshire*.- Unpubl. Thesis, Univ. of Oxford, 236 S., Oxford.
- YPMA, P.J.M. (1963): La reprise des gites metalliques de la province metallogenique de Belledonne.- *J. Met. Geol.*, 7 (2), 191 S.
- ZANKL, H. (1969): Structural and textural evidence of early lithification in fine-grained carbonate rocks. Lithification of carbonate sediments.- *Sedimentology*, 12 (3-4), 241-256.
- ZEEH, S. (1998): Karbonatzemente als Indikatoren des Fluid-Flow während der alpinen Orogenese in den Ost- und Südalpen.- *GAEA*, 5, Geologisch-Paläontologisches Institut, 165 S., Heidelberg.
- ZEEH, S., BECHSTÄDT, T., FRÖHLER, M., KLEBHANN, C. & WALTER, U. (1992): Dedolomitization and recrystallization of Cambrian carbonates of southwestern Sardinia. In: CARMIGNANI, L.S., F.P. (H (Ed.) *Contributions to the geology of Italy with special regard to the Paleozoic basements. A volume dedicated to Tommaso Coccozza*.- 481-482, Siena.
- ZENGER, D.H. (1972): Significance of Supratidal Dolomitization in the Geologic Record.- *GSA Bull.*, 83 (1), 1-11.
- ZHANG, Y.G. & FRANTZ, J.D. (1987): Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions.- *Chem. Geol.*, 64 (3-4), 335-350.
- ZWART, E.W. (1995): *Fluid inclusions in carbonate rocks and calcite cements*.- Publ. Thesis, Vrije Universiteit, 155 S., Amsterdam.

10 Anhang

10.1 Lage der Lokalitäten und verwendetes Kartenmaterial

I. Ponga-Meré-Brekzie

Lage:

ca. 1 km südlich der Ortschaft Meré, 50 m nördlich des Steinbruches „Cantera de Cosagra“ an der Ostseite der Straße nach Meré, 43°22'N 4°55'W, 142 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Ribadesella 15-4 (31) 1: 50 000, 1980, 3a Edición 1991

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Ribadesella 15-4 (31) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984, Segunda serie. Primera edición 1997

Gestein: Fm. Barcaliente

Einheit: Manto del Ponga, im Escama de Meré-Peruyes, nördliche Ponga-Einheit

II. Ponga-Priesca-Brekzie

Lage:

ca. 2km südlich der Ortschaft Priesca, laut topographischer Karte bei km 9, an der Westseite der Straße, 43°14'30"N 5°12'W, 284 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Rioseco 14-5 (54) 1: 50 000, 1983, 1a Edición 1984

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Rioseco 14-5 (54) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984, Segunda serie. Primera edición 1998

Gestein: Fm. Barcaliente

Einheit: Región de Mantos, „Ventana tectónica del río Color“ (JULIVERT 1967), westliche Ponga-Einheit

III. Esla-Brekzie (Pico Jano)

Lage:

3 km nördlich von Crémenes an der N-621 bei km 82, südlich des kleinen Steinbruches „La Cantera de las Salas“, 42°55'30"N 5°07'W, 1006 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Riaño 15-7 (105) 1: 50 000, 1984, 3a Edición 1993

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Riaño 15-7 (105) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1988, Segunda serie. Primera edición 1990

Gestein: Fm. Barcaliente und Fm. Alba

Einheit: Duplex de Pico Jano, Manto del Esla, Manto de Corniero, Esla

IV. Picos-Brekzie (La Hermida)

Lage:

4 km nördlich von Tama an der N 621, Südeingang des „Desfiladero de la Hermida“ - La Hermida-Schlucht, an der Ostseite der Straße, Straßenkm. 154 (laut Schilder), km 416-417 (laut Karte), 43°11'08"N 4°35'09"W, 980 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Carreña-Cabrales 16-5 (56)

1: 50 000, 1983, 3a Edición 1992

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Carreña-Cabrales 16-5 (56) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984, Segunda serie. Primera edición 1984

Gestein: Fm. Barcaliente

Einheit: Picos de Europa

Lage der Lokalitäten mit den Calcitadern in den Konglomeraten des Westfals

A) Ponga-Einheit (Vega de Sebarga)

Lage:

ca. 2km östlich der Ortschaft Priesca, 2 km südwestlich von Vega de Sebarga, laut topographische Karte bei km 4, an der Nordseite der Straße, 43°16'N 5°10'W, 208 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Beleño 15-5 (55) 1: 50 000, 1983, 3a Edición 1993

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Beleño 15-5 (55) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984

Gestein: Serie Discordante Superior

Einheit: Región de Mantos, manto de Sebarga, Sebarga-Synklinale (COLMENERO & BAHAMONDE 1986), westliche Ponga-Einheit

B) Pisuerga-Carrion-Einheit (Riaño)

Lage:

auf der Straße N-621 bei Straßenkm. 93, direkt an der Abzweigung zur Ortschaft Riaño, direkt nördlich an der Brücke über den Stausee, 42°59'N 5°01'W, 1121 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Riaño 15-7 (105) 1: 50 000, 1984, 3a Edición 1993

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Riaño 15-7 (105) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1988, Segunda serie. Primera edición 1990

Gestein: Curavacas Konglomerat

Einheit: Esla

C) Pisuerga-Carrion-Einheit (Cosgava bei Potes)

Lage:

auf der Straße N-621 bei Straßenkm. 15, direkt an der Abzweigung zur Ortschaft Cosgava am Rio Cubo, ca. 100 m nördlich der Ortschaft, 43°07'N 4°55'W, 673 m üNN

Karten:

- topographische Karte Servicio Geográfico del Ejército, Cartografía Militar de España Potes 16-6 (81) 1: 50 000, 1968

- geologische Karte Instituto Tecnológico GeoMinero de España Potes 16-6 (81), Cartografía Geológica 1989, Segunda serie. Primera edición 1994

Gestein: Curavacas Konglomerat

Einheit: Pisuerga-Carrion-Einheit

10.2 Zementverteilung und Probenbezeichnung

	1. Ponga-Meré (Meré-Peruyes)	2. Ponga-Priesca (Río Color)	3. Esia (Pico Jano)	4. Picos (La Hermita)	
Dol. a	A5, 1mob, 5e	3 C29, C22, 12j1, 12l	4 R45	1 A41, A45	2
Dol. b	5b	1 12j2	1 R45, 14rjb1	2 20d, A64, A66	3
Dol. c	A5, 1bob	2 12p, 12j2, 11i, 12i, 12k, 12m	6 R47a, R45, rjbC30	4 A64, 20c2, 20a	3
Dol. d	A22unt, A22ob, 5o, 5h, 5h2, 5k, 1l, 5f	8		A80, 20c1, 20a, 20b, 20c2, A88	6
Dol. e	5g, A22unt	2			
Cal. 1	1f, 1k, A7, A8, A22ob, A22unt, 1l	7 12i	1 rjbC30	1 A41, A45	2
Cal. 2	1f, 1k, A7, A8, A30, 1bob, 1mob, 5h2, 5e	9 C119	1 rjbC32	1 20d, 20e, A45, A80, A88, A95, A97	7
Cal. 3	5g, 5e, 1bob, 1j, 1mob, 5h, 5h2, 5o, 5f, 1f, 1k, A7, A8, A5, A32, A30	16 C29, C22, C120, 12i, C119, C31, C3211i, 12i, 12j2, 12l, 12m	12 14rjb2, R34, rjbC32	3 A90, A88, A98, 20a, 20b, A41, A77, A74, A95, A97	10
Cal. 4	A7, A8, A9, A30, 1f	6 C119, 12j1, 12k, 12m	4	A74, A77	2
Alle Proben	A5	C29	rjbC30	20a	
	A7	C22	rjbC32	20b	
	A8	C120	14rjb1	20c1	
	A9	12i	14rjb2	20c2	
	A22OB	C119	R34	20d	
	A22UNT	C31	R45	20e	
	A30	C32	R47a	A41	
	A32	11i		A45	
	1bob	12i		A64	
	1j	12j1		A66	
	1f	12j2		A74	
	1k	12k		A77	
	1mob	12l		A80	
	1l	12i		A95	
	5h2	12m		A97	
	5o			A98	
	5f				
	5g				
	5b				
	5e				
	20Stick	15 Stick	7 Stick	16 Stick	

10.3 Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüsse

Mikrothermometrische Daten des Dolomits aus der Lokalität Meré der nördlichen Pongadecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
A5 Spl. 1								
1a	136	134.8	20.10.1998	-11.9	-11.5	14.10.1998	0.7	Dolomit b
1b	130.5	129.3	20.10.1998	-9.8	-9.5	14.10.1998	0.7	Dolomit b
1c				-18.8	-18.2	14.10.1998	0.9	Dolomit b
2a	134.4	133.2	20.10.1998	-0.2	-0.3	14.10.1998	0.7	Dolomit a
2b				-2.1	-2.1	14.10.1998	0.9	Dolomit a
2c				-6.8	-6.6	14.10.1998	0.8	Dolomit a
2d	123.3	122.2	20.10.1998	-2.7	-2.7	14.10.1998	0.9	Dolomit a
2e				-3.1	-3.1	14.10.1998	0.9	Dolomit a
2f	125.7	124.6	20.10.1998					Dolomit a
2g	106.9	106.0	20.10.1998					Dolomit a
2h	111.2	110.3	20.10.1998	-16.4	-15.8	20.10.1998	0.9	Dolomit a
2i	106.1	105.2	20.10.1998	-6.8	-6.3	20.10.1998	0.8	Dolomit a
2j	123.1	122.0	20.10.1998	-7.5	-7	20.10.1998	0.8	Dolomit a
3a	99.8	97.5	26.10.1998	-1	-1	14.10.1998	0.9	Dolomit b
3b	131.1	128.0	26.10.1998	-11.8	-11.4	14.10.1998	0.9	Dolomit b
3c	118.3	115.5	26.10.1998	-5.6	-5.4	26.10.1998	0.75	Dolomit b
4				-14.4	-14.0	14.10.1998	0.9	Dolomit b
4a	147.5	146.1	20.10.1998	-16.5	-16.0	26.10.1998	0.75	Dolomit b
4b	155.1	153.7	20.10.1998	-23.7	-23.0	26.10.1998	0.85	Dolomit b
4c	220	217.8	20.10.1998	-14.9	-14.4	26.10.1998	0.85	Dolomit b
4d	150.9	147.4	26.10.1998	-23.4	-22.7	26.10.1998	0.75	Dolomit b
4e	146.8	143.4	26.10.1998	-14.8	-14.3	26.10.1998	0.7	Dolomit b
5a	135.2	134.0	20.10.1998	-4	-3.9	14.10.1998	0.8	Dolomit b
5b	132.6	131.4	20.10.1998	1.3	1.3	14.10.1998	0.9	Dolomit b
5c	138.6	135.4	26.10.1998	-16.7	-16.1	14.10.1998	0.8	Dolomit b
5d				-16.9	-16.3	14.10.1998	0.9	Dolomit b
5e	172.8	168.7	26.10.1998	-6.3	-6.1	14.10.1998	0.8	Dolomit b
6a	137	133.8	26.10.1998	-12.8	-12.3	14.10.1998	0.85	Dolomit b
6b	126.4	123.5	26.10.1998	-2.5	-2.4	14.10.1998	0.85	Dolomit b
7				-1.8	-1.7	14.10.1998	0.7	Dolomit b
8a				0.5	0.5	14.10.1998	0.8	Dolomit b
8b	130.9	127.8	26.10.1998	-16.4	-15.8	14.10.1998	0.8	Dolomit b
9a	123.1	120.2	26.10.1998	2.9	2.8	14.10.1998	0.8	Dolomit b
9b	108	105.5	26.10.1998	-0.7	-0.7	14.10.1998	0.85	Dolomit b
9c				1.8	1.7	14.10.1998	0.85	Dolomit b
9d	113	110.4	26.10.1998	2.4	2.4	26.10.1998	0.8	Dolomit b
10	139.8	136.5	26.10.1998	-17.3	-16.8	26.10.1998	0.8	Dolomit b

Mikrothermometrische Daten der Calcite aus der Lokalität Meré der nördlichen Pongadecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
A7 Spl. 1								
1	162.5	157.9	14.07.1999	0	0	04.07.1998	0.85	Calcit 4
2				5.4	5.2	04.07.1998	0.9	Calcit 4
3				7.1	6.8	04.07.1998	0.9	Calcit 4
4				16.5	15.8	04.07.1998	0.9	Calcit 4
5				-0.1	-0.1	04.07.1998	0.93	Calcit 2+3
6				0.1	0.1	04.07.1998	0.95	Calcit 2+3
7a				8.4	8.1	04.07.1998	0.95	Calcit 2+3
7b				weg				
7c				-3	-2.9	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
7d				-3	-2.9	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
7e				-5.5	-5.3	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
7f				-5.5	-5.3	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
7g				-5.5	-5.3	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
8				5.3	5.1	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
9	134.3	130.5	14.07.1999	0.2	0.2	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
10a				5.1	4.9	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
10b				-7.4	-7.1	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
10c				1	1.0	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
11				5.4	5.2	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
12a				5.7	5.5	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
12b				0	0	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
13				-0.1	-0.1	04.07.1998	0.95	Calcit 2+3
14				4.9	4.7	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
15a				5.1	4.9	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
15b				-0.3	-0.3	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
16	186.2	180.9	14.07.1999	0.1	0.1	14.07.1999	0.93	Calcit 4
17	147.3	143.1	14.07.1999	0.1	0.1	14.07.1999	0.9	Calcit 4
18	250	242.9	14.07.1999	-0.3	-0.3	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
19	169.5	164.7	14.07.1999	0	0	14.07.1999	0.8	Calcit 2+3
Spl. 2								
1				0.2	0.2	04.07.1998	0.9	Calcit 4
2a				0.3	0.3	04.07.1998	0.9	Calcit 4
2b				0.3	0.3	04.07.1998	0.9	Calcit 4
2c				0.3	0.3	04.07.1998	0.9	Calcit 4
3a				-3.1	-3	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
3b				1.1	1.1	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
4a				weg				
4b				-4.3	-4.1	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
4c				-9.3	-8.9	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
4d				-1.5	-1.4	04.07.1998	0.93	Calcit 2+3
5				-3.2	-3.1	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
6				0.1	0.1	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
7				-2.7	-2.6	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
8				weg		04.07.1998		
9a				-7.5	-7.2	04.07.1998	0.93	Calcit 2+3
9b				5.4	5.2	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3

Mikrothermometrische Daten der Calcite aus der Lokalität Meré der nördlichen Pongadecke

10				-9.4	-9	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
11				-7.6	-7.3	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
12				-7.7	-7.4	04.07.1998	0.95	Calcit 2+3
13				3.8	3.6	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
14a				2.8	2.7	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
14b				0.1	0.1	04.07.1998	0.93	Calcit 2+3
15a				-19.9	-19.1	04.07.1998	0.85	Calcit 2+3
15b				1.5	1.4	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
15c				4	3.8	04.07.1998	0.9	Calcit 2+3
Spl. 3								
1	97.6	95.0	21.07.1999				0.93	Calcit 3
2	165.2	161.0	21.07.1999				0.7	Calcit 3
3	155.1	151.2	21.07.1999				0.9	Calcit 3
4	129.5	126.2	21.07.1999				0.9	Calcit 3
5	153.3	149.4	21.07.1999				0.9	Calcit 3
6	221.6	216.1	21.07.1999				0.8	Calcit 3
7	160.5	156.4	21.07.1999				0.9	Calcit 3
8	176.3	171.9	21.07.1999				0.85	Calcit 3
9	217.4	212.0	21.07.1999				0.6	Calcit 3
10	153.1	149.2	21.07.1999	-0.1	-0.4	21.07.1999	0.9	Calcit 3
11	137.1	133.6	21.07.1999				0.9	Calcit 3
12	186.3	181.6	21.07.1999				0.6	Calcit 3
13	282.4	276.3	14.07.1999				0.8	Calcit 3
14	225.1	220.3	14.07.1999	0.1	-0.2	21.07.1999	0.85	Calcit 3
15	223.1	218.3	14.07.1999	0.1	-0.2	21.07.1999	0.9	Calcit 3
A8b Spl. 2								
1				2.7	2.7	24.05.1998	0.93	Calcit 2+3
2				-12.2	-11.4	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
3a				1.2	1.3	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
3b				-4.3	-3.9	24.05.1998	0.8	Calcit 2+3
4				1.6	1.6	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
5a				-2.9	-2.6	24.05.1998	0.85	Calcit 2+3
5b				-1.3	-1.1		0.8	Calcit 2+3
6a				-0.6	-0.4	24.05.1998	0.85	Calcit 2+3
6b				7.5	7.2	24.05.1998	0.95	Calcit 2+3
7				5.5	5.3	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
8				5.4	5.2	24.05.1998	0.93	Calcit 2+3
9				2.5	2.5	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
10a				-3	-2.7	24.05.1998	0.85	Calcit 2+3
10b				-4.8	-4.4	24.05.1998	0.8	Calcit 2+3
11				1.3	1.4	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
12				-0.1	0	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
13				-2.5	-2.2	24.05.1998	0.93	Calcit 2+3
14				-2.6	-2.3	24.05.1998	0.95	Calcit 2+3
15a	136.3	132.4	14.07.1999	-0.3	-0.3	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
15b	129.9	126.2	14.07.1999	1.5	1.5	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3

Mikrothermometrische Daten der Calcite aus der Lokalität Meré der nördlichen Pongadecke

16				-0.1	0	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
17				-8.8	-8.2	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
18				-18.6	-17.5	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
19a				-18.1	-17	24.05.1998	0.85	Calcit 2+3
19b				-0.3	-0.2	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
20							0.8	Calcit 2+3
21	165.7	161.0	14.07.1999	-19.6	-19	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
22							0.9	Calcit 2+3
23	218.6	212.4	14.07.1999	-18.9	-18.3	14.07.1999	0.93	Calcit 2+3
24	202.3	196.6	14.07.1999				0.85	Calcit 2+3
25	219.4	213.2	14.07.1999	-4.2	-4	14.07.1999	0.85	Calcit 2+3
26	212.6	206.6	14.07.1999	-6.3	-6.1	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
27	200.6	194.9	14.07.1999	-3.8	-3.7	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
28	143.9	139.8	14.07.1999	-4.3	-4.1	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
29	219.7	213.5	14.07.1999				0.95	Calcit 2+3
30	209.7	203.7	14.07.1999				0.9	Calcit 2+3
31	135.9	132.1	14.07.1999	-20.2	-19.6	14.07.1999	0.85	Calcit 2+3
32	159.7	155.2	14.07.1999	0.1	0.1	14.07.1999	0.95	Calcit 2+3
33	130.6	126.9	14.07.1999	4.3	4.2	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
34	185.4	180.1	14.07.1999	0.3	0.3	14.07.1999	0.93	Calcit 2+3
35	174.6	169.6	14.07.1999	0	0.0	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
36	186.4	181.1	14.07.1999	-13.9	-13.5	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
A8b Spl. 4								
1	139.2	131.8	24.05.1998	6.1	5.9	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
2a	96.3	91.2	24.05.1998	6.1	5.9	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
2b	149.7	141.7	24.05.1998	6.6	6.4	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
2c	149.7	141.7	24.05.1998				0.9	Calcit 2+3
3a	130.7	123.7	24.05.1998	6.1	5.9	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
3b	145.5	137.7	24.05.1998	6.6	6.4	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
3c	148	140.1	24.05.1998	6.8	6.6	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
3d				-0.3	-0.2	24.05.1998	0.7	Calcit 2+3
4	217	205.3	24.05.1998	-0.3	-0.2	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3
5	243.9	230.8	24.05.1998	0.3	0.4	24.05.1998	0.9	Calcit 2+3

Mikrothermometrische Daten des Dolomits aus der Lokalität Priesca der westlichen Pongadecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
12j2 Spl.1								
1	146.4	144.6	06.09.1999	-23.6	-23.3	06.09.1999	0.9	Dolomit b
2	144.8	143	06.09.1999				0.9	Dolomit b
3	160.9	158.9	06.09.1999	-14.2	-14	06.09.1999	0.93	Dolomit b
4	156.2	154.3	06.09.1999	-13.8	-13.6	06.09.1999	0.9	Dolomit b
5	198.6	196.2	06.09.1999	-13.9	-13.7	06.09.1999	0.9	Dolomit b
6	250	246.9	06.09.1999	-11.2	-11	06.09.1999	0.6	Dolomit b
7	161.8	159.8	06.09.1999	-18.5	-18.2	06.09.1999	0.95	Dolomit b
8	172.2	170.1	06.09.1999	-2.9	-28.6	06.09.1999	0.9	Dolomit b
9	194.1	191.7	06.09.1999	-2.9	-28.6	06.09.1999	0.9	Dolomit b
10	250	246.9	06.09.1999	-20.2	-19.9	06.09.1999	0.8	Dolomit b
11								
12	178.9	176.7	06.09.1999				0.9	Dolomit b
13	250	246.9	06.09.1999	-23.9	-23.6	06.09.1999	0.8	Dolomit b
14	174.2	172.1	06.09.1999				0.85	Dolomit b
15	250	246.9	06.09.1999	-0.4	-0.3	06.09.1999	0.8	Dolomit b
16	217.3	214.6	06.09.1999	0.4	0.4	06.09.1999	0.9	Calcit 3
17	250	246.9	06.09.1999	-26.8	-26.4	06.09.1999	0.85	Dolomit b
18	191.3	189	06.09.1999	-2.2	-21.7	06.09.1999	0.9	Dolomit b
19	144.9	143.1	06.09.1999	-18.1	-17.8	06.09.1999	0.9	Dolomit b
20	157	155.1	06.09.1999	-5.6	-5.5	06.09.1999	0.9	Dolomit b
21	245.8	242.8	06.09.1999	-25.1	-24.7	06.09.1999	0.85	Dolomit b
22	200.5	198	06.09.1999				0.85	Dolomit b
23	185.8	183.5	06.09.1999	-24.5	-24.1	06.09.1999	0.93	Dolomit b
24	196.3	193.9	06.09.1999	-25.8	-25.4	06.09.1999	0.97	Dolomit b
25	156.8	154.9	06.09.1999	-30.8	-30.4	06.09.1999	0.93	Dolomit b
26	131.2	129.6	06.09.1999	-2.6	-25.6	06.09.1999	0.93	Dolomit b
27	160.1	158.1	06.09.1999	-20.8	-20.5	06.09.1999	0.93	Dolomit b
28	145.4	143.6	06.09.1999	-23.6	-23.3	06.09.1999	0.97	Dolomit b
29	213.3	210.7	06.09.1999	-5.4	-5.3	06.09.1999	0.85	Dolomit b
30	153.1	151.2	06.09.1999				0.93	Dolomit b
31	192.3	189.9	06.09.1999				0.9	Dolomit b
32	179.6	177.4	06.09.1999	-18.3	-18	06.09.1999	0.9	Dolomit b

Mikrothermometrische Daten der Calcite aus der Lokalität Priesca der westlichen Pongadecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
C119 Spl. 1								
1	168.9	165.2	27.07.1999	-2.3	-2.4	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
2	119.4	116.8	27.07.1999	1.2	1	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
3	108.5	106.1	27.07.1999	-2.3	-2.4	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
4	128.9	126.1	27.07.1999	1.3	1.1	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
5	147.2	144	27.07.1999	-0.9	-1	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
6	122.9	120.2	27.07.1999	1.2	1	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
7	162.5	159.0	27.07.1999	-3.6	-3.7	27.07.1999	0.93	Calcit 2+3
8	117	114.4	27.07.1999	1.4	1.2	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
9	119.7	117.1	27.07.1999	0.1	0	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
10	70	68.4	27.07.1999	-8	-8	27.07.1999	0.93	Calcit 2+3
11	126.5	123.7	27.07.1999	0.1	0	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
12	117	114.4	27.07.1999	-0.6	-0.7	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
13	171.3	167.6	27.07.1999	6	5.7	27.07.1999	0.93	Calcit 2+3
14	132.1	129.2	27.07.1999	-2	-2.1	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
15	250	244.6	27.07.1999	-0.8	-0.9	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
16	250	244.6	27.07.1999	-1.6	-1.7	27.07.1999	1	Calcit 2+3
17	125.3	122.5	27.07.1999	-1.8	-1.9	27.07.1999	1	Calcit 2+3
18	218	213.3	27.07.1999	-0.6	-0.7	27.07.1999	0.7	Calcit 2+3
19	113.3	110.8	27.07.1999	3.2	3	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
20	162.2	158.7	27.07.1999	-3	-3.1	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
21	nix							Calcit 2+3
22	134.9	131.9	27.07.1999	-3	-3.1	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
23				-2.5	-2.6	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
24	248.6	243.2	27.07.1999	-0.3	-0.4	27.07.1999	0.85	Calcit 2+3
25	203.5	199.1	27.07.1999	-5.3	-5.3	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
26	142.4	139.3	27.07.1999	-2.9	-3	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
27	156.8	153.4	27.07.1999	-2.5	-2.6	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
28	148.3	145.1	27.07.1999	-2.5	-2.6	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
29	198.9	194.6	27.07.1999	-4	-4.1	27.07.1999	0.9	Calcit 2+3
30	169.9	166.2	27.07.1999	-6.7	-6.7	27.07.1999	0.93	Calcit 2+3
31	144.1	140.9	27.07.1999	-29.4	-28.9	27.07.1999	0.93	Calcit 2+3
32	123	120.3	27.07.1999	-21.2	-20.9	27.07.1999	0.93	Calcit 2+3

Mikrothermometrische Daten des Dolomits aus der Esladecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
R47a Spl. 1								
1								
2	158.3	154.3	30.06.1999	-22.3	-21.6	30.06.1999	0.93	Dolomit a
3	198.4	193.4	30.06.1999	-14.7	-14.2	30.06.1999	0.93	Dolomit a
4	175.2	170.8	30.06.1999				0.95	Dolomit a
5	82.8	80.8	30.06.1999	-24.7	-24	30.06.1999	0.97	Dolomit a
6	110.1	107.4	30.06.1999				0.93	Dolomit a
7	102.3	99.8	30.06.1999	-24.2	-23.5	30.06.1999	0.93	Dolomit a
8	94.8	92.5	30.06.1999	-22	-21.3	30.06.1999	0.95	Dolomit a
9	182.9	178.3	30.06.1999	-15.4	-14.9	30.06.1999	0.9	Dolomit a
10	217.6	212.1	30.06.1999				0.8	Dolomit a
11							0.8	Dolomit a
12	124.5	121.4	30.06.1999				0.93	Dolomit a
13	158.9	154.9	30.06.1999				0.93	Dolomit a
14	177.9	173.4	30.06.1999				0.93	Dolomit a
15	191.6	186.8	30.06.1999				0.85	Dolomit a
16	232.4	226.5	30.06.1999				0.93	Dolomit a
17	178.8	174.3	30.06.1999	-19.2	-18.6	30.06.1999	0.9	Dolomit a
18	221.3	215.7	30.06.1999	-15.8	-15.3	30.06.1999	0.85	Dolomit a
19				-36.2	-35.2	30.06.1999	0.9	Dolomit a
20	164.4	160.3	30.06.1999	-36.2	-35.2	30.06.1999	0.9	Dolomit a
21	169.4	165.1	30.06.1999	-36.2	-35.2	30.06.1999	0.85	Dolomit a
22	78.8	76.9	30.06.1999	-36.2	-35.2	30.06.1999	0.93	Dolomit a
14rjb1 Spl. 1								
1	40	38.1	10.+12.6.99	10.7	9.7	10.+12.6.99	0.85	Dolomit b
2	78.2	75.1	10.+12.6.99	-30.6	-30.3	10.+12.6.99	0.9	Dolomit b
Spl. 2								
1							0.93	
2	182.1	175.7	10.+12.6.99				0.93	Dolomit b
3	205.6	198.4	10.+12.6.99				0.9	Dolomit b
4	236.4	228.2	10.+12.6.99	-8.6	-9	10.+12.6.99	0.85	Dolomit b
5	211.6	204.2	10.+12.6.99	-3.8	-4.3	10.+12.6.99	0.93	Dolomit b
6	218.1	210.5	10.+12.6.99	-0.4	-1.1	10.+12.6.99	0.7	Dolomit b
7a	234.8	226.7	10.+12.6.99				0.8	Dolomit b
7b	199.6	192.6	10.+12.6.99	-5.2	-5.7	10.+12.6.99	0.85	Dolomit b
8	218.6	211.0	10.+12.6.99	-5.7	-6.2	10.+12.6.99	0.9	Dolomit b
9	207.6	200.4	10.+12.6.99	-4.5	-5	10.+12.6.99	0.9	Dolomit b
10	143.5	138.3	10.+12.6.99	-11.7	-12	10.+12.6.99	0.85	Dolomit b
11	163.1	157.3	10.+12.6.99	-3.1	-30.7	10.+12.6.99	0.93	Dolomit b
12	175.8	169.6	10.+12.6.99				0.95	Dolomit b
13				-15.4	-15.6	10.+12.6.99	0.9	Dolomit b
14							0.85	Dolomit b
15	223.6	215.8	10.+12.6.99				0.9	Dolomit b
16	157.8	152.1	10.+12.6.99	-3.4	-4	10.+12.6.99	0.9	Dolomit b

Mikrothermometrische Daten der Calcite aus der Esladecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
14rjb2 Spl. 1								
1	180.8	177	14.07.1999	0	0.2	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
2	233.5	225.4	14.07.1999	-0.1	0.2	14.07.1999	0.85	Calcit 2+3
3	156.8	151.2	14.07.1999	0	0.2	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
4	179.8	173.4	14.07.1999				0.9	Calcit 2+3
5	189.5	182.8	14.07.1999	0.1	0.3	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
6	189.5	182.8	14.07.1999	0.1	0.3	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
7	197.4			0	0.2	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
8	217.4	209.8	14.07.1999	0.2	0.4	14.07.1999	0.8	Calcit 2+3
9	153.2	147.7	14.07.1999	0.2	0.4	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
10	250	241.4	14.07.1999	-0.1	-0.8	14.07.1999	0.9	Calcit 2+3
Spl. 2								
1				0.2	0	03.08.1999	0.95	Calcit 2+3
2				0.1	-0.1	03.08.1999	0.85	Calcit 2+3
3				0	-0.2	03.08.1999	0.9	Calcit 2+3
4				0	-0.2	03.08.1999	0.9	Calcit 2+3
5	238.9	234.4	03.08.1999	0.1	-0.1	03.08.1999	0.93	Calcit 2+3
Spl. 3								
1a	215.5	211.4	03.08.1999	-0.7	-0.8	03.08.1999	0.93	Calcit 2+3
1b	159.4	156.3	03.08.1999	-0.7	-0.8	03.08.1999	0.95	Calcit 2+3
2	156.3	153.3	03.08.1999	-0.7	-0.8	03.08.1999	0.95	Calcit 2+3
3	220.2	216	03.08.1999	-0.6	-0.7	03.08.1999	0.95	Calcit 2+3
4	183.2	179.7	03.08.1999	-0.5	-0.6	03.08.1999	0.93	Calcit 2+3
5	230.1	225.8	03.08.1999	-0.4	-0.5	03.08.1999	0.85	Calcit 2+3
6	169.4	166.2	03.08.1999	-0.3	-0.4	03.08.1999	0.93	Calcit 2+3
7	162.1	159	03.08.1999	-0.6	-0.7	03.08.1999	0.93	Calcit 2+3
14rjb1 Spl. 1								
4	199.1	192.1	10.+12.6.99	-0.3	-1	10.+12.6.99	0.93	Calcit 2+3
5	131.3	126.5	10.+12.6.99	4.1	3.3	10.+12.6.99	0.95	Calcit 2+3
6	201.8	194.7	10.+12.6.99	-0.2	-0.9	10.+12.6.99	0.75	Calcit 2+3
7			10.+12.6.99	-0.1	-0.8	10.+12.6.99	0.9	Calcit 2+3
8	163.7	157.8	10.+12.6.99	-0.2	-0.9	10.+12.6.99	0.9	Calcit 2+3
9	170.3	164.2	10.+12.6.99	-0.2	-0.9	10.+12.6.99	0.9	Calcit 2+3

Mikrothermometrische Daten des Dolomits aus der Picosdecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
20a Spl. 1								
1	219.9	218.4	25.08.1999	-16.9	-16.3	25.08.1999	0.85	Dolomit d
2	237.3	235.7	25.08.1999	-16.9	-16.3	25.08.1999	0.9	Dolomit d
3	232.3	230.7	25.08.1999	-16.9	-16.3	25.08.1999	0.9	Dolomit d
4	240.9	239.2	25.08.1999	-16.9	-16.3	25.08.1999	0.9	Dolomit d
5	240.6	238.9	25.08.1999	-18.9	-18.3	25.08.1999	0.9	Dolomit d
6	211.6	210.2	25.08.1999	-20.2	-19.6	25.08.1999	0.9	Dolomit d
7	235.7	234.1	25.08.1999	-25.4	-24.7	25.08.1999	0.85	Dolomit d
8	238.1	236.5	25.08.1999	-22.2	-21.5	25.08.1999	0.85	Dolomit d
9	222.8	221.3	25.08.1999			25.08.1999	0.9	Dolomit d
10	240.4	238.7	25.08.1999	-14.5	-13.9	25.08.1999	0.93	Dolomit d
11	240.8	239.1	25.08.1999	-14.5	-13.9	25.08.1999	0.85	Dolomit d
12	240.1	238.4	25.08.1999	-13.4	-12.8	25.08.1999	0.85	Dolomit d
13	217.7	216.2	25.08.1999	-18.5	-17.9	25.08.1999	0.8	Dolomit d
14				-18.5	-17.9	25.08.1999	0.9	Dolomit d
15	210.1	208.7	25.08.1999	-20.3	-19.7	25.08.1999	0.9	Dolomit d
16	199.9	198.6	25.08.1999				0.9	Dolomit d
17	215.6	214.2	25.08.1999	-19.8	-19.2	25.08.1999	0.9	Dolomit d
18	228.6	227.0	25.08.1999	-18.8	-18.2	25.08.1999	0.9	Dolomit d
19	217.3	215.8	25.08.1999	-16.9	-16.3	25.08.1999	0.9	Dolomit d
20	176	174.9	25.08.1999	-18.8	-18.2	25.08.1999	0.9	Dolomit d
21	219.8	218.3	25.08.1999				0.9	Dolomit d
22	219.8	218.3	25.08.1999				0.9	Dolomit d
23	201.9	200.6	25.08.1999	-19.3	-18.7	25.08.1999	0.93	Dolomit d
24	228.1	226.6	25.08.1999	-20.7	-20.1	25.08.1999	0.9	Dolomit d
25	228.1	226.6	25.08.1999	-18.5	-17.9	25.08.1999	0.85	Dolomit d
26	232.2	230.6	25.08.1999				0.93	Dolomit d
27	182.6	181.5	25.08.1999				0.9	Dolomit d
28	219.1	217.6	25.08.1999	-28.8	-28.1	25.08.1999	0.9	Dolomit d
29	221.3	219.8	25.08.1999	-28.8	-28.1	25.08.1999	0.9	Dolomit d
30	211.9	210.5	25.08.1999	-28.2	-27.5	25.08.1999	0.9	Dolomit d
31	202.8	201.5	25.08.1999	-28.8	-28.1	25.08.1999	1	Dolomit d
32	209.9	208.5	25.08.1999	-25.1	-24.4	25.08.1999	1	Dolomit d
33	206.1	204.7	25.08.1999	-25.7	-25	25.08.1999	1	Dolomit d
34	175.5	174.4	25.08.1999				1	Dolomit d
35	182.3	181.2	25.08.1999				0.9	Dolomit d
36	217.4	215.9	25.08.1999	-20.3	-19.7	25.08.1999	0.93	Dolomit d
37	225.5	224.0	25.08.1999	-13.7	-13.1	25.08.1999	0.9	Dolomit d
38	206.3	204.9	25.08.1999	-22.4	-21.7	25.08.1999	0.9	Dolomit d
39	198.2	196.9	25.08.1999	-24.3	-23.6	25.08.1999	0.9	Dolomit d
40	230.5	228.9	25.08.1999				0.95	Dolomit d

Mikrothermometrische Daten der Calcite aus der Picosdecke

Fl	Th (gemessen)	Th (real)	Eichung	Tm (gem.)	Tm (real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
20e Spl.1								
1	163.2	161.2	06.09.1999	-9.1	-8.9	06.09.1999	0.93	Calcit 3
2	163.2	161.2	06.09.1999	-9.9	-9.7	06.09.1999	0.9	Calcit 3
3	175.6	173.5	06.09.1999	-8.7	-8.5	06.09.1999	0.9	Calcit 3
4	163.2	161.2	06.09.1999	-9.3	-9.1	06.09.1999	0.9	Calcit 3
5	154.8	152.9	06.09.1999	-9.9	-9.7	06.09.1999	0.9	Calcit 3
6	154.8	152.9	06.09.1999	-9.9	-9.7	06.09.1999	0.9	Calcit 3
7	162.8	160.8	06.09.1999	-8.7	-8.5	06.09.1999	0.85	Calcit 3
8	157.6	155.7	06.09.1999	-9	-8.8	06.09.1999	0.85	Calcit 3
9	152.9	151	06.09.1999	-9	-8.8	06.09.1999	0.9	Calcit 3
10	152.9	151	06.09.1999	-9	-8.8	06.09.1999	0.85	Calcit 3
11	145.6	143.8	06.09.1999	-6.1	-6	06.09.1999	0.9	Calcit 3
12	148.7	146.9	06.09.1999	-5.9	-5.8	06.09.1999	0.9	Calcit 3
13	168.4	166.3	06.09.1999	-6.1	-6	06.09.1999	0.95	Calcit 3
14	163.9	161.9	06.09.1999	-5.6	-5.5	06.09.1999	0.9	Calcit 3
15	159.9	157.9	06.09.1999	-5.6	-5.5	06.09.1999	0.9	Calcit 3
16	156.1	154.2	06.09.1999	-5.9	-5.8	06.09.1999	0.9	Calcit 3
17	138.9	137.2	06.09.1999	-5.9	-5.8	06.09.1999	0.9	Calcit 3
18	135.1	133.5	06.09.1999	-8.8	-8.6	06.09.1999	0.93	Calcit 3
19	157.6	155.7	06.09.1999	-8.8	-8.6	06.09.1999	0.9	Calcit 3
20	157.6	155.7	06.09.1999	-8.8	-8.6	06.09.1999	0.9	Calcit 3
Spl.2								
1	123.7	122.2	06.09.1999	-8.7	-8.5	06.09.1999	0.95	Calcit 3
2							0.8	Calcit 3
3	205.4	202.9	06.09.1999				0.93	Calcit 3
4	208.3	205.7	06.09.1999				0.93	Calcit 3
5	208.3	205.7	06.09.1999	-22.6	-22.3	06.09.1999	0.93	Calcit 3
6	197.6	195.2	06.09.1999	-14.9	-14.7	06.09.1999	0.9	Calcit 3
7	205.6	203.1	06.09.1999	-19.8	-19.5	06.09.1999	0.9	Calcit 3
8	157.7	155.8	06.09.1999	-7.6	-7.5	06.09.1999	0.9	Calcit 3
9	189.7	187.4	06.09.1999	-7.1	-7	06.09.1999	0.9	Calcit 3
10	160.9	158.9	06.09.1999	-7.6	-7.5	06.09.1999	0.95	Calcit 3
11	149.1	147.3	06.09.1999	-7.1	-7	06.09.1999	0.9	Calcit 3
12				-7.6	-7.5	06.09.1999	0.9	Calcit 3
Spl.3								
1				11.2	11.1	06.09.1999	0.8	Calcit 3
2				-19.4	-19.1	06.09.1999	0.95	Calcit 3
3				-18.5	-18.2	06.09.1999	0.95	Calcit 3
4				-16.3	-16	06.09.1999	0.95	Calcit 3
5				-21.9	-21.6	06.09.1999	0.95	Calcit 3
6				-25.8	-25.4	06.09.1999	0.9	Calcit 3
7				-16	-15.8	06.09.1999	0.95	Calcit 3
8				-23.4	-23.1	06.09.1999	0.9	Calcit 3
9				-21.2	-20.9	06.09.1999	0.95	Calcit 3
10				2.1	2.1	06.09.1999	0.9	Calcit 3
11				-19.1	-18.8	06.09.1999	0.95	Calcit 3

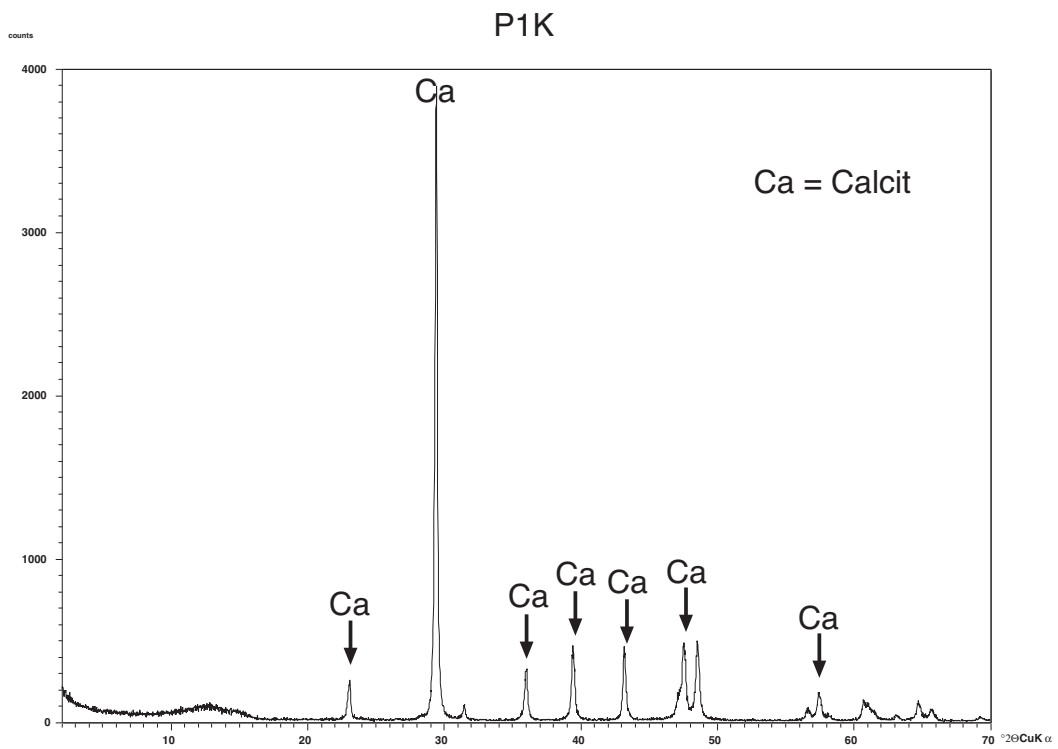
Mikrothermometrische Daten der Konglomerate des Westfals

Fl	TH(gemessen)	TH(real)	Eichung	Tm(gem.)	Tm(real)	Eichung	Füllgrad	Zementstrat.
Spl.1								
1	186.8	185.7	15.09.1999				0.9	Calcit
2	154.8	153.9	15.09.1999	-2.8	-2.5	15.09.1999	0.85	Calcit
3	185.7	184.6	15.09.1999	-2.0	-1.7	15.09.1999	0.93	Calcit
4				-2.7	-2.4	15.09.1999	0.9	Calcit
5	194.1	193.0	15.09.1999	-1.9	-1.6	15.09.1999	0.9	Calcit
6	199.1	197.9	15.09.1999	-2.1	-1.8	15.09.1999	0.9	Calcit
7	176.6	175.6	15.09.1999	-3.4	-3.1	15.09.1999	0.85	Calcit
8	102.8	102.3	15.09.1999	10.7	10.9	15.09.1999	0.9	Calcit
9	215.2	213.9	15.09.1999	-2.4	-2.1	15.09.1999	0.93	Calcit
Spl.2								
1				-58.3	-57.6	15.09.1999	0.8	Quarz
2	163.2	162.3		-2.3	-2.0	15.09.1999	0.85	Quarz
3	163.2	162.3	15.09.1999	-2.3	-2.0	15.09.1999	0.85	Quarz
4	145.7	144.9	15.09.1999	4.1	4.3	15.09.1999	0.95	Quarz

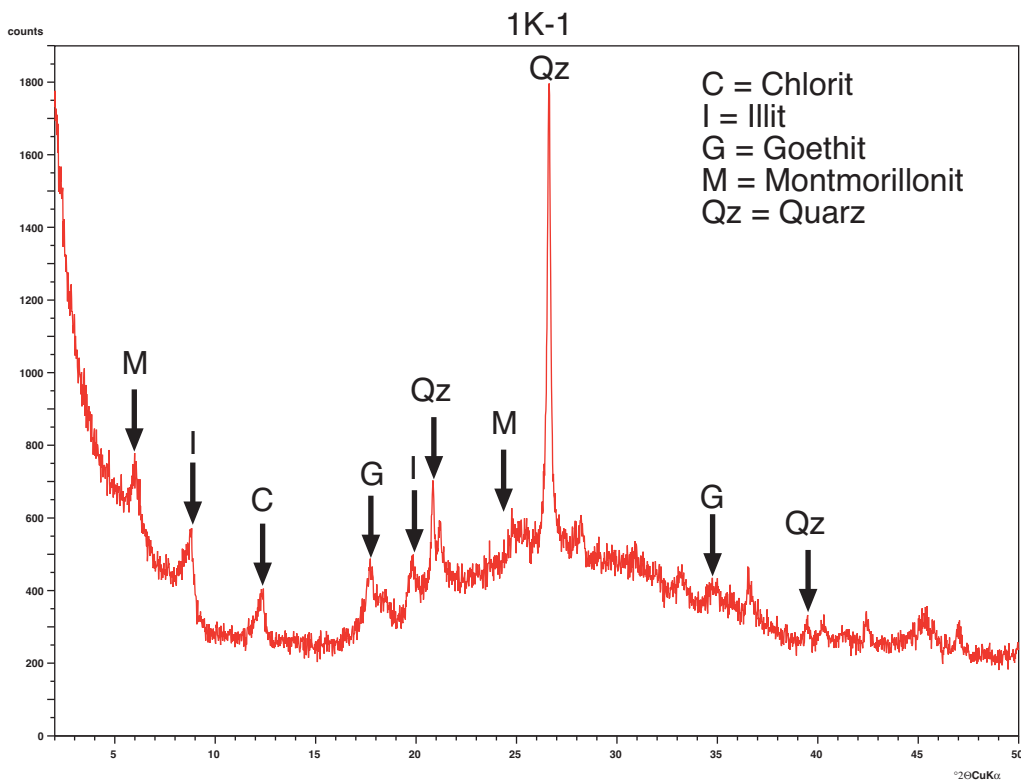
10.4 C-/O-Isotopenzusammensetzung von Karbonat und Sediment

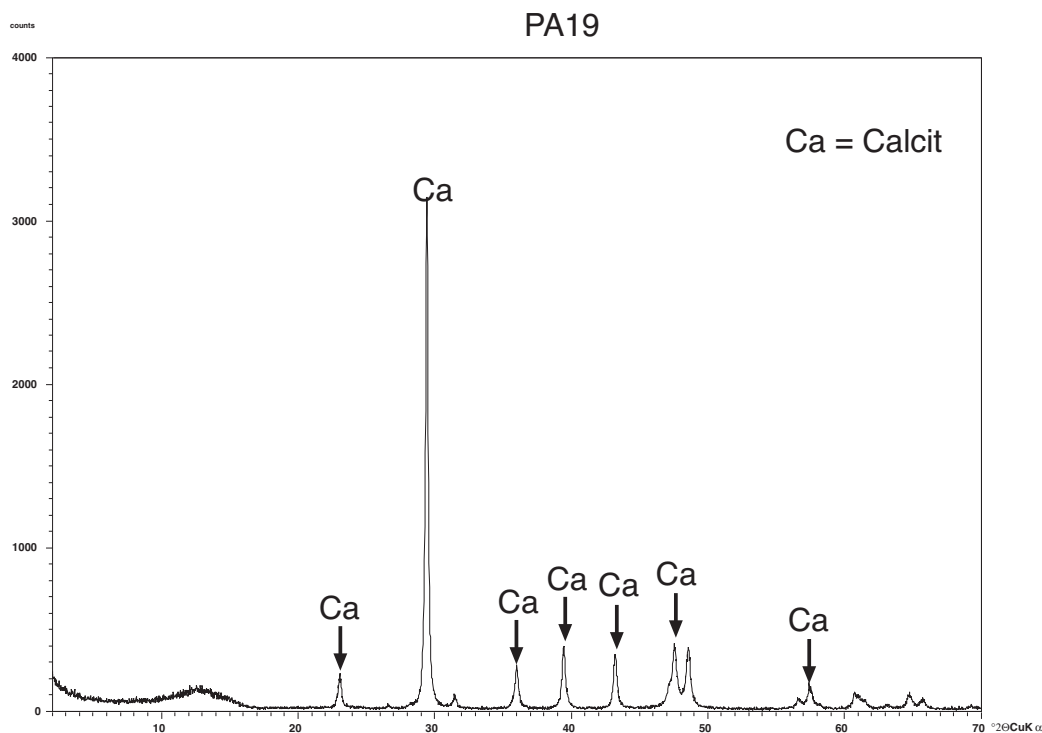
Lokalität	Probennr.	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (PDB)	Standardabw.	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (PDB)	Standardabw.	Lithologie
Ponga-Einheit						
Meré	A6a-C	2,56	0,03	-3,45	0,06	Barcaliente Fm.
	A19-C	5,09	0,03	1,51	0,04	Barcaliente Fm.
	A24-C	5,43	0,04	-3,85	0,08	Barcaliente Fm.
	1k-D	-2,53	0,01	-8,61	0,02	Dolomit b
	1l-D	3,40	0,01	-13,71	0,03	Dolomit d
	5o-D	3,25	0,02	-10,93	0,02	Dolomit d
	A5-D	2,90	0,01	-7,63	0,02	Dolomit c
	1k-C	1,32	0,02	-15,75	0,02	Calcit 2+3
	1l-C	-0,22	0,02	-13,88	0,02	Calcit 2+3
	5o-C	0,48	0,00	-11,37	0,02	Calcit 3
	A5-C	-5,14	0,02	-6,74	0,03	Calcit 2+3
	1-f-1-c	-0,67	0,02	-9,51	0,05	Calcit 3
	1f-2-c	-1,23	0,01	-10,06	0,05	Calcit 3
	A7a-c	-4,01	0,01	-8,40	0,03	Calcit 3
	A7b-c	-0,66	0,02	-11,73	0,02	Calcit 3
Priesca	C1a-C	4,15	0,04	-4,88	0,09	Barcaliente Fm.
	6i-C	3,86	0,01	-2,27	0,02	Barcaliente Fm.
	12j-C	3,84	0,02	-12,73	0,05	Barcaliente Fm.
	12i-D	3,10	0,01	-10,14	0,02	Dolomit a+b
	12j-D	3,73	0,01	-10,14	0,02	Dolomit a+b
	12m-D	3,57	0,01	-7,39	0,04	Dolomit a+b
	12p-D	2,20	0,02	-9,75	0,02	Dolomit a+b
	12i-C	-1,24	0,02	-17,04	0,03	Calcit 3
	12j-C	1,14	0,02	-17,35	0,03	Calcit 3
	C119-C	0,67	0,02	-9,41	0,04	Calcit 3
	C1-C	0,97	0,02	-10,83	0,03	Calcit 3
	C2-C	0,16	0,03	-9,78	0,02	Calcit 3
	C-3-C	1,50	0,01	-12,51	0,02	Calcit 3
Esla-Einheit	R 69-C	4,61	0,03	-0,65	0,04	Barcaliente Fm.
	R59a-C	3,26	0,02	-8,03	0,02	Barcaliente Fm.
	R68-C	4,37	0,02	-1,39	0,02	Barcaliente Fm.
	RC302-C	3,29	0,02	-3,63	0,02	Barcaliente Fm.
	RC32-D	3,29	0,01	-4,06	0,02	Dolomit a
	14rj-D	2,58	0,01	-5,50	0,02	Dolomit b
	R45-D	-1,80	0,02	-12,79	0,03	Dolomit a+b+c
	R-47aD	2,98	0,02	-4,15	0,03	Dolomit a
	14rj-C	-2,66	0,02	-17,54	0,03	Calcit 2+3
	1rj-C	-2,65	0,01	-17,68	0,04	Calcit 2+3
	RC32-C	-2,92	0,02	-16,40	0,01	Calcit 2+3
	R34-C	-1,91	0,02	-15,66	0,04	Calcit 2+3
Picos-Einheit	A72-C	4,46	0,03	-5,78	0,02	Barcaliente Fm.
	A76-C	2,64	0,03	-8,23	0,06	Barcaliente Fm.
	P72-C	4,54	0,04	-2,99	0,04	Barcaliente Fm.
	20a-D	3,12	0,02	-10,07	0,02	Dolomit d
	20e-D	4,14	0,03	-10,14	0,03	Dolomit d
	20a-C	0,43	0,02	-12,68	0,02	Calcit 3
	20e-C	1,23	0,02	-13,99	0,02	Calcit 3
Konglomerate des Westfals						
A Vega	11g-C	2,33	0,02	-7,07	0,05	Calcitgef. Kluft
	11j-C	0,93	0,01	-10,64	0,02	Calcitgef. Kluft
	11k-C	1,67	0,03	-7,53	0,03	Calcitgef. Kluft
	11b-C	2,16	0,01	-7,14	0,03	Calcitgef. Kluft
B Riaño	15d-C	-2,74	0,04	-11,25	0,04	Calcitgef. Kluft
	15e-C	-2,16	0,01	-11,10	0,05	Calcitgef. Kluft
	15j-C	-2,25	0,02	-10,53	0,05	Calcitgef. Kluft
	15f-C	-3,02	0,02	-11,25	0,01	Calcitgef. Kluft
C Cosgava	21a-C	-4,33	0,01	-12,06	0,03	Calcitgef. Kluft
	21b-C	-4,75	0,01	-12,06	0,03	Calcitgef. Kluft
	21d-C	-4,08	0,02	-12,52	0,05	Calcitgef. Kluft

10.5 Röntgendiffraktometrische Analyse

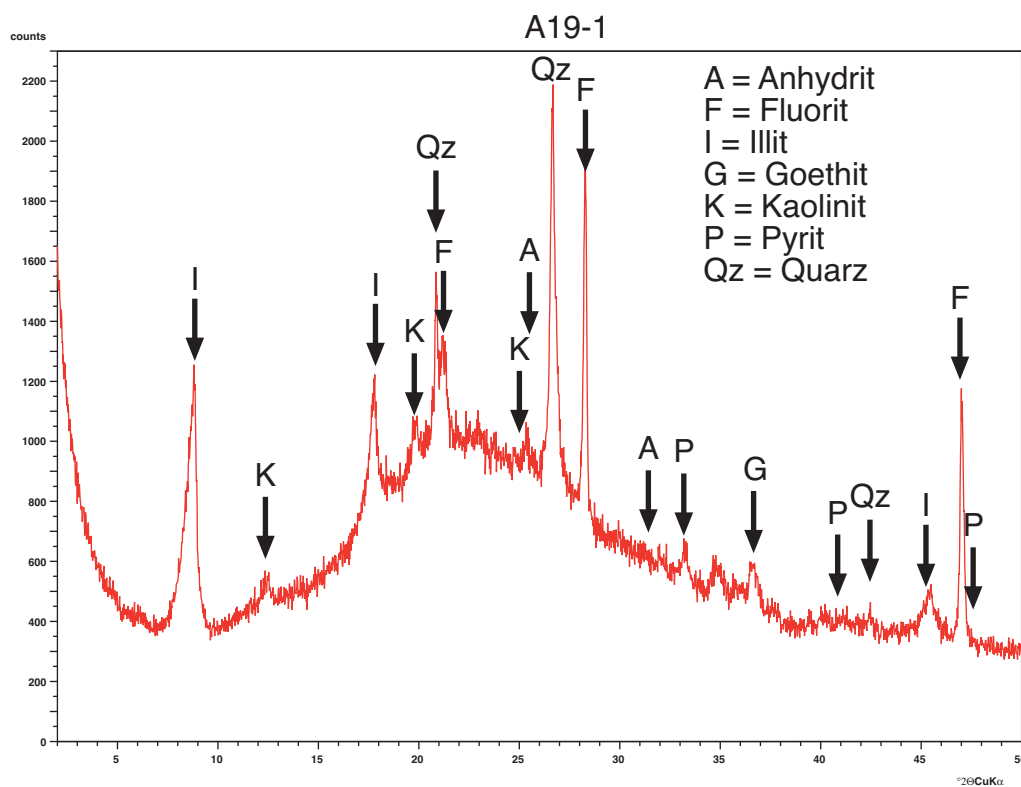


Gesamtanalyse (Pulverpräparat) der Probe 1k (Brekzie aus Ponga-Meré)

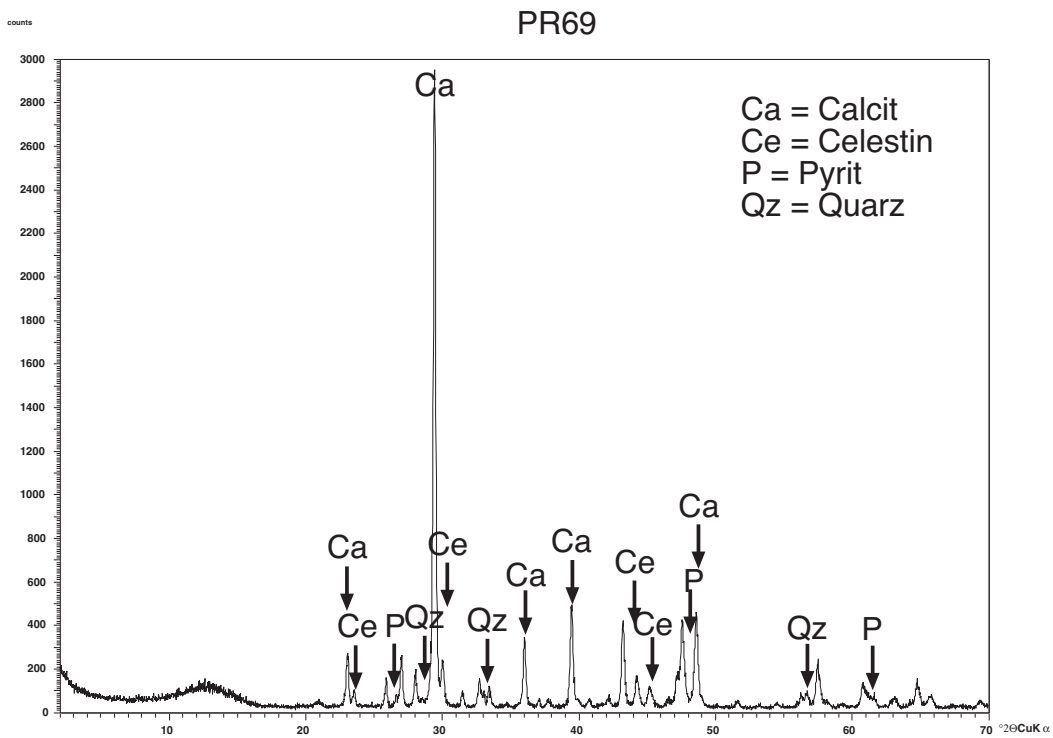
Tonmineralanalyse der Fraktion $<2\mu\text{m}$ (Texturpräparat) von Probe 1k (Brekzie aus Ponga-Meré)



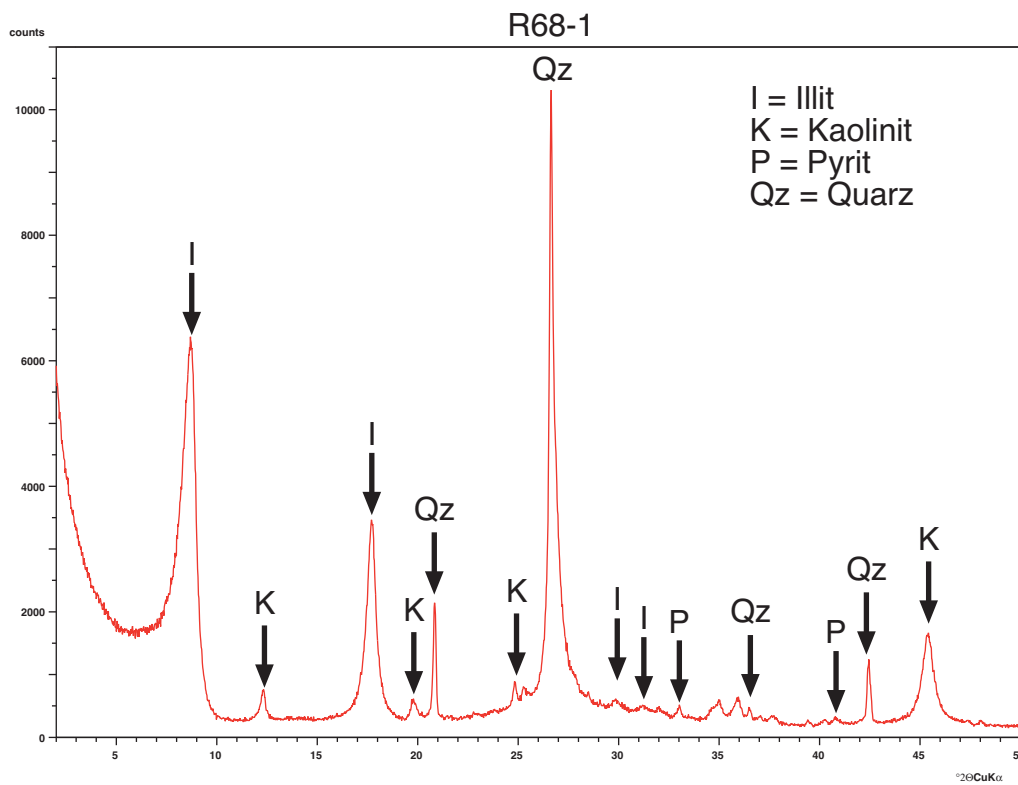
Gesamtanalyse (Pulverpräparat) der Probe A19 (unbrekzierte Barcaliente Fm. aus der Ponga-Einheit)



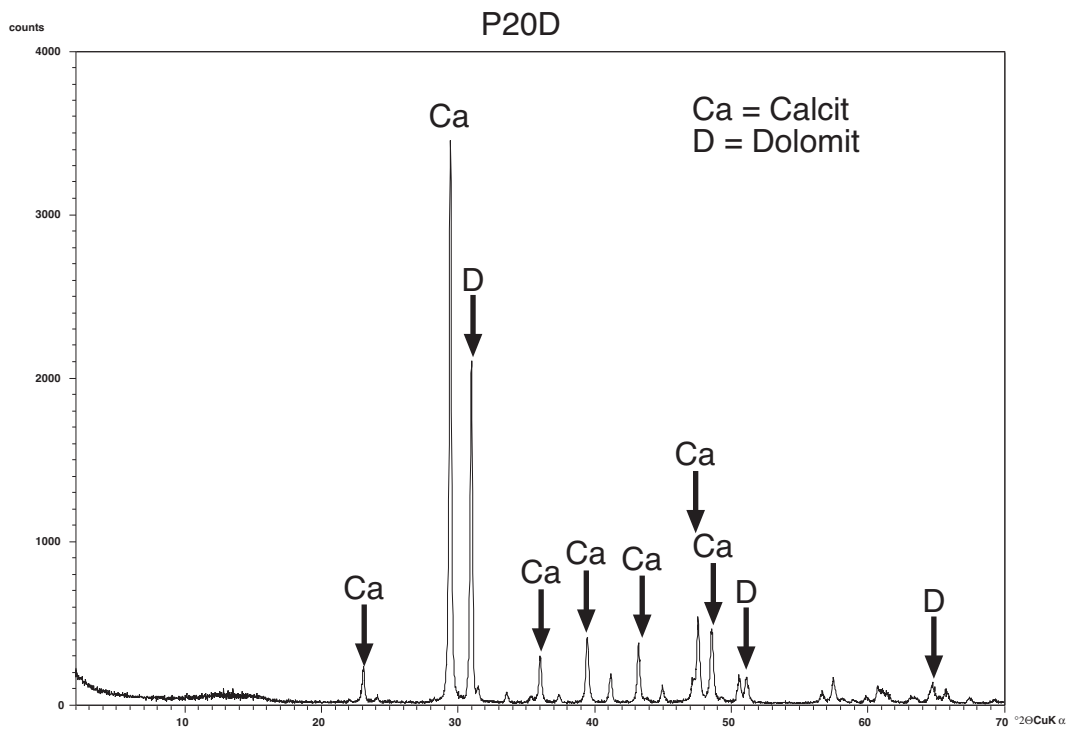
Tonmineralanalyse der Fraktion $<2\mu\text{m}$ (Texturpräparat) von Probe A19 (unbrekzierte Barcaliente Fm. aus der Ponga-Einheit)



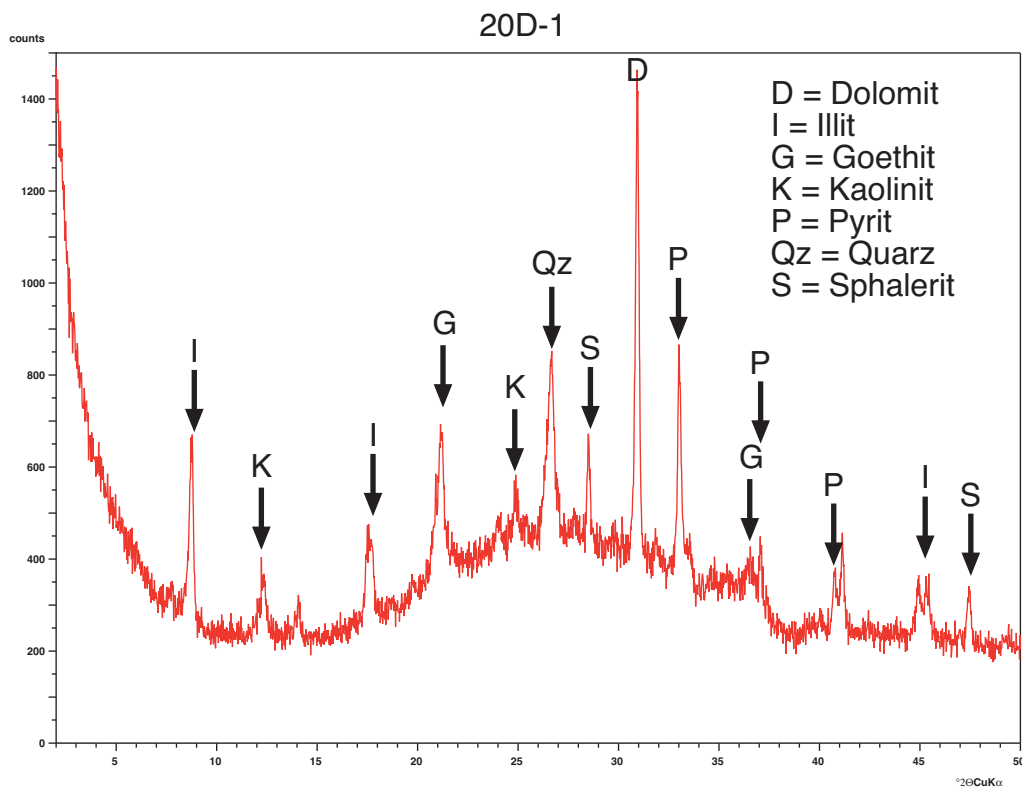
Gesamtanalyse (Pulverpräparat) der Probe R69 (unbrekzierte Barcaliente Fm. aus der Esla-Einheit)



Tonmineralanalyse der Fraktion <math><2\mu\text{m}</math> (Texturpräparat) von Probe R68 (unbrekzierte Barcaliente Fm. aus der Esla-Einheit)



Gesamtanalyse (Pulverpräparat) der Probe 20d (Dolomit von Picos-La Hermida)



Tonmineralanalyse der Fraktion <2µm (Texturpräparat) von Probe 20d (Dolomit von Picos-La Hermida)

10.6 Fototafeln

Fototafel 1 Brekzienaufschlüsse

Ponga-Meré:

Fig. A zeigt calcitische Brekzienkomponenten mit gravitativer Einregelung, einige dolomitische Komponenten haben Strukturen, die mit Zebradolomitien vergleichbar sind.

Fig. B mit Brekzienkomponente (ca. 10 cm Länge), die im Stadium des Beginns der hydraulischen Fraktuierung konserviert wurde, Bildbreite entspricht 22 cm.

Fig. C senkrechte Stellung der Brekzie, schichtparallel, Komponenten weisen Randorientierung auf.

Ponga-Priesca:

Fig. D chaotische Struktur der dolomitischen Komponenten in dolomitischer Matrix.

Fig. E gravitative Einregelung calcitischer Komponenten in calcitischer grau-weißer Matrix.

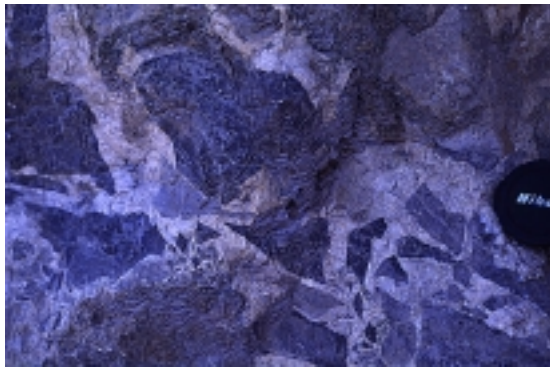
Esla (Pico Jano):

Fig. F deutlich gravitative Einregelung calcitischer Komponenten in calcitischer weißer Matrix.

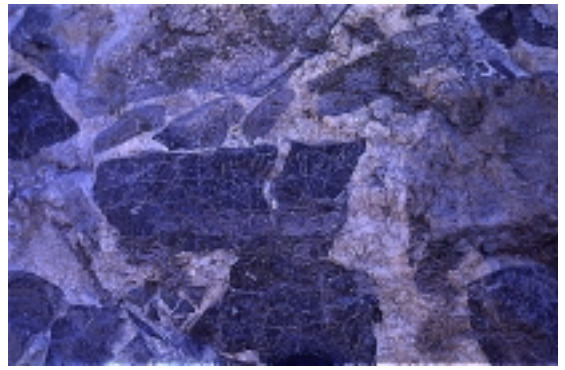
Fig. G Foto 8-29(97) chaotische Struktur der dolomitischen Komponenten in dolomitischer Matrix.

Picos (La Hermida):

Fig. H durch Hydrofrakturierung erzeugte „jigsaw puzzle“-Textur.



A



B



C

D



E

F



G

H



Fototafel 2 Zementstratigraphie - Part I. Dolomit a bis Calcit 3

Fig. A (Durchlicht, gekreuzte Nicols) + B (Kathode):

Abfolge der Dolomite **a** (feinkristalliner anhedraler Dolomit), **b** (mittelkristalliner, subhedraler Satteldolomit) und **c** (klarer Satteldolomit) von rechts unten nach links oben.

Probe R45

Brekzie der Barcaliente Fm.

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 5,5 mm

Fig. C (Durchlicht, gekreuzte Nicols) + D (Kathode):

Dolomit **d** (trüber Satteldolomit) mit Anzeichen von Dedolomitisierung (siehe Kathodenbild b - die schwarzen calcitischen Adern und orangefarbene Calcitkristalle wandeln Dolomitländer um).

Probe 20a

Dolomit der Barcaliente Fm.

Lokalität Picos (La Hermida)

Bildbreite 5,5 mm

Fig. E (Durchlicht, gekreuzte Nicols) + F (Kathode):

Dolomit **e** (euhedraler Dolomit) in dedolomitisierter Matrix (siehe Fig. 10.).

Probe 5g

Brekzie der Barcaliente Fm.

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 5,5 mm

Fig. G (Durchlicht, gekreuzte Nicols) + H (Kathode):

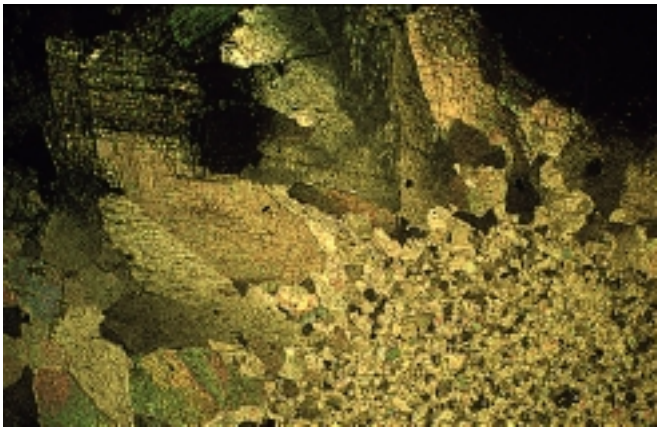
Calcit **1** (fibrös feinkristalliner Calcit) mit sehr kleinen Kristallen am Rande der durch Calcit **2** (klarer nichtlumineszierender Blockcalcit) und Calcit **3** (trüber grobkristalliner Calcit mit zonierter brauner Lumineszenz) ausgefüllten Ader.

Probe 1k

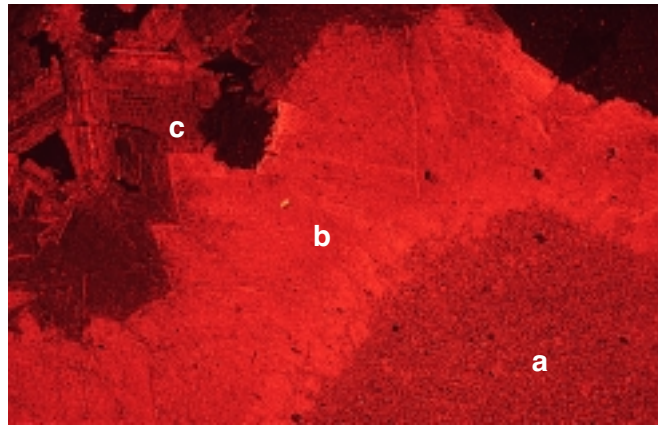
Brekzie der Barcaliente Fm.

Lokalität Ponga-Meré

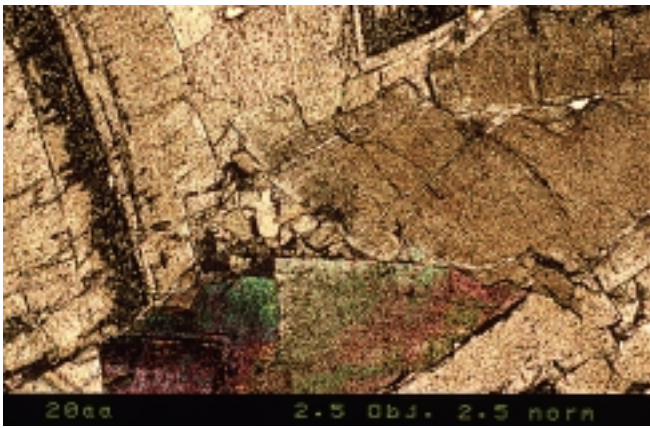
Bildbreite 5,5 mm



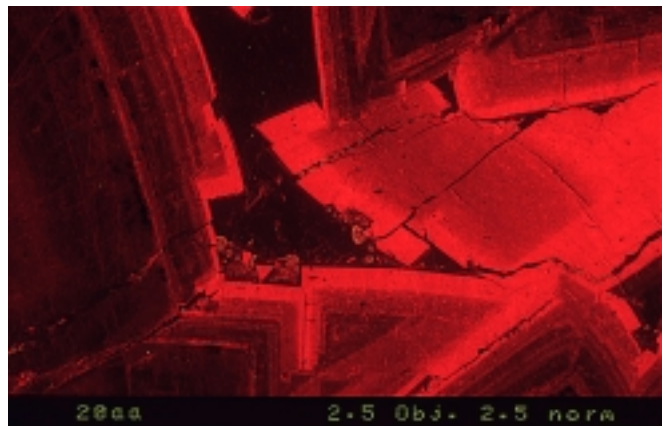
A



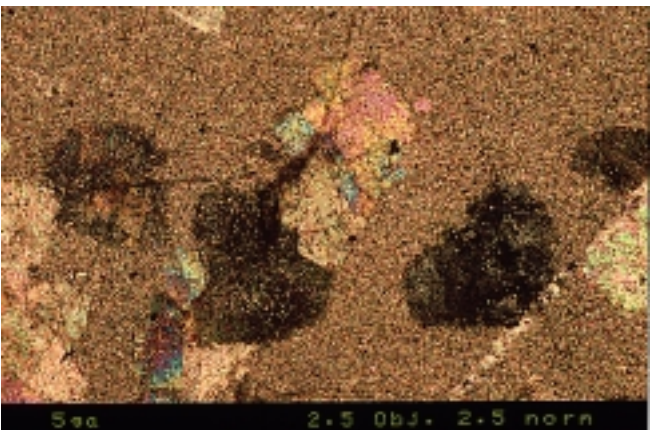
B



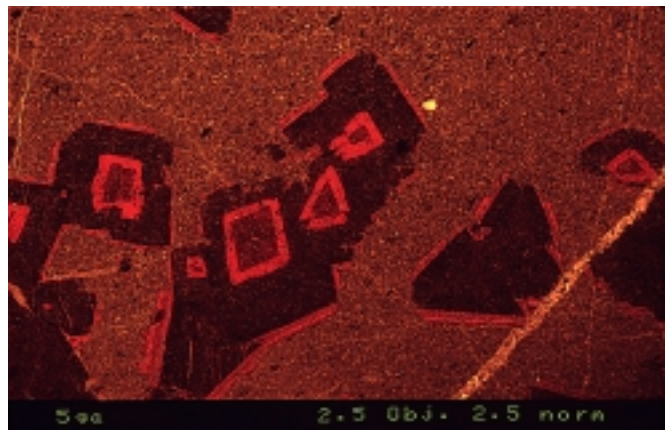
C



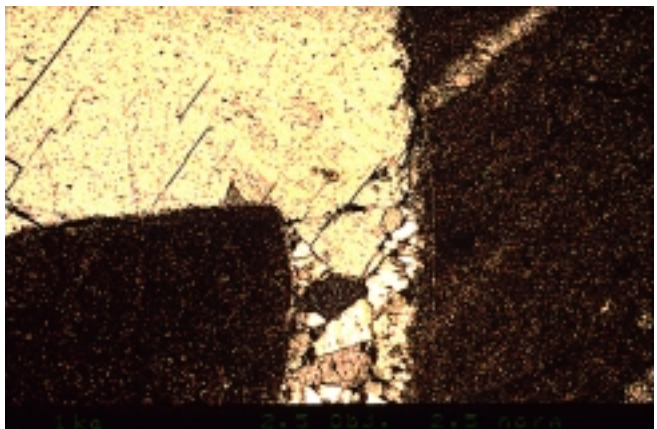
D



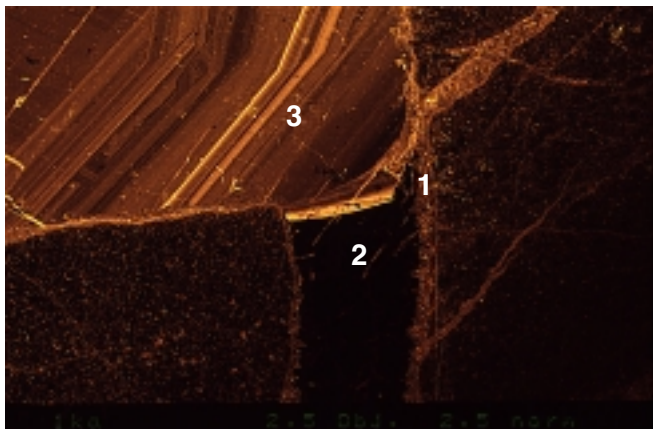
E



F



G



H

Fototafel 3 Zementstratigraphie - Part II. Calcit 1 bis Calcit 4

Fig. A (Durchlicht) + B (Kathode):

Calcit 1 (fibrös feinkristalliner Calcit) mit sehr kleinen Kristallen in der Bildmitte als erste Zementgeneration auf dem calcitischen Mikrit, gefolgt von Calcit 2 (klarer nichtlumineszierender Blockcalcit), der durchzogen wird von Calcit 3 (trüber grobkristalliner Calcit mit brauner Lumineszenz) am oberen Bildrand.

Probe 1fa

Brekzie der Barcaliente Fm.

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 5,5 mm

Fig. C (Durchlicht, gekreuzte Nicols) + D (Kathode):

Fortsetzung der Zementabfolge von Fig. 5. a + b, Calcit 2 (klarer nichtlumineszierender Blockcalcit), der durchzogen wird von Calcit 3 (trüber grobkristalliner Calcit mit brauner und braun zonierter Lumineszenz). Beide werden schließlich von dem orange-braun lumineszierenden Calcit 4 (mittelkristalliner Blockcalcit) durchzogen.

Probe A8

Brekzie der Barcaliente Fm.

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 5,5 mm

Besondere Zemente

Fig. E (Durchlicht) + F (Kathode):

Calcitader der Konglomerate des Westfals mit gedämpfter dunkelbrauner Lumineszenz.

Probe 15d2

Westfalische Konglomerate

Lokalität C Riaño (Pisuerga-Carrion-Einheit)

Bildbreite 5,5 mm

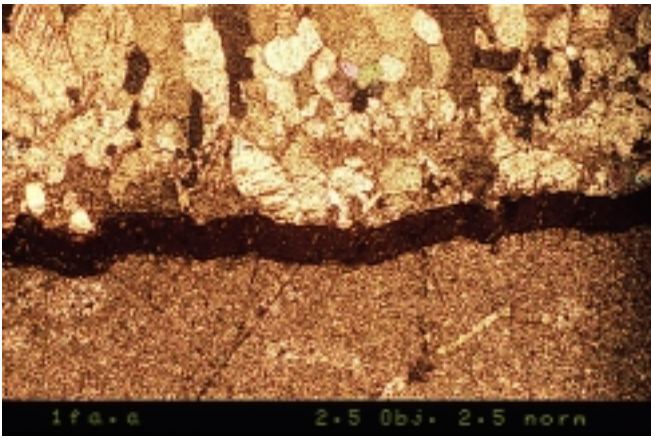
Fig. G (Durchlicht, gekreuzte Nicols) + H (Kathode):

Idiomorpher Quarz in seinem typischen Habitus und ohne Lumineszenz.

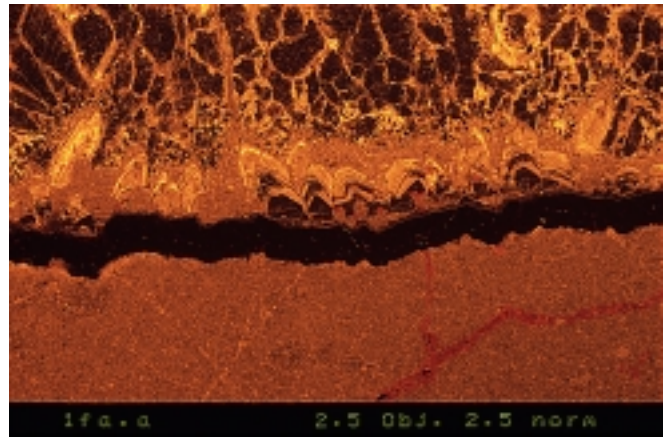
Probe A49

Lokalität Picos-Einheit

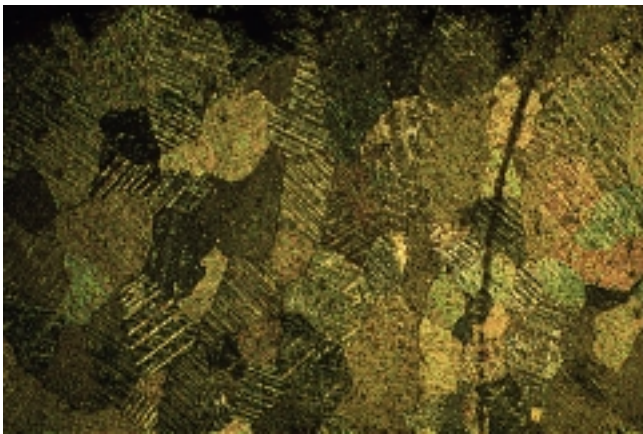
Bildbreite 5,5 mm



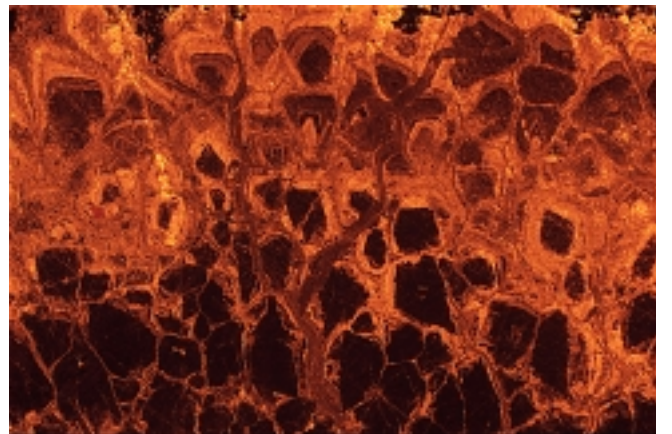
A



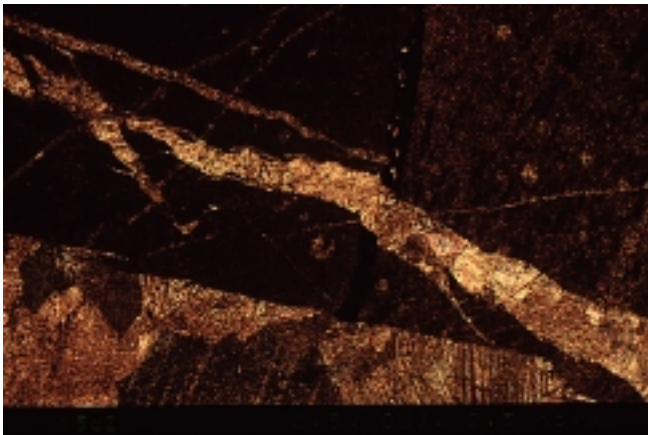
B



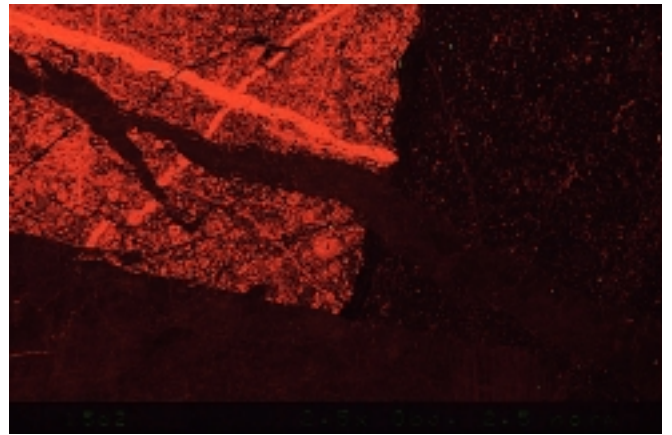
C



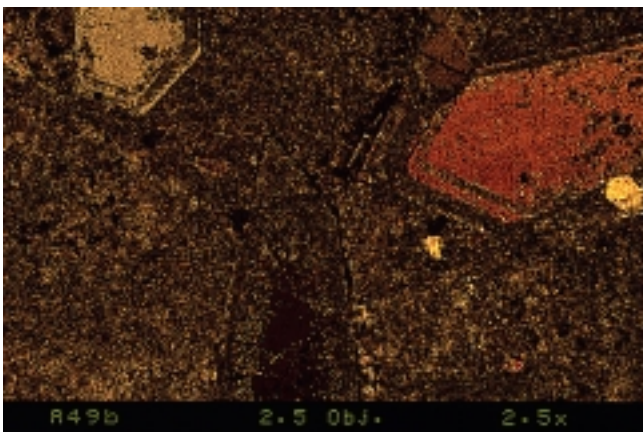
D



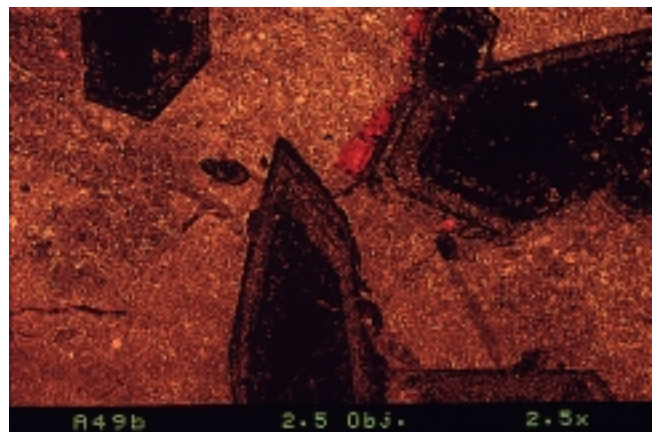
E



F



G



H

Fototafel 4 Dedolomitisierung

Fig. A (Durchlicht) + B (Kathode):

Mikrobrekzie, Dolomit d (trüber Satteldolomit) wird von Calcit 3 (trüber grobkristalliner Calcit mit brauner Lumineszenz) dedolomitiert (möglicher Hinweis auf chemische Brekziierung).

Probe 5h, Brekzie der Barcaliente Fm.

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 5,5 mm

Fig. C (Durchlicht, gekreuzte Nicols):

„Korrodierte“ Dolomithomboeder, die deutlich aus der calcitischen Matrix herausragen (Schliff wurde mit Alizarin S behandelt).

Probe 5g, Dolomit e (euhedraler Dolomit)

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 5,5 mm

Stylolithen

Fig. D (Durchlicht, gekreuzte Nicols):

Durch Drucklösung erzeugter Stylolith, in dessen unmittelbarer Nachbarschaft Dolomit e gebildet wurde, der später partiell dedolomitiert wurde. Der Stylolith und Dolomit e werden von Calcit 3 durchschlagen, daher handelt es sich hier um einen präcalcitischen Stylolith (Ausnahme, da die zeitliche Abfolge oft unklar ist).

Probe 5g, Dolomit e (euhedraler Dolomit), Calcit 3 (trüber grobkristalliner Blockcalcit)

Lokalität Ponga-Meré

Bildbreite 2,75 mm

Flüssigkeitseinschlüsse (FI)

Fig. E (Durchlicht):

Im dunklen Kristallbereich des Dolomits c (klarer Satteldolomit) sind deutlich zweiphasige bis zu 5 µm große FI zu erkennen. Die äußeren Kristallbereiche sind im Gegensatz dazu frei von Einschlüssen.

Probe 14rjb1, Dolomit c (klarer Satteldolomit)

Lokalität Esla (Pico Jano)

Bildbreite 0,26 mm

Fig. F (Durchlicht):

Die bizarr geformten und bis zu 20 µm großen FI mit meist dunkler Blase sind charakteristisch für Calcit 3 (trüber grobkristalliner Blockcalcit).

Probe rjbC32, Calcit 3 (trüber grobkristalliner Blockcalcit)

Lokalität Esla (Pico Jano)

Bildbreite 0,55 mm

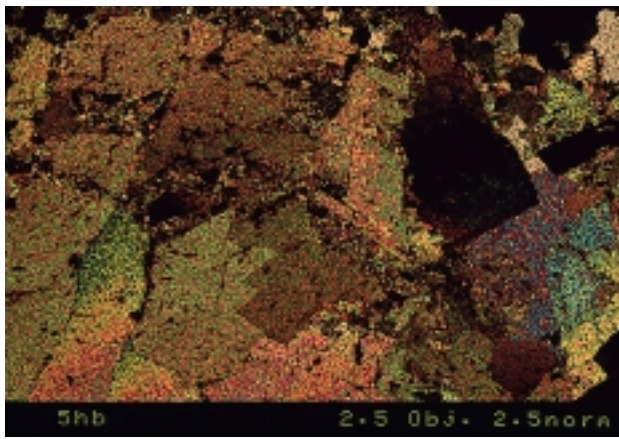
Fig. G (Durchlicht) + H (UV-Licht):

Der im Durchlicht schwer zu lokalisierende 1 µm große FI mit dunkler Gasblase luminesziert unter UV-Bestrahlung hellgelb-weiß-blau. Der optische Eindruck wird durch den UV-Filter verzerrt.

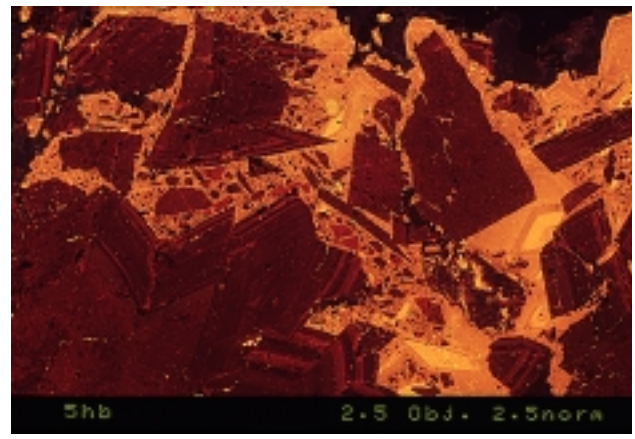
Probe A5, Dolomit c (klarer Satteldolomit)

Lokalität Ponga-Meré

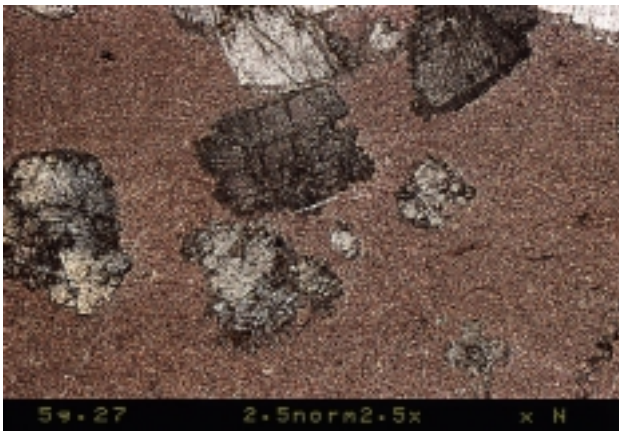
Bildbreite 0,13 mm



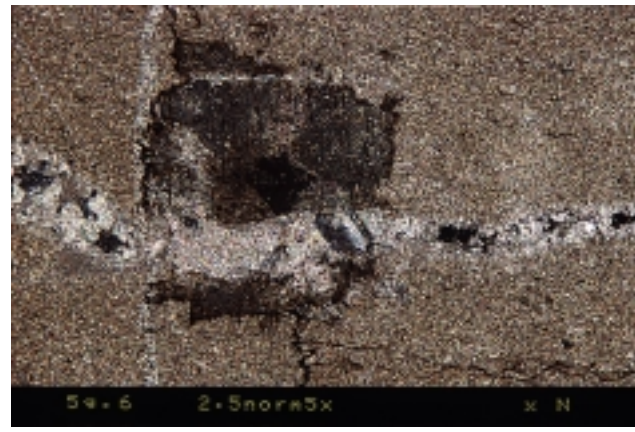
A



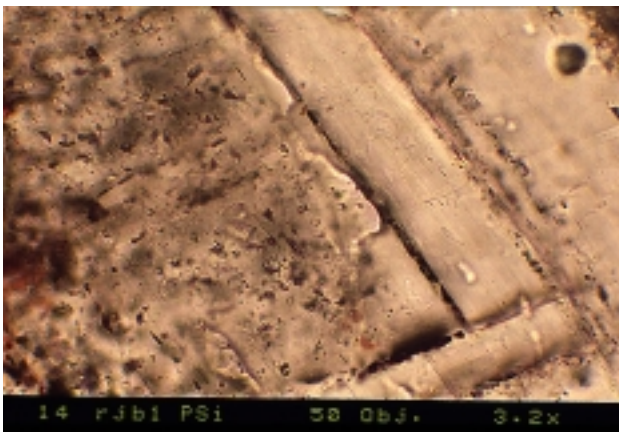
B



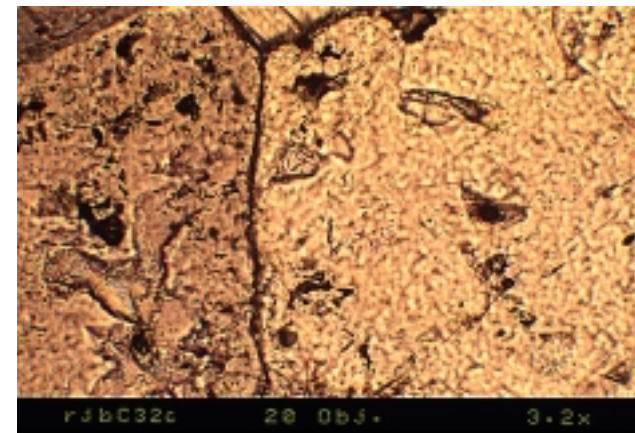
C



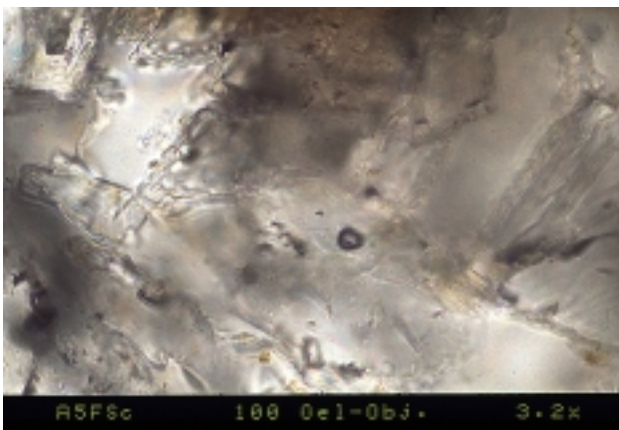
D



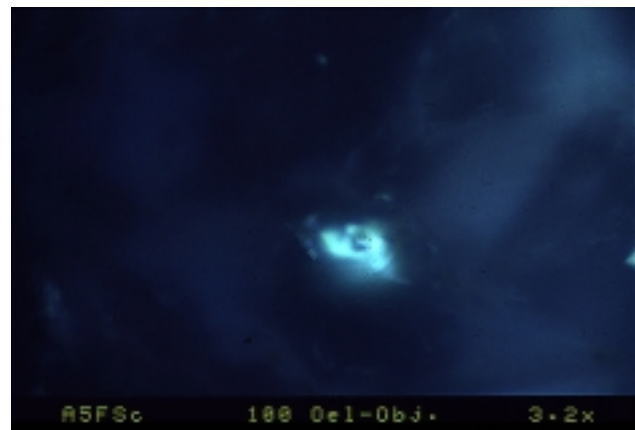
E



F



G



H

10.7 Lithologie

Lithologischer Vergleich der Brekzienlokalitäten, die Zahlen entsprechen den Ziffern der geologischen Einheiten auf den folgenden Seiten

Periode	I. Ponga-Meré	II. Ponga-Priesca	III. Esia (Pico Jano)	IV. Picos (La Hermida)
Quartär	19-25 (Kongl. + Sandst.)	23-25 (Kongl. + Sandst.)		
Tertiär	18 (Kongl.)			
Kreide	17 (Quarzsandst.)	21+22 (Schiefer + Sandst. + Kalk)		25-29 (Schiefer + Sandst. + Kalk)
Jura	14-16 (Sandst. + Kalk)			21-24 (Sandst. + Kalk)
				20 (Evaporite + Schiefer)
				19 (Schiefer + Sandst.)
Trias	13 (Schiefer + Sandst.)			18 (silizikl. Kongl.)
				17 (Sandst.)
Perm				17 (Kongl.)
				16 (Kalk + Schiefer + Sandst.)
			33 (Kongl. + Sandst. + Kohle)	
			32 (Schiefer + Sandst. + Kohle)	
			30-31 (Schiefer + Sandst.)	
			28-29 (Schiefer)	
			27 (Kongl. + Sandst.)	
			26 (Schiefer + Sandst. + Kohle)	14 (Kalk + Kongl.)
			25 (Schiefer)	12 (Kalkkongl.)
			23-24 (Schiefer + Sandst.)	11 (Schiefer + Sandst.)
(Stefán)	12 (Schiefer + Sandst. + Kohle)	19 (Kongl.)	21-22 (Kongl.)	10 (Kalk)
			20 (Olisthrom)	
			20 (Schiefer)	
			19 (Kalk)	
			19 (Kongl. + Schiefer + Sandst.)	
			18 (silizikl. Kongl. der Curavacas Fm.)	
			17 (Kalkkongl. der Triollo Fm.)	
			16 (Olisthrom)	
			16 (Schiefer der Prioro Gr.)	9 (Kalk der Picos Fm.)
			15	8 (Kalk der Barcalente Fm.)
			14	7 (roter Kalk der Alba Fm.)
Karbon			13 (Kalk der Baleas Fm.)	
			13'	6 (Schiefer der Vegamián Fm.)
			10 (Kalk + Schiefer der Cardaño Fm.)	
			9 (Schiefer der Fuyo Fm. + Sandst. der Nocado Fm./Ermita Fm.)	
			8 (Kalk + Schiefer der Portilla Fm.)	
			7 (Schiefer + Sandst. der Hueras Fm.)	
			6 (Kalk der Santa Lucia Fm.)	
			5 (Kalk + Dolomit der La Vid Fm.)	
Devon			4 (Schiefer + roter Sandst. der San Pedro Fm.)	
Silur			3 (Schiefer + Sandst. der Formigoso Fm.)	
Ordovizium				3 (Quarzsandst. der Barrios Fm.)
Kambrium				2 (Schiefer + Sandst. der Oville Fm.)
				1 (Kalk + Dolomit der Láncara Fm.)
				0

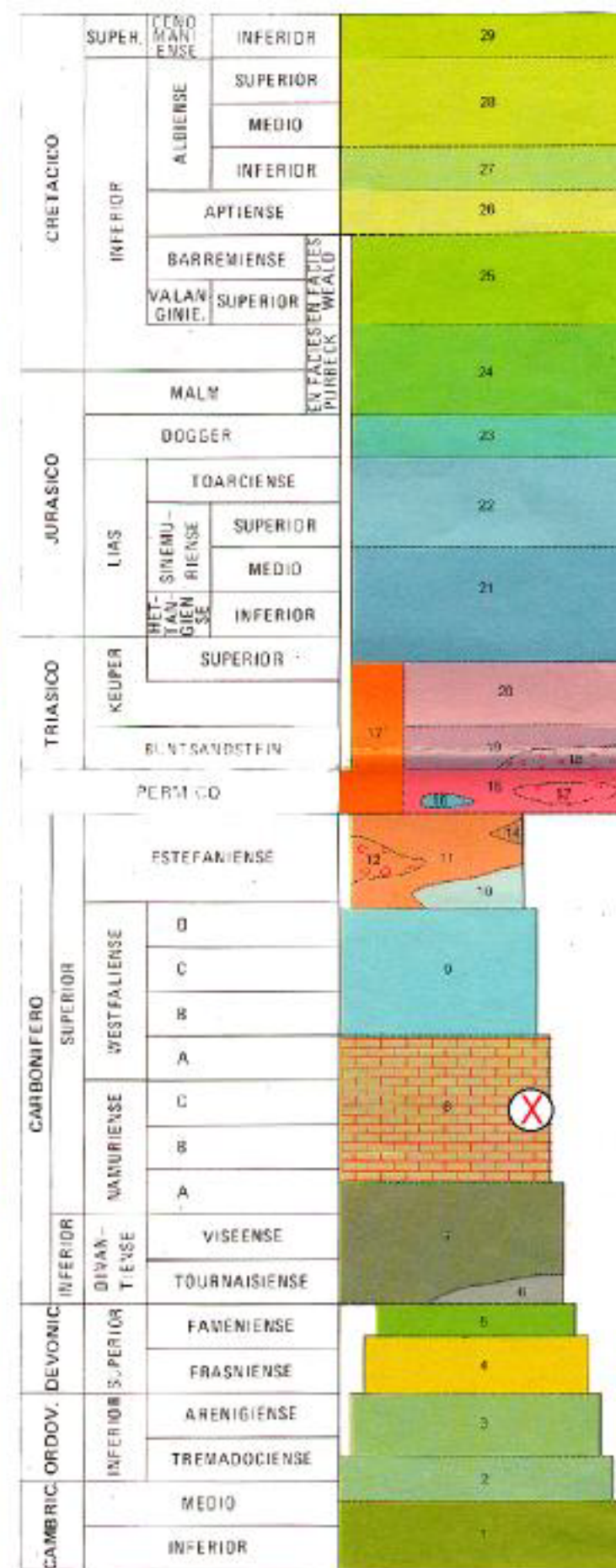
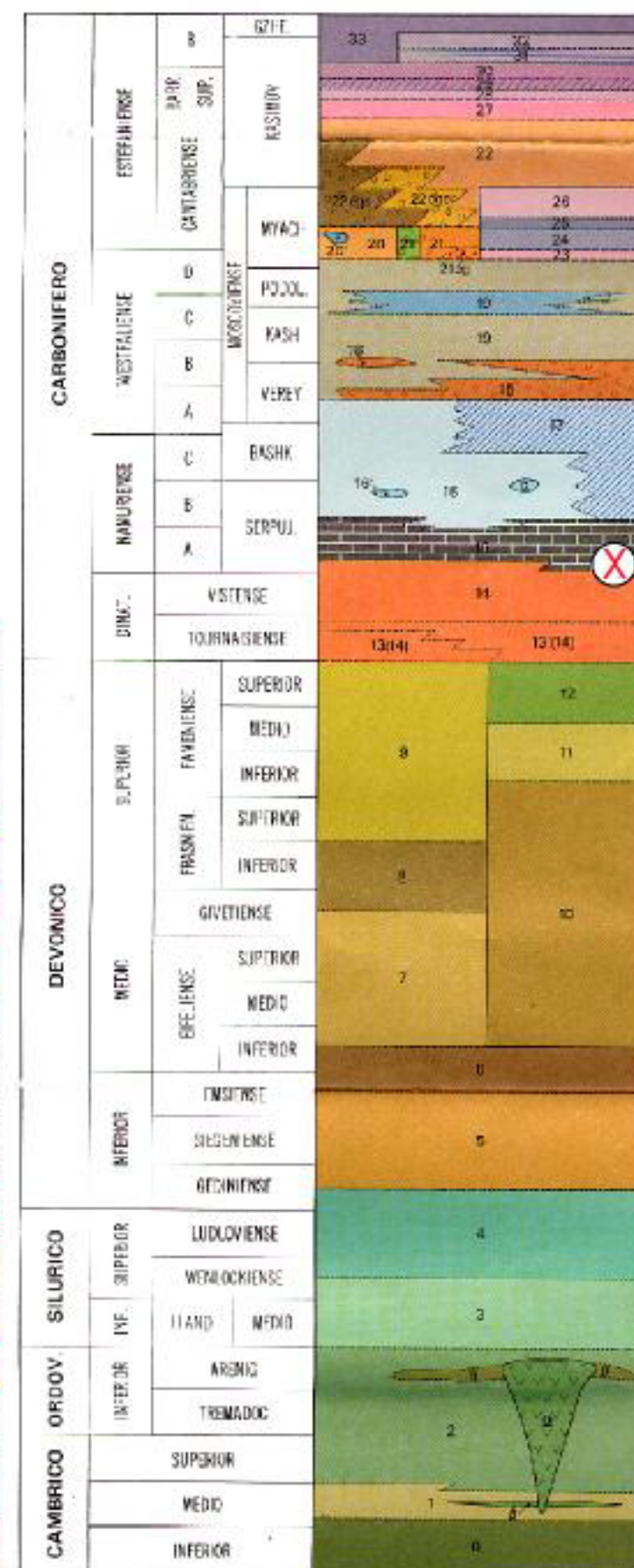
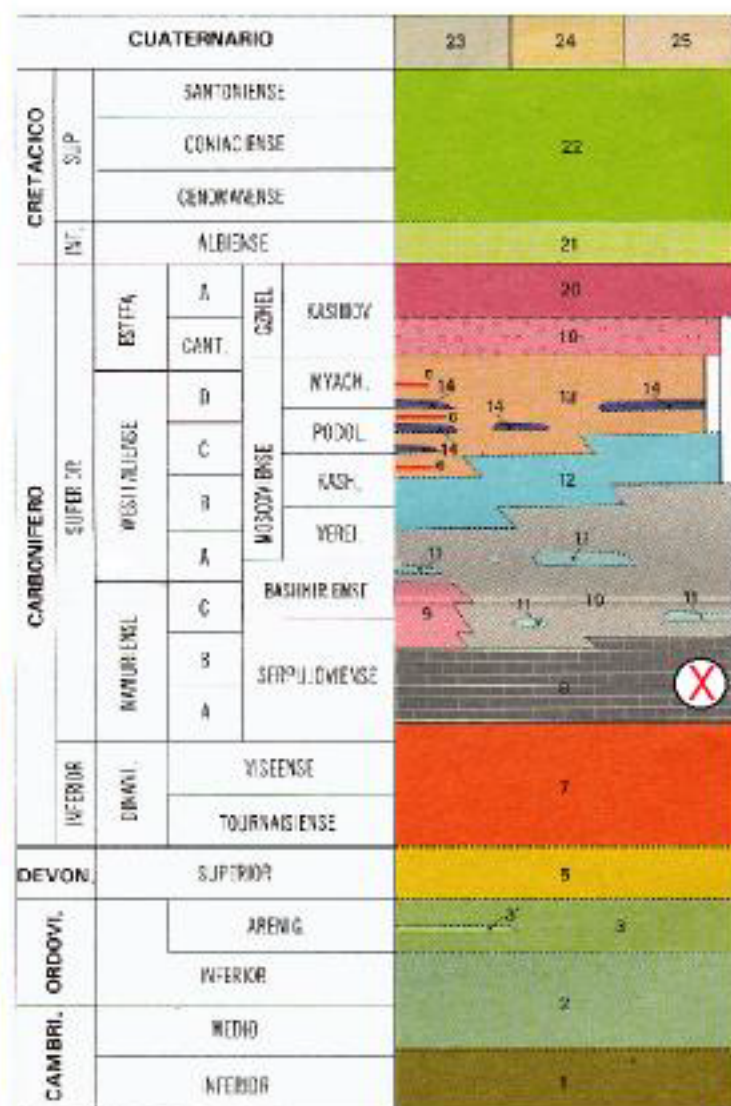
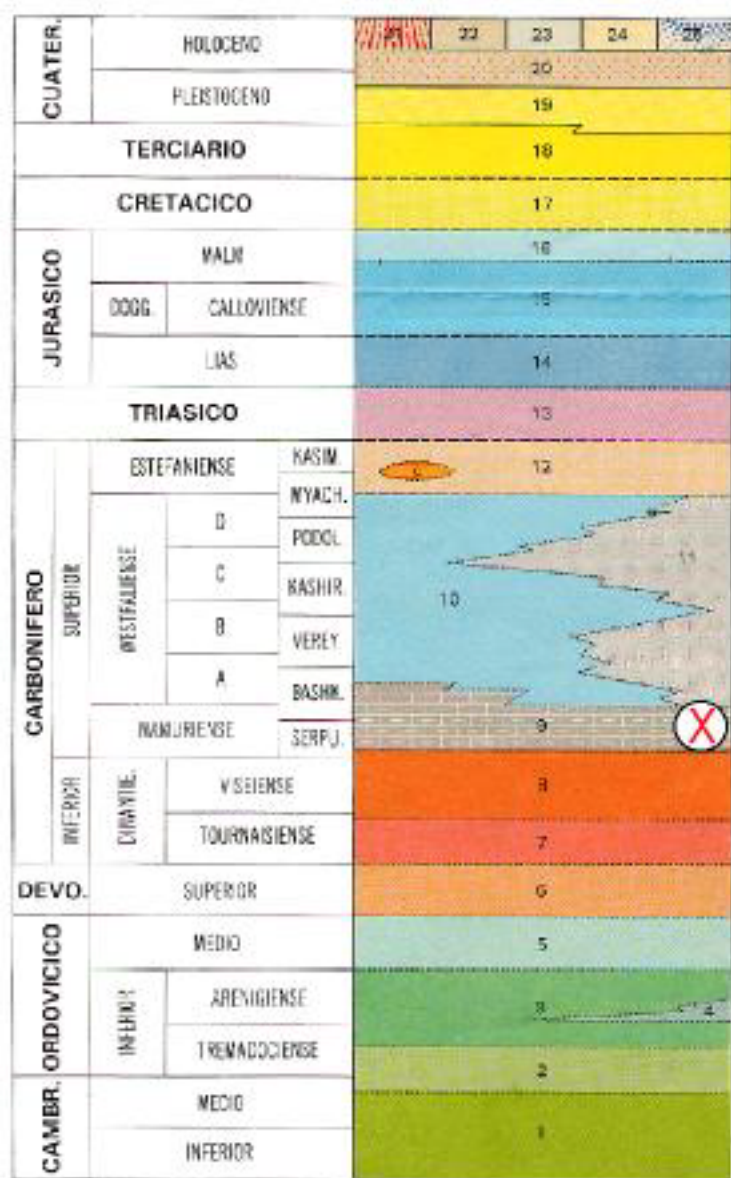
Lithologische Profile aus den Karten.

- geologische Karte ITGME Ribadesella 15-4 (31) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984, Segunda serie. Primera edición 1997, I. Ponga-Meré-Brekzie X

- geologische Karte ITGME Rioseco 14-5 (54) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984, Segunda serie. Primera edición 1998, II. Ponga-Priesca-Brekzie (Rio Color) X

- geologische Karte ITGME Riaño 15-7 (105) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1988, Segunda serie. Primera edición 1990, III. Esla-Brekzie (Pico Jano) X

- geologische Karte ITGME Carreña-Cabrales 16-5 (56) 1: 50 000, Cartografía Geológica 1984, Segunda serie. Primera edición 1984, IV. Picos-Brekzie (La Hermida) X



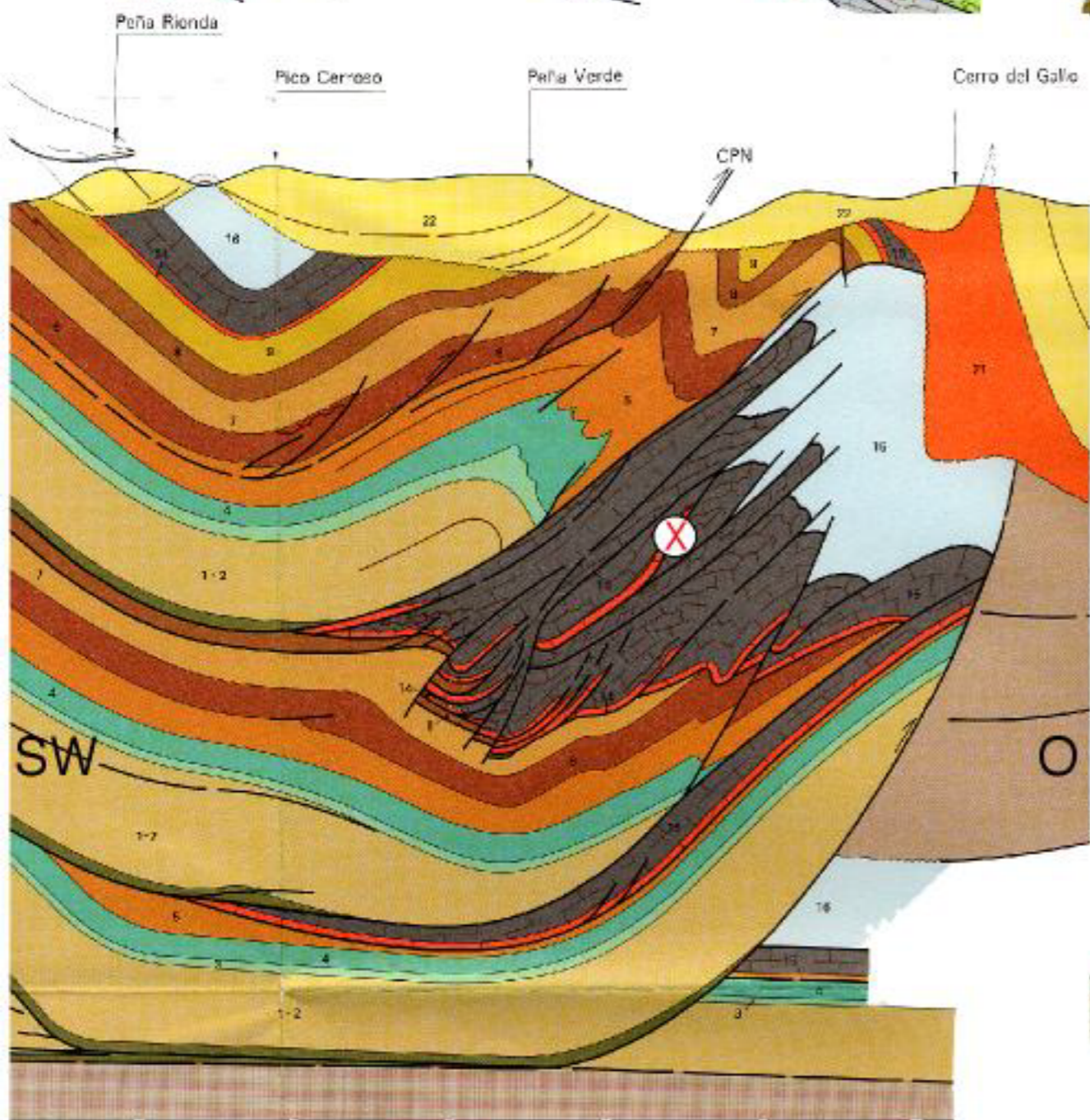
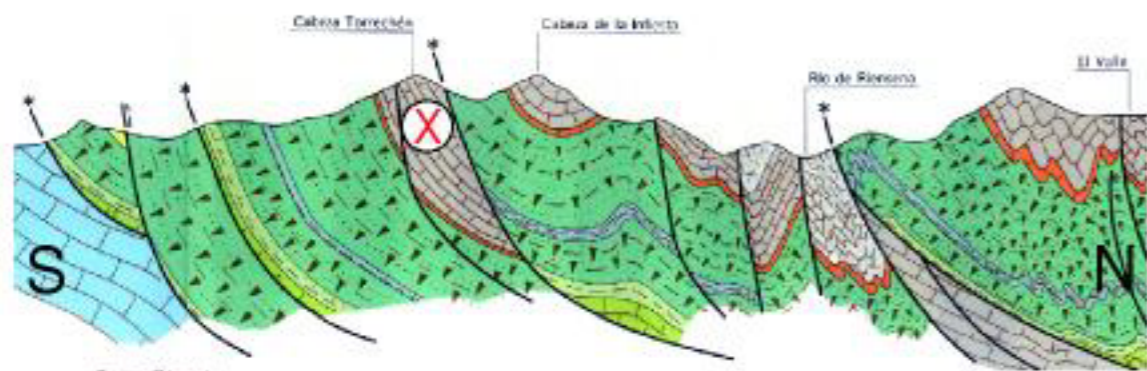
I. Ponga-Meré

II. Ponga-Priesca

III. Esla (Pico Jano)

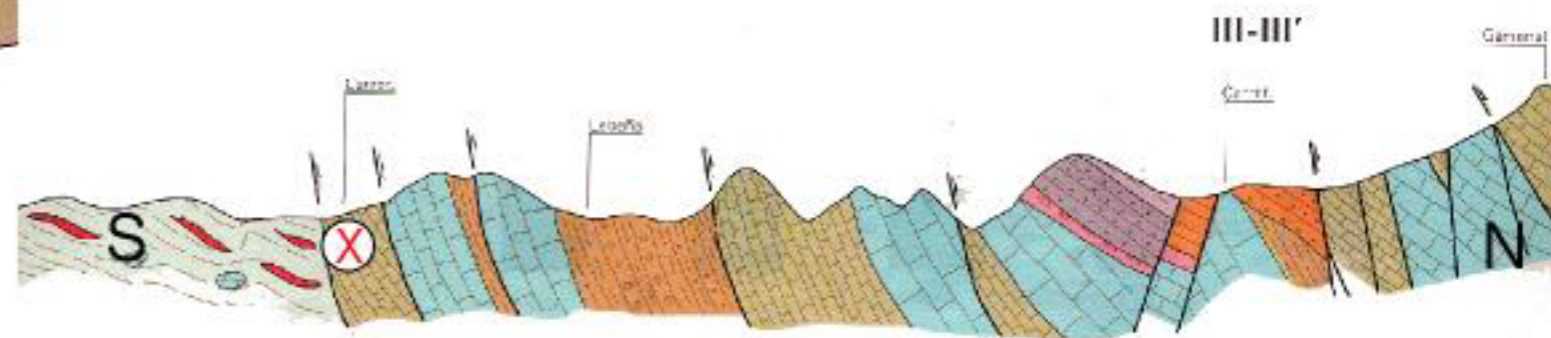
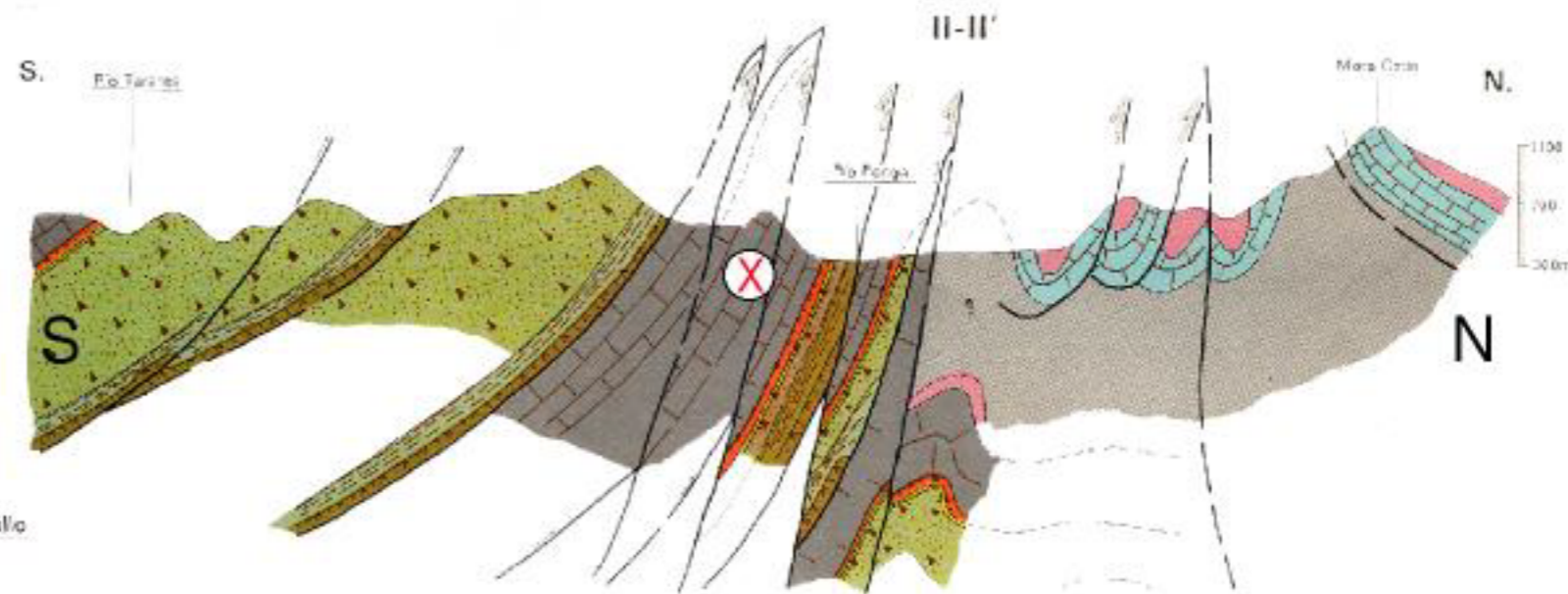
IV. Picos (La Hermida)

I. Ponga-Meré - Schnittlänge 9 km



III. Esla (Pico Jano) - Schnittlänge 9 km

II. Ponga-Priesca - Schnittlänge 10 km



IV. Picos (La Hermida) - Schnittlänge 10 km

Geologische Schnitte:

- Kartenmaterial siehe lithologische Profile
- Lage der Brekzien ⊗