



GEOFORSCHUNGSZENTRUM POTSDAM
STIFTUNG DES ÖFFENTLICHEN RECHTS

Scientific Technical Report

ISSN 1610-0956

Quantitative Analysen magmatischer Gesteine mittels reflexionsspektroskopischer Infrarot-Messungen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Geologie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Martin C. Schodlok

Potsdam, den 22. März 2004

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung von Modalbeständen magmatischer Gesteine anhand ihrer Infrarot-Spektren, basierend auf einer spektralen Einzelmineralanalyse. Dazu wurde eine neue, modellbasierte, spektrale Entmischungsmethode entwickelt. Diese Methode basiert auf reflexionsspektroskopischen Messungen im thermalen Infrarot von 8 - 14 μm , da in diesem Wellenlängenbereich silikatische Minerale und damit auch magmatische Gesteine ihre stärksten Spektralmerkmale (Reststrahlenbanden) aufweisen. Als Grundlage dienten Gesteinsproben des präkambrischen Gesteinskomplex *Mt. Timna* in Südisrael, der sich aus verschiedenen granitoiden Gesteinen und einer ultrabasischen Gesteinseinheit zusammensetzt. Die hier vorgestellte Arbeit entstand im Zusammenhang mit vorbereitenden Untersuchungen zur Entwicklung neuer Analysemethoden für einen neuen hyperspektralen Thermalsensors (ARES), der ab 2005 vom GFZ und dem DLR operationell betrieben werden soll.

Im Vorfeld der Bestimmung von Modalbeständen magmatischer Gesteine wurde eine ausführliche spektrale Mineralanalyse durchgeführt, die der Untersuchung des spektralen Verhaltens und der Identifizierung silikatischer Minerale im Festgestein, d.h. in ihrem Kristallverband, diente. Dabei erfolgte erstmals die Messung der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale anhand von Dünnschliffen mittels eines Mikroskops unter bidirektionalen, reflexionsspektroskopischen Methoden im thermalen Infrarot. Für die quantitative Spektralanalyse der Minerale wurde ein Verfahren entwickelt, das Korrelationen zwischen mehreren tausend automatisch extrahierten mineralspezifischen Spektralmerkmalen und den chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen der Minerale berechnet und die geeignetsten selektiert. So konnten Merkmale, wie zum Beispiel Flächen zwischen verschiedenen Wellenlängenintervallen oder Verhältnisse zwischen zwei Wellenlängen im Bereich von 8.7 bis 12 μm , extrahiert werden, die mit dem Anorthitanteil der Plagioklase in linearer Beziehung (Korrelationskoeffizienten um 0.9) stehen. Analog dazu wurden für den Enstatitanteil der Pyroxene Koeffizienten zwischen 0.8 und 0.9 bestimmt und beim Olivin für den Forsteritanteil in dem Bereich von 10 - 11 μm Koeffizienten von > 0.9 . Bei den Pyroxenen und Olivinen muss aufgrund von geringen Variationen der chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen und der damit fehlenden Aussagekraft eher von einem Trend gesprochen werden. Für Alkalifeldspäte und Amphibole konnten aufgrund zu hoher spektraler Variationen keine sinnvollen Ergebnisse erzielt werden. Zusätzlich wurden störende Einflüsse auf das spektrale Verhalten durch Alterationen wie zum Beispiel Serizitisierung und Chloritisierung untersucht und diskutiert.

Auf Grundlage dieser Mineralanalyse erfolgte die spektrale Quantifizierung mineralogischer Gesteinszusammensetzungen und die spektrale Klassifizierung der magmatischen Gesteine. Vor dieser Untersuchung wurde ein Vergleich der Mineral- und Gesteinsspektren durchgeführt, da sie mit unterschiedlichen Messoptiken (TIR-Mikroskop und Integrationskugel) aufgezeichnet wurden. Sie unterschieden sich in ihrer Intensität, wobei kein systematischer Zusammenhang zwischen Mineral- und Gesteinsspektren hergestellt werden konnte. Als Folge wurden die Gesteinsspektren aus einem Raster mit 1225 Mikroskopmessungen pro Schliff gemittelt. In einer Voruntersuchung wurde eine Klassifizierung der Gesteine von sauer bis ultrabasisch anhand einer systematischen Reststrahlenbanden-Verschiebung durchgeführt. Eine Regressionsanalyse zwischen den Positionen der absoluten Emissionsminima und der SiO_2 -Anteile der Gesteine zeigte eine lineare Abhängigkeit im Versatz der Position mit einem Koeffizienten von > 0.8 . Anschließend folgte die Ableitung der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine. Dazu wurde ein modellbasiertes spektrales Entmischungsverfahren entwickelt. Dieses beinhaltet bis zu 100 verschiedene Mineralspektren, eine *blackbody*-Korrektur sowie zur Entmischung den *non negative least square* Algorithmus (NNLS), der bislang in keiner Fernerkundungssoftware implementiert ist. Im Vergleich zu den Referenzdaten des *point counting* konnte für die einzelnen Mineralanteile eine mittlere Abweichung von $\pm 7\%$ erreicht werden. Auf Basis dieser spektral abgeleiteten Mineralanteile wurde der Modalbestand mit einer maximalen Abweichung von $\pm 6\%$ bestimmt. Die Abweichungen sind auf die begrenzte Anzahl der Einzelmineralspektren aus der Spektralbibliothek zurückzuführen, die nicht alle spektralen Variationen der im Gestein enthaltenen Minerale abdecken. So können noch bessere Ergebnisse in Zukunft durch Hinzufügen weiterer Mineralvarianten erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Thermalstrahlung ein hohes Potential zur quantitativen Analyse magmatischer Gesteine mittels fernerkundlicher Analyseverfahren besitzt.

Abstract

The objective of this research is the quantification of modal composition of magmatic rocks using infrared spectra and based on spectral analysis of individual minerals. For that purpose a new, model-based spectral unmixing method was developed. This method is based on thermal infrared reflection spectroscopy at a wavelength between 8 - 14 μm since silicates and magmatic rocks show their strongest spectral features (Reststrahlen bands) in this range of the electromagnetic spectrum. Rock samples from the precambrian igneous complex Mt. Timna in Southern Israel were analyzed. The samples include different granitoid rocks and one ultrabasic rock unit. This research was part of preparatory investigations to develop new approaches of data analysis for a new thermal hyperspectral sensor (ARES) which is scheduled for operation in 2005 by GFZ and DLR.

Before the modal composition of the magmatic rock samples was quantified, extensive spectral analysis was performed to identify and study the spectral behavior of silicates within their original rock context. The most important rock-forming minerals were measured for the first time in thin sections using a microscope and bidirectional reflection spectroscopy methods in the thermal infrared. For quantitative mineral analysis a method was developed that calculates the correlation of automatically extracted spectral features and chemical composition or solid solution of different minerals and selects the best suited results. Using this method, different features could be detected, e.g. calculated area within a spectral interval or ratio of values at two wavelength positions between 8.7 - 12 μm which show a linear relation with proportions of anorthite in plagioclase (coefficient of correlation around 0.9). Analogous, good correlations could be found in pyroxenes and olivines. Admittedly, the pyroxenes and the olivines showed a low variation of chemical composition and therefore, due to the limited statistical significance, only a clear trend could be defined. Since alkali-feldspars and amphiboles showed a very high level of spectral variability, no correlation could be derived. Additionally, disturbing effects on spectral behavior based on alteration like sericitization and chloritization were investigated and discussed.

Based on the mineral analysis, a quantification of mineralogical composition and a spectral classification of rock samples was performed. Since measurements of individual minerals and bulk rock samples were taken using different optics (TIR-microscope and integration sphere), a comparison of spectral differences was conducted. They show different intensities whereby no systematic correlation between mineral and rock spectra could be established. Therefore, rock spectra were averaged spectra over a raster of 1225 microscope measurements per thin section instead of using the integration sphere. In a preliminary analysis, rocks were classified from acid to ultrabasic due to a shift in the Reststrahlen bands. A regression analysis between positions of absolute emission minima and SiO_2 -content showed a linear relationship with a coefficient of correlation > 0.8 . Subsequently, the mineralogical composition of the rock samples was determined using a model-based spectral unmixing method that was specifically developed for this purpose. This method includes a model with up to 100 mineral spectra, a blackbody-correction, and a non negative least square unmixing algorithm (NNLS) which is not yet incorporated into any remote sensing software.

In comparison with reference data from a point count an average deviation of $\pm 7\%$ for individual mineral proportion could be yielded. Based on these spectrally derived mineral proportions the modal composition showed a maximum deviation of $\pm 6\%$. These deviations can be attributed to the limited number of individual mineral spectra which don't cover all spectral variations of the occurring minerals. Therefore, through addition of more spectra of mineral variations even better results could be achieved. These results show a high potential for thermal spectral analysis in quantification of magmatic rocks with remote sensing approaches

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielstellung und Methodik	2
1.3 Aufbau der Arbeit	3
2 Einführung in gesteinsbildende Minerale und magmatische Gesteine	4
2.1 Silikatische gesteinsbildende Minerale	4
2.2 Magmatische Gesteine	4
2.2.1 Bestimmung und Klassifizierung magmatischer Gesteine	5
2.2.2 Methoden zur Bestimmung des Modalbestands magmatischer Gesteine	6
3 Der magmatische Gesteinskomplex Mt. Timna, Südisrael	8
3.1 Geologischer Überblick über den Mt. Timna und das Timna Valley	9
4 Reflexionsspektrometrie	13
4.1 Physikalische Grundlagen	13
4.2 Ursachen spektraler Merkmale in Mineralen und Gesteinen	14
4.3 Spektralmerkmale von Mineralen und Gesteinen	16
4.4 Einflussparameter auf das spektrale Verhalten	19
4.5 Beziehung zwischen Reflexion und Emission im thermalen Infrarot	20
5 Quantitative Referenzanalytik und thermale Infrarot Laborspektrometrie	21
5.1 Quantitative Referenzanalytik der Mineral- und Gesteinsproben	21
5.2 Laborspektrometrie	22
5.2.1 Messapparatur für die Laborspektrometrie	23
5.2.2 Stabilität des Messinstruments	25
5.2.3 Spektrale Homogenität innerhalb einzelner Kristalle	27
5.2.4 Einfluss der Kristallorientierung im Dünnschliff auf die spektrale Charakteristik	28
5.2.5 Akquisition der Mineralspektren für die quantitative Mineralanalyse	30

5.3	Quantitative Spektralanalysen silikatischer Minerale	31
5.3.1	Spektrale Variationen der Minerale des Mt. Timna	32
5.3.2	Kombinierte Methode zur automatischen Erfassung spektraler Merkmale und deren Korrelation mit chemisch-mineralogischen Parametern	33
5.3.3	Quantitative Analyse der Feldspäte	35
5.3.3.1	Allgemeine Einführung zu den Feldspäten	35
5.3.3.2	Aufbau von Feldspäten	36
5.3.3.3	TIR Spektroskopie der Feldspäte	37
5.3.3.4	Korrelationsanalyse der Plagioklasreihe	40
5.3.3.5	Korrelationsanalyse der Alkalifeldspäte	43
5.3.3.6	Entmischte Minerale	46
5.3.4	Pyroxene und Amphibole	47
5.3.4.1	Korrelationsanalysen der Pyroxene	51
5.3.4.2	Korrelationsanalysen der Amphibole	55
5.3.5	Olivine	56
5.3.6	Quarz, Schichtsilikate und Akzessorien	59
5.4	Alterationseinflüsse auf das Spektralverhalten	65
5.5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	67
6	Spektrale Quantifizierung von Modalbeständen magmatischer Gesteine	71
6.1	Allgemein	71
6.2	Datengrundlage für die Gesteinsbestimmung	73
6.3	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung anhand der generalisierten Reststrahlenbande	76
6.4	Vergleich zwischen TIR-Mikroskop- und Integrationskugelspektren	78
6.5	Bestimmung der <i>point spread function</i> für das TIR-Mikroskop	80
6.6	Modellbasierender linearer Entmischungsansatz mittels des NNLS Algorithmus	84
6.6.1	Theoretische Grundlagen zum spektralen Entmischen	84
6.6.2	Modell und Modellierung	86
6.6.3	Ergebnisse und Diskussion	88
6.6.3.1	Diskussion der abgeleiteten Mineralanteile	90
6.6.3.2	Diskussion des Modalbestands	97
7	Schlussfolgerung und Ausblick	99
8	Literaturverzeichnis	102
Anhang A	109
Anhang B	115
Danksagung	127

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: QAPF - Diagramm zur Klassifizierung magmatischer Gesteine (nach LE MAITRE (1989))	7
Abb. 2.2: Klassifizierungsdiagramm für basische und ultrabasische Gesteine (nach LE MAITRE (1989)) . . .	8
Abb. 3.1: Geographische Lage des <i>Timna Valley</i> in Südisrael.	8
Abb. 3.2: Schematische Darstellung der lithologischen Einheiten des <i>Mt. Timna</i> nach BEYTH ET AL. (1994)	9
Abb. 3.3: Stratigraphie des <i>Timna Valley</i> nach SEGEV ET AL. (1992).	12
Abb. 4.1: Reflexionsspektren von Karbonaten und OH-haltigen Mineralen (USGS spectral library, RSI, 2002).	16
Abb. 4.2: Spektralmerkmale der Silikate im Wellenlängenbereich von 7-40 μm (nach HUNT, 1980)	17
Abb. 4.3: Reflexionsspektren verschiedener silikatischer Minerale (GFZ Spektralbibliothek)	18
Abb. 4.4: Reflexionsspektren von a) Quarz und b) Kalzit aufgezeichnet von Proben mit unterschiedlichen Korngrößen (SALISBURY ET AL., 1991)	19
Abb. 5.1: Reflexionsverhalten des Goldstandards mit Mittelwert (durchgezogen) und einer Standardabweichung (strichpunktiert)	25
Abb. 5.2: Reflexionsverhalten der Wellenlängen 9.615 μm (durchgezogen) und 11.507 μm (strichpunktiert) für die 15 Goldspektren gegen die Messzeit	26
Abb. 5.3: Regressionsgeraden der Min. und Max.-Werte von den Feldspatspektren bezüglich der Veränderung aufgrund der Instabilitäten des Goldstandards - a) Verhältnis der Wellenlängen 9.191/11.248, b) Polynom 2. Grades der Wellenlängen 9.671-11.990 μm und c) Flächenanteil der Wellenlängen 10.277-10.752 μm)	27
Abb. 5.4: Spektrale Stabilität innerhalb eines a) Alkalifeldspats und b) Oligoklaskristalls. Mittelwertspektrum aus acht Einzelmessungen (durchgezogen) mit einer Standardabweichung (strichpunktiert)	28
Abb. 5.5: Spektrale Variationen eines Albitkristalls in Abhängigkeit von der Orientierung im Dünnschliff gegenüber der Messgeometrie. a) Acht Albitspektren in 45° Schritten gemessen. Zur Verdeutlichung mit einem vertikalen Versatz dargestellt. b) Das Mittelwertspektrum aus (a) mit einer Standardabweichung zur Darstellung der spektralen Variationen. c) bis f) Darstellung glei- cher Spektren mit ihrer Messorientierung.	29
Abb. 5.6: Dünnschliffphoto eines Monzodiorites. Das dominierende Mineral ist ein Oligoklas mit Alterationserscheinungen. Anhand dieser Art von Photos wurden die einzelnen Messbereiche mar- kiert.	31
Abb. 5.7: Vergleich von Emissionsspektren silikatischer Minerale der a) ASU Spektralbibliothek mit den b) TIR- Mikroskop gemessenen Spektren dieser Arbeit (Minerale in Reihenfolge von oben nach unten: Mg-Hornblende, Enstatit, Labradorit, Andesin, Albit, Perthit und Quarz).	33
Abb. 5.8: Schematische Darstellung zur Extraktion spektraler Merkmale am Beispiel eines einfachen Spektralverlaufs	35
Abb. 5.9: Mischbarkeit im ternären Feldspatsystem bei a) 900 °C und b) 600 °C nach MATTHES (1993), a) Nomenklatur der Hochtemperatur-Alkalifeldspäte und der Plagioklasreihe, b) Niedrigtemperatur- Alkalifeldspäte mit Mischungslücke zwischen Or und Ab und perthitischer und antiperthitischer Entmischung.	37
Abb. 5.10: Emissivitätsspektren von Alkalifeldspäten und Plagioklasen.	38

Abb. 5.11: Emissionsspektren der Plagioklasserie und deren Position im Dreistoffdiagramm.	39
Abb. 5.12: Emissionsspektren der Alkalifeldspatserie und deren Position im Dreistoffdiagramm.	40
Abb. 5.13: Emissionsspektren der Plagioklasserie mit markierten Spektralmerkmalen zur Bestimmung der Mischkristallanteile. a) Die Spektralmerkmale die eine quantitative Erfassung des Albits erlauben und b) die des Anorthits. Die Dreiecke markieren die jeweiligen Kanäle für eine Verhältnisberechnung zwischen zwei Wellenlängen. Die Punkte stehen für den Mittelwert benachbarter Kanäle, die schraffierten Bereiche beschreiben die berechneten Flächen und die Striche definieren den Wellenlängenbereich für die Polynomannpassungen 2. Grades.	41
Abb. 5.14: Regressionsgeraden und Koeffizienten der besten Ergebnisse zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Anorthits	42
Abb. 5.15: Emissionsspektren der Orthoklasserie mit markierten Spektralmerkmalen zur Quantifizierung der Mischkristallanteile des Orthoklas. Die Dreiecke markieren die Kanäle zur Verhältnisberechnung zwischen zwei Wellenlängen und die Striche umfassen die Bereiche für die Berechnung von Flächenanteilen und für die Steigung einer Polynomannpassung 2. Grades.	44
Abb. 5.16: Die besten Korrelationskoeffizienten und ihre Regressionsgeraden zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Orthoklas	45
Abb. 5.17: a) Emissivitätsspektren verschiedener Perthitminerale. b) Gegenüberstellung der Mineralspektren von Orthoklas (strichdoppelpunktiert) und Albit (strichpunktiert) sowie das Spektrum des entmischten Minerals Perthit (durchgezogen)	47
Abb. 5.18: „I-Beam“ Einheit der Pyroxenstruktur mit Kationenpositionen	48
Abb. 5.19: Beispiel eines Klassifizierungsschemas für Ca-Amphibole nach LEAKE ET AL.(1997).	50
Abb. 5.20: Emissivitätsspektren verschiedener Pyroxene aus der ASTER spectral library (CHRISTENSEN ET AL., 2000)	51
Abb. 5.21: Emissivitätsspektren der Pyroxene (Enstatit) der Mt. Timna Proben	51
Abb. 5.22: Emissivitätsspektren der Pyroxenminerale mit den Spektralmerkmalen zur Quantifizierung der Mischkristallanteile des Enstatits.	52
Abb. 5.23: Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmalen und Mischkristallanteil des Enstatits der Pyroxene	53
Abb. 5.24: Emissivitätsspektren verschiedener Amphibolminerale (Edenit - Ed, Mg Hornblende - Mg-Hb)	55
Abb. 5.25: Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmalen und Si-Anteil pro Formeleinheit der Amphibole	56
Abb. 5.26: Vereinfachtes Klassifizierungsschema der Forsterit-Fayalit Serie.	57
Abb. 5.27: Emissivitätsspektren verschiedener Olivinminerale.	58
Abb. 5.28: Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmalen und Fo Mol% - Anteil der Olivine.	60
Abb. 5.29: Emissivitätsspektren von Chlorit, Serpentin, Muskovit, Biotit und Quarz	63
Abb. 5.30: Emissivitätsspektren verschiedener akzessorischer Minerale	64
Abb. 5.31: Lineare Mischreihen zwischen Spektren eines Rein- und Alterationsminerals in 10er Prozentschritten. a) Albit/Muskovit und b) Hornblende/Chlorit	66
Abb. 5.32: a) Vergleich zwischen einem alterierten Albitemissionsspektrum (durchgezogen) und eines Perthitemissionsspektrums (strichpunktiert). b) Emissionsspektren eines Oligoklases, gemessen aus einem alterierten (strichpunktiert) und einem nicht alterierten Bereich (durchgezogen)	66
Abb. 6.1: Emissivitätsspektren der Gesteinsproben	74

Abb. 6.2: Intensitätsvergleich der Emissionsspektren verschiedener Minerale zwischen inhomogenen und homogenen Messbereichen innerhalb eines Minerals. a) Mineral ohne Blase im Schliff (strichpunktirt), Mineral mit Blase im Schliff (durchgezogen). b) Mineral ohne Risse (strichpunktirt) und Mineral mit Rissen (durchgezogen)	75
Abb. 6.3: Lowpassfilter-Anpassung (durchgezogen) zur Extraktion des absoluten Emissionsminimums der Reststrahlenbande eines Gesteinsspektrums (strichpunktirt).	76
Abb. 6.4: Regressionsgeraden der Elementanteile in Gew.% gegenüber den Positionen der absoluten Emissionsminima, a) für SiO_2 und b) für Na_2O	77
Abb. 6.5: Emissivitätsspektren von a) verschiedenen silikatischen Mineralen und von b) verschiedenen magmatischen Gesteinen.	78
Abb. 6.6: Emissivitätsspektren von a) einfach modellierten Gesteinsspektren und von b) verschiedenen magmatischen Gesteinen.	79
Abb. 6.7: Intensitätsvergleich zwischen gemessenen (durchgezogen) und gemittelten (strichpunktirt) Emissivitätsspektren einiger Mt. Timna-Proben	80
Abb. 6.8: Regressionsgeraden der Kanäle 220, 230 und 240 zur Bestimmung der linearen Beziehung zwischen den gemittelten und gemessenen Gesteinsspektren mittels der <i>empirical line</i> Methode	80
Abb. 6.9: Skizze des Messbereichs zur Bestimmung der <i>point spread function</i>	81
Abb. 6.10: Emissivitätsspektren der Kaolinitprobe (durchgezogen) und des Objektträgerglases (strichpunktirt).	81
Abb. 6.11: Schematische Darstellung der Erfassung des gleichen Messbereichs mit unterschiedlichen Aperturen. (oben) Beschreibung der Rastermessungen mit einer $100 \times 100 \mu\text{m}$ Apertur. (unten) Messung des gleichen Bereichs mit einer $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ Apertur.	82
Abb. 6.12: Emissivitätsspektrum des Messbereichs mit einer Apertur von $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ (durchgezogen) und gemitteltes Emissivitätsspektrum aus 100 Messungen der gleichen Fläche als Raster (strichpunktirt)	82
Abb. 6.13: Schematische Darstellung der zweiten Messreihe zur qualitativen Bestimmung der <i>point spread function</i>	82
Abb. 6.14: Variation der spektralen Charakteristik durch den Versatz der Position einer Probe innerhalb des Messbereichs. Systematischer Versatz der Kaolinitprobe vom Zentrum zum Rand des Messbereichs (a) in x-Richtung und (b) in y-Richtung	83
Abb. 6.15: PSF korrigierte Mittelwertspektren der Rastermessungen (durchgezogen) im Vergleich zum gemessenen Spektrum (strichpunktirt). Von oben nach unten Standardabweichung s 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10 für die korrigierten Spektren	83
Abb. 6.16: Schematische Darstellung der geometrischen Entmischung	85
Abb. 6.17: Darstellung eines Modells für einen Alkaligranit.	87
Abb. 6.18: Emissivitätsspektren der Probe MB200 Alkaligranit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktirt) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand	89
Abb. 6.19: Statistische Erfassung der Häufigkeitsverteilung der einzelnen Endmember und deren mittlerer Flächenanteil von allen neun Proben. Minerale die nicht verwendet wurden, sind nicht aufgeführt.	92
Abb. 6.20: Regressionsgerade für die Differenzen der Flächenanteile von Perthit und Orthoklas	94

Abb. 6.21: a) Regressionsgeraden für die Differenz zwischen dem Flächenanteilen von Muskovit und Perthit. b) Regressionsgeraden für die Differenz zwischen dem Flächenanteilen von Muskovit und Orthoklas	95
Abb. 6.22: Modellabgeleiteter Modalbestand der granitoiden <i>Mt. Timna</i> Proben dargestellt im oberen Dreieck des QAPF Diagramms zur Klassifizierung magmatischer Gesteine (LE MAITRE, 1989)	98
Abb. 6.23: Modellabgeleiteter Modalbestand der mafischen <i>Mt. Timna</i> Probe dargestellt im Ternärsystem zur Klassifizierung mafischer Gesteine (LE MAITRE, 1989)	99
Abb. A-1: Weitere Regressionsgeraden mit ihren Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Anorthits	113
Abb. A-2: Die drei besten Regressionsgeraden und Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Albits	114
Abb. B-1: Emissivitätsspektren der Probe MB206 Qz-Monzodiorit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	119
Abb. B-2: Emissivitätsspektren der Probe MB208 Qz-Diorit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand	120
Abb. B-3: Emissivitätsspektren der Probe MB211 Granit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	121
Abb. B-4: Emissivitätsspektren der Probe MB212 Olivin Norit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	122
Abb. B-5: Emissivitätsspektren der Probe MB214 Alkaligranit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	123
Abb. B-6: Emissivitätsspektren der Probe MB216 Qz-Monzonit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	124
Abb. B-7: Emissivitätsspektren der Probe MB217 Monzodiorit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	125
Abb. B-8: Emissivitätsspektren der Probe MB218 Alkaligranit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand.	126

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1: Werte der Regressionsgeraden und der Fehler für die Einflüsse der Messinstrumenteninstabilität auf spektrale Merkmale	26
Tabelle 6.1: Chemische Zusammensetzung der Gesteinsproben in Gew.% nach BEYTH ET AL. (1994)	74
Tabelle 6.2: Gew.-%-Anteile für SiO ₂ , Na ₂ O und K ₂ O der <i>Mt. Timna</i> -Proben sowie die Position des absoluten Minima in µm und Korrelationskoeffizienten	77
Tabelle 6.3: Über- und Unterbewertung zwischen den modell- und <i>point counting</i> -abgeleiteten Flächenanteilen	91
Tabelle 6.4: Differenz zwischen modell- und <i>point counting</i> -abgeleiteter Modalbestände der <i>Mt. Timna</i> -Proben (ohne MB211).	98
Tabelle A-1: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Plagioklase für die spektrale Mineralanalyse	109
Tabelle A-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Alkalifeldspäte für die spektrale Mineralanalyse	110
Tabelle A-3: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Pyroxene für die spektrale Mineralanalyse	110
Tabelle A-4: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) der Amphibole für die spektrale Mineralanalyse . .	111
Tabelle A-5: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) der Amphibole aus der Abbildung 5.22	112
Tabelle A-6: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Olivine für die spektrale Mineralanalyse.	112
Tabelle B-1a: Flächenanteile (A%) der Minerale mit Fehlerangabe	115
Tabelle B-1b: Flächenanteile (A%) der Minerale mit Fehlerangabe	115
Tabelle B-1c: Flächenanteile (A%) der Minerale mit Fehlerangabe	115
Tabelle B-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Minerale aus der Spektralbibliothek	116
Tabelle B-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Minerale aus der Spektralbibliothek (Fortsetzung).	117
Tabelle B-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Minerale aus der Spektralbibliothek (Fortsetzung).	118

Abkürzungsverzeichnis

Ab	Albit
An	Anorthit
ARES	Airborne Reflective and Emissive Spectrometer
ASTER	Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer
ASU	Arizona State University
CCD	Charged Coupled Device (lichtempfindlicher Halbleiter)
CFT	Crystal Field Transition
Cpx	Klinopyroxen
CTT	Charge-Transfer Transitions
DAIS	Digital Airborne Imaging Spectrometer
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Ed	Edenit (Amphibol)
FIR	Fare Infrared (ferne Infrarot)
Fo	Forsterit
FR-DTGS	Fast Recovery Deuterated TriGlycine Sulfur
FTIR	Fourier Transformation Infrarot
GFZ	GeoForschungsZentrum Potsdam
Hb	Hornblende (Amphibol)
IGUS	International Union of Geological Sciences
IMA	International Mineralogical Association
IR	Infrarot
JHU	John Hopkins University
LS	Least Square
MCT	Mercury Cadmium Tellurid
NIR	Near Infrared (naher infraroter Wellenlängenbereich)
NNLS	Non negative leaste square
Oi	Olivin
Opx	Orthopyroxen
PSF	Point Spread Function
Px	Pyroxen
QAPF	Quarz Alkalifeldspat Plagioklas Foid
RDA	Röntgendiffraktionsanalyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RMS	Root mean square
SWIR	Short wave infrared (kurzwelliger infraroter Wellenlängenbereich)
TAS	Total alkali silicat
TIMS	Thermal Infrared Multispectral Scanner
TIR	Thermal Infrared (thermaler Wellenlängenbereich)
USGS	United States Geological Survey
UV	Ultra vilolet (ultravioletter Wellenlängenbereich)
VIS	Visible (sichtbarer Wellenlängenbereich)
VNIR	Visible/NIR (sichtbarer und nahinfraroter Wellenlängenbereich)

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Fernerkundung bietet die Möglichkeit, spektrale Informationen von Oberflächen synoptisch im räumlichen Umfeld aufzuzeichnen. Auf diese Weise können große Gebiete schnell erfasst und hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung ihrer Oberfläche analysiert werden. Dadurch besteht beispielsweise die Möglichkeit einer Kartierung von schwer zugänglichen und entlegenen Gebieten. Des Weiteren kann die Auswertung von Fernerkundungsdaten zur Vorbereitung von Geländearbeiten eingesetzt werden, indem vorab ein Überblick über die mineralogische und petrologische Situation anhand der spektralen Informationen gewonnen werden kann. Eine besondere Stellung nimmt in diesem Zusammenhang die hyperspektrale Fernerkundung ein. So werden seit Jahren erfolgreich Reflexionsdaten (0.4 - 2.5 μm) für Oberflächenanalysen eingesetzt. Dabei können Minerale wie zum Beispiel Karbonate, Tonminerale oder Sulfate anhand von Spektralmerkmalen (z.B. Absorptionsbanden) identifiziert und deren Anteile an einer Oberfläche quantifiziert werden. Als Absorptionsbanden werden dabei Bereiche der elektromagnetischen Strahlung bezeichnet, innerhalb derer weniger Energie zurückgestreut wird als in anderen Wellenlängenbereichen. Sie sind in ihrer Form und Position für die einzelnen Minerale charakteristisch. Deswegen wird in diesem Zusammenhang für die spektrale Charakteristik eines Minerals oftmals der Begriff „spektraler Fingerabdruck“ verwendet.

Nicht alle Minerale besitzen vorwiegend im reflektierten Wellenlängenbereich ihre charakteristischen Spektralmerkmale. Bestimmte Silikate wie beispielsweise Feldspäte, Quarz oder Pyroxene zeigen ihre signifikanten Spektralmerkmale als Emissionsmaxima oder -minima ausschließlich im thermalen Infrarot (2.5 - 25 μm), wobei ihre intensivsten Merkmale als fundamentale Schwingungsbanden (Reststrahlenbanden) im Bereich zwischen 8 - 14 μm auftreten. Dieser Wellenlängenbereich kann zur Analyse der mineralogischen Zusammensetzung magmatischer Gesteine eingesetzt werden, da sich die spektrale Signatur eines Gesteins als Summe der Einzelspektren seiner gesteinsbildenden Minerale ergibt. Derzeit stehen noch keine flugzeug- oder satellitengestützten hyperspektralen Fernerkundungssensoren für einen operationellen Einsatz zur Verfügung, die die Strahlung des thermalen Infrarots aufzeichnen. Somit entfällt die Möglichkeit, ähnlich wie im Reflexionsbereich, mit Fernerkundungssystemen Oberflächen in Bezug auf bestimmte silikatische Minerale oder magmatische Gesteine zu identifizieren oder hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu quantifizieren. Für Oberflächenanalysen im thermalen Infrarot stehen derzeit multispektrale Systeme zur Verfügung wie zum Beispiel der DAIS (**D**igital **A**irborne **I**maging **S**pectrometer) mit sechs Thermalkanälen, TIMS (**T**hermal **I**nfrared **M**ultispectral **S**canner) mit fünf Thermalkanälen und ASTER (**A**dvanced **S**paceborne **T**hermal **E**mission and **R**eflection Radiometer) ebenfalls mit fünf Thermalkanälen.

In Zukunft werden vermehrt hyperspektrale Thermalsensoren für die Erdbeobachtung und das Umweltmonitoring gebaut und eingesetzt. Ein Beispiel ist der im Bau befindliche flugzeuggestützte Sensor ARES (**A**irborne **R**eflective and **E**missive Spectrometer). Dieser Sensor wird in Kooperation zwischen dem GFZ (GeoForschungsZentrum Potsdam) und dem DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) betrieben und vermutlich ab 2005 operationell eingesetzt. ARES basiert auf dem HyMap-System und besitzt zusätzlich zum Reflexionsbereich 32 Thermalkanäle im Wellenlängenbereich von 8 - 12 μm mit einer spektralen Auflösung von 150 nm pro Kanal. Dieser liefert für Analysen bezüglich mineralogisch-geologischer Untersuchungen wertvolle Daten und ermöglicht eine Identifizierung magmatischer Körper bzw. die Quantifizierung ihrer mineralogischen Zusammensetzung. Zum Grundverständnis über das spektrale Verhalten von Mineralen und Gesteinen im thermalen Wellenlängenbereich sind dementsprechende Analysen notwendig. In dieser Arbeit werden deswegen auf der Basis von Labormessungen erste Untersuchungen an sowohl silikatischen Mineralen als auch magmatischen Gesteinen durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit basiert auf Proben des *Mt. Timna* in Israel. Der *Mt. Timna* wurde bereits mittels hyperspektraler Reflexions- und multispektraler Thermaldaten des DAIS untersucht. Auf der Basis der Reflexionsdaten erfolgte lediglich eine erfolgreiche Differenzierung der Gesteinseinheiten anhand ihrer Albedounterschiede. Für eine Identifizierung der einzelnen Einheiten ist aber die Analyse der

Spektralmerkmale im thermalen Infrarot notwendig. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Sensorkalibration und durch die Aufzeichnung von nur sechs ThermalKanälen war dies jedoch nicht erfolgreich. Deswegen wird das Potential der Thermalstrahlung für die hyperspektrale Fernerkundung anhand von Labormessungen untersucht. Die Proben repräsentieren die natürliche Variation silikatischer Minerale und magmatischer Gesteine, die für die Entwicklung einer robusten Analysemethoden in der angewandten Fernerkundung wichtig ist. Dies steht im Gegensatz zu bereits durchgeführten Untersuchungen, die auf idealen Mineral- und Gesteinsproben basieren und aus verschiedensten Sammlungen und Lokalitäten ausgewählt wurden (LYON, 1965; RUFF, 1998; HAMILTON UND CHRISTENSEN, 2000).

1.2 Zielstellung und Methodik

Das Ziel dieser Arbeit ist die Ableitung von Modalbeständen zur Klassifizierung magmatischer Gesteine auf Grundlage einer modellbasierten, spektralen Entmischung ihrer thermalen Infrarot Spektren. Die vorliegende Arbeit gliedert sich dementsprechend in zwei Themenblöcke.

Der erste Block umfasst eine umfangreiche spektrale Mineralanalyse. Diese Analyse beinhaltet zum einen die Identifizierung der silikatischen Minerale anhand ihrer spektralen Charakteristik und zum anderen eine Untersuchung ihres spektralen Verhaltens in Abhängigkeit von ihren chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen. Diesbezüglich sind bereits viele Spektraluntersuchungen durchgeführt worden. Sie basierten aber zu einem sehr großen Teil auf sehr reinen Mineralproben verschiedenster Herkunft, die zerkleinert oder zu Pulver aufbereitet wurden und zum Beispiel der Analyse des Spektralverhaltens in Abhängigkeit von Korngrößen dienten (SALISBURY ET AL., 1991). Weitere Analysen auf der Basis von zerkleinertem bzw. pulverisiertem Probenmaterial erfolgten zur Untersuchung spektraler Variationen in Abhängigkeit von Struktur und chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen von Mineralen (WALTER UND SALISBURY, 1989; THOMSON UND SALISBURY, 1993; HAMILTON, 2000). Diese Analysen bildeten Grundlagen für die planetare Fernerkundung, da die zu untersuchenden Oberflächen von Planeten überwiegend aus Regolithen bestehen.

Im Gegensatz dazu wird in dieser Arbeit eine Analysemethode entwickelt, die Untersuchungen einzelner Mineralkristalle direkt im Festgestein beinhaltet. Für die Erdbeobachtung erscheint dieser Ansatz als sinnvolle Ergänzung zu den bestehenden Analysen. Es werden in dieser Arbeit erstmals silikatische Minerale am Dünnschliff mittels eines thermalen Infrarot Mikroskops direkt in ihrem Kristallverband untersucht. Dabei werden die spektralen Variationen zur Identifizierung der Minerale und in Abhängigkeit von ihren chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen analysiert sowie zur Quantifizierung genutzt. Als Analysenmethode wird dazu ein neu entwickelter Ansatz verwendet. Er besteht, aufgrund von hohen spektralen Variationen innerhalb der Minerale, aus einer automatisierten Extraktion mineralspezifischer Spektralmerkmale. Zusätzlich wird dieser Extraktionsschritt mit einer Regressionsanalyse zwischen den extrahierten und den zu untersuchenden chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen kombiniert. Referenzanalysen, basierend auf Polarisationsmikroskopie und Elektronen Mikrosondenanalysen, unterstützen diese Untersuchungen und dienen der Validierung der spektralen Quantifizierung. Die Ergebnisse der Mineralanalyse bilden die Grundlage für das zweite Teilziel dieser Arbeit, in dem repräsentative Mineralspektren in einer Datenbank (Spektralbibliothek) zusammengefasst werden.

Der zweite Themenblock ist die Ableitung der mineralogischen Zusammensetzung magmatischer Gesteine anhand ihrer spektralen Charakteristiken. Dazu wird die Methode der linearen spektralen Entmischung angewendet, die in der Fernerkundung auch *linear spectral unmixing* genannt wird. Dieses Verfahren lässt sich jedoch nur modifiziert auf die gemessenen Spektren anwenden, da sie den Vorgaben des Verfahrens nicht unbedingt genügen. Aus diesem Grund wurde ein neues Verfahren zur Entmischung von Gesteinsspektren entwickelt. Es besteht aus einer Verknüpfung eines Entmischungsalgorithmus mit so genannten Gesteinsmodellen. Dabei wird die spektrale Entmischung auf der Basis des *non negative least square* Algorithmus (NNLS) durchgeführt. Dieser Algorithmus zeichnet sich gegenüber den in der Fernerkundung häufig verwendeten *least square*-Algorithmen dadurch aus, dass keine negativen Mischanteile berechnet wer-

den. Um möglichst gute Ergebnisse bei der Entmischung zu erzielen, werden dem NNLS die Modelle der einzelnen Gesteine bereitgestellt. Die eingebundenen Modelle beinhalten Informationen über den zu entmischenden Spektralbereich, die möglichen im Gestein auftretenden Minerale, deren Spektren mit entsprechenden spektralen Variationen und die Bedingungen für eine Klassifizierung eines Gesteins (z.B. nach einem QAPF-Diagramm).

Die abgeleitete mineralogische Zusammensetzung wird abschließend zur Bestimmung des Modalbestands (Hauptziel) der Gesteine verwendet. Dabei werden die für die Klassifizierung notwendigen Mineralanteile nach Vorschlag der *International Union of Geological Sciences* (LE MAITRE, 1989) relativ zueinander umgerechnet und das Gestein beispielsweise nach dem QAPF-Diagramm bestimmt. Die Zuordnung der Gesteine innerhalb des QAPF-Diagramms dient gleichzeitig der Validation der Modellentmischung.

1.3 Aufbau der Arbeit

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wird im Kapitel 2 auf die Grundlagen der silikatischen Minerale und magmatischen Gesteine eingegangen. Es erfolgt die Beschreibung der verschiedenen Mineralgruppen sowie die Bestimmung und Klassifizierung magmatischer Gesteine. Anschließend wird im Kapitel 3 das Gebiet der Proben bzw. der Gesteinskomplex *Mt. Timna* vorgestellt. Dieses Kapitel enthält auch eine kurze Erläuterung der makro- und mikroskopischen Beschreibung der Hauptgesteinseinheiten. Im Kapitel 4 werden die physikalischen Grundlagen der thermalen Spektroskopie erläutert. Dabei konzentriert sich die Darstellung im Wesentlichen auf die Ursachen und Einflüsse, auf die die Spektralmerkmale und deren Variationen zurückzuführen sind. Es folgt in Kapitel 5 eine kurze Erläuterung der quantitativen Referenzanalytik sowie eine Beschreibung der Laborspektroskopie. Letzteres beinhaltet den Versuchsaufbau, die Akquisition der Mineral- und Gesteinsspektren und die spektralen Voruntersuchungen. Anschließend wird die quantitative Spektralanalyse der Minerale vorgestellt. Dabei wird die dafür entwickelte Methode beschrieben, die Ergebnisse sortiert nach den einzelnen Mineralgruppen präsentiert und diskutiert. Auf die Mineralanalyse folgt die Analyse der Gesteinsspektren in Kapitel 6. Hier wird der Ansatz einer vereinfachten Gesteinsbestimmung und die modellbasierte spektrale Entmischung vorgestellt. Dabei wird zunächst die Ableitung der einzelnen Mineralanteile diskutiert und die Genauigkeit durch einen Vergleich zwischen Modellierung und Referenzdaten bewertet. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Modalbestände und deren Bewertung in Abhängigkeit der Modelle und des QAPF-Diagramms. Mit der Schlussfolgerung zu den Analysenmethoden, deren Ergebnissen und einem Ausblick zu notwendigen zukünftigen Arbeiten hinsichtlich fernerkundlicher Anwendungen wird die Arbeit mit Kapitel 7 beendet.

2 Einführung in gesteinsbildende Minerale und magmatische Gesteine

Minerale werden als natürlich auftretende, anorganische Festkörper, mit bestimmten chemischen Zusammensetzungen und spezifischem Aufbau von Atomen (Kristallgitter), definiert. Dabei kann das Mineral nicht mechanisch in verschiedene Substanzen getrennt werden. Die chemische Zusammensetzung der Minerale bildet die Grundlage ihrer Klassifizierung. Dabei wird zwischen zwei Mineralhauptgruppen unterschieden. Die erste Gruppe bilden die silikatischen Minerale. Die zweite Gruppe sind die nichtsilikatischen Minerale, die in natürliche Elemente (Kupfer, Gold), Sulfide (Pyrit), Oxide und Hydroxide (Hämatit, Brucit), Halide (Halit), Karbonate (Kalzit), Sulfate (Barit) und Phosphate (Apatit) weiter unterschieden werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit die spektroskopische Untersuchung der magmatischen Gesteine des *Mt. Timna* durchgeführt wird, erfolgt im folgenden Kapitel eine kurze Vorstellung der silikatischen Minerale und der magmatischen Gesteine.

2.1 Silikatische gesteinsbildende Minerale

Die Erdkruste wird mit einem Anteil von etwas über 80 % silikatischer Minerale aufgebaut. Dabei treten am häufigsten die Elemente Sauerstoff (O) und Silizium (Si) auf, die durch den Aufbau von SiO_4 -Tetraedern die typischen Silikatstrukturen bilden. Die SiO_4 -Tetraederstruktur entsteht, indem das Si-Atom von vier O-Atomen als nächste Nachbarn umgeben wird. Dabei berühren sich die O-Atome an in ihren Einflusssphären, so dass eine Lücke entsteht, die vom Si-Atom besetzt wird.

Eine Besonderheit der Silikatstruktur ist, dass der Sauerstoff des Silikatkomplexes gleichzeitig zwei Tetraedern angehören kann. Dadurch werden neben inselförmigen isolierten Tetraedern auch Doppeltetraeder, ringförmige Gruppen, eindimensional-unendliche Ketten und Doppelketten, zweidimensional-unendliche Schichten und dreidimensional-unendliche Gerüste gebildet. Damit eine elektrisch neutrale Ladung des Minerals entsteht, müssen ein oder mehrere Elemente in das Kristallgitter eingebaut werden, außer beim Quarz.

Ein weiteres wichtiges kristallchemisches Prinzip der Silikate ist die Doppelrolle des dreiwertigen Aluminiums (Al^{3+}). Aufgrund seines geringfügig größeren Ionenradius gegenüber dem Si ist das Al gegenüber dem Sauerstoff in der Lage, sowohl in Sechser-Koordinationen (^6Al) als auch in Vierer-Koordinationen (^4Al) aufzutreten. Damit kann das Al^{3+} Stellen des vierwertigen Si^{4+} in den Tetraedern besetzen und auch in die Stellen des z.B. zweiwertigen Mg^{2+} oder Fe^{2+} in einer etwas größeren oktaedrischen Lücke mit sechs O-Atomen als Nachbarn eintreten. Beide Koordinationsmöglichkeiten können in derselben Kristallstruktur auftreten. Die Substitution des Si^{4+} durch Al^{3+} erfolgt durch einen elektrostatischen Valenzausgleich (Ausgleich der Ladungsdifferenz) und kann das Verhältnis von 1:1 nicht überschreiten. Dadurch ist ein Übergang von Alumosilikaten zu Aluminaten nicht möglich. Die Systematik der Silikate wird nach der Zunahme der Polymerisation des Si-O Komplexes und der Art der Tetraederverbindungen vorgenommen. Eine vereinfachte Gliederung der Silikate erfolgt nach STRUNZ (1970) in: Nesosilikate - Inselstruktur, Sorosilikate - Gruppenstruktur, Cyclosilikate - Ringstruktur mit geschlossenen Tetraederringen, Inosilikaten - Ketten- und Doppelkettenstrukturen, Phyllosilikaten - Blatt- bzw. Schichtstrukturen und Tektosilikaten - Gerüststruktur.

2.2 Magmatische Gesteine

Als magmatische Gesteine werden die Gesteine bezeichnet, die aus abkühlenden und sich verfestigenden Magma entstehen. Dieser Verfestigungsprozess wird Kristallisation genannt und kann sowohl in der Erdkruste in großen Tiefen also auch nahe der Erdoberfläche bzw. auf der Erdoberfläche erfolgen. Magmen, die innerhalb der Erdkruste und tiefer als ~ 3 km unterhalb der Erdoberfläche auskristallisieren, werden als Intrusionen oder als Plutonite bezeichnet. Sie zeichnen sich durch Kristallkörner aus, die mit bloßem Auge erkennbar und

identifizierbar sind. Gesteine, die an der Erdoberfläche oder innerhalb der ersten drei Kilometer unterhalb der Erdoberfläche entstehen, heißen Vulkanite oder Extrusionen. Die einzelnen Kristalle dieses Gesteins können nicht mit bloßem Auge bzw. auch nicht mit Hilfe einer Lupe unterschieden werden.

BOWEN (1928) entdeckte, dass bei einem abkühlenden Magma im Labor bestimmte Minerale auskristallisieren. Dabei kristallisierten mit abnehmender Temperatur unterschiedliche Minerale. Verbleibt ein Mineral im Magma, so kann dieses Mineral mit dem verbleibenden Magma reagieren und sich in ein anderes Mineral umwandeln. Dieser Vorgang wurde von Bowen als Reaktionsserien beschrieben und wird in zwei Gruppen, die diskontinuierliche und die kontinuierliche Kristallisation, eingeteilt. Am Ende dieser beiden Serien entsteht ein Gestein, das sich aus Alkalifeldspäten, Hellglimmer (Muskovit) und Quarz zusammensetzt. Somit steht am Ende eines Abkühlungsprozesses eines Magmas im Grunde immer ein Gestein mit gleicher mineralogischer Zusammensetzung.

Geologische Untersuchungen zeigen jedoch, dass magmatische Gesteine hohe Variationen in ihrer mineralogischen Zusammensetzung aufweisen. Es müssen folglich Prozesse auftreten, die hohe Variationen der mineralogischen Zusammensetzung von magmatischen Gesteinen ermöglichen. Beispielsweise kann dies eine Trennung von festen und flüssigen Komponenten des Magmas an einem oder mehreren Stadien der Kristallisation sein. Eine Möglichkeit ist, dass sich schwerere Minerale gegenüber dem leichteren, flüssigen Magma am Boden der Magmakammer absetzen und sich somit der Interaktion mit der Restschmelze entziehen. Dieser Prozess wird „Gravitative Differenzierung“ genannt und häufig in ultramafischen bis mafischen Gesteinen beobachtet. Das verbleibende Magma kann an gleicher Position weiter auskristallisieren oder sich durch Migration an einer anderen Stelle verfestigen. In beiden Fällen entsteht ein Gestein, das sich stark in seiner chemischen Zusammensetzung von dem ursprünglichen Magma unterscheidet. Dieser Prozess wird magmatische Diffractionierung genannt und kann zu jedem Stadium eines Ausgangsmagmas erfolgen und es soweit verändern, dass hohe Variationen magmatischer Gesteine mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen auftreten.

2.2.1 Bestimmung und Klassifizierung magmatischer Gesteine

Die Klassifizierung magmatischer Gesteine (*igneous rocks*) wird umfassend von LE MAITRE (1989) beschrieben. Darin werden die Veröffentlichungen der Kommission zur Systematik magmatischer Gesteine der *International Union of Geological Sciences* (IUGS) zusammengefasst. Zur Klassifizierung werden bestimmte Grundsätze berücksichtigt die hauptsächlich von STRECKEISEN (1973; 1976) beschrieben wurden:

- a) Als magmatische Gesteine werden Gesteine beschrieben, die durch Kristallisation aus einem Magma oder die durch kumulative, deuterische, metasomatische oder metamorphe Prozesse entstanden sind.
- b) Die grundlegende Klassifizierung basiert auf der mineralogischen Zusammensetzung und wird als Modalbestand bezeichnet. Ist es jedoch nicht möglich, den Mineralbestand aufgrund eines zu hohen Glassanteiles oder zu geringer Korngröße zu bestimmen, erfolgt die Klassifizierung anhand der chemischen Zusammensetzung wie zum Beispiel im *Total Alkali Silica* (TAS) Diagramm.
- c) Magmatische Gesteine werden nach der Struktur differenziert und unterscheiden sich in plutonische und vulkanische Gesteine. Die Plutonite zeigen eine grobkörnige Struktur, vulkanische Gesteine haben eine feinkörnige Struktur und enthalten oftmals Glassanteile.

Die wesentliche Bestimmung der plutonischen und vulkanischen Gesteine erfolgt nach dem Modalbestand, der sich in relativen Anteilen folgender Mineralgruppen zusammensetzt. Dazu wird der Volumenanteil folgender Gruppen bestimmt:

- * Q - Quarz, Tridymite und Cristobalit.
- * A - Alkalifeldspäte (Orthoklas, Mikroklin, Perthit, Anorthoklas, Sanidin und Albit).
- * P - Plagioklas und Scapolite.
- * F - Feldspatoide oder Foide (Nephelin, Leucit, Kalsilit, Sodalit, Nosean, Häüyn, Analcim etc.).
- * M - Mafische oder artverwandte Minerale (Glimmer, Amphibol, Pyroxen, Olivin, opake Minerale etc.).

Dabei werden die Gruppen Q, A, P und F zu den felsischen Mineralen und die Gruppe M zu den mafischen Mineralen hinsichtlich der Modalbestandsklassifizierung gezählt. Die Summe von Q+A+P+F muss bei der Bestimmung immer 100 % ergeben. Zu beachten ist, dass niemals alle vier Parameter gleich Null sein können, da sich die beiden Gruppen Q und F gegenseitig ausschließen.

Das Hauptproblem der Klassifizierung ist, dass nicht alle Gesteinstypen in einem System erfasst werden können. Zum Beispiel ist der Modalbestand, der zur Bestimmung felsischer Gesteine (Zusammensetzung aus Quarz und Feldspat) benötigt wird, sehr unterschiedlich gegenüber dem der ultramafischen Gesteine (Olivin und Pyroxen). Gleiches gilt für die so genannten Lamprophyre (Ganggesteine). Sie werden als eine ganz andere Gruppe klassifiziert. Deswegen gelten Klassifizierungssysteme für bestimmte Gruppen. Als erstes werden die Sonderfälle (seltener auftretende Gesteinstypen) bestimmt und zugeordnet. Alle weiteren Gesteine, die nicht den Gruppen der Sonderfälle zugewiesen werden können, werden der Gruppe der Plutonite oder Vulkanite zugeordnet, die die bedeutende Mehrheit der magmatischen Gesteine bilden.

Da in dieser Arbeit die Untersuchung plutonischer Gesteinsproben erfolgt, wird die Klassifizierung der Sonderfälle und der Vulkanite nicht beschrieben. Sie können aus LE MAITRE (1989) entnommen werden. Im Allgemeinen werden nach STRECKEISEN (1976) die plutonischen Gesteine nach dem modalen Mineralbestand unter Verwendung des QAPF Doppeldreiecksdiagramms (Abb 2.1) klassifiziert. Dazu müssen aber zuvor zwei Bedingungen geklärt sein:

1. Der Anteil der mafischen Minerale (M) eines Gesteins muss weniger als 90 % betragen, damit es den felsischen Gesteinen zugeordnet werden kann und in dem QAPF-Diagramm Platz findet.
2. Beträgt der Anteil von M gleich oder größer 90 %, ist das Gestein ultramafisch und muss nach den mafischen Mineralen klassifiziert werden.

Zur genauen Bestimmung des Modalbestands müssen die Modal-Anteile für Q, A, P und F bestimmt und so umgerechnet werden, dass ihre Summe 100 % ergibt. (Bsp.: Q=10 %, A=30 %, P=20 % und M=40 %). Somit ergibt sich ein Modalprozentanteil für Quarz von 16,7 [$100 \times 10 / 60 = 16,7$], für Alkalifeldspat von 50 ($100 \times 30 / 60 = 50$) und für Plagioklas von 33,3 ($100 \times 20 / 60 = 33,3$). Mit diesen Werten kann das Gestein direkt im Dreiecksdiagramm eingetragen werden.

Eine weitere Unterteilung wird für die basischen Plutonite durchgeführt. Die gabbroiden Gesteine werden zusätzlich nach der Zusammensetzung des Plagioklases differenziert. Bei einem Anorthitgehalt (An) von < 50 % wird das Gestein als Diorit bezeichnet. Bei einem An-Gehalt > 50 % ist es ein Gabbro. Desweiteren erfolgen Differenzierungen dieses Gesteinstyps durch das Auftreten von Ortho- und Clinopyroxenen, Olivinen und Hornblenden (Abb. 2.2).

2.2.2 Methoden zur Bestimmung des Modalbestands magmatischer Gesteine

Die Bestimmung von Modalbeständen kann über Methoden der Polarisationsmikroskopie anhand von Dünnschliffen oder über physikochemische Methoden erfolgen. Die Modalanalyse von Dünnschliffen mittels der Mikroskopie wird *point counting* genannt. Dabei wird angenommen, dass die im Gestein vorkommenden Mineralkomponenten gleich verteilt sind und sich bezüglich des Kornverbandes homogen und isotrop verhalten. Die meisten Gesteine, vor allem magmatische Gesteine, erfüllen diese Voraussetzung. Dadurch ist es

erlaubt, die Kornverteilung aus der zweidimensionalen Dünnschlifffläche als repräsentativ für das Volumen der Gesteinsprobe zu betrachten und als Volumenprozent angeben. Nach der Methode vom GLAGOLEW (1934) wird ein der Korngröße angepasstes Punktraster über den Dünnschliff gelegt. Die Zahl der Gesamtpunkte wird gleich der zu untersuchenden Fläche gesetzt. Die Anzahl der Punkte, die auf ein Mineral treffen, geben den Flächenanteil des Minerals gegenüber der Gesamtfläche an. Der Gewichtsanteil eines Minerals wird über die spezifische Dichte und den Volumenanteil des Minerals berechnet (MÜLLER G. UND RAITH M., 1987).

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Modalbestands erfolgt mittels der Röntgendiffraktionsanalyse (RDA) und der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Mit der RDA wird der qualitative Mineralbestand einer Probe bestimmt, wohingegen die RFA die chemische Zusammensetzung der gesamten Probe erfasst. Mit der Kenntnis, welche Mineralkomponenten im Gestein enthalten sind (RDA), lässt sich in Kombination mit der chemischen Zusammensetzung (RFA) der normative Mineralbestand berechnen. Für diese chemischen Analysen werden bestimmte Probenplatten benötigt, die eine aufwendigere Probenpräparation gegenüber den Dünnschliffen erfordern. Da im Rahmen dieser Arbeit die Analyse von Mineralen im Gesteinsdünnschliff durchgeführt wird und der Modalbestand über eine zweidimensionale Fläche mittels Reflexionsspektren ermittelt werden soll, wurde die Bestimmung des Modalbestands mit der *point counting* Methode durchgeführt.

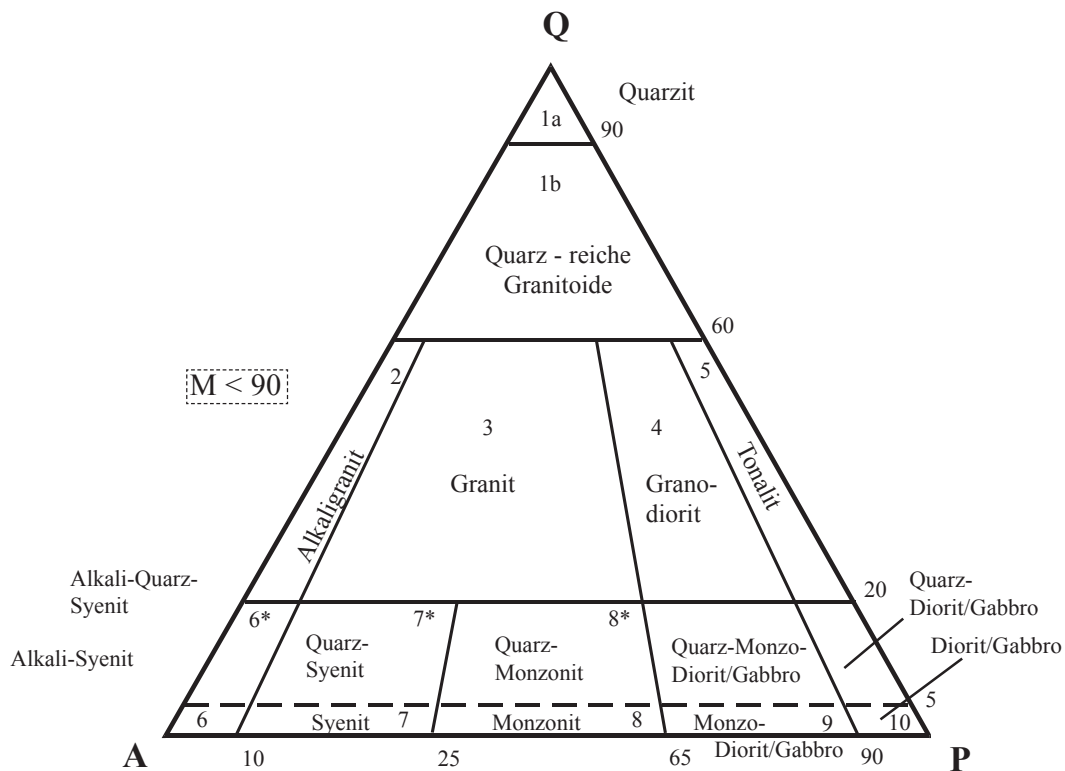


Abb. 2.1: QAPF - Diagramm zur Klassifizierung magmatischer Gesteine (nach LE MAITRE (1989))

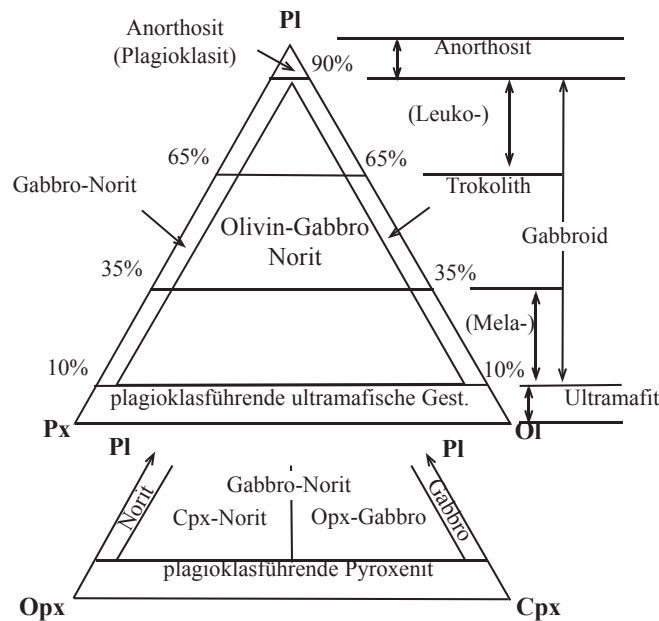


Abb. 2.2: Klassifizierungsdiagramm für basische und ultrabasische Gesteine (nach LE MAITRE (1989))

3 Der magmatische Gesteinskomplex *Mt. Timna*, Südisrael

Der *Mt. Timna* ist ein Teil des *Timna Valley*, das sich in der südlichen Negev-Wüste in Israel befindet und schon aus der Antike als „König Salomons Minen“ (Kupfer- und Manganabbau bereits zu den Zeiten der Ägypter) bekannt ist (Abb. 3.1). Das *Timna Valley* ist ein halbkreisförmiges Tal, das sich nach Osten südwärts dem *Arava Valley* (Dead Sea Rift) öffnet. Die Nord-, Süd- und West-Seite des Tals sind von hohen und steilen Klippen begrenzt. Im Ganzen umfasst das *Timna Valley* eine Fläche von 10 x 9 km. In der Mitte des Tals ist der *Mt. Timna*, ein präkambrischer, magmatischer Gesteinskomplex, aufgeschlossen (BEYTH, 1987). Dieser Komplex zeigt eine O-W gerichtete Ausdehnung, umfasst eine Fläche von ca. 5x3 km, bildet die höchste Erhebung des Tals und wird von leicht einfallenden (3-10°) unterkambrischen bis oberkretazischen Sedimenten umgeben.

Es wurden bereits eingehende Untersuchungen über die Geologie des *Mt. Timna* und des *Timna Valley* durchgeführt. Dabei erfolgte die genaue Untersuchung des Gesteinskomplexes durch ZLATKINE UND WURZBURGER (1957), SEGEV UND BEYTH (1983), und BEYTH (1987). Die Stratigraphie basiert hauptsächlich auf den Arbeiten von BARTURA (1966), WEISSBROD (1969A,B; 1981) und SEGEV (1984, 1986A). Weitere Informationen über Untersuchungen über das Gebiet können bei BARTOV UND ARAD (1989) entnommen werden.

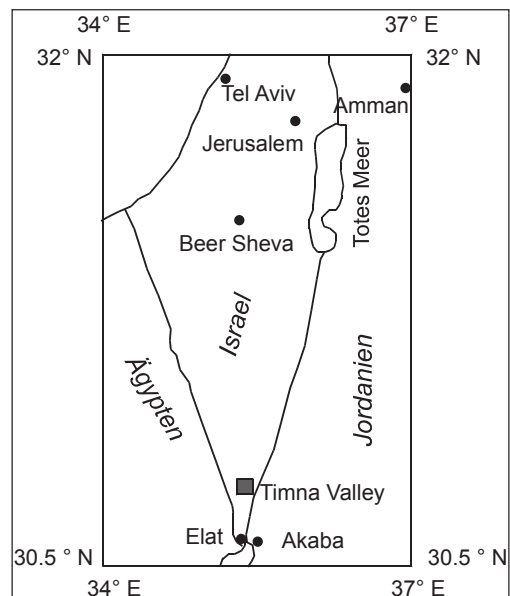


Abb. 3.1: Geographische Lage des *Timna Valley* in Südisrael

3.1 Geologischer Überblick über den *Mt. Timna* und das *Timna Valley*

Der Gesteinskomplex *Mt. Timna* ist an der nördlichen Spitze des Arabisch-Nubischen Schildes aufgeschlossen. Dieser Schild formte sich während der Ostafrikanischen Orogenese (ca. 850 - 550 Ma) durch Akkretion juveniler Mikroplatten, gefolgt von magmatischer Akkumulation durch Intrusionskörper wie z.B. Batholiten, mit hauptsächlich granodioritischer Zusammensetzung (STOESER UND CAMP, 1985; BENTOR, 1985). Während des letzten Orogenzyklus (ca. 620-550 Ma) entstanden NW-streichende Störungen und Scherzonen innerhalb des Schildes. Im Norden des Schildes erfolgte eine ausgeprägte Extension (STERN, 1985). Diese Extension wurde von sauren Intrusionen, teilweise assoziiert mit Gabbros, sowie von zusammengesetzten Dikes und bimodalem Vulkanismus begleitet (STERN ET AL., 1984). Die magmatischen Gesteine des *Mt. Timna* sind diesem letzten Stadium der Orogenese zuzuordnen.

Das *Timna Valley* befindet sich nördlich des Schnittpunktes zwischen der *Tamad* Störung und dem westlichen Rand des *Dead Sea Transforms*. Dieser Transform ist eine über 1000 km lange sinistrale Transformstörung mit einem Versatz von über 100 km (QUENNEL, 1959) und bildete sich in verschiedenen Stadien im Oligozän (Auseinanderbrechen des *Arabo-African* Kratons), im Miozän (Versatz von ca. 60 km) und im Plio-Pleistozän (Versatz von ca. 40 km; GARFUNKEL, 1981). Die *Tamad* Störung ist die südlichste eines O-W streichenden Störungssystems, das die südliche Negev durchzieht. Es wird angenommen, dass die *Tamad* Störung eine präkambrische, dextrale Seitenverschiebung mit einem geschätzten Versatz von 2.5 km (BARTOV, 1974 und GARFUNKEL, 1970) mit einer Reaktivierung im Miozän (GARFUNKEL, 1981) ist. Die interne Gliederung des *Timna Valley* erfolgt anhand der ältesten tektonischen Bewegungen (präkambrische Störungen und Dehnungsdikes, die in den *Timna* Granit nach 592 Ma intrudierten) und besteht aus zwei Störungssystemen, die das Gebiet in elf Blöcke unterteilen. Das erste ist ein Überschiebungssystem, das in ONO Richtung streicht. Das zweite System besteht überwiegend aus SO-NW streichenden Abschiebungen sowie einigen Hauptstörungen, die die Blöcke begrenzen (GARFUNKEL, 1970 und SEGEV UND BEYTH, 1983).

In der Stratigrafie des *Timna Valley* bildet der präkambrische Gesteinskomplex *Mt. Timna* das *basement* und kann in drei Hauptgesteinsgruppen unterteilt werden (Abb. 3.2):

- a) basische/ultrabasische Gesteine (Pyroxen-Hornblenden-Olivin-Peridotite und Pyroxen-Hornblenden-Olivin-Norite)

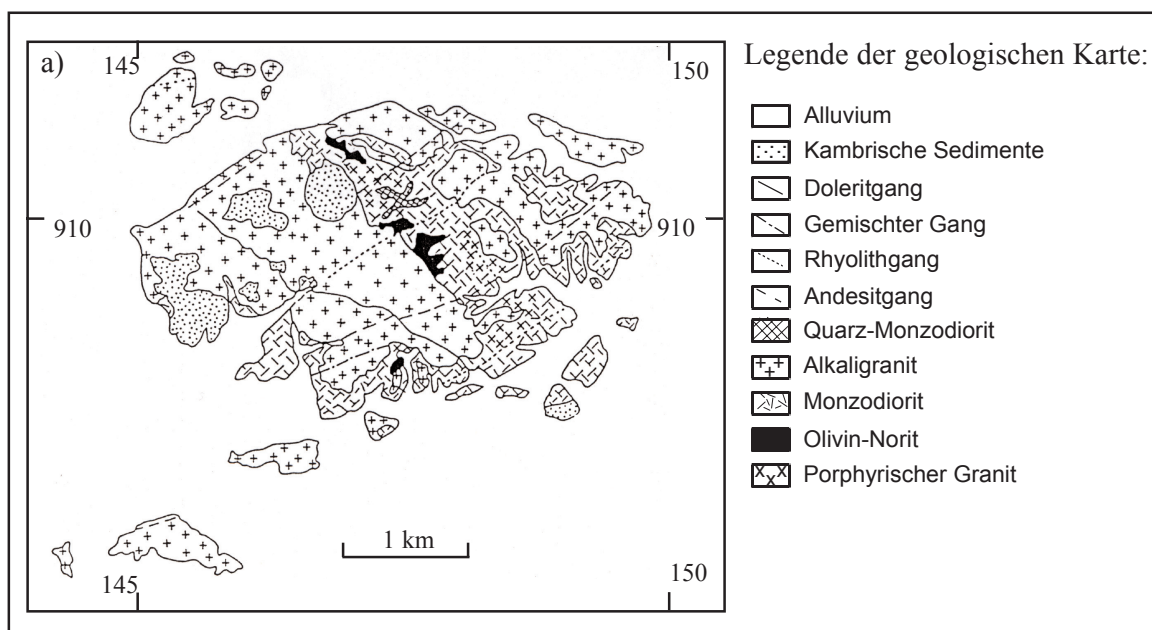


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der lithologischen Einheiten des *Mt. Timna* nach BEYTH ET AL. (1994)

- b) intermediäre Gesteine (Diorite, Monzodiorite und Quarzmonzodiorite)
- c) saure Gesteine (porphyrische Kalk-Alkaligranite, perthitische Alkaligranite und Albit-Orthoklas Alkaligranite)

BEYTH ET AL. (1994) datieren für den porphyrischen Granit ein Alter von 625 Ma und für Alkaligranite, Monzodiorite und Olivin Norite jeweils das Alter von 610 Ma. Der Quarz-Monzodiorit wird mit einem Alter von 600 Ma datiert. Der gesamte Gesteinskomplex ist mit Dikes, ryholitischer, andesitischer und doleritischer Zusammensetzungen durchzogen. Diese Dikes sind in drei Generationen einteilbar. Die ältesten streichen in N-S, die mittleren und dominierenden in ONO und die jüngsten in N-W Richtung.

Die Klassifizierung der magmatischen Gesteine des *Mt. Timna* erfolgte durch ZLATKIN UND WURZBURGER (1957), BEYTH (1987), BEYTH ET AL. (1994) und SHPITZER ET AL. (1992). Für die weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeiten wurden die Gesteinsproben von BEYTH ET AL. (1994) und SHPITZER ET AL. (1992) verwendet. In ihren Arbeiten wird der Gesteinskomplex in fünf Haupttypen eingeteilt:

1. Quarz Monzodiorit:

Der Quarz-Monzodiorit ist im Zentrum des *Mt. Timna* Komplex aufgeschlossen. Im frischen Zustand ist die Färbung grau, während das Gestein im alterierten Zustand grünlich erscheint. Der Quarzgehalt beträgt ca. 15 %. Die Quarzkörner (0.25-0.5 mm) sind xenomorph. In einigen Bereichen zeigen Biotit und Plagioklas Verwachsungsstrukturen. Die Plagioklase sind idiomorph bis hypidiomorph und treten teilweise zoniert auf ($\sim\text{An}_{55}$ im Kern und $\sim\text{An}_{25}$ am Rand). Als Alkalifeldspäte treten Orthoklas und Perthit (0.5 - 2 mm) auf, die hypidiomorphe bis xenomorphe Kristalle bilden. Die Amphibole sind Edenit und Mg-Hornblende. Ihre Kristalle sind idiomorph bis hypidiomorph. Teilweise treten die Amphibole auch als Einschlüsse in den Plagioklasen auf. Alterationsprodukte sind Chlorit, Serizit und Kaolinit, wobei die beiden letzteren eher selten sind.

2. Alkaligranit:

Der Alkaligranit ist pinkfarbend und umfasst den Großteil des *Mt. Timna*, so dass er als das Hauptgestein angesehen werden kann. Die topographisch höchsten Bereiche werden von diesem Alkaligranit gebildet. Alterationen sind selten im Granit zu finden. Bei auftretenden Alterationen ist der Granit jedoch weicher und „bröckeliger“. Das Gestein setzt sich aus Orthoklas, Perthit, Albit, Quarz und Biotit (selten vertreten) zusammen. Plagioklas kommt nur selten vor und fehlt teilweise völlig. Die allgemeine Struktur ist granular. Albit und Quarz weisen geringe Korngrößen von bis zu 0.5 mm auf, die des Perthits liegen zwischen 1-3 mm. Die Kornform des Albits ist hypidio- bis idiomorph, die des Biotit hypidiomorph und die aller anderen Minerale zeigt eine xenomorphe Gestalt. Als Akzessorien treten Apatit, Zirkon und Titanit auf. Der Biotit ist in Alterationsbereichen teilweise bis ganz chloritisiert. Die Feldspäte zeigen teils Serizitisierungen.

3. Porphyrischer Granit:

Der porphyrische Granit ist entlang eines NW - SO ziehenden Bereichs im zentral-östlichen Teil des *Mt. Timna* aufgeschlossen und tritt in Blöcken unterschiedlicher Größe auf. Im unverwitterten Zustand ist der Granit grau. Im verwitterten-alterierten Zustand ist das Gestein gelblich gefärbt, aufgrund der Alteration des Plagioklas. Der Granit besteht aus Mikroklin- und Orthoklas-Porphyroblasten mit Größen bis zu 2.5 cm, während die anderen Minerale Korngrößen von 0.1 - 0.5 cm zeigen. Die Matrix des Gesteins setzt sich aus Quarz, Biotit, Plagioklas und Perthit zusammen. Als Akzessorien treten Titanit, Apatit und Zirkon auf. Als Alterationsprodukte sind Serizit und Chlorit zu erkennen.

4. Monzodiorit (Zusammenfassung von Amphibol Diorite, Monzodiorit und Monzonit, da diese Gesteine im Gelände schlecht zu unterscheiden sind):

Die Monzodiorite sind heterogen, leicht rötlich gefärbt und bei stärkerer Alteration grün-grau. Aufgeschlossen befinden sich die Gesteine im SW, S und SO des *Mt. Timna*. Die Monzodiorite bestehen aus Amphibol, Biotit, Plagioklas und Quarz. Als Akzessorien sind Apatit, Zirkon und Titanit vorhanden. Chlorit und Serpentin treten als Alterationsprodukte auf.

Die Amphibole sind hypidio- bis idiomorph, equigranular und in einigen Bereichen zeigen sie eine Korona und intergranulare Strukturen. Ihre Korngrößen liegen zwischen 0.5 - 1 mm. Häufig sind die Amphibole durch Biotit ersetzt. Die Zusammensetzung der Amphibole variiert von Mg-Hornblende bis zum silikatischen Edenit. Der Biotit (0.5-1 mm) tritt als hypidiomorphes und xenomorphes, sekundäres Mineral auf und ist teilweise verzerrt. Quarz ist nur in einem sehr geringen Anteil vorhanden (~ 3 %). Plagioklas (0.5 - 3mm) zeigt sich hypidiomorph bis idiomorph und ist teilweise zoniert. Alterationen können in den Kernen erkannt werden, so dass der Alterierungsprozess schon während der Kristallisation erfolgte. Pyroxene wurden nur im Diorit gefunden. Sie bilden hypidiomorphe Kristalle, die durch Biotit und Amphibol (serpentinisiert und chloritisiert) ersetzt wurden.

5. Olivin Norit:

Der Olivin Norit ist im N und im Zentrum des *Mt. Timna* aufgeschlossen. Aufzufinden ist der Olivin Norit in Blöcken mit einer Ausdehnung von normalerweise 30 m x 30 m und umgeben von Monzodiorit und Granit. In frischem Zustand ist das Gestein gut gerundet und sehr dunkel (fast schwarz). Stark alterierte Bereiche sind gekennzeichnet durch Neubildung grügelber bis violetter Tonminerale. Der auffälligste Aufschluss des Olivin Norits ist im Zentrum des *Mt. Timna* und bildet eine kleine Depression.

Das Gestein wird aus idiomorphen, kumulativen Olivinen (~1 mm) und Amphibolen (> 8 mm) aufgebaut. Amphibole und Plagioklase kommen zusätzlich als interkumulative Kristalle vor. Die Olivine zeigen einen konstanten Fayalitgehalt von 18 - 22 %. Der Großteil der Olivine ist chloritisiert oder serpentinisiert. Die Amphibole variieren in ihrer Zusammensetzung von Mg-hastingsitischer und edinitischer Hornblende. Biotit und Phlogopit (0.25-1 mm) sind zerrissen und zu Chlorit alteriert. Orthopyroxene (~ 2 mm) sind xenomorph und teilweise durch Biotit ersetzt. Plagioklase sind mit Labradorit (An_{40-64}) im Kern und Oligoklas und Albit am Rand zoniert.

SHPIZTER ET AL. (1992) vermuten aufgrund von petrologischen und mineralchemischen Informationen, dass der Olivin Norit und die Monzodiorite durch magmatische Differentiation entstanden. BEYTH ET AL. (1994) schließen darauf, dass sich der Alkaligranit durch fraktionierte Kristallisation vom Monzodiorit entwickelte und innerhalb der porphyrischen Granitkruste auskristallisierte.

Dem präkambrischen *basement* liegen diskordant kambrische Sedimente auf, die zur *Yam Suf group* gezählt werden und hauptsächlich aus klastischen Plattformsedimenten (WEISSBROD 1969, 1981) aufgebaut sind. Die diskordante Überlagerung bedeutet, dass eine Einebnung des Gesteinskomplexes vor der Sedimentation im Kambrium erfolgte. Die *Yam Suf group* wird in drei Formationen unterteilt. An der Basis tritt die *Amudei Shelomo formation* auf, die aus braunroten und grauen Subarkosen zusammengesetzt ist (KARCZ ET AL, 1971). Das Alter der *Amudei Shelomo formation* wird mit 525-535 Ma (frühes Kambrium) angegeben (SEGEV, 1987). Über der *Amudei Shelomo formation* ist die *Timna formation* konkordant aufgelagert. Sie wird in zwei Einheiten unterteilt (SEGEV, 1984); dem *Hakhil member* und dem *Sasgon member*. Diese Einheiten setzen sich aus Konglomeraten, Sandsteinlagen sowie Tonsteinlagen zusammen. Die Sandsteine sind häufig mit Kalzit

oder Dolomit zementiert. Die jüngste Formation der kambrischen Sedimente ist die *Shehoret formation*. Sie wird dem mittleren Kambrium zugeordnet und ist in drei Einheiten unterteilt (WEISSBROD, 1981), die aus unterschiedlich gefärbten Arkosen, Silt- und Tonsteinen und Subarkosen bestehen.

Über den kambrischen Sedimenten wurden klastische mesozoische Sedimente (*Kurub group*) mit einer Schichtlücke vom Ordovizium bis zur Unteren Kreide (bis zu 2500 m Mächtigkeit) auf einer regionalbegrenzten Erosionsfläche diskordant abgelagert (WEISSBROD UND GVIRTZMAN, 1988). Die *Kurub group* wird in zwei Formationen (Basis - *Amir Formation* und Top *Hatira Formation*) unterteilt und besteht hauptsächlich aus Quarzareniten und wird der Unteren Kreide zugeordnet (SEGEV ET AL. 1992). Über der *Kurub group* ist die *Judea group* (Obere Kreide) aufgelagert, die von der Basis bis zum Top in die folgenden Formationen eingeteilt wird: *Hazera*, *Ora shales*, *Gerofit* und *Zihor*. Die Gruppe setzt sich aus dicken Karbonatbänken zusammen, die im Gelände im oberen Bereich der Gruppe Schichtstufen bilden und das *Timna Valley* einrahmen. In Richtung Süden nimmt der Anteil an klastischen und sandigen Bestandteilen zu, was die Nähe zum Festland in dieser Richtung widerspiegelt. Die *Zihor formation* tritt gegenüber den anderen Formationen nur in der Südnegev und im Sinai auf. An die *Judea group* schließt sich die *Dead Sea group* an, die aus undifferenzierten Konglomeraten besteht und einen großen Bereich des *Timna Valley* bedeckt. Dabei können die ältesten Ablagerungen dem Miozän zugeordnet werden (GARFUNKEL, 1970). Des Weiteren werden weite Bereiche von aluvialen Ablagerungen des Pleistozän überlagert, die durch verzweigte Entwässerungsrinnen und Überflutungsgebiete gebildet wurden. Die jüngsten Ablagerungen in *Timna Valley* werden dem Holozän zugeordnet. Dabei wurden hohe Mengen an Sand transportiert und in Überschwemmungsflächen abgelagert. Eine umfangreiche und detaillierte Beschreibung der Stratigraphie des *Timna Valley* ist in SEGEV ET AL. (1992) aufgeführt. Abbildung 3.3 stellt den wichtigsten Teil der Stratigraphie vom *Timna Valley* schematisch vor.

Alter	Mächtigkeit (m)	Lithologie	Einheiten
Neogen Miozän	?		Dead Sea Group
Obere Kreide	130		Gerofit Fm.
	100		Ora Shale
	130		Hazera Fm.
Untere Kreide	130		Hatira Fm.
	?		Amir Fm.
Kambrium	Mittleres Kambrium ?		Shehoret Fm.
	Unteres Kambrium	0-25	Timna Fms. / Sasgon Mbr.
		11-19	Hakhlil Mbr.
		0-90	Amudei Shelomo Fm.
Präkambrium Basement 592 ± 7 ma		++++ ++++ ++++	

Legende der Stratigraphie:

++ Magmatische Gesteine

■ Sandstein

▨ Dolomit

▧ Kalkstein

~ Mergel

- - Tonsteine

□ Konglomerate

Cu, Mn, P: Kupfer-, Mangan- und Phosphatmineralisierungen

Abb. 3.3: Stratigraphie des Timna Valley nach SEGEV ET AL. (1992)

Diese Untersuchung wird an dem Gesteinskomplex Mt. Timna durchgeführt, der petrologisch und mineralogisch bereits ausführlich untersucht wurde (BEYTH, 1994) und dessen Proben im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich spektroskopisch analysiert werden. Die Wahl entfiel auf diesen Gesteinskomplex, da er bereits mit hyper-

spektralen Reflexionsdaten untersucht wurde. Im Anschluss an diese Untersuchungen sollen zusätzlich grundlegende Ansätze für operationelle Fernerkundungsanalysen an magmatischen Gesteinen im thermalen Wellenlängenbereich entwickelt werden. Ein weiterer Aspekt den *Mt. Timna* Komplex als Beispiel auszuwählen, bestand in der Notwendigkeit einen Komplex zu wählen, der möglichst repräsentativ für zukünftige operationelle Fernerkundungsarbeiten ist. Dies umfasst im Wesentlichen die Präsenz natürlicher Oberflächen sowie unterschiedliche Verwitterungs- und Alterationszustände der Gesteine.

4 Reflexionsspektrometrie

In der Reflexionsspektrometrie wird die natürliche Eigenschaft von Materialien genutzt, elektromagnetische Strahlung bestimmter Wellenlängen unterschiedlich stark zu absorbieren bzw. zu reflektieren. Dadurch können anhand von charakteristischen, materialabhängigen Spektralmerkmalen wie z.B. Absorptionsbanden oder Reflexionsmaxima, Aussagen über die stoffliche Zusammensetzung eines Materials getroffen werden. Mit einem Reflexionsspektrometer wird die von der Probe reflektierte Energie in Abhängigkeit von der Wellenlänge relativ zu einem Standard aufgezeichnet. Der Reflexionsgrad ist dabei definiert als der Quotient aus der reflektierten Strahlung der Probe und der gesamten auf die Probe eingestrahlten Energie. In diesem Kapitel werden Grundlagen der Reflexionsspektroskopie erläutert und die Prozesse beschrieben, auf welche die Spektralmerkmale zurückzuführen sind.

4.1 Physikalische Grundlagen

Alle Körper mit einer Temperatur > 0 Kelvin (K) können als Quellen betrachtet werden, die elektromagnetische Strahlung aussenden. Dabei kann die abgestrahlte Energie als Ausbreitung in Form von Wellen oder als gradlinige Ausbreitung von Teilchen bzw. Partikeln beschrieben werden. Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung umfasst einen Wellenlängenbereich von 10-12 fm (Femtometer) bis über 10er Kilometer (Gamma Strahlung bis zur Radio Strahlung). Der Strahlungsfluss (F) ergibt sich aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz in Abhängigkeit von der Temperatur und wird wie folgt beschrieben:

$$F = \sigma T^4 \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Dabei ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ($5.7 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) und T die absolute Temperatur. Dieses Gesetz hat aber nur eine exakte Gültigkeit für einen so genannten „Schwarzer Strahler“. Ein „Schwarzer Strahler“ ist ein Material, das die gesamte eingestrahlte Energie absorbiert und wieder emittiert (DURY, 1993). Die Hauptstrahlungsquelle in der Natur ist die Sonne, die ein kontinuierliches Spektrum vom ultravioletten (UV) Bereich bis in das ferne Infrarot (FIR) abstrahlt und bei einer Temperatur von 5800 K die größte Energiemenge abgibt. Damit kommt die Sonne der Eigenschaft eines „Schwarzen Strahlers“ sehr nahe.

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so erfolgt eine Interaktion zwischen dem Material und der Strahlung. Dabei besteht die Möglichkeit der Reflexion, der Absorption und der Transmission, deren Grad von den optischen Eigenschaften des Materials abhängig ist. Bei opakem (strahlungsundurchlässigem) Material kann die Transmission vernachlässigt bzw. ignoriert werden. Aufgrund des Energieerhaltungssatzes muss die Summe der drei Strahlungsanteile gleich dem einfallenden Strahlungsfluss sein. Damit ergibt sich:

$$F_e(\lambda) = F_r(\lambda) + F_a(\lambda) + F_t(\lambda) \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$F_e(\lambda)$	=	einfallender Strahlungsfluss bei Wellenlänge λ
$F_r(\lambda)$	=	reflektierter Strahlungsfluss bei Wellenlänge λ
$F_a(\lambda)$	=	absorbierter Strahlungsfluss bei Wellenlänge λ
$F_t(\lambda)$	=	transmittierter Strahlungsfluss bei Wellenlänge λ

Durch die Berechnung des wellenabhängigen Verhältnisses des jeweiligen Teilflusses und des einfallenden Strahlungsflusses wird der Absorptions- (a), Reflexions- (r) und Transmissionsgrad (t) gebildet. Die Summe der einzelnen Verhältnisse addiert sich zu 1.

$$1 = a + r + t \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$$1 = a + r : \text{gilt für opakes Material.} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung bei einem Material führt dazu, dass es Strahlung im thermalen Infrarot wieder emittiert. Dabei ist das Besondere an der Thermalstrahlung, dass gleiche Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen auch unterschiedlich stark emittieren. Dieses Verhalten ist bedingt durch das Wiensche Verschiebungsgesetz, das das Emissionsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur darstellt. Für eine sinnvolle Auswertung von Thermaldaten muss deswegen die Temperatur als Variable eliminiert werden, so dass für spektrale Untersuchungen der materialabhängige Emissionsgrad eines Materials bestimmt werden kann. Dieser spektrale Emissionsgrad $E(\lambda)$ (auch: Emissivität) eines Körpers mit einer definierten Temperatur wird aus dem Verhältnis des eigenen Strahlungsflusses (F_s) zum Strahlungsfluss eines Schwarzen Strahlers (F_{ss}) bei gleicher Temperatur errechnet.

$$E(\lambda, T) = F_s / F_{ss} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die Spektrometrie nutzt die elektromagnetische Strahlung zur Unterscheidung und Identifizierung von Materialien aufgrund der Wechselwirkung zwischen der Strahlung und Materie. Dabei können verschiedene Messmethoden wie z. B. Transmissions-, Reflexions- und Emissionsmessungen angewendet werden. Je nach spektralen Transmissions-, Reflexions-, Emissions- oder Absorptionseigenschaften unterschiedlicher Körper oder aber auch gleicher Materialien unterschiedlichen Zustandes, können somit prinzipiell Oberflächenmaterialien diagnostisch bestimmt werden. Transmissionsmessungen werden hauptsächlich für Laboranalysen zu Strukturuntersuchungen mineralogischer Proben verwendet (FARMER, 1974). Für einen Vergleich mit fernerkundlich gemessenen Spektraldaten sind sie jedoch ungeeignet, da Fernerkundungsdaten gleichzusetzen sind mit Reflexions- oder Emissionsmessungen, die qualitativ und quantitativ ein sehr unterschiedliches Spektralverhalten gegenüber den Transmissionsmessungen aufweisen (SALISBURY ET AL., 1991).

Somit müssen Proben, die für die Analysen spektraler Fernerkundungsdaten in Verbindung mit Laboruntersuchungen spektral erfasst werden, mit Reflexions- oder Emissionsmethoden gemessen werden. Dabei ist die spektrale Charakteristik eines Materials hauptsächlich von dem atomaren und molekularen Aufbau abhängig. Die Wechselwirkung zwischen einfallender Strahlung und einer Oberfläche bei Reflexionsmessungen wird durch zwei Vorgänge beschrieben. Zum einen erfolgt die Anregung von molekularen Schwingungen innerhalb von Molekülen, beispielsweise im Kristallgitter bei Mineralen, und zum anderen werden Änderungen im Energiezustand von Elektronen innerhalb eines Atoms und zwischen Atomen induziert. Im Folgenden wird auf die verschiedenen Vorgänge eingegangen.

4.2 Ursachen spektraler Merkmale in Mineralen und Gesteinen

Gesteine und Minerale besitzen Spektralmerkmale (Absorptionsbanden, Reflexionsmaxima oder Emissionsminima) im kontinuierlichen Wellenlängenbereich vom sichtbaren Licht (VIS) bis in das thermale Infrarot (TIR), die eine Aussage über ihre mineralogische, chemische Zusammensetzung und ihre Struktur ermöglichen. Aufgrund inhomogener Mineralzusammensetzungen treten bei Gesteinen Überlagerungen verschiedener Spektralmerkmale auf. Die Spektralmerkmale der Minerale entstehen durch die Elemente und ihrer Kombination im Kristallgitter und sind auf die Interaktion der elektromagnetischen Strahlung mit der Ladungsstruktur der Minerale zurückzuführen. Diese Interaktion kann erfolgen, wenn die mikroskopische Ladungsverteilung innerhalb des Minerals wechselnde oder permanente elektrische Momente (z.B. Ionen oder permanente molekulare Dipolmomente) enthält. Dadurch kann elektromagnetische Strahlung, die mit einem elektrischen Moment gekoppelt wird, Elektronenübergänge oder Vibrationsschwingungen durch Absorption von Photonen induzieren. Form, Position und Intensität (auch spektraler Kontrast) der spektralen Merkmale

sind dabei von der Atommasse, der atomaren und molekularen Umgebung, der Koordinationszahl sowie von den atomaren Bindungskräften abhängig. Die drei wichtigsten Elektronenübergangsprozesse in Mineralen sind:

1 Zentralionenbanden (*crystal field transition* - CFT)

Die Zentralionenbanden lassen sich auf Übergangsprozesse aufgrund von nicht vollständig gefüllten Elektronenschalen der Übergangselemente (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} etc.) zurückführen. Dabei erfolgen Orbitalübergänge innerhalb der individuellen Kationen. Diese Änderungen des Energieniveaus der Elektronen durch Absorption von Photonen zeigen sich generell als breite spektrale Bandenformen im ultravioletten Licht (UV), im VIS bis ins Nahe Infrarot (NIR). Das VIS und das NIR wird in der Fernerkundung auch zusammenfassend als VNIR (0.3 - 1.1 μm) bezeichnet.

2 Elektronenübergangsbanden (*charge transfer transition* - CTT):

Die Elektronenübergangsbanden sind auf den Wechsel von Elektronen zwischen zwei benachbarten Kationen oder zwischen einem Kation und einem Molekül zurückzuführen. Es kann auch zwischen zwei gleichen Metallionen mit unterschiedlichen Wertigkeiten (Valenzen), wie z.B. Fe^{2+} und Fe^{3+} , auftreten. Diese Bande entsteht, wenn eine Energieerhöhung eines Elektrons (wie bei CFT) mit einer gleichzeitigen Bewegung des Elektrons von einem Atom zu einem benachbarten Atom erfolgt. Die Intensität dieser Bande ist stärker als die bei der Zentralionenbande, zeigt aber auch breite Formen in ihrer Charakteristik im UV - VNIR Bereich.

3 Leitungsbanden (*conduction bands*):

Die Energieabsorption erfolgt durch Elektronenübergänge zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband (conduction band) innerhalb eines Minerals. In der Leitungsbande, höheres Energieniveau, können sich die Elektronen frei durch das Kristallgitter bewegen. Beim Valenzband, geringeres Energieniveau, werden die Elektronen individuellen Atomen zugeordnet. Die Leitungsbanden werden von einer so genannten „Absorptionskante“ begleitet, die einen Wellenlängenbereich darstellt, in dem ein rascher Wechsel von fehlender Absorption in starke Absorption auftritt und sich als mineralabhängige Absorptionscharakteristik äußert.

Detaillierte Beschreibungen über Absorptionsmerkmale aufgrund von Ladungsübergängen werden in HUNT UND SALISBURY (1970A, 1970B, 1971), HUNT (1977), PIETERS UND ENGLERT (1993) gegeben. Generelle Beschreibungen über elektronische Prozesse sind BURNS (1970A) zu entnehmen.

Spektralmerkmale aufgrund von Vibrationsschwingungen kommen nur in Mineralen vor, die Moleküle mit einem Dipolmoment enthalten und werden hauptsächlich in einen internen und einen externen Modus unterschieden.

1. Der interne Modus tritt bei Mineralen auf, deren Anionen von einem Molekül gebildet werden (z.B. OH , CO_3 , SO_4 , SiO_4). Die Anzahl der möglichen Schwingungen ist von der Anzahl (N) der Atome im Molekül abhängig und ergibt $3N-6$ Vibrationsschwingungen, die so genannten Fundamentalschwingungen. Diese erscheinen als symmetrische oder asymmetrische Streckschwingungen oder als Deformations- oder Knickschwingungen innerhalb einer Ebene oder zwischen verschiedenen Ebenen und zeigen ihre spektralen Merkmale im Wellenlängenbereich des TIR.
2. Beim externen Modus (Gittermodus) verhält sich ein Molekül in Bezug auf ein Kation als starre Einheit. Dabei treten $3N-(3N-6) = 6$ (5 bei linearen Molekülen) Bewegungen des Moleküls auf, drei Translationen (Streckschwingungen) und drei Rotationen (Deformations- oder Knickschwingung). Die Positionen der spektralen Merkmale dieser Bewegungen sind von der Art des Anions und des Kations abhängig. Gegenüber dem

internen Modus sind bei der Mehrzahl der Minerale diese Merkmale in den längeren Wellenlängen ($>20 \mu\text{m}$) zu finden.

Zusätzlich zu den Fundamentalschwingungen können noch Kombinationsschwingungen und Obertöne (Übergänge von der Fundamentalschwingung zum zweiten oder höheren Schwingungszustand) auftreten. Diese Schwingungstypen lassen sich durch unharmonische Schwingungen der zuvor beschriebenen Schwingungsarten erklären und treten in höheren Frequenzbereichen als die Fundamentalschwingungen auf. Sie können sogar im NIR vorkommen (z.B. gilt dies für H_2O , OH oder CO_3 Ionen), sind jedoch in der Intensität gegenüber den Fundamentalschwingungen schwächer.

Weitere und detaillierte Beschreibungen über Fundamentalschwingungen und deren Kombinationen sowie der Obertöne werden in folgender Literatur aufgeführt (ADLER UND KERR, 1962; FARMER, 1974; VINCENT ET AL., 1975; AINES UND ROSSMAN, 1984; WALTER UND SALISBURY, 1988, 1989; EASTES, 1989; HARRIS UND BERTOLUCCI, 1989; CLARK UND SWAYZE., 1990; CROWLEY, 1991; SALISBURY ET AL., 1991, GAFFEY ET AL., 1993; SALISBURY, 1993; LANE UND CHRISTENSEN, 1997).

4.3 Spektralmerkmale von Mineralen und Gesteinen

Die wesentlichen diagnostischen Spektralmerkmale bei Mineralen ergeben sich aus den zuvor beschriebenen Vibrationsprozessen. Zunächst sind die Minerale zu erwähnen, die Hydroxidionen und Wassermoleküle enthalten und deren Spektralmerkmale als Absorptionsbanden auftreten. Diese befinden sich im Wellenlängenbereich von $1.1 - 2.5 \mu\text{m}$ (in der Fernerkundung als kurzwelliges Infrarot (SWIR) bezeichnet). Starke Wasserabsorptionsbanden sind bei $1.4 \mu\text{m}$ und $1.9 \mu\text{m}$ erkennbar und sind auf gebundenes und molekulares Wasser im Mineral zurückzuführen. Dieses Merkmal ist allerdings nur bei Labormessungen erkennbar, da atmosphärische Einflüsse in der Fernerkundung diesen Bereich vollständig oder teilweise überdecken.

Für geologische Anwendungen sind die charakteristischen Vibrationsbanden von Al-OH und Mg-OH zwischen 2 und $2.5 \mu\text{m}$ von großem Interesse (HUNT UND SALISBURY, 1970A; HUNT, 1979). Al-OH und Mg-OH sind typische Kombinationen in Glimmer- und Tonmineralen, die häufig in Verbindung mit hydrothermalen Alterationen auftreten und beispielsweise zur Exploration von Lagerstätten von Bedeutung sein können. Auch die Vibrationsbanden der C-O Bindung sind im SWIR-Bereich anhand von Absorptionsbanden zwischen $2.3 - 2.39 \mu\text{m}$ zu erkennen und ermöglichen somit die diagnostische Erfassung von Karbonaten (HUNT UND

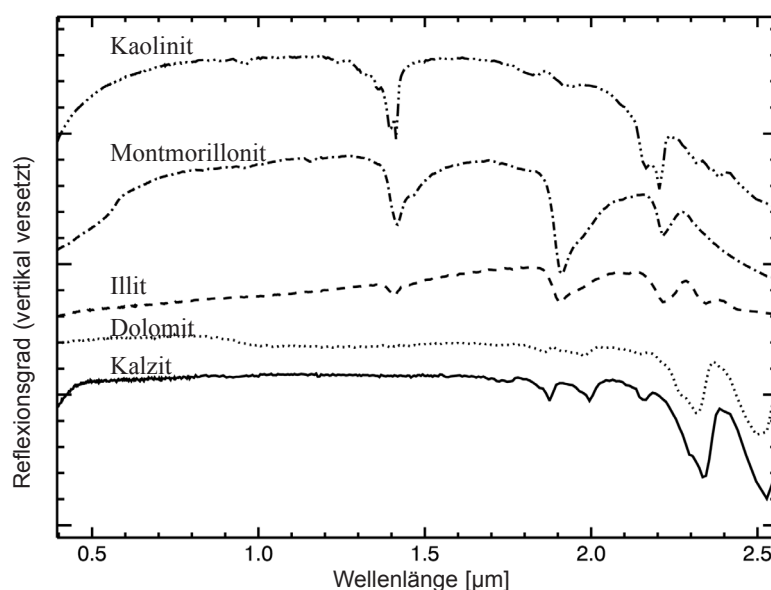


Abb. 4.1: Reflexionsspektren von Karbonaten und OH-haltigen Mineralen (USGS spectral library, RSI, 2002)

SALISBURY, 1971). Abbildung 4.1 demonstriert Spektren verschiedener Tonminerale und Karbonate im VNIR-SWIR Bereich und die Variationen ihrer Absorptionsbanden. Zur besseren Übersicht sind die Spektren mit einem vertikalen Versatz dargestellt.

Nicht alle Minerale zeigen ihre charakteristischen Spektralmerkmale im SWIR-Bereich. Silikatische Minerale, wie zum Beispiel Quarz oder Feldspäte, zeigen aufgrund fundamentaler molekularer Schwingungen der SiO_4 Tetraeder ihre charakteristischen Spektralmerkmale im Wellenlängenbereich des TIR (3 - 50 μm). Die intensivsten Spektralmerkmale (Reflexionsmaxima und -minima) bei Silikaten treten in dem Bereich von 8 - 12 μm auf und werden „Reststrahlenbanden“ genannt. Diese Spektralmerkmale sind auf asymmetrische Si-O-Si Streckschwingungen zurückzuführen, die je nach ihren Verbindungen im Kristall unterschiedliche Charakteristiken aufweisen. Des Weiteren haben, beim Ersatz von Si durch Al, auch Si-O-Al Streckschwingungen einen Einfluss auf die spektrale Charakteristik. In Tonmineralen (z.B. Kaolinit) sind Al-OH Knickschwingungen für ein Spektralmerkmal bei 11 μm verantwortlich. Weitere spektrale Merkmale sind im Wellenlängenbereich zwischen 16 - 25 μm aufgrund Si-O-Si, Si-O-Al oder (Si,Al)-O-(Si,Al) Deformationsschwingungen sowie im Wellenlängenbereich von 12 - 16 μm durch symmetrische Streckschwingungen zu finden. Sie sind jedoch von geringerer Intensität (WALTER UND SALISBURY, 1989). Eine schematische Übersicht über die Bereiche spektraler Merkmale gibt Abbildung 4.2.

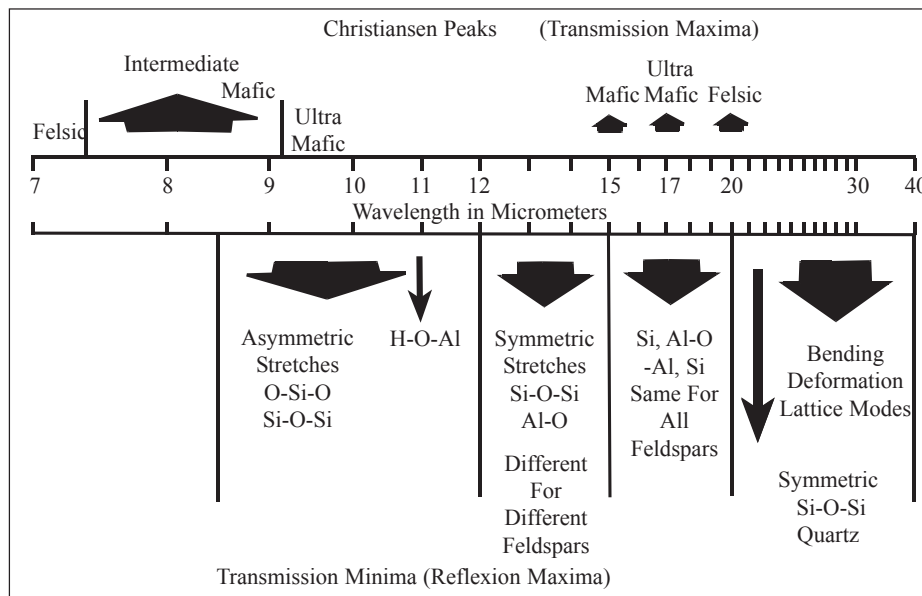


Abb. 4.2: Spektralmerkmale der Silikate im Wellenlängenbereich von 7-40 μm (nach HUNT (1980))

Wasser und OH-Gruppen haben ebenfalls eine große spektrale Bedeutung im TIR, weil schon sehr geringe Mengen zu charakteristischen Spektralmerkmalen führen können (AINES UND ROSSMANN, 1984). Streckschwingungen von Wasser im Kristallgitter zeigen ihr spektrales Merkmal bei 4.1 μm . Ungebundenes Wasser hat spektrale Merkmale bei 2.9 und 6.1 μm , die aus O-H bzw. H-O-H Streckschwingungen resultieren. Beispiele für ungebundenes Wasser sind Flüssigkeitseinschlüsse im Mineral oder die Einlagerung in Zwischenschichten bei Schichtsilikaten (z.B. Montmorillonit). Sind nur OH-Gruppen in einem Mineral eingebaut, zeigen diese ihr Merkmal bei 2.7 μm . Merkmale bei 2.9 μm oder in Richtung längerer Wellenlängen fehlen gänzlich (z.B. Kaolinit). Kombinationen der verschiedenen OH und Wasser Spektralmerkmale sind häufig vertreten.

Abbildung 4.3 zeigt Reflexionsspektren verschiedener Silikate im Spektralbereich von 8 - 14 μm . Zu erkennen ist eine systematische Wellenlängenverschiebung der Reststrahlenbanden in Richtung der längeren Wellenlängen im Bereich vom 8 - 12 μm von Quarz (Gerüstsilikat) bis Olivin (Inselsilikat). Der

Polymerisationsgrad der SiO_4 -Tetraeder steht in direktem Zusammenhang mit der Änderung der Bindungsstärken. Je stärker eine Bindung ist, desto höher ist im Allgemeinen auch die Vibrationsfrequenz (SALISBURY ET AL., 1991). Gerüstsilikate wie z.B. Quarz zeichnen sich durch eine hohe Polymerisation der SiO_4 -Tetraeder aus, so dass ihre fundamentalen Schwingungsmerkmale in den kürzeren Wellenlängen auftreten. Des Weiteren zeigen SALISBURY ET AL. (1991), dass leichte Atome bei höheren Frequenzen schwingen als schwerere Atome, wenn sie in dasselbe Kristallgitter eingebaut sind.

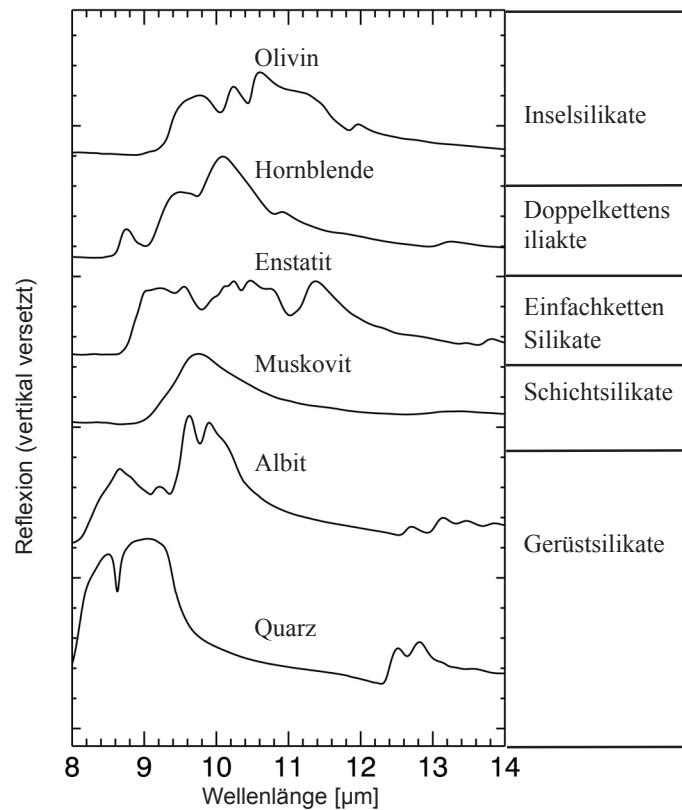


Abb. 4.3: Reflexionsspektren verschiedener silikatischer Minerale (GFZ Spektrallbibliothek)

Ein besonderes Spektralmerkmal bei Silikaten ist in dem Wellenlängenbereich vor den Fundamentalschwingungen zwischen 7.5 bis 9 μm zu finden und wird Christiansen-Merkmal genannt. Bei diesem Merkmal beträgt der Brechungsindex nahezu 1, so dass elektromagnetische Strahlung ein Mineral problemlos durchdringen kann und sich das Spektralmerkmal durch geringe Reflexions- oder hohe Emissionsgrade darstellt. Assoziiert wird dieser Wellenlängenbereich mit der Christiansen-Frequenz, bei der ein schneller Wechsel des Brechungsindex auftritt und auch anormale Dispersion genannt wird. CONEL (1969) zeigte als erster, dass dieser Bereich als guter Indikator zur Bestimmung mineralogischer Zusammensetzungen feinkörniger Materialien dient.

Mit dem Verständnis über Ausbildung und Positionen charakteristischer Spektralmerkmale gesteinsbildender, silikatischer Minerale kann zusätzlich auch die Identifizierung und Bestimmung von magmatischen Gesteinen durchgeführt werden (VINCENT ET AL., 1975; SABINE ET AL., 1994; RUFF, 1998, HAMILTON UND CHRISTENSEN, 2000). Saure Gesteine zeigen fundamentale Schwingungsmerkmale zwischen 8.5 - 10 μm , während die basischen bis ultrabasischen Gesteine Reststrahlenbanden zwischen 10 - 11.5 μm zeigen.

4.4 Einflussparameter auf das spektrale Verhalten

Das spektrale Verhalten von Mineralen und Gesteinen ist nicht nur von dem atomaren und molekularen Aufbau der Minerale bzw. für Gesteine von der mineralogischen Zusammensetzung abhängig, sondern auch von Einflussparametern wie Korngrößen, Porosität, Rauigkeit und Mischungsverhältnis der Minerale.

Korngrößen:

Reflexion und Emission eines Körpers sind sowohl vom Absorptionskoeffizienten als auch vom Brechungsindex abhängig. Zusätzlich beeinflussen komplizierte Streuprozesse innerhalb und außerhalb des Minerals die Gestalt der Reflexions- und Emissionsspektren. VINCENT UND HUNT (1968) unterscheiden zwei Arten von Streuung, die Oberflächenstreuung und die Volumenstreuung. Dabei spielt das Verhältnis der Korngröße eines Materials und der analysierenden Wellenlänge für die Art der Streuung eine entscheidende Rolle. Die Oberflächenstreuung ist hauptsächlich im Bereich der Reststrahlenbanden dominant. Die auftretende elektromagnetische Strahlung wird an der Materialoberfläche zurückgestreut und ist als Reflexionsmaximum zu erkennen. Von Volumenstreuung wird gesprochen, wenn die Strahlung in ein Mineral oder Kristall eindringt, dort mit der Materie interagiert und wieder zurückgestreut wird. Diese Art von Rückstreuung ist häufig als Absorption in Reflexionsspektren zu erkennen (SALISBURY UND WALD, 1992).

Nach LYON (1964) erfolgt bei der Abnahme der Korngröße silikatischer Minerale ebenso eine Verringerung des spektralen Kontrasts der Reststrahlenbanden. Die spektrale Veränderung bei der Abnahme der Korngröße wird von HUNT UND VINCENT (1968) in drei Typen unterteilt. Typ I führt hauptsächlich zur Kontrastverminderung, wobei die spektrale Form (Ausbildung der Spektralmerkmale) erhalten bleibt (Abb. 4.4a). Dies ist typisch für Reststrahlenbanden wie beim Quarz oder anderen silikatischen Mineralen und ist durch die Totalreflexion an der Materialoberfläche erklärbar. Die Oberflächenstreuung kann bei Korngrößen bis zu $< 5 \mu\text{m}$ dominieren. Bei Typ II wird ein Kristall oder ein Mineral mit abnehmender Größe optisch dünn (transparent). Dadurch nimmt der Anteil der Volumenstreuung zu, bis er die Oberflächenstreuung dominiert und Wellenlängenbereiche, die bei größeren Korngrößen noch Reflexionspeaks (Reststrahlenbanden) zeigten, weisen mit abnehmender Korngröße Reflexionsminima bzw. -tröge auf. Kalzit beispielsweise zeigt bei $11.2 \mu\text{m}$ ein Reflexionsmaximum. Nimmt die Korngröße ab ($< 74 \mu\text{m}$), kehrt sich das Spektralmerkmal zu einem Reflexionstrog um (Abb. 4.4b). Der Typ III wird nur noch von der Volumenstreuung dominiert und ist nicht mehr abhängig von der Korngröße. Generell sind bei diesem Typ die Spektralmerkmale als Reflexionsminima ausgeprägt.

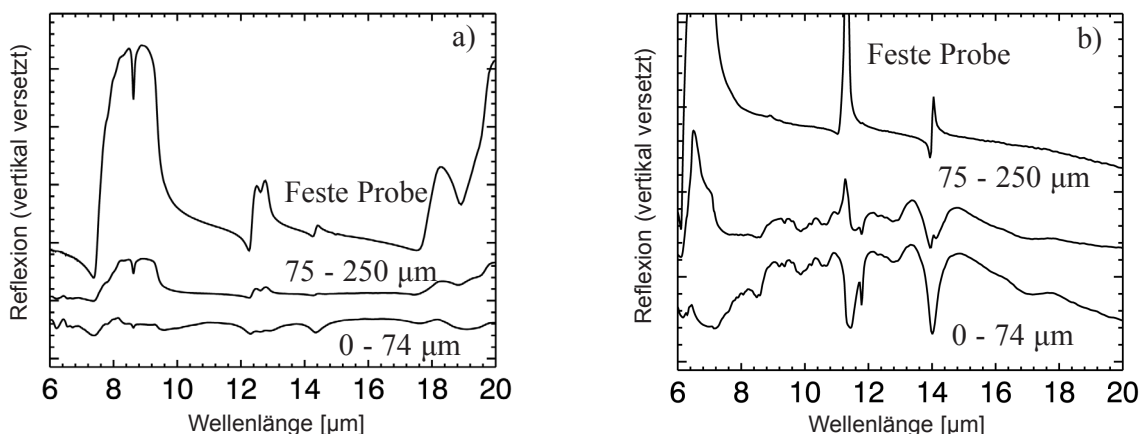


Abb. 4.4: Reflexionsspektren von a) Quarz und b) Kalzit - aufgezeichnet von Proben mit unterschiedlichen Korngrößen (SALISBURY ET AL., 1991)

Weitere Einflüsse auf das Spektralverhalten sind:

Mineralmischungen:

An dieser kurzen Einführung über die Einflüsse der Korngrößen und der Streuprozesse wird deutlich, dass dem spektralen Verhalten bei feinkörnigen Proben unterschiedliche Faktoren zugrunde liegen. Deswegen wird das spektrale Verhalten feinkörniger Minerale mittels so genannter Strahlungsübertragungsmodelle beschrieben. Bei Mineralmischungen sehr geringer Korngrößen tritt aufgrund der Streuprozesse ein nicht lineares Spektralverhalten auf. Im Gegensatz dazu können grobkörnige Mineralmischungen ($> 75 \mu\text{m}$) weitgehend als lineare Mischungen der Einzelspektren angesehen werden (THOMPSON UND SALISBURY 1993). Untersuchungen theoretischer Modelle zur Bestimmung einzelner Mischanteile unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Streuprozesse wurden von CONEL (1969), ARONSON UND EMSLIE (1973), CHRISTENSEN UND HARRISON (1993) und MOERSCH UND CHRISTENSEN (1995) durchgeführt.

Porosität durch Akkumulation von Partikeln:

Diese Porosität übt einen deutlichen Einfluss auf den spektralen Kontrast im thermalen Wellenlängenbereich aus und führt zu einer Zunahme des spektralen Kontrastes der Reststrahlenbanden (SALISBURY UND WALD, 1992). Es wird angenommen, dass kleine Partikel sich zu größeren akkumulieren und dadurch Streueigenschaften von größeren Partikeln aufweisen. Bei Oberflächen mit hoher Porosität können eingelagerte Feinstpartikel den spektralen Kontrast verändern, indem die Feinstpartikel an den groben Partikeln festhaften und sie somit ummanteln. So kann es zu einer Überprägung der optischen Eigenschaften der Hauptbestandteile durch die spektrale Charakteristik der Feinstpartikel kommen.

Oberflächenrauigkeit:

Die Oberflächenrauigkeit übt einen großen Einfluss auf das Auftreten der Vibrationsmerkmale im thermalen Wellenlängenbereich aus. Kleine Hohlräume, Klüfte oder vertikale Inhomogenitäten können sich wie kleine Schwarze Strahler verhalten, die so genannten Hohlraumstrahler (cavity radiation). Sie reduzieren den spektralen Kontrast der Merkmale (SALISBURY UND WALD, 1992; LANE UND CHRISTENSEN, 1997).

Oberflächenkrusten oder -beläge:

Krusten und Beläge können ebenfalls den Kontrast der Spektralmerkmale reduzieren und sogar ganz verdecken bzw. maskieren (GEERKEN, 1991; KAUFMANN, 1991; SALISBURY UND D'ARIA, 1992 und CHRISTENSEN UND HARRISON, 1993).

4.5 Beziehung zwischen Reflexion und Emission im thermalen Infrarot

In der Fernerkundung werden Daten im TIR als Emissionswerte aufgezeichnet. Im Unterschied dazu können im Labor Messungen im TIR sowohl mit Reflexions- als auch mit Emissionsmethoden durchgeführt werden. In der Literatur sind viele Laboruntersuchungen im TIR vorgestellt, in denen wesentlich häufiger mit Reflexions- als mit Emissionsmessungen gearbeitet wurde. Gründe für den Einsatz von Reflexionsmessungen sind die einfachere Durchführung der Messungen und die geringeren potentiellen Fehlerquellen. Denn bei Emissionsmessungen müssen die Proben erst erhitzt (Problem der inhomogenen Erwärmung) und anschließend die Temperatur konstant gehalten werden. Zusätzlich muss bei Emissionsmessungen die Oberflächenreflexion der Umgebung korrigiert werden (BARTHOLOMEW ET AL., 1889; CHRISTENSEN UND HARRISON, 1993; SALISBURY, 1993; SALISBURY ET AL., 1994). Weitere Beispiele für Untersuchungen zu Reflexions- und Emissionsmessungen bieten VINCENT ET AL. (1975), SALISBURY UND WALD (1992), THOMSON UND SALISBURY (1993) und CROWLEY UND HOOK (1996).

Da die Emissionsdaten der Fernerkundung jedoch nicht direkt mit Laborreflexionsmessungen vergleichbar sind, muss eine Beziehung zwischen Reflexions- und Emissionsspektren erstellt werden. Vom physikalischen Standpunkt aus beinhalten Reflexions- und Emissionsmessungen den gleichen Informationsgehalt. Deswegen können sie mit Hilfe des Kirchhoffschen-Gesetzes ineinander transformiert werden. HAPKE (1993) und SALISBURY ET AL., (1994) zeigen, dass direktional hemisphärische Reflexionsspektren (R) mittels des

Kirchhoffschen-Gesetzes in direktionale Emissionsspektren (E) umgerechnet werden können und quantitative Untersuchungen ermöglichen. Vereinfacht kann dieses Gesetz nach NICODEMUS, (1986) wie folgt beschrieben werden:

$$E = 1 - R \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Direktional hemisphärische Reflexionsmessungen werden mit Hilfe einer Ulbrichtkugel (Integrationskugel) durchgeführt. Ist die Kugel kalibriert, sind auch Messungen in absoluter Reflexion von einer Oberfläche möglich. Meist ist eine Integrationskugeln mit einer Probenöffnung ausgestattet, die einen Durchmesser von mehreren cm aufweist und somit einen entsprechend großen Messfleck erlaubt. SALISBURY ET AL. (1994) zeigten mit ihrer Arbeit, dass unter Verwendung des Kirchhoffschen Gesetzes eine gute Übereinstimmung zwischen direktional hemisphärischen Reflexions- und direktionalen Emissionsmessungen von Mineralen hinsichtlich ihrer quantitativen Zusammensetzung erzielt werden konnte. Die Gültigkeit dieses Gesetzes kann jedoch durch Parameter wie zum Beispiel Opazität und Korngröße einer Probe beeinflusst werden (BALTES, 1976). Dieses Gesetzes wurde oft diskutiert und die qualitative Gültigkeit mehrfach bewiesen (HUNT UND VINCENT, 1968; BARTHOLOMEW ET AL., 1989; CHRISTENSEN UND HARRISON, 1993).

5 Quantitative Referenzanalytik und thermale Infrarot Laborspektrometrie

Laborspektroskopische Untersuchungen werden oftmals in Verbindung mit quantitativer Referenzanalytik (wie zum Beispiel zur Bestimmung von Mineralszusammensetzungen) durchgeführt (WALTER UND SALISBURY, 1989; SALISBURY ET AL., 1991; KRÜGER, 1999; HAMILTON, 2000; HAMILTON UND CHRISTENSEN, 2000). Referenzanalytik dient bei spektroskopischen Untersuchungen zur Validierung von Ergebnissen und zur Beschreibung der stofflichen Zusammensetzung von spektral zu untersuchenden Materialien und unterstützt die Entwicklung von Quantifizierungstechniken auf der Grundlage materialspezifischer Spektralmerkmale sowie deren Interpretation.

In der thermalen Fernerkundung wird die TIR Laborspektroskopie zum Vergleich von Bildspektren und zur Entwicklung neuer quantitativer Analysemethoden eingesetzt. Da in der Fernerkundung bislang jedoch keine hyperspektralen Sensoren in Betrieb sind, werden spektrale Untersuchungen an magmatischen Gesteinen unter Verwendung des thermalen Wellenlängenbereichs vorläufig nur auf der Basis von Laboruntersuchungen durchgeführt. In diesem Zusammenhang wird in diesem Kapitel auf die angewendete Referenzanalytik kurz eingegangen und die thermale Laborspektrometrie ausführlich beschrieben.

5.1 Quantitative Referenzanalytik der Mineral- und Gesteinsproben

Für die quantitative Bestimmung von magmatischen Gesteinen mittels TIR-Spektren muss zur Validierung bzw. Referenzierung der IR-Analysen eine entsprechende chemisch-mineralogisch und petrologische Charakterisierung der Minerale und der Gesteinsproben erfolgen. Dazu wurden von den zur Verfügung stehenden Gesteinsproben Dünnschliffe erstellt, die als Ausgangspräparate für die quantitativen Mineralanalysen und zur Erfassung der qualitativen und quantitativen Gesteinszusammensetzungen genutzt wurden. Mit der Wahl der Dünnschliffe bestand die Möglichkeit, die einzelnen Kristalle zerstörungsfrei in ihrem Verbund zu untersuchen. Zusätzlich bietet eine Untersuchung an Dünnschliffen die Möglichkeit, punktgenaue spektroskopische und chemische Analysen an den Kristallen durchzuführen. Somit kann der direkte Vergleich zwischen spektraler Charakteristik eines Kristalls mit seiner chemischen Zusammensetzung erfolgen.

Zusätzlich zu den Dünnschliffen wurde ein Teil der Proben zu Pulvern aufbereitet. Dieses Pulvermaterial diente zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der

Gesteinsproben. Im Folgenden werden die angewendeten Analysemethoden aufgelistet und anschließend kurz beschrieben.

- * polarisationsmikroskopische Methoden zur Bestimmung der im Gestein enthaltenen Minerale und des Modalbestands der Gesteine (*point counting*)
- * Mikrosondenanalysen zur quantitativen Bestimmung der Minerale/Kristalle am Dünnschliff
- * RDA, qualitative Bestimmung der Mineralzusammensetzung der Gesteinsproben
- * RFA, um die chemische Zusammensetzung der Gesteinsproben zu bestimmen. Die RFA und RDA Untersuchungen wurden von israelischen Wissenschaftlern in früheren Arbeiten durchgeführt (BEYTH ET AL., 1994)

Zu Beginn der Mineralanalysen wurden die Gesteinsdünnschliffe unter polarisationsmikroskopischen Gesichtspunkten untersucht. Dies beinhaltete die Auswahl der sowohl spektral als auch chemisch zu bestimmenden und zu analysierenden Minerale bzw. Kristalle. Mittels einer Digitalkamera wurden dazu die entsprechenden Bereiche innerhalb der Schliffe fotografiert. Anhand dieser Abbildungen konnten die einzelnen Kristalle im Schliff markiert werden, so dass trotz der unterschiedlichen Ansteuerung der Dünnschliffe bei der spektralen und bei der chemischen Analyse jeweils eine genaue Zuordnung der Messbereiche gewährleistet wurde. Die quantitative Erfassung der Kristalle wurde mit einer Camica SX 100 Mikrosonde durchgeführt. Dabei wurden die Hauptelemente Na, Si, Al, K, Ca, Mg, Ti, Fe, Mn, Cr, Ba, Cl und F in Gew.% gemessen. Die Klassifizierung der Minerale und ihrer Mischkristallanteile erfolgte nach den Kriterien für silikatische Minerale der International Mineralogical Association (IMA) wie sie beispielsweise in MORIMOTO ET AL., (1988) und LEAKE ET. AL. (1997) beschrieben werden.

Die Bestimmung des Modalbestands der Gesteinsproben erfolgte mittels der *point counting* Methode (siehe Beschreibung Kapitel 2.2.2). Die Wahl entfiel auf diese Methode, weil sie eine direkte Bestimmung der Flächenverteilung der einzelnen Mineralanteile darstellt und somit einen guten Vergleich mit den Reflexionsspektren ermöglicht, die annähernd von der gleichen Fläche gemessen wurden. Dadurch ist eine direkte Verbindung zwischen Spektralmerkmal und mineralogischer Zusammensetzung der Gesteinsproben sichergestellt. Je nach Gesteinsprobe wurden unterschiedliche Rasterweiten verwendet. Die Rasterweiten und Rasterpunktanzahl richteten sich dabei nach dem mittleren Korndurchmesser (WIMMENAUER, 1985). Bei Proben, die ein porphyrisches Gefüge besitzen, mussten für die Matrix und die Porphyroblasten verschiedene Raster angewendet werden. Die Zählung erfolgte mit einer Anzahl zwischen 1000 und 1500 Punkten. Damit war es möglich, den statistischen Fehler dieser Methode bei $\pm 2\%$ zu halten. Die einzelnen Auszählergebnisse für die Proben sind in Tabelle B-1 im Anhang B aufgelistet.

5.2 Laborspektrometrie

Analysen mittels TIR-Spektroskopie sind eine weit verbreitete und anerkannte Untersuchungstechnik, die quantitative Bestimmungen verschiedenster Materialien ermöglicht. In der Geologie wird das TIR zur Identifizierung von Mineralen und Gesteinen sowie zur Quantifizierung ihrer chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen genutzt. Weitere Anwendungsbereiche dieser Analysetechnik sind aus der Pharmaindustrie und der organischen Chemie bekannt (KORTÜM ET AL., 1963 und FULLER UND GRIFFITHS, 1978, sowie die fortlaufenden Berichte der Firma PERKIN ELMER).

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Analysetechnik zur quantitativen Auswertung hyperspektraler thermaler Fernerkundungsdaten. Dazu sind Referenzmessungen an Mineralen und Gesteinen im Labor notwendig, die zur spektralen Charakterisierung der zu untersuchenden Minerale und Gesteine dienen. Untersuchungen diesbezüglich wurden unter Verwendung emissionspektroskopischer Methoden von CHRISTENSEN ET AL. (2000), CONEL (1969), HAMILTON (2000), LYON ET AL. (1965) und RUFF ET AL. (1997)

durchgeführt. Beispiele zur Analyse von Mineralen und Gesteinen mittels reflexionsspektroskopischer Methoden geben SALISBURY ET AL. (1991), HUNT UND SALISBURY (1970A), KRÜGER (1999), REINHÄCKEL (1999) und HOOK ET AL. (1994). Arbeiten auf Grundlage reflexionsspektroskopischer Methoden sind, aufgrund der problemloseren Durchführung von Reflexions- gegenüber Emissionsmessungen (Kapitel 4.5), deutlich häufiger.

Der Großteil der oben erwähnten Arbeiten basiert auf der Analyse zerkleinerter oder pulverisierter Proben. Sie dienen der Beschreibung des spektralen Verhaltens in Abhängigkeit von unterschiedlichen Korngrößen und Mischverhältnissen (SALISBURY ET AL. 1991). Untersuchungen zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung von magmatischen Gesteinen werden von RUFF (1998) und HAMILTON (1997), THOMPSON UND SALISBURY (1993) beschrieben. Auch diese Arbeiten basieren auf Spektren einzelner oder zerkleinerter Proben reiner Minerale. Bestimmungen von Gesteinszusammensetzungen auf der Grundlage von Mineralspektren, die im Kristallverband eines Gesteins gemessen wurden, sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Dieses Ziel wird in dieser Arbeit verfolgt und zeigt erstmals Reflexionsspektren silikatischer Minerale, die mit einem TIR Mikroskop gemessen wurden.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden neuen magmatische Gesteinsproben vom *Mt. Timna* reflexionsspektroskopisch analysiert. Dabei wurden von jedem Gesteinsdünnchliff bis zu 200 ausgewählte Einzelkristallspektren mit einem TIR-Mikroskop gemessen. Des Weiteren wurde von jeder Gesteinsprobe das Gesteinsspektrum mittels einer Integrationskugel aufgezeichnet, da diese Messungen mit Oberflächenmessungen durch Fernerkundungssensoren vergleichbar sind. Im Folgenden wird näher auf die Laborspektrometrie eingegangen.

5.2.1 Messapparatur für die Laborspektrometrie

Die Spektren dieser Untersuchung wurden mit einem Fourier Transformations Infrarot (FTIR) Spektrometer „Spectrum GX“ der Firma Perkin Elmer aufgezeichnet. Dieses Gerät besteht aus einem Einstrahl Michelson Interferometer mit einem stationären Strahlteiler und kann Spektren in einem Wellenlängenbereich von 1 - 25 μm (10000 - 400 Wellenzahlen [cm^{-1}]) in Reflexion oder Transmission messen. Als Energiequelle dient eine luftgekühlte Drahtspule. Als Standarddetektor wird ein Fast Recovery Deuterated TriGlycine Sulfat (FR-DTGS) Detektor eingesetzt. Die Wellenlängen bzw. Wellenzahlen des Spektrometers werden mit Hilfe eines HeNe Laser kalibriert. Die spektrale Auflösung ist abhängig von der Wellenlänge und variiert zwischen 2 - 640 nm (0,2 - 64 cm^{-1}). Die Messgeschwindigkeit beträgt 0,05 - 5,0 cm/s. Dem Spektrometer sind zwei Module zugeschaltet, ein TIR-Mikroskop und eine Integrationskugel, die sich gut zur Messung geologischer Proben eignen.

Die Aufzeichnung der Mineralspektren erfolgte mittels des TIR-Mikroskops. Dabei wird die Strahlung durch ein Schwarzschild Cassegrainobjektiv (Spiegelsystem) auf die Probe (Dünnschliff) gelenkt. Das IR-Strahlenbündel, das von der einen Hälfte des Cassegrainobjektivs (0 - 180° Azimut) auf die Probe gerichtet wird, überstreicht einen Winkelbereich von 17 - 37° bezogen auf das Lot. Über denselben Winkelbereich wird die von der Probe reflektierte Strahlung von der anderen Hälfte des gleichen Objektivs (180 - 360° Azimut) wieder erfasst und zum Detektor geführt. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} in einem Wellenlängenbereich von 2 - 25 μm in spiegelnder Reflexion gemessen. Aufgrund des Cassegrainobjektiv (Ähnlichkeit mit einer Halbkugel) kann auch von bikonischer Reflexionsmessung gesprochen werden, die nach SALISBURY ET AL. (1991) auch als bihemisphärische Messung bezeichnet wird. SALISBURY ET AL. (1987 und 1991), WALTER UND SALISBURY (1989) sowie BARTHOLOMEW ET AL. (1989) zeigen weitere Beispiele für bikonische Messungen.

Der Messbereich des Mikroskops kann mittels einer elektronischen Apertur variiert werden, so dass Bereiche zwischen 50 μm x 50 μm bis hin zu 1000 μm x 1000 μm möglich sind. Die Auswahl der zu messenden Kristalle wird über eine CCD Kamera durchgeführt. Der kleinste zu beobachtende Ausschnitt am Dünnschliff beträgt 500 x 400 μm (0,5mm x 0,4 mm). Dadurch ist eine genaue Auswahl des Messbereichs möglich. Die

Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit einem Mercury Cadmium Tellurid (MCT) Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Jede Messung wurde aus 200 Einzelmessungen zur Verbesserung des Signal Rauschverhältnis gemittelt.

Zur Erfassung der spektralen Charakteristik der Gesteinsproben wurden die verbleibenden Reste der Probenpräparation verwendet. Dieses Probenmaterial erlaubte die Messung von sowohl frischen, angesägten Flächen als auch von den natürlichen Oberflächen der Gesteine. Unter Verwendung der Integrationskugel wurden von diesem Material direktonal hemisphärische Reflexionsspektren mit einer Auflösung vom 4 cm^{-1} und einem Wellenlängenbereich von $5 - 17\ \mu\text{m}$ aufgezeichnet. Bei den Wellenlängen $> 17\ \mu\text{m}$ nimmt der Rauschanteil erheblich zu, so dass kein Signal mehr zu erkennen ist. Die Integrationskugel hat einen Durchmesser von 10.2 cm und ist innen mit einer diffus reflektierenden Goldoberfläche beschichtet. Über eine oben befindliche Öffnung (Durchmesser 2.5 cm) wird mit 10° von der Vertikalen die Energie in die Kugel geleitet und auf die Probe durch eine am Boden eingelassene Öffnung (Durchmesser 2.5 cm) eingestrahlt. Somit ist die Messung von Pulver- und Flüssigkeitsoberflächen und Gesteinsproben mit einem Messfleck von ca. 1.5 cm im Durchmesser möglich. Die Öffnung (Durchmesser 2.5 cm) für den Detektor ist 90° zur Hauptebene seitlich der Kugel angebracht. Der Detektor (MCT) ist durch ein Gitter geschützt, damit keine direkten Reflexionen von der Probe oder der gegenüberliegenden Seite der Kugel (Hot Spot) aufgezeichnet werden. Dadurch erfolgt ausschließlich die Aufzeichnung der diffusen Reflexion von der Kugelinnenoberfläche. Aufgrund der niedrigeren Energie durch die multiplen Reflexionen innerhalb der Integrationskugel wurden pro Messung 500 Scans durchgeführt. Diese hohe Zahl erlaubte ein Spektrum mit geringen Rauschanteilen bei einer akzeptablen Messzeit.

Alle Reflexionsspektren wurden aus der Division des Probensignals durch ein Referenzsignal berechnet. NASH (1986) beschreibt die spektralen Eigenschaften verschiedener Referenzmaterialien. Dabei wird Gold für den thermalen Wellenlängenbereich als Standardreferenzmaterial am geeignetsten beschrieben. Als Referenz für die Messungen an den Dünnschliffen wurde ein spiegelndes, goldbedampftes Plättchen gewählt. Somit liefert der Standard eine annähernd gleiche Oberfläche wie die Proben, so dass Differenzen bezüglich unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten zwischen Standard und Probe minimiert wurden. Für die Gesteinsspektren erfolgte der Einsatz eines Goldstandards mit einer diffus reflektierenden Oberfläche. Die absolute Reflexions- und Rückstreueigenschaften der verwendeten Standards sind nicht bekannt. Deswegen können die Reflexionsspektren nur relativ zum Standard betrachtet werden. Es wird deswegen vom relativen Reflexionsgrad und nicht vom absoluten Reflexionsgrad gesprochen (HAPKE 1993).

Um den Vergleich der Spektren mit Spektren aus bestehenden Datenbanken sowie aus Fernerkundungsdaten zu ermöglichen, wurden alle Spektren von der Einheit Wellenzahl in Wellenlänge umgerechnet. Die Einheit Wellenzahl wird verwendet, weil sie sich proportional zur Frequenz verhält, und die FTIR Spektrometrie die Spektren in Energie pro Zeit aufzeichnet. Mittels der Fourier Transformation und hinsichtlich der reziproken Beziehung zwischen Zeit und Frequenz, werden die Intensität gegen Zeit in Intensität gegen Frequenz transformiert. Mit einem Umrechnungsfaktor von 10000 wird die Einheit Wellenzahl (ν) vice versa in Wellenlänge in (μm) gerechnet.

$$\lambda (\mu\text{m}) = 10000/\nu (\text{cm}^{-1}) \quad \text{Gl.5.1}$$

Ausführliche Beschreibungen zur Infrarot-Spektrometrie sind in GÜNZLER UND HEISE (1996) aufgeführt.

Da in dieser Arbeit eine Analysetechnik entwickelt wird, die auch auf thermale Fernerkundungsdaten angewendet werden soll, wurden die gemessenen Spektren, in Anlehnung an das Transmissionsfenster der Atmosphäre im TIR, auf die Wellenlängen $8 - 14\ \mu\text{m}$ begrenzt. Dadurch werden die Spektren von 536 Stützstellen aufgebaut, die im Weiteren auch als Kanäle bezeichnet werden. Jeder dieser Kanäle beschreibt einen Reflexionswert für eine bestimmte Wellenlänge und ergibt gegen die Wellenlänge aufgetragen das kontinuierliche Spektrum. Des Weiteren wurden alle Spektren in Anlehnung an die Fernerkundung mittels des Kirchhoffschen Gesetzes (Kapitel 4.5) in Emissivitätsspektren transformiert.

5.2.2 Stabilität des Messinstruments

Für die quantitative Auswertung der Mineral- und Gesteinsspektren ist die Stabilität des Messinstruments von Bedeutung. Da die gemessenen Spektren als Grundlage für vergleichende Analysen wie zum Beispiel mit hyperspektralen Fernerkundungsdaten oder anderen Labormessungen dienen, ist es notwendig, Fehlerquellen zu minimieren bzw. zu eliminieren.

Dazu wurde eine Messreihe am Goldstandard zur Bestimmung der Gerätestabilität in Abhängigkeit von der Zeit (Messdauer) durchgeführt. Diese Messreihe erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei den Messreihen der Mineralmessungen auftreten. In einem Zeitraum von 1.5 Stunden, der ungefähre Zeitraum einer Messreihe bei den Mineralmessungen, wurden 15 Reflexionsspektren des Goldstandards gemessen. Durch die Annahme, dass der verwendete Goldstandard über die Messzeit spektral konstant bleibt, können Variationen der spektralen Charakteristik des Standards auf Stabilitätsveränderungen des Gerätes zurückgeführt werden. Solche Instabilitäten können beispielsweise durch unzureichende Kühlung der Detektoren und/oder durch eine ungleichmäßige Abstrahlung der Energiequelle auftreten. Zur Beurteilung der Messstabilität wurden die Quotienten (Bildung des Reflexionsgrades) aus den Reflexionsspektren mit dem ersten Reflexionsspektrum des Goldstandards gebildet.

In Abbildung 5.1 wird der Mittelwert und die Standardabweichung der berechneten Verhältnisse gezeigt. Bei geringen Abweichungen bzw. Veränderungen des Standards hat der Mittelwert im Idealfall einen Reflexionsgrad von nahezu 1. Bei dem in dieser Untersuchung verwendeten Goldstandard weicht der Mittelwert von den kürzeren zu den längeren Wellenlängen um 0.02 - 0.03 von dem Idealfall ab. Die Standardabweichung vom Mittelwert beträgt ± 0.03 . Somit treten Veränderungen des Standards auf, die näher untersucht werden müssen. Dazu wurde das Reflexionsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit untersucht.

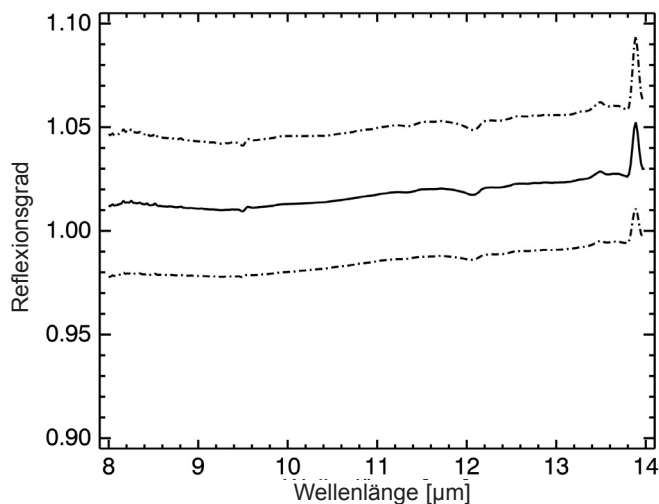


Abb. 5.1: Reflexionsverhalten des Goldstandards mit Mittelwert (durchgezogen) und einer Standardabweichung (strichpunktiert)

Um die Variationen im Reflexionsverhalten des Goldstandards in der Zeit darzustellen, sind von den 15 Goldstandardspektren die Reflexionswerte der Wellenlänge 9.615 μm (durchgezogen) und 11.507 μm (strichpunktiert) gegenüber der Messzeit aufgetragen (Abb. 5.2). Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass der Reflexionsverlauf über der Zeit nicht stabil ist. Die Abbildung zeigt auch, dass diese Reflexionsunterschiede innerhalb der einzelnen Spektren, und damit auch die spektralen Charakteristiken, nahezu unverändert bleiben. Für eine quantitative Analyse der Mineralspektren muss untersucht werden, inwieweit die nicht linearen spektralen Variationen des Goldstandards mineralspezifische Spektralmerkmale beeinflussen. Dazu wurden

18 Feldspatspektren ausgewählt und jedes dieser Spektren in 15 unterschiedliche Reflexionsspektren relativ zu den variierenden Goldstandardspektren umgerechnet. Somit standen 270 Feldspatspektren mit entsprechenden Variationen in ihren spektralen Verläufen zur Verfügung. Die Quantifizierung der Einflüsse des variierenden Goldstandards auf die spektralen Merkmale erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurden Spektralmerkmale definiert, die in sinnvoller Korrelation mit dem Anorthitgehalt in Mol% der Feldspäte stehen. Dazu wurde ein neues Verfahren angewendet (Kapitel 5.3.2), das diese Definition und deren Extraktion automatisiert. Trotz der hohen Variationen der Spektralmerkmale konnte der Anorthitgehalt der Minerale mit Koeffizienten zwischen 0.8 - 0.9 korreliert werden. Dieses Ergebnis beweist, dass die Instabilität des Goldstandards durch das Messinstrument einen geringen Einfluss auf Veränderungen der Spektralmerkmale ausübt.

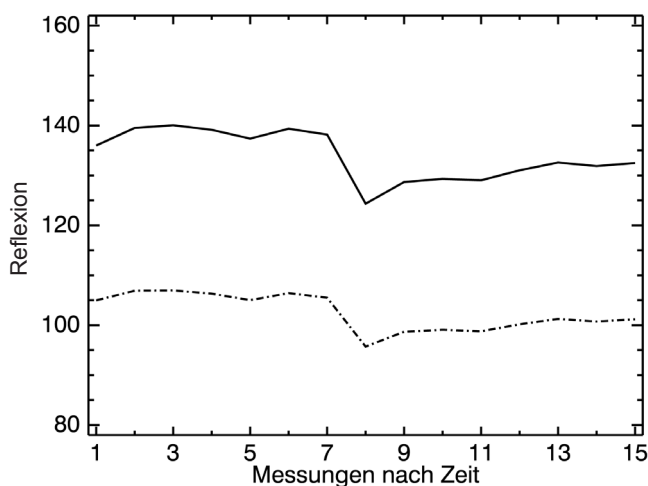


Abb. 5.2: Reflexionsverhalten der Wellenlängen 9.615 μm (durchgezogen) und 11.507 μm (strichpunktiert) für die 15 Goldspektren gegen die Messzeit

Im zweiten Schritt dieser Untersuchung erfolgte die Quantifizierung des Einflusses der Goldstandardvariationen auf die Spektralmerkmale. Um den größtmöglichen Einfluss quantitativ zu erfassen, mussten für jedes Merkmal der Feldspatspektren die Extremwerte bestimmt werden. Dazu wurden jeweils für die 18 Feldspatspektren, aus ihren entsprechenden 15 Variationen, die Minimal-, Maximal- und Mittelwerte bestimmt. Diese Extremwerte wurden erneut mit dem Anorthitgehalt in Beziehung gesetzt. Abbildung 5.3 zeigt die Regressionsgeraden mit den Korrelationskoeffizienten für die drei Spektralmerkmale (a. Verhältnis, b. Polynom 2. Grades und c. Fläche). Auch bei dieser Analyse wurden Korrelationskoeffizienten von um die 0.9 bestimmt. Tabelle 5.1 führt die Werte für die Regressionsgeraden und den maximalen Fehler für die Ableitung des Anorthitgehalts in Mol% der drei Merkmale auf. Dabei liegt der höchste Fehler bei $\pm 3\%$. Mit diesem Ergebnis wird gezeigt, dass trotz der spektralen Variationen die Auswertung der Spektren durch

Tabelle 5.1: Werte der Regressionsgeraden und der Fehler für die Einflüsse der Messinstrumenteninstabilität auf spektrale Merkmale

	Offset		Gain		Max Fehler
	min	max	min	max	
Fläche (10,270-10,750 μm)	34,735	32,985	28,414	29,331	2,8504
Ratio (9,192/11,248 μm)	129,8	129,8	170,75	168,99	1,936
Polynom 2. Grades (9,671-11,990 μm)	31,269	29,782	2,00E+06	2,00E+06	1,487

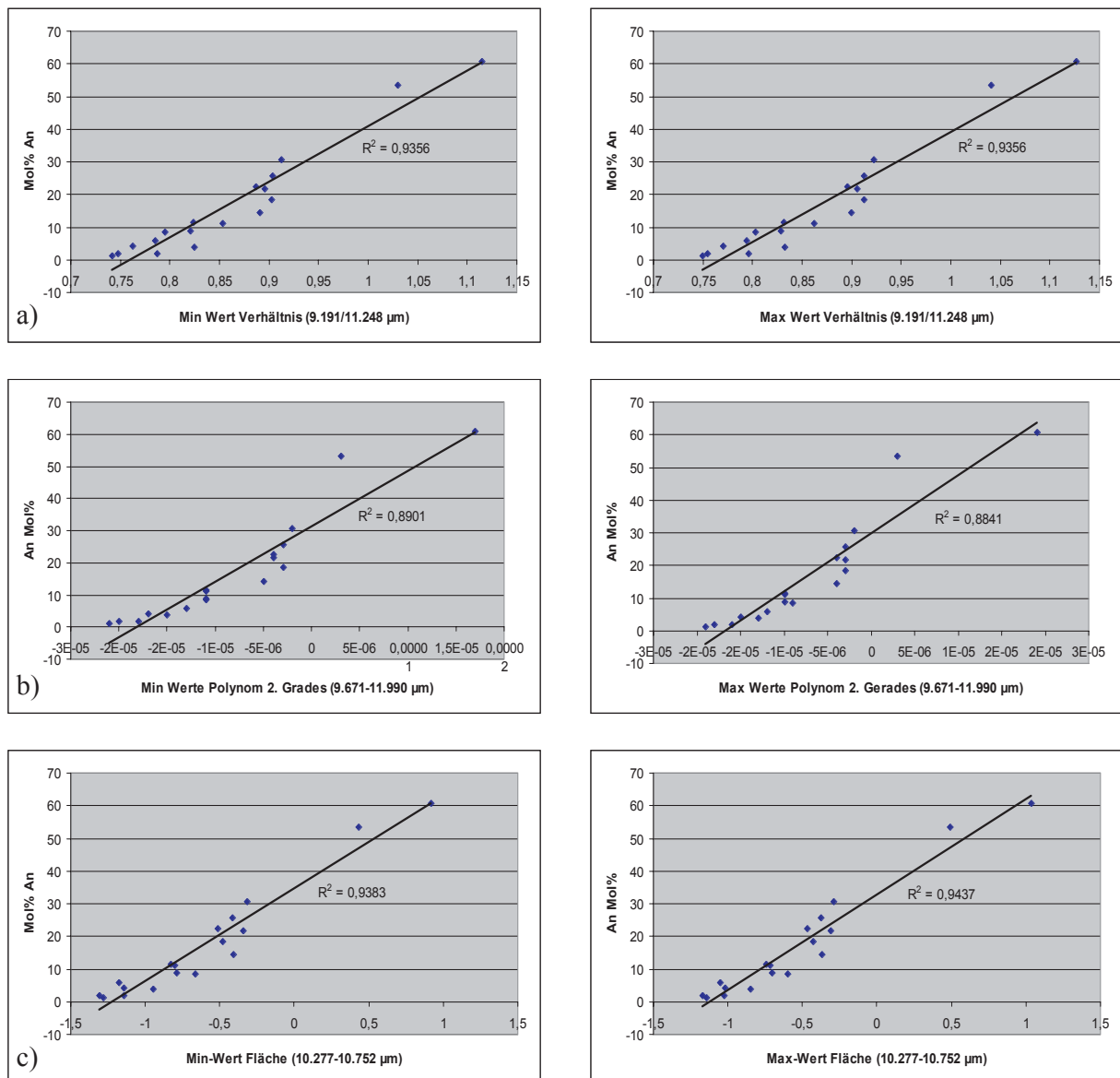


Abb. 5.3: Regressionsgeraden der Min- und Max.-Werte von den Feldspatspektren bezüglich der Veränderung aufgrund der Instabilitäten des Goldstandards - a) Verhältnis der Wellenlängen 9.191/11.248, b) Polynom 2. Grades der Wellenlängen 9.671-11.990 μm und c) Flächenanteil der Wellenlängen 10.277-10.752 μm)

bestimmte Merkmale gering beeinflusst wird. Dieser geringe Einfluss ist möglicherweise auf die hohe Anzahl von Spektren zurückzuführen. Dadurch, dass die Variationen des Goldstandards unsystematisch sind, werden die entstehenden Ungenauigkeiten durch die hohe Anzahl an Einzelspektren gemittelt und dementsprechend minimiert. Somit liegen die Ungenauigkeiten, die durch die spektrale Instabilität des Geräts entstehen, in einem akzeptablen Bereich. Eine quantitative Analyse von Kristallen mittels ihrer spektralen Charakteristiken bzw. ihrer spektralen Merkmale ist damit durchführbar. Die Genauigkeit ist vergleichbar zu der der Mikrosondenanalysen.

5.2.3 Spektrale Homogenität innerhalb einzelner Kristalle

Die in dem folgenden Kapitel der spektralen Mineralanalyse verwendeten Spektren basieren auf einer Vielzahl von einzelnen Kristallspektren. Bedingt durch den limitierten Messbereich der Mikrosonden wurde jeweils ein begrenzter Bereich innerhalb eines Kristalls spektral gemessen. Die gesamte Spektralerfassung einzelner

Kristallkörner im Gesteinsdünnchliff erfolgte nicht, da sonst die direkte Verbindung zu den chemisch-mineralogischen Validationsdaten nicht mehr gewährleistet werden konnte. Deswegen ist das Ziel dieser Untersuchung zu analysieren, inwieweit ein definierter Bereich und das entsprechende Spektrum eines Kristalls repräsentativ für den gesamten Kristall ist. Dazu wurden mehrere Feldspatkristalle ausgewählt und für jedes Kristall ein so genannter „Line Scan“ durchgeführt. Bei diesem *Line Scan* wird eine Linie innerhalb eines Kristalls definiert. Entlang dieser Linie werden in bestimmten Abständen Spektren gemessen, ohne die Bereiche der Einzelmessungen zu überlappen.

Abbildung 5.4a zeigt ein Mittelwertspektrum eines Alkalifeldspats einer oben beschriebenen Messreihe mit einer maximalen Standardabweichung bei der Wellenlänge 8.44 μm von ± 0.03 . Es ist deutlich zu erkennen, dass die Positionen der Emissionsminima bei 8.69 μm , 9 μm und 9.55 μm stabil bleiben und sich die Intensitäten der Emissivitätswerte geringfügig ändern. Diese Variationen lassen sich durch geringe Änderungen der chemischen Zusammensetzung oder durch geringfügige Inhomogenitäten des Kristalls erklären und spiegeln die natürlichen Variationen von Mineralen wider. Gleiche Ergebnisse wurden auch für ein Oligoklaskristall erzielt (Abb. 5.4b). In diesem Fall beträgt die maximale Standardabweichung vom Mittelwertspektrum bei der Wellenlänge 9.45 μm ± 0.04 . Dieser Wert ist ausreichend niedrig, da die wesentliche Charakteristik des Spektrums nicht deutlich variiert und die Standardabweichungen an dem entscheidenden Emissionsminimum (bei 9.87 μm) nicht größer als ± 0.01 ist.

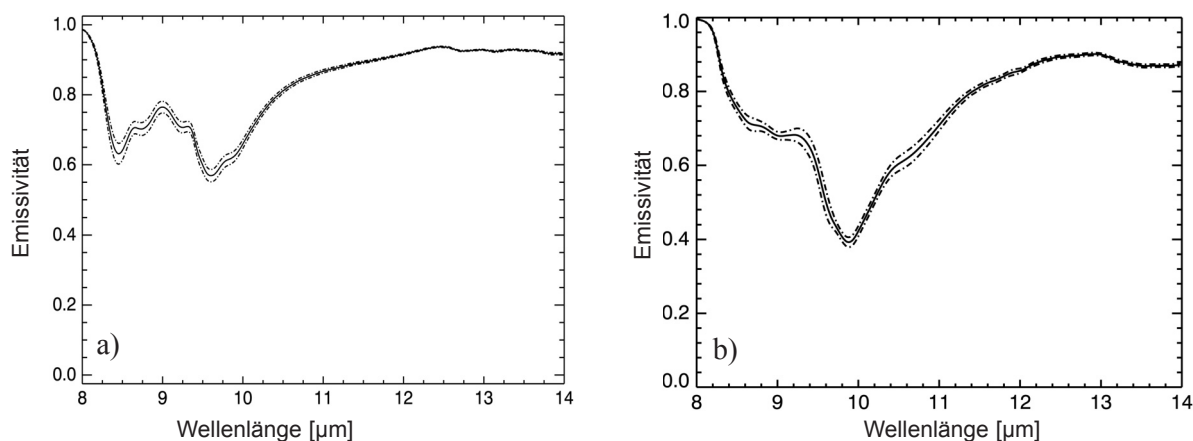


Abb. 5.4: Spektrale Stabilität innerhalb eines a) Alkalifeldspats und b) Oligoklaskristalls. Mittelwertspektrum aus acht Einzelmessungen (durchgezogen) mit einer Standardabweichung (strichpunktiert)

Diese Untersuchung zeigt, dass trotz natürlicher Variationen, die innerhalb eines Kristalls auftreten können, die spektrale Charakteristik konstant bleibt. Die geringen Unterschiede in den Intensitäten charakteristischer Spektralmerkmale können vernachlässigt werden. Sie beeinflussen weder die Positionen noch die Ausprägungen der betrachteten Merkmale. Damit wird angenommen, dass ein bestimmter gemessener Bereich innerhalb eines Kristalls repräsentativ für den gesamten Kristall ist.

5.2.4 Einfluss der Kristallorientierung im Dünnchliff auf die spektrale Charakteristik

Nachdem die spektrale Homogenität innerhalb eines Kristalls untersucht wurde, wird in einer weiteren Analyse der Einfluss des Kristallgitters und damit die Orientierung der Kristalle auf das spektrale Verhalten untersucht. Diese Analyse wird als notwendig erachtet, da den Mineralmessungen eine bidirektionale Messgeometrie zu Grunde liegt und somit eine richtungsabhängige Anregung von Schwingungen der Si,Al-Tetraeder in Bezug auf die Orientierung des Kristallgitters zu erwarten ist. Um dies zu analysieren und zu quantifizieren, wurden fünf verschiedene homogen erscheinende Kristalle ausgewählt und jeweils ein bestimmter Bereich innerhalb dieser Kristalle markiert. Für jedes dieser Kristalle wurde eine Messreihe durch-

geführt, bei der acht Messungen mit verschiedenen Orientierungen des Kristalls (Rotation des Kristalls um jeweils 45°) in Bezug zur ersten Messung erfolgte. Abbildung 5.5a zeigt am Beispiel eines Albitkristalls acht Spektren mit den Orientierungen von $0 - 360^\circ$, wobei das untere Spektrum den Beginn der Messungen bei 45° zeigt und das obere Spektrum das Ende der Messreihe bei 360 bzw. 0° markiert. Zur besseren Übersicht sind die Spektren mit einem vertikalen Versatz präsentiert. Bei der Betrachtung der einzelnen Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die spektralen Hauptmerkmale ($> 9.0 \mu\text{m}$) sich konstant verhalten und keine Variationen in ihrer Charakteristik aufweisen (Abb. 5.5b). Nur der Bereich zwischen 8.2 bis $8.8 \mu\text{m}$ zeigt deutliche spektrale Variationen. Mit einer Standardabweichung von 0.5 vom Mittelwert ist dieser Bereich hinsichtlich der Orientierung des Kristalls spektral als nicht stabil zu betrachten.

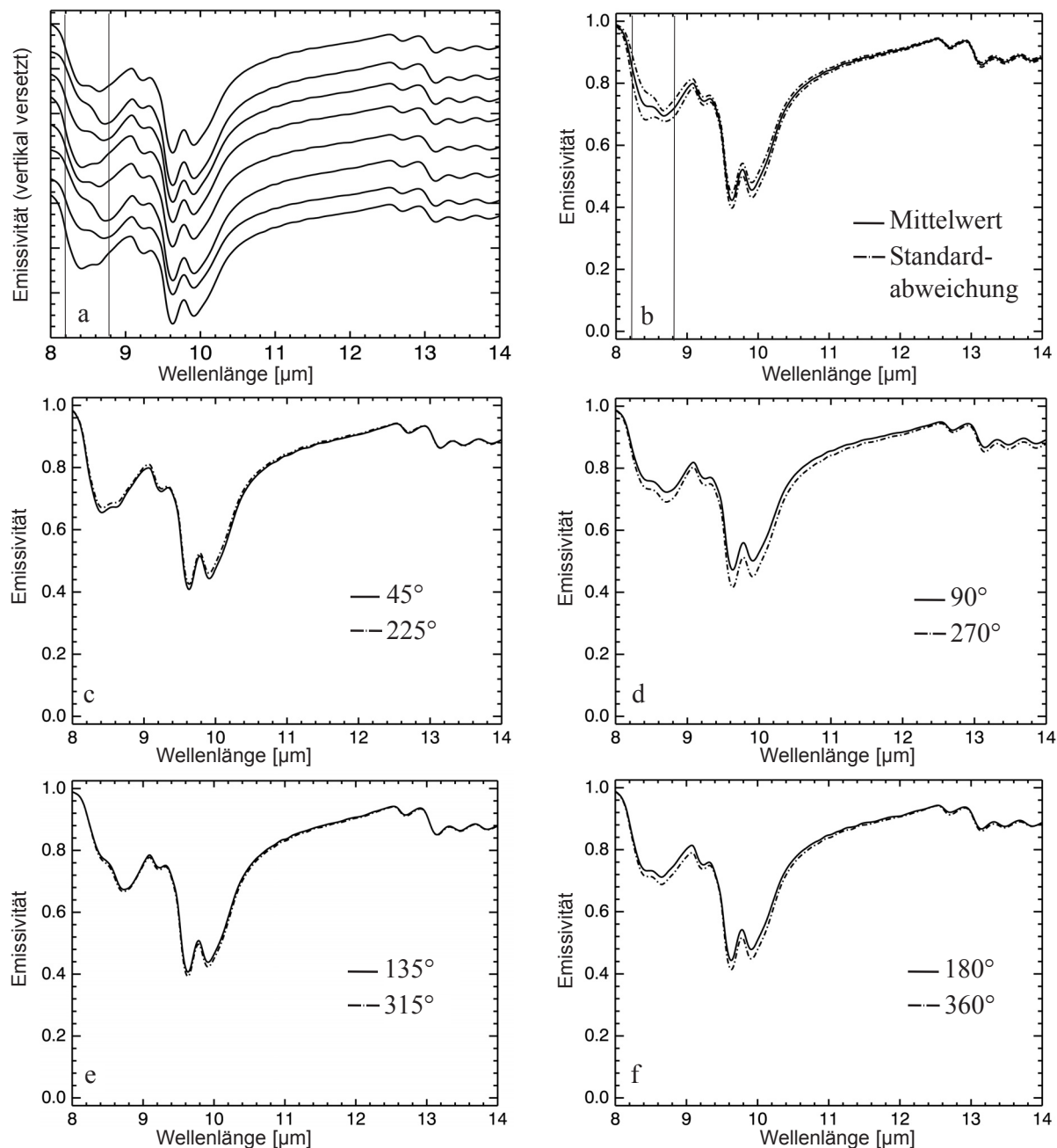


Abb. 5.5: Spektrale Variationen eines Albitkristalls in Abhängigkeit von der Orientierung im Dünnschliff gegenüber der Messgeometrie. a) Acht Albitspektren in 45° Schritten gemessen. Zur Verdeutlichung mit einem vertikalen Versatz dargestellt. b) Das Mittelwertspektrum aus (a) mit einer Standardabweichung zur Darstellung der spektralen Variationen. c) bis f) Darstellung gleicher Spektren mit ihrer Messorientierung.

Bei genauerer Betrachtung dieser Inkonsistenz innerhalb der Messreihe können einzelne Paare gebildet werden, die im instabilen Wellenlängenbereich gleiche spektrale Charakteristiken aufweisen (Abb. 5.5c - 5.5f). Werden dazu die Winkel der Dünnschlifforientierungen betrachtet, wird eine Systematik in der spektralen Variation zwischen 8.2 - 8.8 μm deutlich. Die Messung mit 45° zeigt die gleiche Charakteristik wie die bei 225° . Dies gilt beispielsweise auch für die Spektren gemessen bei 180° und 360° . Dieses Verhalten ist bedingt durch die Symmetrieverhältnisse des Kristallgitters, da eine Rotation um 180° das gleiche Signal zur Folge hat. Somit können diese Variationen zwischen 8.2 - 8.8 μm auf das Kristallgitter zurückgeführt werden. Die geringen Unterschiede in den Emissivitätswerten (wie z.B. bei Abb. 5.5d) sind auf die nicht ganz exakte Rotation zurückzuführen, da der Objektstisch des Mikroskops keine Möglichkeit einer rastergesteuerten Drehung bietet und sie deswegen manuell durchgeführt wurde. Die Analyse der weiteren vier Kristalle (Orthoklas und weitere Plagioklase) zeigte dasselbe spektrale Verhalten, wie bei den hier vorgestellten Spektren.

Diese Analyse zeigt, dass die Orientierung des Kristalls im Dünnschliff einen Einfluss auf die spektrale Charakteristik des Kristalls ausübt. Dieser Einfluss ist auf den kurzen Wellenlängenbereich von 8.2 - 8.8 μm begrenzt. Für die folgenden Analysen ist deswegen dieser Wellenlängenbereich ungeeignet, da dessen Einbeziehung für quantitative Aussagen zu erheblichen Ungenauigkeiten führt. Die spektralen Hauptmerkmale ab 8.9 μm bis 14 μm (wie z.B. Albit) bleiben jedoch konstant, so dass in den weiteren Untersuchungen dieser Bereich verwendet wird.

5.2.5 Akquisition der Mineralspektren für die quantitative Mineralanalyse

Um eine Technik zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung bzw. der Mischkristallzusammensetzung von Mineralen mittels ihrer spektralen Signatur zu entwickeln, muss für die Untersuchungen eine ausreichende Anzahl an Kristallen ausgewählt werden. Die Vorgehensweise dazu ist für alle Minerale gleich und wird im Folgenden in den einzelnen Schritten kurz beschrieben.

Mit Hilfe von polarisationsmikroskopischen Methoden erfolgt zu Beginn die Auswahl der verschiedenen Kristalle und deren Identifizierung. Diese werden anschließend zur Markierung der genauen Messbereiche fotografiert (Abb. 5.6). Anhand dieser Fotos wird gewährleistet, dass die Messbereiche für die weiteren Untersuchungen wie zum Beispiel die Mikrosondenanalysen und Spektralmessungen, reproduziert werden können und somit eine direkte Verbindung zwischen chemischer Zusammensetzung und Spektrum ermöglicht wird. Die Auswahl der Kristalle erfolgt nach folgenden Kriterien.

- * Ein Kristall muss repräsentativ für ein Mineral sein.
- * Ein Kristall muss eine ausreichende Größe aufweisen, damit keine Beeinflussung der Messung durch benachbarte Kristalle erfolgt.
- * Ein Kristall muss homogene Bereiche ohne Störungen durch Risse oder Alterationen zeigen.
- * Messungen entmischter Kristalle (Perthit) mit möglichst großer Apertur um das gesamte Kristall zu erfassen

Um einen Überblick über die spektralen Charakteristiken der einzelnen Kristalle zu erreichen, wurden zunächst Reinkristalle bzw. Bereiche ohne Inhomogenitäten ausgewählt. Dies bedeutet, es wurden nur Bereiche markiert und untersucht, die repräsentativ für den Kristall erschienen und nicht durch Einschlüsse, Alterationen oder Brüche beeinflusst waren. Ein weiteres Kriterium war ein ausreichender Abstand zu benachbarten Kristallen. Damit wurde der spektrale Einfluss der Nachbarkristalle auf das zu untersuchende Kristall vermieden. Dieser Ansatz ermöglichte die Beurteilung, inwieweit die Spektralmerkmale direkt auf das Kristall zurückzuführen sind und nicht aufgrund von Mineralinhomogenitäten auftraten. Die Untersuchung der Reinkristalle diente der Entwicklung einer Quantifizierungsmethode unter Idealbedingungen. Sie bildet auch

die Grundlage zu weiterführenden Analysen bezüglich des Spektralverhaltens alterierter bzw. inhomogener Kristalle bzw. Minerale.

In einem weiteren Ansatz wurden die alterierten bzw. inhomogenen Kristalle untersucht. Dies wurde als notwendig erachtet, da das Gestein des *Mt. Timna* stark verwittert und die Minerale teils stark alteriert sind. Um den Einfluss dieser Alterationen auf den spektralen Verlauf der Kristalle zu ermitteln, wurden verschiedene Kristalle ausgewählt und diesbezüglich analysiert. Die am häufigsten auftretende Alteration ist die Serizitisierung. Sie ist beim Großteil der untersuchten Feldspäte auf den Kernbereich beschränkt.

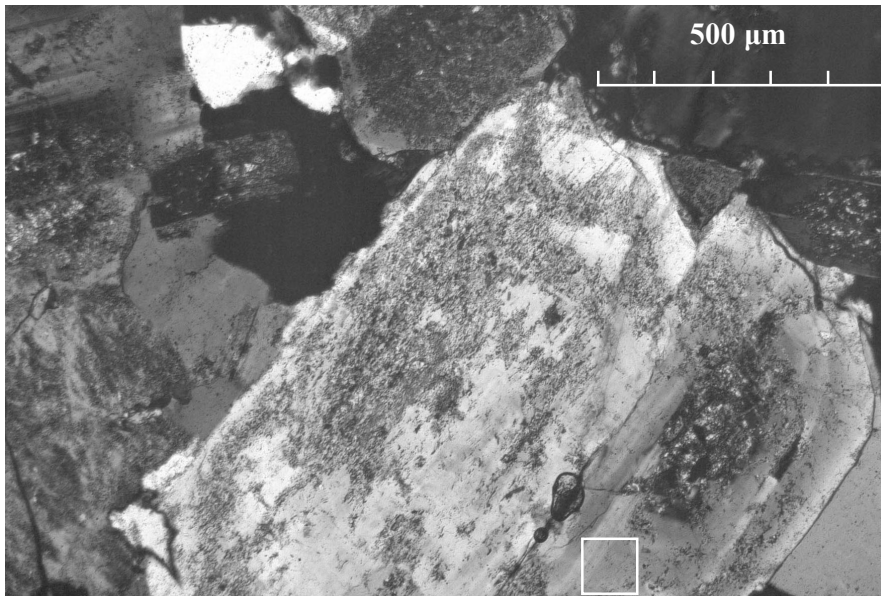


Abb. 5.6: Dünnschliffphoto eines Monzodiorites. Das dominierende Mineral ist ein Oligoklas mit Alterationserscheinungen. Anhand dieser Art von Photos wurden die einzelnen Messbereiche markiert.

5.3 Quantitative Spektralanalysen silikatischer Minerale

Die Analyse von Spektraldaten hat in der Fernerkundung hinsichtlich geologischer Untersuchungen eine große Bedeutung. Sie erlaubt Aussagen über die Zusammensetzung verschiedenster Gesteinskörper aufgrund ihrer spektralen Informationen. In diesem Teil der Arbeit wird die Quantifizierung der stofflichen Zusammensetzung silikatischer Minerale anhand ihrer spezifischen Spektralmerkmale in Korrelation mit ihren chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen durchgeführt und vorgestellt.

Silikatische Minerale zeigen eine hohe natürliche Variation in ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. in der Zusammensetzung ihrer Mischkristalle (Kapitel 2), die nicht nur in den unterschiedlichen Mineralgruppen zu beobachten ist, sondern auch innerhalb einzelner Minerale auftritt wie zum Beispiel bei den Feldspäten und den Pyroxenen. In Kapitel 4.2 wurde bereits auf die Ursachen der Spektralmerkmale eingegangen. Dementsprechend können für die einzelnen Minerale hohe spektrale Variationen erwartet werden. Im folgenden Kapitel soll auf der Basis von ca. 1800 Kristallspektren der Gesteinsproben des *Mt. Timna* die spektrale Identifizierung und Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung bzw. Mischkristallzusammensetzung der hauptgesteinsbildenden Minerale durchgeführt werden. Dies umfasst im Wesentlichen die beiden Feldspatgruppen (Alkali- und Plagioklasfeldspäte), die Pyroxene, die Amphibole und die Olivine. Quarz, Glimmer, Chlorit, Serpentinminerale und akzessorische Bestandteile (Apatit, Titanit etc.) wurden ebenfalls spektral erfasst. Eine quantitative Spektralanalyse ihrer chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen ist jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchung.

Für eine quantitative Untersuchung der Minerale muss in einem ersten Schritt deren spektrale Variationsbreite untersucht werden. In einem zweiten Schritt erfolgt die Extraktion mineralspezifischer Spektralmerkmale. Diese Merkmale müssen eine Aussage über die chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen des betrachteten Minerals erlauben. Sind entsprechende Merkmale extrahiert, werden diese anschließend mit den chemisch-mineralogischen Parametern, aus der quantitativen Referenzanalytik (Kapitel 5.2), in Korrelation gesetzt. Die letzten beiden Schritte werden durch eine neu entwickelte Technik automatisiert, die sowohl für Labor- als auch für Fernerkundungsdaten geeignet ist. Im Folgenden wird zunächst auf die spektralen Variationen der Minerale des *Mt. Timna* eingegangen, anschließend die Technik zur Korrelationsanalyse erläutert und die Ergebnisse der Korrelationsanalysen präsentiert. Zuerst wird die Gruppe der Feldspäte beschrieben, als zweites werden die Pyroxene vorgestellt, als drittes die Amphibole, als viertes die Olivine und zuletzt der Quarz sowie die Akzessorien behandelt.

5.3.1 Spektrale Variationen der Minerale des *Mt. Timna*

Um die spektralen Variationen der einzelnen Mineralgruppen erfassen zu können, erfolgte eine visuelle Analyse der einzelnen Kristallspektren. Dabei wurden für jede Gruppe die entsprechenden Reinkristallspektren in spektrale Bibliotheken zusammengefasst. Für die Gruppe der Plagioklasspektren enthielt die Bibliothek beispielsweise etwa 250 Spektren.

Die visuelle Interpretation dieser Spektren zeigte, dass innerhalb einzelner Minerale (z.B. Oligoklas) deutliche Variationen zwischen den einzelnen Kristallspektren auftreten. Bei der weiteren Analyse konnte keine Systematik in den Veränderungen der spektralen Charakteristiken erkannt werden, die in einem direkten Zusammenhang mit den chemischen Zusammensetzungen gebracht werden konnten. Zurückzuführen ist dies auf unsystematische Messgenauigkeiten durch Kristallorientierung, Instrumenteninstabilitäten und Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Kristalle. Aus diesem Grund wurden die umfangreichen Spektraldatensätze der einzelnen Mineralgruppen in weitere Spektralgruppen unterteilt. Die Auswahl der einzelnen Spektren und deren Zuweisung in eine Gruppe erfolgte anhand der spektralen Charakteristik und der Kenntnis des Minerals (Mikroskopie). Auswahlkriterien dazu waren zum Beispiel die Positionen und Intensitäten der Emissionsminima und deren spektrale Formen (z.B. Existenz von so genannten Doppelminima). Als weitere Kriterien zur Unterteilung dienten die Flankenformen der Hauptmerkmale. Konnten alle Spektren einer Bibliothek den unterschiedlichen Gruppen zugewiesen werden, erfolgte die Berechnung des Mittelwertspektrums der jeweiligen Gruppe sowie die Berechnung der mittleren chemischen Zusammensetzung. Durch die Mittelwertberechnung werden mineralunspezifische spektrale Variationen minimiert, die durch Rauschen, Verunreinigung der Minerale oder Geräteinstabilitäten entstehen, so dass das Mittelwertspektrum ein repräsentatives Mineralspektrum darstellt.

Die gemittelten Spektren der einzelnen Gruppen wurden anschließend mit Spektren bestehender Spektralbibliotheken der John Hopkins University (JHU) und der Arizona State University (ASU) verglichen. Eine Auswahl der gemittelten Spektren im Vergleich zu Spektren der ASU Spektralbibliothek sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die mit dem TIR Mikroskop gemessenen Spektren zeigen in ihrer Charakteristik eine hohe Übereinstimmung mit den Emissionsspektren. Unterschiede treten jedoch in den „absoluten“ Werten auf. Diese Unterschiede sind auf die Messmethode mit dem TIR-Mikroskop zurückzuführen, da bei der Messgeometrie in Kombination mit einer sehr glatten Oberfläche sowie bei dem betrachteten Wellenlängenbereich die Oberflächenreflexion absolut dominierend ist und somit die Spektren stärkere Intensitäten aufweisen.

Des Weiteren zeigt dieser Vergleich, dass die spektralen Variationen durch die Mittelwertbildung minimiert werden konnten, ohne dabei die wesentlichen mineralspezifischen Informationen zu verlieren. Ein Mittelwertspektrum präsentiert somit den charakteristischen Spektralverlauf der jeweiligen Gruppe eines Minerals. Auf dieser Basis wurde für die silikatischen gesteinsbildenden Minerale jeweils ein spektraler Datensatz generiert, der für die quantitative Mineralanalyse verwendet werden kann. Dazu müssen in einem zweiten Schritt die mineralspezifischen Spektralmerkmale erfasst und extrahiert werden. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

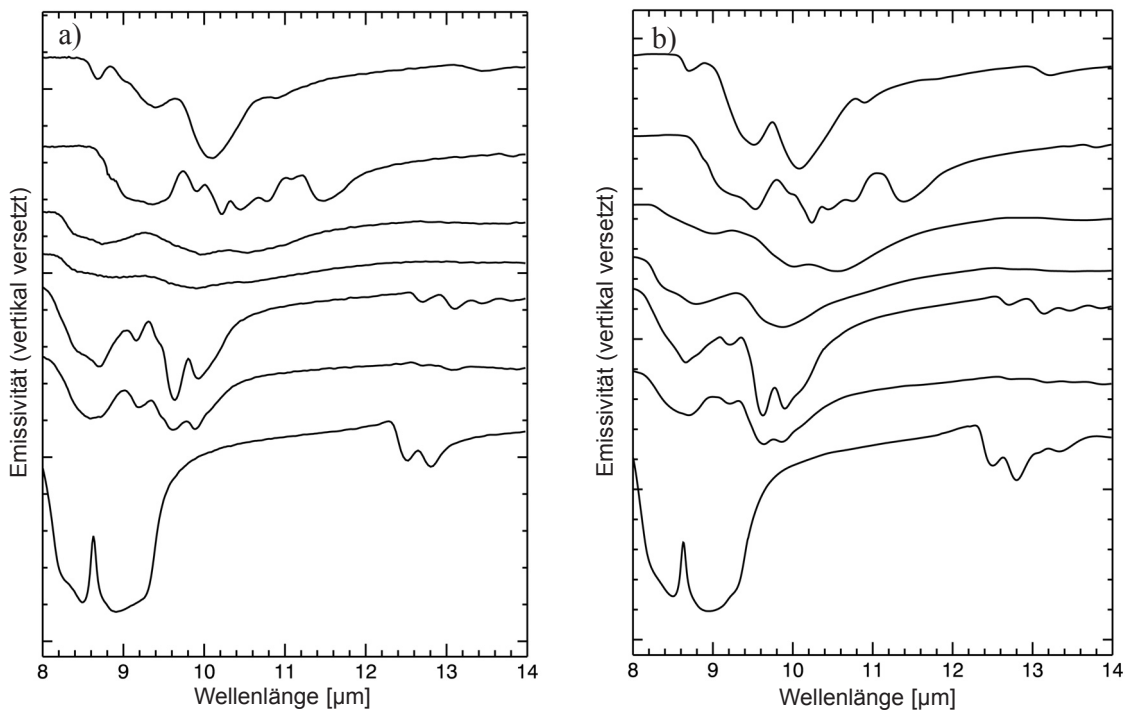


Abb. 5.7: Vergleich von Emissionsspektren silikatischer Minerale der a) ASU Spektralbibliothek mit den b) TIR-Mikroskop gemessenen Spektren dieser Arbeit (Minerale in Reihenfolge von oben nach unten: Mg-Hornblende, Enstatit, Labradorit, Andesin, Albit, Perthit und Quarz)

5.3.2 Kombinierte Methode zur automatischen Erfassung spektraler Merkmale und deren Korrelation mit chemisch-mineralogischen Parametern

Die spektralen Charakteristiken einzelner Kristalle beinhalten relevante und nicht relevante Informationen. Bei einer Analyse der Spektren können dabei die nicht relevanten Informationen zu Ungenauigkeiten und zu fehlerbehafteten Ergebnissen führen. Deswegen ist beispielsweise bei einer Analyse zur Quantifizierung von Mischkristallanteilen die Verwendung des gesamten Mineralspektrums nicht sinnvoll. Es ist notwendig, die spektrale Analyse auf bestimmte Bereiche eines Spektrums zu beschränken, die zum Beispiel in Korrelation mit der Zusammensetzung des Minerals stehen. Diese Bereiche werden beispielsweise als Mittelwerte oder Verhältnisse der Spektralwerte extrahiert und als mineralspezifische Spektralmerkmale bezeichnet. Die Extraktion der mineralspezifischen Spektralmerkmale erfolgte zunächst in dieser Arbeit durch die manuelle Auswahl verschiedener Wellenlängen. Durch die spektrale Auflösung der Spektren ist dabei eine unendliche Anzahl von Kombinationen zur Extraktion möglich. Diese sind jedoch manuell nicht zu erfassen und erlauben somit nur eine beschränkte Auswahl von Merkmalen. Deswegen konzentrierte sich die Auswahl von Spektralmerkmalen auf bestimmte Kanäle und Kanalkombinationen aus der bestehenden Literatur (z.B. LYON, 1962, 1964 und SALISBURY ET AL., 1991). Diese Merkmale zeigten jedoch keine zufrieden stellenden Korrelationsergebnisse für die chemische Zusammensetzung der Minerale des *Mt. Timna*.

Aus diesem Grund wurde eine neue Methode entwickelt, die die Analyse der Spektren hinsichtlich mineralspezifischer Merkmale automatisiert. Diese Methode extrahiert automatisch die maximale Anzahl von Merkmalen innerhalb eines Spektrums und setzt diese direkt mit den chemisch-mineralogischen Referenzdaten in Beziehung. Dazu wird für jedes dieser Merkmale die Regressionsgerade zwischen dem Merkmalswert und den Referenzdaten berechnet sowie der Korrelationskoeffizient bestimmt. Sind alle Korrelationen berechnet, führt die Methode eine Bewertung der Ergebnisse durch und bestimmt die besten Spektralmerkmale mit ihren Korrelationskoeffizienten. Die dafür notwendigen Programmierarbeiten wurden von *Dr. Karl Segl* (GFZ) durchgeführt. Dies gilt auch für die Methode zur Entmischung in Kapitel 6.

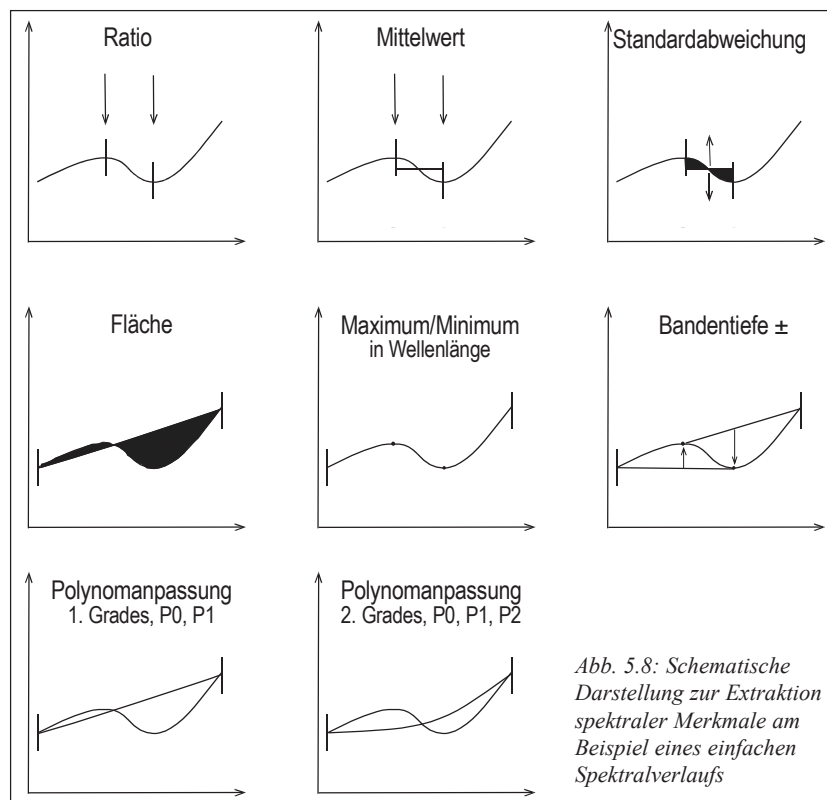
Bevor dieses neue Verfahren auf eine Spektralbibliothek angewendet werden kann, müssen für die automatische Extraktion und Korrelation folgende Eingabeparameter definiert werden:

- * Das maximale Wellenlängenintervall, das zur Bestimmung eines Spektralmerkmals verwendet werden kann
- * Auswahl der verschiedenen Merkmalstypen
- * Auswahl der Regressionsfunktion (Gerade oder Polynom 1. oder 2. Grades)
- * Der Schwellwert, um den Abstand zwischen benachbarten Intervallen zu bestimmen, damit dicht beieinander liegende Intervalle für die Bewertung der Korrelationskoeffizienten ausgeschlossen werden.
- * Die Ergebnisanzahl für die Ausgabe der besten Korrelationsergebnisse.

Die Extraktions- und Korrelations-Methode wird in drei Schritte unterteilt. Im ersten Schritt wird für jedes Spektrum eine hohe Anzahl von Merkmalen bestimmt. Dazu werden alle möglichen Wellenlängenintervalle gebildet. Innerhalb dieser Intervalle werden anschließend folgende Merkmalstypen berechnet und in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt.

- * Mittelwert - der arithmetische Mittelwert innerhalb des Intervalls
- * Standardabweichungen - die Standardabweichung analog bestimmt zum zuvor berechneten Mittelwert
- * Verhältnis - das Verhältnis zwischen zwei Kanälen, das jeweils durch den ersten und den letzten Kanal eines Intervalls gebildet wird
- * Fläche - die Fläche eines Spektralmerkmals wird aus den beiden Intervallgrenzen, einer Verbindungslinie zwischen diesen Punkten und dem spektralen Verlauf gebildet. Dadurch können negative und positive Werte berechnet werden, die sich gegenseitig aufheben
- * Bandentiefen - die Bandentiefe wird in Anlehnung an die Methode von CLARK UND ROUSCH (1984) bestimmt. Sie wird aus dem Minimum innerhalb des Intervalls und der Verbindungslinie zwischen den Intervallgrenzen an der gleichen Position berechnet.
- * Max/Min Wert - bestimmt die Wellenlängen, bei denen ein Extremwert auftritt
- * Polynomanpassungen 1. oder 2. Grades - die Polynomanpassung beschreibt die spektrale Charakteristik eines Intervalls mit einer Polynomfunktion. Dabei definieren die Polynomkoeffizienten die spektrale Charakteristik. P0 bestimmt den Offset, P1 die Steigung und P2 die Krümmung des Polynoms.

Die Automatisierung der Merkmalsextraktion bietet den Vorteil, dass jedes Spektrum auf geringste Unterschiede untersucht werden kann. Die Intervallbildung beginnt mit den ersten beiden Kanälen eines Spektrums. Sind alle möglichen Spektralmerkmale berechnet, die aus diesen beiden Kanälen gebildet werden können, wird das Intervall um einen Kanal erweitert. Dies wird so häufig durchgeführt, bis die maximale Intervallgröße erreicht ist. Anschließend wird der Prozess mit dem zweiten und dritten Kanal wiederholt und so lange fortgesetzt, bis auch hier die maximale Intervallgröße erreicht wird. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis das gesamte Spektrum hinreichend erfasst ist. Mit diesem Ansatz wurden bis zu 86700 Spektralmerkmale für jedes Spektrum berechnet und zur weiteren Analyse bereitgestellt.



In einem zweiten Schritt wird jedes berechnete Spektralmerkmal mit den Referenzdaten auf der Basis einer linearen Regression korreliert. Als Referenzdaten dienen in dieser Arbeit die Mol%-Gehalte der Mischkristallanteile und die Gewichtsprozentanteile (Gew.-%-Anteile) von Elementen der einzelnen Minerale. Die automatisierte Korrelationsanalyse generiert für jedes Spektralmerkmal mit dem entsprechenden Referenzparameter eine Regressionsgerade und berechnet darauf den Korrelationskoeffizienten.

Der dritte und letzte Schritt ist die automatisierte Bewertung der Korrelationskoeffizienten. Dazu listet die Methode die einzelnen Merkmale mit ihren Koeffizienten nach der Wertigkeit auf. Das erste Bewertungsergebnis war nicht zufrieden stellend. Bei der Auflistung der besten Ergebnisse war zu erkennen, dass die aufgeführten Spektralmerkmale eng beieinander lagen bzw. die Intervalle nur um ein bis zwei Kanäle variierten. Dies bedeutet, dass die verwendeten Merkmale stark korrelieren und dadurch für eine Analyse keinen Informationsgewinn bedeuten. Um aber Merkmale zu extrahieren, die unkorreliert sind, war es notwendig einen Schwellwert in die Methode einzuführen. Dieser Wert bestimmt die Kanalanzahl, mit der zwei Intervalle mindestens verschoben sein müssen um als unabhängig zu gelten. Ein Wert von 30 bis 50 Kanälen als Schwellwert bot in dieser Arbeit eine sinnvolle Distanz zwischen den Spektralmerkmalen und ermöglichte dadurch eine sinnvolle Analyse der Merkmale.

5.3.3 Quantitative Analyse der Feldspäte

5.3.3.1 Allgemeine Einführung zu den Feldspäten

Feldspäte sind die häufigsten Minerale in der uns zugänglichen Erdkruste und bilden einen Anteil von nahezu 60 Vol.% (MATTHES, 1993). Sie sind in den meisten magmatischen, sedimentären oder metamorphen Gesteinen zu finden. Unter anderem werden granitoide Gesteinskomplexe im Wesentlichen von den Mineralen der Feldspatgruppen aufgebaut. Für eine petrologische Untersuchung solcher Komplexe, zu denen auch der *Mt. Timna* gehört, ist deswegen eine genaue Analyse der Feldspäte von Bedeutung.

Feldspäte sind sehr gut zu unterscheiden und bilden deswegen die Grundlage zur Klassifizierung granitoider Gesteine. Zu ihrer Bestimmung werden sowohl optische Methoden wie die Polarisationsmikroskopie als auch physiko-chemische Methoden wie die RDA und RFA genutzt. Die TIR-Spektroskopie kann diese Methoden unterstützen oder auch teilweise ersetzen. Dazu wurden vielfältige Untersuchungen an den Feldspäten unter Verwendung von absorptions-, reflexions-, und emissionsspektroskopischen Methoden durchgeführt (LYON 1965, HUNT UND LOGAN, 1972; NASH UND SALISBURY, 1991; RUFF, 1998; CHRISTENSEN ET AL., 2000). Deren Ergebnisse beschreiben, dass die spektralen Merkmale der Feldspäte alle hohe Übereinstimmungen zeigen, da diesen Methoden die atomaren und molekularen Schwingungszustände zugrunde liegen.

5.3.3.2 Aufbau von Feldspäten

Die Feldspäte sind die am meisten untersuchten und gehören zu den komplexesten Mineralen. Basierend auf die zusammenfassende Darstellung der Feldspäte in RIBBE (1983) wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Feldspäte gegeben.

Chemische Zusammensetzung der Feldspäte

Die Feldspäte werden den Gerüstsilikaten (Tektosilikaten) zugeordnet. Dabei bilden die Si-Atome und die Al-Atome mit den O-Atomen SiO_4 oder AlO_4 Tetraeder. Es entstehen dadurch viergliedrige Ringe, die sich ihre Ecken mit den benachbarten Ringen teilen. Dadurch entsteht das namensgebende Silikatgerüst. Als Kationen werden hauptsächlich K, Na und Ca eingebaut. Sehr selten sind Ba und Sr zu finden. Diese Kationen sind an die tetraedischen O und an irreguläre Hohlräume innerhalb des Tetraedergitters gebunden. Aufgrund der eingebauten Kationen ändert sich das Ladungsniveau des Gitters, so dass das SiO_4 zu AlO_4 Verhältnis beeinflusst wird. Bei den Feldspäten die K einbauen, wie zum Beispiel beim Orthoklas, ist ein Si/Al-Verhältnis von 3:1 zu beobachten. Bei dem Einbau von Ca ergibt sich ein Verhältnis von 2:1. Ein Austausch der Kationen erfolgt bei hohen Temperaturen, so dass eine lückenlose Mischreihe zwischen den Na und Ca Feldspäten möglich ist. Dies gilt auch für die K und Na Feldspäte. Bei niedrigeren Temperaturen nimmt die Entstehung so genannter entmischter Minerale zu. Das heißt zwei Mineralphasen kommen nebeneinander in einem Kristall vor. Eine lückenlose Mischreihe zwischen Ca und K Feldspäten existiert nicht. Dies ist auf die deutlich unterschiedlichen Radien der beiden Kationen zurückzuführen. Es wird in diesem Fall auch von einer Mischungslücke gesprochen.

Kristallstruktur der Feldspäte

Die Struktur der Feldspäte wird durch die Anordnung der Si-Al Tetraeder bestimmt. Bei der Entstehung unter niedrigen Temperaturen ist die Struktur der Feldspäte mit einer C1 Symmetrie triklin. Diese geringe Symmetrie ist auf einen langsamen Abkühlungsprozess von der Schmelze zurückzuführen und hat eine Verzerrung der Gerüststruktur zur Folge. Beispiele für triklin Alkalifeldspäte sind der Albit und der Mikroklin. Keine Verzerrung und somit eine höhere Symmetrie erfolgt bei einer schnellen Abkühlung bevor das Niedrigtemperaturstadium erreicht ist und führt zu einer monoklinen Symmetrie (C2/m) wie zum Beispiel beim Sanidin. Die Ca-reichen Feldspäte sind triklin und zeigen Symmetrien von C1, P1 bis T1. Diese hier kurz vorgestellten Beschreibungen geben nur die gemittelten Strukturen der einzelnen Gruppen wieder. In der Realität sind die Strukturen wesentlich komplexer aufgebaut und können bei RIBBE (1983) entnommen werden.

Nomenklatur

Die Nomenklatur der Feldspäte richtet sich hauptsächlich nach der Zusammensetzung und der Struktur der Minerale. Die drei Hauptvertreter der Feldspäte sind Anorthit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$), Albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) und Orthoklas ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$). Sie bilden die Endglieder des Mischkristalldiagramms (Ternärsystem), mit dem die Feldspäte beschrieben werden. Innerhalb dieses Diagramms werden zwei Mischreihen unterschieden. Die Feldspäte, die hauptsächlich die Na und Ca Kationen in ihr Gitter einbauen, werden aus den Endgliedern Albit und Anorthit zusammengesetzt und heißen Plagioklase. Feldspäte, die K und Na einbauen, sind die Alkalifeldspäte und bestehen aus den Endgliedern Orthoklas und Albit (Abb 5.9a). Die Plagioklase bilden eine lückenlose Mischkristallreihe und werden nach dem Anorthit-Anteil in Mol% unterschieden:

- * 0 - 10 % An Albit
- * 10 - 30 % An Oligoklas
- * 30 - 50 % An Andesin
- * 50 - 70 % An Labradorit
- * 70 - 90 % An Bytownit
- * 90 - 100 % An Anorthit

Lückenlose Mischbarkeit bei den Alkalifeldspäten erfolgt nur bei höheren Temperaturen (900 °C). In diesem Fall ist das Gitter so stark geweitet, dass ein Austausch zwischen den unterschiedlich großen Na - K Ionen erfolgen kann. Mit abnehmender Temperatur entmischen sich die Kristalle, so dass zwei Phasen nebeneinander in einem Kristall vorliegen. Die Entmischungsminerale werden Perthit (Albitkriställchen in Orthoklas) oder Antiperthit (Orthoklaskriställchen in Albit) genannt (Abb 5.9b). Die Hochtemperatur-Alkalifeldspäte sind Sanidin, Anorthoklas, Albit und die Tieftemperaturvariante (600 °C) ist der Mikroklin. Eine Mittelstellung zwischen Hoch- und Tieftemperaturformen der Alkalifeldspäte nimmt der Orthoklas ein (MATTHES, 1993).

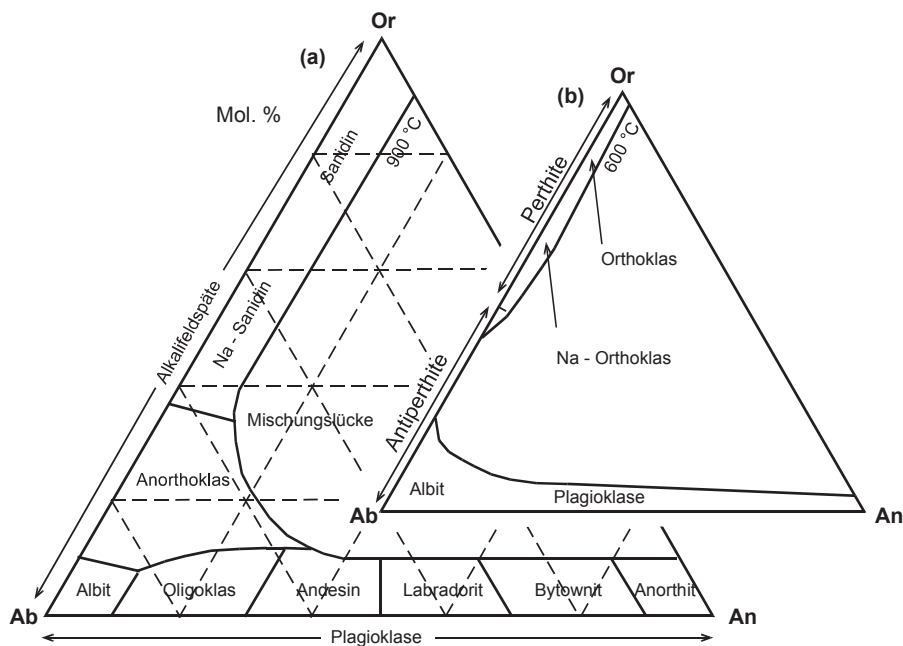


Abb. 5.9: Mischbarkeit im ternären Feldspatsystem bei a) 900 °C und b) 600 °C nach MATTHES (1993), a) Nomenklatur der Hochtemperatur-Alkalifeldspäte und der Plagioklasreihe, b) Niedrigtemperatur-Alkalifeldspäte mit Mischungslücke zwischen Or und Ab und perthitischer und antiperthitischer Entmischung

5.3.3.3 TIR Spektroskopie der Feldspäte

Erste Untersuchungen an Feldspäten mittels vibrationsspektroskopischer Methoden erfolgten in den 50er Jahren (LAVES UND HAFNER, 1956). Die Beschreibung der Vibrationsmodi von Feldspäten anhand von TIR-Absorptionsspektroskopie wurde von IIISHI ET AL. (1971) durchgeführt. Zur genaueren spektroskopischen Analysen von Alkalifeldspäten nutzten ZHANG ET AL. (1997) TIR-Absorptionstechniken. Des Weiteren verglichen beispielsweise NASH UND SALISBURY (1992) TIR-Spektren von Plagioklaskristallen mit ihren Gläsern. RUFF (1998) untersuchte mittels emissionsspektroskopischer Methoden die Gruppe der Feldspäte hinsichtlich

ihrer chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen. Beispiele für TIR-Spektren von Feldspäten zur qualitativen Erfassung geben SALSBURY ET AL. (1991) und CHRISTENSEN ET AL. (2000).

Für die spektrale Untersuchung der Feldspäte dieser Arbeit wurden etwa 980 Spektren verschiedener Kristalle gemessen. Drei Viertel dieser Spektren entfielen auf die Plagioklasfeldspäte und ein Drittel auf die Alkalifeldspäte. Damit wurde eine Datengrundlage geschaffen, die eine hohe statistische Erfassung repräsentativer Feldspätspektren ermöglicht.

Der erste Schritt der quantitativen Analyse ist die Beurteilung bzw. die visuelle Interpretation der Spektren bezüglich ihrer Variationen und ihrer Identifikation. Abbildung 5.10 zeigt eine Auswahl verschiedener Alkalifeldspat- und Plagioklasfeldspätspektren im Wellenlängenbereich von 8 - 14 μm ($1250 - 715 \text{ cm}^{-1}$). Bei allen Spektren sind die deutlichen Reststrahlenbanden zwischen 8.3 - 11.1 μm ($1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Diese Merkmale sind auf Si-O Streckschwingungen und auf Al-O Streckschwingungen der SiO_4 bzw. AlO_4 Tetraeder zurückzuführen (IIISHI ET AL., 1971). Schwächere Merkmale sind zwischen 12 - 14 μm ($833 - 714 \text{ cm}^{-1}$) aufgrund von Si-Si und Si-Al(Si) Streckschwingungen zu sehen. Diese sind jedoch nur bei Albitspektren deutlich sichtbar, wohingegen diese Merkmale beispielsweise beim Perthit nur schwach und verzerrt zu erkennen sind.

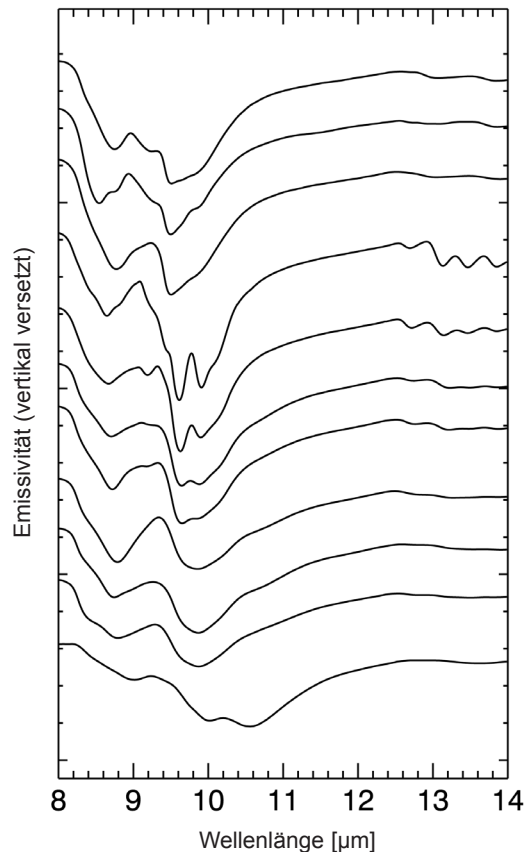


Abb. 5.10: Emissivitätsspektren von Alkalifeldspäten und Plagioklasen.

Für die angewandte Fernerkundung sind Merkmale in einem Wellenlängenbereich $> 14 \mu\text{m}$ von geringerer Bedeutung. Aufgrund fehlender Transparenz der Atmosphäre ab dieser Wellenlänge können Thermalsensoren diese Merkmale nicht mehr erfassen. Somit können sie auch nicht für analytische Zwecke in der Fernerkundung genutzt werden. Aus Vollständigkeitsgründen werden sie aber kurz vorgestellt. Merkmale, die aus O-Si(Al)-O Biegungsschwingungen resultieren, befinden sich in einem Wellenlängenbereich von 15 -

18.5 μm . Ebenso enthält der in dieser Arbeit betrachtete Wellenlängenbereich keine Spektralmerkmale, die auf den Einbau der Hauptkationen (wie z.B. K, Na oder Ca) zurückzuführen sind. Diese Merkmale resultieren aus einer Kopplung zwischen den O-Si-O Biegungsschwingungen und den M-O ($M = \text{K, Na oder Ca}$) Streckschwingungen und befinden sich jenseits der Wellenlänge von 18.5 μm (540 cm^{-1}). Merkmale, die direkt auf Kationenschwingungen zurückzuführen sind, existieren ab der Wellenlänge von 40 μm (250 cm^{-1}). Obwohl die direkten stoffabhängigen Merkmale im Wellenlängenbereich zwischen 8 - 14 μm fehlen, ist eine Differenzierung der einzelnen Minerale möglich. Zurückzuführen ist dies auf die Wechselwirkung zwischen den Si- und Al-Tetraedern und ihren unterschiedlichen Kationenanteilen.

Die Feldspatspektren wurden, nach dem Prinzip im Kapitel 5.4.1, in einer Spektralbibliothek mit 18 Gruppen für die Plagioklasse und 14 Gruppen für die Alkalifeldspäte erfasst. Abbildung 5.11 stellt die repräsentativen Plagioklassenspektren (vom Albit bis zum Labradorit) und Abbildung 5.12 die repräsentativen Alkalifeldspäte (Orthoklas) dar. Die Mischkristallzusammensetzungen der einzelnen Spektren werden daneben im entsprechenden Ternärsystem angezeigt. Bei den Plagioklasen ist eine deutliche Systematik im spektralen Verlauf zu sehen. Abbildung 5.11 zeigt, wie sich das Hauptmerkmal um 9.6 - 10.5 μm ($1052 - 952 \text{ cm}^{-1}$) mit zunehmendem Anorthitgehalt verändert. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Na-reichen Plagioklasse (Albit und Oligoklas) eine wesentlich stärkere Strukturierung des Hauptmerkmals aufweisen. Die genauere Betrachtung der einzelnen Spektren zeigt, dass der Albit ein sehr schmales, starkes und ausgeprägtes Doppelmerkmal bei 9.60 und 9.90 μm ($1052 - 1010 \text{ cm}^{-1}$) besitzt. Weitere Merkmale des Albits sind als vier schwächere Minima zwischen 12.5 und 14 μm ($800 - 714 \text{ cm}^{-1}$) zu finden. Mit abnehmendem Na-Gehalt bzw. Albitanteil der Plagioklasse werden diese Merkmale schwächer, bis sie schließlich vollständig verloren gehen.

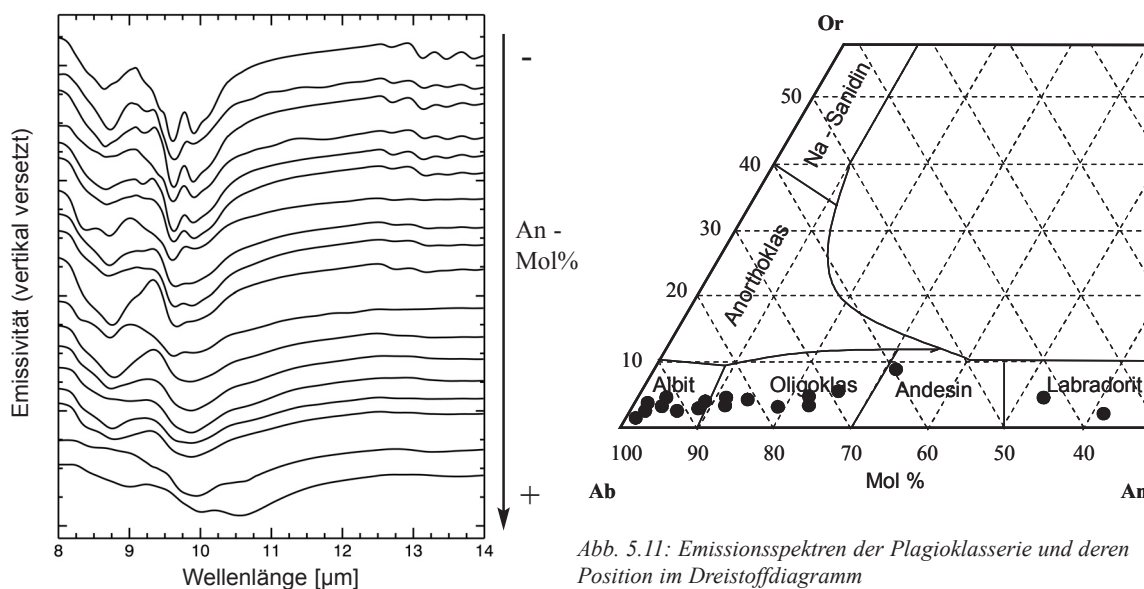


Abb. 5.11: Emissionsspektren der Plagioklasserie und deren Position im Dreistoffdiagramm

Die Merkmale der Ca-reicheren Plagioklasse sind hingegen flacher, breiter und weniger differenziert. Der Ca-reichste Plagioklas in dieser Arbeit ist aufgrund der Probengrundlage der Labradorit. Deswegen ist eine Beschreibung der sehr Ca-reichen Feldspäte (Bytownit und Anorthit) in dieser Arbeit nicht möglich. Ein Vergleich dieser Plagioklasreihe mit den Reihen bestehender Spektralbibliotheken bestätigt den beschriebenen Trend der Hauptmerkmale, der sich bis zum Anorthit fortsetzt (SALISBURY ET AL., 1991 und RUFF, 1998).

Die Orthoklassenspektren haben eine Gemeinsamkeit. Ihr absolutes Emissionsminimum befindet sich zwischen 9.46 - 9.57 μm ($1057 - 1045 \text{ cm}^{-1}$) und damit in den kürzeren Wellenlängen als die der Plagioklasse. Abbildung 5.12 zeigt, dass trotz der Einteilung der Orthoklassenspektren in einzelne Gruppen bei der visuellen Interpretation keine direkte Systematik in den spektralen Variationen zu erkennen ist. Weitere schwächere Emissionsminima

liegen zwischen $8.54 - 8.76 \mu\text{m}$ ($1171 - 1141 \text{ cm}^{-1}$). Die manuelle Auswahl charakteristischer Spektralmerkmale zur Mineralbestimmung erscheint anhand dieser Spektren als schwer möglich, so dass eine automatische Analyse notwendig ist.

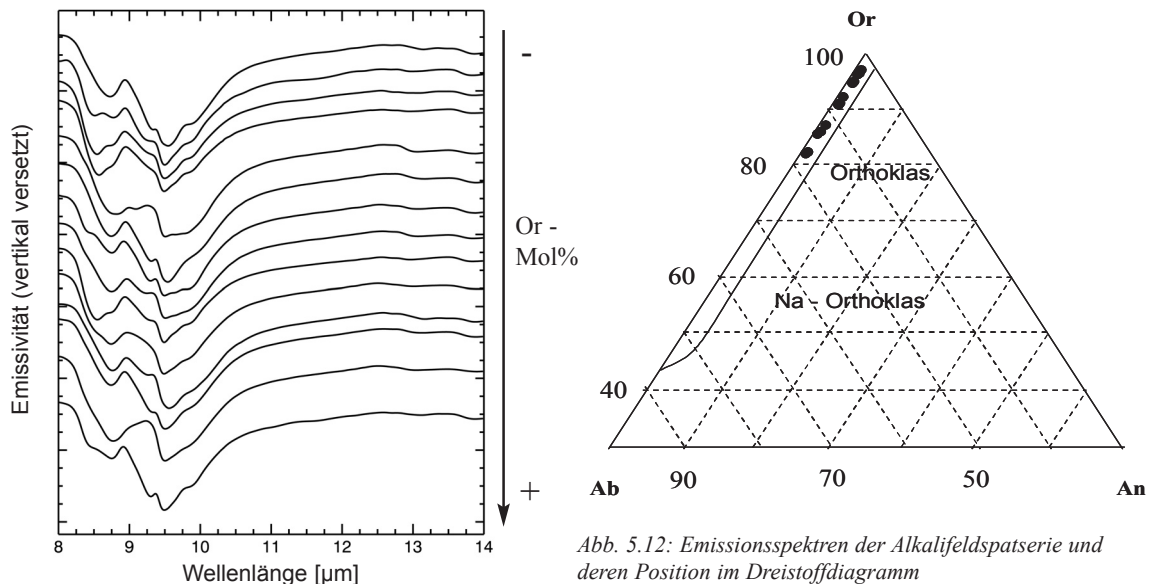


Abb. 5.12: Emissionsspektren der Alkalifeldspatserie und deren Position im Dreistoffdiagramm

5.3.3.4 Korrelationsanalyse der Plagioklasreihe

In diesem Teilkapitel werden die Korrelationsergebnisse der Plagioklasspektren vorgestellt. Abbildung 5.13 stellt die Spektren der Plagioklase sortiert nach dem Mol% An-Anteil dar. Zusätzlich sind die Spektralmerkmale der höchsten Korrelationen bezüglich der Mischkristallanteile markiert, indem das jeweilige Spektralmerkmal durch schraffierte Flächen, Punkte, Dreiecke oder Striche hervorgehoben wird. Die chemische Zusammensetzung der Minerale für die Korrelationsanalyse wird in Tabelle A-1 im Anhang A präsentiert.

Für die Plagioklasreihe konnten sechs Spektralmerkmale zur Bestimmung des Anorthitgehalts in Mol% extrahiert werden. Diese Merkmale werden in Abbildung 5.13b vorgestellt. Das Merkmal mit der höchsten Korrelation mit einem Koeffizienten von 0.93 ist der Flächeninhalt (Merkmal Nr. 1, Abb. 5.13b) zwischen den Wellenlängen 10.277 bis $10.762 \mu\text{m}$ ($973 - 929 \text{ cm}^{-1}$). Dieses Spektralmerkmal liegt an der Flanke des Emissionsminimums in Richtung der längeren Wellenlängen. Dieses Emissionsminimum variiert mit Zu- und Abnahme des Anorthitanteils bzw. des Albitanteils. Mit Zunahme des An-Anteils wird es beispielsweise flacher und breiter. Die Berechnung des Flächeninhalts erfasst diese Variation, so dass es gut zur Quantifizierung des Mischkristallanteils geeignet ist. Ein weiteres Kriterium für dieses Merkmal ist die Stabilität gegenüber dem Versatz der Position des Minimums. Ein Versatz der Bandenposition tritt zum Beispiel durch die Orientierung des Kristalls auf (RUFF, 1998), übt jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf den Flächeninhalt des betrachteten Spektralmerkmals aus.

Das Merkmal Nr. 2 (Abb. 5.13b) mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.92 ist das Verhältnis der Wellenlängen 9.191 und $11.248 \mu\text{m}$ ($1088 - 889 \text{ cm}^{-1}$). Dieses Merkmal beschreibt das Verhältnis zwischen dem Anfangs- und Endbereich des Emissionsminimums der Plagioklase. Mit einer Verbreiterung des Emissionsminimums nimmt der Verhältniswert zu. Durch die Verhältnisbildung der zwei Kanäle wird das extrahierte Spektralmerkmal stabil gegenüber Intensitätsschwankungen, die durch Instrumenteninstabilitäten auftreten können. Somit ist dieses Spektralmerkmal ebenfalls zur Quantifizierung des Anorthitgehalts der Plagioklase geeignet.

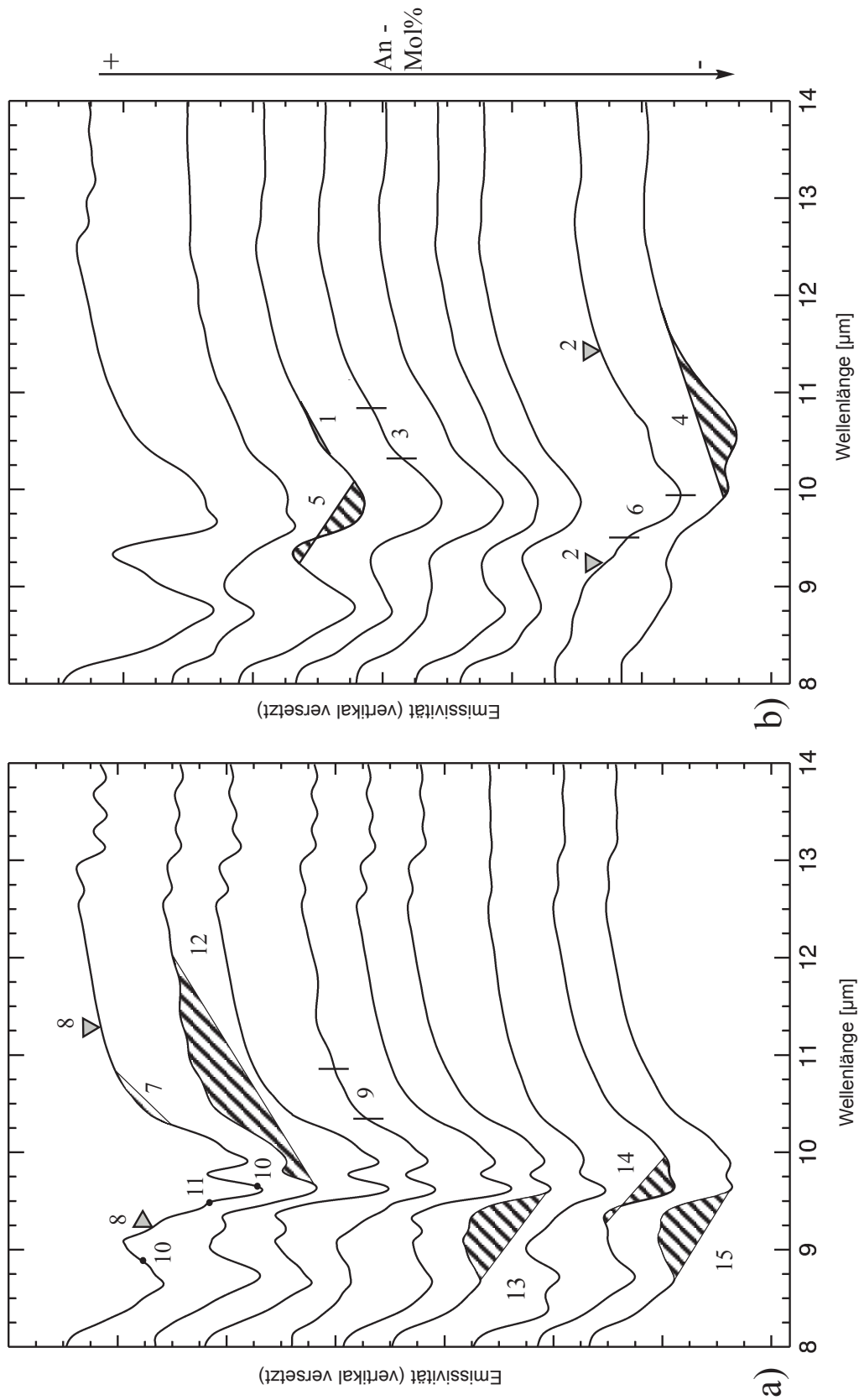


Abb. 5.13: Emissionsspektren der Plagioklasserie mit markierten Spektralmerkmalen zur Bestimmung der Mischkristallanteile. a) Die Spektralmerkmale die eine quantitative Erfassung des Albits erlauben und b) die des Anorthits. Die Dreiecke markieren die jeweiligen Kanäle für eine Verhältnissberechnung zwischen zwei Wellenlängen. Die Punkte stehen für den Mittelwert benachbarter Kanäle, die schraffierten Bereiche beschreiben die berechneten Flächen und die Striche definieren den Wellenlängenbereich für die Polynom Anpassungen 2. Grades.

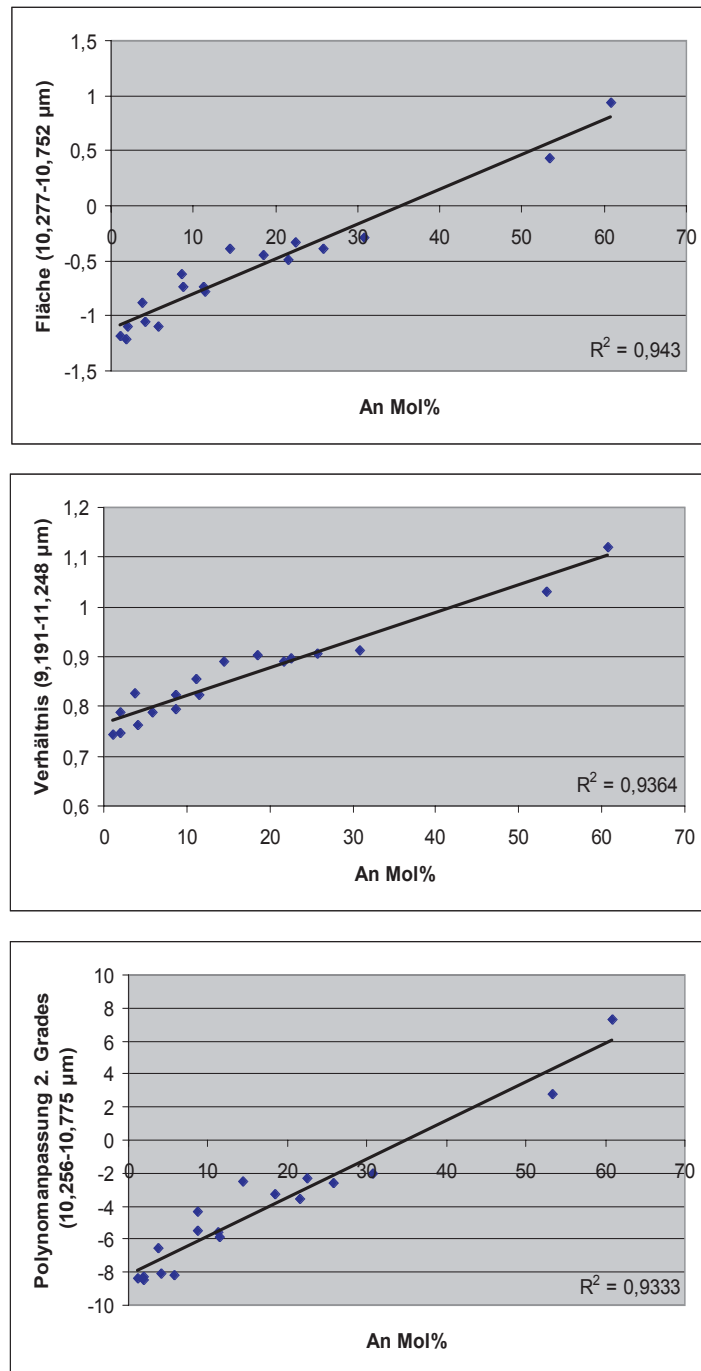


Abb. 5.14: Regressionsgeraden und Koeffizienten der besten Ergebnisse zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Anorthits

Das Merkmal Nr. 3 mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.91 wird durch den Offset einer Polynomanpassung 2. Grades gebildet (Abb. 5.13b). Der Wellenlängenintervall wird aus den Wellenlängen 10.256 und 10.775 μm (975 - 928 cm^{-1}) aufgespannt. Es befindet sich wie beim Merkmal Nr. 1 an der Flanke des Emissionsminimums und der Wert nimmt wie beim Verhältnismerkmal mit zunehmendem Anorthitgehalt zu. Somit können beide Merkmale zur gegenseitigen Kontrolle eingesetzt werden und damit zur Ergebnisverbesserung beitragen. Die Regressionsgeraden mit dem Korrelationskoeffizienten der beschriebenen Spektralmerkmale hinsichtlich des Anorthitgehalts werden in Abbildung 5.14 präsentiert.

Weitere Merkmale zur Bestimmung des Anorthitgehalts sind zwei Flächen (Merkmal 4 und 5), die von den Wellenlängen 9.871 bis 11.978 μm (1013 - 835 cm^{-1}) und 9.246 bis 9.980 μm (1081 - 1002 cm^{-1}) gebildet werden. Die Korrelationskoeffizienten betragen 0.88 und 0.83. Die Krümmung einer Polynomannpassung 2. Grades (Merkmal 6; Abb. 5.13b) über den Wellenlängenbereich von 9.208 bis 10.060 μm (1086 - 994 cm^{-1}) zeigt einen Koeffizienten von 0.82. Die Regressionsgeraden werden in Abbildung A-1 im Anhang A dargestellt.

Um diese Analyseergebnisse zu verifizieren, wurden die Albitgehalte ebenfalls bestimmt und mit den Spektralmerkmalen in Korrelation gesetzt. Das Ergebnis mit der höchsten Korrelation (Merkmal 7, Abb. 5.13a) für den Albitanteil bildet die Fläche zwischen den Wellenlängen 10.277 und 10.762 μm (973 - 929 cm^{-1}) und liegt an der Flanke der längeren Wellenlängen des Hauptemissionsminimums der Feldspäte. Für dieses Spektralmerkmal wurde ein Korrelationskoeffizient von 0.92 bestimmt und deckt den gleichen Wellenlängenbereich ab wie das Flächenmerkmal beim Anorthitanteil (Abb. 5.13b). Das Verhältnis (Merkmal 8, Abb. 5.13a) zwischen der Wellenlänge 9.181 und 11.248 μm (1089 - 889 cm^{-1}) korreliert mit dem Albitgehalt mit einem Koeffizienten von 0.91. Dieses Merkmal wird aus den gleichen Kanälen gebildet wie beim Verhältnismerkmal zur Quantifizierung des Anorthitanteils. Das letzte Spektralmerkmal zur Bestimmung des Albitgehalts einer Probe mit einem Korrelationskoeffizienten über 0.9 ist der Offset einer Polynomannpassung 2. Grades (Merkmal 9, Abb. 5.13a) zwischen den Wellenlängen 10.256 und 10.775 μm (975 - 928 cm^{-1}). Auch dieses Merkmal deckt den gleichen Bereich wie die Polynomannpassung 2. Grades bei der Quantifizierung des Anorthitanteils ab. Abbildung A-2 im Anhang A zeigt die einzelnen Regressionsgeraden mit den Koeffizienten der besten drei Ergebnisse.

Weitere Merkmale, wie zum Beispiel Mittelwerte (Merkmale 10 und 11, Abb. 5.13a) der Intervalle zwischen den Wellenlängen 8.710 bis 9.661 μm (1148 - 1035 cm^{-1}) und der Wellenlängen 9.514 und 9.523 μm (1051 - 1050 cm^{-1}) zeigen Korrelationen > 0.8 und Flächenanteile (Merkmale 12,13,14 und 15, Abb. 5.13a) zwischen den Wellenlängen 9.671 bis 11.976 μm (1034 - 835 cm^{-1}), 8.716 bis 9.532 μm (1147 - 1049 cm^{-1}), 9.276 bis 9.960 μm (1078 - 1004 cm^{-1}) und 8.718 bis 9.532 μm (1147 - 1049 cm^{-1}) erlauben mit Korrelationskoeffizienten > 0.8 gute Aussagen zur Quantifizierung des Albitanteils.

Diese Untersuchung zeigt, dass der Anorthitanteil der Plagioklase durch die Analyse der Plagioklasspektren erfolgreich sehr genau bestimmt wurde. Die extrahierten Spektralmerkmale für den Anorthit- und Albitanteil der Minerale mit den höchsten Korrelationen zeigten eine hohe Übereinstimmung. Dies war auch zu erwarten, da beide Anteile von einander abhängig sind. Bei der automatischen Erfassung spektraler Merkmale mit der integrierten Korrelationsanalyse der mineralogischen Zusammensetzung wurden für den Albitgehalt jedoch deutlich mehr Spektralmerkmale extrahiert als für den Anorthitgehalt. Dies wird auf die geringe Anzahl der zur Verfügung stehenden Ca-reichen Plagioklasspektren zurückgeführt, die von den Proben des *Mt. Timna* gemessen werden konnten.

5.3.3.5 Korrelationsanalyse der Alkalifeldspäte

Die Gew.-%-Anteile der Elemente und der Mischkristallanteile der für die Korrelationsanalyse der Alkalifeldspäte verwendeten Minerale sind in Tabelle A-2 im Anhang A aufgeführt. Bei der Analyse dieser Mischreihe wurde auf die Einbindung von den Na-reichen Albitspektren verzichtet, da bereits eine erfolgreiche spektrale Quantifizierung der Zusammensetzung des Albits auf der Basis der Plagioklasreihe erfolgte.

Die Einbindung von Sanidin und Anorthoklas wurde, aufgrund fehlender Präsenz in den Gesteinsproben des *Mt. Timna*, nicht in die Korrelationsanalyse miteinbezogen. Dies gilt auch für das Entmischungsmikrokin. Spektrale Untersuchungen an entmischten Alkalifeldspäten wurden für den Perthit durchgeführt und werden in Kapitel 5.3.3.5 beschrieben.

Für die quantitative Analyse der Alkalifeldspäte erfolgte die Untersuchung der Spektren hinsichtlich ihres Orthoklasanteils (Or Mol%), ihres Albitanteils (Ab Mol%) und ihres Gew.-%-Anteils des Kaliums. Dabei wies

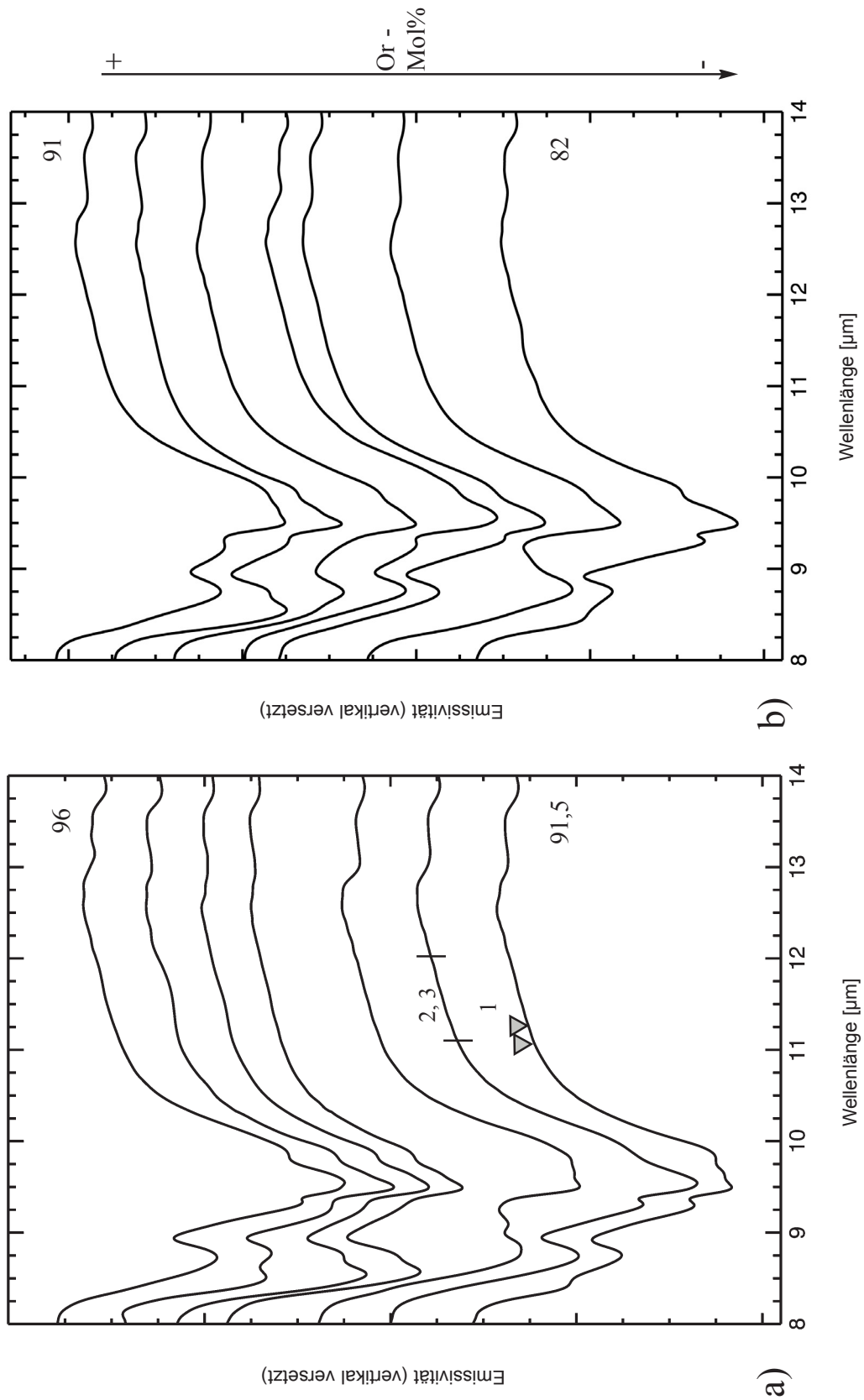


Abb. 5.15: Emissionsspektren der Orthoklasse mit markierten Spektralmerkmalen zur Quantifizierung der Mischkristallanteile des Orthoklas. Die Dreiecke markieren die Kanäle zur Verhältnis-Berechnung zwischen zwei Wellenlängen und die Striche umfassen die Bereiche für die Berechnung von Flächenanteilen und für die Steigung einer Polynomannäherung 2. Grades.

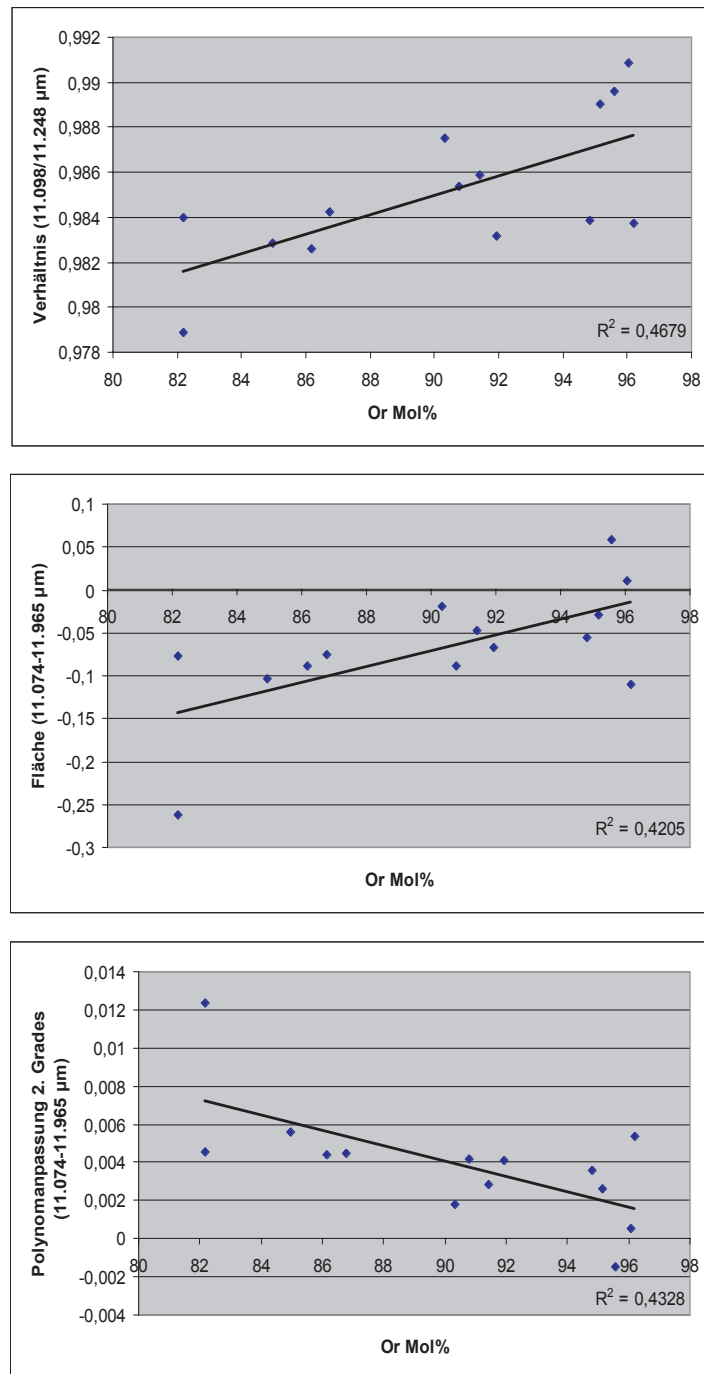


Abb. 5.16: Die besten Korrelationskoeffizienten und ihre Regressionsgeraden zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Orthoklas

kein extrahiertes Merkmal einen zufrieden stellenden Korrelationskoeffizienten bezüglich dieser Parameter auf. Verdeutlicht wird dies anhand der Abbildung 5.15, die die besten drei Spektralmerkmale vorstellt. Ihre Korrelationskoeffizienten übersteigen dabei nicht den Wert von 0.5. Eine weitere Betrachtung dieser Merkmale zeigt, dass nur sehr kurze Wellenlängenintervalle extrahiert wurden. Die Positionen dieser Merkmale sind in den längeren Wellenlängen ($> 11 \mu\text{m}$ bzw. 909 cm^{-1}) zu finden. Zur Verdeutlichung werden dazu drei Regressionsgeraden mit ihren Koeffizienten in Abbildung 5.16 dargestellt. Diese Abbildung zeigt ein Verhältnismerkmal (Nr.1), das von den Wellenlängen 11.098 und $11.248 \mu\text{m}$ ($901 - 889 \text{ cm}^{-1}$) mit dem

Koeffizienten 0.48 gebildet wird, ein Flächenmerkmal (Nr.2) zwischen den Wellenlängen 11.074 bis 11.965 μm ($903 - 835 \text{ cm}^{-1}$) und die Steigung einer Polynomannäherung 2. Grades des Intervalls (Nr. 3) der vorigen Wellenlängen mit jeweils einem Koeffizienten von 0.43.

Als Erklärung für diese unzureichenden Korrelationen zwischen spektralen Merkmalen und den untersuchten mineralogischen Parametern dienen zum einen die geringen Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung der Orthoklase. Die in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Orthoklase weisen innerhalb von 14 Proben eine Variation von 14 Mol% auf. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich bei diesem geringen Unterschied keine aussagekräftigen Spektralmerkmale extrahieren lassen und somit eine hinreichende Quantifizierung nicht durchgeführt werden kann. Zum anderen wäre das Kristallgitter der Alkalifeldspäte als Erklärung anzuführen. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Symmetrie des Kristallgitters von der Abkühlungsgeschwindigkeit während der Kristallisation des Minerals abhängig. Bei langsamer Abkühlung wird das Gitter verzerrt, indem die Tetraeder immer stärker geordnet werden und somit der Kristall eine geringere Symmetrie erhält. Im mikroskopischen Bereich können diese Symmetrien eines Kristalls variieren und somit einen Einfluss auf das spektrale Verhalten ausüben. Für die hier angewandte Messtechnik erscheint dieser Aspekt von Bedeutung, kann aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden. Nachfolgende Analysen bezüglich dieser Problematik wären denkbar und sollten in Zukunft durchgeführt werden.

5.3.3.6 Entmischte Minerale

Bestimmte Zusammensetzungen und Temperaturbereiche führen zur Diffusion von Kationen während der Feldspatkrystallisation. Das Resultat dieser Migration der Kationen führt zu Verwachsungen zweier unterschiedlicher Minerale innerhalb eines Kristalls. Die häufigste Verwachsung zweier Mineralphasen ist bei den Alkalifeldspäten zu beobachten. Bei der Diffusion von K und Na Kationen entstehen Mikroklin oder Perthit (s. Kapitel 5.3.3.2).

Entmischungen treten ebenfalls in der Plagioklasreihe auf. Es werden innerhalb dieser Reihe drei Bereiche beschrieben, in denen eine Entmischung erfolgt. Diese Bereiche werden anhand des Mol%-Anteils des Anorthits definiert und sind: Peristerit ($\text{An}_2 - \text{An}_{16}$), Bögild ($\text{An}_{47} - \text{An}_{58}$) und Huttenlocher ($\text{An}_{67} - \text{An}_{90}$). Die letzten beiden Mischkristalle entstehen bei höheren Temperaturen als der Peristerit. Diese Minerale wurden der Vollständigkeit halber vorgestellt und sind nicht weiter Gegenstand dieser Untersuchungen, da sie in den zur Verfügung stehenden Gesteinsproben nicht vertreten sind.

Der Perthit hingegen ist eines der Hauptminerale in dem Alkaligranit des *Mt. Timna*. Abbildung 5.17a zeigt vier Perthitspektren zur Demonstration. Dieser Perthit setzt sich aus den Phasen des Orthoklas' und des Albits zusammen. Die Identifizierung dieser Minerale erfolgte anhand polarisationsmikroskopischer Methoden. Eine Erfassung der chemischen Zusammensetzung bzw. Mischkristallzusammensetzung erfolgte nicht, da mittels der Mikrosondenanalyse nur geringe Bereiche eines Kristalles gemessen werden und somit die quantitative Erfassung des gesamten Kristalls nicht durchgeführt werden konnte. In Abbildung 5.17b werden die Spektren der beiden Mischglieder Albit und Orthoklas sowie ein Perthitspektrum dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass sich das Perthitspektrum als Kombination der Albit- und Orthoklasspektren beschreiben lässt. Diese Beobachtung wird auch durch vorherige Arbeiten wie zum Beispiel von ZHANG ET AL. (1997) bestätigt. Besonders ist dies zu erkennen in dem Wellenlängenbereich um $13.3 \mu\text{m}$. Der Albit zeigt in diesem Bereich vier Emissionsminima. Der Orthoklas besitzt in dem gleichen Wellenlängenbereich zwei sehr breite Emissionsminima. Dieser Bereich ist bei den Perthiten asymmetrisch, stark abgeschwächt und kennzeichnend für diese Minerale.

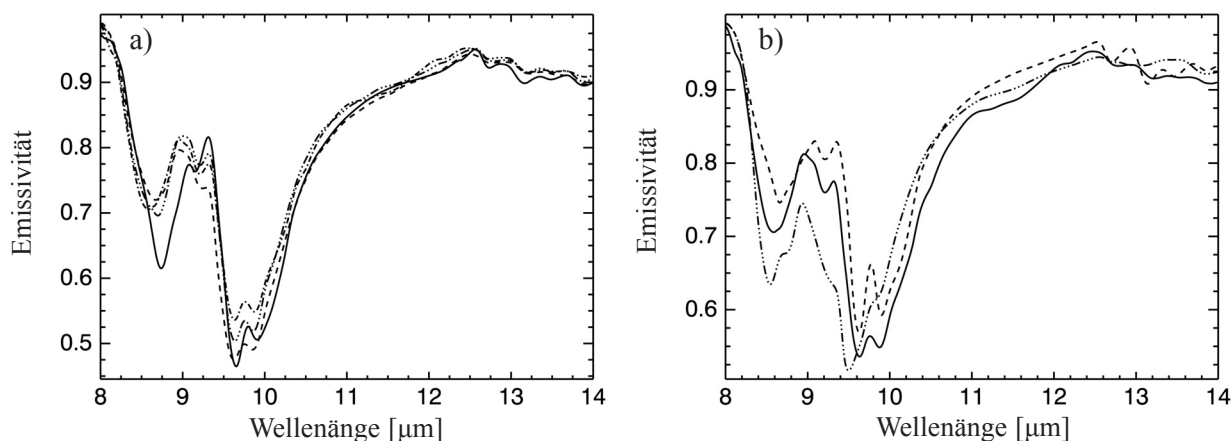


Abb. 5.17: a) Emissivitätsspektren verschiedener Perthitminerale. b) Gegenüberstellung der Mineralspektren von Orthoklas (strichdoppelpunktiert) und Albit (strichpunktiert) sowie das Spektrum des entmischten Minerals Perthit (durchgezogen)

5.3.4 Pyroxene und Amphibole

Pyroxene und Amphibole gehören zu den Einfachketten und Doppelkettensilikaten (Inosilikate) und sind wichtige gesteinsbildende Minerale der mafischen und ultrabasischen Gesteine. Die Pyroxene bilden Einfachketten im Verhältnis Si:O = 3:1. Die Amphibole hingegen bilden Doppelketten mit einem Si:O = 4:11 Verhältnis. Von dem kristallografischen, dem physikalischen und chemischen Standpunkt aus betrachtet, sind sich beide Gruppen sehr ähnlich. In beiden Gruppen kommen rhombische sowie monokline Kristallstrukturen vor. Die im Kristallgitter eingebundenen Kationen sind weitgehend die gleichen. Nur die Amphibole können zusätzlich (OH)⁻ Anion einbauen. Pyroxene kristallisieren im Allgemeinen unter höheren Temperaturen aus, als ihr jeweils nach der chemischen Zusammensetzung entsprechender Amphibol und gehören zu den Erstausscheidungen einer sich abkühlenden Schmelze. Amphibole kristallisieren z.B. aus wasserreichen Schmelzen unter höheren Drucken, oder sekundär bei H₂O Anwesenheit aus Pyroxenen. Im Folgenden werden beide Minerale, basierend auf RÖSLER (1991), MORIMOTO (1988), VEBLEN (1985), LEAKE ET AL. (1997), CAMERON UND PAPIKE (1981) kurz vorgestellt.

Chemische Zusammensetzung der Pyroxene

Die allgemeine Formel für die Pyroxene lässt sich wie folgt beschreiben: AB[(Si, Al)₂O₆]. Dabei werden für A die Kationen: Na⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ und Li⁺ in die M2 Position (Kationenposition) im Kristallgitter eingebaut. Für B sind Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺ und Ti⁴⁺ auf der M1 Position. In der Natur zeigt die Zusammensetzung der Pyroxene ein breites Spektrum. Dies ist auf die vielfältige Diadochiebeziehung der Kationen zurückzuführen. Dabei werden zwei einfache Substitutionen unterschieden. Die erste ist die Mg-Fe²⁺ Substitution der Mischkristallreihe Diopsid-Salit-Ferrosalit-Hedenbergit, die zweite die Fe²⁺-Mn²⁺ Substitution der Mischkristallreihe Hedenbergit-Ferrojohannsenit-Johannsenit. Weitere Substitutionen sind Ca,Mg-Na,Al; Ca,Fe²⁺-Na,Fe³⁺ oder Mg,Si-(Fe³⁺,Al),Al.

Struktur der Pyroxene

Die Pyroxenstruktur besteht aus zwei Tetraedereinfachketten und einer Oktaederschicht, die eine so genannte „I-beam“ Einheit (Abb. 5.18) bildet (KLEIN UND HURLBUT, 1993). Die Tetraederketten bestehen aus Si-O-Tetraeder, die über zwei ihrer Ecken mit den benachbarten Tetraedern verknüpft sind und dadurch unendliche Ketten (SiO₃)²⁻ entlang der c-Achse bilden. Die Basis der Tetraeder ist nahezu parallel zur 100 angeordnet. Die Oktaederschichten bestehen aus [6]- oder [8]-koordinierten Metallkationen. Die M1 Position steht in [6]-Koordinierung mit dem Sauerstoff. Die M2 Position besitzt [6], [7] oder [8]-Koordinierungen und ist abhängig von der Größe des eingebauten Kations. Innerhalb der „I-Beam-Struktur“ sind die Tetraeder mit ihren Spitzen zueinander angeordnet und durch die Kationen der Oktaederschicht miteinander verknüpft. Die M1 Kationen sind zwischen den Spitzen der SiO₃-Ketten gesetzt. Die M2 Atome liegen zwischen der Basis der „I-beam“ Struktur. Die Anordnung der Tetraeder und der Oktaeder bestimmt die Symmetrien der vielfachen Strukturen.

Die Pyroxene weisen sowohl monokline als auch orthorhombische Strukturen auf. Die überwiegend orthorhombische Raumgruppe (Pbca) besitzt nur Mg und/oder Fe²⁺ in den M1 und M2 Positionen. Die monoklinen Ca-reichen Pyroxene gehören der Raumgruppe C2/c an. Der Pigeonit zählt zu der P2₁/c Raumgruppe. Dabei bilden die orthorhombischen Pyroxene eine einfache chemische Reihe während die Klinopyroxene einen weiten Bereich in ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen.

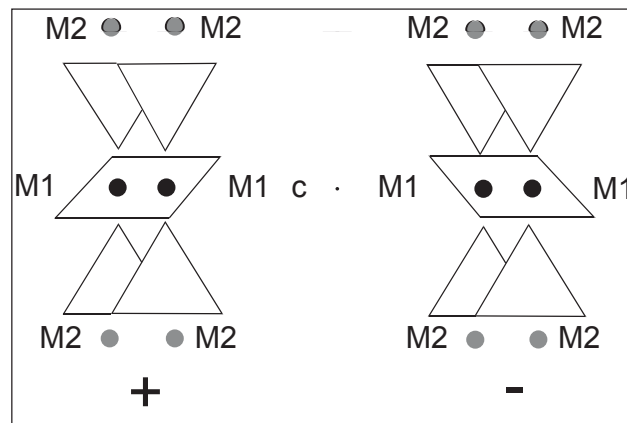


Abb. 5.18: „I-Beam“ Einheit der Pyroxenstruktur mit Kationenpositionen

Nomenklatur der Pyroxene

Die Pyroxene bilden umfangreiche Mischkristalle durch die Substituierung verschiedener Kationen. Damit eine sinnvolle Nomenklatur erfolgen kann, ist es notwendig die Mischkristallserien in Bereiche bestimmter Zusammensetzungen und Namen zu unterteilen. Obwohl lückenlose Mischreihen zwischen zwei Endgliedern einer Serie auftreten, werden auf der Basis der 50 %-Regel ($A_{50} B_{50}$) oftmals nur die Endglieder als Namen benutzt. Dies kann aufgrund der Variationen der Mischkristallzusammensetzungen der Pyroxene nicht konstant beibehalten werden.

Insgesamt werden die Pyroxene nach der absoluten Anzahl von spezifischen Kationen der M Positionen auf der Basis von sechs O-Atomen in vier chemische Gruppen eingeteilt. Die häufigsten Pyroxene in magmatischen und metamorphen Gesteinen sind Teil einer chemischen Gruppe, die auch „quadrilaterale Pyroxene“ genannt wird (PAPIKE ET AL., 1974). Diese Gruppe deckt einen bestimmten Bereich innerhalb des Ternärsystems ab, das aus den Endgliedern (Endmember) Wollastonit ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Enstatit (MgSi_2O_6) und Ferrosilit ($\text{Fe}^{2+}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) gebildet und auch „Ca-Mg-Fe Pyroxene“ genannt wird. Folgende Pyroxene dieser Gruppe werden unterschieden: Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Hedenbergit ($\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$), Enstatit (MgSi_2O_6), Ferrosilit ($\text{Fe}^{2+}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Pigeonit und Augit. Des Weiteren bilden Na-Pyroxene mit den Ca-Mg-Fe Pyroxenen lückenlose Mischminerale als zweite Gruppe, die so genannten Na-Ca Pyroxene. Die dritte Gruppe bilden die Na-Pyroxene. Die „nicht quadrilateralen“ Pyroxene enthalten andere Kationen, als die der Endglieder Ca-Mg-Fe-Pyroxene wie zum Beispiel Fe^{3+} , Mn^{2+} , Na^+ und Li^+ und bilden die vierte Gruppe. Minerale dieser Gruppe sind Johannsenit [$\text{Ca}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$], Omphacit [$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+},\text{Al}) \text{Si}_2\text{O}_6$], Akmit [$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$], Jadeit [$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$] und Spodumen [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$]. Für petrologische Untersuchungen und somit für die Gesteinsbestimmung wird aber prinzipiell zwischen Ortho- und Klinopyroxen unterschieden. In den vorliegenden Proben des *Mt. Timna* sind die Pyroxene der letzten Gruppe nicht enthalten. Deswegen beschränkte sich die Untersuchung auf Minerale der „Ca-Mg-Fe“ Pyroxengruppe.

Chemische Zusammensetzung der Amphibole

Die allgemeine Formel für die Amphibole ist $A_{0-1}B_2C_5[(\text{OH},\text{F})_2/\text{Z}_8\text{O}_{22}]$. Dabei kann die Position A von den Kationen Na^+ und K^+ eingenommen werden. Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} und Mn^{2+} besetzen die Position B, C wird von Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} und Ti^{4+} belegt. Si^{4+} und Al^{3+} nehmen die Position von Z ein. Der Austausch der

Position von C ist begrenzt. Dies gilt sowohl für Al^{3+} durch Fe^{3+} und Ti^{4+} mit den anderen Ionen als auch für den Austausch von Si^{4+} durch Al^{3+} .

Struktur der Amphibole

Die Amphibol Struktur ist ähnlich der der Pyroxene. Der wesentliche Unterschied liegt in der Bildung einer Doppelkettenstruktur der SiO-Tetraeder entlang der C-Kristallachse. Zwischen diesen Doppelketten stehen fünf Positionen zum Einbau von Kationen zur Verfügung, die als M1 bis M4 sowie als A bezeichnet werden. Die Positionen M1, M2 und M3 sind oktaedrisch koordiniert und teilen sich ihre Kanten. Dadurch entsteht ein Band, das parallel zur c-Achse verläuft, die Doppelketten verbindet und eine Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder Struktur bildet. Diese Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder Struktur ist mit einer größeren, [6] oder [8]-koordinierten M4 Position quer verbunden, die die Kanten der gegenüberliegenden Doppelketten verknüpft.

Durch die Doppelkettenstruktur entsteht ein sechszähliger Ring, der eine Mitte mit einer entsprechenden Lücke bildet. In dieser Lücke erfolgt die Aufnahme eines relativ großen einwertigen Anions (OH oder F). Zusätzlich kann dadurch auch ein Kation der A-Position aufgenommen werden. Dieses Kation zeigt eine [10] oder [12]-Koordination. Häufig wird diese A Stelle nicht besetzt und als so genannte „Leerstelle“ bezeichnet. Die häufigste Symmetrie der Amphibole ist monoklin, so genannte Klinoamphibole. Bei ihnen ist das Verhältnis der [6] zu [8]-Koordinationen der Kationen 5:2, wohingegen die Klinopyroxene ein Verhältnis von 2:2 aufweisen. Die rhombischen Orthoamphibole zeigen wie die entsprechenden Orthopyroxene eine [6]-Koordination für die Kationenplätze.

Nomenklatur der Amphibole

Die Klassifizierung der Amphibole basiert auf der chemischen Zusammensetzung der Standard-Amphibolformel $[\text{AB}_2\text{V}^{\text{VI}}\text{C}_5\text{IVT}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$, d.h. in Atome pro Formeleinheit (LEAKE ET AL., 1997). Dies steht im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Klassifizierungen von Mineralen, die auf der Basis der Mol%-Anteile der Mischkristalle erfolgen. Die Komponenten der Formeleinheiten werden, wie bereits beschrieben, in A, B, C, T und OH eingeteilt und stehen in Beziehung zu den kristallographischen Kationenpositionen:

- A - eine Position pro Formeleinheit (p.F.)
- B - zwei M4 Positionen p.F.
- C - ein Verbund von fünf Positionen; gebildet durch zwei M1, zwei M2 und einer M3 Position p.F.
- T - acht Positionen, eingeteilt in zwei Einheiten von jeweils vier Positionen.
- OH - zwei Positionen p.F.

Die Nomenklatur der Amphibole erfolgt in Abhängigkeit der Besetzung der B Position. Dies führt zu einer Unterteilung in hauptsächlich vier Gruppen. Diese Gruppen und die Bedingungen für ihre Unterteilung sind im Folgenden beschrieben:

- 1) Mg-FeMnLi Gruppe - Bedingungen: $(\text{Ca}+\text{Na})_{\text{B}} < 1.00$ und die Σ der L-Typ Ionen (Mg, Fe, Mn, Li) ≥ 1.00
- 2) Ca Gruppe - Bedingungen: $(\text{Ca}+\text{Na})_{\text{B}} \geq 1.00$ und $\text{Na}_{\text{B}} < 0.50$. Meistens ist $\text{Ca} > 1.5$
- 3) Na-Ca Gruppe - Bedingung: $(\text{Ca}+\text{Na})_{\text{B}} \geq 1.00$ und Na_{B} im Intervall zwischen 0.5 - 1.50
- 4) Na Gruppe - Bedingung: $\text{Na}_{\text{B}} \geq 1.50$

Auf dieser Basis wird die Klassifizierung der verschiedenen Amphibole anhand einzelner 2D-Diagramme jeder Gruppe durchgeführt. Abbildung 5.19 zeigt als Beispiel das Diagramm zur Bestimmung der Ca-Amphibole. Dieses Diagramm wurde zur Demonstration ausgewählt, weil der Großteil der in dieser Arbeit gemessenen Amphibole dieser Gruppe angehört und spektral untersucht wurde.

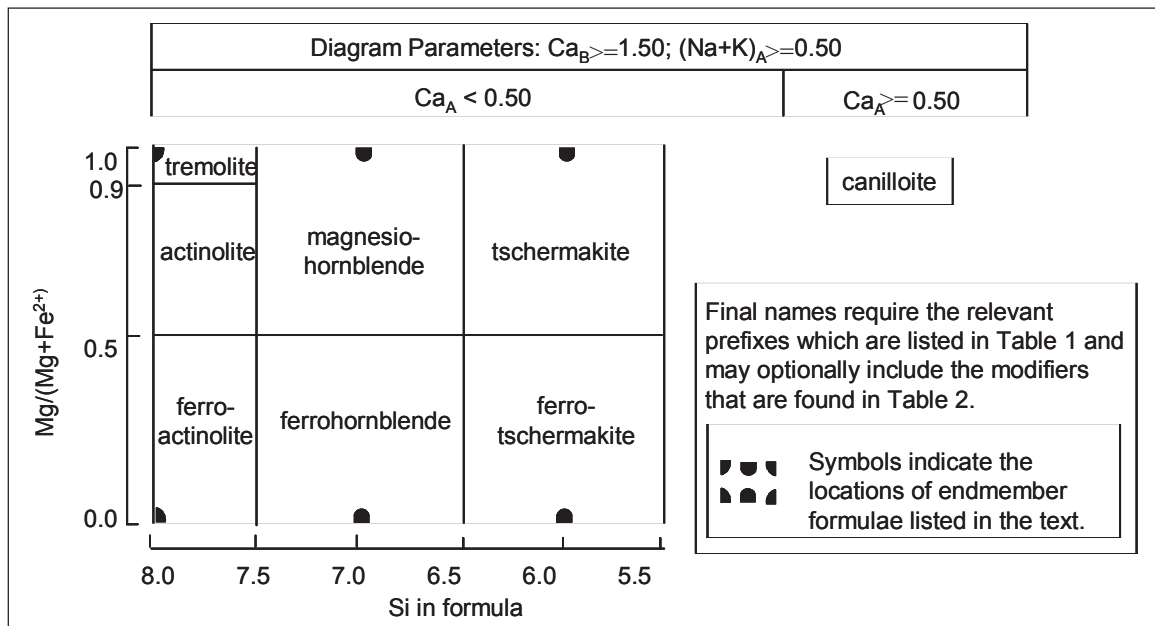


Abb. 5.19: Beispiel eines Klassifizierungsschemas für Ca-Amphibole nach LEAKE ET AL. (1997)

TIR Spektroskopie der Pyroxene

Spektrale Untersuchungen zu den Pyroxenen wurden hauptsächlich im VNIR Bereich durchgeführt. Eine Großzahl der Publikationen beschreibt die Haupt- und Spurenelementsystematiken der Pyroxene auf der Basis elektronischer Übergangsprozesse (ADAMS, 1974; BANCROFT AND BURNS, 1967; EVANS ET AL., 1967, GOLDMAN UND ROSSMAN, 1979 und ROSSMAN, 1974). Eine umfassende Zusammenfassung dieser Studien sowie die Beziehungen zwischen spektralen Merkmalen und deren zusammensetzungsbedingten Variationen im Wellenlängenbereich von 0.3 - 2.6 μm wird von CLOUTIS UND GAFFEY (1991) gegeben.

Untersuchungen im TIR zur Berechnung von Vibrationsfrequenzen erfolgten von SAKSENA (1961) und GASKELL (1967). Einen Vergleich zwischen Kettensilikaten mit unterschiedlichen Anionengehalten in den Einheitszellen führten LAZAREV UND TENISHEVA (1961) und RYALL UND THREADGOLD (1966) durch. Vergleiche spektraler Unterschiede zwischen den einzelnen Mischkristallen der Pyroxene zeigen RUTSTEIN UND WHITE (1971) und ESTEP (1972). Diese Untersuchungen wurden größtenteils mit transmissions- oder ramanspektroskopischen Methoden durchgeführt. Untersuchungen im TIR mittels emissionsspektroskopischer Methoden führte HAMILTON (2000) durch. Dabei wurden die spektralen Charakteristiken der Pyroxengruppe in Bezug auf ihre Struktur und Zusammensetzung analysiert.

Im Allgemeinen zeigen die quadrilateralen Pyroxene ihre Reststrahlenbande in einem Wellenlängenbereich von 8.3 - 12.5 μm (1200 - 800 cm^{-1}) aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Struktur. Hinsichtlich der Struktur ist deutlich erkennbar, dass die Orthopyroxene wie z.B. Enstatit innerhalb dieses Bereichs ein breites Spektralmerkmal aufweisen. Zusätzlich wird dieser Bereich in drei „lokale“ Minima aufgeteilt (Abb. 5.20). Weitere Merkmale sind v-förmige Minima zwischen 16.5 - 25 μm (600 - 400 cm^{-1}). Diese werden aber nicht weiter dargestellt, da sie für fernerkundliche Anwendungen zu analytischen Zwecken nicht genutzt werden können. Die Klinopyroxene der Raumgruppe C2/c zeigen z.B. zwischen 8.3 - 12.5 μm (1294 - 800 cm^{-1}) nur zwei breite Emissionsminima. Dabei ist das Minimum der längeren Wellenlängen zusätzlich in zwei „lokale“ Minima unterteilt (z.B. Diopsid in Abb. 5.20). Klinopyroxene zeigen weniger Merkmale als die Orthopyroxene. Diesen Unterschied führt HAMILTON (2000) auf die verschiedenen Strukturen zwischen Ortho- und Klinopyroxenen zurück. Die Klinopyroxene sind homogener und einheitlicher bezüglich ihrer Tetraederlagen. Die zwei symmetrischen C2/c Ketten sollten die gleichen Schwingungsfrequenzen generieren und damit weniger Gesamtschwingungen erzeugen als die A und B Ketten der Pbc Pyroxene.

In den Proben des *Mt. Timna* treten nur Orthopyroxene (Enstatit) mit einer sehr geringen Variation in ihrer chemischen Zusammensetzung auf und sind auf die Probe MB212 beschränkt. Die Grundlage für die Spektralanalyse der Pyroxene bilden ca. 60 Pyroxenspektren. Aus diesem Datensatz konnten die Einzelspektren, ähnlich wie bei den Feldspäten, in fünf Gruppen zusammengefasst werden. Abbildung 5.21 präsentiert diese fünf Spektren, absteigend nach dem Mg - Endmember Anteil. Diese Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Spektren aus HAMILTON (2000).

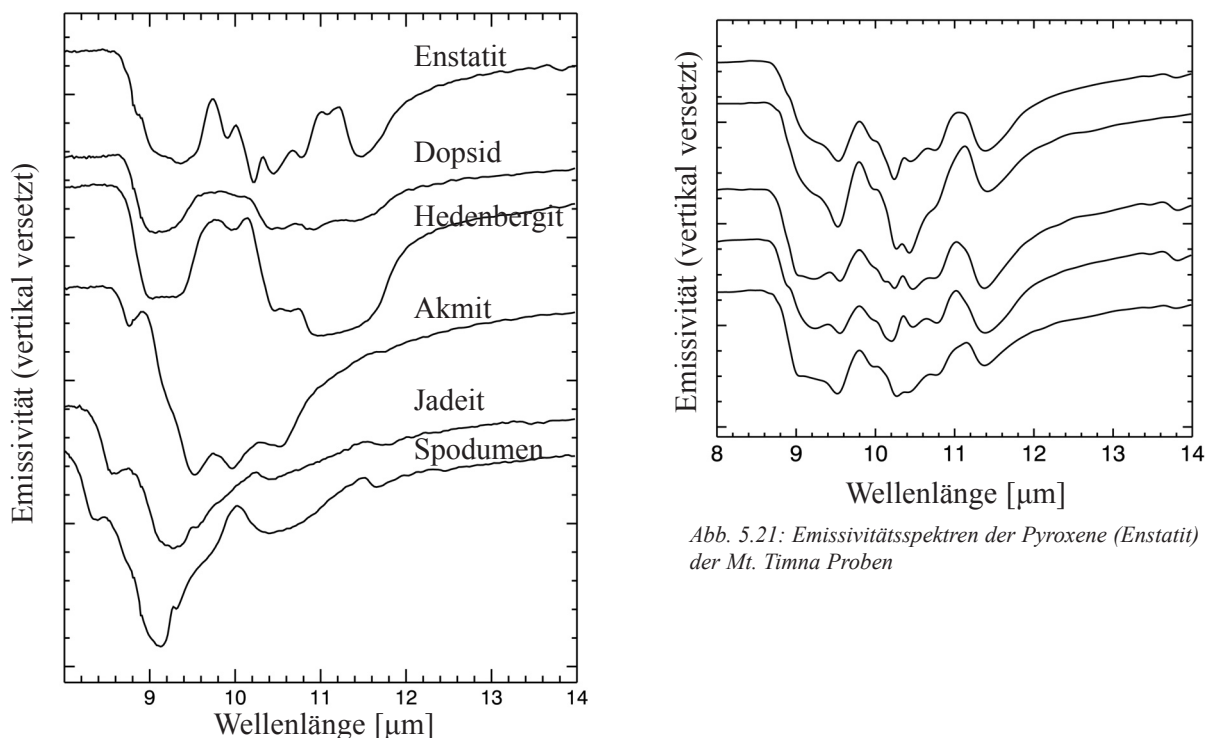


Abb. 5.20: Emissivitätsspektren verschiedener Pyroxene aus der ASTER spectral library (CHRISTENSEN ET AL., 2000)

Abb. 5.21: Emissivitätsspektren der Pyroxene (Enstatit) der *Mt. Timna* Proben

Alle fünf Spektren zeigen eine deutlich ausgeprägte Reststrahlenbande zwischen 8.6 - 12.5 μm (1162 - 800 cm^{-1}). Diese Bande ist in drei Minima an den Wellenlängen 9.55, 10.22 und 11.2 μm (1047, 978 und 893 cm^{-1}) unterteilt. Das Minimum ~ 10.22 μm zeigt die größten Variationen innerhalb der einzelnen Spektren. Für das Spektrum mit einem Anteil von $\text{Mg}_{79.4}$ ist dieser Bereich gegenüber den anderen Spektren stark verändert. Es ist wesentlich schmaler und ausgeprägter. Eine Erklärung konnte dafür bislang noch nicht gefunden werden. Auch konnte keine Systematik in den geringen Variationen der anderen Spektren innerhalb des gleichen Bereichs entdeckt werden, die eine Aussage über die Zusammensetzung der hier präsentierten Minerale ermöglicht. Das Merkmal bei 11.2 μm bleibt stabil in der Position und verändert kaum die spektrale Form. Eine systematische Veränderung der spektralen Charakteristik ist um die Wellenlänge 9.55 μm zu erkennen. Mit abnehmendem Mg_A -Wert nimmt ebenfalls die Breite des dort liegenden Emissionsminimum ab. Somit ist diese Änderung auf den Austausch von Mg gegen Fe zurückzuführen.

5.3.4.1 Korrelationsanalysen der Pyroxene

Die Korrelationsanalyse der Pyroxene erfolgte an einem begrenzten Datensatz, da die Proben des *Mt. Timna* keine hohen Variationen an Pyroxenen enthalten. Nach RDA Untersuchungen sind die auftretenden Minerale vorwiegend Enstatite. Für die Quantifizierung der Mineralzusammensetzungen anhand ihrer spektralen Charakteristik wurden die Parameter des Mol% Anteils des Enstatit und des Ferrosilit, wie auch die Gew.%-Anteile von Mg und Fe gewählt. Die chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen der Minerale werden in Tabelle A-3 im Anhang A aufgeführt.

Das Ergebnis der automatisierten Korrelationsanalyse für die Pyroxene zwischen ihren Spektralmerkmalen und ihren chemischen Zusammensetzungen und Mischkristallzusammensetzungen ist Abbildung 5.22 zu entnehmen. Das Merkmal mit der höchsten Korrelation bezüglich des En-Anteils mit einem Koeffizienten von 0.99 ist die Steigung einer Polynomanpassung 2. Grades (Nr. 1) zwischen den Wellenlängen 10.787 - 10.989 μm ($927 - 910 \text{ cm}^{-1}$). Dieses Merkmal erfasst die Flanke der kürzeren Wellenlängen des Emissionsmaximums bei 11.061 μm (904 cm^{-1}). Mit zunehmendem En-Anteil nimmt der Wert für dieses Spektralmerkmal ab. Die Steigung des Merkmals verhält sich somit umgekehrt proportional zu den chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen. Die zweithöchste Korrelation bildet das Verhältnis (Nr. 2) der Wellenlängen 9.310 und 10.799 μm ($1074 - 926 \text{ cm}^{-1}$) mit dem En-Anteil. Der Koeffizient beträgt 0.98. Dieses Merkmal nimmt mit Zunahme des En-Anteils ab. Das bedeutet, dass eine systematische Veränderung der Steigung zwischen den beiden Wellenlängen auf den Austausch von Fe durch Mg zurückzuführen ist. Mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.95 bildet das Merkmal der Standardabweichung (Nr. 3) der Wellenlängen 10.319 - 10.362 μm ($969 - 938 \text{ cm}^{-1}$) die dritthöchste Korrelation. Dieses Merkmal zeigt jedoch einen sehr kurzen Kanalintervall, so dass dieses Merkmal bei schlechteren spektralen Auflösungen nicht mehr zu erfassen ist und somit für weitere Analyse Zwecke unbrauchbar erscheint. Die Regressionsgeraden mit ihren Korrelationskoeffizienten sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

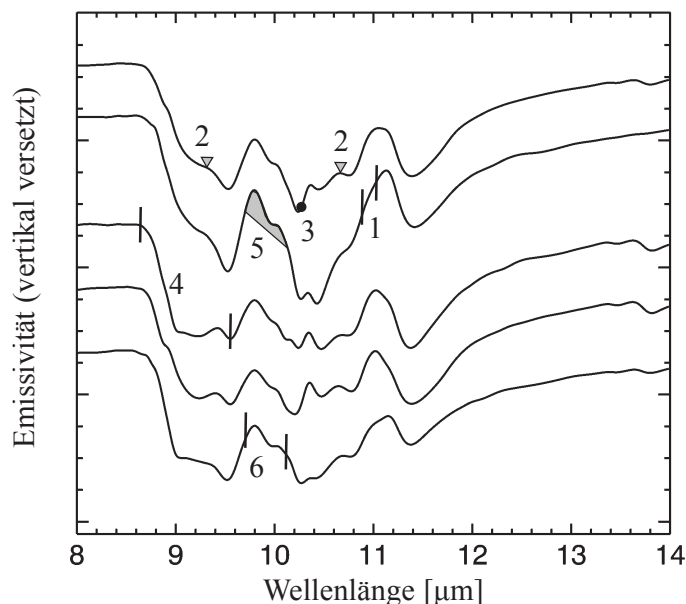


Abb. 5.22: Emissivitätsspektren der Pyroxenminerale mit den Spektralmerkmalen zur Quantifizierung der Mischkristallanteile des Enstatits

Weitere Merkmale, die eine Erfassung des En-Anteils ermöglichen, sind der Offset einer Polynomanpassung 2. Grades (Nr. 4) der Wellenlängen 8.826 bis 9.596 ($1133 - 1042 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Koeffizienten von 0.89, ein Flächenmerkmal (Nr. 5) zwischen den Wellenlängen 9.708 - 10.080 μm ($1033 - 992 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Koeffizienten von 0.8 und die Krümmung einer Polynomanpassung 2. Grades (Nr. 6) der Wellenlängen von 9.680 bis 10.080 μm ($1033 - 992 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Koeffizienten von 0.86.

TIR Spektroskopie der Amphibole

Der Großteil der spektroskopischen Untersuchungen von Amphibolen befasste sich bislang mit Analysen der Hydroxylschwingungen im Wellenlängenbereich von 2.63 - 6.60 μm ($3800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$). Ihre Merkmale, deren exakte Positionen eine Funktion der Stärke der Hydrogenverbindungen ist, treten als Fundamentalschwingungen im Wellenlängenbereich von 2.70 - 2.77 μm ($3703 - 3610 \text{ cm}^{-1}$) auf. Weitere spektrale Merkmale sind auf den Austausch der mit den Hydroxidionen in Koordination stehenden Kationen

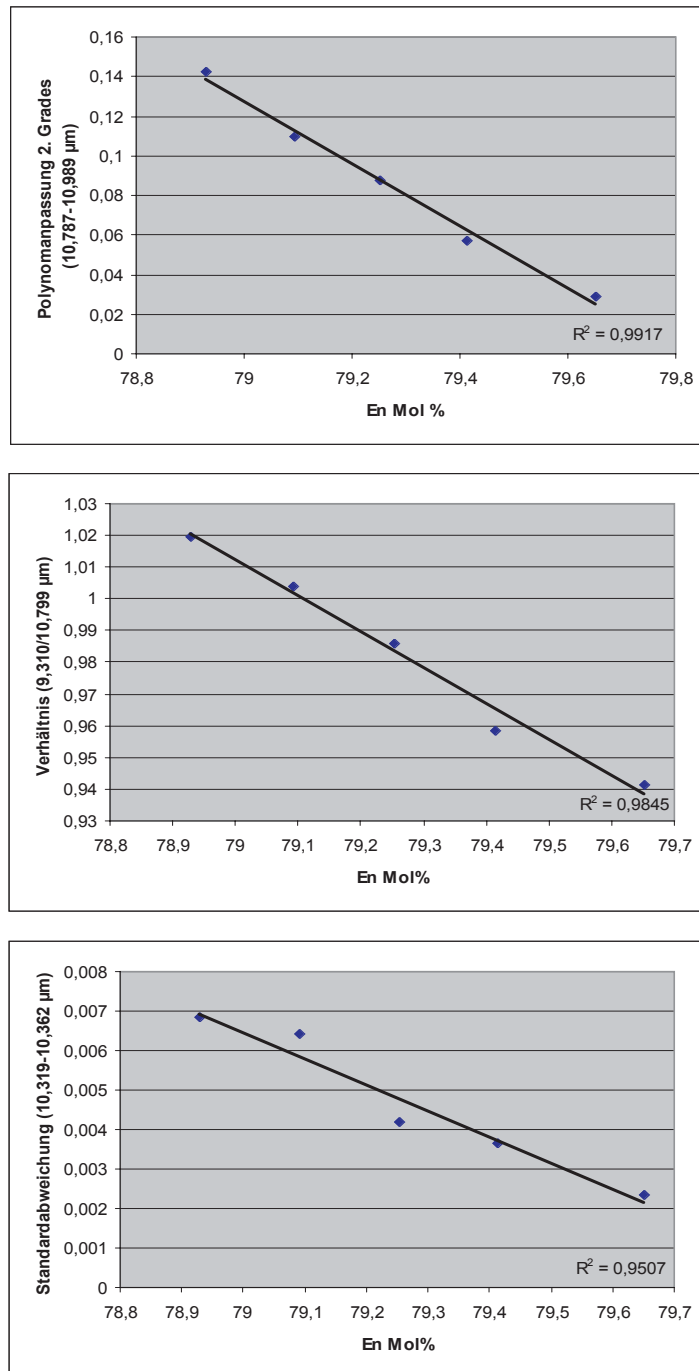


Abb. 5.23: Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmalen und Mischkristallanteil des Enstatits der Pyroxene

zurückzuführen. Dabei ist der Bereich der C-Kationen von Bedeutung. An dieser Stelle können drei M Positionen mit Mg und Fe^{2+} belegt werden und je nach Art des Einbaus zu Veränderungen der Spektralmerkmale führen. Je nach ihrer Intensität kann dadurch teilweise die Verteilung der Kationen abgeleitet werden. Eine ausführliche Beschreibung der Spektralmerkmale im Bereich der Hydroxylschwingungen wird zusammenfassend von verschiedenen Autoren in VEBLEN (1981) gegeben. Da dieser Wellenlängenbereich, aufgrund fehlender Transparenz der Atmosphäre, für die Erdbeobachtung nicht genutzt werden kann, wird auf eine Vertiefung dieser Spektralmerkmale verzichtet.

Spektrale Untersuchungen innerhalb der längeren Wellenlängen ($> 8 \mu\text{m}$) werden in wenigen Arbeiten beschrieben (z.B. KUKOVSKII UND LITVIN, 1970). Ihre Untersuchungen bezogen sich auf die Analyse von Ca-Amphibolen und deren Identifizierung anhand ihrer Spektren. Sie stellten eine Beziehung zwischen Wellenlängenbanden und chemischer Zusammensetzung her. Des Weiteren erfolgten in geringem Umfang Untersuchungen an Amphibolen mittels Ramanspektroskopie (WHITE, 1975 und BLAHA UND ROSASCO, 1978). Dabei wurden Tremolit- und Aktinolithspektren hinsichtlich ihrer signifikanten Fehlordnung der Kationen und deren Auswirkungen auf ihre spektralen Charakteristiken untersucht. Beispiele diffuser Reflexionsspektren verschiedener Amphibole geben HUNT UND SALISBURY (1970), ADAMS (1975) und SMITH UND STRENS (1976).

Eine umfangreiche Literatur- und Internetrecherche führte zu dem Schluss, dass eine ausführliche Untersuchung der Amphibole mittels Reflexions- oder Emissionsspektroskopischen Methoden bislang nicht durchgeführt wurde. Somit stehen Informationen über spektrale Reflexions- oder Emissionsmerkmale der direkten Beziehung zwischen Kristallstruktur oder den chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen nicht zur Verfügung.

Als Grundlage zur spektralen Analyse der Amphibole dienten ca. 240 Einzelmessungen. Wie bei den bisher untersuchten Mineralen, wurden diese Spektren zunächst in 30 Einzelgruppen zusammengefasst. Die hohe Anzahl von Gruppen ist auf die hohe Diversität ihrer spektralen Charakteristiken zurückzuführen. Eine weitere Zusammenfassung dieser 30 Gruppen wurde zunächst nicht durchgeführt. Ihre chemische Zusammensetzung präsentiert Tabelle A-4 im Anhang A. Abbildung 5.24 (von oben nach unten: Edenit (Ed) und Mg-Hornblende (Mg-Hb)) demonstriert anhand einer Auswahl von acht Spektren die hohe spektrale Variabilität innerhalb der Amphibole des *Mt. Timna*. Tabelle A-5 im Anhang A führt die chemische Zusammensetzung für die Minerale dieser Spektren auf. Im Gegensatz zu den Pyroxenen wird das Amphibolspektrum nur von einem deutlichen, breiten und v-förmigen Emissionsminimum um die Wellenlänge bei $10 \mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}) dominiert. Dieses Minimum verschiebt sich geringfügig in der Position. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die Orientierung der Kristalle im Schliiff zurückzuführen. An den Flanken dieses dominierenden Minimums befinden sich zwei weniger ausgeprägte Minima. Bei der Position um $10.9 \mu\text{m}$ (917 cm^{-1}) ist das Minimum von sehr geringer Intensität. Das Minimum in den kürzeren Wellenlängen liegt bei $9.4 \mu\text{m}$ (1063 cm^{-1}). Es ist wesentlich stärker ausgeprägt als das schwache Minimum der längeren Wellenlängen. In Richtung der kürzeren Wellenlängen befindet sich bei $8.75 \mu\text{m}$ (1142 cm^{-1}) ein weiteres Merkmal. Es variiert in der Intensität und unterscheidet sich aufgrund seiner wechselnden Ausprägung von den anderen Merkmalen.

Der Wellenlängenbereich zwischen $8.8 - 9.7 \mu\text{m}$ ($1036 - 1031 \text{ cm}^{-1}$) zeigt deutliche Variationen in der spektralen Charakteristik. Einige Spektren, z.B. a, besitzen in diesem Bereich eine deutliche Strukturierung des Spektralverlaufs. Andere Spektren, z.B. b, zeigen einen einfachen spektralen Verlauf (Abb. 5.24). Zurückzuführen ist dieses Verhalten vermutlich auf den unterschiedlichen Einbau der Kationen in das Kristallgitter.

Eine eindeutige Systematik in der spektralen Charakteristik der Amphibole, die auf die Zusammensetzung der Minerale oder auf einen Mischkristallanteil schließen lässt, konnte bei der visuellen Analyse nicht festgestellt werden. Das zur Verfügung stehende Probenmaterial enthält keine hohen Variationen an Amphibolen. In diesem Fall konnten nur Mg-Hornblende, Edenit und ganz wenige Pargasite identifiziert werden. Die in Abbildung 5.24 aufgeführten Spektren zeigen jedoch Tendenzen, die für identifikative Aussagen genutzt werden können. Zum Beispiel zeigen die Edenit Spektren ein breiteres, flacheres und weniger strukturiertes Hauptminimum bei $10 \mu\text{m}$ als die Mg-Hornblende, bei der dieses Merkmal sehr viel intensiver und schmaler erscheint. Auch die oben erwähnten schwächeren Merkmale (bei 8.75 und $10.94 \mu\text{m}$) sind bei den Mg-Hornblendens stärker ausgeprägt als beim Edenit. Damit ist es möglich das Mineral grob einzuordnen, es kann jedoch keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung getroffen werden.

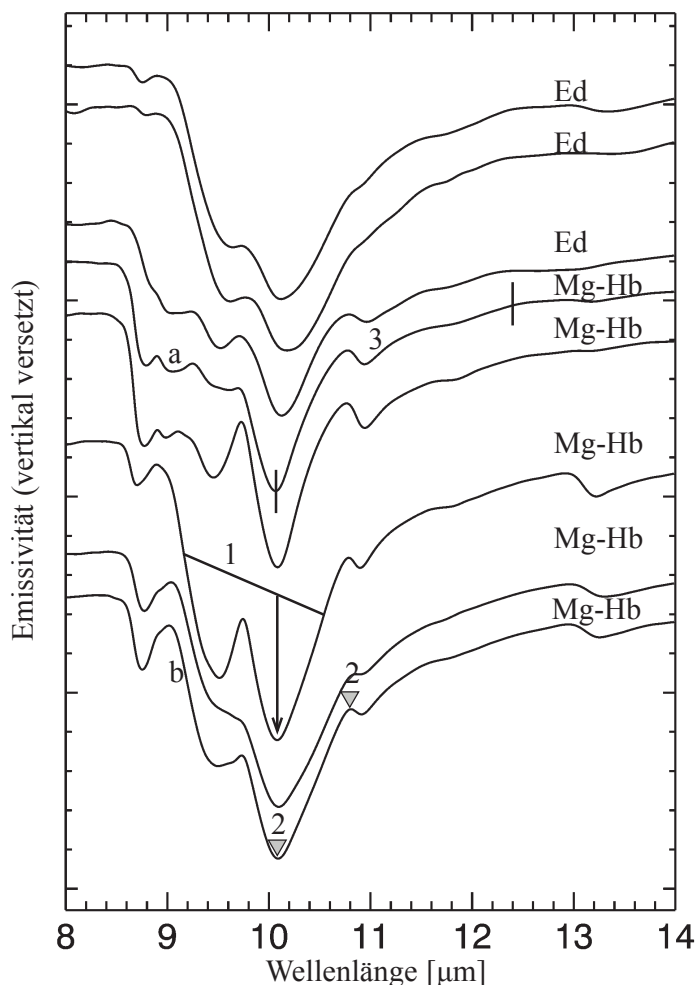


Abb. 5.24: Emissivitätsspektren verschiedener Amphibolminerale (Edenit - Ed, Mg Hornblende - Mg-Hb)

5.3.4.2 Korrelationsanalysen der Amphibole

Wie schon durch visuelle Interpretation der Amphibolspektren zu vermuten war, konnten keine Spektralmerkmale bezüglich der Mineralzusammensetzungen extrahiert werden. Die automatisierte Analyse der Amphibole untersuchte deren Spektren hinsichtlich der Formeleinheiten von Si, Mg, Fe^{2+} , Mn und Ca sowie deren Gew.-%-Anteile. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.24 vorgestellt. Die signifikanten Spektralmerkmale sind auf den Si-Gehalt zurückzuführen und zeigen Korrelationskoeffizienten um 0.85 (Merkmale: Bandentiefe (Nr. 1); Verhältnis (Nr. 2) und die Krümmung einer Polynomanpassung 2. Grades (Nr.3)). Die Regressionsgeraden und Koeffizienten sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Für alle anderen untersuchten Elemente konnten Korrelationskoeffizienten > 0.5 nicht erreicht werden. Die spektralen Variationen sind zu groß, als dass stabile mineralspezifische Spektralmerkmale extrahiert werden können. Dies kann auf die hohe Anzahl der eingebauten Elemente und deren Wechsel in den zu belegenden Positionen innerhalb des Kristallgitters zurückzuführen sein. Somit kann für die Zusammensetzung der Amphibole des *Mt. Timna* keine Quantifizierung anhand ihrer Spektren erfolgen.

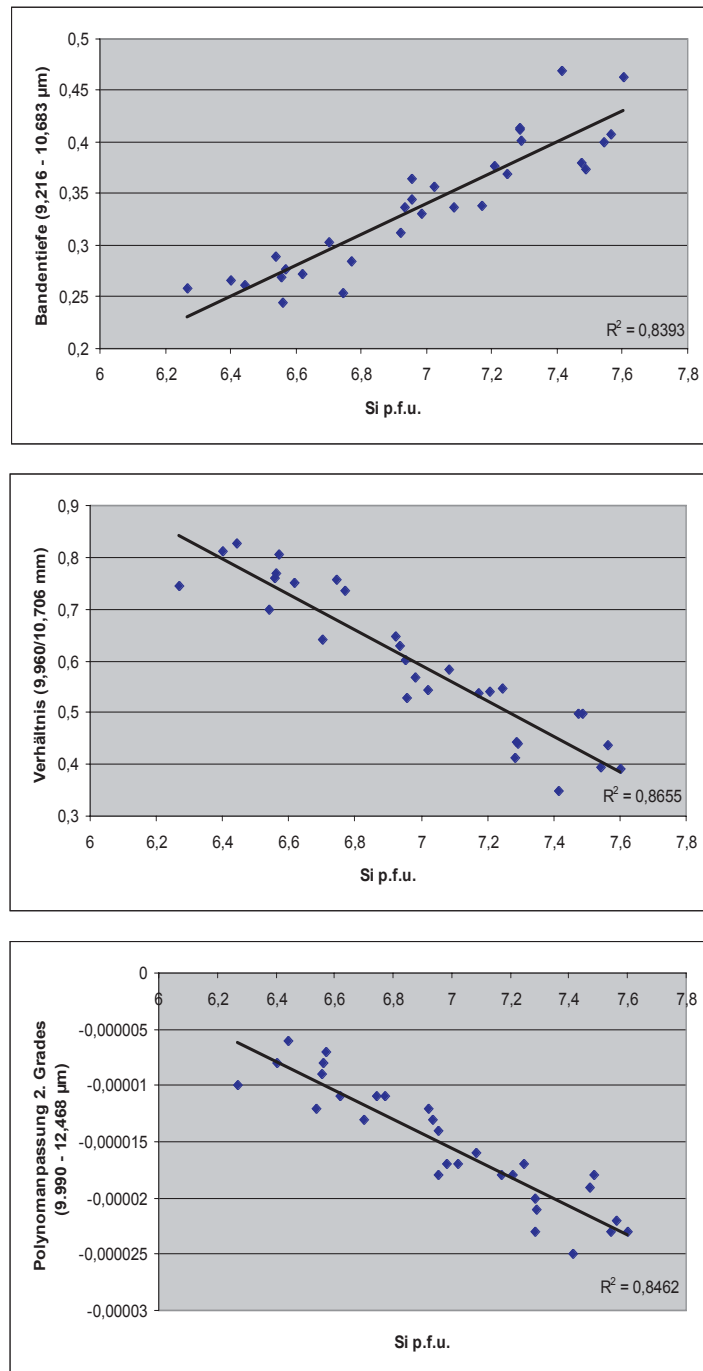


Abb. 5.25: Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmalen und Si-Anteil pro Formeleinheit der Amphibole

5.3.5 Olivine

Der Olivin ist ein wichtiges gesteinsbildendes Mineral für die ultramafischen Gesteine und Hauptbestandteil der Mantelgesteine. Häufig ist es auch als Einsprengling in Basalten zu finden.

Chemische Zusammensetzung der Olivine

Die allgemeine Formel des Olivins ist M_2SiO_4 . Dabei werden an der M Position die Elemente Ca, Mg, Fe und Mn sowie eine Mischung aus ihnen eingebaut. Am häufigsten tritt der Olivin $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ in der Natur auf, der Mischkristalle aus den zwei Endgliedern Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4) bildet. Zwischen diesen beiden Endgliedern besteht eine lückenlose Mischreihe. In gesteinsbildend auftretenden Olivinen überwiegt hauptsächlich der Forsterit den Fayalit mit 90-70 %. Große Bedeutung hat die Diadochie der zweiwertigen Ionen Mg, Fe, Ni und Co. Der Austausch von Mg oder Fe in den Olivinen durch Ni ist von wirtschaftlicher Bedeutung. Der Anteil beträgt zunächst 0.1 - 0.6 Masse% und ist gegenwärtig nicht abbauwürdig. Durch Verwitterungsprozesse kann es jedoch im Verwitterungsrückstand zur Anreicherung von Ni bis in die Zehnerpotenz kommen. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes des Forsterit (1890°C) ist der Olivin sehr hitzebeständig und wird als feuerfestes Material verwendet.

Struktur der Olivine

Die Struktur des Olivins ist angenähert als hexagonal zu beschreiben. Dabei befinden sich die Si Atome in den kleinen tetraedrischen Lücken zwischen 4 O Atomen. Die Mg⁻ und Fe²⁺-Ionen sind mit 6 O Atomen oktaedrisch koordiniert und nehmen die größeren Lücken ein. Bei dieser Struktur entstehen keine gemeinsamen Flächen zwischen den Polyedern, so dass isolierte SiO_4 -Tetraeder (Inselsilikate) auftreten, die durch Ketten von Okatedern (Sauerstoff+Kation) verbunden sind. Die Positionen der Kationen werden mit M1 und M2 angegeben. Dabei besetzen die Kationen nicht gleichwertige Positionen im Kristallgitter. Die eine Hälfte besetzt das Symmetriezentrum der Struktur (M1), während die andere Hälfte die Spiegelebene der Struktur besetzt (M2). Bei Drücken ab 50 kbar geht diese Olivinstruktur in eine dichter gepackte Spinellstruktur über.

Nomenklatur der Olivine

Die Nomenklatur aller in der Natur vorkommenden Olivine kann durch ein quartenäres System von Mg_2SiO_4 (Forsterit - Fo) - Fe_2SiO_4 (Fayalit - Fa) - Mn_2SiO_4 (Tephroit - Te) - Ca_2SiO_4 (Larnit - La) beschrieben werden. Das Endglied Larnit kristallisiert in der Natur jedoch nicht in einer Olivinstruktur und wird nur aufgrund der chemischen Zusammensetzung mit in die Olivinnomenklatur einbezogen. Mit diesen Endgliedern können vier Dreistoffdiagramme (La-Fo-Fa; Fo-La-Te; Te-Fa-La und Fo-Fa-Te) gebildet werden, die eine Bestimmung der verschiedenen Olivine ermöglichen (MOSSMAN UND PAWSON, 1976). Dabei ist die Mischreihe zwischen Fo und Fa des Fo-Fa-Te-Diagramms dominierend. Diese Mischreihe wird auch als binäres Fo-Fa System bezeichnet. Die einzelnen Minerale dieser Reihe werden durch die Mol%-Anteile des Forsterits und Fayalits klassifiziert. Die Mischreihe ist vereinfacht nach RÖSLER (1991) in Abbildung 5.26 beschrieben.

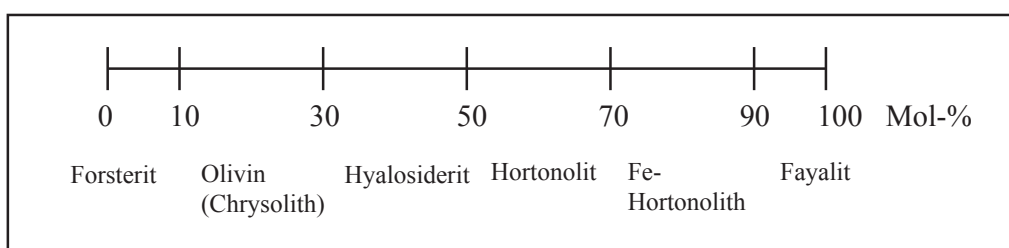


Abb. 5.26: Vereinfachtes Klassifizierungsschema der Forsterit-Fayalit Serie

TIR Spektroskopie der Olivine

Ein Großteil quantitativer Analysen an Olivinen erfolgte im Wellenlängenbereich von sichtbarem Licht bis in das kurzwellige Infrarot. BURNS (1970B), HUNT UND SALISBURY (1970A), ADAMS (1975), KING UND RIDDLEY (1987), CLOUTIS (1997) und SUNSHINE UND PIETERS (1998) geben Beispiele reflexionsspektroskopischer Olivinanalysen bezüglich der chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen. In diesen Arbeiten werden Zusammenhänge zwischen dem Einbau bestimmter Kationen und den daraus resultierenden Absorptionsbanden hergestellt. Das dominierende Merkmal der Olivine ist in diesem betrachteten Wellenlängenbereich als breite Absorptionsbande um 1 μm zu sehen. Dieses Merkmal ist auf den Einbau des

Fe^{2+} und dessen Elektronenübergänge innerhalb der Kristallstruktur zurückzuführen und zeigt einen Versatz in die längeren Wellenlängen sowie eine Zunahme der Intensität mit der Zunahme des Eisenanteils. Des Weiteren präsentieren die Untersuchungen das spektrale Verhalten der Olivine bezüglich des Einbaus von Mg und Mn.

Olivinanalysen im TIR erfolgten beispielsweise von DUKE UND STEPHENS (1964), BURNS UND HUGGINS (1972), mittels transmissionsspektroskopischer Methoden. BURNS UND HUGGINS (1972) analysierten Mineralspektren der Olivinmischreihen Forsterit-Fayalit, Fayalit-Tephroit und Tephroit-Forsterit nach Abhängigkeiten der einzelnen Absorptionsbanden von den Mischkristallzusammensetzungen in Mol%-Anteilen. Im Wellenlängenbereich zwischen 10 - 12 μm konnten fünf Banden bestimmt werden, die sich mit den Variationen der Kationen verändern. Dabei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Zunahme des Eisengehalts und der Verschiebung der Banden bei der Forsterit-Fayalit Reihe in die längeren Wellenlängen hergestellt werden. Diese Verschiebung ist hauptsächlich auf die entsprechende Abnahme der Schwingungsenergie gegenüber der Zunahme von Radius und Masse der Kationen zurückzuführen, die die SiO_4 -Tetraeder verbinden (DUKE UND STEPHENS, 1964).

Die Arbeit von SALISBURY ET AL. (1991) demonstriert direktional hemisphärisch gemessene Reflexionsspektren von Olivinen. In dieser Untersuchung werden Veränderungen der spektralen Charakteristik in Abhängigkeit der Korngröße aufgeführt. Weitere Olivinspektren, aufgezeichnet mit emissivitätsspektroskopischen Methoden, werden in KIMBERLY ET AL. (1999) und HAMILTON UND CHRISTENSEN (1997) präsentiert. In ihren Arbeiten werden quantitative Mineralbestandsanalysen magmatischer Gesteine mittels Gesteinsspektren vorgestellt. Nach Sichtung der Literatur erfolgten bisher noch keine reflexionsspektroskopischen Untersuchungen im TIR hinsichtlich der Mischkristallzusammensetzung von Olivin.

Die Olivinspektren dieser Untersuchung wurden von der Olivin-Norit-Probe gemessen. Insgesamt umfasst der Datensatz 80 Mineralspektren, die in sechs Gruppen zusammengefasst werden konnten und in Abbildung 5.27 sortiert nach dem Fo Mol%-Anteil von oben (höchster Anteil) nach unten (niedrigster Anteil) dargestellt sind. Die chemischen Analysen der Minerale sind in Tabelle A-6 im Anhang A aufgeführt.

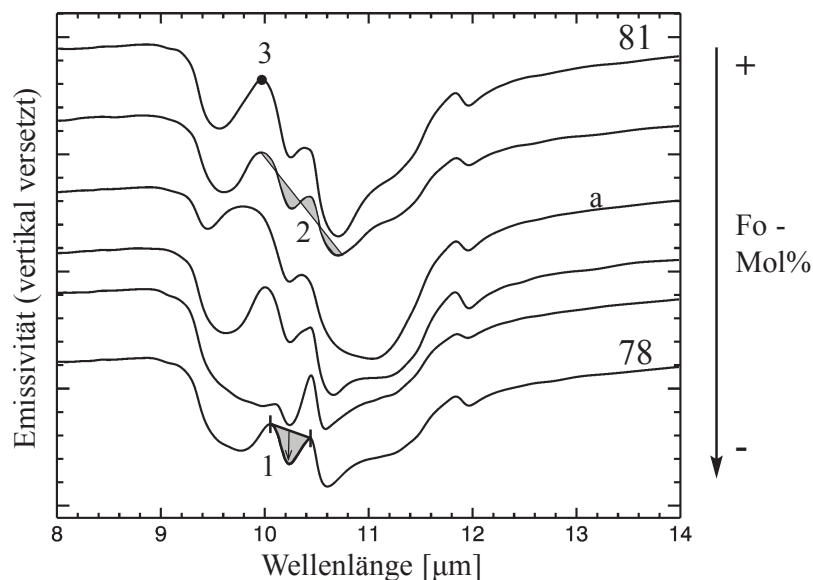


Abb. 5.27: Emissivitätsspektren verschiedener Olivinminerale

Die Olivinspektren zeigen in dem Wellenlängenbereich zwischen 10 und 12 μm ($1000 - 833 \text{ cm}^{-1}$) breite und intensive Spektralmerkmale. Dabei sind drei deutliche Emissionsminima bei $\sim 9.6 \mu\text{m}$, $\sim 10.23 \mu\text{m}$ und

~ 10,65 μm (1041, 977 und 939 cm^{-1}) erkennbar. Die Spektren unterscheiden sich deutlich voneinander, obwohl die chemische Zusammensetzung der Minerale nur geringe Variationen aufweist. Das ausgeprägteste Emissionsminimum ~ 10,6 μm zeigt einen Versatz von den längeren zu den kürzeren Wellenlängen. Dies ist auf die Zunahme des Eisengehalts zurückzuführen und wird durch die zuvor vorgestellten Arbeiten bestätigt. Eine Ausnahme bildet das Spektrum (a) in der Mitte der Reihe. In diesem Fall tritt ein wesentlich größerer Versatz in Richtung der längeren Wellenlängen auf, der im Verlauf der Arbeit nicht weiter erklärt werden konnte. Das gleiche Fe-bedingte Verhalten ist für das Minimum bei 10,2 μm zu erkennen. Das Minimum verschiebt sich von 10,256 nach 10,235 μm . Auch hier bildet das Spektrum (a) eine Ausnahme und zeigt einen Versatz in die kürzeren Wellenlängen. Einen linearen Zusammenhang zwischen der Fe-Zunahme und dem Merkmalsversatz (BURNS UND HUGGINS, 1972) konnte nicht festgestellt werden. Dies ist vermutlich auf die zu geringe chemische Diversität der Proben zurückzuführen, welche auch die sehr geringen Verschiebungen erklären kann. Deswegen ist eine quantitative Aussage bezüglich des Fe-Gehalts auf der Basis der Bandenverschiebung nicht möglich. Es ist jedoch die Tendenz einer systematischen Verschiebung erkennbar. Der Bereich zwischen 9 und 10 μm zeigt keine Systematik und wird deswegen bei der weiteren Analyse nicht berücksichtigt. Ein Vergleich mit den Absorptionsmerkmalen, die bei BURNS UND HUGGINS (1972) vorgestellt werden, kann nicht erfolgen, weil zwei verschiedene Messmethoden durchgeführt wurden und aufgrund der physikalischen Prozesse die Spektralmerkmale nicht an den gleichen Positionen erscheinen.

Korrelationsanalysen der Olivine

Die quantitative Analyse der Olivinspektren bezüglich ihrer Mischkristallzusammensetzung beschränkte sich auf die Untersuchung der Fo Mol%-Anteile und der Mg und Fe Gew.%-Anteile. Untersuchungen bezüglich der Ca, Mn Gew.%- und Fa Mol%-Anteile wurden als nicht sinnvoll erachtet, weil das Probenmaterial einen deutlich forsteritdominierenden Anteil aufweist. Abbildung 5.27 präsentiert die Ergebnisse der Korrelationsanalysen zwischen Spektralmerkmalen und chemisch-mineralogischen Parametern der Olivine. Es konnte für den Fo Mol%-Anteil ein Spektralbereich extrahiert werden, der mit drei Merkmalen erfasst wurde. Dieses Wellenlängenintervall (Nr. 1) von 9,950 - 10,550 μm (1001 - 948 cm^{-1}) kann als Fläche, als Bandtiefe und durch die Steigung des spektralen Verlaufs beschrieben werden, die jeweils mit dem Fo Mol%-Anteil mit einem Koeffizienten von über 0,9 korrelieren. Für den Fe Gew.%-Anteil konnten im Wellenlängenbereich zwischen 9,9 - 10,8 μm (1010 - 926 cm^{-1}) zwei Merkmale (Fläche (Nr. 2) zwischen 9,960 - 10,799 μm und Max-Wert (Nr. 3) bei 9,970 μm) extrahiert werden. Beide Merkmale zeigen einen Korrelationskoeffizienten von 0,9. Der Mg Gew.% -Anteil wurde ebenfalls mit Korrelationskoeffizienten um die 0,9 bestimmt. Insgesamt konnten fünf Merkmale extrahiert werden, die im Wesentlichen die spektralen Charakteristiken im Wellenlängenbereich von 9,9 μm bis 10,96 μm mittels Verhältnis (10,08/10,277 μm und 10,193/10,277 μm), Flächen (10,288 - 10,964 μm und 10,07 - 10,352 μm), die Steigung und Krümmung einer Polynomannpassung 2. Grades (9,940 - 10,964 μm) erfassen. Die drei besten Regressionsgeraden der Spektralmerkmale und der Fo Mol% Anteile sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

Die extrahierten Merkmale erlauben somit eine quantitative Aussage zur Olivinzusammensetzung zu machen. Diese Analyse beruht jedoch auf Probenmaterial mit einer sehr begrenzten Zusammensetzung der Olivinkristalle. Zur Bestätigung der in dieser Arbeit erreichten Ergebnisse müssen weitere Proben mit einer größeren Variation der Mischkristallzusammensetzung durchgeführt werden. Damit muss klargestellt werden, ob sich die in dieser Analyse extrahierten Spektralmerkmale auch bei niedrigen Forsteritgehalten linear verändern. Die Tendenzen dazu sind vorhanden. Somit kann vorerst festgestellt werden, dass trotz der geringen Variationen der chemischen Zusammensetzungen bzw. Mischkristallzusammensetzungen sinnvolle Aussagen über die Zusammensetzung der Olivinkristalle gemacht werden können.

5.3.6 Quarz, Schichtsilikate und Akzessorien

In diesem Kapitel werden die Minerale und deren Spektren vorgestellt, deren Mischkristallanteile nicht quantifiziert wurden. Da sie jedoch auf den spektralen Verlauf der Gesteinsspektren (je nach Anteil) Einfluss ausüben, erfolgt die Beschreibung der wichtigsten Vertreter. Dabei wird zunächst auf die Minerale eingegangen, die mit einem Anteil von über 5 % in den Gesteinen des *Mt. Timna* auftreten. Anschließend werden die Spektren der Minerale, mit Bestandteilen < 5 % im Gestein, aufgeführt.

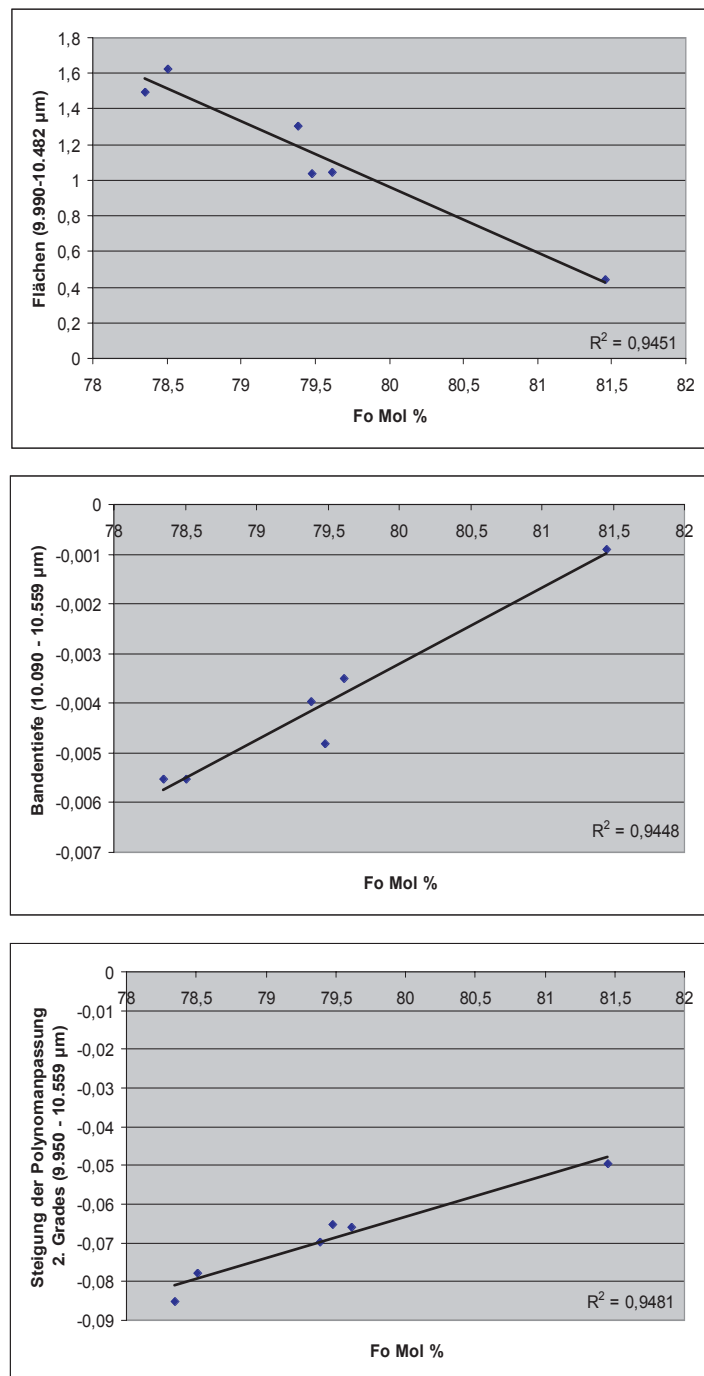


Abb. 5.28: Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmalen und Fo Mol%-Anteil der Olivine

Quarz

Quarz ist eines der Hauptminerale granitischer und granitoider Gesteine. Des Weiteren ist der Quarz ein Bestandteil vieler Sedimente wie zum Beispiel der Sandsteine. Die chemische Formel des Quarzes ist SiO_2 . Natürlich gebildete Quarze sind im Gegensatz zu den meisten anderen Mineralen sehr arm an Element-Verunreinigungen, was auf die Kristallstruktur zurückzuführen ist. Der Quarz ist ein trigonales Gerüstsilikat bei dem die SiO_4 -Tetraeder über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind und pseudo-hexagonale O-Ringe bilden. Es wird zwischen einem Tief- und einem Hochquarz unterschieden. Bei dem Tiefquarz sind die

Sechseringe gewinkelt. Beim Hochquarz sind sie gestreckt. Tiefquarz entsteht bei niedrigeren Temperaturen als Hochquarz.

Reflexionsspektroskopische Untersuchungen im TIR am Beispiel des Quarz werden in SALISBURY ET AL. (1987), SALISBURY UND WALTER (1989), THOMSON UND SALISBURY (1993) und SALISBURY ET AL. (1991) vorgestellt. Emissionsspektroskopische Untersuchungen am Quarz erfolgten von RAMSEY UND CHRISTENSEN (1998), RUFF ET AL. (1997) und CHRISTENSEN ET AL. (2000). Ein Großteil dieser Untersuchungen bezog sich auf die Erfassung der spektralen Charakteristik des Quarzes in Abhängigkeit von der Korngrößevariation oder auf die Quantifizierung des Quarzanteils in Mineralmischungen verschiedener Mineralpulver mittels Gesteinsspektren. Weitere Untersuchungen dienten der Analyse von Streuungstheorien, die mittels unterschiedlicher spektroskopischer Methoden erfolgten (WALD UND SALISBURY, 1995).

Im TIR zeigt der Quarz seine charakteristischen Spektralmerkmale (Reststrahlenbanden) zwischen 8 und 10 μm ($1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$), die auf Vibrationsschwingungen der Atome und Moleküle des Kristalls zurückzuführen sind (siehe Kapitel 4.3). Die beiden ausgeprägtesten Emissionsminima liegen bei 8.4 und 9.0 μm ($1190 - 1111 \text{ cm}^{-1}$), die durch ein „lokales“ Emissionsmaximum bei 8.6 μm getrennt sind. Ein weiteres, weniger starkes Minimum ist zwischen 12 - 13 μm ($833 - 769 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen. Die in dieser Arbeit untersuchten Quarzspektren zeigten untereinander geringe spektrale Variationen. Deswegen kann ein beliebiges Quarzspektrum als repräsentativ für alle Quarze betrachtet werden und ist in Abbildung 5.29 dargestellt.

Glimmer (Hell- und Dunkelglimmer) und weitere Schichtsilikate

Muskovit und Biotit

In die Gruppe der Glimmerminerale werden der Muskovit und der Biotit eingeordnet. Glimmer gehören zu den Schichtsilikaten. Die allgemeine Formel der Glimmer ist $A_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Wobei A von Al oder Mg und seltener von Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn und Ni besetzt wird. Ein weiterer Kationeneinbau (K, Na und Ca) erfolgt durch die Si-Al Substitution. Zusätzlich ist der Einbau von Hydroxid- oder Wassermolekülen zwischen den Zwei- und Dreischichtpaketen möglich.

Muskovit ($\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) und Biotit ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) sind Dreischichtsilikate, deren Basisschicht aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut wird. Die zweite Schicht (mittlere Schicht) besteht aus Mg oder Al-Hydroxid-Oktaedern. Die dritte Schicht ist wieder eine SiO_4 -Tetraederschicht, deren Spitzen entgegengesetzt der ersten Schicht orientiert sind, so dass eine T-O-T Struktur bzw. eine Dreischichtstruktur entsteht. Zwischen den einzelnen Dreischichtlagen können weitere Ionen (K, Na, Ca etc.) eingebaut werden. Der Muskovit lagert K zwischen seinen Tetraederschichten der Dreischichtpakete ein. Der Biotit baut zusätzlich Mg und Fe in sein Gitter ein. Beide Minerale kristallisieren hauptsächlich monoklin. Der Muskovit tritt häufig als feinschuppiges Aggregat mit Seidenglanz auf und wird als Serizit bezeichnet. Beide Minerale sind gesteinsbildend und gehören zu den Gemengteilen einiger Intrusivkörper wie zum Beispiel Granite und Gneise.

Ein Großteil von Untersuchungen an Glimmern erfolgte mittels des Reflexionsbereichs (0.4 - 2.5 μm) bei HUNT UND SALISBURY (1970A), HUNT ET AL. (1973), ADAMS (1975). Weitere Glimmerspektren werden in der Spektralbibliothek des United States Geological Survey (USGS) im Internet vorgestellt. Die Hauptmerkmale in diesem Wellenlängenbereich befinden sich für den Muskovit bei 1.4, 2.2, 2.3 und 2.4 μm und sind auf OH-Schwingungen zurückzuführen. Beim Biotit sind die OH-abhängigen Absorptionsbanden von den Fe-abhängigen Merkmalen überprägt, so dass sehr breite Absorptionsbanden bei 0.6 und 1.3 μm zu erkennen sind und im Bereich zwischen 2-2.5 μm kaum bzw. sehr schwache Spektralmerkmale auftreten.

In der thermalen Absorptionsspektroskopie zeigt VELDE (1978) eine deutliche Absorptionsbande um die 10 μm (1000 cm^{-1}) für den Muskovit an und führt diese auf eine Si-O Streckschwingung zurück. Weitere Absorptionsbanden sind bei 12.8 μm (781 cm^{-1}) und bei 13.3 μm (752 cm^{-1}) aufgrund von Al-O bzw. Al-O-Si Schwingungen. Beispiele für Glimmerspektren im TIR in der Reflexions- und Emissionsspektroskopie sind

in SALISBURY ET AL. (1991), FEELY UND CHRISTENSEN (1999) aufgeführt. Die ASU Spektralbibliothek im Internet präsentiert weitere Glimmerspektren. Dabei wird gezeigt, dass die Spektren vom Biotit dem des Chlorits sehr ähnlich sind. Beide zeigen ein einfaches Emissionsminimum um die $9.8\mu\text{m}$ (1020 cm^{-1}). Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit für die gemessenen Minerale bestätigt werden (Abb. 5.29). Die Muskovitspektren der *Mt. Timna* Proben zeigen ein ausgeprägtes Minimum bei $9.6\mu\text{m}$ (1041 cm^{-1}) (Abb. 5.29). Dies steht im Gegensatz zu Muskovitspektren der ASU Spektralbibliothek. Diese Spektren zeigen ein Doppelmerkmal mit einem Minimum bei 9.1 (1099 cm^{-1}) und $9.6\mu\text{m}$ (1041 cm^{-1}). Eine Erklärung wäre, dass nur bestimmte Orientierungen innerhalb des Schliffes erfasst werden. Dies kann auf die Schichtstruktur zurückgeführt werden, denn die Dünnschlifffläche ermöglicht nur die Messung bestimmter Kristallflächen, die \pm parallel zur Oberfläche orientiert sind. Kristalle die senkrecht dazu liegen, können nicht erfasst werden, weil die Glimmerblättchen im Queranschnitt zu dünn für die Messoptik sind. Dadurch können möglicherweise nicht alle spektralen Merkmale des Muskovits erfasst werden.

Serpentin

Serpentine gehören zu der Serpentin-Talk-Pyrophyllit-Gruppe und entstehen bei hydrothermalen Alterationen von magnesium- bzw. aluminiumhaltigen Gesteinen. Ausgangsmaterial für Serpentin und Talk sind Olivine und rhombische Pyroxene, die hauptsächlich in basischen und ultrabasischen Gesteinen vertreten sind. Serpentin ist ein Zweischichtsilikat. Die Formel für Serpentin ist $\text{Mg}_3[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$. Dieses Mineral besitzt eine Mg-Oktaederschicht. Das Mg-Ion ist größer als das Al-Ion, so dass es zu einer geringen Aufweitung der Oktaederschicht kommt. Dadurch ist der Gitterabstand zwischen SiO_4 -Tetraeder und Oktaederschicht nicht exakt identisch, so dass eine Krümmung der Zwischenschicht erfolgt und eine faserige Struktur (Chrysotil) entsteht. Eine weitere Variante kann entstehen, indem ein periodischer Wechsel der Oktaeder und SiO_4 -Tetraederschicht entsteht. Dadurch bildet sich eine Wellblechstruktur (Antigorit).

HUNT UND SALISBURY (1970A) und HUNT ET AL. (1973) präsentieren Serpentin-spektren im Wellenlängenbereich $0.4 - 2.5\mu\text{m}$. Die Spektren zeigen zwei charakteristische Fe-Banden bei 0.7 und $1.0\mu\text{m}$. Weitere Merkmale sind auf OH-Gruppen bei 1.4 und schwach bei $1.9\mu\text{m}$ zurückzuführen. Bei $2.34\mu\text{m}$ befindet sich eine Bande aufgrund einer Kombination von OH Streckschwingungen und Mg-OH Knickschwingungen. Weitere Serpentin-spektren sind in der USGS Spektralbibliothek aufgeführt.

In dem TIR beschreiben BANDFIELD ET AL. (2000) Serpentin-spektren für eine Endmember-Analyse zur Bestimmung von Marsgesteinsspektren. Des Weiteren werden Serpentin-spektren in der ASU Spektralbibliothek vorgestellt. Nach Sichtung der Literatur erfolgten keine Arbeiten über das Spektralverhalten der Serpentine im TIR mittels reflexions- oder emissionsspektroskopischer Methoden. Die Serpentin-spektren der *Mt. Timna* Proben sind denen der Muskovite sehr ähnlich. Sie besitzen ebenfalls ein deutliches, schmales Emissionsminimum um die $9.6\mu\text{m}$ (1041 cm^{-1}) (Abb. 5.29), jedoch ändert sich die Form in Richtung der längeren Wellenlängen. Zwischen 9.7 und $10.3\mu\text{m}$ ($1031 - 971\text{ cm}^{-1}$) entsteht eine „Stufe“, wohingegen beim Muskovit ein steiler Anstieg in der spektralen Kurve zu verzeichnen ist. Die Intensität der Spektren ist gleich der der Muskovite.

Chlorit

Chlorite sind Vierschichtminerale und typische Alterationsminerale. Sie bestehen aus Talkschieben ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) mit dazwischengelagerten $(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_6$ -Oktaederschichten. Das Mischkristallsystem der Chlorite wird chemisch hauptsächlich durch die Elemente Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg und Al bestimmt. Entsprechend werden Talk-Chlorite (Penin), Ferro-Chlorite (Fe^{2+} ; Brunsvigit) und Ferro-Ferri-Chlorite (Fe^{3+} ; Thuringit) unterschieden. Die meisten Chlorite kristallisieren monoklin.

Im Reflexionsbereich untersuchten beispielsweise HUNT UND SALISBURY (1970A) verschiedene Chlorite. Weitere Chloritspektren werden in der Spektralbibliothek der USGS vorgestellt. Chlorite zeigen um 0.7 , 0.9 und $1.1\mu\text{m}$ schwache und breite Banden, die auf den Fe-Einbau zurückzuführen sind. Zwischen 2 und $2.5\mu\text{m}$ sind die Absorptionsbanden auf Kombinationsschwingungen der OH und Mg-OH Verbindungen zurückzuführen. Diese sind wesentlich stärker ausgeprägt und haben eine höhere Intensität.

Anhand von Absorptionsspektren konnten TUDDENHAM UND LYON (1959) den Fe-Gehalt und Anzahl von Si Substituierungen durch Al aufgrund der Absorptionsbanden (Form, Anzahl, Intensität und Position) bestimmen. Merkmale zwischen 9 - 10.5 μm (1111 - 952 cm^{-1}) werden auf die Si-O Streckschwingungen zurückgeführt. SHIROZU (1985) beschreibt annähernd die Zusammensetzung der Tetraeder anhand der Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich zwischen 9 - 11 μm (1111 - 909 cm^{-1}).

Reflexions- und emissionspektroskopische Untersuchungen im TIR anhand von Chloritspektren stellen SALISBURY ET AL. (1991) und FEELY UND CHRISTENSEN (1999) vor. Weitere Chloritspektren werden in der ASU Spektralbibliothek vorgestellt. Dabei dienen diese Spektren zum Großteil Untersuchungen, die Gesteinsspektren in ihre Einzelspektren entmischen. Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Minerale mittels thermaler Reflexions- oder Emissionstechniken konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Die Chloritspektren der *Mt. Timna* Proben zeigen bei 9.8 μm (1020 cm^{-1}) ein deutliches Emissionsminimum und sind den Biotitspektren sehr ähnlich (siehe Chlorit und Biotit; Abb. 5.29). Sie stimmen im Wesentlichen mit denen der bekannten Spektralbibliotheken überein.

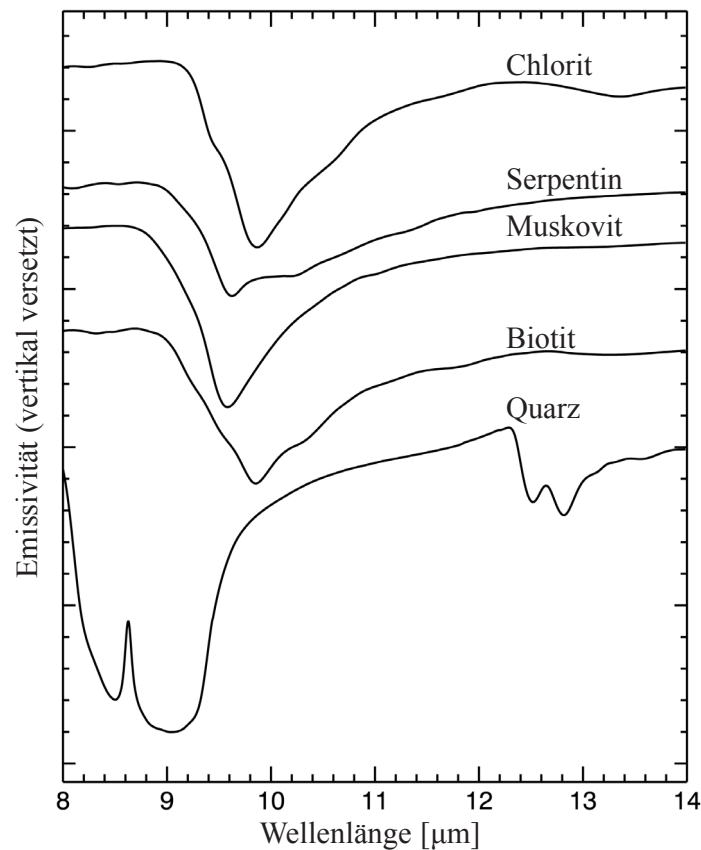


Abb. 5.29: Emissivitätsspektren von Chlorit, Serpentin, Muskovit, Biotit und Quarz

Akzessorien

Akzessorien sind die Gemengteile eines Gesteins, die in sehr geringen Anteilen (< 5 %) auftreten. In den Proben des *Mt. Timna* treten Apatit ($\text{Ca}_5[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}](\text{PO}_4)_3$), Titanit (CaTiOSiO_4), Epidot ($\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2[\text{O}/\text{OH}](\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)$), Kalzit (CaCO_3) und Magnetit (Fe_3O_4) auf. Diese geringen Anteile üben keinen Einfluss auf die spektrale Charakteristik der Gesteinsproben aus. Somit haben sie auch keinen entsprechenden Einfluss auf folgende Entmischungsansätze, die verwendet werden um Gesteinsspektren hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung zu untersuchen. Abbildung 5.30 zeigt Spektren dieser Akzessorien. Auf eine genaue Beschreibung der Minerale wird dabei verzichtet, weil diese Spektren für weitere Analysen der

Gesteinsspektren nicht verwendet wurden. Weitere Informationen zu den Mineralen befinden sich in den gängigen Lehrbüchern der Mineralogie wie z.B. MATTHES (1993) oder RÖSLER (1991). Von oben nach unten sind Kalzit, Magnetit, Titanit, Apatit und Epidot Spektren aufgeführt. Der Kalzit zeichnet sich durch ein einfaches, schmales, intensives Emissionsminimum bei $11.33 \mu\text{m}$ (882 cm^{-1}) aus. Ansonsten ist die Spektralkurve ohne jegliche Merkmale und gleichmäßig in der Emissionshöhe. Der Magnetit zeigt keine charakteristischen Merkmale im Wellenlängenbereich von $8 - 14 \mu\text{m}$ ($1250 - 714 \text{ cm}^{-1}$). Erst jenseits der $14 \mu\text{m}$ (714 cm^{-1}) befinden sich die Merkmale des Magnetits. Ganz im Gegenteil dazu verhält sich der Titanit. Dieses Mineral zeigt ein breites und intensives Emissionsminimum im Bereich von $9.7 - 12.5 \mu\text{m}$ ($1031 - 800 \text{ cm}^{-1}$) mit einem maximalen Minimum bei $10.81 \mu\text{m}$ (925 cm^{-1}). Bei $11.52 \mu\text{m}$ (868 cm^{-1}) ist ein weiteres aber schwächeres Minimum zu erkennen, so dass von einem Doppelmerkmal gesprochen werden kann. Auch der Apatit zeigt im thermalen Wellenlängenbereich ein deutliches und charakteristisches Spektralmerkmal. Er ähnelt von der Charakteristik her dem des Quarzspektrums. Die maximalen Emissionsminima (9.05 und $9.5 \mu\text{m}$ bzw. $1105 - 1052 \text{ cm}^{-1}$) liegen jedoch in den längeren Wellenlängen im Gegensatz zu denen des Quarz. Des Weiteren ist das „lokal Emissionsmaximum“ wesentlich stärker ausgeprägt und liegt ebenfalls in den längeren Wellenlängen ($9.24 \mu\text{m}$, bzw. 1082 cm^{-1}), (beim Quarz $8.62 \mu\text{m}$, bzw. 1160 cm^{-1}). Zusätzlich fehlen dem Apatit alle weiteren Merkmale im Bereich zwischen $10 - 14 \mu\text{m}$, wie sie beispielsweise beim Quarz zwischen 12 und $13 \mu\text{m}$ ($833 - 769 \text{ cm}^{-1}$) auftreten. Der Epidot unterscheidet sich von den anderen Spektren, indem der spektrale Verlauf wesentlich stärker strukturiert ist. In dem Bereich zwischen 8 und $12 \mu\text{m}$ ($1250 - 833 \text{ cm}^{-1}$) sind vier deutliche Emissionsminima vorhanden. Das maximale Minimum tritt bei der Wellenlänge $10.41 \mu\text{m}$

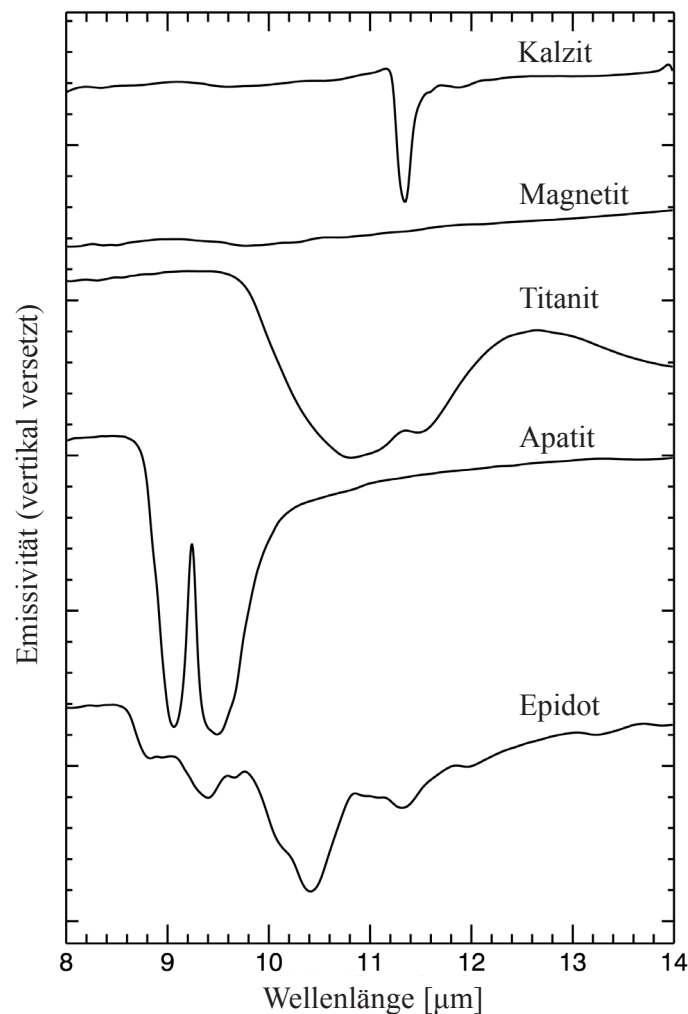


Abb. 5.30: Emissivitätsspektren verschiedener akzessorischer Minerale

(960 cm^{-1}) auf. Flankiert wird dieses Minimum an beiden Seiten durch zwei weniger starke Emissionsminima bei 11.32 und 9.38 μm (883 - 1066 cm^{-1}). In Richtung der kürzeren Wellenlängen ist bei 8.77 μm (1140 cm^{-1}) das vierte deutliche Minimum zu erkennen. Bei 12 und 13.3 μm (833 - 752 cm^{-1}) sind zwei weitere schwache Merkmale angedeutet.

Weitere Mineralspektren im thermalen Wellenlängenbereich stellen die Spektralbibliotheken der JHU (Reflexionsspektren) und die ASU Bibliothek (Emissionsspektren) vor. Die Beschreibungen zu den Spektralbibliotheken werden für die JHU von SALISBURY ET AL. (1991) und für die ASU Bibliothek von CHRISTENSEN ET AL. (2000) gegeben. Die in dieser Arbeit gemessenen Spektren besitzen eine hohe Übereinstimmung mit den Spektren der bestehenden ASU- und JHU-Spektralbibliotheken.

5.4 Alterationseinflüsse auf das Spektralverhalten

Alterationen sind chemische Umwandlungen von Mineralen häufig nach ihrer Kristallisation und sind eine häufig auftretende Erscheinung in magmatischen Gesteinen. Die Prozesse, die zu Alteration führen, können sowohl während der Entstehung eines Gesteinskörpers als auch danach auftreten. Auch ein Großteil der Gesteine des *Mt. Timna* ist stark alteriert. Dabei treten hauptsächlich bei den Feldspäten Serizitisierungen auf. Bei den Amphibolen und Biotiten ist häufig eine Chloritisierung zu beobachten. Die spektrale Charakteristik der Alterationsminerale Serizit (feinschuppiger Muskovit) und Chlorit zeigen gleiche Intensitäten wie die der Ausgangsminerale und unterscheiden sich von ihnen im Wesentlichen durch einfache, gut ausgeprägte und v-förmige Emissionsminima an den Positionen bei 9.74 μm (1026 cm^{-1}) für Muskovit (Serizit) und 9.86 μm (1014 cm^{-1}) für Chlorit (Abb. 5.29). Diese Merkmale befinden sich in den gleichen Wellenlängenbereichen, bei denen die Ausgangsminerale ebenfalls ihre spezifischen Merkmale aufweisen. Somit ist eine Beeinflussung der spektralen Signatur des Ausgangsminerals aufgrund einer Alteration durch die Überlagerung beider spektralen Charakteristiken zu erwarten. Aus gerätetechnischen Gründen können diese Einflüsse nicht quantitativ erfasst werden. Diese Problematik wird gesondert in Kapitel 6.4 behandelt.

Um diese Einflüsse annäherungsweise zu analysieren, wurden lineare Mischreihen zwischen einem Alterationsmineral und einem Ausgangsmineral für jeweils Muskovit-Albit und Chlorit-Hornblende berechnet. In 10er Prozentschritten wurde der spektrale Anteil des Alterationsminerals erhöht und der Anteil des Ausgangsminerals entsprechend reduziert. Die Mischreihe Albit-Muskovit ist in Abbildung 5.31a und die Hornblende-Chlorit-Reihe in Abbildung 5.31b dargestellt. Die Mischreihe Albit-Muskovit zeigt mit zunehmendem Anteil an Muskovit eine deutliche Veränderung des Doppelmerkmals zwischen 9.6 - 9.9 μm (1041 - 1010 cm^{-1}). Je höher der Anteil des Muskovits ist, desto stärker nimmt der Kontrast dieses Merkmals ab. Dies gilt auch für die weniger stark ausgeprägten Merkmale zwischen 12.5 - 14 μm (800 - 714 cm^{-1}) sowie für das Minimum bei $\sim 8.8 \mu\text{m}$ (1136 cm^{-1}). Zusätzlich ist ein Versatz der Minima zueinander zu beobachten. Das Emissionsmaximum bei 9.75 μm (1025 cm^{-1}) hingegen bleibt in der Position konstant und nimmt nur an Kontrast ab. Dies ist auf die Überlagerung beider Merkmale zurückzuführen, da das Maximum des Albitspektrums mit dem Minimum des Muskovitspektrums an nahezu gleicher Position liegt. Durch diese Kombination entsteht auch kein Versatz des Emissionsmaximums.

Ein ähnliches Spektralverhalten ist bei der Umwandlung der Hornblende in den Chlorit zu beobachten. Das deutliche Doppelmerkmal zwischen 9.46 - 10.08 μm (1057 - 992 cm^{-1}) verändert sich mit zunehmendem Chloritanteil, indem das Minimum in den kürzeren Wellenlängen vollständig verschwindet und in den längeren Wellenlängen einen Versatz von 10.08 μm (992 cm^{-1}) nach 9.74 μm (1026 cm^{-1}) aufweist. Bei einem Chloritanteil von 50 % ist das 1. Minimum des Doppelmerkmals nicht mehr als Minimum erkennbar, sondern nur noch als „Stufe“. Die beiden schwächeren Minima bei 8.7 und 11 μm (1149 u. 909 cm^{-1}) nehmen bei zunehmendem Chloritanteil ebenfalls im Kontrast ab.

Die Veränderungen an den spezifischen Merkmalen der Ausgangsminerale aufgrund von Alterationsprozessen haben zur Folge, dass eine genaue Identifizierung eines Minerals und die Quantifizierung der Zusammensetzung erschwert wird bzw. nicht möglich ist. Dies wird deutlich am Beispiel eines Spektrums von

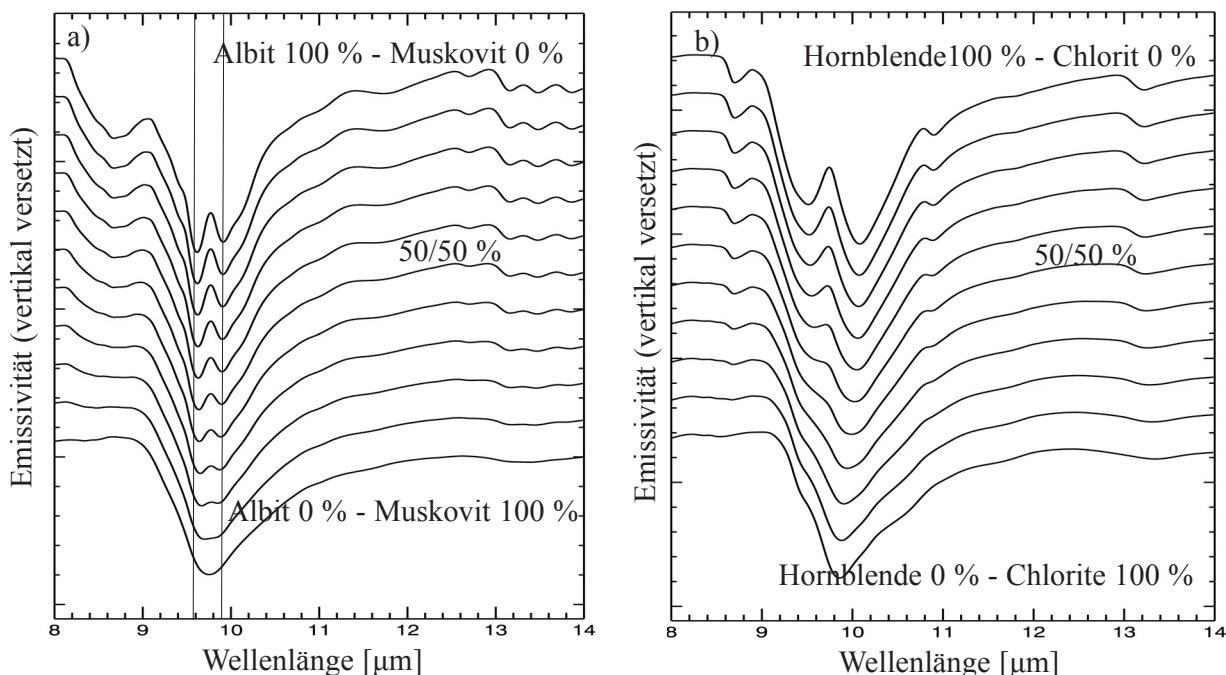


Abb. 5.31: Lineare Mischreihen zwischen Spektren eines Rein- und Alterationsminerals in 10er Prozentschritten. a) Albit/Muskovit und b) Hornblende/Chlorit

einem serizitisierten Albit im Vergleich zu einem Spektrum eines Perthits. Wie aus Abbildung 5.32a deutlich wird, ist die spektrale Charakteristik in dem Wellenlängenbereich (9.4 - 10.4 μm bzw. 1063 - 961 cm⁻¹) beider Minerale sehr ähnlich. Beide Spektren zeigen ein schwach ausgeprägtes Doppelmerkmal mit den Minima an den gleichen Positionen. Auch die Flanken dieses Merkmals zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Der Bereich zeigt hingegen um 8.7 μm (1149 cm⁻¹) einen deutlichen Unterschied. Dieser Unterschied kann aber für Gesteinsanalysen nicht genutzt werden, weil z.B. beim Granit dieser Bereich von den Merkmalen des Quarzes überprägt wird. Da bei einer Identifizierung von Mineralen (z.B. Feldspäte) und Gesteinen (granitoide Gesteine) und der Quantifizierung ihrer Zusammensetzung der Bereich von 9.4 - 10.4 μm (1064 - 961 cm⁻¹) verwendet wird (siehe Kapitel 4.5), sind fehlerhafte Analysen nicht auszuschließen. Zurückzuführen ist dies auf die sich zu stark ähnelnden Bereiche zweier Spektren, die nicht mehr deutlich von einander unterschieden werden können.

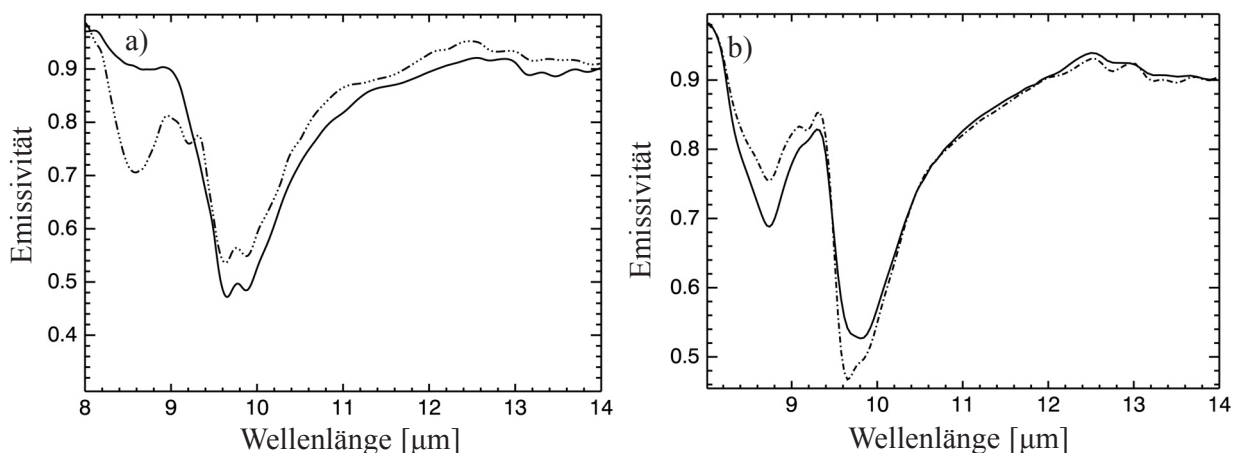


Abb. 5.32: a) Vergleich zwischen einem alterierten Albitemissionsspektrum (durchgezogen) und eines Perthitemissionsspektrums (strichpunktiert). b) Emissionsspektren eines Oligoklases, gemessen aus einem alterierten (strichpunktiert) und einem nicht alterierten Bereich (durchgezogen)

Ein weiteres Beispiel zur Veränderung spektraler Merkmale wird anhand eines serizitisierten Oligoklas gegeben. Abbildung 5.32b präsentiert je ein Spektren aus einem alterierten und einem nicht alterierten Bereich eines Kristalls. Ein Vergleich dieser beiden Spektren verdeutlicht, inwieweit sich das Hauptmerkmal des Oligoklases ($\sim 9.8 \mu\text{m}$ bzw. 1020 cm^{-1}) bei einer Serizitisierung verändert. Die Position des Emissionsminimums verschiebt sich in die kürzeren Wellenlängen ($\sim 9.6 \mu\text{m}$ bzw. 1041 cm^{-1}) und die Form des Merkmals verändert sich ebenfalls. Es wird wesentlich „spitzer“ und nimmt an Intensität zu. Dies ist auf die Überlagerung der beiden absoluten Minima des Oligoklases und des Serizits zurückzuführen. Auch die Flankenform im Bereich der kürzeren Wellenlängen ($9.4 - 9.6 \mu\text{m}$ bzw. $1063 - 1041 \text{ cm}^{-1}$) wird durch die Serizitisierung steiler. Wird beispielsweise die Position des Minimums des alterierten Minerals zur Identifizierung herangezogen, so sind auch in diesem Fall fehlerhafte Ergebnisse zu erwarten.

Die hier präsentierten Untersuchungen zeigen, dass eine Identifizierung von alterierten Mineralen anhand ihrer spektralen Charakteristik erschwert wird. Einen besonderen Einfluss übt das zuvor beschriebene spektrale Verhalten auf quantitative Spektralanalysen von Gesteinen aus. Durch die Veränderung der Spektralmerkmale alterierter Minerale und der damit verbundenen spektralen Ähnlichkeit mit anderen Mineralen ist eine Über- oder Unterbewertung bestimmter Mineralanteile einer Gesteinsprobe möglich. Zurückzuführen ist dies auf so genannte Entmischungsansätze, die Einzelmineralspektren in unterschiedlichen Gewichtungen nutzen und diese über Mischmodelle zu einem Gesteinsspektrum kombinieren. Dabei ist es möglich, dass ein falsches Reinmineralspektrum aus einer Datenbank gewählt wird, welches eigentlich nicht oder nur zu geringen Anteilen in einem Gestein vertreten ist, dem alterierten Mineral spektral aber gleicht und eine bessere Anpassung an das Gesteinsspektrum bei der Modellierung ermöglicht.

Um solche Fehler zu minimieren, müssen Spektralbibliotheken erstellt werden, die zusätzlich zu den Reinmineralspektren auch Spektren von Mineralen mit bekannten Alterationsanteilen enthalten. Somit werden den Entmischungsansätzen mehr Informationen gegeben, damit eine optimale Quantifizierung von Mineralzusammensetzungen eines Gesteins erfolgen kann. Ein weiterer Ansatz alterierte Minerale besser zu identifizieren bzw. alterierte Gesteine zu bestimmen, wäre eine gestaffelte Entmischung. Dabei würden in einem ersten Schritt von dem Gesteinsspektrum die Minerale extrahiert, von denen bekannt ist, dass keine Alteration vorhanden ist. Das verbleibende Spektrum wird nun mit Hilfe einer Datenbank alterierter Minerale entmischt. Im letzten Schritt werden die Spektren der alterierten Minerale untersucht und das Ausgangsmineral, wenn möglich, bestimmt. Auf diesem Weg ist eine genauere spektrale Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung von Gesteinen denkbar.

5.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In dem Kapitel der Mineralanalyse wurden Zusammenhänge zwischen Spektralmerkmalen im TIR und chemisch-mineralogischen Parametern silikatischer Minerale untersucht. Dazu erfolgten mittels eines TIR Mikroskops spektrale Messungen der Minerale in ihrem Kristallverband von Dünnschliffen. Diese Spektren wurden, unter Anwendung einer neuen Methode zur automatischen Extraktion von Spektralmerkmalen und deren Korrelation mit chemisch-mineralogischen Parametern zur quantitativen Bestimmung von Mischkristall- und Elementanteilen, untersucht.

Als wichtigste Mineralgruppen für granitoide Gesteine wurden zu Beginn die Plagioklas- und die Alkalifeldspäte analysiert. Dabei wurden für die Plagioklase gute Quantifizierungsergebnisse erreicht, während die Analyse der Alkalifeldspäte keine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung erlaubte. Die Plagioklase wurden zunächst auf ihre Anorthit- und Albitanteile in Mol% analysiert. Die Untersuchung hinsichtlich der Gew.-%-Anteile von Na und Ca wurde nicht weiter verfolgt, weil die Quantifizierung der Mischkristallanteile ausreichend gute Ergebnisse lieferte. Sowohl für den Anorthit- als auch für den Albitanteil wurden Spektralmerkmale wie zum Beispiel Flächen, Steigungen und Krümmungen von Polynomen sowie Verhältnisse zwischen zwei Wellenlängen im Wellenlängenbereich zwischen 9 und $11 \mu\text{m}$ extrahiert und erfolgreich mittels linearer Regressionsanalysen mit Korrelationskoeffizienten > 0.85 bestimmt. Dabei war es möglich für den Anorthitanteil sechs Merkmale zu extrahieren. Für den Albitanteil

wurden 12 Merkmale bestimmt. Diese extrahierten Merkmale sind robust gegen geringfügige Variationen (Position der absoluten Emissionsminima) innerhalb der charakteristischen Reststrahlenbanden, die durch natürliche Kristallverunreinigungen oder Messinstrumenteninstabilitäten auftreten können. Dadurch können eventuelle Fehlerquellen zur Charakterisierung von Mineral- und Gesteinsproben minimiert werden. Die höhere Anzahl von Spektralmerkmalen in Assoziation mit dem Albitanteil gegenüber dem Anorthitanteil wird auf das Probenmaterial zurückgeführt. In den Gesteinen des *Mt. Timna* dominieren die Na-reichen Plagioklase. Infolge dieser größeren Probenmenge ist anzunehmen, dass die Analysemethoden mehr Möglichkeiten zur Korrelation zwischen den Na-assoziierten Merkmalen findet als gegenüber den Ca-assoziierten Merkmalen.

Für die Alkalifeldspäte wurde der Mischkristallanteil vom Orthoklas und der Gew.-%-Anteil von den spektralen Informationen abgeleitet. Die besten Ergebnisse der Korrelationsanalysen sind Koeffizienten < 0.5 . Die Reststrahlenbanden zeigen unsystematische Variationen, so dass die einzigen Spektralmerkmale als sehr geringe Wellenlängenintervalle aus einem Wellenlängenbereich $> 11 \mu\text{m}$ extrahiert wurden. Damit erfassen sie nicht die charakteristischen Reststrahlenbanden dieser Feldspäte. Sie befinden sich in einem Bereich, der spektral keine eindeutigen Merkmale aufweist und deswegen keine sinnvolle Quantifizierung ermöglicht. Eine mögliche Ursache für dieses unzureichende Ergebnis ist die geringe Variation der chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen mit einem relativen Unterschied von 14 Mol% in Kombination mit den hohen spektralen Variationen der Reststrahlenbanden. Dadurch war die angewendete Methode nicht in der Lage entsprechende Merkmale zur erfolgreichen Quantifizierung zu extrahieren. Eine Erklärung für das unsystematische Spektralverhalten der Reststrahlenbänder wäre die abkühlungsbedingten Verzerrungen im Kristallgitter bei den Alkalifeldspäten. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass die Symmetrie im mikroskopischen Bereich variiert und somit die spektrale Charakteristik verändert. In Bezug auf die in dieser Arbeit verwendete Messtechnik, muss diese Annahme in weiteren Analysen berücksichtigt und entsprechend zusätzliche Strukturuntersuchungen mit eingebunden werden. Das Mineral Mikroklin wurde aufgrund unzureichender Quantität und Qualität nicht in diese Untersuchung einbezogen.

Analysen von Mineralen mit chemischen Entmischungserscheinungen wurden im Rahmen dieser Analyse nur am Perthit durchgeführt. Entmischte Plagioklase konnten aufgrund vollständigen Fehlens in den Proben des *Mt. Timna* nicht untersucht werden. Ein Perthitspektrum wird als Mischspektrum der beiden Feldspatphasen Orthoklas und Albit betrachtet, da beide Phasen nebeneinander in einem Kristall auftreten. Die Quantifizierung der Zusammensetzung dieser Minerale wurde aus gerätetechnischen Gründen nicht durchgeführt. Dies ist auf die Messoptik zurückzuführen, für die bei einer Quantifizierung im Massstab der Kristalle Informationen über die Verteilung der einzelnen Phasen notwendig sind. Im Kapitel 6.2 wird auf diese Thematik ausführlicher eingegangen. Qualitativ können jedoch die Mischspektren durch die beiden Einzelmineralspektren erklärt werden. So sind die spektralen Merkmale der einzelnen Komponenten in einem Perthitspektrum erkennbar. Je nach Zusammensetzung dieses Minerals besteht jedoch die Möglichkeit, dass eine erhöhte spektrale Ähnlichkeit mit einem der beiden beteiligten Mineralphasen auftreten kann. Für weiterführende Analysemethoden, wie z.B. die Entmischung von Gesteinsspektren, kann dies jedoch zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Beispielsweise kann die Dominanz eines Anteils zu falschen Ableitungen der einzelnen Komponenten führen. Zum Beispiel kann bei einem perthitreichen Gestein der Albitanteil überbewertet werden. Deswegen ist es notwendig eine ausreichende Anzahl von spektralen Variationen entmischter Minerale in Bibliotheken bereitstellen zu können, um Über- bzw. Unterbewertungen einzelner Mineralkomponenten im Gestein zu minimieren.

Eine weitere wichtige gesteinsbildende silikatische Mineralgruppe bilden die Ketten- und Bandsilikate (Pyroxene und Amphibole). Für die Pyroxene wurden erfolgreich Korrelationsanalysen zur Quantifizierung des Enstatitanteils durchgeführt. Die besten Regressionen wurden mit Korrelationskoeffizienten von > 0.95 für die Steigung eines Polynoms 2. Grades, eines Verhältnisses und der Standardabweichung der extrahierten Spektralmerkmale bestimmt. Sowohl für den Mg als auch den Fe Gew.-%-Anteil wurden Korrelationskoeffizienten von > 0.9 berechnet. Dabei wurden Verhältnisse, Flächenanteile, Steigungen von Polynom 2. Grades und Bandentiefen extrahiert, die innerhalb der Reststrahlenbanden auftraten. Die in dieser Arbeit ver-

wendeten Pyroxene zeigen eine sehr geringe Variation der chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen. Somit sind die hier bestimmten Korrelationskoeffizienten nicht direkt als repräsentativ für die gesamte Gruppe der Pyroxene zu betrachten. Dennoch kann dieses Ergebnis als ein Trend angesehen werden, welches sowohl eine Bestimmung des Mol%-Anteil En also auch die Gew.-%-Anteile von Mg und Fe auf der Basis bestimmter spektraler Merkmale ermöglicht. Um diesen Trend zu bestätigen und die spektrale Analyse der Pyroxen zu verbessern, müssen in zukünftigen Arbeiten Pyroxene mit höheren Variationen ihrer chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen eingebunden werden.

Die Analyse der Amphibole zeigt keine zufrieden stellenden Ergebnisse. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Mineralen werden Amphibole nach den Anteilen der Elemente in der Strukturformel klassifiziert. Die Korrelationsanalysen wurden somit für die wichtigsten, mineralbestimmenden Elemente (Si, Mg, Fe, Ca und K) durchgeführt. Für den Si-Anteil pro Formeleinheit konnten Regressionen mit einem Korrelationskoeffizienten > 0.8 berechnet werden. Dabei wurden jeweils eine Bandentiefe, ein Verhältnismerkmal und die Krümmung eines Polynoms 2. Grades entlang des intensivsten Emissionsminimums der Amphibole extrahiert. Für die Quantifizierung der Elemente Ca, Fe und Mg pro Formeleinheit oder Gew.-%-Anteile wurde ein Koeffizient von 0.5 nicht überschritten. Diese gering korrelierenden Merkmale befinden sich zusätzlich in einem Wellenlängenbereich $> 11 \mu\text{m}$ (909 cm^{-1}) und zeigen damit keine vollständige Erfassung der Reststrahlenbanden. Mögliche Ursachen dafür könnten durch die Variationen im Einbau der vielen unterschiedlichen Kationen an den verschiedenen Positionen des Kristallgitters erklärt werden. Dadurch liegt die Vermutung nahe, dass eine Systematik in den IR Spektren nicht erfasst werden konnte. Das vorhandene Probenmaterial stellt vermutlich nicht genügend verschiedene Amphibole zur Verfügung. Dadurch wird die Extraktion von stabilen Spektralmerkmalen zur Identifizierung der Minerale und deren chemischen Bestandteilen bzw. Mischkristallzusammensetzungen erschwert bzw. unmöglich. Bei weiteren Gesteinsuntersuchungen, die Analysen von Amphibolen zur Folge haben, müssen ausführliche Analysen mit einer höheren Anzahl von verschiedenen Amphibolen in Kombination mit Untersuchungen von Struktur und chemischer Zusammensetzung der Minerale durchgeführt werden.

Die Olivine wurden hinsichtlich ihres Forsterit (Fo) Mol%-Anteil und ihrer Mg und Fe Gew.-%-Anteile erfolgreich untersucht. Die besten Korrelationsergebnisse sind Regressionsgeraden mit einem Koeffizienten > 0.9 . Dabei wurden für den Fo Mol%-Anteil drei Merkmale (Flächenanteil, Bandentiefe und die Steigung eines Polynoms) bestimmt. Diese Merkmale befinden sich alle in dem Bereich ($9.8 - 10.8 \mu\text{m}$). Zusätzlich ist in diesem Wellenlängenbereich geringer Versatz im Emissionsminimum zu erkennen. Dieser Versatz konnte nicht in einen linearen Zusammenhang mit Fe- bzw. Mg-Gehalte gebracht werden. Die Variationen sind vermutlich zu gering, um den Elementgehalt durch den Versatz einer Merkmalsposition ableiten zu können. Erst durch eine Beschreibung des Emissionsminimums mit den oben genannten Merkmalen wurde ein linearer Zusammenhang hergestellt. Dieses Ergebnis zeigt ähnlich wie bei den Pyroxenen, dass trotz der geringen chemischen Variationen der Olivine eine gute Quantifizierung möglich ist. In weiteren Untersuchungen muss jedoch überprüft werden, ob die hier extrahierten Merkmale auch auf eine Probenreihe mit mehr Mineralen und mit einer höheren chemischen Variation übertragbar sind. Für die Fe und Mg Gew.-%-Anteile sind ebenfalls Korrelationskoeffizienten um 0.9 berechnet worden. Insgesamt wurden sechs Merkmale extrahiert. Dabei bilden jeweils ein Flächenanteil und Maximumwert für den Fe-Gehalt die beste Korrelation. Während ein Verhältniswert, ein Flächenanteil und die Steigung sowie Krümmung eines Polynoms für den Mg-Gehalt die beste Quantifizierung ermöglichte. Diese Merkmale decken die gleichen Bereiche ab, wie die des Fo Mol%-Anteils, und stehen in direktem Zusammenhang dazu, so dass sie nicht diskutiert wurden.

Die spektrale Erfassung der Minerale Quarz, Muskovit, Biotit, Serpentin, Kalzit, Epidot, Chlorit und Magnetit diente der qualitativen Erfassung bzw. der Identifizierung. Die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung dieser Minerale bzw. deren Mischkristallzusammensetzungen wurde nicht durchgeführt, weil zum einen die Probenmengen zu gering waren und zum anderen beim Quarz keine Quantifizierung sinnvoll ist. Die visuelle Interpretation der Spektren zeigte, dass einige dieser Minerale sich spektral ähnlich sind. Beispielsweise besitzen die Spektren des Biotits und des Chlorits ein Emissionsminimum bei $9.8 \mu\text{m}$ und ähneln sich auch in der Charakteristik sehr. Bei beiden Mineralen handelt es sich um Schichtsilikate, die eine

trioktaedrische Struktur besitzen. Somit kann aufgrund der Struktur ein ähnliches spektrales Verhalten erwartet werden, das eine klare Trennung der beiden Minerale erschwert. Des Weiteren kann die Ähnlichkeit bei den Proben des *Mt. Timna* auf die Umwandlung von Biotit in den Chlorit zurückgeführt werden. Vermutlich sind die Minerale nicht vollständig umgewandelt, so dass eine Überlagerung beider Spektren denkbar wäre und die Ähnlichkeit des Chlorits zum Biotit verstärkt. Der einzige sichtbare Unterschied ist ein schwaches Minimum bei $> 12\mu\text{m}$, welches beim Chloritspektrum auftritt und beim Biotit fehlt. Für weiterführende Analysen, wie z.B. Gesteinsoberflächenanalysen in der Fernerkundung, ist dieses Merkmal aber nicht zu verwenden. Es befindet sich in dem Wellenlängenbereich, indem die Atmosphäre dieses Bereichs beginnt zu maskieren. Die Schichtsilikate bilden eine wichtige Gruppe bei den Silikaten und müssen Bestandteil weiterer Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten zum spektralen Verhalten silikatischer Minerale im TIR sein.

Die Analyse von Alterationen auf die spektrale Charakteristik zeigte deutliche Veränderungen bei wichtigen Spektralmerkmalen. Am Beispiel eines Albits und eines Amphibols wurde dieser Einfluss genauer untersucht. Die Berechnung künstlicher Mischreihen zwischen einem Albit- und einem Muskovitspektrum (Simulation der Serizitisierung eines Feldspates) führte zu einer eindeutigen Veränderung der Spektren. Bei dieser Modellierung wurde das Doppemissionsminimum des Albits bei 9.6 und $9.8 \mu\text{m}$ stark abgeschwächt. Zusätzlich konnte eine Verschiebung in der Position der Minima nachgewiesen werden. Dabei verändert sich das Doppelmerkmal so, dass es in der Charakteristik einem Perthitspektrum ähnelt. Dadurch wird die Ableitung eines Mischkristallanteils anhand dieses Merkmals erschwert bzw. führt zu Fehlidentifizierungen. Dies hat große Bedeutung für beispielsweise Entmischungsansätze in der Fernerkundung. Das Doppelmerkmal ist wichtig bei der Analyse granitoider Gesteine. Ein Perthit und ein alteriertes Albitspektrum zeigen annähernd das gleiche Doppelmerkmal. Der einzige Bereich in dem sie sich spektral deutlich von einander unterscheiden liegt in den Wellenlängen $< 9.6 \mu\text{m}$. Da dieser Bereich aber bei Graniten und granitoiden Gesteinen häufig durch den Quarz überlagert wird, steht nur noch der Bereich des Doppelminimums als spektrales Merkmal für eine spektrale Gesteinsanalyse zur Verfügung. Da die spektrale Ähnlichkeit vorhanden ist, muss folglich eine Über- bzw. Unterbewertung eines dieser Minerale erfolgen. Bei der Amphibol-Chloritmischreihe konnte das gleiche Phänomen beobachtet werden. Auch bei diesem Mineral schwächen sich die charakteristischen Minerale ab bzw. verschwinden vollständig mit zunehmender Alteration (1. Minimum des Doppelmerkmals). Bei beiden Beispielen beeinflusst das Alterationsmineral durch sein Spektrum entscheidende Spektralmerkmale des Hauptminerals. Die Überlagerung der beiden Spektren hat zur Folge, dass bei einer spektralen Bestimmung eines Minerals zusätzlich untersucht werden muss, in welchen Alterationszuständen sich die Minerale befinden. Für die Einbindung der Mineralspektren in weiterführende Analysemethoden, wie zum Beispiel bei Gesteinsbestimmungen, müssen diese Beeinflussungen berücksichtigt werden, um Fehler bzw. Ungenauigkeiten bei der spektralen Quantifizierung von Gesteineszusammensetzungen zu minimieren.

Diese Mineralanalyse zeigt, dass die Untersuchungen der einzelnen Minerale mit einem TIR-Mikroskop gute Ergebnisse erzielen. Die wichtigsten gesteinsbildenden Minerale wurden anhand ihrer spektralen Charakteristik identifiziert und quantifiziert. Für Plagioklase, Pyroxene und Olivine war es möglich, Mischkristallanteile in Mol% und Elementanteile in Gew.% mit Korrelationskoeffizient zwischen $0.8 - 0.9$ zu bestimmen. Bei der Quantifizierung mussten jedoch auch Einschränkungen aufgrund des Probenmaterials gemacht werden. Für Alkalifeldspäte und Amphibole konnten keine sinnvollen Quantifizierungen erreicht werden. Für diese Minerale müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, in die Kristallstrukturanalysen und mehr Minerale mit höheren Variationen der chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen eingebunden werden.

Des Weiteren beschreiben die Quantifizierungsergebnisse eindrucksvoll, inwieweit die neu entwickelte Methode zur Mineralanalyse eingesetzt werden kann. Dabei stand im Vordergrund, eine Technik anzubieten, die einen schnellen Überblick über die Beschaffenheit einzelner Minerale in Gesteinsproben erlaubt und für Anwendungen in der operationellen Fernerkundung genutzt werden kann. Diese neue Technik extrahiert stabile und mineralspezifische Merkmale auch dann, wenn klassische Merkmale, wie zum Beispiel Bandenpositionen (RUFF, 1998, HAMILTON, 2000), keine zufrieden stellenden Quantifizierungen erlauben. Ein

Vorteil dieser Methode ist ein geringer Aufwand bei der Probenaufbereitung in Verbindung mit kurzen Messzeiten (ca. 2 min pro Messung). Die Spektren lassen dabei eine direkte Bestimmung der Minerale zu, ohne umfassende Umrechnungen wie bei chemischen Analysen durchzuführen. Als nachteilig ist der eingeschränkte Messbereich zu betrachten. Dadurch können nur einzelne Ausschnitte eines Kristalls erfasst werden. Es muss deswegen eine sorgfältige Auswahl (Mikroskopie) durchgeführt werden, damit repräsentative Minerale gemessen werden. Ein weiterer Nachteil ist die Beeinflussung der spektralen Charakteristik der Minerale durch Alterationen und Inhomogenitäten. Diese können aufgrund der Messoptik nicht flächenhaft erfasst werden, so dass fehlerbehaftete Analysen auftreten können.

Der Gegenüberstellung der hier vorgestellten Mineralspektren mit Spektren bestehender Bibliotheken demonstriert eine gute Vergleichbarkeit mit ihnen. Somit können sie für eine eigene Spektralbibliothek zur weiteren Analyse von Gesteinsspektren eingesetzt werden, indem die Einzelmineralspektren als so genannte Endmember für die spektrale Entmischung von Gesteinsspektren genutzt werden. Dies wird im folgenden Kapitel beschrieben.

6 Spektrale Quantifizierung von Modalbeständen magmatischer Gesteine

6.1 Allgemein

Erste Arbeiten zur Bestimmung von Modalbeständen mit Hilfe TIR-Absorptionsspektroskopie führte LYON ET AL. (1959) durch. In dieser Studie wird beschrieben, wie spektrale Merkmale der Gesteine bestimmten gesteinsbildenden Mineralen zugeordnet werden können und dass sich die Intensitäten dieser Merkmale entsprechend des Mineralanteils im Gestein verändern. Auf der gleichen Probenbasis wiederholte LYON (1965) diese Untersuchungen mittels emissionsspektroskopischer Methoden.

WALTER UND SALISBURY (1989) verwendeten für Quantifizierungsanalysen magmatischer Gesteine reflexionspektroskopische Methoden. Dabei verglichen sie die spektralen Merkmale der Gesteine mit ihren chemischen Zusammensetzungen anhand des SCFM Parameters auf der Basis pulverisierter Mineralproben. Dieser Parameter reflektiert den Grad der Depolymerisation der SiO-Tetraeder und korreliert dadurch stark mit den Thermalspektren der silikatischen Hauptminerale. Dies gilt sowohl für feinkörnige als auch grobkörnige magmatische Gesteine. Zusätzlich lässt dieser Parameter eine gute Bestimmung der Gesteinszusammensetzung zu. CHRISTENSEN UND HARRISON (1993) präsentierten den Einfluss von Wüstenlack auf das spektrale Verhalten der Gesteine mittels emissionsspektroskopischer Analysemethoden. Dabei bestimmten sie einen Wellenlängenbereich, in dem die Spektralmerkmale bei Zunahme der Wüstenlackdicke an Kontrast abnehmen, ohne dass eine Variation des spektralen Verlaufs auftritt. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf das Material des Wüstenlacks, das als spektral „grau“ bezeichnet wird und keine eigenen Merkmale in diesem Wellenlängenbereich aufweist. Ein zweiter Bereich zeigt neu entstandene Merkmale, die bei zunehmender Wüstenlackdicke eine Zunahme der Merkmaltiefe aufweisen. Dadurch sind zwei Wellenlängenbereiche für eine Analyse nutzbar. Der erste Wellenlängenbereich (900 - 1100 cm^{-1}) kann zur Bestimmung des Ausgangsgesteins und der Wüstenlackdicke durch lineare Mischmodellierung verwendet werden. Der Zweite (1160 - 1350 cm^{-1}) zur Ermittlung der Wüstenlackzusammensetzung.

THOMSON UND SALISBURY (1993) untersuchten künstliche Mischungen pulverisierter Minerale mittels reflexionsspektroskopischer Methoden. Die gemessenen Mischspektren wurden zusätzlich mit den entsprechenden Einzelmineralspektren modelliert. Die verwendeten Mischreihen setzten sich dabei aus jeweils zwei Mineralen in jeweils drei Kombinationen (25/50 %; 50/50 % und 75/25 %) zusammen. Das Ergebnis zeigt, dass geringe Unterschiede in den absoluten Reflexionen zwischen Modell und Messung auftraten. Diese

Unterschiede konnten mit verschiedenen Rückstrahlungstheorien (Volumen- und Oberflächenstreuung) erklärt werden. RAMSEY UND CHRISTENSEN (1998) erweiterten die Arbeiten von THOMSON UND SALISBURY (1993) auf der Basis emissionsspektroskopischer Messungen. Dabei wendeten sie einen „*Linear Retrieval* Algorithmus“ (auch *Deconvolution*-Methode) auf die Spektren künstlicher Mineralmischungen an. In dieser Arbeit bestimmten sie einzelne Minerale mit einem Anteil von bis zu 5 % und einem Residual-Fehler von 0.1 %. Die Mischreihen bestanden aus 2 - 15 Einzelmineralen.

Eine große Anzahl von Arbeiten zur Bestimmung von Modalbeständen unterschiedlichster magmatischer Gesteine (von sauren bis zu ultramafischen Tiefengesteinen, Metamorphiten sowie Vulkaniten) wurde mittels emissionsspektroskopischer Methoden durchgeführt. In diesen Untersuchungen dienten Methoden wie z.B. *point counting* oder Rasterelektronmikrosonden Phasenkartierung zur quantitativen Erfassungen von Modalbeständen und zur Validation der Spektralanalysen. Zusätzlich erfolgte bei einem Teil dieser Arbeiten die Ableitung der chemischen Zusammensetzung der Gesteine (Bulk-Chemie) auf der Basis spektraler Merkmale (RUFF, 1998; FEELY UND CHRISTENSEN, 1999; HAMILTON UND CHRISTENSEN, 2000; WYATT ET AL., 2001). Die quantitativen Bestimmungen erfolgten nach der Methode von RAMSEY UND CHRISTENSEN (1998). Für die Hauptminerale granitoider und mafischer/ultramafischer Gesteine konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Mit geringer Genauigkeit wurden metamorphe Gesteine und Vulkanite analysiert. 5 - 10 % Mineralanteile im Gestein markieren die Grenze der Detektierbarkeit. Bei den Untersuchungen der Vulkanite führten WYATT ET AL. (2001) eine Unterscheidung zwischen basaltisch, basaltisch-andesitisch, andesitisch und dazitisch durch.

Die zuletzt aufgeführten Arbeiten zeigen, dass eine direkte Entmischung nur auf Basis der Mineralspektren unzureichende Genauigkeiten zur Folge hat. Die Autoren führen dies auf die Messmethodik der Mineralspektren zurück. Alle Mineralspektren wurden aus gesiebten Probenpulvern gemessen. Diese Proben weisen eine wesentlich geringere Emissivität in ihrer spektralen Charakteristik auf als die Spektren der Gesteinsmessungen. Dieser Unterschied wurde auf die Poren bzw. Kleinsthohlräume der Oberfläche der Probenpulver zurückgeführt, die wie kleine Schwarzer-Strahler agieren. Um diesen Intensitätseinfluss auf die Entmischungsmethode zu kompensieren, wurde eine so genannte Schwarzer-Strahler-Komponente als ein weiteres Mineralspektrum bei den Entmischungsansätzen eingeführt. Der Wert dieser Komponente kann einen Anteil von bis zu 40 % am Gesamtspektrum annehmen, so dass die verbleibenden Werte der anderen Mineralspektren bei der Entmischung durch den Ausschluss der Schwarzer-Strahler-Komponente normiert werden mußten (RUFF, 1998).

Die Arbeit von RAMSEY UND CHRISTENSEN (1998) beschreibt das grundlegende Prinzip der linearen Mischungen von Spektren. Die Spektralmerkmale einer Mineralmischung sind dabei als eine Kombination aus den einzelnen Mineralspektren proportional zu den Flächenanteilen der zusammengesetzten Minerale zu betrachten. Dieses Prinzip kann ebenfalls auf die Analyse von Gesteinsspektren angewendet werden. Bei klassischen Bestimmungen von Modalbeständen wie z.B. *point counting*, wird der Flächenanteil der einzelnen Minerale bestimmt und aufgrund ihrer angenommenen statistischen Verteilung als Volumenanteil (Modalbestand) angegeben (Kapitel 2.2.2). Diese direkt bestimmten Flächenanteile können daher mit den aus Spektralanalysen abgeleiteten Flächenanteilen verglichen werden.

In der Natur vorkommende Gesteine zeigen in ihrer mineralogischen Zusammensetzung hohe Variationen. Um diese Variationen mit einer ausreichenden Genauigkeit zu erfassen, sind petrologische Informationen der gesteinsbildenden Minerale bezüglich ihrer Struktur und ihrer chemischen Zusammensetzung notwendig. Die chemischen Bestandteile bzw. Mineralzusammensetzung eines Gesteins steht somit in direktem Zusammenhang mit den chemischen Zusammensetzungen seiner einzelnen Minerale in Abhängigkeit ihres Volumenanteils. Diese zu erfassen ist jedoch sehr zeitaufwendig, wenn eine statistisch signifikante Anzahl an Proben gewählt wird. Ein Ansatz dieses Problem zu lösen, bietet die Analyse von Gesteinsspektren, da diese als Summe der einzelnen Spektren der gesteinsaufbauenden Minerale angesehen werden können. Mittels solcher Analysen ist zu erwarten, dass die chemisch-mineralogische Zusammensetzung eines Gesteins anhand der spektralen Charakteristik abgeleitet werden kann (z.B. der Modalbestand). Als Grundlage für diese

Analysen dienen die gewonnenen Kenntnisse aus den Mineralanalysen in Kapitel 5, die das spektrale Verhalten silikatischer Minerale und damit deren spektrale Variationen in Abhängigkeit von ihren chemischen Zusammensetzungen beschreiben. Für die weiteren Untersuchungen der Gesteine werden mit Hilfe der Einzelmineralspektren die Flächenanteile der einzelnen Minerale im Gestein bestimmt.

Im Folgenden wird auf die Daten der Gesteinsproben eingegangen und eine einfache Ableitung der chemischen Zusammensetzung der Gesteine auf der Basis einer Generalisierung der Reststrahlenbanden durchgeführt. Es erfolgt ein Vergleich zwischen den Mineralspektren und den Gesteinsspektren, da beide mit unterschiedlichen Instrumenten gemessen wurden. Es wird eine modellbasierende Methode zur spektralen Gesteinsanalyse vorgestellt. Die Ergebnisse der Entmischungsansätze werden am Ende des Kapitels beschrieben.

6.2 Datengrundlage für die Gesteinsbestimmung

Die Quantifizierung der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine des *Mt. Timna* wird auf der Basis von neun Proben durchgeführt. Diese Proben bilden einen Querschnitt von den in diesem Komplex auftretenden Gesteinen und wurden von BEYTH ET AL. (1994) übernommen. Die Klassifizierung der Gesteine basiert auf Abschätzungen des Flächenanteils der einzelnen Minerale (*pers. Beyth*). So wurden drei Proben dem Alkaligranit zugeordnet (MB200, MB214 und MB218), drei den Monzodioriten (MB208, MB216 und MB217), eine dem Granit (MB211), eine dem Quarz-Monzodiorit (MB206) und eine dem Olivin-Norit (MB212). Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analysen. Dabei wird das Gesamteisen als FeO angegeben. Um für diese Arbeit einen direkten Bezug zur Flächenverteilung der Minerale zu erreichen, wurden die Dünnschliffe der Proben zusätzlich ausgezählt. Die Ergebnisse der *point counting* Methode sind den Tabellen B-1a - B-1c im Anhang B zu entnehmen. Für die Alkaligranite und dem Granit konnte die Klassifizierung von BEYTH ET AL. (1994) bestätigt werden. Unterschiede treten jedoch bei der Klassifizierung der Proben MB208 und MB216 auf. Die Probe MB208 ist nach der Auszählmethode ein Quarz-Diorit und die Probe MB216 entspricht einem Quarz-Monzonit. Abbildung 6.1 präsentiert die Gesteinsspektren der Proben.

Für die quantitative Analyse der Gesteinsspektren wurden 100 repräsentative Mineralspektren aus Kapitel 5 in einer Spektralbibliothek zusammengefasst. Die Auswahl der Mineralspektren erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass möglichst viele spektrale Variationen der einzelnen Minerale in der Bibliothek vertreten sind. Dies gilt auch für die Minerale, die nicht direkt für die Klassifizierung verwendet werden, die aber einen Einfluss auf die spektrale Charakteristik der Gesteine ausüben können (z.B. Glimmer oder Chlorite). Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Minerale sind in Tabelle B-2 im Anhang B aufgeführt. Ihre spektralen Charakteristiken wurden bereits in Kapitel 5 der Mineralanalyse beschrieben. Bei einigen Mineralen konnten keine chemischen Daten erhoben werden. Sie wurden mittels polarisationsmikroskopischer Analysen bestimmt und der Bibliothek zugeführt. Dies gilt beispielsweise für den Epidot, die Serpentinminerale, für einige Titanit- und die Erzminerale. Bei den Feldspatmineralen wurden Mikroklinpektren von fremden Proben in die Bibliothek einbezogen, da die Kristalle der *Mt. Timna* Proben eine unzureichende Qualität (stark zersetzt) aufweisen und nur in geringer Anzahl vertreten sind. Die Mikroklinpektren wurden unter gleichen Bedingungen, wie in der Mineralanalyse beschrieben, gemessen. Chemische Analysen für diese Minerale wurden nicht durchgeführt. Ihre Identifizierung erfolgte durch mikroskopische Bestimmungen und durch einen Vergleich der Spektren mit Spektren der ASU Spektralbibliothek.

Zusätzlich zu den Mineralspektren der Spektralbibliothek wurden Spektren der Glasobjektträger eingebunden. Mit Hilfe dieser Spektren wurden Intensitätsunterschiede zwischen Gesteins- und Mineralspektren kompensiert, die auf inhomogene Bereiche der Minerale in den Dünnschliffen (Fehlstellen, Luftblasen, Fluideinschlüsse, Risse oder Brüche) zurückzuführen sind. Abbildung 6.2 zeigt zum Beispiel, wie sich das spektrale Verhalten eines Minerals verändert, wenn es mit Rissen durchzogen ist, oder eine Luftblase unter dem Mineral vorhanden ist, was bei der Dünnschliffherstellung nicht immer vermieden werden kann. An den Spektren ist zu erkennen, dass in beiden Fällen die Intensität des Spektrums abnimmt, während sich die spektralen Merkmale in ihrer Position und Form stabil verhalten. Das in diesen Fällen vorgestellte spektrale

Tabelle 6.1: Chemische Zusammensetzung der Gesteinsproben in Gew.% nach BEYTH ET AL. (1994)

Oxide\Probe	MB200	MB206	MB208	MB211	MB212	MB214	MB216	MB217	MB218
SiO ₂	77,37	66,7	55,43	69,82	41,94	75,61	53	51,55	75,3
TiO ₂	0,16	0,63	1,02	0,26	0,51	0,16	1,33	1,5	0,16
Al ₂ O ₃	12,81	15,78	15,8	16,16	6,1	13,01	14,11	17,43	13,02
FeO	0,87	3,22	7,16	1,51	13,97	0,09	6,83	8,88	1,32
MnO	0,02	0,06	0,14	0,02	0,17	0,03	0,12	0,1	0,02
MgO	0,95	1,46	6,51	0,62	27,2	0,17	9,49	4,89	0,11
CaO	0,18	2,54	5,07	2,36	2,73	0,48	6,17	4,69	0,42
Na ₂ O	4,05	4,7	4,18	5,57	0,87	3,79	3,21	4,36	3,88
K ₂ O	4,68	3,48	2,64	2,25	0,97	5,37	3,04	3,41	5,46
P ₂ O ₅	0,01	0,2	0,32	0,08	0,18	0,02	0,44	0,77	0,01
H ₂ O	0,17	0,86	1,95	0,42	5,39	0,25	2,32	2,08	0,23
CO ₂	0,00	0,3	0,08	0,11	0,11	0,28	0,05	0,03	0,28
Σ	101,27	99,93	100,30	99,18	100,14	99,26	100,11	99,69	100,21

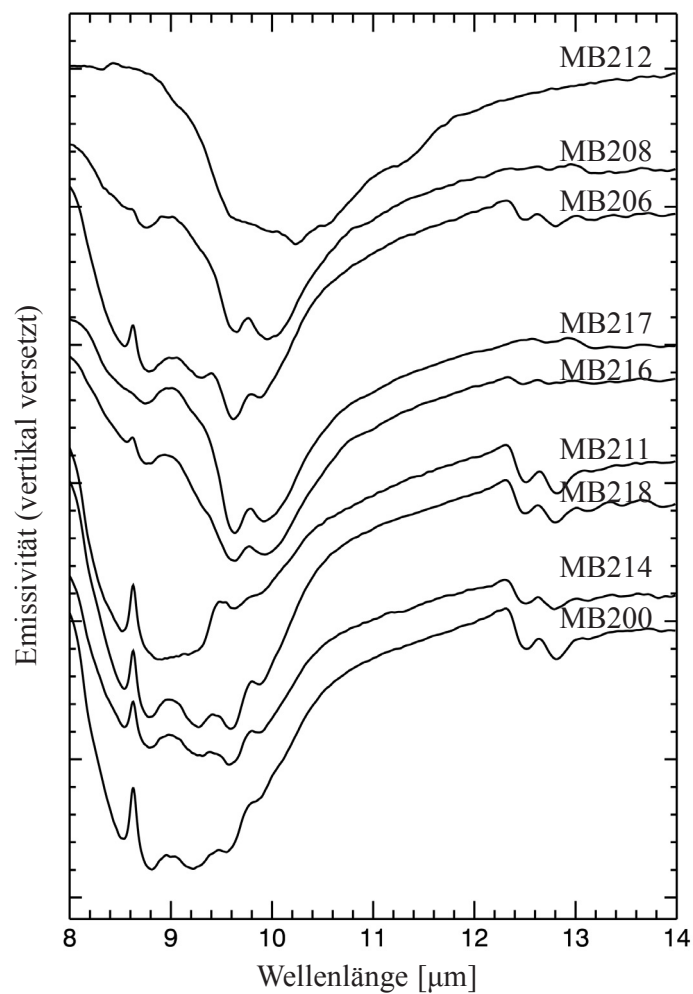


Abb. 6.1: Emissivitätsspektren der Gesteinsproben

Verhalten ist dem durch Einflüsse von Poren oder Rauigkeiten von Oberflächen nahezu ähnlich und wurde durch LYON (1965), SALISBURY UND WALD (1992), RUFF (1998) UND FEELY ET AL. (1997) bereits beschrieben. In ihren Arbeiten integrierten sie in ihre Analysen eine so genannte *blackbody*-Komponente. Diese Komponente wurde als notwendig erachtet, um spektrale Einflüsse zu kompensieren, die durch Streuprozesse zwischen Partikeln und entlang rauher Oberflächen auftreten. Poren zwischen den Partikeln oder die unterschiedliche Rauigkeit einer Oberfläche verhalten sich wie kleinste Hohlraumstrahler und verringern so die Intensität der Spektren. Durch die Einbindung dieser Komponente wurden die Ergebnisse linearer Gesteinsentmischungen verbessert (FEELY ET AL., 1999 und RUFF, 1998).

Die Einbindung der Glasobjektträgerspektren wird deswegen als sinnvoll erachtet, da sie bei allen Wellenlängen im Bereich zwischen 8-14 μm einen einheitlichen Spektralwert aufweisen, dadurch der spektralen Charakteristik eines Schwarzen-Strahlers sehr ähnlich sind und somit zur Verbesserung der Entmischungsergebnisse in Anlehnung an FEELY ET AL. (1999) und RUFF (1998) eingesetzt werden können, indem sie Missverhältnisse innerhalb der Intensitäten der Spektren kompensieren. Ein zweiter Aspekt ist die Vermutung, dass bei einigen Mineralmessungen ein Teil der Strahlung das Trägerglas erreicht. Dies kann zum Beispiel erfolgen, wenn der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient des jeweiligen Minerals so gering ist, dass die TIR Strahlung größere Eindringtiefen erreicht. Dadurch kommt es zusätzlich zu einer Interaktion mit dem Glasträger, die ebenfalls einen Einfluss auf das Mineralspektrum ausübt. Mit den Glasträgerspektren soll dieser Einfluss kompensiert werden. Aufgrund der spektralen Charakteristik des Glasträgers und des korrigierenden Einflusses wird diese Komponente im weiteren Verlauf ebenfalls als *blackbody*-Komponente bezeichnet.

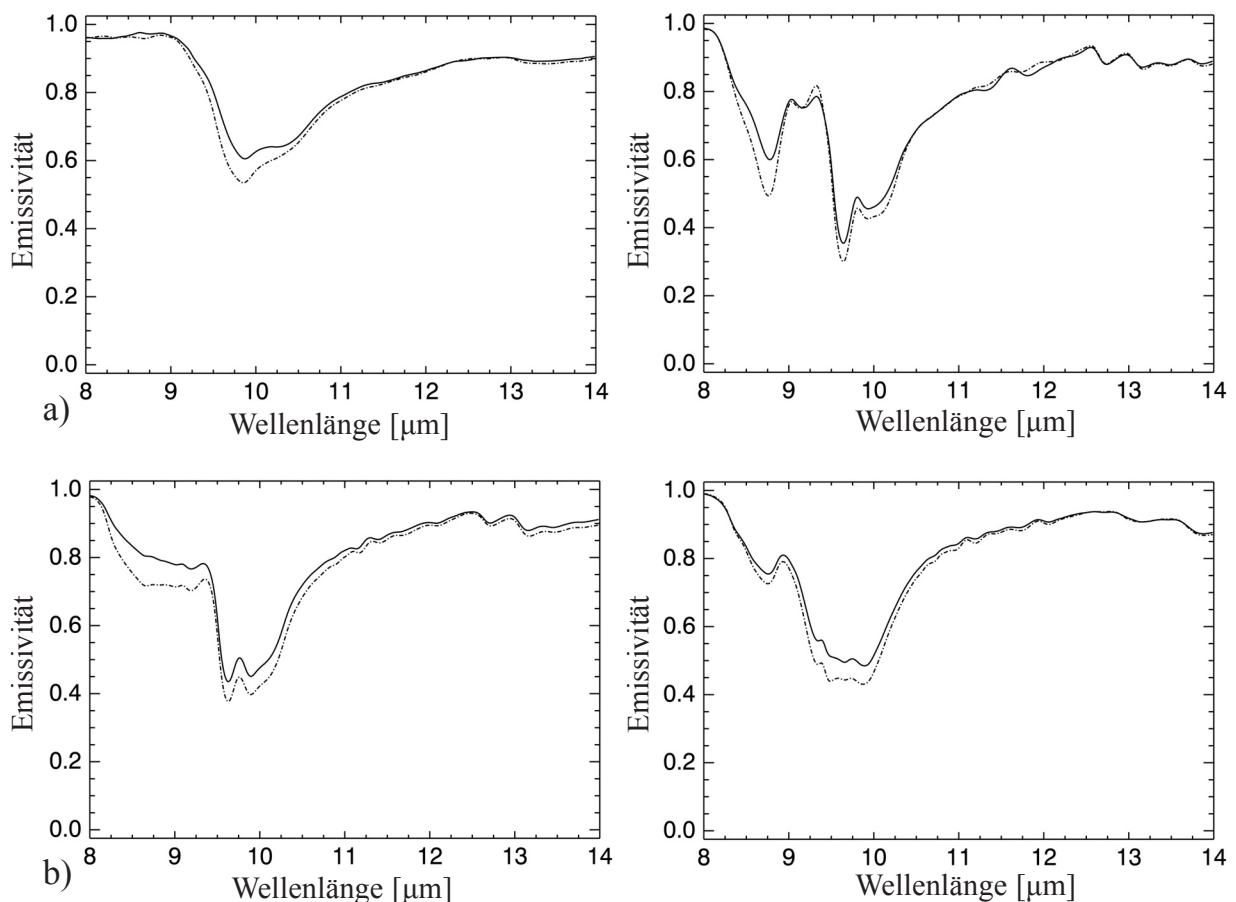


Abb. 6.2: Intensitätsvergleich der Emissionsspektren verschiedener Minerale zwischen inhomogenen und homogenen Messbereichen innerhalb eines Minerals. a) Mineral ohne Blase im Schliff (strichpunktiert), Mineral mit Blase im Schliff (durchgezogen). b) Mineral ohne Risse (strichpunktiert) und Mineral mit Rissen (durchgezogen)

6.3 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung anhand der generalisierten Reststrahlenbande

In Abbildung 6.1 wurden die Gesteinsspektren der *Mt. Timna* Proben vorgestellt. Dabei sind sie von unten nach oben, von sauer bis basisch mit einem vertikalen Versatz dargestellt. Die visuelle Interpretation dieser Spektren verdeutlicht, dass die Reststrahlenbanden eine ausgeprägte Differenzierung in ihrer spektralen Charakteristik aufweisen, was auf die unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung der Gesteine zurückzuführen ist. Zusätzlich ist unabhängig von der internen Differenzierung der Reststrahlenbanden eine Systematik in ihrer Position innerhalb des dargestellten Wellenlängenbereichs erkennbar. Die Reststrahlenbanden der sauren Gesteine sind den kürzeren Wellenlängen zuzuordnen, während die der basischen in den längeren Wellenlängen liegen. Dieser systematische Versatz ist auf die Depolymerisation der SiO-Tetraeder zurückzuführen und steht in direktem Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Gesteine. Somit bietet der Versatz das Potential zur Bestimmung von magmatischen Gesteinen ohne den genauen Mineralbestand zu erfassen. Es besteht daher die Möglichkeit einer Ableitung der chemischen Zusammensetzung (bulk Chemie) und damit einer Gesteinsklassifizierung nach der chemischen Zusammensetzung wie sie z.B. in LE MAITRE (1989) vorgestellt wird.

Um den Versatz erfassen zu können, muss das absolute Minimum der Reststrahlenbande bestimmt werden. Da die Reststrahlenbande mit kleinen lokalen Minima überlagert ist, müssen diese geglättet werden. Dazu wurde ein iterativer Lowpassfilter verwendet, der die optimale Position des Minimums extrahiert. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieses Minimum auch „absolutes Emissionsminimum“ genannt. Diese Position wird anschließend mit den chemischen Parametern in Beziehung gesetzt und eine Regressionsanalyse durchgeführt. Diese Methode erreicht eine bessere Anpassung an die Bandenposition als bisher durchgeführte Anpassungen mittels einer Gaussfunktion.

Abbildung 6.3 zeigt diese Approximation am Beispiel des Alkaligranits und des Olivin Norits. Die strichpunktierte Linie stellt das Gesteinsspektrum dar. Das durchgezogene Spektrum ist die Lowpassfilterapproximation an die Reststrahlenbande des Gesteins. Die Emissionsminima befinden sich in einem Bereich zwischen 9.2 - 10.4 μm (sauer - basisch). Tabelle 6.2 stellt für die *Mt. Timna* Proben die Position der absoluten Emissionsminima, sowie die SiO₂, K₂O und Na₂O Gew.-%-Anteile dar. Werden die einzelnen Elementanteile mit den Positionswerten der absoluten Emissionsminima in Korrelation gesetzt, so ist ein linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.83 zwischen dem SiO₂ Gew.-%-Anteil und der

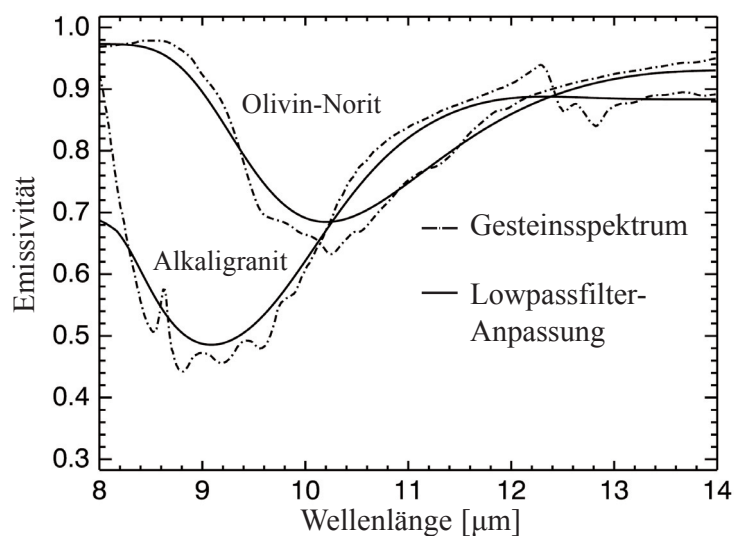


Abb. 6.3: Lowpassfilter-Anpassung (durchgezogen) zur Extraktion des absoluten Emissionsminimums der Reststrahlenbande eines Gesteinsspektrums (strichpunktiert)

Positionsverschiebung zu erkennen. Für die K_2O und Na_2O Gew.-%-Anteile konnten keine linearen Zusammenhänge gefunden werden. Die Korrelationskoeffizienten (0,37 und 0,43) sind zu niedrig, als dass eine sinnvolle Ableitung der Na- und K-Gehalte anhand der Positionen der absoluten Emissionsminima durchgeführt werden kann. Die Regressionsgeraden für den SiO_2 und dem Na_2O Gew.-%-Anteil mit ihren Korrelationskoeffizienten sind in Abbildung 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Gew.-%-Anteile für SiO_2 , Na_2O und K_2O der *Mt. Timna*-Proben sowie die Position des absoluten Minima in μm und Korrelationskoeffizienten

	SiO_2	Na_2O	K_2O	Min
MB200	77,37	4,05	4,68	9,08
MB206	66,70	4,70	3,48	9,55
MB208	55,43	4,18	2,64	9,91
MB211	69,82	5,57	2,25	8,98
MB212	41,94	0,87	0,97	10,20
MB214	75,61	3,79	5,37	9,29
MB216	53,00	3,21	3,04	9,75
MB217	51,55	4,36	3,41	9,87
MB218	75,30	3,88	5,46	9,23
Koef.	0,86	0,43	0,37	0,86

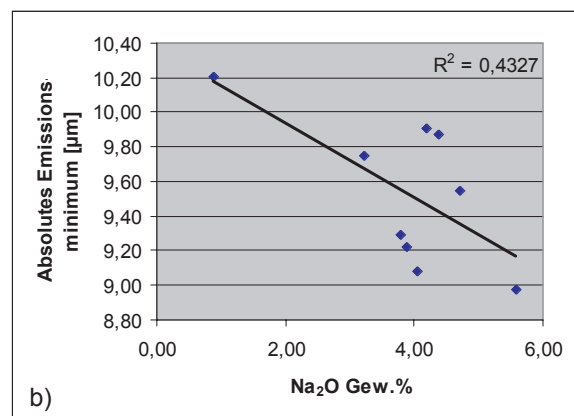
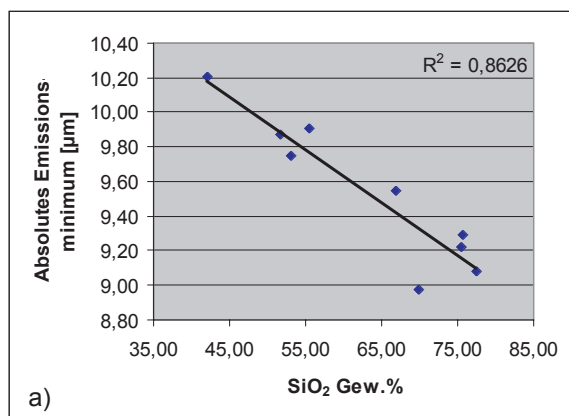


Abb. 6.4: Regressionsgeraden der Elementanteile in Gew.% gegenüber den Positionen der absoluten Emissionsminima. a) für SiO_2 und b) für Na_2O

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Generalisierung der spektralen Charakteristik der SiO_2 -Anteil der Gesteine mit einem hohen Korrelationskoeffizienten bestimmt werden konnte. Die Erfassung der K- und Na-Anteile konnte nicht zufrieden stellend durchgeführt werden. Somit ist eine Klassifizierung der Gesteine nach LE MAITRE (1989) aus den SiO_2 -, Na_2O - und K_2O -Anteilen nicht möglich. Es besteht aber die Möglichkeit der Eingrenzung des Gesteins als ultrabasisch - sauer. Zurückzuführen ist dies auf die Interaktion der SiO-Tetraeder mit der thermalen Infrarotstrahlung. Da diese Verbindungen direkt für die spektralen Merkmale zwischen 8 - 14 μm verantwortlich sind, sind sie auch aus der spektralen Information der Gesteine mit einer ausreichenden Quantität abzuleiten. Elemente wie K oder Na sind nicht direkt an den Merkmalen zwischen 8 - 14 μm beteiligt, sondern üben durch ihre Positionen im Kristallgitter einen indirekten Einfluss auf die Bewegungsmöglichkeiten der SiO-Tetraeder und somit auf die spektrale Charakteristik aus. Eine ausreichende Erfassung dieser Elemente aus den Gesteinsspektren zwischen 8 - 14 μm ist nicht möglich und erklärt mög-

licherweise dadurch die ungenaue Erfassung dieser Anteile. Somit muss für eine genaue Bestimmung der Gesteine eine Analyse der Spektren hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung durchgeführt werden, was im Folgenden beschrieben wird.

6.4 Vergleich zwischen TIR-Mikroskop- und Integrationskugelspektren

Ein Vergleich der Unterschiede zwischen den Mineral- und Gesteinsspektren dieser Arbeit ist notwendig, da sie mit zwei unterschiedlichen Instrumenten gemessen wurden. Die Beziehung zwischen diesen Spektren wird hinsichtlich ihrer Unterscheidbarkeit untersucht und ob diese Unterschiede modellierbar und somit auch korrigierbar sind.

Abbildung 6.5a zeigt Spektren silikatischer Minerale gemessen mit dem TIR-Mikroskop und Abbildung 6.5b Gesteinsspektren aufgezeichnet mit der Integrationskugel. Der Vergleich der beiden Spektralgruppen macht einen Unterschied zwischen den Mineral- und Gesteinsspektren deutlich. Die Merkmale in den Mineralspektren sind gegenüber den Gesteinsspektren deutlicher ausgeprägt und weisen einen höheren Kontrast auf. Zum Beispiel ist der Emissivitätswert des charakteristischen Quarzmerkmals (Maximum) bei $8.6 \mu\text{m}$ im Quarzspektrum um 0.38 geringer als im Gesteinsspektrum des Granits. Ein ähnliches Verhalten ist auch in den längeren Wellenlängen zu beobachten. Zwischen 12 und $13 \mu\text{m}$ ist die allgemeine Intensität der Spektren sehr ähnlich, wohingegen der spektrale Kontrast der Merkmale bei den Gesteinsspektren deutlich abnimmt. Das spektrale Verhalten der Minerale beruht auf molekularen Bewegungen im Kristallgitter, während das spektrale Verhalten der Gesteine auf die Kombination von Spektren der gesteinsaufbauenden Minerale zurückzuführen ist. Durch diese Kombination können destruktive oder konstruktive Überlagerungen erfolgen, die nicht nur die spektrale Charakteristik ändern, sondern auch die Intensität beeinflussen. Letzteres gilt insbesondere für Mineralspektren, die keine deutlichen Spektralmerkmale aufweisen und eine eher gleichmäßige Verteilung in den Emissivitätswerten zeigen.

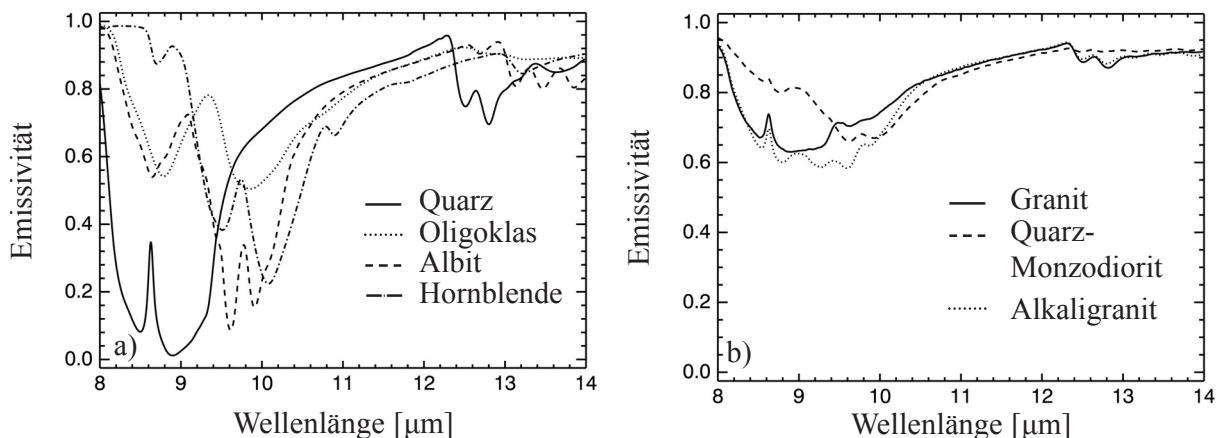


Abb. 6.5: Emissivitätsspektren von a) verschiedenen silikatischen Mineralen und von b) verschiedenen magmatischen Gesteinen

Werden die Mineralspektren künstlich linear gemischt, ist zu erwarten, dass das Mischspektrum gleichwärtige Intensitäten wie das Gesteinsspektrum aufweist. Abbildung 6.6a zeigt drei Mischspektren, die in einfacher Weise aus drei unterschiedlich gewichteten Spektren linear zusammengesetzt sind. In Abbildung 6.6b werden drei Gesteinsspektren vom *Mt. Timna* dargestellt, die eine annähernd gleiche Zusammensetzung wie die Mischspektren besitzen. Der Vergleich dieser beiden Abbildungen macht deutlich, dass bei einer linearen Mischung der Mineralspektren ebenfalls Unterschiede in der Intensität gegenüber den Gesteinsspektren auftreten.

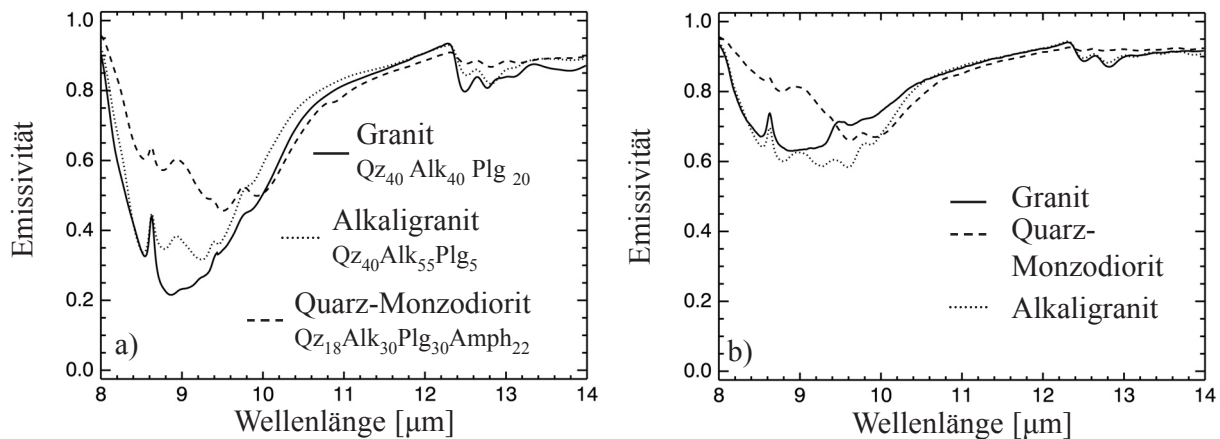


Abb. 6.6: Emissivitätsspektren von a) einfach modellierten Gesteinsspektren und von b) verschiedenen magmatischen Gesteinen.

Diese Unterschiede werden im Wesentlichen auf die unterschiedliche Messgeometrie und -optik der beiden Instrumente (Kapitel 5.3.1) zurückgeführt. Um diese Intensitätsunterschiede hinreichend erfassen und korrigieren zu können, muss die Beziehung zwischen den gemessenen Gesteins- und den Mineralspektren quantitativ untersucht werden. Dazu wurden von jedem Dünnschliff 1225 einzelne Mineralspektren auf der Basis einer definierten Rasterfläche mit dem TIR-Mikroskop gemessen. Aus diesen Datensätzen erfolgte die Berechnung eines Mittelwertspektrums für jede Gesteinsprobe, das als ein repräsentatives Gesteinsspektrum angesehen werden kann und als gemittelttes Gesteinsspektrum bezeichnet wird. Abbildung 6.7 präsentiert diese gemittelten Gesteinsspektren im Vergleich zu den gemessenen Gesteinsspektren. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich wird, sind auch in diesem Fall Unterschiede zwischen den Spektren festzustellen. Die Charakteristik zwischen den gemittelten und den gemessenen Gesteinsspektren ist nahezu gleich. Die Spektralmerkmale treten an den gleichen Positionen auf und die Formen der Merkmale zeigen den selben Verlauf. Der einzig deutliche Unterschied im Bereich der Merkmale besteht in der Intensität der Spektren. Die Emissivitäten der gemessenen Gesteinsspektren wird um 0.12 - 0.18 geringer als bei den gemittelten Gesteinsspektren.

Zur Bestimmung der Beziehung zwischen den Spektren wurde die *empirical line* Methode verwendet. Diese Methode basiert auf einem linearen Regressionsmodell. Dabei werden mit den Emissivitätswerten für jeden Kanal der Spektren Regressionsgeraden gebildet und ihre Korrelationskoeffizienten bestimmt. Hohe Korrelationskoeffizienten sind ein Beweis für eine lineare Beziehung zwischen den Spektren und ermöglichen die Bestimmung einer Korrekturfunktion. Niedrige Koeffizienten hingegen zeigen, dass kein oder ein nicht linearer Zusammenhang zwischen den Spektren besteht.

Abbildung 6.8 zeigt drei Regressionsgeraden der *empirical line* Analyse der Spektren. Ausgewählt wurden drei Kanäle, die jeweils einen Bereich der Spektralmerkmale für die Feldspäte repräsentieren. Die Verteilung der Spektralwerte zeigt, dass für den Intensitätsunterschied kein sinnvoller Zusammenhang zwischen den gemittelten und den gemessenen Gesteinsspektren besteht. Somit kann auch keine Korrektur der Spektren für eine weiterführende Analytik erfolgen, so dass eine Analyse der Gesteinsspektren mittels der Mineralspektren nicht durchführbar und fehlerbehaftet ist. Die Gründe für dieses nicht lineare Verhalten können in der unterschiedlichen Messoptik liegen. Deren Einfluss kann z.B. mit Hilfe einer *point spread function* beschrieben werden, die einen großen Einfluss auf das gemessene Spektrum ausübt. Aus diesem Grund erfolgt die Bestimmung der *point spread function* am Beispiel des Mikroskops.

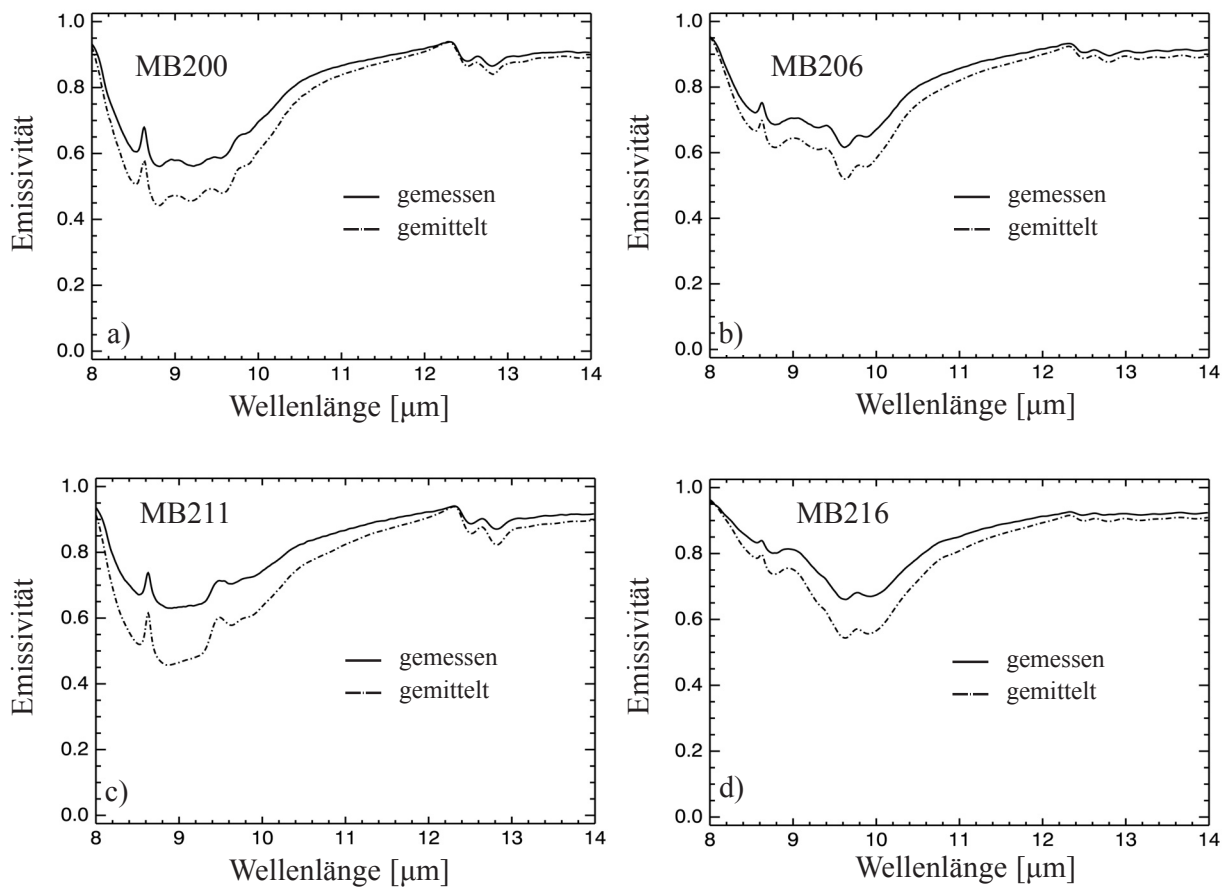


Abb. 6.7: Intensitätsvergleich zwischen gemessenen (durchgezogen) und gemittelten (strichpunktiert) Emissivitätsspektren einiger Mt. Timna-Proben

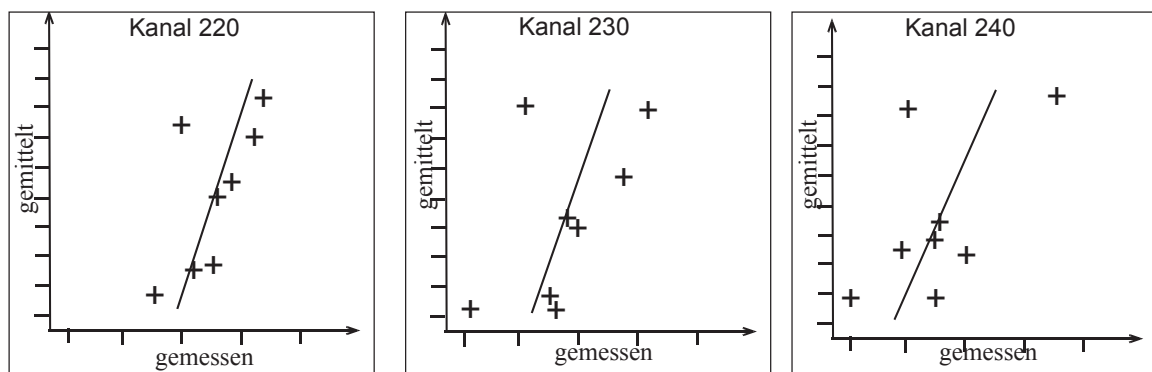


Abb. 6.8: Regressionsgeraden der Kanäle 220, 230 und 240 zur Bestimmung der linearen Beziehung zwischen den gemittelten und gemessenen Gesteinsspektren mittels der empirical line Methode

6.5 Bestimmung der *point spread function* für das TIR-Mikroskop

Messinstrumente können Strahlung nicht in unbegrenzter räumlicher Genauigkeit aufzeichnen, so dass es zu einer Reduktion von Informationen kommt. Dieser Vorgang kann aus der Überlagerung des Signals mit einer sensorspezifischen Faltungsfunktion erklärt werden, die in der Literatur als *point spread function* (PSF) bezeichnet wird. Für praktische Anwendungen wird sie mit Hilfe einer zweidimensionalen Gaussfunktion modelliert.

Zur Analyse der PSF der Mikroskopmessungen wurde eine vereinfachte Messanordnung verwendet, bei der ein großer Kontrastunterschied zwischen zwei Materialien besteht. Dazu wurden Spektren innerhalb eines Messbereichs von $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ aufgezeichnet, indem eine Kaolinitprobe auf einen Glasobjektträger mittig positioniert wurde (Abb. 6.9). Der Flächenanteil des Kaolinites ist dabei gegenüber dem des Objektträgerglasanteils wesentlich geringer. Die reine spektrale Signatur des Kaolinites und des Objektträgers wurde bereits vor der Messreihe ermittelt und ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

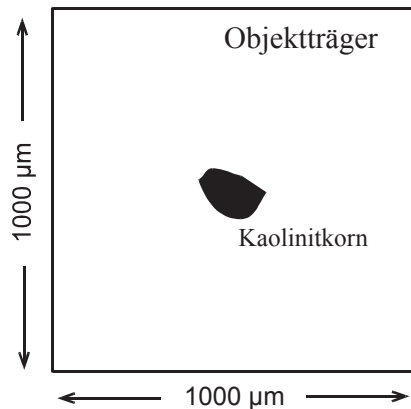


Abb. 6.9: Skizze des Messbereichs zur Bestimmung der point spread function.

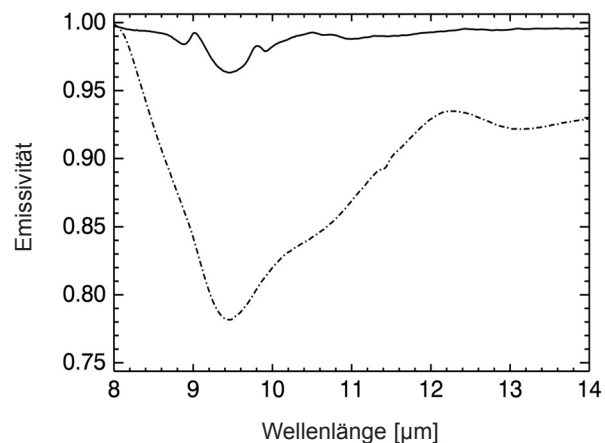


Abb. 6.10: Emissivitätsspektren der Kaolinitprobe (durchgezogen) und des Objektträgerglases (strichpunktiert).

Die Bestimmung der PSF wurde in drei Schritten durchgeführt. Der erste Schritt diente zur Erfassung der Messcharakteristik für die Apertur des Mikroskops. Dies erfolgte durch zwei Messungen an der oben aufgeführten Messanordnung. Die erste Messung zeichnete den Bereich mit einer Anzahl von 100 Einzelmessungen mit jeweils einer Apertur von $100 \times 100 \mu\text{m}$ entlang eines 10×10 Punkterasters auf. Die einzelnen Spektren wurden anschließend zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst. Bei der zweiten Messung wurde der gleiche Bereich mit einer großen Apertur von $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ gemessen. Das Prinzip der beiden Messreihen ist vereinfacht als schematische zweidimensionale Darstellung in Abbildung 6.11 dargestellt.

Die Spektren dieser ersten Messreihe sind in Abbildung 6.12 präsentiert. Beide Spektren besitzen eine hohe Ähnlichkeit mit den Spektren aus Abbildung 6.10. Das gemittelte Spektrum ist eindeutig von dem Signal des Glasträgers dominiert, während das mit der großen Apertur gemessene Spektrum vom Kaolinitespektrum geprägt ist. Aus diesem Ergebnis ist zu entnehmen, dass das Zentrum des Messbereichs bzw. der Apertur des Mikroskops stärker gewichtet wird als die Randbereiche. Damit konnte bewiesen werden, dass innerhalb des Messflecks die spektrale Information am Rand einen geringeren Einfluss auf das Gesamtspektrum ausübt als der zentrale Bereich. Damit ist auch die hohe Dominanz des Objektträgerspektrums bei dem Mittelwertspektrum zu erklären. Die Mittelwertberechnung der vielen Einzelmessungen bewertet den Objektträgeranteil wesentlich höher als die Einzelmessung mit der großen Apertur. Aufgrund dieser Analyse wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass alle Messungen, unabhängig von der Größe des Messflecks, durch eine PSF beeinflusst werden und bestätigte somit die in am Ende von Kapitel 6.4 geäußerte Vermutung.

Der zweite Schritt dieser Untersuchung umfasste die qualitative Beschreibung der PSF. Auf der Basis der bereits beschriebenen Messanordnung wurde eine zweite Messreihe durchgeführt. Jede dieser Messungen erfolgte mit einer Apertur von $1000 \times 1000 \mu\text{m}$. Im Unterschied zu der vorherigen Analyse verblieb die Kaolinitprobe nicht im Zentrum des Messbereichs, sondern wurde systematisch vor jeder Messung in der Position vom Zentrum zum Rand verschoben. Dieser Vorgang wurde sowohl für die x- als auch für die y-Richtung durchgeführt und ist in Abbildung 6.13 schematisch dargestellt. Abbildung 6.14a und 6.14b stellen die Spektren dieser Messreihe für beide Richtungen dar. Die Beeinflussung der Messungen durch die PSF

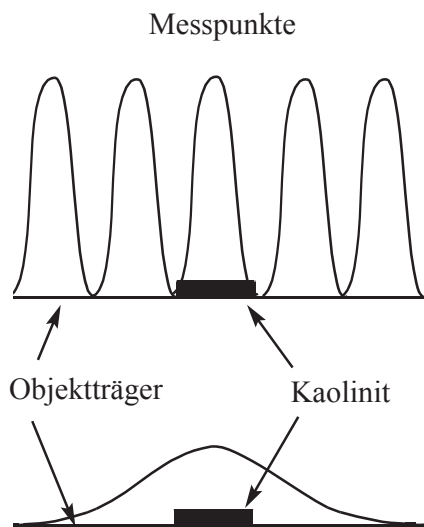


Abb. 6.11: Schematische Darstellung der Erfassung des gleichen Messbereichs mit unterschiedlichen Aperturen. (oben) Beschreibung der Rastermessungen mit einer $100 \times 100 \mu\text{m}$ Apertur. (unten) Messung des gleichen Bereichs mit einer $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ Apertur

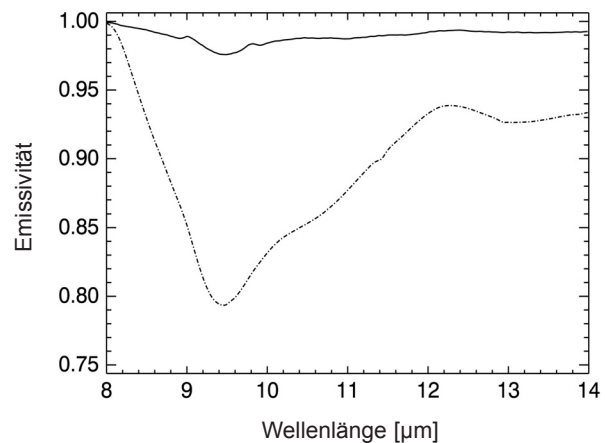


Abb. 6.12: Emissivitätsspektrum des Messbereichs mit einer Apertur von $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ (durchgezogen) und gemitteltes Emissivitätsspektrum aus 100 Messungen der gleichen Fläche als Raster (strichpunktiert)

wird an dieser Messreihe besonders deutlich. Für beide Richtungen sind die Spektren aus dem Zentrum eindeutig Kaolinit dominiert, ab der dritten Messung dominiert in Richtung Rand des Messbereichs das Spektrum des Objektträgerglases.

Der dritte Schritt beinhaltete die quantitative Erfassung der PSF für das TIR-Mikroskop auf der Basis der bereits aufgeführten Rastermessung. Dabei sind die einzelnen Punktmessungen des Rasters mit Pixeln eines Bildes vergleichbar. Diese Punkte wurden zur Berechnung der PSF mit Hilfe einer definierten Gaussfunktion gewichtet und anschließend zu einem Gesamtspektrum gemittelt. Daraufhin erfolgte der Vergleich zwischen dem gemittelten Spektrum und dem mit großer Apertur gemessenen Spektrum der gleichen Fläche. Dieser Vorgang wurde mit einer hohen Anzahl verschiedener Gaussfunktionen durchgeführt, um die bestmögliche Anpassung an das gemessene Spektrum zu erreichen. Die beste Anpassung zwischen dem gemittelten und dem gemessenen Spektrum stellt somit die PSF des Messinstruments dar. Abbildung 6.15 präsentiert das

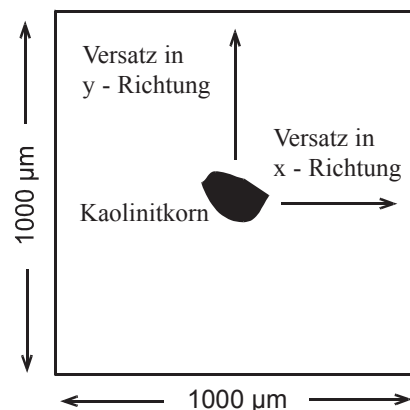


Abb. 6.13: Schematische Darstellung der zweiten Messreihe zur qualitativen Bestimmung der point spread function

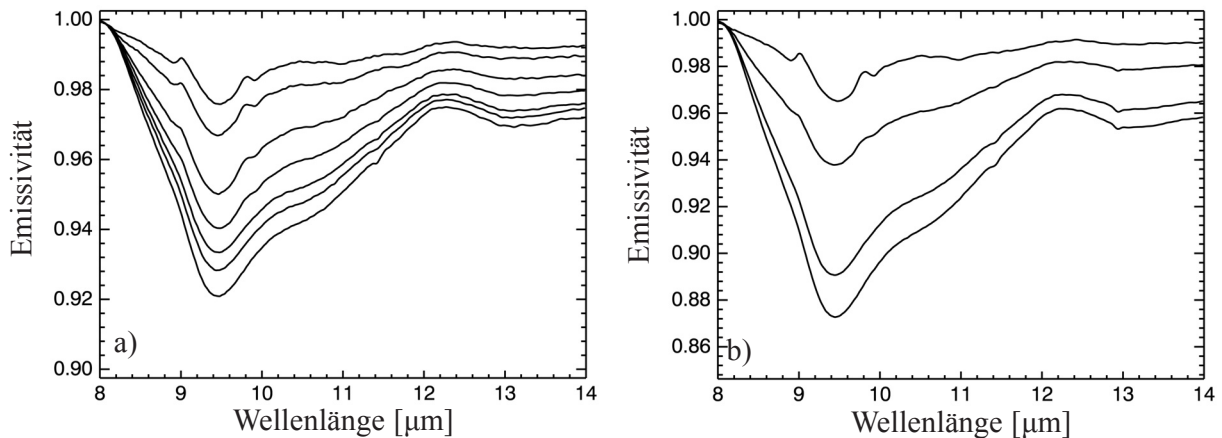


Abb. 6.14: Variation der spektralen Charakteristik durch den Versatz der Position einer Probe innerhalb des Messbereichs. Systematischer Versatz der Kaolinitprobe vom Zentrum zum Rand des Messbereichs (a) in x-Richtung und (b) in y-Richtung

gemessene Spektrum mit den unterschiedlich gewichteten Rasterspektren. Für diese Messanordnung konnte somit eine Gaussfunktion mit einer Standardabweichung von 0.5 ermittelt werden, die die beste Anpassung an das gemessene Spektrum erreichte.

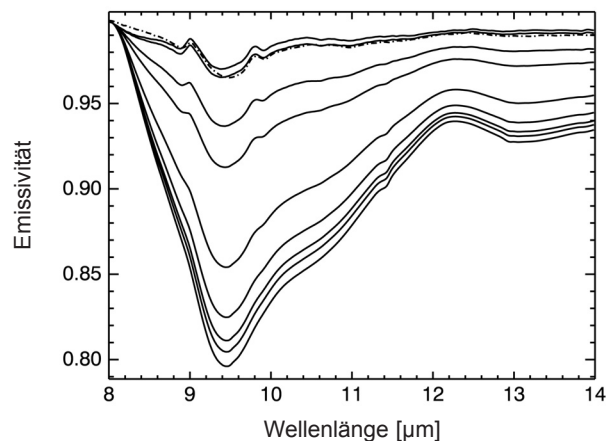


Abb. 6.15: PSF korrigierte Mittelwertspektren der Rastermessungen (durchgezogen) im Vergleich zum gemessenen Spektrum (strichpunktirt). Von oben nach unten Standardabweichung s 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10 für die korrigierten Spektren

Ziel der Spektralmessungen ist die gleichverteilte Abtastung des Messbereichs. Kleine PSFs, wie in dem vorliegenden Beispiel, erfüllen diese Bedingung nicht. Lediglich für homogene Körper, die zum Beispiel nur aus einem Material bestehen, ist die Beeinflussung der Spektren durch eine PSF vernachlässigbar gering. Denn bei solchen Materialien erfolgen bei der Messung keine Über- oder Unterbewertungen einzelner Komponenten, die zu einer Veränderung eines Spektrums führen können. Bei alterierten Mineralen oder auch Gesteinen muss eine Beeinflussung durch eine PSF berücksichtigt werden, weil verschiedene Komponenten in inhomogener Flächenverteilung auftreten können. Somit ist für eine Analyse von Gesteinsspektren oder Spektren alterierter Minerale eine Berücksichtigung der PSF notwendig. Dies ist jedoch nicht möglich, da dies ein Zusatzwissen über die Positionen der einzelnen Minerale im Messbereich voraussetzt.

Für Untersuchungen von in der Fernerkundung aufgezeichneten Spektren ist die Beeinflussung des Signals durch eine PSF von geringerer Bedeutung. Die Bodenauflösung von Fernerkundungssensoren ist ausreichend

groß, so dass ein repräsentativer Bereich aufgezeichnet wird, bei dem die Verteilung der einzelnen Komponenten als homogen betrachtet wird. Aus diesem Grund wird die weitere Analyse auf die gemittelten Gesteinsspektren angewendet, da sie als repräsentative Gesteinsspektren betrachtet werden können. Die Aufrasterung der Proben mittels des Mikroskops ist annähernd mit der Funktionsweise von Fernerkundungssensoren zu vergleichen. Für jede Probe wurde dazu die größtmögliche Fläche mit einem Raster von 1225 Punkten spektral aufgezeichnet. Diese Spektren dienen als Grundlage zur Entwicklung eines Entmischungsansatzes zur Bestimmung magmatischer Gesteine.

6.6 Modellbasierender linearer Entmischungsansatz mittels des NNLS Algorithmus

Ein Gesteinsspektrum wird als die Summe der Einzelspektren der gesteinsbildenden Minerale angesehen. Deswegen bietet die Analyse von Gesteinsspektren die Möglichkeit, die Anteile der dominierenden Minerale mit Hilfe von Entmischungsansätzen abzuleiten. Dabei wird für feste Gesteins- und grobkörnige Lockerproben angenommen, dass sich die Mischung der einzelnen Mineralspektren linear verhält. Diese Annahme wird auf die Dominanz der Oberflächenstreuung zurückgeführt, die auf eine einfache Interaktion zwischen der Strahlung und den einzelnen Mineralen beruht. Ein nicht lineares Verhalten erfolgt durch komplexe Streuungsprozesse (z.B. Interaktion der Strahlung mit mehr als einer Komponente) bei Korngrößen $< 75 \mu\text{m}$ von Lockerproben (THOMPSON UND SALISBURY, 1993). Für den in dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereich (8-14 μm) und für die analysierten Proben (Festgesteine) ist deswegen ein nicht lineares Spektralverhalten zu vernachlässigen. In der angewandten Fernerkundung wird diese Art der Datenanalyse *linear spectral unmixing* genannt.

In dieser Arbeit wird ein modellbasierender Entmischungsansatz angewendet. Modellbasierend bedeutet, dass für jeden Gesteinstyp ein Modell erstellt wird. Jedes dieser Modelle enthält die spektralen Komponenten sowie Schwellenwerte der Mineralanteile zur Klassifizierung von Gesteinen zum Beispiel auf der Basis eines QAPF Diagramms. Somit kann jedes Modell hinsichtlich seiner Plausibilität in Abhängigkeit von einem vorgegebenen Gesteinsspektrum untersucht werden.

6.6.1 Theoretische Grundlagen zum spektralen Entmischen

In der Fernerkundung wird bei linearen Modellierungen im Allgemeinen zwischen *full unmixing* und *partial unmixing* unterschieden. Bei den *full unmixing* Verfahren müssen alle spektralen Informationen, die im Mischspektrum auftretenden Einzelspektren (Endmember), bekannt sein. Wohingegen das *partial unmixing*, wie zum Beispiel *constrained energy minimization* (CEM) (RESMINI, ET AL., 1997) und *orthogonal subspace projection* (OSP) (HARSANYI UND CHANG, 1994), eine Entmischung mit unbekanntem Endmember erlaubt. Für gesteinsanalytische Anwendungen wird in der Regel das *full unmixing* Verfahren gewählt, da die spektralen Charakteristiken aller möglichen Endmember erfassbar sind.

Für das *full unmixing* können verschiedene Techniken bzw. Algorithmen angewendet werden. Eine übliche Methode ist die der kleinsten Quadrate zur Lösung eines linearen Gleichungssystems (Gl. 6.1) (*Least Square* Algorithmus; LS-Algorithmus), die die beste spektrale Anpassung zwischen einem gemessenen Spektrum und einem modellierten Spektrum berechnet. Somit bringt die kleinste quadratische Abweichung die größte spektrale Ähnlichkeit.

$$\begin{aligned} G_1 &= x_1 * e_{11} + x_2 * e_{21} + \dots + x_n * e_{n1} \\ &\vdots \\ G_k &= x_1 * e_{1k} + x_2 * e_{2k} + \dots + x_n * e_{nk} \end{aligned} \quad (\text{Gl.6.1})$$

Dabei ist:

- G - Spektralwert des Mischspektrums,
- x - Gewichtung, bzw. der Anteil eines Endmembers
- e - Endmember (Einzelmineralspektrum)
- k - Anzahl der Kanäle eines Spektrums
- n - Anzahl der Endmember

Das Spektrum G eines Gesteins ergibt sich aus der Summe der einzelnen Minerale (e_i) gewichtet mit ihren Flächenanteilen (x_i). Gelegentlich wird eine Zusatzbedingung eingeführt, die die Summe auf 1 normiert. Dies wird als *constrained LS estimation* bezeichnet (SHIMABUKURO UND SMITH, 1991). Zur Lösung dieses Gleichungssystems werden so viele Kanäle wie Endmember benötigt (ein Kanal weniger bei dem *constrained LS* Verfahren). Da in der Regel aber mehr Kanäle als Endmember vorliegen, wird eine kleinste Quadratschätzung durchgeführt. Dazu erhält jeder Wert eines Spektrums G eine Verbesserung v . Zur Bestimmung des Anteils x wird die Zusatzbedingung $v^T v = \text{Min}$ eingeführt. Die Gleichung 6.1 kann auch in Matrixform geschrieben werden:

$$G + v = A x \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Dabei ist:

- | | | | |
|---------|----------------------------|-----|------------------------------|
| $G + v$ | - Spektralwerte als Vektor | G | - Mischspektrum |
| Ax | - Matrix der Endmember | v | - Verbesserung |
| | | A | - Designmatrix mit Endmember |
| | | x | - Endmemberanteile |

Die Lösung berechnet sich somit aus der Formel

$$x_i = (A^T A)^{-1} A^T G \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Der Nachteil dieser Methode ist, dass negative Flächenanteile auftreten können und damit nicht interpretierbar sind. Dies lässt sich an dem geometrischen Modell der Entmischung verdeutlichen (Abb. 6.16). Die vorhandenen drei Endmember spannen ein Dreieck auf. Jedes Spektrum innerhalb des Dreiecks lässt sich als positive Linearkombination dieser Endmember darstellen. Spektren, die außerhalb dieses Dreiecks liegen, ent-

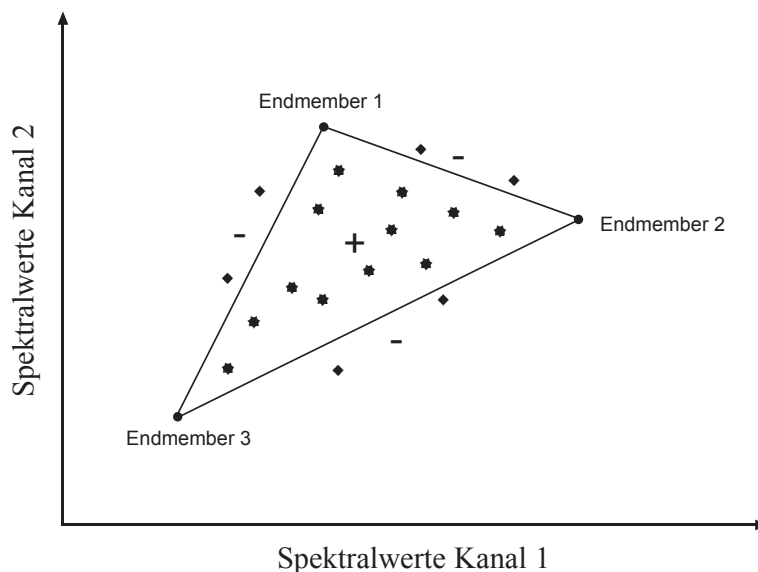


Abb. 6.16: Schematische Darstellung der geometrischen Entmischung

halten negative Flächenanteile. Um diese Problematik zu minimieren, sollten die Endmember Extremwerte darstellen. Jedoch ist diese Bedingung in der Praxis selten erfüllt und wird mit wachsender Endmemberzahl zunehmend schwieriger. Um dieses Problem zu lösen, existiert in der Literatur der *non negative least square* Algorithmus (NNLS) (LAWSON UND HANSON, 1974). Er beinhaltet zusätzlich zu den vorangegangenen Bedingungen die Bedingung $x_i \geq 0$. Dazu wird ein iteratives Verfahren angewendet, das selbständig konvergiert und beendet. Dieser Ansatz wurde bislang noch nicht in der Fernerkundung eingesetzt. Aufgrund dieser signifikanten Vorteile wurde das NNLS Verfahren in den modellbasierten Ansatz implementiert.

6.6.2 Modell und Modellierung

Nachdem die theoretischen Grundlagen der spektralen Entmischung und des angewendeten Algorithmus vorgestellt wurden, erfolgt nun die schematische Beschreibung der Modelle für die modellbasierte Entmischung und eine kurze Erläuterung über deren Ablauf. Jedes Gestein wird durch ein Modell mit einem zusätzlichen Verweis auf die in Kapitel 6.2 erwähnte Spektralbibliothek beschrieben. Abbildung 6.17 stellt ein Modell am Beispiel des Alkaligranits dar. Es besteht aus zwei Teilen, bei dem der erste Teil in zwei Zeilen das Modell definiert und die Rahmenbedingungen beschreibt. Dazu gehören:

- * der Name des Gesteins (z.B. Alkaligranit)
- * die Anzahl der Mineralgruppen, die bei der Bewertung des Modells zur Klassifizierung genutzt werden (z.B. 3 bei der Klassifizierung auf der Basis des QAPF-Diagramms)
- * die Anzahl aller möglich auftretender Mineralgruppen (z.B. Quarz, Plagioklas, Amphibol, Glimmer ... etc.)
- * die Definition des Wellenlängenbereichs bzw. der Wellenlängenintervalle in μm für die Modellierung.

Der zweite Teil besteht aus der Auflistung der möglich auftretenden Mineralgruppen, den notwendigen Zusatzbedingungen für die Mineralgruppen, die für eine Klassifizierung verwendet werden und der Namen der Spektren, die jede Mineralgruppe beinhaltet. Diese Liste besteht aus zwei Abschnitten. Der erste Abschnitt setzt sich zusammen aus:

- * den Mineralgruppen, die zur Klassifizierung (Modalbestand) der Gesteine verwendet werden (z.B. Quarz, Alkalifeldspat und Plagioklas), mit Angabe der Anzahl von Schwellwerten und eingebundenen Spektren
- * den Schwellwerten. Das sind Intervalle, die den erlaubten minimalen und maximalen Anteil einer Mineralgruppe angeben (z.B. die entsprechenden Eckpunkte der Felder innerhalb des QAPF-Diagramms). Die Mineralgruppen können dabei auch zwei Intervalle besitzen.
- * den Namen der jeweilig eingebundenen Spektren, die in der Spektralbibliothek enthalten sind

Der zweite Abschnitt besteht aus:

- * den Mineralgruppen, die nicht direkt zur Klassifizierung benötigt werden, die aber einen Einfluss auf das spektrale Signal ausüben können. Bei diesen wird kein Schwellwert angegeben (Amphibole, Glimmer, Chlorit...)

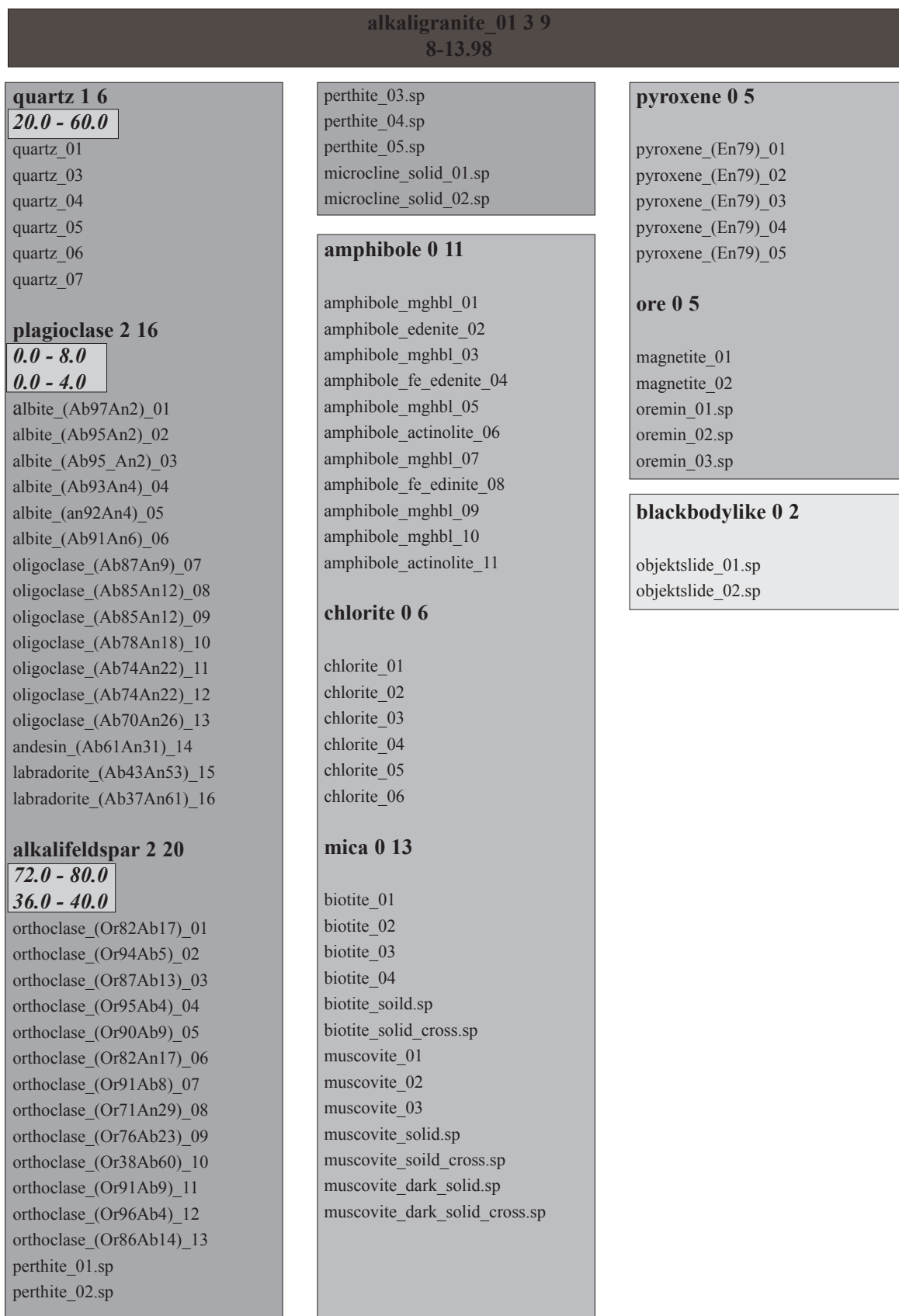


Abb. 6.17: Darstellung eines Modells für einen Alkaligranit

* den Namen der jeweilig eingebundenen Spektren

* der *blackbody*-Komponente, als Endmember zur Kompensierung systembedingter Einflüsse

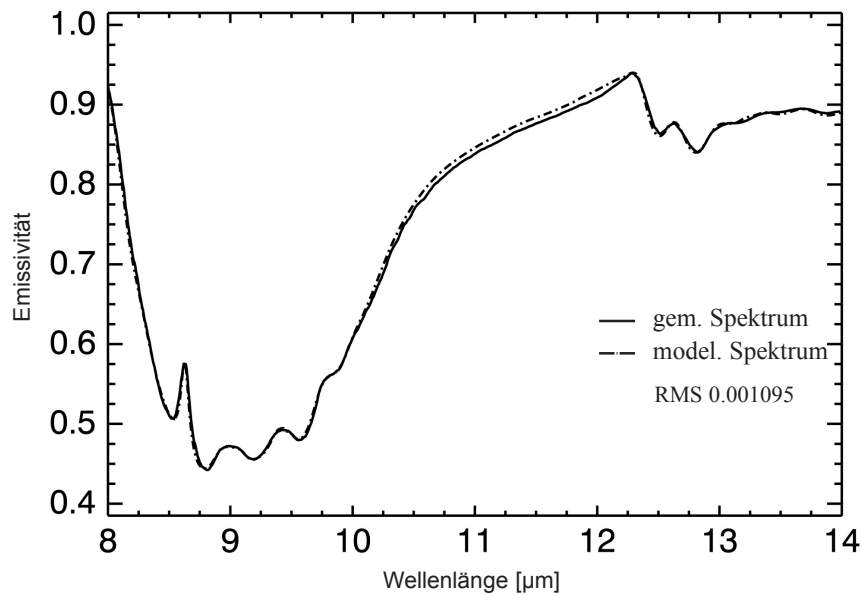
Das Modell beinhaltet drei Grundfunktionen. Sie bestehen aus der spektralen Entmischung, einer so genannten *blackbody*-Korrektur und der Bestimmung des Modalbestands. Die Entmischung erfolgt mit dem zuvor beschriebenen NNLS-Algorithmus in Abhängigkeit der vorgegebenen Mineralspektren. Als Qualitätsmerkmal wird dabei der RMS-Error für die spektrale Anpassung angegeben.

Als Vorstufe zur Modalbestandsbestimmung wird die *blackbody*-Korrektur auf die abgeleitete Mineralzusammensetzung durchgeführt. Für die beste spektrale Anpassung und die möglichst genaue Ableitung der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine spielte die Einbindung einer *blackbody*-Komponente eine wichtige Rolle. Von den neun Proben benötigten acht Proben diese *blackbody*-Korrektur für die erfolgreiche Modellierung. Idealerweise sollten Gesteinsspektren mit den Spektren der Einzelminerale modellierbar sein, ohne dass ein nicht zum Gesteinsspektrum zugehöriges Spektrum bzw. eine zugehörige Komponente mit eingebunden werden muss. Bei der Messung der Mineralspektren wurde darauf geachtet, möglichst reine Spektren zu messen. Die Messungen der Gesteinsspektren konnten nicht auf diese Weise durchgeführt werden, da die Dünnschlifffläche als Raster gemessen wurde und keine Kenntnis über die Beschaffenheit des jeweiligen Messpunktes vorlag. Innerhalb eines Schliffes befinden sich jedoch inhomogene Bereiche wie z.B. Luftblasen, Fluideinschlüsse, Risse, Brüche und Fehlstellen. Diese Bereiche können die Intensität des Spektrums verringern und somit die spektrale Charakteristik beeinflussen. Da aber alle Informationen bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung in den Absorptionsmerkmalen und der Intensität eines Gesteinsspektrums enthalten sind, muss eine sich ändernde Intensität eines Spektrums mit einer wechselnden *blackbody*-Komponente einen entsprechenden Effekt auf die Ableitung der mineralogischen Zusammensetzung haben. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit besonders deutlich, da zu Beginn der Analysen ohne diese Komponente gearbeitet wurde. Die Ergebnisse zeigten eine deutliche Überbewertung von Erzmineralen. In dem hier behandelten Wellenlängenbereich sind die Erzmineralspektren den Spektren eines Schwarzen Strahlers sehr ähnlich. Sie zeigen keine ausgeprägten Spektralmerkmale und weisen bei jeder Wellenlänge einen nahezu gleichen Spektralwert auf. Die Überbewertung dieser Minerale kann also als Ausgleich von Intensitätsverringern durch inhomogene Bereiche innerhalb der Dünnschliffproben betrachtet werden. Erst nach der Einbindung der *blackbody*-Komponente wurde diese Überbewertung minimiert und akzeptable Anteile für die Erzminerale berechnet. Da bislang aber noch keine Theorie bezüglich des Strahlungsverhaltens von den Inhomogenitäten in den Dünnschliffen und deren Einflüsse auf die Gesteinsspektren entwickelt werden konnte, wird diese empirische Lösung in dieser Arbeit angewendet.

Abschließend erfolgt die Bestimmung des Modalbestands anhand der korrigierten Mineralzusammensetzung. Dabei werden wie beim *point counting*, die prozentualen Anteile der zur Klassifizierung benötigten Minerale relativ zueinander als Modalbestand berechnet. Dies bedeutet eine weitere Normierung der Flächenanteile für die Minerale bedingt durch Klassifizierung mittels des QAPF-Diagramms (siehe Kapitel 2.2.2). Die Validierung der Ergebnisse erfolgt anhand deren Positionen im QAPF Diagramm.

6.6.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die Entmischungsergebnisse präsentiert und anschließend diskutiert. Am Beispiel des Alkaligranits wird exemplarisch für die anderen Proben die Darstellung der Ergebnisse beschrieben. Die anderen Proben werden im Anhang B aufgeführt. Abbildung 6.18 präsentiert das gemessene Spektrum (durchgezogen), während die strichpunktierte Linie das aus den abgeleiteten Anteilen der Einzelmineralspektren modellierte Spektrum der Probe MB200 darstellt. Die Bewertung des modellierten Spektrums wird durch den RMS-Fehler angegeben. Der Fehler gibt Informationen über die Qualität der spektralen Anpassung zwischen dem gemessenen und dem modellierten Spektrum über den gesamten Wellenlängenbereich an. Je geringer dieser Wert ist, desto besser konnte das modellierte Spektrum an das gemessene Spektrum angepasst werden.



Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

	NNLS normiert				PC
quartz_01	=>	13,90	14,66		
quartz_05	=>	2,20	2,32		
quartz_06	=>	14,50	15,30	32,28	Quarz: 36,80
albite_(Ab97An2)_01	=>	0,50	0,53	0,53	Plagioklas: 0,07
orthoclase_(Or82Ab17)_01	=>	5,30	5,59		
orthoclase_(Or76Ab23)_09	=>	5,00	5,28		
orthoclase_(Or38Ab60)_10	=>	10,00	10,55	21,42	Orthoklas: 21,40
perthite_02.sp	=>	9,00	9,50		Mikroklin: 1,60
perthite_03.sp	=>	25,30	26,69	36,19	Perthit: 38,50
chlorite_05	=>	0,90	0,95	0,95	
biotite_03	=>	1,30	1,37	1,37	Biotite: 0,53
muscovite_solid.sp	=>	2,70	2,85	2,85	Muskovit: 0
magnetite_01	=>	0,10	0,11		
oremin_01.sp	=>	4,10	4,33	4,43	Opak/Erzmin.: 1,07
objectslide_01.sp	=>	5,10	0,00		
Summe:		99,90	100,014	100,01	99,97

Modalbestand	Alk	Qz	Plg
Modell:	63,71	35,71	0,58
Point Counting:	62,50	37,40	0,00

RMS: 0.001095

Abb. 6.18: Emissivitätsspektren der Probe MB200 Alkaligranit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand

Die abgeleitete mineralogische Zusammensetzung wird tabellarisch unterhalb der Abbildungen aufgeführt. Die erste Spalte präsentiert die prozentualen Anteile für die einzelnen Endmember der Modellierung, die durch die NNLS Methode bestimmt wurden. In diesem Modell wurde die *blackbody*-Komponente für die spektrale Entmischung einbezogen. Da diese Komponente keinen Informationsgehalt bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung des Gesteins enthält, muss dieser Anteil abgezogen werden, so dass bei gleichbleibender Fläche der Mineralanteil entsprechend erhöht wurde (zweite Spalte). Die dritte Spalte präsentiert die Summen der normierten Anteile pro Mineralgruppen (Quarz, Alkalifeldspäte, Plagioklase etc.). Sie dient dem direkten Vergleich mit den aus dem *point counting* bestimmten Mineralanteilen, die in der letzten Spalte zusätzlich aufgeführt sind. Unterhalb der Tabelle mit den Mineralanteilen wird der abgeleitete Modalbestand aufgeführt. Der Modalbestand wurde in Anlehnung des *point counting* bestimmt. Für einen besseren Vergleich sind der abgeleitete und *point counting* Modalbestand untereinander dargestellt.

Die Ableitung der Modalbestände der Gesteine des *Mt. Timna* konnte anhand ihrer spektralen Charakteristik für sieben von neun Proben mit geringen Abweichungen durchgeführt werden. Damit zeigt diese Untersuchung, dass die hier angewendete Methode für Modalbestandsbestimmungen auf der Basis von Emissionsspektren geeignet ist. Die beiden Proben (MB211 und MB212) besitzen eine nicht zufrieden stellende Modellierung und werden später gesondert erörtert. Der Vergleich zwischen modellierten und gemessenen Spektren zeigt, dass in einigen Bereichen Unterschiede in der spektralen Anpassung auftreten. Zum Beispiel sind Spektralmerkmale in ihren Positionen geringfügig verschoben. Dieses Verhalten ist beispielsweise bei den Merkmalen um 8,8, 9,2 und 9,3 μm zu beobachten. Diese Merkmale sind auf die Präsenz der Alkalifeldspäte zurückzuführen. Des Weiteren treten geringe Variationen in den Intensitäten einiger Spektralbereiche auf. Dies ist hauptsächlich an der Flanke der Reststrahlenbande zwischen 10 bis 12 μm zu sehen. Eine direkte Zuordnung dieses Bereichs und dieser Abweichungen zu einem Mineral oder einer bestimmten Mineralgruppe konnte nicht gefunden werden.

Aufgrund der mineralogischen und spektralen Abweichungen zwischen Modellierung und *point counting* bzw. Modellierung und Messung werden im Folgenden als erstes die abgeleiteten Mineralanteile der spektralen Entmischung diskutiert. Dazu werden die Über- und Unterbewertungen der einzelnen Minerale analysiert. Diese Untersuchung ist notwendig, da die Unterschiede der mineralogischen Zusammensetzungen der Modellierung ausschlaggebend für die Genauigkeit der abgeleiteten Modalbestände sind. Zur Unterstützung dieser Untersuchung werden in Tabelle 6.3 die Über- und Unterbewertungen der einzelnen Minerale mit ihren mittleren Abweichungen sowie deren Extremwerten dargestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird diesbezüglich von Abweichung gesprochen, wobei negative Zahlen für die Unterbewertung stehen und die positiven für die Überbewertung. Abbildung 6.19 beschreibt zusätzlich die Häufigkeit der verwendeten Minerale sowie deren mittleren Flächenanteil in den Proben. Im Anschluss an diese Diskussion erfolgt die Präsentation der Modalbestände im QAPF Diagramm und die Diskussion ihrer Abweichungen gegenüber dem *point counting*.

6.6.3.1 Diskussion der abgeleiteten Mineralanteile

Die Diskussion der Mineralanteile basiert im Wesentlichen auf den Werten in Tabelle 6.3 und der Abbildung 6.19. Anhand der Tabelle werden die Abweichungen bewertet, in denen Abhängigkeiten zwischen bestimmten Mineralen und deren Über- bzw. Unterbewertungen gesucht werden. Um eine Aussage über die Verteilung der einzelnen Minerale zu treffen, wird Abbildung 6.19 genutzt. Damit wird die Qualität der Spektralbibliothek dahingehend beurteilt, inwieweit eine hohe Anzahl von Mineralspektren notwendig ist. Der gemittelte Flächenanteil beschreibt nur eine Tendenz über die Verteilung eines Minerals. Für eine statistische Aussage über die Verteilung einzelner Minerale kann dieser Wert nicht verwendet werden, da die Probenmenge zu gering für solch eine Aussage ist.

Für die Gesteinsproben dieser Arbeit sind die dominierenden Minerale Quarz, Alkalifeldspäte, Na-reiche Plagioklase und Amphibole (Abb. 6.19). Diese Abbildung zeigt ebenfalls, dass von 94 in die Methode eingebundenen Mineralspektren der Spektralbibliothek 64 für die Entmischung genutzt wurden. Somit ist eine erfolgreiche Entmischung auf eine hohe Anzahl an spektralen Variationen der Minerale zurückzuführen. Im Folgenden werden die einzelnen Minerale behandelt:

Tabelle 6.3: Über- und Unterbewertung zwischen den modell- und *point counting*-abgeleiteten Flächenanteilen

	MB200	MB206	MB208	MB211	MB212	MB214	MB216	MB217	MB218	Mean	Min	Max	Stdev
Quarz	-4,52	-1,18	-0,53	-4,68		-5,18	-5,62	-2,00	-1,20	-3,11	-5,62	-0,53	2,08
Plagioklas	0,46	0,99	-10,11	12,61	1,35	-2,47	-3,35	-7,93	1,10	-0,82	-10,11	12,61	6,52
Orthoklas	0,02	-0,86	-3,57	-16,62		-0,62	-13,30		-14,20	-7,02	-16,62	0,02	7,34
Mikroklin	-1,60	1,16							-1,80	-0,75	-1,80	1,16	1,66
Perthit	-2,31	-1,69		-4,70		2,72	6,74	0,18	7,60	1,22	-4,70	7,60	4,66
Amphibol		3,50	4,75		2,87		-4,67	-8,42		-0,39	-8,42	4,75	5,81
Chlorit	0,95		8,43	6,20	2,21	0,32	3,24	10,68		4,58	0,32	10,68	3,95
Biotit	0,84			6,47	0,15	2,49	2,87		2,10	2,49	0,15	6,47	2,20
Muskovit	2,85	-0,54	1,87		14,26	3,58	10,67	5,77	8,20	5,83	-0,54	14,26	4,93
Opak/Oxidmin.	3,36	-0,50	-1,60	-0,50	-0,80	-0,79	1,76	2,45	-2,00	0,15	-2,00	3,36	1,89
Olivin					-13,42					-13,42	-13,42	-13,42	
Pyroxen					6,56		1,72			4,14	1,72	6,56	3,42
Serpentin					-13,00					-13,00	-13,00	-13,00	

Quarz

Für Quarz stellte die Bibliothek sieben Spektren zur Verfügung, von denen fünf zu der Entmischung genutzt wurden. In den meisten Proben, bis auf MB212 und MB217, konnte Quarz quantitativ mit einer gemittelten Abweichung des Flächenanteils von -3 % gegenüber dem *point counting*-Wert abgeleitet werden (Tab. 6.3). Bei allen Proben ist eine Unterbewertung für den abgeleiteten Quarzgehalt zu verzeichnen. Eine eindeutige Erklärung für die Unterbewertung gegenüber den *point counting*-Wert konnte nicht gefunden werden. Eine Vermutung wäre zum Beispiel Fluideinschlüsse im Quarz, die das Signal der Quarze in den Gesteinsspektren abschwächen und somit eine geringere spektrale Intensität hervorrufen. Eine weitere Erklärung wäre der allgemeine Fehler bei der *point counting* Methode. Da der durchschnittliche Fehler bei ~ 2 % liegt, können auf diesem Wege die Abweichungen erklärbar sein. Hinsichtlich zukünftiger, operationeller Fernerkundungsanalysen ist eine mittlere Abweichung von 3 % jedoch ein gutes Ergebnis, da bedingt durch Bildverarbeitungsunsicherheiten die Genauigkeiten durchaus in einem höheren Bereich liegen können.

Plagioklas

Bei der Gesteinsklassifizierung wurden in den Plagioklasanteil alle Albite einbezogen. Dies wurde abweichend von der Empfehlung der IUGS (LE MAITRE, 1989) durchgeführt, die Plagioklase mit einem An_{0-5} -Gehalt dem Alkalifeldspatanteil zuzuordnen. Da aber die Entstehung der Feldspäte der *Mt. Timna* Proben aufgrund der Präsenz von Orthoklase, Perthite und vereinzelt Mikroklin auf die Bildung bei mittleren bis tieferen Temperaturen zurückzuführen ist, ist eine lückenlose Mischbarkeit der Alkalifeldspäte nicht anzunehmen und somit für die Gesteinsbestimmung eine Zuordnung der Albite zu dem Plagioklasanteil als sinnvoll zu betrachten. Aufgrund von ungeeigneten Schnittlagen der Kristalle in den Dünnschliffproben, bestand beim *point counting* keine Möglichkeit der Unterscheidung innerhalb der Plagioklase. Es konnte deswegen beim Auszählen der Schlitze nur der Gesamtanteil an Plagioklas bestimmt werden. Somit ist ein direkter Vergleich der einzelnen Mineralanteile der Plagioklase aus der Entmischung mit denen aus dem *point counting* nicht durchführbar und beschränkt sich auf den Vergleich des Gesamtanteils.

Für die spektrale Analyse zur Quantifizierung des Plagioklasanteils wurden aufgrund der Probenbeschaffenheit die Minerale von Albit bis zum Labradorit in die Modelle mit eingebunden. Als dominierende Plagioklase treten Albit und Oligoklas bei der Entmischung auf. Für die Plagioklasreihe ist keine Systematik bezüglich einer Über- oder Unterbewertung erkennbar. Die Auswertung der Entmischungsergebnisse (Abb. 6.19) zeigt, dass eine gleichmäßige Auswahl der Albit Minerale (blauer Balken) erfolgte. Die gewählten Albitspektren sind von sehr reinen Albitkristallen gemessen. Dabei zeigt sich, dass bevorzugt die reinen Albitspektren verwendet wurden. Diese Spektren unterscheiden sich gegenüber den weniger reinen Albitspektren lediglich durch eine höhere Intensität. Die Positionen der Merkmale bleiben jedoch konstant. Bei den Oligoklasen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Das am häufigsten eingesetzte

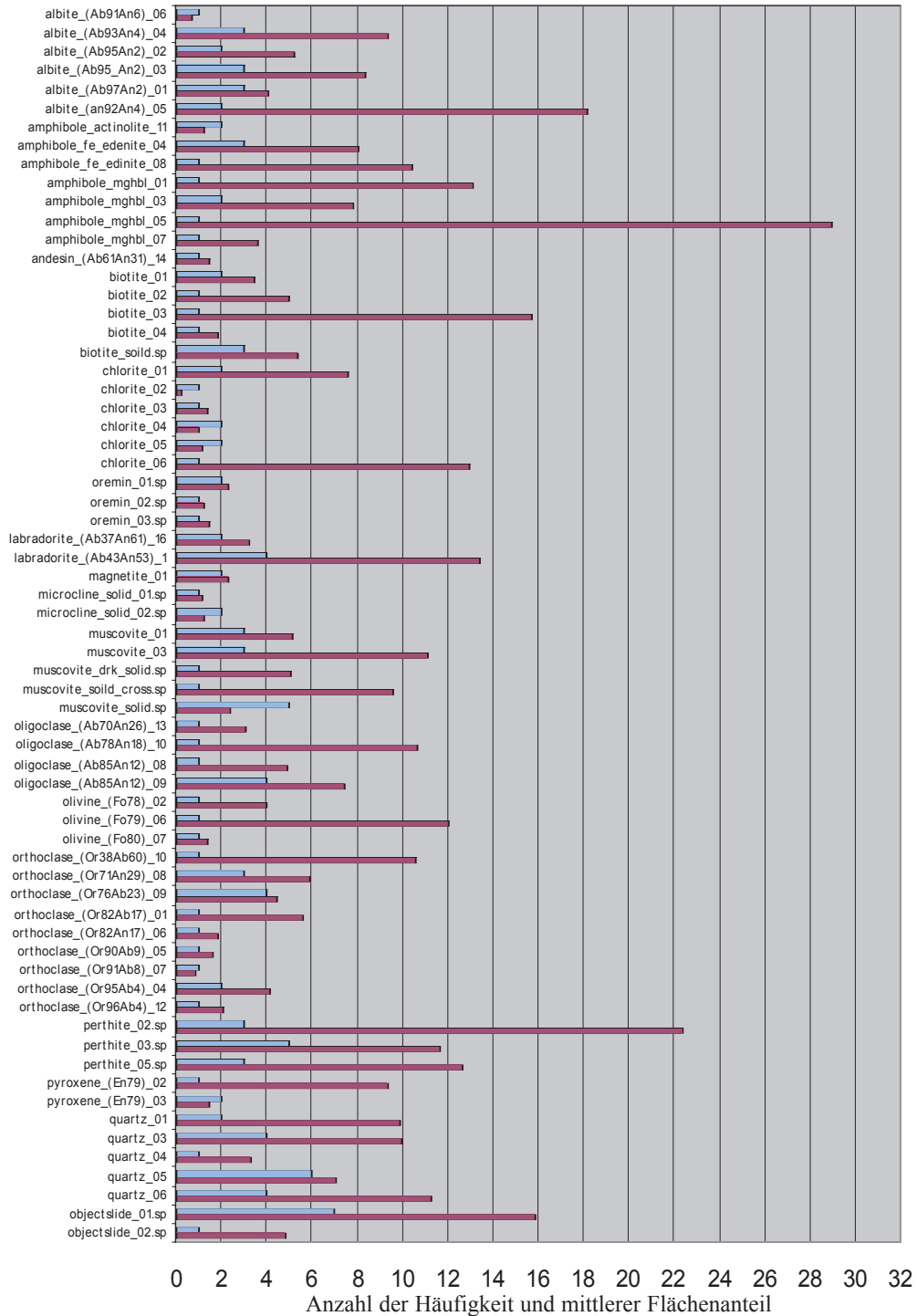


Abb. 6.19: Statistische Erfassung der Häufigkeitsverteilung der einzelnen Endmember und deren mittlerer Flächenanteil von allen neun Proben. Minerale die nicht verwendet wurden, sind nicht aufgeführt.

Oligoklassenspektrum ist das „oligoclase_09“. Dieses Spektrum kann auch als ein Übergangsspektrum angesehen werden. Es zeigt im Bereich von 9.6 μm noch deutlich Hinweise für den Übergang zwischen Oligoklas und Albit. Dies wird durch chemisch-mineralogische Analysen bestätigt. Des Weiteren zeichnet sich dieses Spektrum durch eine sehr intensive spektrale Charakteristik aus und bietet deswegen eine gute Möglichkeit für die spektrale Anpassung. Alle anderen genutzten Oligoklassenspektren zeigen kaum noch Spuren, die auf eine Position an der Grenze zwischen Oligoklas und Albit im Ternärdiagramm der Feldspäte hinweisen (Abb. 5.11). Die Einbindung von Andesinspektren ist nicht interpretierbar. Es wurde nur ein Spektrum in der Spektralbibliothek eingebunden, da das Probenmaterial nicht mehr Variationen zur Verfügung stellte. Für die Ca-reicheren Plagioklase sind zwei Labradoritspektren verwendet worden. Dabei wurde der Labradorit mit einem An_{53} -Anteil für die beste spektrale Anpassung von vier Proben gewählt. Der Labradorit mit An_{61} wurde nur zweimal mit einem sehr geringen Flächenanteil verwendet. Die spektrale Charakteristik von Andesin und Labradorit ist in der Intensität geringer als die von Albit und Oligoklas. Trotzdem tritt ein hoher Flächenanteil an Labradorit in einer granitischen Probe (MB211) auf. Dies steht im Gegensatz zu den bisher gewonnen Erkenntnissen, bei denen Spektren mit geringer Intensität und flacheren Merkmalen nicht in den hohen Anteilen verwendet werden. Zusätzlich stimmt der Labradoritanteil bei einem Vergleich zwischen der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteinsprobe und der abgeleiteten Zusammensetzung nicht überein. In diesem Fall wird von einer fehlerhaften Entmischung ausgegangen, auf die später noch im Einzelnen eingegangen wird.

Die Abweichung der Plagioklase zwischen der NNLS und dem *point counting* zeigen keine Systematik in der Über- und Unterbewertung ihrer Anteile (Tab. 6.3). Die mittlere Abweichung des Flächenanteils ist eine Unterbewertung von -0.8 %. Dies ist auf den ersten Blick ein sehr zufrieden stellendes Ergebnis. Die minimale und maximale Abweichung beträgt jedoch -10.11 % und 12.61 % und ist damit relativ hoch, so dass eine erhebliche Abweichung bei der Modalbestandsbestimmung zur Gesteinsklassifizierung auftreten kann. Diese hohen Unterschiede werden auf den Zustand der Gesteinsproben zurückgeführt. Wie in Kapitel 5.5 bereits beschrieben wurde, sind die Gesteine des *Mt. Timna* teilweise stark alteriert. Die Unterbewertung von bis zu 10 % kann auf diese Alteration zurückgeführt werden. Durch die Serizitisierung wird das Signal der Feldspäte stark abgeschwächt, so dass ein geringerer Flächenanteil abgeleitet wird. Die extreme Überbewertung von 12.61 % des Plagioklasanteils ist wieder auf die Probe MB211 zurückzuführen und wird als Ausnahme gesondert erläutert.

Alkalifeldspäte

Für die Alkalifeldspäte wurden dem Modell 20 Spektren zur Verfügung gestellt. Die Auswertung in Abbildung 6.19 zeigt, dass der Perthit der dominierende Alkalifeldspat bei der spektralen Entmischung ist und bestätigt damit die mikroskopische Untersuchung. Der abgeleitete Flächenanteil des Orthoklases ist deutlich geringer als der des Perthits, obwohl gegenüber dem Perthit wesentlich mehr Orthoklassenspektren in die Entmischungsmethode eingebunden wurden. Die Flächenanteile des Mikroklin sind sehr gering und stehen in guter Übereinstimmung mit den mikroskopischen Analysen. Die mittlere Abweichung zwischen modelliertem und dem *point counting* Flächenanteil des Perthits beträgt 1.22 %. Dabei betragen die Extremwerte der Abweichungen -4,7 % für das Minimum und 7,6 % für das Maximum. Die Differenzwerte der einzelnen Proben zeigen, dass der Perthit zu einem Teil überbewertet und zum anderen Teil unterbewertet wurde. Der Orthoklas ist mit einer mittleren Abweichung von -7 % zwischen Modell und *point counting* bestimmt worden. Die Extremwerte der Abweichungen liegen bei -14.2 % für das Minimum und 0.02 % für das Maximum. Im Gegensatz zu dem Perthit sind bis auf eine Probe (MB200) alle Orthoklasanteile unterbewertet. Der Mikroklin wurde mit einer mittleren Flächenanteilabweichung von 0.7 % bestimmt. Die Extremwerte der Abweichungen betragen für das Minimum -1,8 % und für das Maximum 1.16 %. Eine sinnvolle Aussage über die Qualität der spektralen Ableitung des Mikroklinanteils kann nicht getroffen werden. Dazu sind diese Minerale in zu geringer Menge vertreten. Zusätzlich zeigen sie einen schlechten Zustand, was eine erfolgreiche Bestimmung sichtlich erschwert.

Wird die Probe MB211 vernachlässigt, so kann eine gewisse Tendenz zwischen der Über- und Unterbewertung des Perthitanteils und dem Orthoklasanteil erkannt werden. Steigt die Überbewertung der

Perthite nimmt die Unterbewertung der Orthoklasanteile ebenfalls zu und umgekehrt. Dies wird anhand der Regressionsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.83 in Abbildung 6.20 deutlich. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die Zusammensetzung des Perthits zurückzuführen. Die Perthitkristalle der *Mt. Timna* Proben bestehen aus Orthoklas mit lamellenartigen Albiteinschlüssen. Diese Zusammensetzung führt zu der Annahme, dass der Entmischungsalgorithmus bei einer nicht zufrieden stellenden Modellierung mit den Perthitspektren zur besseren Anpassung die Spektren des Orthoklases wählt und umgekehrt. Zurückzuführen ist diese Annahme auf das Emissionsmaximum bei 8.9 μm , das sowohl bei den Orthoklas- als auch bei den Perthitspektren auftritt (Abb. 5.17b). Dieses Merkmal ermöglicht in Kombination mit dem intensivsten Emissionsminimum um 9.5 μm beider Minerale eine erfolgreiche Modellierung der Emissionsminima und -maxima zwischen 8.9 und 9.2 μm innerhalb der Gesteinsspektren (Abb. 6.1). Würde eine Überbewertung des einen Minerals nicht im Zusammenhang mit der Unterbewertung des anderen stehen, könnte dieser Bereich nicht erfolgreich modelliert werden und die spektrale Entmischung nicht zu einer optimalen Lösung führen.

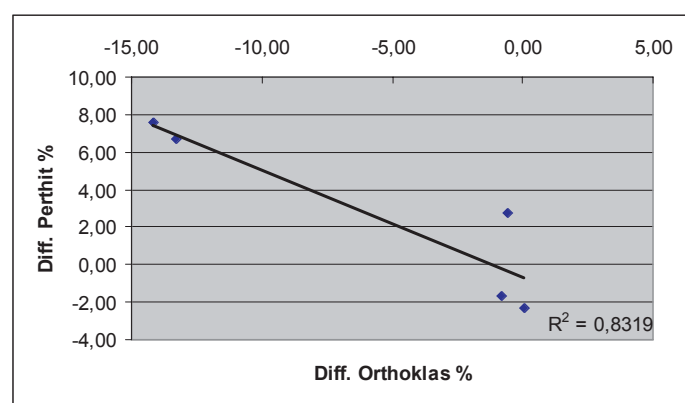


Abb. 6.20: Regressionsgerade für die Differenzen der Flächenanteile von Perthit und Orthoklas

Als weitere Erklärung für eine Unterbewertung der Alkalifeldspäte dient deren Alteration. Wie bei den Plagioklasen sind die Alkalifeldspäte teilweise serizitisiert. Mit der Zu- und Abnahme des Alterationsgrades nimmt die Präsenz des Muskovits im Gesteinsspektrum zu oder ab. Werden die Flächenanteilabweichungen zwischen Modellierung und *point counting* für Muskovit und den jeweiligen Alkalifeldspäten verglichen, so sind Tendenzen bezüglich eines linearen Zusammenhangs erkennbar. Dazu wurde sowohl für den Orthoklas als auch für den Perthit eine Regressionsanalyse durchgeführt. Es wird deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Variationen der Flächenanteile besteht, der jedoch zwischen Perthit/Muskovit und Orthoklas/Muskovit unterschiedlich ist. Während das Verhalten zwischen Perthit/Muskovit proportional verläuft, indem mit zunehmendem Perthitanteil auch der Muskovitanteil steigt, ist das Verhalten von Orthoklas/Muskovit umgekehrt proportional (Abb. 6.21a und 6.21b). Je höher der Orthoklasanteil steigt, desto stärker nimmt der Muskovitanteil ab. Somit kann von einer Kopplung zwischen der Über-/Unterbewertung von Perthit und Muskovit gesprochen werden. Diese Aussage hat auch dann noch Bestand, wenn zusätzlich das Verhältnis zwischen Perthit und Orthoklas hinzugezogen wird. Dabei wird deutlich, dass das Verhalten zwischen Perthit und Orthoklas, durch Abnahme des Orthoklases bei Zunahme des Perthits, mit der Zu- und Abnahme des Muskovits übereinstimmt.

Die genaue Ursache für dieses Verhalten Perthit/Muskovit gegen Orthoklas/Muskovit konnte bislang noch nicht gefunden werden. Eine mögliche Begründung für die Korrelation zwischen Perthit und Muskovit kann in den Positionen der spektralen Emissionsextrema gefunden werden. Beide Minerale zeigen um 9.58 - 9.64 μm das intensivste Minimum und in Richtung der kürzeren Wellenlängen befindet sich ein kleineres lokales Maximum um 9.3 μm (Abb. 5.29 - Muskovit, Abb. 5.17a - Perthit). Für die beste spektrale Anpassung ist vermutlich eine Kombination aus beiden Mineralen am geeignetsten, so dass der beobachtete Eindruck eines

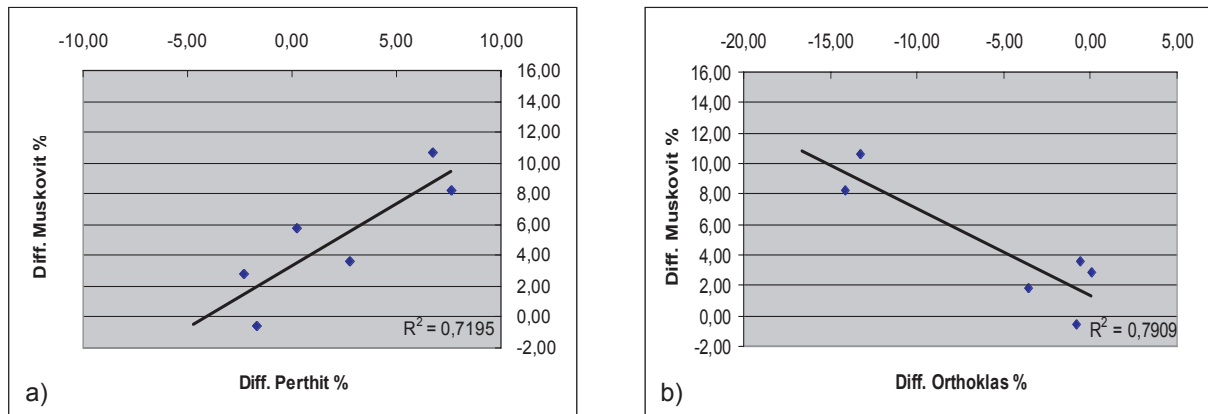


Abb. 6.21: a) Regressionsgeraden für die Differenz zwischen dem Flächenanteilen von Muskovit und Perthit. b) Regressionsgeraden für die Differenz zwischen dem Flächenanteilen von Muskovit und Orthoklas

linearen Zusammenhangs besteht. Die Systematik bezüglich der Unterschiede zwischen Orthoklas und Muskovit konnte bislang nicht erklärt werden. Es gibt keine eng beieinander liegenden Spektralmerkmale (Min. bei 9,5 μm und Max. bei 8,9 μm für Orthoklas), die mit dem Muskovit in Verbindung gebracht werden können bzw. die gegenläufig wären. Der einzige Zusammenhang besteht in der bereits erwähnten Abhängigkeit zwischen Perthit und Muskovit. Um einen repräsentativeren Eindruck über die spektralen Zusammenhänge zwischen unterschiedlich alterierten Mineralen und Gesteinen zu erhalten, müssen weiterführende Analysen durchgeführt werden. Diese waren jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Denkbar wäre eine hohe Anzahl von Gesteinen, unterschiedlicher aber gut bestimmter Alterationsgrade, mit dem hier vorgestellten Entmischungsalgorithmus zu untersuchen.

Amphibole

Die Amphibole sind neben den Feldspäten und dem Quarz die drittstärkste Mineralgruppe. Dabei ist in den Gesteinsproben die Mg-Hornblende gegenüber dem Edenit dominant. Der Aktinolit ist gering vertreten. Diese Verteilung spiegelt die typische Variationsbreite in granitoiden Gesteinen wider, da beispielsweise der Aktinolit eher ein typisches Mineral für metamorphe Gesteine ist. Die mittlere Flächenanteilabweichung zwischen der Modellierung und dem *point counting* beträgt für die Amphibole -0,39 %. Für die minimale sowie für die maximale Abweichung wurden -8,42 % und 4,75 % berechnet. Es konnte, ähnlich wie beim Perthit, keine Tendenz bezüglich einer Über- oder Unterbewertung bestimmt werden. Einige der Amphibole sind teilweise geringfügig chloritisiert bzw. teilweise in Chlorit umgewandelt. Diese Alteration, bei der oftmals nicht das gesamte Kristall umgewandelt wurde, führt zu geringeren Intensitäten in der spektralen Charakteristik des Amphibols. Die Folge davon ist, dass es zu einer fehlerhaften Ableitung der Flächenanteile kommt. Die Untersuchung bezüglich eines Zusammenhangs zwischen der Unterbewertung und den Flächenanteilen der Amphibole und des Chlorits zeigten jedoch kein systematisches Verhalten. Trotzdem kann ein Alterationseinfluss als Ursache einer Unterbewertung nicht ausgeschlossen werden. Die Überbewertung der Amphibolanteile in einigen Proben ist dahingegen auf nicht alterierte Kristalle zurückzuführen. Amphibole zeigen sehr intensive spektrale Merkmale. Sind die Kristalle entsprechend gut erhalten so setzen sie sich bei der Entmischung für eine genauere spektrale Anpassung besser durch und führen zu einer Überbewertung des Amphibolanteils.

Pyroxene

Nur eine Probe des *Mt. Timna* enthielt Pyroxene. Diese wurde von dem Entmischungsansatz richtig bestimmt und mit einer Überbewertung von 6,56 % quantifiziert (Tab. 6.3). Zusätzlich bestimmte der Algorithmus einer weiteren Probe einen Pyroxenanteil mit einer Überbewertung von 1,72 %, obwohl bei der mikroskopischen Analyse keine Pyroxene erkannt wurden. Der Anteil von 1,72 % liegt jedoch in der Fehlertoleranz des *point counting* und wird nicht weiter berücksichtigt. Aufgrund der geringen Probenmenge bezüglich der Pyroxene kann über die Ableitung der Pyroxenanteile anhand der Gesteinspektren keine abschließende Bewertung erfol-

gen. Um den Entmischungsalgorithmus auch auf mafische Gesteine anzuwenden, sind im Anschluss an diese Arbeit weitere Untersuchungen diesbezüglich notwendig.

Glimmer

Die Glimmer Muskovit und Biotit sind überwiegend überbewertet worden. Eine Einbindung von Paragonit bzw. Phlogopit wurde nicht durchgeführt, weil deren Spektren sehr stark denen von Muskovit bzw. Biotit gleichen und jeweils nicht voneinander zutrennen sind (RUFF, 1998). Für Muskovit wurde eine mittlere Flächenanteilabweichung von 5.83 % und für Biotit 2.49 % bestimmt (Tab 6.3). Die Minimalwerte betragen -0.54 % für Muskovit und 0.15 % für Biotit. Die Maximalwerte sind 14.26 % für Muskovit und 6.47 % für Biotit. Die hohen Abweichungen des Muskovits gegenüber dem *point counting* sind auf die Serizitisierung der Feldspäte zurückzuführen. Die feine Verteilung der Serizitschuppen in den Mineralen übt vermutlich einen größeren Einfluss auf das Signal der Gesteine aus als bisher angenommen. Bezüglich des Biotits existiert eine hohe Überbewertung. Diese Überbewertung fällt auf die Probe MB211, die gesondert behandelt wird. Die restlichen Überbewertungen sind im Bereich des allgemeinen Fehlers des *point counting*. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Verfahren bezüglich der Ableitung des Biotitanteils gute Ergebnisse erzielt.

Chlorit

Auch für Chlorit wurden die Flächenanteile aller Proben überbewertet. Die mittlere Abweichung dabei beträgt 4.58 %. Der minimale Flächenanteil wurde mit 0.32 % berechnet. Für das Maximum wurde ein Flächenanteil von 10.68 % abgeleitet. Bei zwei Proben (Mb208 und MB217) sind sehr hohe Abweichungen zwischen der Modellierung und dem *point counting* aufgetreten (Tab. 6.3). Diese hohe Diskrepanz ist auf die Chloritisierung der Amphibole und der Biotite zurückzuführen. Diese Chloritisierung hat einen stärkeren Einfluss auf die spektrale Charakteristik des Gesteines und zeigt dadurch einen höheren Flächenanteil als beim *point counting*. Bei den verbleibenden Proben bleibt die Abweichung im Rahmen der Fehlertoleranz des *point counting* und spiegelt eine sinnvolle Ableitung des Chloritanteils wider. Wiederum ist auch in diesem Fall die Probe MB211 Ausnahme und wird im Anschluss gesondert besprochen.

Opake und oxidische Minerale

Die Ableitung der oxidischen Minerale wie z.B. Hämatit erfolgte in sinnvollen Größenverhältnissen. Da nicht genau bestimmt werden konnte, welche genauen Fe-Oxidminerale gemessen wurden, werden im weiteren Verlauf diese Minerale allgemein als Erzminerale bezeichnet. Für die weitere Untersuchung ist es nicht notwendig, genaue Kenntnis über das jeweilige Erzmineral zu besitzen. Denn Hämatit oder Ilmenit bzw. andere Erzminerale zeigen in dem betrachteten Wellenlängenbereich keine charakteristischen Spektralmerkmale. Bei den Erzmineralen wird sowohl eine Über- als auch eine Unterbewertung in der Flächenanteilabweichung beobachtet. Die mittlere Abweichung beträgt 0.15 %. Für das Minimum wurde eine Abweichung von -2.0 % und für das Maximum ein Anteil von 3.36 % bestimmt. Bis auf die Probe MB200 liegen diese Werte im Fehlerbereich des *point counting*. Das Verfahren ist somit in der Lage, die Ableitung des Erzmineralanteils mit einer zufrieden stellenden Genauigkeit durchzuführen. Die etwas höhere Bewertung des Erzanteils der Probe MB200 kann auf einige inhomogene Bereiche innerhalb des Dünnschliffes zurückgeführt werden. Dieser Schliff zeigt vereinzelt kleine Nester von Erzmineralen, die vermutlich einen größeren Einfluss auf das Gesteinsspektrum ausüben.

Olivin und Serpentin

Olivin und Serpentin sind nur in einer Probe (MB212) präsent. Die Modellierung bewertete mit 13.42 % den Olivin deutlich geringer, als es durch das *point counting* bestimmt wurde (Tab 6.3). Serpentin wurde gar nicht von dem Algorithmus zur spektralen Anpassung verwendet und wurde dadurch mit -13 % unterbewertet. Angaben für die Extremwerte können nicht gegeben werden. Die Olivinkristalle sind teilweise stark zerbrochen und entlang der Risse vereinzelt serpentiniert. Obwohl die *blackbody*-Komponente Einflüsse von Rissen minimieren sollte, wird die Unterbewertung des Olivin auf den Zustand der Kristalle zurückgeführt. Auch die spektrale Kombination aus Pyroxen, Amphibol und Chlorit kann einen Einfluss auf die Unterbewertung des Olivins ausüben. Die Unterbewertung des Serpentin bzw. dessen Nicht-Einsetzen bei der Entmischung kann auf die spektrale Ähnlichkeit mit dem Muskovitspektren zurückzuführen sein. Die Über-

bewertung des Muskovits innerhalb dieser Probe entspricht annähernd der Unterbewertung des Serpentin. Beide Mineralspektren zeigen ein sehr ausgeprägtes Emissionsminimum bei 9.6 μm (Abb. 5.29). Vermutlich ist ein besseres Ergebnis möglich, wenn statt des Serpentinpektrums das des Muskovits in Kombination mit den anderen Spektren eingesetzt wird. Aufgrund der unzureichenden Probenmenge an mafischen und ultramafischen Mineralen und Gesteinen, müssen die hier aufgestellten Vermutungen in weiterführenden Arbeiten untersucht werden, um das Verständnis über das spektrale Verhalten, speziell für olivin- und serpentinreiche Gesteine, zu verbessern.

Akzessorien

Akzessorien, wie zum Beispiel Apatit, Titanit, Epidot oder Zirkon, wurden nicht in die Modellierung mit eingebunden. Bei der mikroskopischen Analyse wurde deutlich, dass deren Anteile und Kristallgrößen zu gering waren, als dass eine signifikante Beeinflussung der spektralen Gesteinscharakteristik zu erwarten wäre.

Probe MB211

Abschließend an die Diskussion der einzelnen Mineralgruppen wird die bei dem Entmischungsergebnis abweichende Probe MB211 beschrieben. Nach BEYTH ET AL. (1994) wird sie dem porphyrischen Granit zugeordnet. Die dieser Arbeit vorliegende Probe weist jedoch keine Porphyroblasten auf, so dass in dieser Arbeit im Weiteren von einem Granit gesprochen wird. Bei der spektralen Entmischung dieser Probe konnte keine zufrieden stellende mineralogische Zusammensetzung abgeleitet werden. Die beste spektrale Anpassung ergab sich aus der Zusammensetzung eines Tonalits mit einem Flächenanteil für die Alkalifeldspäte von 2.3 %. Diese starke Abweichung zwischen dem abgeleiteten Mineralbestand und dem *point counting* von Granit zu Tonalit ist auf das Gesteinsspektrum zurückzuführen (Abb. 6.1). Es zeigt keine Spektralmerkmale, die auf einen entsprechend hohen Alkalifeldspatanteil schließen lassen. Ein Merkmal diesbezüglich wäre beispielsweise ein Emissionsmaximum bei 9.0 μm . Stattdessen ist ein breites intensives Emissionsminimum um 9.0 μm zu erkennen. Dieses breite Minimum lässt sich aus der Kombination von Quarz-, Albit-, Oligoklas-, und Labradoritspektren bilden. Eine Ursache für das Fehlen der Alkalifeldspatmerkmale konnte bislang nicht gefunden werden. Die *point counting* Analyse zeigt, dass als Alkalifeldspat Orthoklas und Perthit in der Probe mit einem Anteil von ca. 25 % präsent sind. Eine mögliche Erklärung wäre, dass nicht der gleiche Bereich des Dünnschliffs gemessen und gezählt wurde. Ein weiterer Einflussfaktor könnte die Rasterweite bei der Spektralmessung des Schliffes sein. Mit den 1225 Punkten ist möglicherweise die Rasterweite zu eng gewählt worden, so dass eine Überbewertung der Plagioklas und der Quarzkristalle erfolgte. Eine direktional-hemisphärische Messung mit der Integrationskugel zeigte eine ähnliche spektrale Charakteristik dieser Probe. Die spektralen Merkmale befanden sich an den gleichen Positionen. Nur die Intensität, wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben, war geringer. Eine Lösung für dieses Problem wurde nicht gefunden und bedarf weiterer Untersuchungen.

6.6.3.2 Diskussion des Modalbestands

Die Ableitung des Modalbestands wurde erfolgreich auf Grundlage der modellierten und normierten Mineralzusammensetzungen für sieben von neun Proben durchgeführt. Für den Alkalifeldspat wurde eine mittlere Abweichung zwischen Modellierung und *point counting* von 0.2 %, für Quarz -1.63 % und für Plagioklas 1.41 % bestimmt (Tab. 6.4). Die minimale und maximale Abweichung zwischen der Modellierung und dem *point counting* Modalbestand beträgt für den Alkalifeldspat -5 und 6 %, Quarz -4 und 1.7 % und für Plagioklas -2.3 und 4.5 %. Mit Ausnahme der Probe MB211 konnte damit gezeigt werden, dass sich die Abweichungen in einem Bereich von ± 6 % bewegen und somit eine sinnvolle Ableitung des Modalbestands zur Klassifizierung der Gesteine anhand ihrer spektralen Charakteristik möglich ist. Gründe für Abweichungen zwischen Modellierung und *point counting* wurden bereits zuvor bei der Diskussion der einzelnen Mineralkomponenten beschrieben. Die mittels der Modellierung abgeleiteten Mineralanteile zur Gesteinsklassifizierung sind trotz der Über- oder Unterbewertung in ihrer Relation zueinander konstant, so dass eine Ableitung des Modalbestands durchgeführt werden kann. Auch im Fall der Modalbestandsbestimmung bildet die Probe Mb211 eine Ausnahme. Sie zeigt Abweichungen > 20 % zwischen Alkalifeldspat und Plagioklas. Dies ist auf die nicht erfolgreiche spektrale Entmischung und die dazu bereits beschriebenen Probleme zurückzuführen. Die Probe MB212 zeigt ebenfalls eine große Abweichung

zwischen dem modellierten und gezählten Modalbestand. Sowohl für den Pyroxen- (+21.2 %) als auch für den Plagioklasanteil (+6 %) wurde eine deutliche Überbewertung und für den Olivin eine Unterbewertung von -27 % bestimmt. Im Gegensatz zu den anderen Proben ist in diesem Fall kein systematisches Verhalten zwischen den Mineralanteilen zur Gesteinsklassifizierung bezüglich einer Über- und Unterbewertung zu beobachten. Ob sich dieses Verhalten allgemein auf die mafischen und ultramafischen Gesteine bezieht oder ob es sich

Tabelle 6.4: Differenz zwischen modell- und *point counting*-abgeleiteter Modalbestände der *Mt. Timna* Proben (ohne MB211)

	Alk	Qz	Plg
Mb200	1,21	-1,69	0,58
Mb206	-1,22	-1,10	2,13
Mb208	-5,12	0,66	4,46
Mb214	6,22	-3,89	-2,28
Mb216	0,20	-4,00	3,80
mb217	3,66	-3,06	-0,75
Mb218	-3,59	1,70	1,90
mean	0,19	-1,63	1,41
min	-5,12	-4,00	-2,28
max	6,22	1,70	4,46

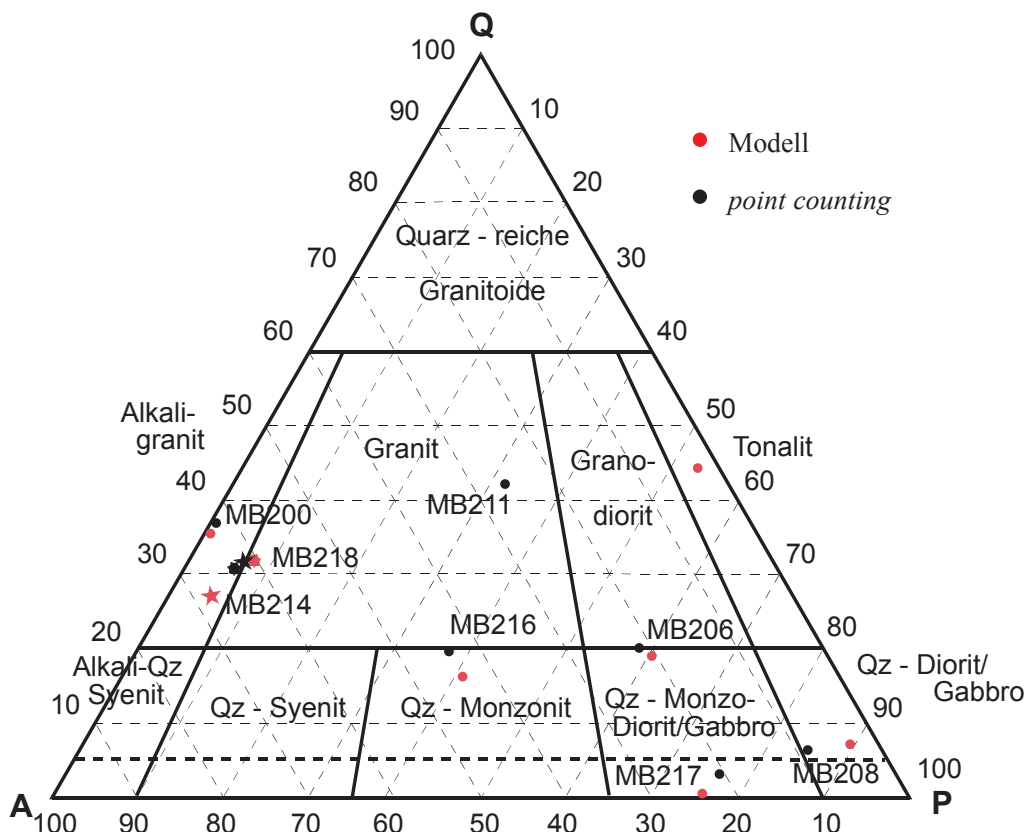


Abb. 6.22: Modellabgeleiteter Modalbestand der granitoiden *Mt. Timna* Proben dargestellt im oberen Dreieck des QAPF Diagramms zur Klassifizierung magmatischer Gesteine (LE MAITRE, 1989)

nur bei dieser Probe so verhält, konnte nicht weiter untersucht werden. Um darüber eine Aussage treffen zu können, müssen weitere Entmischungsanalysen mit einem höheren Anteil an mafischen und ultramafischen Gesteinen durchgeführt werden. Die abgeleiteten Modalbestände für die granitoiden Proben des *Mt. Timna* sind in dem oberen Ternärsystem des QAPF Diagramms dargestellt (Abb. 6.22), während der Modalbestand der Probe Mb212 in dem Ternärsystem für mafische Gesteine abgebildet ist (Abb. 6.23).

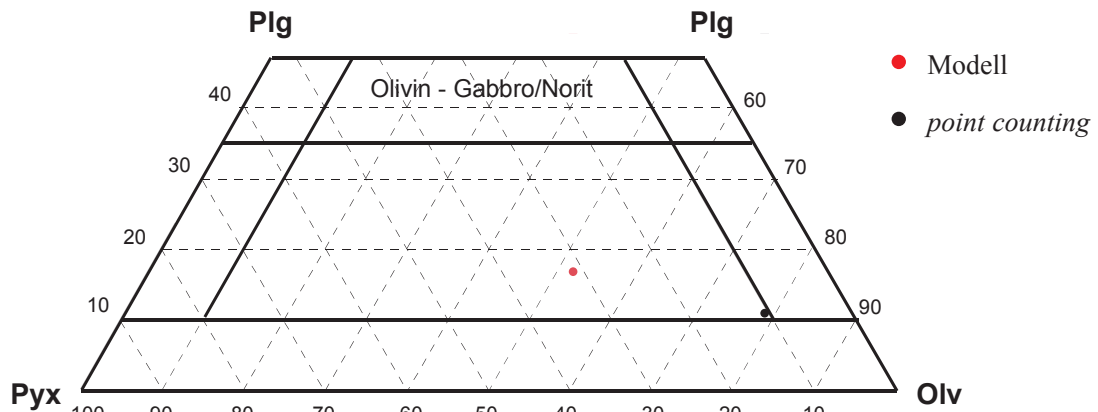


Abb. 6.23: Modellabgeleiteter Modalbestand der mafischen *Mt. Timna* Probe dargestellt im Ternärsystem zur Klassifizierung mafischer Gesteine (LE MAITRE, 1989)

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Quantifizierung der mineralogischen Zusammensetzungen und Modalbestände magmatischer Gesteine mittels TIR-Spektren am Beispiel des *Mt. Timna*, Südisrael. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde die Arbeit in zwei Themenblöcke unterteilt. Der erste Block umfasste eine spektrale Analyse silikatischer Minerale, der zweite die Ableitung der mineralogischen Zusammensetzung und Bestimmung der Modalbestände magmatischer Gesteine.

Die Mineralspektren wurden an Dünnschliffen mit einem TIR Mikroskop bestimmt. Der Vorteil ist, dass die gemessenen Minerale punktgenau sowohl spektral als auch chemisch erfasst werden können. Die spektrale Mineralanalyse zeigte, dass silikatische Minerale anhand ihrer spektralen Signatur erfolgreich identifiziert und quantifiziert werden konnten. Dabei ermöglichte die neu entwickelte Analysemethode, auch bei einer hohen Variation der Mineralspektren, die Extraktion von signifikanten Spektralmerkmalen, die auf die chemischen Bestandteile bzw. Mischkristallzusammensetzungen zurückzuführen sind. Für Plagioklase, Pyroxene und Olivine konnten Mischkristallanteile anhand signifikanter Spektralmerkmale mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0.8 und 0.9 bestimmt werden. Somit ist demonstriert, dass spektrale Analysen von silikatischen Mineralen mittels mikroskopischer Messungen in ihrem Kristallverband (Dünnschliff) vergleichbare Ergebnisse wie bei den Mineraluntersuchungen auf Pulverbasis liefern. Dies gilt aber nicht für alle analysierten Minerale. Für Amphibole und Alkalifeldspäte konnten keine zufrieden stellenden Ergebnisse erzielt werden. Als mögliche Ursache sind zu hohe Variationen innerhalb der spektralen Charakteristik dieser Minerale bei zu geringer chemisch-mineralogischer Vielfalt anzuführen. In diesem Zusammenhang sind folgende weiterführende Untersuchungen notwendig:

* Spektralanalysen mit höherer Anzahl an Mineralen und Variationen

* umfangreiche Untersuchung über den Einfluss von Alterationen auf das spektrale Signal.

Die Gesteinsanalyse erfolgte mit Hilfe der Einzelmineralspektren. Da die Erfassung der Mineral- und Gesteinsspektren mit zwei unterschiedlichen Messoptiken (TIR-Mikroskop und Integrationskugel) durchgeführt wurde, war eine Analyse über die auftretenden Intensitätsunterschiede dieser Spektren notwendig. Diese Unterschiede zeigten jedoch keinen systematischen Zusammenhang. Entsprechend war keine Korrektur möglich, die jedoch Voraussetzung für eine sinnvolle spektrale Entmischung mit Spektren unterschiedlicher Geräte ist. Als Alternative wurde deswegen auf die Verwendung der Integrationskugelmessungen verzichtet und die Gesteinsspektren mittels eines Punktrasters aus 1225 Mikroskopmessungen pro Schliff gemittelt.

In einer Voruntersuchung zur Gesteinsklassifizierung wurde das Potential der Reststrahlenbande untersucht. Es zeigte sich, dass über die Position des „absoluten Emissionsminimums“ der Reststrahlenbande eine Klassifizierung von sauer bis ultrabasisch möglich ist. Für eine Klassifizierung nach dem QAPF-Diagramm konnten damit aber keine Informationen bezüglich der Mineralzusammensetzung gewonnen werden. Deswegen wurde zur Ableitung der mineralogischen Zusammensetzung ein modellbasiertes spektrales Entmischungsverfahren entwickelt. Dieses Verfahren hat den Vorteil gegenüber Standardverfahren, dass keine negativen Mineralanteile für eine spektrale Gesteinsmodellierung berechnet werden. Es besteht aus vordefinierten Mineralspektren, einem *non negative least square* Algorithmus und einer *blackbody*-Korrektur. Bis auf zwei Proben wurde mit diesem spektralen Analyseverfahren die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine, trotz der geringen Probenmenge, zufrieden stellend abgeleitet. Auf der Basis dieser Mineralzusammensetzung wurden die Modalbestände mit guten Ergebnissen von $\pm 6\%$ bestimmt, obwohl einzelne Mineralanteile höhere Variationen gegenüber den Referenzdaten aufwiesen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die Anteile der Minerale zur Bestimmung des Modalbestands relativ stabil zueinander verhalten. Für die zwei Proben (MB211 und MB212) mit nicht zufrieden stellenden Ergebnissen ergaben sich Fehlanteile von bis zu 20 %.

Diese Analysen wurden an Dünnschliffen (relativ frische, gleichmäßige Oberflächen) durchgeführt. Für fernerkundungsbezogene Spektralauswertungen sind weiterführende Untersuchungen notwendig. Diese sollten beinhalten:

- * Untersuchungen der Einflüsse von Krusten, Verwitterungsoberflächen und Oberflächenrauigkeiten auf das spektrale Verhalten. Dies ist ein sehr wichtiger Aspekt für die angewandte Fernerkundung, da ihr Einsatz häufig für Oberflächenkartierungen in ariden Gebieten erfolgt und dort z.B. Krustenbildungen weit verbreitete Phänomene sind.
- * Untersuchungen der Einflüsse von Feuchtigkeit auf das spektrale Signal. In der Natur treten Oberflächen oftmals als Schutt oder Lockermaterial auf und können einen gewissen Anteil an Wasser speichern.
- * Übertragung der entwickelten Modelle auf weitere magmatische Gesteinsproben, da der hier verwendete Datensatz noch keine statistische Sicherheit bietet.

Mit den hier präsentierten Ergebnissen wird deutlich, dass das TIR ein hohes Potential zur Identifizierung und Quantifizierung von chemischen Zusammensetzungen bzw. Mischkristallzusammensetzungen silikatischer Minerale und damit auch zur Bestimmung mineralogischer Zusammensetzungen magmatischer Gesteine besitzt. Es wurden Verfahren entwickelt, die in der Fernerkundung sowohl für die Auswertung hyperspektraler Thermaldaten als auch für eine einfache Laboranalyse zur spektralen Klassifizierung magmatischer Gesteine genutzt werden kann. Es werden somit wichtige mineralogisch-geologische Informationen bereitgestellt, die hilfreich für die Entwicklung von Strategien zur Bilddatenauswertung sind. In diesem Zusammenhang muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Fernerkundung mit dem heutigen Stand der Technik die Genauigkeit von traditionellen Analysemethoden an Gesteinsproben nicht erreicht, aber dafür eine breite Synopsis bietet.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse müssen für den zukünftigen operationellen Einsatz in der Fernerkundung auf hyperspektrale Thermaldaten übertragen werden. Dies umfasst zum einen eine Modifikation der Analysemethoden hinsichtlich der geringeren spektralen Auflösung von Fernerkundungssensoren. Dazu wurden bereits erste Simulationen durchgeführt. Sie zeigen, dass die entscheidenden Merkmale von granitoiden Gesteinen mit einer ausreichenden Qualität erhalten bleiben. Zum anderen ist die Einbindung möglicher Korrekturfunktionen wie z.B. zur Kompensierung der Einflüsse von Oberflächenkrusten und -belägen auf das spektrale Verhalten von Gesteinen notwendig. Bei einer erfolgreichen Modifizierung der Methoden ist eine Ableitung mineralogischer Zusammensetzungen von Oberflächen und die Bestimmung von Modalbeständen magmatischer Gesteine mittels hyperspektraler thermaler Fernerkundungsdaten möglich.

8 Literaturverzeichnis

- Adams, J.B., 1974, Visible and near infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes as applied to remote sensing of solid objects in the solar system. *J. Geophys. Res.*, 79, S. 4829-4836.
- Adams, J.B., 1975, Interpretation of reflectance spectra of pyroxenes and other rock-forming minerals, Infrared and raman spectroscopy of lunar and Terrestrial Minerals. Academic Press, New York.
- Adler, H.H., und Kerr, P.F., 1962, Infrared study of aragonite and calcite, *Am. Mineral.*, Vol. 47, S. 700-717.
- Aines, R.D. und Rossman, G.R., 1984, Water in Minerals? A Peak in the Infrared, *J. Geophys. Res.*, Vol. 89, No. B6: S. 4059-4071.
- Aronson, J.R. und Emslie, A.G., 1973, Spectral Reflectance and Emittance of Particulate Material, 2, Applications and Results, *Applied Optics*, Vol. 12, No. 11, S. 2573-2584.
- ASU, 2003, Arizona State University spectral library, <http://emma.la.asu.edu/speclib/>.
- Baltes, A.P., 1976, On the validity of Kirchhoff's law of heat radiation for a body in a non-equilibrium environment, in Wolf, E. (ed.), *Progress in Optics II.*, Elsevier, S. 3-25.
- Bancroft, G.M., und Burns, R.G., 1967, Interpretation of the electronic spectra of pyroxenes, *Am. Mineral.*, 52, S. 1278-1287.
- Bandfield, J.L., Christensen, P.R. und Smith M.D., 2000, Spectral data set factor analysis and end-member recovery: Application to analysis of martian atmospheric particulates, *J. Geophys. Res.*, Vol. 105, No. E4, S. 9573-9587.
- Bartholomew, M.J., Kahle, A.B., und Hoover, G., 1989, Infrared spectroscopy (2.3-20 μm) for the geological interpretation of remotely-sensed multispectral thermal infrared data, *Int. J. Remote Sensing*, Vol. 10, S. 529-544.
- Bartov, Y., 1974, The Structural and paleogeographical study of the central Sinai faults and domes: Ph.D. thesis, The Hebrew University of Jerusalem, 143 Seiten.
- Bartov, Y. und Arad, V., 1989, Arava and Elat Region; Bibliography of Geological Research, *Isr. Geol. Surv.*, Rep. GSI/15/89, 91 Seiten.
- Bartura, Y., 1966, Type sections of Paleozoic formations in the Timna area: *Isr. Geol. Surv. Stratigr. Sect.*, S. 3: 12.
- Bentor, Y.K., 1985, The crustal evolution of the Arabian Nubian Massif with special reference to the Sinai Peninsula, *Precambrian Res.*, 28: S. 1-70.
- Beyth, M., 1987, The Precambrian magmatic rocks of Timna Valley, Southern Israel, *Precambrian Res.*, 36: S. 21-38.
- Beyth, M., Stern, R.J., Altherr, R., und Kröner, A., 1994. The Late Precambrian Timna igneous complex, Southern Israel: Evidence for comagmatic-type sanukitoid monzodiorite and alkali granite magma, *Lithos*, 31: S. 103-124.
- Blaha, J.I., und Rosasco, G.J., 1978, Raman microprobe spectra of individual microcrystals and fibers of talc, tremolite, and related silicate minerals, *Anal. Chem.* 50, S. 892-896.
- Bowen, N.L., 1928, *The Evolution of the Igneous Rocks*, New Jersey, Princeton University Press, 334 Seiten.
- Burns, R.G., 1970a, *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge University Press.
- Burns, R.G., 1970b, Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivin minerals, *Amer. Mineral.* Vol. 55, S. 1608-1632.
- Burns, R.G. und Huggins, F.E., 1972, cation determinative curves for Mg-Fe-Mn olivines from vibrational spectra, *Amer. Mineral.* Vol. 57, S. 967-985.
- Cameron, M., und Papike, J.J., 1981, Structural and chemical variations in pyroxenes, *American Mineralogist*, Vol. 66, S. 1 - 50.
- Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Hamilton, V.E., Howard, D.A., Lane, M.D., Piatek, J.L., Ruff, S.W. und Stefanov, W.L., 2000, A thermal emission spectral library of rock forming minerals, *J. Geophys. Res.*, 105, S. 9735-9739.
- Christensen, P.R. und Harrison, S.T., 1993, Thermal Infrared Emission Spectroscopy of natural Surfaces: Application to Desert Varnish Coatings on Rocks, *J. Geophys. Res.*, Vol. 98, No. B11, S. 19819-19834
- Clark, R.N. und Roush, T.L., 1984, Quantitative analysis technique for remote sensing applications, *J. Geophys. Res.*, Vol. 89, B7, S. 6329-6340.

- Clark, R.N. und Swayze, A.J.G.G.A., 1990, Material absorption band depth mapping of imaging spectrometer data using the complete band shape material absorption band depth mapping of imaging spectrometer data using the complete band shape last-squares algorithm simultaneously fit to multiple spectral features from multiple materials, In Proceedings of the third Airborne Visible/Infrared Imaging Spectrometer (AVIRIS) Workshop, S. 2-3, JPL, JPL Publication 90-45.
- Cloutis, E.A. und Gaffey, M.J., 1991, Pyroxene spectroscopy revisited: Spectral-compositional correlations and relationship to geothermometry, *J. Geophys. Res.*, 96, S. 22809-22826.
- Cloutis, E.A., 1997, Manganese-rich olivines: identification from spectral reflectance properties, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, No.E11, S. 25575-25580.
- Conel, J.E., 1969, Infrared Emissivities of Silicates: experimental Results and a Cloudy Atmosphere Model of Spectral Emission from Condensed Particulate Mediums, *J. Geophys. Res.*, Vol. 74, No. 6: S. 1614-1634.
- Crowley, J.K., 1991, Visible and near-infrared (0.4 - 2.5 μm) reflectance spectra of playa evaporites minerals . *J. Geophys. Res.*, Vol. 96, No. B10, S. 16231-16240
- Crowley, J.K. und Hook, S.J., 1996, Mapping playa evaporite minerals and associated sediments in Death Valley, California, with multispectral thermal infrared images, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, No. B1, S. 643-660.
- Duke, D.A. und Stephens, J.D., 1964, Infrared investigation of the olivine groupe minerals, *Amer. Mineral.*, vol. 49, S. 1388-1406.
- Dury, S.A., 1993, *Image Interpretation in Geology*, Chapman and Hall, 283 Seiten.
- Eastes, J.W., 1989, Spectral properties of halite-rich mineral mixtures: implications for middle infrared remote sensing of highly saline environments, *Remote Sens. Environ.*, Vol. 27, S. 289-304.
- Estep, P.A., 1972, Infrared spectra of lunar, meteoric and terrestrial pyroxenes, *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, 4, S. 500.
- Evans, B.J., Ghose, S., und Hafner, S., 1967, Hyperfine splitting of ^{57}Fe and Mg-Fe order-disorder in orthopyroxene ($\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ solid solution), *J. Geol.*, 75, S. 306-322.
- Farmer, V., 1974, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London
- Feely, K.C. und Christensen, P.R., 1999, Quantitative compositional analysis using thermal emission spectroscopy: Application to igneous and metamorphic rocks, *J. Geophys. Res.*, Vol.104, E10, S. 24195-24210.
- Fuller, M.P. und Griffiths, P.R., 1978, Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry, *Analytical Chemistry*, Vol. 50, No. 13, S. 60-68.
- Gaffey, S.J., Mc Fadden, L.A., Nash, D., und Pieters, C.M., 1993, Ultraviolet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy: Laboratory spectra of geologic materials, In *Remote geochemical analysis*. eds. C.M. Pieters und P. Englert, Cambridge University Press, S. 43-77.
- Garfunkel, Z., 1970, The tectonics of the western southern Arava; a contribution to the understanding of rifting, Ph.D. thesis, The Hebrew university, Jerusalem (in Hebrew, English abstract), 204 Seiten.
- Garfunkel, Z., 1981, Internal structure of the Dead Sea leaky transform (rift) in relation to plate kinematics: *Tectonophysics*, 80: S. 81-108. *General Geol. Mission*, 1961-63.
- Gaskell, P.H., 1967, The Vibrational spectra of silicates, I, *Phys. Chem. Glasses*, 8, S. 69-80.
- Geerken, R., 1991, Informationspotential von spektral Hochauflösenden Fernerkundungsdaten für die Identifizierung von Mineralen und Gesteinen, Laborversuche und Anwendungsbeispiele in der Geologie, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, Deutschland, 132 Seiten.
- Glagolew, A.A., 1934, Quantitative analysis with the microscope by the point method, *Eng. Min. Journ.*, 135, S. 339-340.
- Goldman, D.S. und Rossman, G.R., 1979, Determination of quantitative cation distribution in orthopyroxenes from electronic absorption spectra, *Phys. Chem. Min.*, 4, S. 43-53.
- Günzler, H., und Heise, H.M., 1996, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 3. Auflage, VCH Verl.-Ges., 397 Seiten.
- Hamilton, V.E., 2000, Thermal infrared emission spectroscopy of the pyroxene minerals series, *J. Geophys. Res.*, Vol.105, E4, S. 9701-9716.

- Hamilton, V.E. und Christensen, P.R., 2000, Determining the modal mineralogy of mafic and ultramafic igneous rocks using thermal emission spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, Vol.105, E4, S. 9717-9733
- Hamilton, V.E., Christensen, P.R. und McSween Jr, H.Y., 1997, Determination of Martian meteorite lithologies and mineralogies using vibrational spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, Vol.102, E11, S. 25593-25603.
- Harris, D.C., und Bertolucci, M.D., 1989, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications, 550 Seiten.
- Harsanyi, J.C. und Chang, C.I., 1994, Hyperspectral image classification and dimensionality reduction: An orthogonal subspace projection approach, *IEEE Trans. on Geoscience and Remot. Sens.*, Vol 32, No. 4, S. 779-785.
- Hapke, B., 1993, *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*, Topics in Remote Sensing, Cambridge University Press 455 Seiten.
- Hook, S.J., Karlstrom, K.E.; Miller, C.F. und McCaffrey, K.J.W., 1994, Mapping the Piute Mountains, California, with thermal infrared multispectral scanner (TIMS) images, *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, B8, S. 15605-15622.
- Hunt, G.R., und Logan, L.M., 1972, Variation of Single Particle Mid-Infrared Emission Spectrum with Particle Size, *Applied Optics*, Vol. 11, No. 1. S. 142-147.
- Hunt, G., 1977, Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared, *Geophysics*, 42:S. 501-513
- Hunt, G.R. und Salisbury, J.W., 1970a, Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks I. Silicate Minerals, *Modern Geology*, Vol 1: S. 238-300
- Hunt, G.R. und Salisbury, J.W., 1970b, Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks XI. Sedimentary rocks, *Modern Geology*, Vol 5: S. 211-217
- Hunt, G.R. und Salisbury, J.W., 1971, Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks II. Carbonates *Modern Geology*, Vol 2: S. 23-30
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W. und Lenhoff, C.J., 1973, Visible and Near Infrared Spectra of Minerals and Rocks: VI Additional Silicates, *Modern Geology*, Vol. 4, S. 85-106.
- Hunt, G.R., 1979, Near-infrared (1.3-2.4 μm) spectra of alteration minerals, Potential for use in remote sensing, *Geophysics*, Vol 4, No. 12: S. 1974-1986
- Hunt, G.R., und Vincent, R.K., 1968, The Behavior of spectral features in the infrared emission from particulate Surface of various grain sizes, *J. Geophys. Res.*, Vol. 73, No. 18, S. 6039-6046.
- Hunt, G.R., 1980, Electromagnetic radiation: The communication link in remote sensing, In: Siegal, B.S. und Gillespie, A.R. (eds.), *Remote Sensing in Geology*, John Wiley, New York, S. 5-45.
- Iiishi, K., Tomisaka, T., Kato, T., und Umegaki, Y., 1971, Isomorphous substitution and infrared and far infrared spectra of the feldspar group, *N. Jb. Miner. Ab.*, Vol. 115, S. 98-119.
- Karcz, I., Weiler, Y. und Key, C.A., 1971, Lithology and environment of deposition of the Amudei Shelomo sandstone/N.S.P./ in Nahal Shani, Elat: *Isr. J. Earth Sci.* 20: S. 119-124.
- Kaufmann, H., 1991, *Strategien zur digitalen Verarbeitung und Auswertung multi- (TM) bis hyperspektraler (GER) Scanner-Daten für die Lagerstättenexploration*, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, Deutschland, 117 Seite.
- Kimberly, C.F. und Christensen, P.R., 1999, Quantitative compositional analysis using thermal emission spectroscopy: Application to igneous and metamorphic rocks. *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, No. E10, S. 24195-24210.
- King T.V.V. und Ridley, W.I., 1987, Relation of the Spectroscopic Reflectance of olivine to Mineral Chemistry and Some Remote Sensing Implications, *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, No. B11, S. 11457-11469.
- Klein, C. und Hurlbut Jr., C.S., 1993, *Manual of Mineralogy*, 21st ed., John Wiley, New York, 681 Seiten.
- Kortüm, G., Braun, W., Herzog, G., 1963, *Prinzip und Messmethodik der diffusen, Reflexionsspektroskopie*, *Abgewandte Chemie*, Vol. 75, No. 14, S. 653-661.
- Krüger, G., 1999, *Quantitative Analyse mitteldeutscher Braunkohlenabraumkippen mit reflexionsspektrometrischen Methoden (0.4 - 2.5 μm)*, Dissertation, STR99/05, GFZ Potsdam, 119 Seiten.
- Kukovskii, E.G. und Litvin, A.L., 1970, Infrared spectra of amphiboles, in: *Konst. Svoistva. Mineral.* 4, S. 81-85.
- Lane, M.D. und Christensen, P.R., 1997, Thermal infrared emission spectroscopy of anhydrous carbonates, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, No. E11, S. 25581-25592.

- Laves, F. und Hafner, S., 1956, Ordnung/Unordnung und ultraabsorption I. (Al, Si)-Verteilung in Feldspäten, Zeit. Krist., Vol 108, S. 52-63.
- Lawson, C.L. und Hanson, R.J., 1974, Solving least square problems, Prentice-Hall, Inc., Englewoods Cliff, New Jersey.
- Lazarev, A.N. und Tennisheva, 1961a, The vibrational spectra of silicates, II, Infrared absorption spectra of silicates and germanates with chain anions, Opt. Spectrom., 10, S. 37-40.
- Leake, B.E., Woolley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J.A., Maresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M.S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W. und Youzhi, G., 1997, Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Minerals Names, Amer. Mineral. V82, S. 1019-1037.
- Le Maitre, R.W., 1989, A classification of igneous rocks and glossary of terms, Blackwell Oxford, 193 Seiten.
- Lyon, R.J.P., 1959, Tuddenham, W.M. und Thompson, C.S., 1959, Quantitative mineralogy in 30 minutes, Econ. Geol., Vol 54, S. 1047-1055.
- Lyon, R.J.P., 1962, Evaluation of infrared spectrophotometry for compositional analysis of lunar and planetary soils, Stanford Research Institute Report, Project No. PSU-3943, 139 Seiten
- Lyon, R.J.P., 1964, Evaluation of infrared spectrophotometry of compositional analysis of lunar and planetary soils, 2, Rough and powered surfaces, Final Rep., NASA Contact Rep., NaSr-49(04), 175 Seiten.
- Lyon, R.J.P., 1965, Analysis of rocks by spectral infrared emission (8 to 25 microns), Econ. Geol., 60, S. 715 - 736.
- Matthes, S., 1993, Mineralogie, Springer Verlag, Berlin, 461 Seiten.
- Moersch, J.E. und Christensen, P.R., 1995, Thermal emission from particulate surfaces: A comparison of scattering models with measured spectra, J. Geophys. Res., Vol. 100, No. E4, S. 7465-7477.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K. und Gottardi, G., 1988, Nomenclature of pyroxenes, Amer. Mineral., Vol. 73, S. 1123-1133.
- Mossman, D.J. und Pawson, D.J., 1976, X-ray and optical characterization of the forsterite-fayalite, tephroite series with comments on knebelite from Bluebell Mine, British Columbia, Canadian Mineral., Vol. 14, S. 479-486.
- Müller, G. und Raith, M., 1987, Methoden der Dünnschliffmikroskopie, Clausthaler Tektonische Heft, 14, Ellen Pilger Verlag, 152 Seiten.
- Nash, D.B., 1986, Mid-infrared reflectance spectra (2.3-22µm) of Sulfur, Gold, KBr, MgO and Halon, Appl. Optics, Vol. 25, S. 2427-2433.
- Nash, D.B., und Salisbury, J.W., 1991, Infrared reflectance spectra (2.2 - 15 µm) of plagioclase feldspars, Geophys. Res. Let., 18, S. 1151-1154.
- Nicodemus, F.E., (1986), Directional Reflectance and Emissivity of an Opaque Surface, Applied Optics, Vol. 4, No. 7, S. 767 - 773.
- Pieters, C.M., und Englert, P.A.J., 1993, Remote geochemical analysis, Elemental and mineralogical composition, Cambridge University Press, Cambridge New York Melbourne, 594 Seiten.
- PerkinElmer Instruments, Reports, D-63110 Rodgau
- Papike, J.J., Cameron, K.L. und Baldwin K., 1974, Amphiboles and pyroxenes: Characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data, geol. Soc. Am. Abstr. Programs, 6, S. 1053-1054.
- Quennell, A.M., 1959, Tectonics of the Dead Sea rift: Int. Geol. Congr. 20th, Mexico, 1956 -- Assoc. Surv. Geol- Afr., S. 385-405.
- Ramsey, M.S., und Christensen, P.R., 1998, Mineral abundance determination: Quantitative deconvolution of thermal emission spectra, J.Geophys. Res., Vol. 103, No. B1, S. 577-596.
- Reinhäckel, G., 1999, Quantitative Analyse von Braunkohlenabraumkippen mit laborspektroskopischen Infrarot-Messungen (2.5-14 µm) und Fernerkundungsdaten (DAIS 7915/ASTER), Dissertation, STR99/06, GFZ Potsdam, 175 Seiten.

- Resmini, R.G., Kappus, M.E., Aldrich, W.S., Harsanyi, J.C. und Anderson M., 1997, Mineral mapping with hyperspectral digital imagery collection experiment (HYDICE) sensor data at Cuprite, *Int. J. of Remote Sens.*, Vol. 18, No. 7, S. 1553-1570.
- Ribbe, P.H., 1983, Chemistry, Structure and Nomenclature of Feldspars, in *Feldspar Mineralogy*, 1-19pp., *Reviews in Mineralogy*, 2, edited by P.H. ribbe, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Rossmann, G.R., 1974, Lavender Kade: The optical spectrum of Fe³⁺ and Fe²⁺-Fe³⁺ intervalence charge transfer in jadeite from Burma, *Am. Mineral.*, 59, S. 868-870.
- Rösler, H.J., 1991, *Lehrbuch der Mineralogie*, 5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 848 Seiten.
- RSI (2002): ENVI Users's Guide, Version 3.6, Boulder.
- Ruff, S.W., 1998, Quantitative thermal infrared emission spectroscopy applied to granitoid petrology, Dissertation, Arizona State University, 234 Seiten.
- Ruff, S.W., Christensen, P.R., Barbera, P.W. und Anderson, D.L., 1997, Quantitative thermal emission spectroscopy of minerals: A laboratory technique for measurements and calibration, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, No. B7, S. 14899-14913.
- Rutstein, M.S. und White, W.B., 1971, Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids, *Am. Mineral.*, 56, S. 877-887.
- Ryall, W.R. und Threadgold, I.M., 1966, Evidence for [(SiO₃)₅]_x type chains in inosite as shown by X-ray and infrared absorption studies, *Am. Mineral.*, 51, S. 754-761.
- Sabine, C., Realmuto, V.J., und Taranik, J.K., 1994, Quantitative estimation of granitoid composition from thermal multispectral scanner (TIMS) data, Desolation Wilderness, northern Sierra Nevada, California, *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, No. B3, S. 4261-4271
- Salisbury, J.W., Hapke, B., und Eastes, J.W., 1987, Usefulness of Weak Bands in Midinfrared Remoted Sensing of Particulate Planetary Surfaces, *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, No. B1, S. 702-710.
- Salisbury, J.W. und Walter, L.S., 1989, Thermal Infrared (2.5-13.5 µm) Spectroscopic Remote Sensing of Igneous Rock Types on planetary Surfaces, *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, No. B7, S. 9192-9202.
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., Vergo, N., und D'Aria, D.M., 1991, *Infrared (2.1-25 µm) Spectra of Minerals*, John Hopkins University Press, Baltimore and London, 267 Seiten
- Salisbury, J.W. und Wald, A., 1992, The role of volume scattering in reducing spectral contrast of Reststrahlen bands in spectra of powdered minerals, *ICARUS*, Vol. 96, S. 121-128.
- Salisbury, J.W. und D'Aria, D.M., 1992, Emissivity of terrestrial materials in the 8 - 14 µm atmospheric window. *Remote Sens. Environ.*, Vol. 42, S. 83-106.
- Salisbury, J.W., 1993, Mid-infrared spectroscopy: laboratory data. In *Remote geochemical analysis*, eds. C.M. Pieters und P. Englert, Cambridge University Press, S. 79-98.
- Salisbury, J.W., Wald, A., und D'Aria, D.M., 1994, Thermal-infrared remote sensing and Kirchhoff's law: 1. Laboratory measurements. *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, No. B66, S. 11897-11911.
- Saksena, B.D., 1961, Infrared absorption studies of some silicate structures, *Trans. Faraday Soc.*, 57, S. 242-258.
- Segev, A., 1984, Lithostratigraphy and paleogeography of the marine Cambrian in southern Israel and southwestern Jordan. *Isr. J. Earth Sci.*, 33: S. 26-33.
- Segev, A. 1986a, Lithofacies relations and mineralization occurrences in the Timna Formation, Timna Valley: Ph.D. thesis, The Hebrew University, Jerusalem (in Hebrew, English abstract), 118 Seiten.
- Segev, A. und Beyth, M., 1983: Preliminary report on the geology of the Timna Valley and its radioactive mineralization. *Isr. Geol. Surv. Rep. ME 2/83*, 36 Seiten.
- Segev, A., Rybakkov, M., Weissbrod, T. und Beyth, M., 1992: The Lower Cretaceous magmatic activity in the Timna Valley: evidence from a detailed magnetic survey: *Isr. Geol. Soc. Annu. Meet.*, Ashqelon, p130.
- Segev, A., 1987, The age of the latest Precambrian volcanism in southern Israel, northeastern Sinai and southwestern Jordan -- a re-evaluation, *Precambrian Res.*, 36: S. 277-285.
- Shimabukuro, Y.E. und Smith, J.A., 1991, The Least-Square Mixing Model to Generate Fraction Images From Remote Sensing Multispectral Data, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, Vol. 29 (1), S. 16-20.

- Shirozu, H. (1985), Infrared spectra of trioctahedral chlorites in relation to chemical composition, *Clay Science*, Vol. 6, S. 167-176.
- Shpitzer, M., Beyth, M., und Matthews, A., 1992, Igneous differentiation in the Late Precambrian plutonic rocks of Mt. Timna, *Isr. J. Earth Sci.*; 40, S. 17-27.
- Smith, M.P. und Strens, R.G.J., 1976, Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals, *Physics and chemistry of Minerals and rocks*, R.G.J. Strens, ed., NATO Adv. Study Inst. „Petrophysics“. Wiley, New York.
- Stern, R.J., Gottfried, D. und Hedge, C.E., 1984, Late Precambrian rifting and crustal evolution in the Northeastern Desert of Egypt. *Geology*, 12: S. 168-172.
- Stern, R.J., 1985, The Najd fault system, Sudia Arabia and Egypt: A late Precambrian rift-related transform system? *Tectonics*, 4: S. 497-511.
- Stoeser, D.B., und Camp, V.E., 1985, Pan-African microplate accretion of the Arabian Shield: *Geol. Soc. Am. Bull.*, 96: S. 817-826.
- Streckeisen, A., 1973, Plutonic Rocks, Classification and nomenclature recommended by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks, *Geotimes*, Vol. 18, No. 10, S. 26-30.
- Streckeisen, A., 1976, To each plutonic rock its proper name, *Earth Science Reviews*, International magazine for geo-Scientists, Vol. 12, S. 1-13.
- Strunz, H., 1970, *Mineralogische Tabellen: eine Klassifizierung der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage, mit einer Einführung in die Kristallchemie*, Leipzig: Akad. Verl.-Ges. Geest & Portig, 621 Seiten.
- Sunshine, J.M. und Pieters, C.M., 1998, Determining the composition of olivine from reflectance spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, No. E6, S. 13675-13688.
- Thomson, J.L. und Salisbury, J.W., 1993, Mid-Infrared Reflectance of Mineral Mixtures (7-14 μm), *Remote Sens. Environ.*, Vol. 45, S. 1-13.
- Tuddenham, W.M. und Lyon, R.J.P., 1959, Relation of infrared spectra and chemical analysis for some chlorites and related minerals, *Anal. Chem.* Vol. 31, S. 311-380
- USGS, 2003, United States Geological Survey Spectral library, <http://speclab.cr.usgs.gov/spectral-lib.html>.
- Veblen, D.R., 1985, Amphiboles and other hydrous pyriboles - Mineralogy, Volume 9a, *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical society of America.
- Velde, B., 1978, Infrared spectra of synthetic micas in the series of muscovite-MgAl celadonite, *Am. Mineral.*, Vol. 63, S. 343-349.
- Vincent, R.K. und Hunt, G.R., 1968, Infrared reflectance from mat surfaces, *Appl. Opt.*, Vol. 7, S. 53-59.
- Vincent, R.K., Rowan, L.C., Gillespie, R.E., Knapp, C., 1975, Thermal Infrared Spectra and Chemical Analyses of Twenty-Six Igneous Rock Samples, *Remote Sens. Environ.*, Vol. 4, S. 199-209
- Wald, A.E. und Salisbury, J.W., 1995, Thermal infrared directional emissivity of powdered quartz, *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, No. B12, S. 24665-24675.
- Walter, L.S. und Salisbury, J.W., 1988, The Basis for the spectral Behavior of Silicates in the Thermal Infrared and Applications to Remote Sensing, *Proc. 4th Int. Colloq. on Spectral Signatures of Objects in Remote Sensing*, ESA SP-287, S. 337-340
- Walter, L.S. und Salisbury, J.W., 1989, Spectral Characterization of Igneous Rocks in the 8 to 12 μm Region, *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, No. B7: S. 9203-9213.
- Weissbrod, T., 1969a, The Paleozoic of Israel and adjacent countries; PartI - the subsurface Paleozoic stratigraphy of southern Israel: *Isr. Geol. Surv. Bull.*, S. 47:23.
- Weissbrod, T., 1969b, The Paleozoic of Israel and adjacent countries; PartII - the Paleozoic outcrops in southern Sinai and their correlation with those of southern Israel; *Isr. Geol. Surv. Bull.*, S. 48:32.
- Weissbrod, T., 1981, The Paleozoic of Israel and adjacent countries (lithostratigraphic study); Ph.D. thesis, The Hebrew University, Jerusalem (in Hebrew, English abstract), 276 Seiten.
- Weissbrod, T. und Gvirtzman, G., 1988: The Late Devonian event in the Near East. *Cour. Forsch. int. Senckenberg*, 100: S. 221-233.
- White, W.B., 1975, Structural interpretation of lunar and terrestrial minerals by raman spectroscopy, *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*. Academic Press Inc., New York.

- Wimmenauer, W., (1985), Petrographie der magmatischen und metamorphen Gesteine, Enke-Verlag, Stuttgart, 382 Seiten.
- Wyatt, M.B., Hamilton, V.E., McSween Jr., H.Y., Christensen, P.R. und Taylor, L.A., 2001, Analysis of terrestrial and Martian volcanic compositions using thermal emission spectroscopy: 1. Determination of mineralogy, chemistry, and classification strategies, J. Geophys. Res., Vol. 106, No. E7, S. 14711-14732.
- Zhang, M., Salje, K.H., Carpenter M.A., Parsons, I., Kroll, H., Reed, S.J.B. und Graeme-Barber, A., 1997, Exsolution and Al, Si disorder in alkali feldspars: their analysis by infrared spectroscopy, Am. Mineral., 82, S. 849 - 857.
- Zlatkin, A. und Wurzbürger, U., 1957, Eruptive rocks of Timna (Negev): Isr. Geol. Surv., 14, 41 Seiten.

Anhang A

Tabelle A-1: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Plagioklase für die spektrale Mineralanalyse

	Na	Si	Al	Mg	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Σ	Albit	Orthoklas	Anorthit
mb214_ab_01	11,59	68,71	19,83	0,02	0,28	0,23	0,01	0,09	0,02	100,80	97,34	1,58	1,08
mb208_plg_05	11,28	67,82	19,94	0,06	0,48	0,40	0,00	0,37	0,04	100,39	95,42	2,69	1,89
mb214_ab_02	11,03	68,46	19,86	0,08	0,63	0,39	0,01	0,16	0,02	100,63	94,49	3,64	1,86
mb208_plg_06	10,84	67,01	20,83	0,24	0,54	0,79	0,02	0,26	0,03	100,57	93,20	3,05	3,75
mb217_plg_01	10,52	67,04	20,70	0,56	0,68	0,83	0,01	0,18	0,08	100,60	91,91	4,03	4,06
mb206_ab_01	10,78	68,06	20,40	0,00	0,56	1,39	0,01	0,16	0,01	101,35	91,40	2,87	5,73
mb206_ab_02	10,42	66,99	20,83	0,00	0,59	1,84	0,01	0,14	0,00	100,82	88,12	3,28	8,60
mb206_ab_01	10,39	67,59	20,69	0,00	0,71	1,87	0,02	0,19	0,01	101,47	87,39	3,91	8,71
mb206_ol_02	10,09	66,71	21,29	0,00	0,65	2,46	0,01	0,20	0,01	101,41	84,98	3,59	11,44
mb206_ol_03	9,27	62,64	19,69	0,02	0,69	2,20	0,01	0,21	0,01	94,73	84,70	4,13	11,17
mb208_plg_03	9,68	64,97	21,91	0,01	0,76	3,09	0,00	0,17	0,00	100,60	81,44	4,20	14,36
mb206_ol_01	9,05	63,13	21,95	0,01	0,59	3,76	0,02	0,23	0,01	98,76	78,15	3,41	18,44
mb206_ol_04	8,68	63,38	23,17	0,01	0,55	4,73	0,02	0,25	0,02	100,83	74,46	3,10	22,44
mb208_plg_01	8,52	62,15	23,25	0,17	0,82	4,54	0,01	0,40	0,01	99,87	73,72	4,70	21,58
mb208_plg_04	8,01	61,79	23,96	0,03	0,93	5,47	0,01	0,26	0,02	100,48	69,04	5,28	25,68
mb217_plg_02	6,72	59,24	24,82	0,78	1,34	6,30	0,03	0,43	0,02	99,67	60,39	8,91	30,70
mb212_plg_01	4,63	50,80	28,93	0,16	0,53	10,28	0,03	0,19	0,00	95,54	43,40	3,27	53,33
mb212_plg_02	4,14	51,52	29,56	0,01	0,34	12,21	0,06	0,22	0,01	98,06	37,25	1,99	60,76

Tabelle A-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Alkalifeldspäte für die spektrale Mineralanalyse

	Na	Si	K	Mg	Al	Ca	Ti	Fe	Ba	Σ	Albit	Orthoklas	Anorthit
mb218_or_01	0,38	64,10	15,68	0,06	17,93	0,01	0,00	0,12	0,12	98,42	3,55	96,17	0,05
mb217_or_06	0,40	62,14	15,08	0,03	17,56	0,02	0,00	0,09	0,00	95,31	3,87	96,04	0,10
mb218_or_06	0,45	65,07	15,79	0,01	18,29	0,01	0,01	0,14	0,12	99,89	4,17	95,57	0,04
mb217_or_04	0,51	64,84	15,42	0,00	18,16	0,02	0,00	0,12	0,00	99,08	4,73	95,14	0,12
mb217_or_02	0,53	64,45	15,08	0,49	17,95	0,02	0,00	0,12	0,00	98,64	5,07	94,80	0,12
mb217_or_05	0,84	64,35	14,88	0,01	18,28	0,04	0,00	0,05	0,00	98,44	7,86	91,91	0,23
mb217_or_07	0,89	64,75	14,81	0,01	18,25	0,04	0,01	0,04	0,00	98,82	8,38	91,39	0,23
mb217_or_03	0,93	63,71	14,51	0,03	18,32	0,08	0,01	0,16	0,00	97,74	8,85	90,76	0,40
mb216_or_01	0,92	64,12	14,59	0,53	18,09	0,04	0,00	0,15	0,33	98,79	8,83	90,32	0,22
mb216_or_02	1,38	65,17	14,42	0,00	18,32	0,06	0,02	0,06	0,22	99,65	12,54	86,74	0,32
mb214_or_05	1,52	65,26	14,16	0,11	18,03	0,02	0,00	0,09	0,00	99,19	13,76	86,14	0,10
mb216_or_03	1,56	64,94	14,06	0,01	18,26	0,07	0,01	0,06	0,30	99,28	14,14	84,94	0,37
mb216_or_04	1,91	65,82	13,63	0,03	18,33	0,07	0,02	0,14	0,07	100,02	17,33	82,17	0,37
mb218_or_03	1,95	65,55	13,76	0,00	18,35	0,01	0,00	0,21	0,08	99,90	17,67	82,17	0,03

Tabelle A-3: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Pyroxene für die spektrale Mineralanalyse

	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Σ	Wo	En	Fs	Ac
mb212_pyrx_nalt_gr04_m	0,04	29,51	0,66	55,66	0,66	0,07	0,06	0,30	12,90	99,85	1,28	78,93	19,34	0,14
mb212_pyrx_nalt_gr02_m	0,03	29,76	0,95	55,87	0,76	0,08	0,08	0,27	12,79	100,59	1,45	79,09	19,05	0,10
mb212_pyrx_nalt_gr03_m	0,04	29,63	0,80	55,76	0,71	0,08	0,07	0,28	12,85	100,22	1,36	79,25	18,98	0,09
mb212_pyrx_nalt_gr01_m	0,02	29,98	1,01	53,40	0,67	0,11	0,08	0,27	12,85	98,37	1,27	79,41	18,92	0,08
mb212_pyrx_nalt_gr06_m	0,02	30,04	0,67	56,72	0,78	0,05	0,07	0,29	12,50	101,14	1,49	79,50	18,58	0,06
mb212_pyrx_nalt_gr05_m	0,04	29,98	1,08	56,12	0,76	0,08	0,10	0,26	12,42	100,83	1,46	79,65	18,50	0,13

Tabelle A-4: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) der Amphibole für die spektrale Mineralanalyse

	F	Cl	Ca	Na	Si	Al	K	Mg	Ti	Cr	Mn	Fe	Σ
mb206_amph01	0,23	0,05	11,52	0,93	53,15	2,72	0,23	17,28	0,39	0,02	0,70	11,22	98,44
mb206_amph02	0,26	0,02	11,39	1,08	53,14	3,14	0,31	17,07	0,56	0,02	0,71	11,81	99,51
mb206_amph03	0,32	0,04	11,05	1,97	48,30	6,54	0,45	15,72	0,90	0,00	0,56	12,88	98,71
mb206_amph18	0,26	0,02	11,69	1,01	53,45	3,04	0,30	17,19	0,57	0,01	0,76	11,29	99,60
mb206_amph20	0,23	0,03	11,46	1,25	52,01	4,21	0,38	16,15	0,90	0,01	0,66	12,12	99,41
mb208_amph01	0,00	0,04	11,68	1,33	49,89	5,62	0,40	16,02	1,15	0,03	0,36	12,28	98,80
mb208_amph02	0,00	0,04	11,81	1,22	50,81	4,93	0,34	16,54	1,05	0,01	0,35	11,36	98,47
mb208_amph03	0,11	0,03	10,09	1,86	52,20	3,90	0,45	15,96	1,12	0,02	0,33	12,82	98,88
mb208_amph04	0,00	0,04	11,39	1,55	48,67	6,15	0,41	15,94	1,30	0,08	0,35	11,69	97,56
mb208_amph05	0,00	0,03	9,27	1,84	42,20	10,60	0,46	16,12	2,53	0,03	0,25	12,20	95,54
mb208_amph06	0,00	0,03	11,39	2,30	44,66	9,68	0,59	14,00	2,57	0,07	0,31	12,88	98,48
mb208_amph07	0,00	0,02	12,02	0,78	50,89	3,38	0,24	14,23	0,57	0,01	0,51	14,52	97,18
mb208_amph08	0,00	0,04	12,06	1,13	50,63	5,28	0,34	16,41	0,92	0,12	0,32	11,42	98,67
mb208_amph09	0,00	0,04	11,73	1,54	48,21	6,83	0,47	15,22	1,58	0,10	0,32	12,58	98,62
mb212_amph01	0,00	0,03	11,25	2,66	44,50	10,51	0,63	16,45	3,61	0,10	0,10	8,57	98,41
mb212_amph02	0,00	0,03	11,16	2,60	44,73	10,43	0,60	16,72	2,96	0,25	0,09	8,59	98,15
mb212_amph03	0,00	0,05	9,51	1,98	46,95	8,05	0,25	19,92	1,85	0,23	0,13	8,51	97,43
mb212_amph04	0,00	0,05	10,34	2,43	45,85	10,00	0,37	17,94	1,91	0,18	0,13	9,22	98,40
mb212_amph05	0,00	0,04	10,89	2,50	45,85	10,02	0,46	17,17	2,63	0,15	0,10	8,67	98,48
mb212_amph06	0,00	0,08	6,85	1,57	43,25	7,69	0,24	23,98	1,19	0,08	0,10	9,37	94,41
mb212_amph07	0,00	0,05	12,06	2,17	46,92	8,74	0,41	16,69	2,05	0,32	0,22	8,34	97,97
mb212_amph08	0,00	0,04	7,16	1,76	50,07	7,14	0,11	22,05	0,53	0,10	0,21	10,56	99,71
mb212_amph09	0,00	0,03	10,39	2,38	45,44	8,77	0,47	18,17	2,73	0,33	0,13	8,74	97,59
mb217_amph01	0,00	0,04	11,41	1,94	46,65	8,07	0,65	14,60	2,66	0,01	0,22	12,49	98,75
mb217_amph02	0,01	0,05	10,85	1,54	48,10	7,22	0,58	15,74	1,90	0,01	0,22	12,09	98,29
mb217_amph03	0,00	0,04	11,66	1,24	50,80	4,83	0,43	15,98	1,18	0,00	0,22	12,42	98,81
mb217_amph04	0,00	0,04	11,54	1,22	50,97	4,77	0,42	16,49	1,20	0,00	0,22	12,14	99,00
mb217_amph05	0,00	0,04	11,41	1,72	47,75	7,12	0,62	14,54	2,09	0,01	0,23	13,15	98,68
mb217_amph06	0,00	0,04	11,58	1,34	50,10	5,34	0,46	15,72	1,40	0,01	0,24	12,58	98,80
mb217_amph07	0,00	0,04	11,41	1,72	47,81	6,92	0,58	14,78	2,05	0,01	0,23	12,85	98,39

Tabelle A-5: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) der Amphibole aus der Abbildung 5.22

	F	Cl	Ca	Na	Si	Al	K	Mg	Ti	Cr	Mn	Fe	Σ
Ferro-Edenit	0,00	0,03	11,39	2,30	44,66	9,68	0,59	14,00	2,57	0,07	0,31	12,88	98,48
Ferro-Edenit	0,00	0,04	10,89	2,50	45,85	10,02	0,46	17,17	2,63	0,15	0,10	8,67	98,48
Ferro-Edenit	0,00	0,05	12,06	2,17	46,92	8,74	0,41	16,69	2,05	0,32	0,22	8,34	97,97
Mg-Hornblende	0,00	0,04	11,39	1,55	48,67	6,15	0,41	15,94	1,30	0,08	0,35	11,69	97,56
Mg-Hornblende	0,00	0,04	11,58	1,34	50,10	5,34	0,46	15,72	1,40	0,01	0,24	12,58	98,80
Mg-Hornblende	0,00	0,04	11,81	1,22	50,81	4,93	0,34	16,54	1,05	0,01	0,35	11,36	98,47
Mg-Hornblende	0,00	0,04	11,41	1,72	47,81	6,92	0,58	14,78	2,05	0,01	0,23	12,85	98,39
Mg-Hornblende	0,00	0,04	12,06	1,13	50,63	5,28	0,34	16,41	0,92	0,12	0,32	11,42	98,67

Tabelle A-6: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Olivine für die spektrale Mineralanalyse

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Mn	Cr	Ti	Σ	Fo	Fa	Tp
mb212_oliv02	39,63	0,00	19,84	41,10	0,04	0,23	0,02	0,01	100,87	78,50	21,25	0,25
mb212_oliv03	39,63	0,00	19,84	41,10	0,04	0,23	0,02	0,01	100,87	79,48	20,25	0,27
mb212_oliv04	39,24	0,54	19,54	40,22	0,60	0,27	0,02	0,02	100,43	78,35	21,36	0,29
mb212_oliv05	40,00	0,03	16,84	41,10	0,08	0,22	0,01	0,01	98,28	81,45	18,31	0,24
mb212_oliv06	39,69	0,01	18,88	41,30	0,04	0,24	0,01	0,02	100,18	79,38	20,36	0,26
mb212_oliv07	39,78	0,02	18,85	41,88	0,04	0,26	0,01	0,01	100,85	79,61	20,11	0,28

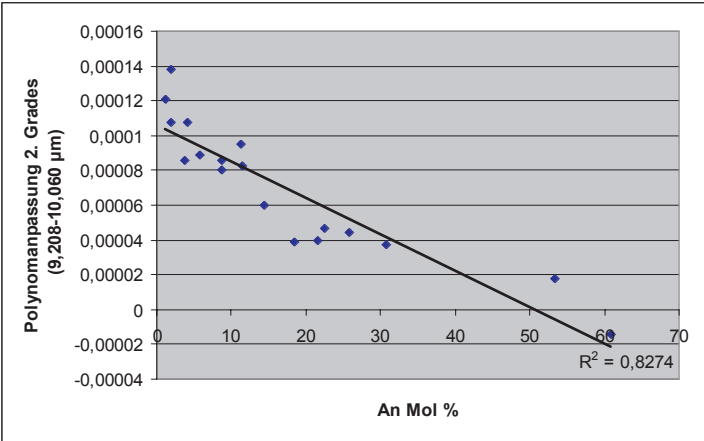
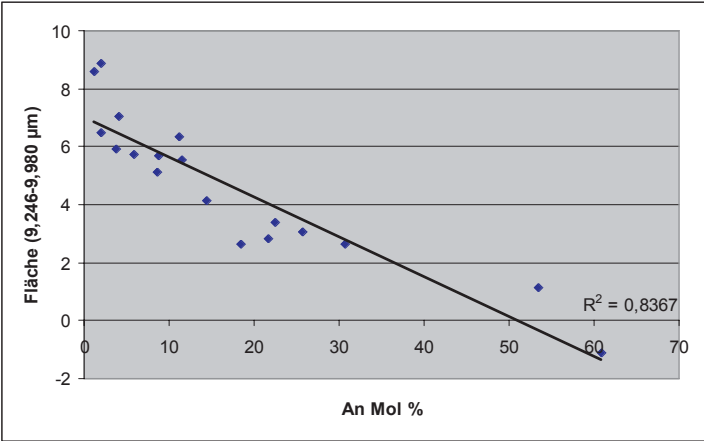
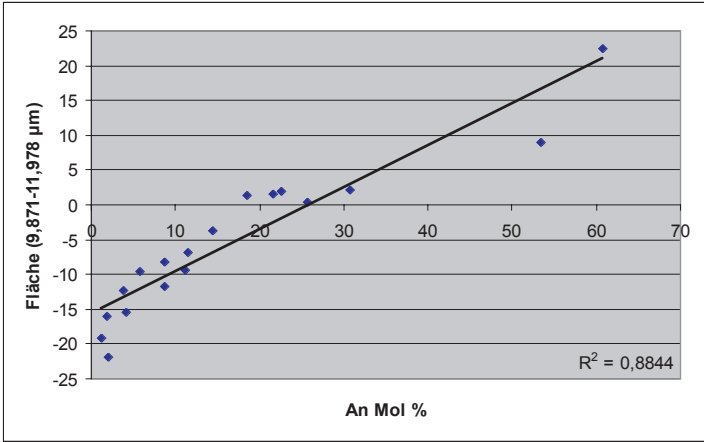


Abb. A-1: Weitere Regressionsgeraden mit ihren Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Anorthits

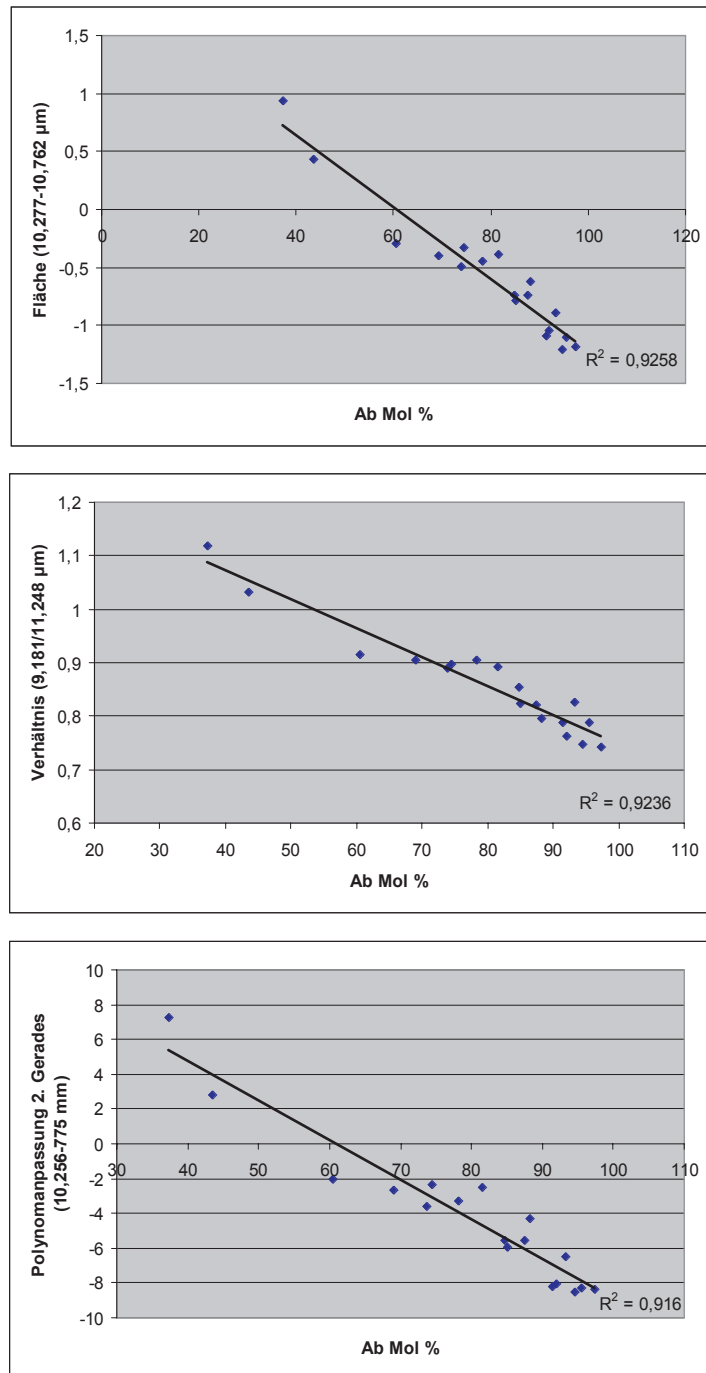


Abb. A-2: Die drei besten Regressionsgeraden und Korrelationskoeffizienten zwischen Spektralmerkmal und Mol%-Anteil des Albits

Anhang B

Tabelle B-1a: Flächenanteile (A%) der Minerale mit Fehlerangabe

	A%/mb200	$\pm \sigma$	A%/mb206	$\pm \sigma$	A%/mb208	$\pm \sigma$	A%/mb211	$\pm \sigma$
Quarz	36,80	1,55	17,93	0,98	3,87	0,25	40,80	1,61
Perthit	38,53	1,58	13,33	0,77	0,00	0,00	6,33	0,40
Mikroklin	1,60	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,01
Orthoklas	21,40	1,12	6,20	0,39	5,20	0,33	18,93	1,02
Plagioklase	0,07	0,00	52,20	1,66	50,80	1,67	30,80	1,52
Erz	1,07	0,07	0,53	0,04	1,60	0,10	0,27	0,02
Amphibole	0,00	0,00	3,33	0,21	31,93	1,45	0,00	0,00
Biotit	0,53	0,04	4,33	0,28	1,33	0,09	2,73	0,18
Akzessorien	0,00	0,00	2,13	0,14	0,07	0,00	0,00	0,00
Chlorit	0,00	0,00	0,00	0,00	5,87	0,37	0,00	0,00
Gesamtpunkte	1500,00	0,00	1500,00	0,00	1500,00	0,00	1500,00	0,00

Tabelle B-1b: Flächenanteile (A%) der Minerale mit Fehlerangabe

	A%/mb214	$\pm \sigma$	A%/mb216	$\pm \sigma$	A%/mb217	$\pm \sigma$	A%/mb218	$\pm \sigma$
Quarz	29,90	1,40	14,60	0,83	2,07	0,13	28,96	1,37
Perthit	46,80	1,66	5,20	0,33	13,93	0,80	28,50	1,36
Mikroklin	1,50	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	4,27	0,27
Orthoklas	10,40	0,62	26,73	1,31	0,00	0,00	28,67	1,36
Plagioklase	7,10	0,44	26,20	1,29	51,93	1,66	5,94	0,37
Erz	0,90	0,06	1,07	0,07	2,13	0,14	1,80	0,12
Amphibole	0,00	0,00	21,27	1,12	22,07	1,15	0,00	0,00
Biotit	3,30	0,21	1,33	0,09	0,27	0,02	1,86	0,12
Akzessorien	0,00	0,00	0,27	0,02	2,20	0,14	0,00	0,00
Chlorit	0,00	0,00	3,33	0,21	5,40	0,34	0,00	0,00
Gesamtpunkte	1500,00	0,01	1500,00	0,00	1500,00	0,00	1500,00	0,00

Tabelle B-1c: Flächenanteile (A%)
der Minerale mit Fehlerangabe

Mineral/Gestein	A%/mb212	$\pm \sigma$
Olv	30,80	4,26
Amph	22,00	3,43
Pyx	4,00	0,77
Biotit	4,80	0,91
Plagioklase	4,40	0,84
Chlorit	12,40	2,17
Hellglimmer	7,40	1,37
Erz	0,80	0,16
Serpentin	13,00	2,26
Akzessorien	0,40	0,08
Gesamtpunkte	500,00	0,00

Tabelle B-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Minerale aus der Spektralbibliothek

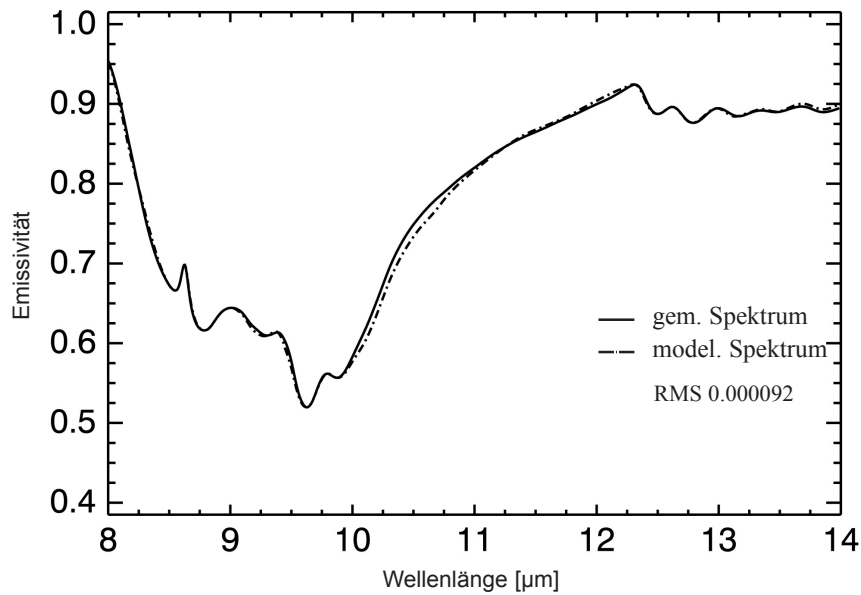
Plagioklasse	Na	Si	Al	Mg	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Σ	Albit	Orthoklas	Anorthit
mb214_plg01_Ab97An1	11,59	68,71	19,83	0,02	0,28	0,23	0,01	0,09	0,02	100,80	97,34	1,58	1,08
mb208_plg02_Ab95An2	11,28	67,82	19,94	0,06	0,48	0,40	0,00	0,37	0,04	100,39	95,42	2,69	1,89
mb214_plg03_Ab94An2	11,44	68,27	19,89	0,04	0,38	0,32	0,00	0,23	0,03	100,59	94,49	3,64	1,86
mb208_plg04_Ab93An4	10,84	67,01	20,83	0,24	0,54	0,79	0,02	0,26	0,03	100,57	93,20	3,05	3,75
mb217_plg05_Ab92An4	10,52	67,04	20,70	0,56	0,68	0,83	0,01	0,18	0,08	100,60	91,91	4,03	4,06
mb206_plg06_Ab91An6	10,78	68,06	20,40	0,00	0,56	1,39	0,01	0,16	0,01	101,35	91,40	2,87	5,73
mb206_plg07_Ab87An9	10,39	67,59	20,69	0,00	0,71	1,87	0,02	0,19	0,01	101,47	87,39	3,91	8,71
mb206_plg08_Ab85An11	10,09	66,71	21,29	0,00	0,65	2,46	0,01	0,20	0,01	101,41	84,98	3,59	11,44
mb206_plg09_Ab85An11	9,27	62,64	19,69	0,02	0,69	2,20	0,01	0,21	0,01	94,73	84,70	4,13	11,17
mb206_plg10_Ab78An18	9,05	63,13	21,95	0,01	0,59	3,76	0,02	0,23	0,01	98,76	78,15	3,41	18,44
mb206_plg11_Ab74An22	8,68	63,38	23,17	0,01	0,55	4,73	0,02	0,25	0,02	100,83	74,46	3,10	22,44
mb208_plg12_Ab74An22	8,52	62,15	23,25	0,17	0,82	4,54	0,01	0,40	0,01	99,87	73,72	4,70	21,58
mb208_plg13_Ab69An26	8,01	61,79	23,96	0,03	0,93	5,47	0,01	0,26	0,02	100,48	69,04	5,28	25,68
mb217_plg14_Ab60An30	6,72	59,24	24,82	0,78	1,34	6,30	0,03	0,43	0,02	99,67	60,39	8,91	30,70
mb212_plg15_Ab43An53	4,63	50,80	28,93	0,16	0,53	10,28	0,03	0,19	0,00	95,54	43,40	3,27	53,33
mb212_plg16_Ab37An60	4,14	51,52	29,56	0,01	0,34	12,21	0,06	0,22	0,01	98,06	37,25	1,99	60,76
Orthoklasse	Na	Si	Al	Mg	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Σ	Albit	Orthoklas	Anorthit
orthoklasse_(Or82Ab17)_01	1,91	65,82	18,33	0,03	13,63	0,07	0,02	0,14	0,00	99,95	17,33	82,17	0,37
orthoklasse_(Or94Ab5)_02	1,38	65,17	18,32	0,00	14,42	0,06	0,02	0,06	0,00	99,43	12,54	86,74	0,32
orthoklasse_(Or87Ab13)_03	0,92	64,12	18,09	0,53	14,59	0,04	0,00	0,15	0,00	98,46	8,83	90,32	0,22
orthoklasse_(Or95Ab4)_04	0,53	64,45	17,95	0,49	15,08	0,02	0,00	0,12	0,01	98,65	5,07	94,80	0,12
orthoklasse_(Or90Ab9)_05	0,84	64,35	18,28	0,01	14,88	0,04	0,00	0,05	0,02	98,47	7,86	91,91	0,23
orthoklasse_(Or82An17)_06	0,93	63,71	18,32	0,03	14,51	0,08	0,01	0,16	0,02	97,76	8,85	90,76	0,40
orthoklasse_(Or91Ab8)_07	0,40	62,14	17,56	0,03	15,08	0,02	0,00	0,09	0,00	95,31	3,87	96,04	0,10
orthoklasse_(Or71An29)_08	0,45	65,07	18,29	0,01	15,79	0,01	0,01	0,14	0,01	99,78	4,17	95,57	0,04
orthoklasse_(Or76Ab23)_09	1,95	65,55	18,35	0,00	13,76	0,01	0,00	0,21	0,02	99,85	17,67	82,17	0,03
orthoklasse_(Or38Ab60)_10	3,16	65,58	18,15	0,03	11,91	0,04	0,01	0,15	0,01	99,03	28,57	71,25	0,18
orthoklasse_(Or91Ab9)_11	7,08	67,10	19,05	0,03	6,76	0,21	0,01	0,37	0,01	100,63	60,32	38,69	0,99
orthoklasse_(Or96Ab4)_12	1,52	65,26	18,03	0,11	14,16	0,02	0,00	0,09	0,01	99,20	13,76	86,14	0,10
orthoklasse_(Or86Ab14)_13	2,53	63,39	17,78	0,01	12,66	0,13	0,00	0,09	0,01	96,61	23,04	75,85	0,67

Tabelle B-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Minerale aus der Spektralbibliothek (Fortsetzung)

Amphibole	F	Cl	Ca	Na	Si	Al	K	Mg	Ti	Cr	Mn	Fe	Σ	
Amphibol_mghb_01	0,00	0,04	12,06	1,13	50,63	5,28	0,34	16,41	0,92	0,12	0,32	11,42	98,67	
Amphibol_edenite_02	0,00	0,03	11,39	2,30	44,66	9,68	0,59	14,00	2,57	0,07	0,31	12,88	98,48	
Amphibol_mghb_03	0,00	0,04	11,41	1,94	46,65	8,07	0,65	14,60	2,66	0,01	0,22	12,49	98,75	
Amphibol_edenite_04	0,00	0,04	10,89	2,50	45,85	10,02	0,46	17,17	2,63	0,15	0,10	8,67	98,48	
Amphibol_mghb_05	0,00	0,04	11,41	1,72	47,81	6,92	0,58	14,78	2,05	0,01	0,23	12,85	98,39	
Amphibol_actinolite_06	0,26	0,02	11,69	1,01	53,45	3,04	0,30	17,19	0,57	0,01	0,76	11,29	99,60	
Amphibol_mghb_07	0,00	0,04	11,81	1,22	50,81	4,93	0,34	16,54	1,05	0,01	0,35	11,36	98,47	
Amphibol_edenite_08	0,00	0,04	9,03	2,13	47,96	8,58	0,28	19,61	1,58	0,12	0,15	9,61	99,10	
Amphibol_mghb_09	0,00	0,04	11,58	1,34	50,10	5,34	0,46	15,72	1,40	0,01	0,24	12,58	98,80	
Amphibol_mghb_10	0,00	0,04	11,39	1,55	48,67	6,15	0,41	15,94	1,30	0,08	0,35	11,69	97,56	
Amphibol_actinolite_11	0,23	0,05	11,52	0,93	53,15	2,72	0,23	17,28	0,39	0,02	0,70	11,22	98,44	
Pyroxene	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Σ	Wo	En	Fs	Ac
pyroxene_(En79)_01	0,02	29,98	1,01	53,40	0,67	0,11	0,08	0,27	12,85	98,37	1,27	79,41	18,92	0,08
pyroxene_(En79)_02	0,03	29,76	0,95	55,87	0,76	0,08	0,08	0,27	12,79	100,59	1,45	79,09	19,05	0,10
pyroxene_(En79)_03	0,03	29,87	0,98	54,64	0,71	0,09	0,08	0,27	12,82	99,48	1,36	79,25	18,98	0,09
pyroxene_(En79)_04	0,04	29,51	0,66	55,66	0,66	0,07	0,06	0,30	12,90	99,85	1,28	78,93	19,34	0,14
pyroxene_(En79)_05	0,04	29,98	1,08	56,12	0,76	0,08	0,10	0,26	12,42	100,83	1,46	79,65	18,50	0,13
pyroxene_(En80)_06	0,02	30,04	0,67	56,72	0,78	0,05	0,07	0,29	12,50	101,14	1,49	79,50	18,58	0,06
Olivin	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Mn	Cr	Ti	Σ	Fo	Fa	Tp		
olivine_(Fo78)_02	39,63	0,00	19,84	41,10	0,04	0,23	0,02	0,01	100,87	78,50	21,25	0,25		
olivine_(Fo79)_03	39,63	0,00	19,84	41,10	0,04	0,23	0,02	0,01	100,87	79,48	20,25	0,27		
olivine_(Fo81)_05	40,00	0,03	16,84	41,10	0,08	0,22	0,01	0,01	98,28	81,45	18,31	0,24		
olivine_(Fo79)_06	39,69	0,01	18,88	41,30	0,04	0,24	0,01	0,02	100,18	79,38	20,36	0,26		
olivine_(Fo80)_07	39,78	0,02	18,85	41,88	0,04	0,26	0,01	0,01	100,85	79,61	20,11	0,28		

Tabelle B-2: Chemische Zusammensetzung (Gew.%) und Mischkristallzusammensetzung (Mol%) der Minerale aus der Spektralbibliothek (Fortsetzung)

Biotit	F	K	Cl	Na	Si	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Cr	Ba	H	Σ
mb200p01_01	3,84	8,49	0,12	0,27	37,82	8,06	11,76	0,15	2,37	2,10	24,72	0,01	0,00	1,97	101,68
mb208p01_27	0,00	0,01	0,00	0,02	27,98	19,96	19,25	0,03	0,04	0,39	20,22	0,00	0,00	0,00	87,90
mb208p01_26	0,00	0,09	0,00	0,03	29,98	18,25	14,87	2,71	3,09	0,26	19,84	0,05	0,10	3,76	93,02
mb212p02_11	0,00	6,71	0,04	1,42	40,47	22,99	15,16	0,11	0,71	0,06	7,11	0,32	0,11	4,22	99,42
muskovit	F	K	Cl	Na	Si	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Cr	Ba	H	
muscovite_01	0,03	0,37	0,02	0,07	36,44	17,62	18,48	0,38	0,00	2,06	13,27	0,00	0,00	3,94	
muscovite_02	0,13	2719,00	0,05	0,09	46,62	11,16	20,55	0,50	0,02	0,76	7,05	0,01	0,00	4,15	
muscovite_03	0,20	4,13	0,08	0,11	52,97	4,71	20,89	0,78	0,02	0,27	5,26	0,02	0,06	4,20	
muscovite_04	4,10	9,09	0,06	0,45	39,05	13,38	12,05	0,01	3,55	2,29	16,06	0,03	0,00	2,03	
Chlorit	F	K	Cl	Na	Si	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Cr	Ba	H	Σ
chlorite_01	0,00	1,41	0,03	3,17	36,11	23,52	17,86	0,09	0,06	0,06	10,40	0,00	0,04	4,13	96,88
chlorite_02	0,00	1,26	0,02	5,44	38,69	23,29	19,54	0,05	0,04	0,04	7,15	0,02	0,00	4,32	99,85
chlorite_03	0,00	3,77	0,04	3,14	40,09	23,25	17,53	0,04	0,07	0,04	7,69	0,00	0,05	4,30	100,02
chlorite_04	0,00	0,01	0,01	0,02	26,72	12,75	18,48	0,03	0,03	0,31	30,12	0,01	0,05	4,22	92,76
chlorite_05	0,00	0,10	0,00	0,03	29,38	17,38	16,65	0,05	0,24	0,20	23,30	0,02	0,01	5,45	92,81
chlorite_06	0,00	9,63	0,00	0,46	51,04	1,74	31,08	0,10	0,12	0,01	1,28	0,02	0,03	4,78	100,28
Epidot	Na	Si	Al	K	Ca	Mg	Ti	Fe	Mn		Σ				
Epidot_01	4,42	62,86	20,85	9,39	0,23	0,30	0,02	0,35	0,00		98,43				
Titanit	F	K	Cl	Na	Si	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Cr	Ba	H	Σ
Titanit_01	0,00	0,10	0,03	0,08	30,45	19,67	14,57	0,38	0,12	0,49	20,58	0,00	0,00	3,66	90,11

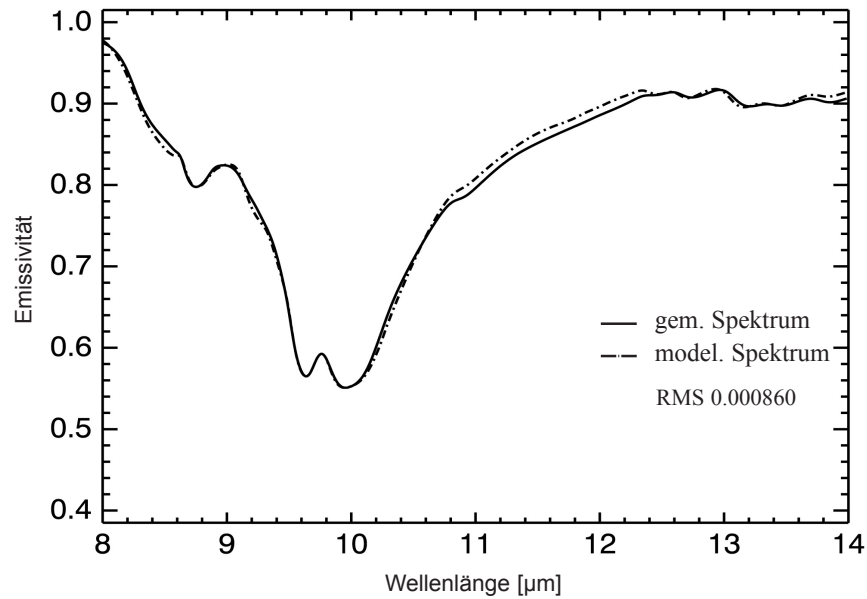


Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

	NNLS normiert				PC
quartz_05	=>	3,70	4,30		
quartz_06	=>	10,70	12,43	16,72	Quarz:
albite_(Ab95_An2)_03	=>	8,50	9,87		
albite_(Ab93An4)_04	=>	7,20	8,36		
albite_(Ab91An6)_06	=>	0,60	0,70		
oligoclase_(Ab85An12)_08	=>	4,20	4,88		
oligoclase_(Ab85An12)_09	=>	7,70	8,94		
labradorite_(Ab43An53)_15	=>	17,60	20,44	53,19	Plagioklas:
orthoclase_(Or95Ab4)_04	=>	2,30	2,67		
orthoclase_(Or82An17)_06	=>	1,60	1,86		
orthoclase_(Or91Ab8)_07	=>	0,70	0,81	5,34	Orthoklas:
perthite_03.sp	=>	2,70	3,14		
perthite_05.sp	=>	7,30	8,48	11,61	Perthit:
microcline_solid_01.sp	=>	1,00	1,16	1,16	Mikroklin:
amphibole_mghbl_03	=>	5,60	6,50	6,50	Amphibole
muscovite_01	=>	2,00	2,32		
muscovite_solid.sp	=>	2,70	3,14	5,46	Muskovit:
objectslide_01.sp	=>	13,70			Opak/Erzmin.:
Summe		99,80	100,00	100,00	99,10
Modalbestand		Alk	Qz	Plg	
Modell		20,58	19,00	60,42	
PC		21,80	20,10	58,29	

RMS: 0.000092

Abb. B-1: Emissivitätsspektren der Probe MB206 Qz-Monzodiorit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



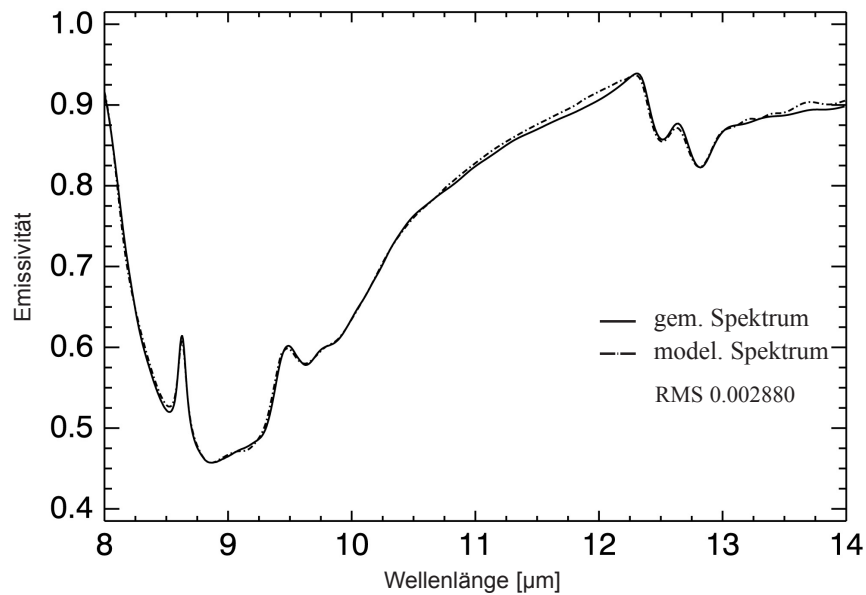
Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

		NNLS normiert				PC
quartz_04	=>	2,40	3,27	3,27	Quarz:	3,80
albite_(an92An4)_05	=>	26,40	35,93			
oligoclase_(Ab85An12)_09	=>	3,50	4,76	40,69	Plagioklas:	50,80
orthoclase_(Or90Ab9)_05	=>	1,20	1,63	1,63	Orthoklas:	5,20
amphibole_fe_edenite_04	=>	5,70	7,76			
amphibole_mghbl_05	=>	21,30	28,99	36,75	Amphibole	32,00
chlorite_01	=>	10,60	14,43	14,43	Chlorit	6,00
muscovite_01	=>	2,40	3,27	3,27	Muskovit:	1,40
objectslide_02.sp	=>	26,40		0,00	Opak/Erzmin.:	1,60
		99,90	100,03	100,03		100,80

Modalbestand	Alk	Qz	Plg
Modell	3,58	7,16	89,26
Point Counting	8,7	6,5	84,8

RMS: 0.000860

Abb. B-2: Emissivitätsspektren der Probe MB208 Qz-Diorit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



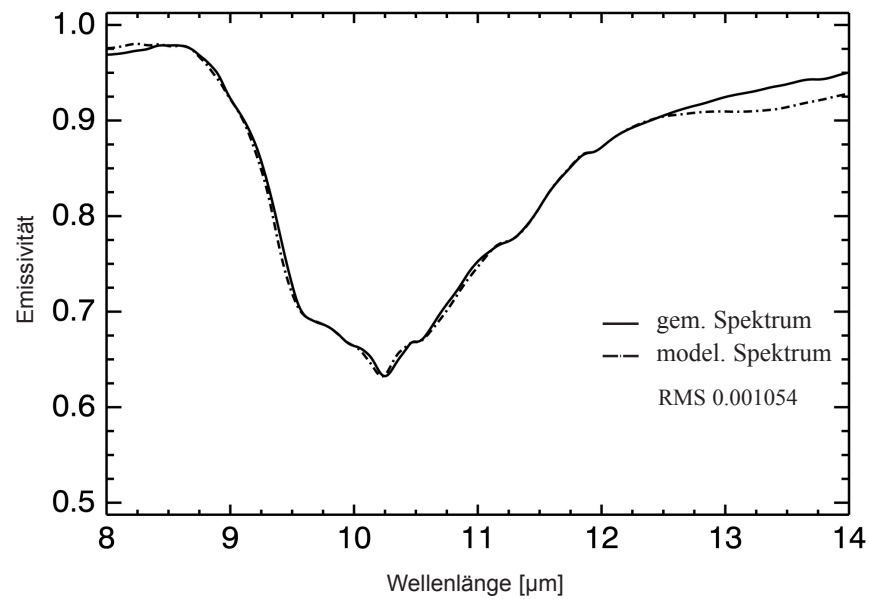
Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

		NNLS normiert			PC
quartz_03	=>	17,00	18,50		
quartz_05	=>	1,80	1,96		
quartz_06	=>	14,40	15,67	36,12	Quarz: 40,80
albite_(Ab95An2)_02	=>	1,10	1,20		
oligoclase_(Ab85An12)_09	=>	13,20	14,36		
oligoclase_(Ab78An18)_10	=>	9,70	10,55		
labradorite_(Ab43An53)_15	=>	15,90	17,30	43,41	Plagioklas: 30,80
perthite_03.sp	=>	2,10	2,28	2,28	Orthoklas: 18,90
chlorite_04	=>	1,50	1,63	1,63	Perthit: 6,33
biotite_soild.sp	=>	5,70	6,20	6,20	Chlorit: 0,00
muscovite_soild_cross.sp	=>	8,70	9,47	9,47	Biotit: 3,00
objectslide_01.sp	=>	8,80			Muskovit: 0,00
					Opak/Erzmin.: 0,50
		99,90	99,12	99,12	100,33

Modalbestand	Alk	Qz	Plg
Modell	2,79	44,15	53,06
Point Counting	26,20	42,00	31,76

RMS: 0.002880

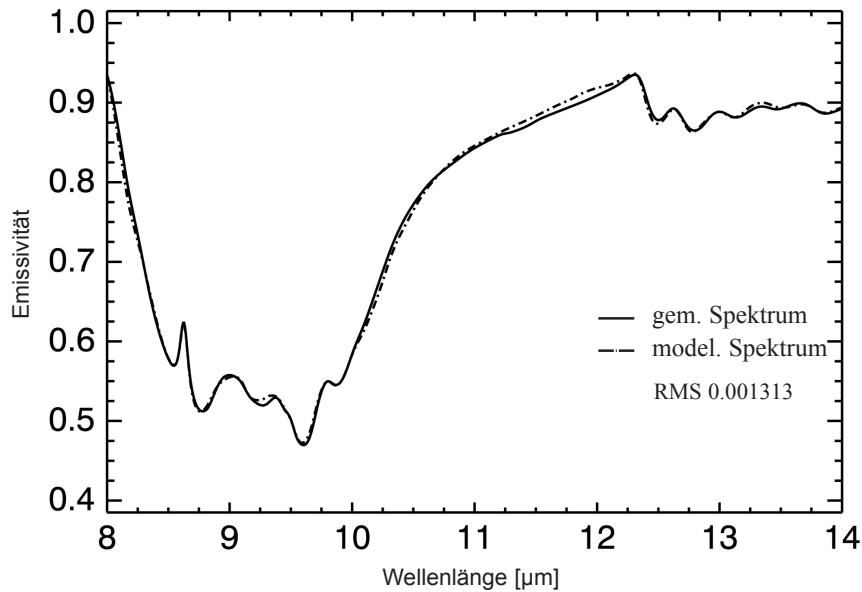
Abb. B-3: Emissivitätsspektren der Probe MB211 Granit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

	NNLS normiert				PC	
labradorite_(Ab37An61)_16	=>	4,30	5,75	5,75	Plagioklas:	4,40
amphibole_fe_edenite_04	=>	10,80	14,44			
amphibole_fe_edinite_08	=>	7,80	10,43	24,87	Amphibol:	22,00
olivine_(Fo78)_02	=>	3,00	4,01			
olivine_(Fo80)_07	=>	1,00	1,34			
olivine_(Fo79)_06	=>	9,00	12,03	17,38	Olivin:	30,80
chlorite_04	=>	0,30	0,40			
chlorite_05	=>	1,00	1,34			
chlorite_06	=>	9,70	12,97	14,71	Chlorit:	12,50
biotite_02	=>	3,70	4,95	4,95	Biotit	4,80
muscovite_03	=>	16,20	21,66	21,66	Muskovit:	7,40
pyroxene_(En79)_02	=>	7,00	9,36			
pyroxene_(En79)_03	=>	0,90	1,20	10,56	Pyroxen:	4,00
objectslide_01.sp	=>	25,20			Opak/Erzmin.:	0,80
					Serpentin:	13,00
Summe:		99,90	99,87	99,87		99,70
Modalbestand:		Plg	Olv	Pyx		
Modell:		17,06	51,58	31,38		
Point Counting:		11,22	78,54	10,20		
RMS:		0.001054				

Abb. B-4: Emissivitätsspektren der Probe MB212 Olivin Norit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



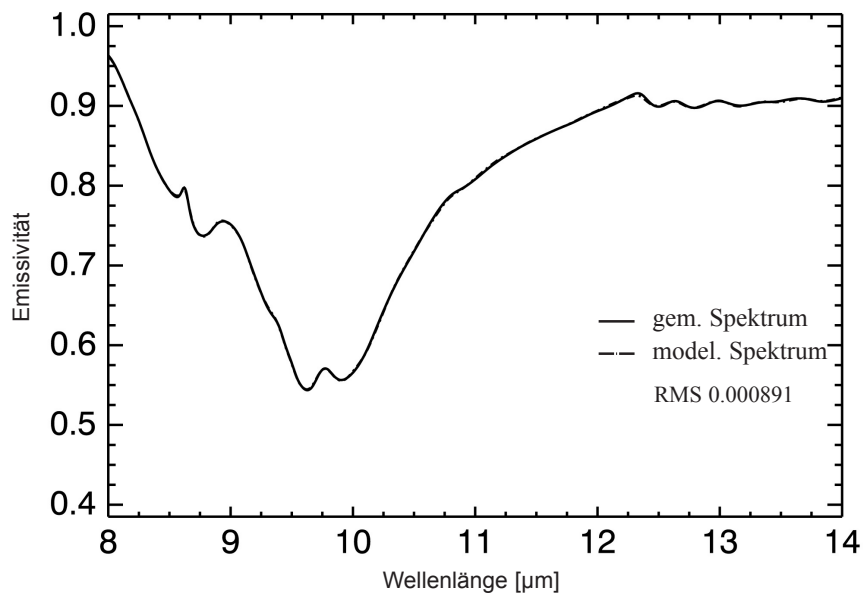
Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

	NNLS normiert				PC	
quartz_03	=>	8,70	9,15			
quartz_05	=>	14,80	15,57	24,72	Quarz:	29,90
albite_(Ab97An2)_01	=>	4,40	4,63	4,63	Plagioklas:	7,10
orthoclase_(Or71An29)_08	=>	0,50	0,53			
orthoclase_(Or76Ab23)_09	=>	8,80	9,26	9,78	Orthoklas:	10,40
perthite_02.sp	=>	29,10	30,61			
perthite_05.sp	=>	19,40	20,41	51,02	Perthit:	48,30
microcline_solid_02.sp	=>	0,20	0,21	0,21		
biotit_01	=>	0,30	0,32		Chlorit:	0,00
biotite_solid.sp	=>	5,50	5,79	6,10	Biotit:	3,30
muscovite_03	=>	3,40	3,58	3,58	Muskovit:	0,00
oremin_01.sp	=>	0,20	0,21	0,21		
objectslide_01.sp	=>	4,80			Opak/Erzmin.:	1,00
Summe:		100,10	100,26	100,26		100,00

Modalbestand:	Alk	Qz	Plg
Modell	67,52	27,36	5,12
Point Counting	61,30	31,25	7,40

RMS: 0.001313

Abb. B-5: Emissivitätsspektren der Probe MB214 Alkaligranit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



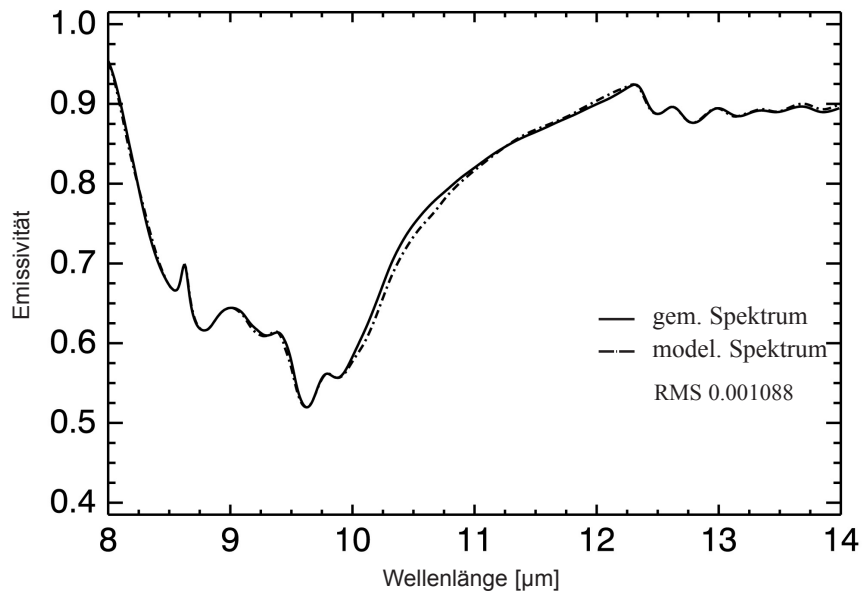
Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

	NNLS normiert			PC
quartz_01	=>	4,50	5,17	
quartz_03	=>	1,30	1,49	
quartz_05	=>	2,20	2,53	9,18 Quarz:
albite_(Ab95_An2)_03	=>	2,40	2,76	
albite_(Ab93An4)_04	=>	3,40	3,90	
albite_(an92An4)_05	=>	0,30	0,34	
oligoclase_(Ab85An12)_09	=>	1,30	1,49	
oligoclase_(Ab70An26)_13	=>	2,70	3,10	
andesin_(Ab61An31)_14	=>	1,30	1,49	
labradorite_(Ab43An53)_15	=>	8,50	9,76	22,85 Plagioklas:
orthoclase_(Or95Ab4)_04	=>	4,90	5,63	
orthoclase_(Or71An29)_08	=>	6,00	6,89	
orthoclase_(Or76Ab23)_09	=>	0,80	0,92	13,43 Orthoklas:
perthite_03.sp	=>	10,40	11,94	11,94 Perthit:
amphibole_mghbl_01	=>	11,40	13,09	
amphibole_fe_edenite_04	=>	1,60	1,84	
amphibole_actinolite_11	=>	1,40	1,61	16,53 Amphibol:
chlorite_01	=>	0,70	0,80	
chlorite_02	=>	0,20	0,23	1,03 Chlorit:
biotite_01	=>	5,70	6,54	
biotite_04	=>	1,60	1,84	8,38 Biotit:
muscovite_01	=>	8,50	9,76	
muscovite_solid.sp	=>	2,10	2,41	12,17 Muskovit:
pyroxene_(En79)_03	=>	1,50	1,72	1,72 Pyroxen:
oremin_02.sp	=>	1,10	1,26	
oremin_03.sp	=>	1,30	1,49	2,76 Opak/Erzmin.:
objectslide_01.sp	=>	12,80		
Summe:		99,90	99,99	99,99

Modalbestand	Alk	Qz	Plg
Modell	44,20	16,00	39,80
Point Countind	44,00	20,00	36,00

RMS: 0.000891

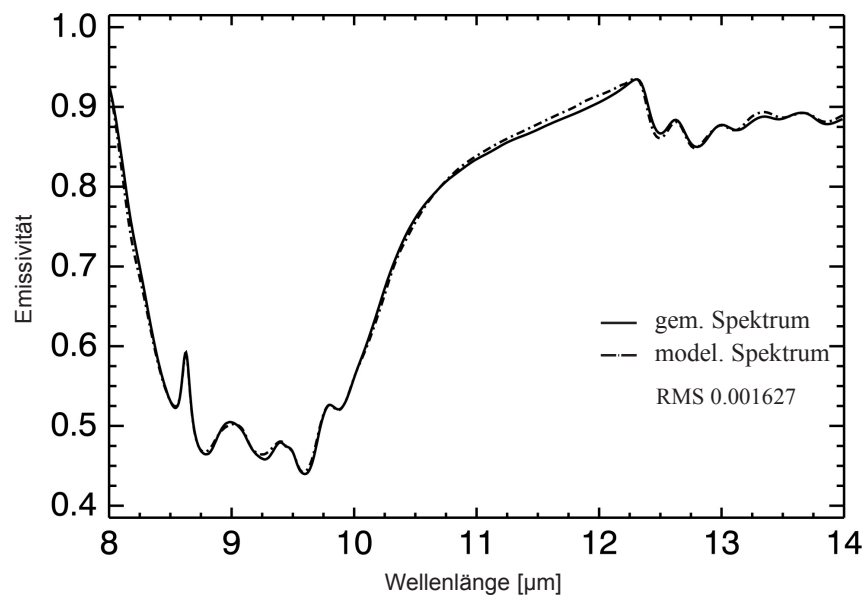
Abb. B-6: Emissivitätsspektren der Probe MB216 Qz-Monzonit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

	NNLS normiert				PC
				Quarz:	2,00
albite_(Ab95An2)_02	=>	7,40	9,14		
albite_(Ab95_An2)_03	=>	10,10	12,47		
albite_(Ab93An4)_04	=>	12,70	15,68		
labradorite_(Ab43An53)_15	=>	4,90	6,05		
labradorite_(Ab37An61)_16	=>	0,50	0,62	43,97	Plagioklas: 51,90
perthite_03.sp	=>	11,40	14,08	14,08	Perthit: 13,90
amphibole_mghbl_03	=>	7,40	9,14		
amphibole_mghbl_07	=>	2,90	3,58		
amphibole_actinolite_11	=>	0,70	0,86	13,59	Amphibol: 22,00
chlorite_03	=>	12,70	15,68	15,68	Chlorit: 5,00
muscovite_solid.sp	=>	2,60	3,21		
muscovite_drk_solid.sp	=>	4,10	5,06	8,27	Muskovit: 2,50
magnetite_01	=>	3,60	4,45	4,45	Opak/Erzmin.: 2,00
objectslide_01.sp	=>	19,00			
		100,00	100,04	100,04	99,30
Modalbestand:		Alk	Qz	Plg	
Modell		24,26	0,00	75,74	
Point Counting		20,60	3,06	76,49	
RMS:		0.001088			

Abb. B-7: Emissivitätsspektren der Probe MB217 Monzodiorit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand



Modellabgeleitete Mineralzusammensetzung

		NNLS normiert			PC
quartz_03	=>	10,50			
quartz_05	=>	15,60			
quartz_06	=>	1,70	27,80	Quarz:	29,00
albite_(Ab97An2)_01	=>	7,10	7,10	Plagioklas:	6,00
orthoclase_(Or71An29)_08	=>	10,20			
orthoclase_(Or76Ab23)_09	=>	2,20			
orthoclase_(Or96Ab4)_12	=>	2,10	14,50	Orthoklas:	28,70
perthite_02.sp	=>	27,00			
perthite_05.sp	=>	9,10	36,10	Perthit:	28,50
microcline_solid_02.sp	=>	2,20	2,20	Mikroklin:	4,00
biotite_soild.sp	=>	4,10	4,10	Biotit:	2,00
muscovite_03	=>	8,10			
muscovite_solid.sp	=>	0,10	8,20	Muskovit	0,00
objectslide_01.sp	=>	0,00	0,00	Opak/Erzmin.:	2,00
		100,00	100,00		100,20

Modalbestand:	Alk	Qz	Plg
Modell	60,21	31,70	8,10
Point Counting	63,80	30,00	6,20

RMS: 0.001627

Abb. B-8: Emissivitätsspektren der Probe MB218 Alkaligranit. Gemessenes Spektrum (durchgezogen), modelliertes Spektrum (strichpunktiert) und abgeleitete Mineralzusammensetzung sowie Modalbestand

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den wichtigsten Personen danken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit einen Beitrag geleistet haben.

Diese Doktorarbeit entstand an der Sektion Fernerkundung des GeoForschungsZentrum Potsdam. Daher möchte ich zunächst dem Sektionsleiter der Fernerkundung Herrn Prof. Hermann Kaufmann dafür danken, dass er mir die Durchführung dieser Arbeit und die Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen und an verschiedenen Geländeaufenthalten ermöglichte sowie für die Unterstützung bei der Arbeit und für die Übernahme des Erstgutachtens. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Jörg Erzinger, dem Sektionsleiter für Anorganische und Isotopen-Geochemie des GeoForschungsZentrum Potsdam für die technische Unterstützung, die Diskussionsbereitschaft und für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Dr. habil. Bert Rein danke ich für die Übernahme des Drittgutachtens.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Karl Segl für seine Geduld und umfassende Unterstützung im Verlauf meiner Arbeit sowie für die programmtechnische Umsetzung meiner Ideen und der angewendeten Methoden. Bei Rudolf Naumann bedanke ich mich für seine ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei mineralogischen und petrologischen Fragen und bei der Analyse der Gesteinsproben.

Auch Alexander Zock gebührt ein ganz großes Dankeschön. Er bewies eine unendliche Geduld bei der Erklärung von theoretisch-physikalischen Grundlagen der thermalen Reflexionsspektroskopie. Und es ist ihm hoch anzurechnen, dass er nie an meinen Fragen verzweifelte.

Christiane Scheidt danke ich für ihre Unterstützung bei vielen organisatorischen und bürokratischen Aufgaben, für ihre Hilfe bei der Bearbeitung von Abbildungen und Tabellen und für ihre Rechtschreibkontrolle. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ebenso bei Ulrike Krause, Expertin für Germanistik, für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit bedanken.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei allen meinen Kollegen für die schöne Zeit am GFZ, für die gute Zusammenarbeit und für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Birgit Heim danke ich für zahlreiche Diskussionen über reflexionsspektroskopische Angelegenheiten und für die kritischen Stellungnahmen zu meiner Arbeit. Uli Wetzels, vielen Dank für das allmorgendliche Frühstück und die gemeinsame Zeit als Zimmergenosse.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern für ihre ständige Unterstützung und Ermunterung während der Durchführung dieser Arbeit.