

## 4.2 Schwermineral-Analyse

Schwerminerale treten in klastischen Gesteinen nur selten in Mengen über 1% auf (BLATT et al., 1984). Das Schwermineralspektrum von Sedimentgesteinen wird hauptsächlich durch drei Faktoren bestimmt: a) Das Liefergebiet mit seinen diskreten Gesteinstypen, b) den Transport bis zum Ablagerungsraum, welcher Aufarbeitungsprozesse, mechanische Abrasion und Sortierungseffekte umfasst, und c) Verwitterungsprozesse und diagenetische Veränderungen, die die Zusammensetzung nach der Ablagerung mehr oder weniger stark verändern (BOENIGK, 1983). Diese Modifikationen müssen bei der Interpretation des Schwermineralspektrums berücksichtigt werden, insbesondere wenn Rückschlüsse auf eines oder mehrere Liefergebiete gezogen werden sollen. Im allgemeinen lässt die Schwermineralassoziation jedoch eine Beurteilung hinsichtlich Typ, Ausdehnung und Erosionsgrad des Liefergebiets zu (MANGE & MAURER, 1991; BOENIGK, 1983). Hierbei können nach MANGE & MAURER (1991) aufgrund der anteilmäßig wichtigsten Mineralarten auch Schwermineralprovinzen charakterisiert werden. Die Schwermineralzusammensetzung eines Sediments wird jedoch nicht nur von seinem Liefergebiet bestimmt, sondern erfährt im Verlauf des Sedimentationskreislaufes durch unterschiedliche Prozesse eine Veränderung. Dies kann nach MORTON & HALLSWORTH (1999, 1994) entweder zur Homogenisierung ursprünglich unterschiedlicher Schwermineralassoziationen führen oder eine Differenzierung ehemals identischer Vergesellschaftungen verursachen. Um aus Schwermineralassoziationen Aussagen bezüglich des Liefergebiets und somit der Provenienz zu erhalten, sind daher genaue Abschätzungen der modifizierenden Parameter notwendig.

Drei Prozesse sind hierbei von Bedeutung: 1) Physikalische Sortierung, 2) mechanische Abrasion und 3) Lösungsvorgänge.

- 1) Physikalische Sortierung ist das Ergebnis der hydrodynamischen Bedingungen während des Transports und der Ablagerung und führt zur absoluten und auch relativen Veränderung des Schwermineralspektrums.
- 2) Mechanische Abrasion findet während des Transports statt und verursacht durch Zerschneiden und Zurunden der Körner eine Korngrößenreduzierung.
- 3) Lösungsvorgänge bedingen eine teilweise oder vollständige Auflösung von Schwermineralen, abhängig vom geochemischen Milieu innerhalb der verschiedenen Abschnitte des Sedimentationskreislaufs. Diese umfassen die Verwitterung im Liefergebiet, die subaerische Verwitterung in terrestrischen Ablagerungsräumen, die Veränderung während der Versenkung und letztlich die Verwitterung innerhalb des Aufschlusses, aus dem die Probe des Sedimentgesteins gewonnen wurde.

Die Schwermineralanalyse bietet demnach zusammen mit der Gesamtgesteinspetrographie, der Feldspat-Zusammensetzung und den Quarztypen die Möglichkeit, Rückschlüsse bezüglich der mineralogischen Eigenheit des Liefergebiets zu ziehen (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Viele Schwerminerale sind durch sehr spezifische und beschränkte Mineralparagenesen charakterisiert. Zudem können Varietäten innerhalb eines Schwermineraltyps untersucht werden, um verfeinerte Aussagen zu ermöglichen. Die Kristallmorphologie und interne Strukturierung der Körner können ebenfalls als Indikator für die Petrogenese herangezogen werden.

Hinweise auf Lösungsprozesse sind vor allem Korrosionsbuchten auf den Kornoberflächen. Hierunter sind Ätzgrübchen, Oberflächenwarzen, Facettierungen, ausgefranzte Kanten, Sägezahnbegrenzung und Skelettstrukturen zusammenzufassen (MORTON & HALLSWORTH, 1999; BOENIGK, 1983). Ursächlich sind diese Erscheinungen an Unterschiede in der Mineralzusammensetzung, der Kristallographie und der

Zusammensetzung des korrosiven Fluids gebunden. Es ist jedoch Vorsicht geboten, wenn progressive Lösungseffekte interpretiert werden sollen. So beschreiben ALLEN & MANGE-RAJETZKY (1992, in: MORTON & HALLSWORTH, 1999) geätzten Staurolith und Granat zusammen mit ungeätztem Epidot. Dies weist auf Sediment-Aufarbeitung und nicht auf prograde Lösungseffekte hin. Ätzungen wurden auch im Labor simuliert, so zum Beispiel die Bildung facettierter Oberflächen bei Granat. Ihre Bedeutung wird jedoch noch kontrovers diskutiert, da es sich unter Umständen in einigen Fällen genauso gut um Überwachungen handeln kann. Nach BOENIGK (1983) ist die Aufstellung von Stabilitätsreihen der Schwerminerale bezüglich ihrer Verwitterungsbeständigkeit mit Problemen verbunden. So ist zum Beispiel deren absolute Stabilität bei unterschiedlichen pH-Werten verschieden (NICKEL, 1973). Im Rahmen podsoliger Bodenbildungen im Bereich pH = 3,3 bis 4,7 bleiben die relativen Stabilitäten jedoch nahezu unverändert (MORTON & HALLSWORTH, 1999; NICKEL, 1973). Es gibt demnach keine absolute Stabilitätsreihe bezüglich der Verwitterungsprozesse. Durch die drei Prozesse der physikalischen Sortierung, der mechanischen Abrasion und der Lösungsvorgänge werden außer der Schwermineralssoziation auch die Gesamtgesteinspetrographie mit ihren verschiedenen Aspekten verändert. Zur Klärung der Provenienz müssen diese Effekte daher berücksichtigt werden.

#### 4.2.1 Verwitterung der Ausgangsgesteine

Die Änderung in der Schwermineralassoziation durch die Verwitterung der Ausgangsgesteine ist essentiell abhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung der Schwermineralsuite, der physiographischen Lage und dem Klima (MORTON & HALLSWORTH, 1999). So bestimmen die beiden letzteren die Bodenbildungsprozesse. Hierbei ist die Zusammensetzung und Konzentration der Grundwässer von besonderer Relevanz. Wird das Material schneller abtransportiert als es durch die Verwitterung nachgeliefert wird, so ist das System verwitterungslimitiert und der Detritus wird durch chemische Verwitterung nur unbedeutend verändert, die Provenienzsignatur bleibt erhalten. Überwiegt hingegen die Verwitterungsrate gegenüber dem Abtransport, ist das System transportlimitiert und die Verweildauer, während derer Wechselwirkungen mit Bodenbildungen und Wässern auftreten, ist bedeutend erhöht. Es muß in diesem Fall eine weitreichende Veränderung der Schwermineralsuite angenommen werden. Die Diversität der Schwermineralassoziation nimmt nach MORTON & HALLSWORTH (1999, 1994) in Verwitterungsprofilen aufgrund unterschiedlicher Verwitterungsstabilitäten der Schwerminerale von den basalen Bereichen mit geringster Verwitterung zu den höchsten Anteilen mit der stärksten Verwitterung ab. Es lässt sich eine Gruppe hoher Stabilität (Zirkon, Rutil, Turmalin, Kyanit, Andalusit und Sillimanit) von einer sehr geringer Stabilität (Apatit, Olivin und Pyroxene) abgrenzen (Tab. 4.4). Eine intermediäre Gruppe umfasst Granat, Calcium-Amphibole und Epidot, wobei deren relative Stabilität aufgrund der Mineralzusammensetzung der Amphibole, des Epidots und des Granats stark variieren kann.

Einen Überblick über die unterschiedlichen Stabilitäten der Schwerminerale in Verwitterungsprofilen verschiedener Gesteinstypen gibt Tab. 4.5.

Tab. 4.4: Verwitterungsstabilität von Schwermineralen (MORTON & HALLSWORTH, 1999).

Hohe Stabilität	Intermediäre Stabilität	Sehr geringe Stabilität
Zirkon	Granat	Apatit
Rutil	Calcium-Amphibole	Olivin
Turmalin	Epidot	Pyroxene
Kyanit		
Andalusit		
Sillimanit		

Tab. 4.5: Beispiele für relative Verwitterungsstabilitäten von Schwermineralen in unterschiedlichen Verwitterungsprofilen, von oben nach unten abnehmend (MORTON & HALLSWORTH, 1999).

Stabilität	Gneis, Dolerit, Amphibolit	Kristalline Schiefer	Granit	Bayerische Molasse	Äolische Sande
Hohe Stabilität		Zirkon Sillimanit Monazit Kyanit	Zirkon Turmalin	Zirkon, Rutil Turmalin Andalusit, Kyanit	Zirkon, Rutil, Turmalin, Andalusit, Kyanit, Staurolit, Titanit
Intermediäre Stabilität	Granat Calcium- Amphibol	Calcium- Amphibol Staurolit Granat	Granat	Staurolit Epidot Granat, Apatit Calcium- Amphibol	Granat Epidot
Sehr niedrige Stabilität	Klinopyroxen Olivin	Orthopyroxen	Apatit	Klinopyroxen, Olivin	Klinopyroxen, Orthopyroxen, Calcium- Apmhibol Apatit

#### 4.2.2 Mechanische Abrasion während des Transports

Schwerminerale verschwinden durch abrasive Prozesse nicht vollständig und meist ändert sich die Diversität der Schwermineralvergesellschaftung nicht nennenswert (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Die Einwirkungen der Abrasion auf die Schwermineralassoziation während des Transports (Tab. 4.6) scheinen daher im allgemeinen vernachlässigbar zu sein.

Tab. 4.6: Mechanische Stabilität von Schwermineralen nach unterschiedlichen Autoren, von oben nach unten abnehmend (MORTON & HALLSWORTH, 1999).

Freise (1931)	Thiel (1945)	Dietz (1973)
Turmalin	Turmalin	Zirkon
Korund	Staurolith	Kyanit
Chromspinell	Titanit	Granat
Spinell	Granat	Rutil
Rutil	Epidot	Staurolith
Staurolith	Zirkon	Turmalin
Augit	Calcium-Amphibol	Olivin
Topas	Rutil	Andalusit
Granat	Orthopyroxen	
Epidot	Apatit	
Apatit	Augit	
Zirkon	Kyanit	
Kyanit		
Olivin		
Andalusit		
Diopsid		
Monazit		

### 4.2.3 Verwitterung im nichtmarinen Transportmilieu

Schwermineralvergesellschaftungen können im Zuge der Verwitterung während des Transports tiefgreifend durch Lösung aufgrund zirkulierender Wässer verändert werden. Dieser Prozess ist faziesabhängig und führt unter tropischen bis temperierten humiden Bedingungen bei starker Vegetation und sauren Grundwässern zu starken Lösungserscheinungen (MORTON & HALLSWORTH, 1999, 1994). Hinsichtlich dieser Prozesse stellt insbesondere Apatit ein wichtiges Indexmineral dar, da er bei einer nachfolgenden tiefen Versenkung noch stabil ist. Bei intensiver Ätzung zeigen manche Zirkone Anwachssäume.

Zeitweilige alluviale Zwischenlagerung der Sedimente bewirkt insbesondere in tropischen Gebieten eine starke Alteration (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Speziell das Apatit/Turmalin-Verhältnis wird hierbei stark reduziert und die Menge an Granat und Klinopyroxen nimmt ab. In ariden oder saisonal akzentuierten Klimagebieten tritt eine starke Lösung von Fe-Mg-Mineralen auf, insbesondere von Orthopyroxen, Klinopyroxen und Calcium-Amphibolen. Die Schwerminerallösung stellt einen wichtigen Prozess bei der Bildung von Rotsedimenten dar. Rutil, Turmalin und Zirkon sind unter diesen Bedingungen häufig anzutreffen und Apatit bleibt ebenfalls während der Rotsedimentation überwiegend stabil.

### 4.2.4 Hydraulische Prozesse

Hierbei ist die „hydraulische Äquivalentgröße“ von besonderer Bedeutung (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Sie ist definiert als die Differenz zwischen dem betreffenden Schwermineral und der Größe eines Quarzkorns mit derselben Sinkgeschwindigkeit. Korngröße, Dichte und Kornform sowie die Eigenschaften des Transportmediums bestimmen das Sinkverhalten. Schwerminerale sind nicht in absolutem hydraulischem Gleichgewicht mit den assoziierten Leichtmineralen. Bei niedrigerenergetischem Transportregime bewegen sich die Körner rollend oder gleitend, bei hochenergetischem Regime dagegen in Suspension oder Saltation. Schwerminerale reagieren in Folge ihrer hohen Dichte und der oft großen Dichteunterschiede sehr schnell auf Änderungen im Strömungsregime. Die Zusammensetzung des Schwermineralspektrums variiert daher beispielsweise deutlich zwischen Kanal- und Schwemmebenen-Fazies innerhalb desselben Transportsystems. Die Abweichung der Kornform von der Kugelgestalt, als Formfaktor oder „dynamic shape factor“ bezeichnet (MORTON & HALLSWORTH, 1994; BRIGGS et al., 1962), ist bei manchen plattigen oder tafeligen Schwermineralen extrem. Dies ist speziell bei Amphibolen und Kyanit der Fall, die in Bereichen des äußeren Kontinentalschelfes sehr schnell von den restlichen Schwermineralen abgetrennt werden. Nach GRAVENOR & GOSTIN (1979) können viele Veränderungen im Schwermineralspektrum jungpaläozoischer Ablagerungen innerhalb von Interglazial-Perioden durch Sortierungseffekte und mechanische Abrasion in Strandsanden erklärt werden. Dieser Prozess scheint zusammen mit äolischer Abrasion bezüglich der Schwermineralabnutzung sehr effektiv zu sein (FÜCHTBAUER, 1988). In küstennahen Schelfablagerungen weisen hohe Apatit/Turmalin-Verhältnisse entweder auf Hochstandsphasen oder transgressive System-Trakte hin, wogegen niedrige Verhältnisse aggradierende System-Trakte markieren. Das Monazit/Zirkon-Verhältnis verändert sich hierbei nicht. Schwerminerale werden nach ihrem Absetzen nicht wieder so einfach in das Transportmedium aufgenommen wie Quarz, daher tendieren sie in proximalen Ablagerungsbereichen zu verbleiben (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Sie sitzen oft in Zwischenräumen größerer Leichtminerale. Dispersive Drucke als Folge von Kornkollisionen führen zum Aufschwimmen größerer oder schwererer Körner und verursachen invers gradierte Ablagerungen körniger Sedimentströme. Schwerminerale können hierbei innerhalb der oberen Anteile angereichert werden.



#### 4.2.5 Versenkungsdiagenese

Die einzelnen Schwerminerale reagieren sehr unterschiedlich auf eine zunehmende Überlagerung und Versenkung. Im Verlauf der Diagenese verändert sich damit auch die Zusammensetzung der Schwermineralassoziation. Nicht oder wenig stabile Phasen werden nach MORTON & HALLSWORTH (1999) während des Prozesses der intrastratalen Lösung entfernt und verursachen hierbei die Neubildung sekundärer Minerale. Eine Veränderung der Zusammensetzung von Porenwässern wird auch durch die Umwandlung von Smektit zu Illit verursacht, ebenso durch die Umwandlung organischen Materials zu Kohlenwasserstoffen. Die Auflösung von Schwermineralen beginnt mit Calcium-Amphibolen, gefolgt von Epidot, Titanit, Kyanit und Staurolith. Staurolith reagiert insbesondere sehr stark auf zirkulierende heiße Lösungen, wie sie im Zuge der Intrusion magmatischer Gesteinskörper auftreten. Granat verschwindet dabei nie gänzlich, nimmt aber im Vergleich zu Zirkon deutlich ab und zeigt Korrosionserscheinungen (MORTON & HALLSWORTH, 1994; GRAVENOR & GOSTIN, 1979). Die Variabilität der Granatzusammensetzung geht aufgrund der bevorzugten Lösung Calcium-reicher Granate zurück. Unterhalb 3500 m Überlagerung ist anscheinend kein Granat mehr nachzuweisen (Tab. 4.7). Eine verstärkte Granatlösung tritt oberhalb von 80 °C auf. Hingegen verbleiben Apatit, die TiO<sub>2</sub>-Phasen, Turmalin und Zirkon bei hohen Porenfluid-Temperaturen stabil (MORTON & HALLSWORTH, 1994), zeigen aber Ätzerscheinungen, die bei Monazit und Chrom-Spinell fehlen. Chloritoid zeigt eine höhere Stabilität als Granat (MORTON & HALLSWORTH, 1994). Apatit entwickelt unterhalb 4000 m Anwachsäume.

Tab. 4.7: Stabilität der Schwerminerale während der Versenkung und Diagenese, innerhalb einer Stufe von oben nach unten zunehmend (nach MORTON & HALLSWORTH, 1999).

Tiefe	- 600 m	- 1100 m	- 1400 m	- 1800 m	- 2400 m	3500m > 3500 m
Schwermineral- vergesellschaftung	Amphibol	Epidot	Titanit	Kyanit	Staurolith	Granat
	Epidot	Titanit	Kyanit	Staurolith	Granat	<u>&gt; 3500 m :</u> Chloritoid Rutil Turmalin Spinell Zirkon Apatit
	Titanit	Kyanit	Staurolith	Granat	Chloritoid	
	Kyanit	Staurolith	Granat	Chloritoid	Rutil	
	Staurolith	Granat	Chloritoid	Rutil	Turmalin	
	Granat	Chloritoid	Rutil	Turmalin	Spinell	
	Chloritoid	Rutil	Turmalin	Spinell	Zirkon	
	Rutil	Turmalin	Spinell	Zirkon	Apatit	
	Turmalin	Spinell	Zirkon	Apatit		
	Spinell	Zirkon	Apatit			
	Zirkon	Apatit				
	Apatit					

#### 4.2.6 Verwitterung des Sedimentgesteins im Aufschluß

Sandsteine können aufgrund ihrer meist relativ hohen Porosität anfällig gegenüber sauren Grundwässern sein. Im Stabilitätsmuster verhält sich dabei der Apatit besonders kritisch. Amphibole und Titanit zeigen ebenfalls geringe Stabilitäten gegenüber sauren Verwitterungseinflüssen (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Granat und Epidot besitzen ähnliche Eigenschaften wie Apatit, die Phasen Staurolith, Kyanit, Zirkon, Turmalin und die TiO<sub>2</sub>-Phasen bleiben dagegen stabil. Paläozoische Sandsteine weisen im allgemeinen eine geringere Diversität in der Schwermineralführung auf. Ein anomales Verhalten bezüglich der Diversität kann durch eine sehr schnelle Sedimentation verursacht werden, die sich in einer sehr schlechten Sortierung und einem hohen Anteil instabiler Lithoklasten in der Leichtmineral-Analyse bemerkbar macht. Solche Abfolgen weisen eine geringe initiale Permeabilität auf, die durch mechanische und chemische

Alteration der Lithoklasten weiter verringert wird. Die Erhaltung instabiler Schwermineralphasen kann als Folge dieser niedrigen Permeabilität angesehen werden (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Zirkone zeigen oft eine mehrphasige petrologische Geschichte.

#### 4.2.7 Methodik

Die Gesteinsproben wurden gesäubert und mit einem Backenbrecher auf eine durchschnittliche Größe von 2,5 mm gebrochen, wobei bei gleichbleibender Einstellung zwei oder drei Durchgänge vorgesehen waren. Das Brechgut wurde danach im Nasssiebverfahren durch eine Siebkolonne mit den Stufen 10 mm, 5 mm, 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$  und 63  $\mu\text{m}$  gebracht. Die Fraktion 63-125  $\mu\text{m}$  wurde für die Abtrennung der Schwerminerale ausgewählt, da dieser Korngrößenbereich feiner als die maximale Größe der feinkörnigen Schwerminerale wie Zirkon und Rutil ist (MORTON & HALLSWORTH, 1994). Pro Probe wurden jeweils 20 g in ein Reagenzglas eingewogen und mit 20-%iger Salzsäure etwa 10 min gekocht, um enthaltenes Karbonat und Eisenverkrustungen zu lösen. Der Kochrückstand wurde erneut durchgeseibt und von jeder Probe 10 g zur Schwerentrennung angesetzt. Als Trennflüssigkeit wurde Natrium-Polywolframat mit einer Dichte von 2,9 g/cm<sup>3</sup> verwendet. Die Sinkdauer wurde auf 12 h festgesetzt. Von den gewonnenen Schwermineralen wurden Präparate auf Glasträgern mit Meltmount als Einbettungsharz hergestellt. Es sollten 200 bis 300 nicht opake Körner für die Schwermineralanalyse ausgezählt werden (MORTON, 1994). Für die Analyse des Schwermineralspektrums der Hochwipfel-Sandsteine wurden von mir 200 Körner mit der Bändermethode ausgezählt. Die Fehler bezüglich individueller Minerale können dennoch relativ bedeutend sein. Die zu erwartende Abweichung lässt sich nach folgender Formel abschätzen (BOENIGK, 1983):

$$V = Z \times \sqrt{\frac{p \times q}{n}}, \text{ mit}$$

*V = mögliche Abweichung des tatsächlichen Werts vom Zählergebnis (in %)*

*Z = Faktor, abhängig vom jeweiligen Konfidenzintervall*

*p = %-Anteil des Minerals x am Spektrum*

*q = (100-p), %-Anteil der restlichen Minerale*

*n = Anzahl der gezählten Körner*

$$V = 0,2 \times \sqrt{\frac{p \times q}{2}}, \text{ bei 95\% Konfidenz und } n = 200 \text{ gezählten Körnern.}$$

Zur Charakterisierung der Schwermineralassoziationen wurden die Indizes Ati (Apatit-Turmalin), GZi (Granat-Zirkon), RZi (Rutil-Zirkon), CZi (Chromspinell-Zirkon) und MZi (Monazit-Zirkon) definiert (MORTON & HALLSWORTH, 1994). Sie spiegeln aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Immunität gegenüber Alterationsprozessen die Charakteristiken der Liefergebiete wider. Verschiedene Liefergebiete trennen sich in Diagrammen mit diesen Verhältnisgrößen. Im Fall der Hochwipfel-Sandsteine konnten lediglich die beiden Parameter GZi und RZi angewendet werden, da Chromspinell und Monazit nur in äußerst geringen Mengen vorhanden waren und Apatit aufgrund der Aufbereitungsart zerstört wurde (Kochen in 20 %-iger HCl). Sekundäre TiO<sub>2</sub>-Phasen dürfen hierbei nicht gewertet werden. Sie sind folgendermaßen definiert:

$$\text{GZi} = \frac{n_{\text{Granat}}}{n_{\text{Granat}+\text{Zirkon}}} \times 100 \quad \text{und} \quad \text{RZi} = \frac{n_{\text{Rutil}+\text{Titanit}}}{n_{\text{Rutil}+\text{Titanit}+\text{Zirkon}}} \times 100.$$

Nach MORTON & HALLSWORTH (1994) sollten pro Mineralpaar (Granat+Zirkon oder TiO<sub>2</sub>-Phasen+Zirkon) mindestens 100 Körner, besser jedoch 200 Individuen gezählt werden.

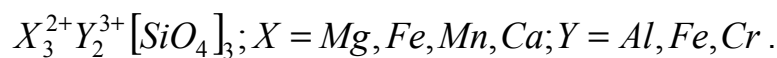
Dieses Soll ( $n = 200$ ) konnte im Fall des RZi nicht erreicht werden, lag bei GZi aber innerhalb der Grenzen.

Farbvarietäten von Zirkon und Turmalin können Provenienz-relevante Eigenschaften sein. Daher kommt weiterführend der mineralchemischen Einzelkornanalyse mittels der Elektronenstrahlmikrosonde eine besondere Bedeutung zu (Abschnitt 5.2 - Schwermineralchemie).

#### 4.2.8 Eigenschaften der erfassten Schwerminerale

##### Granat-Gruppe

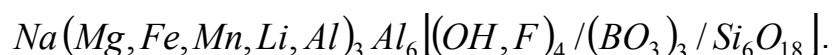
Zur Granat-Gruppe gehören die End- und Mischglieder der Pyrospit-Reihe und der Ugrandit-Reihe (STRÜBEL & ZIMMER, 1991): Pyrop-Almandin-Spessartin (Mg-Al-, Fe-Al- und Mn-Al-Granat) und Grossular-Andradit-Uwarowit (Ca-Al-, Ca-Fe- und Ca-Cr-Granat). Die allgemeine Formel ist:



Granat bildet im Schwermineralpräparat allgemein rundliche oder unregelmäßige Körner, die oft Lösungsgrübchen oder konkave Formen aufweisen (BOENIGK, 1983). Weitere Auflösungsmerkmale sind narbige Oberflächen, Warzen und Ätzfacetten. Einschlüsse sind häufig vorhanden. Unter anderem konnte Chromspinel als Einschlussmineral erkannt werden (Tafel 10, Bild 11). Granat tritt oft in Sedimenten in hohen Prozentsätzen auf und besitzt meist einen Almandin-reichen Chemismus (MANGE & MAURER, 1991). Granat ist aufgrund seines kubischen Kristallsystems optisch isotrop. Anomale Doppelbrechung (bis 0,015) bei Grossular-Andradit-Mischgliedern tritt unter anderem in Granaten von Skarnen auf (SHTUKENBERG et al. 2001; Tafel 10, Bild 12 und 13). Es handelt sich hierbei entweder um Stress-induzierte Doppelbrechung oder um Wachstums-Dissymmetrisierung. Inhomogenitäten innerhalb des Kristalls führen zu einer Gitterdeformation, die teils durch plastische oder bruchhafte Deformation abgebaut werden kann und hohe Dislokationsdichten bedingt. Die Wachstums-Dissymmetrisierung ist gebunden an die Ordnung von  $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  auf den Y-Plätzen und nach SHTUKENBERG et al. (2001) das Ergebnis eines kinetischen Phasenübergangs. Nach MANGE & MAURER (1991) sind auch sektorenweise Verzwilligungen erkennbar. Gelegentlich treten sehr blasse rötliche oder grünliche Farbtöne auf, ansonsten dominieren farblose Körner. Granat stammt in der Regel aus mittel- und hochgradigen kristallinen Schiefen, teils auch aus kontaktmetamorphen Karbonatgesteinen und weist dann hohe Grossular- und Andradit-Komponenten auf (BOENIGK, 1983). Auch in Plutoniten, Pegmatiten und Ultramafiten sind Granate enthalten.

##### Turmalin

Turmalin bildet eine Mischkristallreihe mit den Endgliedern Schörl, Dravit und Elbait (BOENIGK, 1983). Als Schörl wird hierbei die Eisen-reiche Varietät, als Dravit dagegen die Magnesium-reiche Varietät bezeichnet. Elbait ist ein Lithium-Aluminium-Turmalin. Allgemeine Formel (nach HENRY & DUTROW, 1996; WERDING & SCHREYER, 1996):

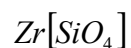


Turmalin bildet meist gut gerundete bis prismatische Körner mit mittlerer Licht- und relativ hoher Doppelbrechung (BOENIGK, 1983). Häufige Umlagerungen sind die Ursache teils vollkommen gerundeter Körner. Es können braune, braunschwarze,

grünbraune, olivfarbene, rote, blaue und farblose Individuen auftreten, die einen sehr starken Pleochroismus zeigen (Tafel 10, Bild 1 bis 5). Nach BOENIGK (1983) sind Einschlüsse selten und umfassen Minerale derselben Paragenese, nach MANGE & MAURER (1991) dagegen häufig und umfassen unter anderem Rutil, Zirkon, Apatit und Titanit. Turmaline sind als pegmatitisch-pneumatolytische Mineralphasen saurer Magmatite (Granite, Granitpegmatite), als metasomatische Bildungen in Schiefen, Gneisen und Phylliten und als kontaktmetamorphe Bildungen anzusehen. Während der Diagenese kann ein sekundäres Wachstum stattfinden, das jedoch in optischer Kontinuität zum Wirtskorn abläuft. Schörl ist insbesondere ein typisches Mineral granitoider Intrusiva und Gänge (MANGE & MAURER, 1991).

### Zirkon

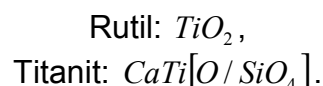
Zirkon ist ein weit verbreitetes Schwermineral und tritt unter Umständen mehrfach umgelagert auf.



Zirkon ist durch seine sehr hohe Licht- und hohe Doppelbrechung charakterisiert. In den meisten Fällen handelt es sich um farblose, oft idiomorphe Körner mit unterschiedlichem Habitus (Tafel 9). Gedrungene Formen treten ebenso auf wie langprismatische bis nadelige Kristalle. Die Form wird von den physikalischen und chemischen Bildungsbedingungen bestimmt (MANGE & MAURER, 1991). Magmatische Gesteine sind gekennzeichnet durch ein Länge/Breite-Verhältnis der Zirkone von  $< 3,0$ , vulkanogene Individuen erreichen dagegen Werte  $> 3,0$ . Daneben treten, wenn auch seltener, gelbliche, rötliche und bräunliche Mineralkörner auf, sehr selten auch grünliche (Tafel 9). Nach ZIMMERLE (1972) ist eine ausgeprägte rote Farbe für präkambrische Zirkone typisch, wobei die Mehrzahl gut gerundet und arm an Fremdeinschlüssen ist. Die Farbe ist genetisch an eine lang anhaltende ( $> 300$  Mio. Jahre) starke radioaktive Bestrahlung (durch U und Th) gebunden (BEVERIDGE, 1960) und geht bei einer Erhitzung auf 260 bis 900°C verloren (ZIMMERLE, 1972). Aus diesem Grund machen rote Zirkone eine spätere starke thermische Überprägung oder Metamorphose unwahrscheinlich (ZIMMERLE, 1972). An Fremdeinschlüssen im Zirkon treten oft Erze, Xenotim, Monazit, Rutil und Turmalin sowie Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse auf. Häufig tritt eine Zonierung im Korn auf (MANGE & MAURER, 1991), die folgende Gründe haben kann: 1) Kontinuierliche Wachstumszonierung, 2) Wachstumsunterbrechung und vollständige Umwachsung durch eine spätere Generation.

### Rutil und Titanit

Die Titan-Phasen Rutil und Titanit sind in Sedimentgesteinen allgemein weit verbreitet.



*Rutil* bildet Säulchen, schlanke Prismen, teils mit pyramidalen Enden oder meist ziemlich kleine abgerollte Körner mit sehr hoher Lichtbrechung (BOENIGK, 1983). Er weist eine meist sehr starke braunrote, blurote oder rötlichgelbe Farbe auf (Tafel 10, Bild 8). Die Doppelbrechung ist ebenfalls sehr hoch, wird jedoch von der Eigenfarbe generell verdeckt. Bei schwächer gefärbten Individuen ist ein deutlicher Pleochroismus nach gelblichbraun oder braun zu erkennen. Teilweise treten neben diagonaler Zwillingsstreifung (multilamellare Verzwilligung (MANGE & MAURER, 1991)) auch Kniezwillinge auf (BOENIGK, 1983). Prismenflächen sind vertikal gestreift. Rutil ist

akzessorischer Bestandteil metamorpher Gesteine, wie Schiefer, Gneise und Amphibolite. Seltener tritt er in Hornblende-reichen Magmatiten, Basiten und Alkaligesteinen (RÖSLER, 1991) sowie Pegmatiten auf. Rutil stammt vorwiegend aus Gesteinen der Hochdruck- bis Mitteldruckmetamorphose (MANGE & MAURER, 1991).

*Titanit* kommt im Sediment meist in Form unregelmäßiger, gerundeter Bruchstücke mit sehr hoher Licht- und Doppelbrechung sowie blassgelber bis bräunlicher Eigenfarbe vor (Tafel 10, Bild 9). Es kann ein schwacher Pleochroismus zu dunkleren Farbtönen beobachtet werden. Häufig besitzen die Körner einen harzartigen Glanz (MANGE & MAURER, 1991). Häufig treten auch Ätzgruben, Facetten oder sägezahnartige Begrenzungen auf. Titanit gilt als nicht selten (BOENIGK, 1983) und entstammt sauren und intermediären, sowie oft auch untersättigten Magmatiten und kristallinen Schiefen, Orthogneisen und Amphiboliten (MANGE & MAURER, 1991). Auch im pneumatolytisch-hydrothermalen Milieu sowie in Skarnen und Marmoren ist Titanit zu finden.

### Epidot-Gruppe

Zu dieser Gruppe gehören nach BOENIGK (1983) die Minerale Klinozoisit, Epidot, Pistazit, Piemontit, Orthit (Allanit), Zoisit und Pseudozoisit (Thulit). Im Schwermineralspektrum der Hochwipfel-Sandsteine treten Epidot, Pistazit und Klinozoisit auf.

Tab. 4.8: Chemische Zusammensetzung der Epidotgruppen-Minerale (nach STRÜBEL & ZIMMER, 1991).

Epidot	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2[\text{O}/\text{OH}/\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]$	monoklin-prismatisch
Pistazit	Fe-reicher Epidot	
Klinozoisit	$\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{O}/\text{OH}/\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]$	

Es handelt sich um meist rundliche bis prismatische Körner mit ziemlich hohem Relief, die häufig Einschlüsse opaker Partikel und von Rutil aufweisen. Epidot weist eine gelbgrüne Eigenfarbe auf, die in der Fe-reichen Varietät Pistazit einen pistaziengrünen Ton aufweisen kann (Tafel 10, Bild 10). Beide zeigen einen deutlichen Pleochroismus von farblos nach gelblichgrün beziehungsweise pistaziengrün. Minerale der Epidot-Gruppe sind Indexminerale der Albit-Aktinolith-Epidot-Chlorit-Zone der Grünschieferfazies und treten mit Hornblende bis in die Albit-Epidot-Amphibolit-Fazies auf (MANGE & MAURER, 1991). Nach MANGE & MAURER (1991) kann Klinozoisit zudem manchmal in Blauschiefern enthalten sein. Ein weiteres Bildungsmilieu sind kontaktmetamorphe Gesteine und Hornfelse (Knotenschiefer und Biotithornfelszone; RÖSLER, 1991) sowie Epidotisierungen durch Calcium-Metasomatose. Generell tritt Epidot in basischen Gesteinen wesentlich häufiger auf als in Granitoiden.

### Erzminerale

Hierunter fallen die Spinelle (insbes. Chromit) und Pyrit.

*Chromit* gehört als Chromspinell zur Gruppe der Spinelle mit der allgemeinen Formel:



wobei  $\text{Me}^{2+}$  = zweiwertiges Metallion,  $\text{Me}^{3+}$  = dreiwertiges Metallion

und  $[\text{X}]^{\text{iv}}$  = Tetraederposition,  $[\text{Y}_2]^{\text{vi}}$  = Oktaederposition ist.

In Sedimentgesteinen kommt Chromit meist in Form rundlicher oder oktaedrischer Körner, beziehungsweise als unregelmäßige geformte Bruchstücke vor (BOENIGK, 1983). Er tritt allgemein nicht häufig auf, wenn aber, dann in teils bedeutenden Anteilen.

Chromit ist fast vollkommen opak, nur an den dünneren Kanten manchmal etwas rötlichbraun bis dunkelbraun oder nelkenbraun durchscheinend. Oft zeigt er einen charakteristischen muscheligen Bruch (MANGE & MAURER, 1991). Im Auflicht ist er metallisch grau und ohne Pleochroismus.

*Pyrit* (FeS) tritt im Sediment meist als kubisches, plattiges oder strahliges Korn in Erscheinung. Im Durchlicht ist er vollkommen opak, dagegen weist er im Auflicht eine messinggelbe Farbe auf, die im polierten Schliifpräparat dagegen cremeweiß ist (BOENIGK, 1983) und dabei keinen Pleochroismus zeigt. Auf idiomorphen Individuen kann oft eine Flächenstreifung erkannt werden (RÖSLER, 1979), meist sind die Kristalle jedoch verzerrt und weisen stufenartige Verwachsungen auf (Tafel 10, Bild 6 und 7).

#### 4.2.9 Schwermineralspektrum der Hochwipfel-Sandsteine

Die dominierenden Schwerminerale im Spektrum des Hochwipfel-Flyschs sind Granat, Epidot, Zirkon, Rutil, Titanit und Turmalin. Granat bildet hierbei in fast allen Fällen die stärkste Fraktion. Epidot tritt ebenfalls sehr häufig auf. Die Ergebnisse der Auszählungen meiner Schwermineralproben wurden unter Verwendung des Statistik-Programms SPSS 9.0 einem Cluster-Test unterzogen. Hierbei lassen sich drei Schwermineralvergesellschaftungen unterscheiden (Abb. 4.21). Die Clustergruppen SMA1 und SMA2 besitzen zueinander eine größere Ähnlichkeit als zur Gruppe SMB. Der Epidotgehalt ist maßgeblich für die Trennung in SMA1 und SMA2. Innerhalb der Clustergruppe SMA1 dominiert Granat mit über 60% aller nicht opaken Schwerminerale, gefolgt von Epidot, der in dieser Gruppe mit knapp über 20% seine insgesamt stärkste Verbreitung findet. Die Titan-Phasen (Rutil + Titanit) sind mit 6% nur mäßig häufig vertreten. Farblose und rötliche Zirkone weisen verglichen mit den anderen beiden Clustergruppen den geringsten Anteil auf. Turmalin ist mit etwa zwei Prozent nur akzessorisch vorhanden. Die Clustergruppe SMA2 wird ebenfalls von Granat dominiert, wobei dieser über 80% aller nicht opaken Schwerminerale erreicht.

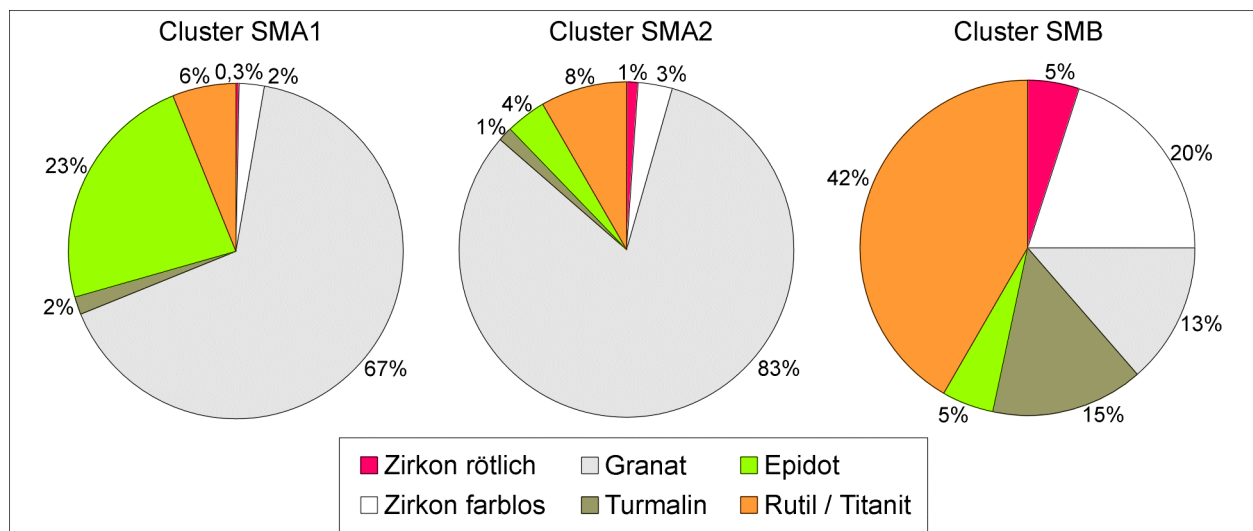


Abb. 4.21: Zusammensetzung des Schwermineralspektrums der Clustergruppen SMA1, SMA2 und SMB der Hochwipfel-Formation.

Mit 8% sind auch die Titan-Phasen Rutil und Titanit etwas stärker vertreten. Epidot und Turmalin sind fast kaum noch relevant, sie liegen beide unter 5%. Die beiden Farbvarietäten des Zirkons, rötliche und farblose Individuen, treten etwas häufiger auf als in Gruppe SMA1. Von den beiden vorangegangenen Gruppen unterscheidet sich die Zusammensetzung des Clusters SMB sehr deutlich durch den sehr hohen Anteil an Rutil und Titanit (über 40%), sowie den gleichfalls sehr hohen Prozentsatz von

Zirkonvarietäten (zusammen 25%). Auffallend ist vor allem der hohe Anteil rötlicher und roter Zirkone. Turmalin zeigt ebenfalls in dieser Gruppe das häufigste Auftreten und erreicht 15%.

Ein bivariater Korrelationstest (Tab. 4.9) zeigt für roten Zirkon eine hohe bis mittlere positive Korrelation mit Turmalin, Rutil und weißem Zirkon in abnehmender Stärke (LEHNERT, 2000). Weißer Zirkon zeigt hingegen eine sehr hohe positive Korrelation mit Turmalin, eine hohe mit Rutil und eine mittlere mit rotem Zirkon sowie eine sehr hohe negative Korrelation zu Granat auf. Granat zeigt keine positive Korrelation, dafür aber eine sehr hohe negative Korrelation zu Turmalin sowie eine hohe negative zu Rutil. Turmalin weist eine hohe positive Korrelation mit Rutil auf. Epidot und Titanit zeigen nur mittlere Korrelationen mit den anderen Phasen.

Tab. 4.9: Bivariate Korrelationsmatrix der Schwermineralphasen.

		Zirkon rot	Zirkon weiß	Granat	Turmalin	Epidot	Rutil	Titanit
Zirkon rot	Pearson Correlation	1,000	,668**	-,653**	,747**	-,474*	,697**	,220
	Sig. (2-tailed)	,	,001	,002	,000	,035	,001	,352
	N	20	20	20	20	20	20	20
Zirkon weiß	Pearson Correlation	,668**	1,000	-,914**	,962**	-,394	,768**	,475*
	Sig. (2-tailed)	,001	,	,000	,000	,085	,000	,034
	N	20	20	20	20	20	20	20
Granat	Pearson Correlation	-,653**	-,914**	1,000	-,946**	,088	-,730**	-,504*
	Sig. (2-tailed)	,002	,000	,	,000	,713	,000	,023
	N	20	20	20	20	20	20	20
Turmalin	Pearson Correlation	,747**	,962**	-,946**	1,000	-,376	,824**	,456*
	Sig. (2-tailed)	,000	,000	,000	,	,102	,000	,043
	N	20	20	20	20	20	20	20
Epidot	Pearson Correlation	-,474*	-,394	,088	-,376	1,000	-,455*	-,120
	Sig. (2-tailed)	,035	,085	,713	,102	,	,044	,614
	N	20	20	20	20	20	20	20
Rutil	Pearson Correlation	,697**	,768**	-,730**	,824**	-,455*	1,000	-,062
	Sig. (2-tailed)	,001	,000	,000	,000	,044	,	,795
	N	20	20	20	20	20	20	20
Titanit	Pearson Correlation	,220	,475*	-,504*	,456*	-,120	-,062	1,000
	Sig. (2-tailed)	,352	,034	,023	,043	,614	,795	,
	N	20	20	20	20	20	20	20

\*\* · Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\* · Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

#### 4.2.10 Stratigraphische Abfolge der Schwermineralassoziationen

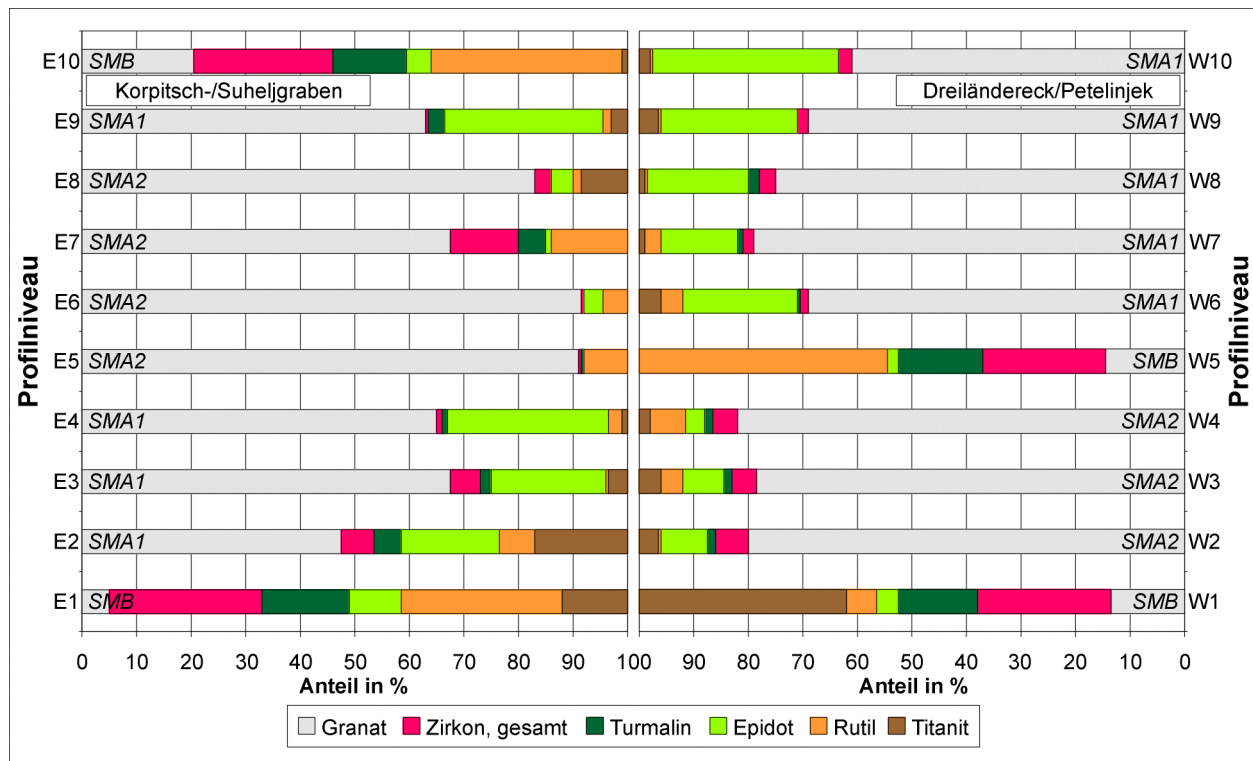
Abbildung 4.22 zeigt die Änderungen des Schwermineralspektrums innerhalb der stratigraphischen Abfolge beider Profilschnitte. Die Unterscheidung zwischen den beiden Cluster-Hauptgruppen SMA1+SMA2 und SMB ist gut erkennbar.

Im östlichen Profil Korpitsch-/Suheljgraben tritt die Schwermineralassoziation B lediglich an der Basis und im Top der Schichtfolge auf. Zur Mitte der Profilabfolge hin dominiert Granat sehr stark die Zusammensetzung des Spektrums, wobei im tieferen Anteil die Clustergruppe SMA1 und im höheren Anteil die Clustergruppe SMA2 vorherrscht.

Im westlichen Profil Dreiländereck/Petelinjek tritt die Assoziation SMB ebenfalls an der Basis und im Gegensatz zum östlichen Profil erneut im mittleren Abschnitt auf. In höheren Bereichen fehlt sie dagegen. Die Clustergruppen SMA1 und SMA2 scheinen im Vergleich zum Korpitsch- und Suheljgraben eine invertierte Verteilung aufzuweisen.

In ordovizischen bis silurischen Sandsteinen der Karnischen Alpen dominieren Zirkon, Turmalin, Rutil sowie Apatit das Schwermineralspektrum (SCHNABEL, 1976) und abgesehen vom Apatit weist diese Assoziation eine große Ähnlichkeit zur basalen Zusammensetzung im Spektrum der Schwerminerale der Westkarawanken auf. Nach

KRAINER (1989) wird das Schwermineralspektrum im Namurium des Hochwipfelflyschs der Karnischen Alpen ebenfalls durch Zirkon, Turmalin und Rutil dominiert. Dagegen kann im Westfalium ein Granat-Epidot-Spektrum festgestellt werden (KRAINER, 1989). Entweder handelt es sich bei den tiefsten klastischen Einheiten der Westkarawanken um ältere, eventuell ordovizische Schichtglieder oder um eine dominante Signatur aufgearbeiteter Sedimente des Ordovizium und Silur innerhalb der basalen Hochwipfel-Formation. Ich bevorzuge letztere Interpretation, da hierdurch auch eine erneuter



Ab. 4.22: Stratigraphische Abfolge der Schwermineralspektren beider Profilschnitte. Bezeichnung der Profilmustern mit Ost = E1 bis E10 und West = W1 bis W10 und Angabe der zugehörigen Clustergruppe in kursiver Schrift.

Eintrag älterer Sedimente in höheren Profilmustern (Abb. 4.22) erklärt werden kann (vgl. LIHOU & MANGE-RAJETZKY, 1996). Hierfür spricht unter anderem auch der hohe Anteil gerundeter, ultrastabiler Schwerminerale im Hochwipfelflysch. KUTTEROLF (2001) beschreibt aus dem Hochwipfel-Karbon der Ostkarawanken durchweg Zirkon-Turmalin-dominierte Schwermineralassoziationen, wobei Granat nur teilweise eine Bedeutung besitzt. Die Titan-Phasen Rutil und Titanit zeigen in allen stratigraphischen Niveaus gleichbleibende, mäßig hohe Werte (6 – 28 %), die jedoch nicht jene der Clustergruppe SMB der Westkarawanken erreichen (KUTTEROLF, 2001).

### Zirkon

Abbildung 4.23a enthält eine Darstellung des stratigraphischen Verlaufs der Zirkonführung beider Profilschnitte. Die Abfolge wurde mit den Probenmustern E/W1-E/W10 als Kombination der einzelnen Niveaus E1-E10 (Ost, Korpitsch- / Suheljgraben) und W1-W10 (West, Dreiländereck / Petelinjek) bezeichnet. Für beide Profile kann vom Niveau E/W1 bis zum Niveau E/W4 eine konsequente Abnahme des Zirkons an der Schwermineralassoziation erkannt werden. Das östliche Profil ist geprägt von einer Zirkon-reichen Population an der Basis und im höchsten Niveau. Das im mittleren Abschnitt gelegene Niveau EW7 zeigt im Korpitschgraben wiederum einen erhöhten Anteil, der im westlichen Profil des Dreiländerecks nicht auftritt. Dagegen liegt Im



Westen bei E/W5 ein zweiter ausgeprägt hoher Zirkonanteil vor. Im weiteren Verlauf des Profils bleibt die Zirkonführung im Spektrum jedoch deutlich unter 5%. Abgesehen vom „Ausreißer“ E/W5 des Dreiländerecks bleibt das Niveau im Westen niedrig, wogegen im Osten eine rhythmische oder zyklische Einschüttung von Zirkon-reichem Detritus vermutet werden kann.

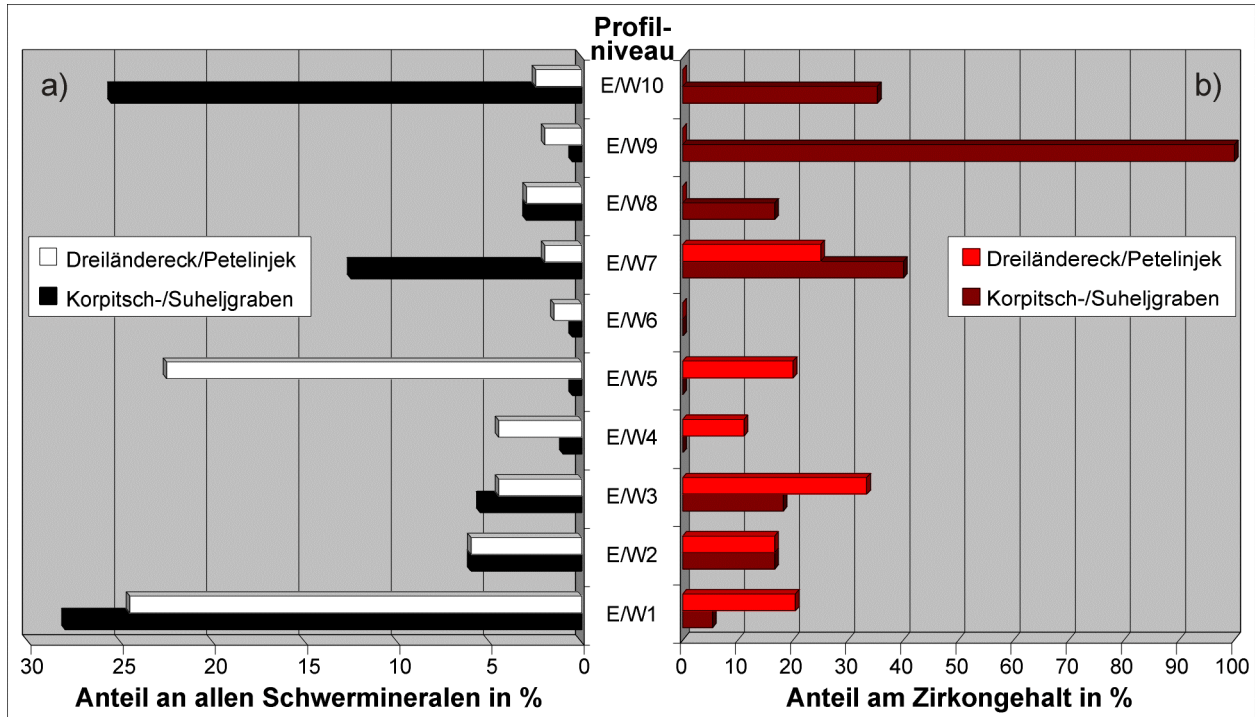


Abb. 4.23: a) Anteil der Zirkone an allen Schwermineralen und b) Anteil roter Zirkone bezogen auf Gesamt-Zirkon über die stratigraphische Abfolge beider Profile.

Weiterführend ist auch der Anteil roter Zirkone an der Gesamtpopulation aller Zirkone in stratigraphischer Abfolge dargestellt (Abb. 4.23b). Im tieferen Anteil des westlichen Profils bleibt das Verhältnis roter zu farbloser und andersfarbiger Zirkone ähnlich. Auffallend ist hierbei, daß rote Zirkone mit Ausnahme des Niveaus E/W7 nur in der unteren Profilhälfte auftreten und im oberen Anteil dagegen fehlen. Im östlichen Profil zeigt sich diesbezüglich eine andere Verteilung. Hier existiert im mittleren Bereich des Profils eine ausgeprägte Lücke an roten Zirkonen, während die tieferen Anteile und vor allem der höhere Profilabschnitt einen deutlichen Anteil roter Zirkone aufweisen. Insbesondere sticht das Niveau E/W9 mit seinem fast 100% erreichenden Anteil der roten Zirkonpopulation heraus. Nach ZIMMERLE (1972) und BEVERIDGE (1960) zufolge charakterisieren rote Zirkone ein präkambrisches Liefergebiet (vgl. oben). Demnach kann aus den beiden Profilverläufen geschlossen werden, daß innerhalb des östlichen Profils deutliche Einflüsse eines präkambrischen Liefergebiets im tieferen und im höheren Profilabschnitt bestanden haben, wobei sowohl der hohe Anteil im Niveau E/W7 bis E/W10, als auch das Fehlen im mittleren Teil des östlichen Profils signifikant sind. Im westlichen Profil beschränkt sich der Einfluß präkambrischer Liefergesteine auf die untere Hälfte und fehlt abgesehen von einer einmaligen Einschaltung bei E/W7 im oberen Bereich gänzlich. Tab. 4.10 zeigt, daß die gerundeten farblosen Varietäten unter den Zirkonen dominieren. Idiomorphe farblose Zirkone treten nur im westlichen Profil des Dreiländereck / Petelinjek auf und beschränken sich bei insgesamt nach oben abnehmender Tendenz auf die untere Hälfte der Abfolge. Im untersten Abschnitt treten in beiden Profilen idiomorphe rote Zirkone auf, die ansonsten lediglich im westlichen Profil im mittleren Bereich auftreten. Insgesamt zeigt sich im Profil Korpitsch- /

Suheljgraben ein sehr inhomogenes Bild mit impulsartig erhöhter Schüttung roter und farbloser Zirkone im oberen Profilabschnitt sowie dominantem Eintrag farbloser Individuen im basalen Bereich. Im Westen ist der Anteil der Zirkone auf den unteren Teil des Profils konzentriert. Der hohe Anteil gerundeter Zirkone gegenüber wenigen idiomorphen Zirkonen spricht für eine mehrphasige Umlagerung, eine wiederholte Aufarbeitung der Sedimente vor der Ablagerung im Becken des Hochwipfelflyschs.

Tab. 4.10: Stratigraphische Verteilung der unterschiedlichen Zirkonvarietäten (Anteil in Prozent aller Schwerminerale).

Korpitsch-/Suheljgraben				Profil-niveau	Dreiländereck/Petelinjek			
roter Zirkon		farbloser Zirkon			roter Zirkon		farbloser Zirkon	
idiomorph	gerundet	idiomorph	gerundet		idiomorph	gerundet	idiomorph	gerundet
0	9	2	15	E/W10	0	0	0	3
0	1	0	0	E/W9	0	0	0	2
0	1	0	3	E/W8	0	0	0	3
0	5	0	8	E/W7	1	0	0	2
0	0	0	1	E/W6	0	0	0	2
0	0	0	1	E/W5	1	4	2	17
0	0	0	1	E/W4	0	1	0	4
0	1	0	5	E/W3	0	2	1	3
1	0	1	5	E/W2	0	1	1	4
1	1	1	26	E/W1	2	3	4	16

Teilweise sind unter dem Rasterelektronenmikroskop (BSE-Bild) ältere Kerne innerhalb der Zirkone erkennbar, die von einem späteren Wachstum ummantelt wurden (Tafel 13, Bild 1). Es dominieren Formen mit gut ausgebildeten Prismenflächen (höherer T-Index) und meist mittlerem bis höherem A-Index (nach PUPIN, 1980). Dies entspricht den Ergebnissen von SONNTAG et al. (1997) für Zirkone aus dem Flysch des Seeberger Paläozoikum. Sie beschreiben aus den Flysch-Grauwacken der Hochwipfel-Formation innerhalb der Ostkarawanken teilweise außerordentlich gut erhaltene idiomorphe Zirkone. SONNTAG et al. (1997) schließen daraus auf einen kurzen Transportweg und eine schonende Transportweise. Als Liefergebiet kämen nach ihrer Ansicht tiefgründig verwitterte Plutonite oder Aschentuffe in Frage. Der meist sehr geringe Anteil idiomorpher farbloser Zirkone im Hochwipfelflysch der Westkarawanken kann mit jenen idiomorphen Zirkonen des Seeberger Paläozoikums verglichen werden. Es sollten daher auch ähnliche Liefergebiete angenommen werden können. Nach SONNTAG et al. (1997) konnten vier Alterspopulationen unter den Zirkonen der Ostkarawanken festgestellt werden. Neben panafrikanischen Altern (700-600 Ma) treten kaledonisch-ordovizische Alter (500-450 Ma) auf. Zirkone oberdevonischen und unterkarbonen Alters (380-340 Ma) kommen in den Ostkarawanken ausschließlich im Hochwipfelflysch südlich der Periadriatischen Naht vor (SONNTAG et al., 1997). Auch ein Zirkon mittelproterozoischen Alters (1685 Ma) wurde lediglich aus dem Seeberger Paläozoikum beschrieben. Dies würde unter anderem die Annahme präkambrischer Liefergebiete und eine polyphase Umlagerung der Sedimente unterstreichen.

### Turmalin

Die stratigraphische Verteilung des Turmalins zeigt im östlichen Profil Korpitsch- / Suheljgraben eine Abnahme von der Basis bis zur Mitte der Schichtabfolge (Abb. 4.24a). Das Auftreten des Turmalins ist wie das des Zirkons in höheren Profilmiveaus eher unregelmäßig. Im westlichen Profil Dreiländereck / Petelinjek zeigt sich ein Muster der Turmalinverteilung, das dem des Zirkons gleicht. Im höchsten Profilmereich fehlt er hingegen gänzlich.

Die Turmaline entstammen wahrscheinlich einem ähnlichen Liefergebiet wie die Zirkone, beziehungsweise wurden zu einem großen Teil ebenfalls mehrfach umgelagert. Tafel 10, Bild 2 und Tafel 10, Bild 4 zeigen aber auch Turmaline mit teils noch sehr gut erhaltenen Prismen, was auf eine geringere Umlagerung schließen lässt. Turmalin besitzt jedoch eine ausgesprochen hohe mechanische Stabilität (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Auf die sich ergebenden speziellen Liefergebiete wird im Abschnitt 5.2 – Schwermineralchemie eingegangen. Turmalin ist auch das dominierende Schwermineral innerhalb der oberkarbonen Auernig-Formation. Diese Individuen sind durch ihre generell sehr gut erhaltenen Prismenflächen ausgezeichnet (Tafel 12, Bild 5 - 7), was auf im Vergleich zur Hochwipfel-Formation kürzere Transportweiten hinweist.

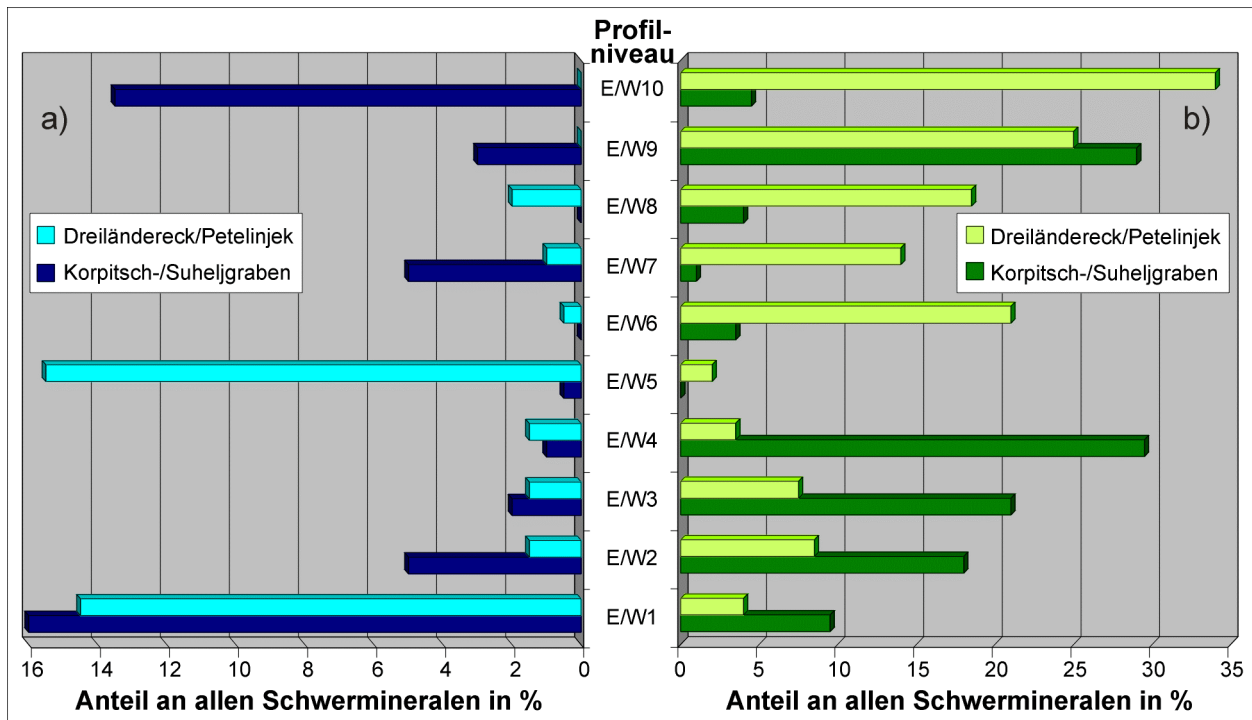


Abb. 4.24: Auftreten von Turmalin (a) und Epidot (b) innerhalb der stratigraphischen Abfolge beider Profile.

### Epidot

Der Epidot-Anteil steigt entgegen dem Turmalingehalt innerhalb der Profilabfolge Korpitsch- / Suheljgraben im tieferen Abschnitt an (Abb. 4.24b). Im stratigraphisch höheren Teil dieses Profils tritt er lediglich im Niveau E/W9 stärker in Erscheinung. Dagegen wird im westlichen Profil Dreiländereck / Petelinjek vor allem die obere Hälfte der Profilabfolge durch Epidot beeinflusst. Auffallend ist in beiden Profilen, daß Epidot im Niveau E/W5 quasi fast gänzlich fehlt. Epidot wird bei der Versenkung und Diagenese in einer Tiefe zwischen 1100 m und 1400 m aufgelöst. Amphibol-Gruppen-Mineralen sind jedoch bereits ab einer Tiefe von mehr als 600 m im allgemeinen nicht mehr anzutreffen (MORTON & HALLSWORTH, 1999). Der Epidot stammt daher möglicherweise aus einem Epidot- bis Granat-Amphibolit-fazielltem Metamorphit-Komplex. Diese Hypothese wird durch das extrem seltene Auftreten sehr stark aufgelöster grüner Amphibole unterstützt, die allgemein als instabil gelten (FÜCHTBAUER, 1988). Auch in den Karnischen Alpen ist Epidot im oberen Teil der Hochwipfel-Formation vorhanden (KRÄINER, 1989; SCHNABEL, 1976). SCHNABEL (1976) nimmt ein mesometamorphes Kristallin als Liefergebiet an, was sich mit der Granat- und

Epidotführung der Westkarawanken in Einklang bringen lässt. Hornblende ist in den Karnischen Alpen ebenfalls nur in Spuren vorhanden.

### **Granat**

Der Granat bildet in den Schwermineralassoziationen der Clustergruppen A1 und A2 mit Abstand die stärkste Fraktion (Abb. 4.21). Neben farblosen Körnern können auch leicht blässrötliche und grünliche Individuen erkannt werden. Aufgrund der oft schlechten Trennbarkeit wurden sie als Gruppe zusammengefasst. Die Charakterisierung der diversen Granatvarietäten wurde anhand der Granatchemie durchgeführt (vergleiche Abschnitt 5.2 – Schwermineralchemie). Granate zeigen insbesondere im Spektrum der Clustergruppe B häufig Korrosionsbuchten und Facettierungen, was auf verstärkte Lösungsprozesse hindeutet (Tafel 11, Bild 1, 2, 3, 5 und 6). Es treten aber auch Individuen mit glatten Abrasionsflächen oder Rhombendodekaeder-Flächen auf (Tafel 11, Bild 4, 7 und 8), die zum einen wenigstens größere Lösungsprozesse ausschließen, zum anderen auf teilweise sehr kurze Transportwege schließen lassen. Der Granat lässt sich, wie im Fall des Epidots, wahrscheinlich einem Granat-Amphibolit-faziell metamorphen Gesteinskomplex zuordnen. KRAINER (1989) und SCHNABEL (1976) berichten ebenfalls von einer Zunahme der Granat-Führung im Mittelabschnitt des Hochwipfelflyschs der Karnischen Alpen. Im oberen Teil erreicht sie sogar 90% (SCHNABEL, 1976). SCHNABEL (1976) folgert hieraus auf ein Liefergebiet, das aus einem mesometamorphen Schieferkomplex bestanden haben und im Westfalium einer intensiven Abtragung unterlegen sein soll. Da Granat oft gut gerundet und teils auch partiell gelöst ist, kann von einer vollständigen Auflösung und Zerstörung mechanisch weniger stabiler Phasen wie Pyroxene und Amphibole ausgegangen werden (GRAVENOR & GOSTIN, 1979). Scharfe Facettierungen auf Granatoberflächen weisen nach BORG (1986) sowie GRAVENOR & GOSTIN (1979) auf eine in situ –Ätzung / Lösung hin.

### **Chromit**

Chromit tritt nur als akzessorische Phase auf. Lediglich im östlichen Profil Korpitsch- / Suheljgraben konnte er im Niveau E/W9 und E/W10 nachgewiesen werden. Er zeigt schöne idiomorphe Oktaeder mit geringer bis mäßiger Zurundung (Tafel 13, Bild 7 und 8). Bezüglich der Transportweite lassen sich aber aufgrund der recht hohen mechanischen Stabilität kaum Aussagen machen. Es handelt sich aber wegen des begrenzten Auftretens wohl nicht um umgelagerte, aufgearbeitete Sedimente sondern um Produkte innerhalb des primären Zyklusses. Zur Einengung des möglichen Liefergebiets wurden geochemische Einzelmineralanalysen durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.2 – Schwermineralchemie). SCHNABEL (1976) beschreibt aus der Basis und dem Mittelteil des oberkarbonen Hochwipfelflyschs der Karnischen Alpen bis zu 7% respektive 6% Chromspinell und führt diese auf den Einfluß von Ultrabasiten zurück.

### **Pyrit**

Meist idiomorphe Pyrit-Körner sind als authigene Bildungen innerhalb des Hochwipfel-Beckens anzusehen. Ihnen kommt demnach keine Provenienz-spezifische Bedeutung zu. Die Bildung des Pyrits ist an Bereiche der Hochwipfel-Sedimente gebunden, die einen erhöhten Anteil an organischem Kohlenstoff aufweisen (vergleiche Abschnitt 5.3 - Kohlenstoffanalytik).

### **ZTR-Index und GZi- / RZi-Werte**

Die Summe der stabilen Schwerminerale Zirkon, Turmalin und Rutil werden zum sogenannten ZTR-Index zusammengefasst (HUBERT, 1962). Dieser Index spiegelt die

oben beschriebenen Eigenschaften und Trends innerhalb der beiden Profilschnitte wider. Einschränkungen bestehen aber durch den Verlust des Apatits. Der ZTR-Index nimmt im Profil Dreiländereck / Petelinjek vom Niveau E/W5 zum Hangenden hin ab und zeigt die beiden hohen Werte der Clustergruppe B (Abb. 4.25). Im östlichen Profil Korpitsch- / Suheljgraben können dagegen zwei mögliche Abnahmen sowie ein hoher Wert des ZTR-Index im Top der Abfolge erkannt werden. Auch dies weist auf eine zusammengesetzte Sedimentquelle für die Schüttungen in das Hochwipfel-Becken hin.

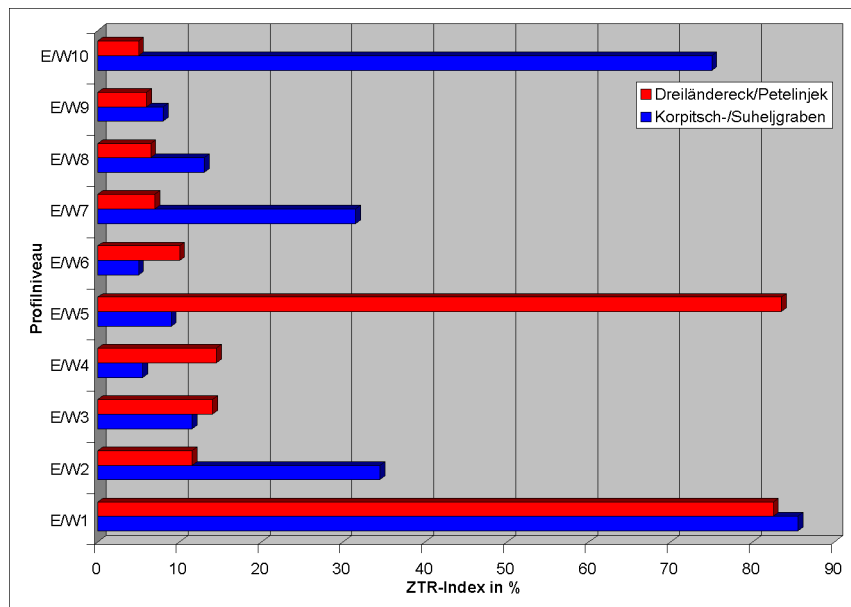


Abb. 4.25: Verlauf des ZTR-Indexes innerhalb beider Profilschnitte.

Die von MORTON & HALLSWORTH (1994) definierten Indizes GZi und RZi sind starken Schwankungen unterworfen. Der GZi-Wert liegt mit zwei Ausnahmen zwischen 70 und 100, mit einem Schwerpunkt oberhalb 90. Dagegen variiert der RZi-Wert über die gesamte Bandbreite von 0 bis 100, jedoch mit einer Anhäufung bei Werten >40. Es dominiert also eine Kombination einer starken Differenzierung von Granat über Zirkon und einer mäßigen Differenzierung von Rutil + Titanit über Zirkon.

#### 4.2.11 Schwermineralführung des benachbarten Paläozoikums

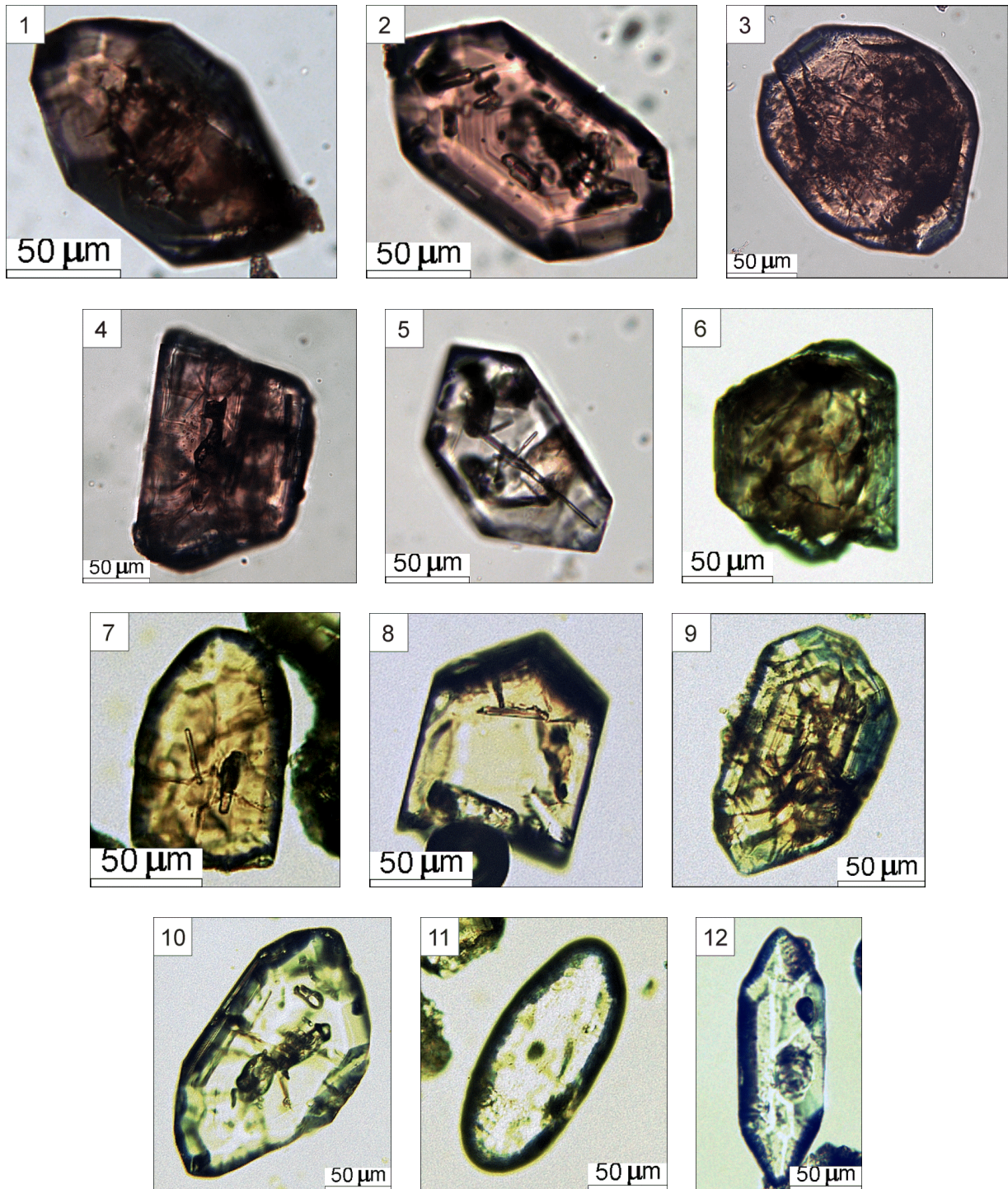
SCHNABEL (1976) betrachtet die Schwermineralassoziaton des Hochwipfelflyschs der Karnischen Alpen als „stabile Auslese“, die meist sehr gut gerundete Schwermineraler Körner enthält. Das Schwermineralspektrum des Hochwipfelflyschs der Westkarawanken weist ebenfalls eine oft gute Zurundung auf, weicht aber durch die teils hohe Epidot-Führung von den Karnischen Alpen ab. Zum Beginn der Hochwipfel-Sedimentation ist der Einfluß des ordovizisch-silurischen Liefergebiets unverändert vorhanden gewesen. SCHNABEL (1976) nennt als Protolith saure Plutonite und untergeordnete Ultramafite. KRÄINER (1989) nimmt gleichsam die Aufarbeitung eines granitoiden Liefergebiets an. Im mittleren Abschnitt der Hochwipfel-Formation der Karnischen Alpen steigt dann der Einfluß eines mittelgradig metamorphen Liefergebiets stark an. Auch FENNINGER & STATTEGGER (1977) nennen eine dominante Granat (+ Epidot)-Führung bezüglich der Hochwipfel-Formation der Karnischen Alpen. Im Karbon von Nötsch kann ebenfalls eine vergleichbare Schwermineralverteilung beobachtet werden (SCHNABEL, 1976). STATTEGGER (1982) beschreibt aus der Östlichen Grauwackenzone ebenfalls sehr reife Schwermineralspektren des Ordovizium mit Zirkon, Turmalin und Rutil, wobei auch sehr hohe Gehalte an braun bis rosa gefärbten Zirkonen auftreten. Die Schwermineralführung des Karbon zeichnet sich dagegen durch

eine hohe Apatit-Führung aus und nur untergeordnet treten Granat und Epidot auf (STATTEGGER, 1982). Der Hochwipfelflysch der Karnischen Alpen ist nach STATTEGGER (1982) innerhalb der liegenden Partien ebenfalls Apatit-dominiert, wogegen er zum Hangenden hin durch Granat und Epidot verdrängt wird. STATTEGGER (1982) und KRÄINER (1989) führen den Eintrag von Granat und Epidot nach dem Ordovizium auf die verstärkte Freilegung metamorpher Liefergebiete, STATTEGGER (1982) den hohen Apatit-Gehalt auf die Freilegung saurer Plutonite zurück.

#### 4.2.12 Fazit

Es lassen sich drei deutlich voneinander unterscheidbare Schwermineralassoziationen abtrennen. Sie werden durch den Anteil an Granat und Epidot gegenüber den ultrastabilen Phasen Zirkon, Turmalin und Rutil/Titanit charakterisiert. Die beiden Profilabfolgen zeigen außer an der Basis keine miteinander vergleichbaren Entwicklungen. Es erscheinen zwar untergeordnete Trends vorhanden zu sein, diese werden aber durch impulsartige Ereignisse überlagert. Die unterschiedlichen Schwerminerale sind fast durchweg mehr oder weniger gut gerundet, nur wenige Granate zeigen noch teilweise erhaltene Kristallflächen. Unter Umständen weisen während der Diagenese zirkulierende Wässer gelegentlich eine alkalische Zusammensetzung auf. Ein erhöhtes Calcium-Angebot der Porenwässer scheint auch die Ausbildung besonders großer Ätzfacetten zu begünstigen (BORG, 1986). Dies würde insgesamt erklären, weshalb neben geätzten Granaten auch Karbonatklasten, Mikroklin, Plagioklas und Apatit (im Dünnschliff) erhalten geblieben sind (GRAVENOR & GOSTIN, 1979). Vor allem aber dominieren gerundete Zirkone gegenüber idiomorphen Individuen deutlich. Nach SCHÖNLAUB (1992) weisen Zirkon-Populationen in der Hochwipfel-Formation der Karnischen Alpen auf ein gondwanisches Liefergebiet der Klastika während des Kambrium und Ordovizium hin. Sowohl die Ergebnisse von SONNTAG et al. (1997), als auch von SCHÖNLAUB (1992) legen den Schluß nahe, daß ein als Liefergebiet dienendes präkambrisches Kristallin wohl südlich des Hochwipfel-Beckens gelegen haben müsste. Turmaline sind aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität mit meist gut erhaltenen Prismenflächen vorhanden und können sowohl einer älteren, als auch einer jüngeren Schwermineralpopulation zugeordnet werden. Aufgrund der beobachteten Schwermineralassoziationen kann von einer initialen Mobilisierung älterer, ordovizischer bis silurischer Sedimente zum Beginn der Hochwipfel-Sedimentation ausgegangen werden. Sehr schnell wird das Spektrum jedoch von Granat und untergeordnet auch von Epidot dominiert, für die ein Epidot-Amphibolit- bis Granat-Amphibolit-faziell metamorphes Liefergebiet angenommen werden kann. Amphibole wurden aufgrund ihrer sehr geringen mechanischen Stabilität weitgehend zerstört. Während die Zirkone mehr oder weniger gänzlich aus umgelagerten und aufgearbeiteten Sedimenten stammen, dürften Rutil und Titanit zum Teil ebenfalls aus demselben mittelgradigen Kristallinkomplex stammen wie Granat und Epidot. Das Auftreten von Chromit lässt die Vermutung zu, daß auch ultramafische Gesteine zu einem geringen Anteil zur Abtragung kamen. In verschiedenen Niveaus kam es auch während der jüngeren Hochwipfel-Sedimentation wiederum zur Mobilisierung und Aufarbeitung der älteren Sedimente mit ihrem charakteristischen Schwermineralspektrum.

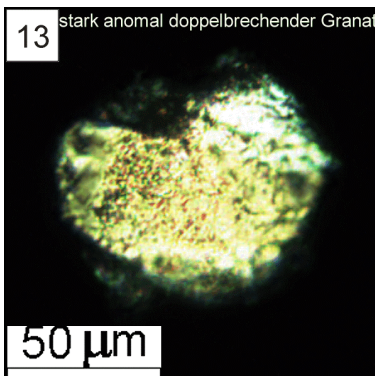
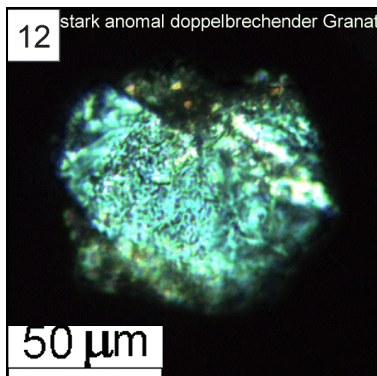
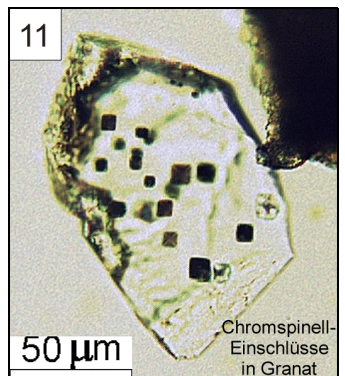
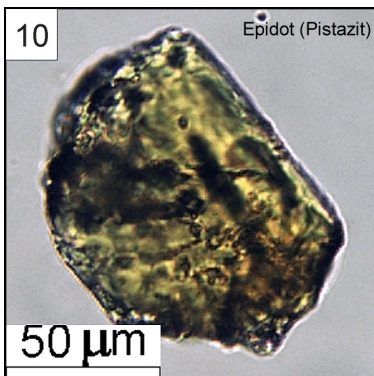
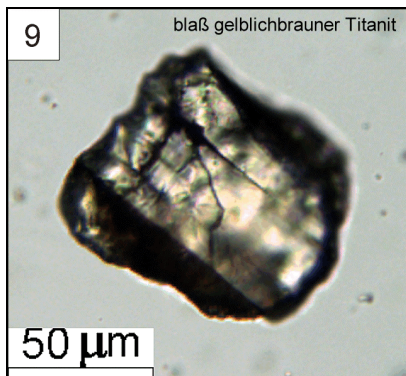
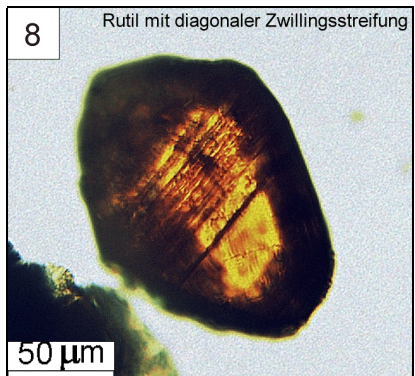
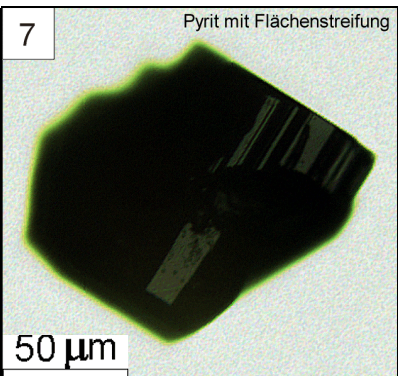
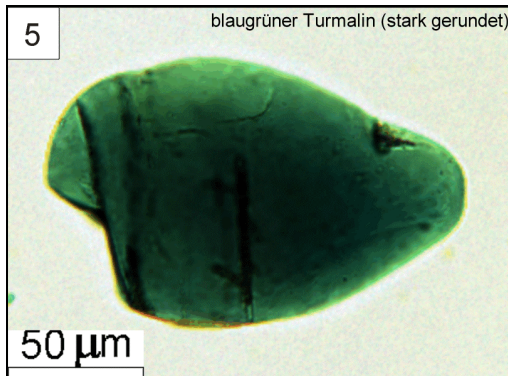
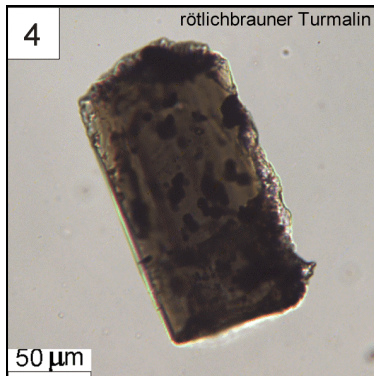
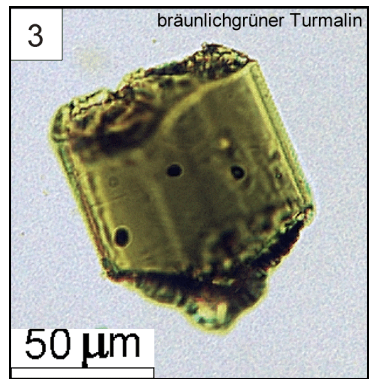
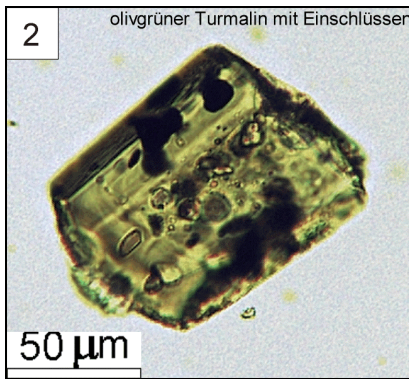




#### Erläuterungen zu Phototafel 9 (Durchlichtaufnahmen; vgl. Phototafel 10):

- Bild 1: Roter bis rötlichbrauner idiomorpher Zirkon mit leichter Zonierung und Einschlüssen im Kern.  
 Bild 2: Rötlicher idiomorpher Zirkon mit starker Zonierung und großen Einschlüssen in Kern und Rinde.  
 Bild 3: Rötlicher leicht angerundeter Zirkon mit idiomorphem Anwachsraum um Einschluss-reichen Kern.  
 Bild 4: Rötlicher stark angerundeter Zirkon mit wenigen aber großen Einsprenglingen.  
 Bild 5: Farbloser idiomorpher Zirkon mit nadelförmigen und körnigen Rutil-Einschlüssen.  
 Bild 6: Grünlichbrauner stark angerundeter Zirkon mit starker Trübung aber wenig Einschlüssen.  
 Bild 7: Gelblicher stark gerundeter Zirkon mit nadelförmigen Rutil-Einschlüssen.  
 Bild 8: Gelblicher idiomorpher Zirkon mit sehr wenig Einschlüssen.  
 Bild 9: Grünlichgelber idiomorpher und leicht angerundeter Zirkon mit starker Zonierung.  
 Bild 10: Farbloser idiomorpher Zirkon mit gedrungenem Habitus und Einschlüssen im Kern.  
 Bild 11: Farbloser gut gerundeter Zirkon mit nadeligem Habitus und ohne Einschlüsse.  
 Bild 12: Farbloser idiomorpher Zirkon mit nadeligem Habitus und erkennbaren (110) und (211) Flächen.







## 5 Geochemie

### 5.1 Gesamtgesteins-Geochemie

Wie in den Parametern des Modalbestandes von Sedimentgesteinen, sollten sich plattentektonische Prozesse und unterschiedliche geodynamische Milieus auch innerhalb einer variierenden Gesamtgesteins-Geochemie niederschlagen. Magmatische Gesteine weisen aufgrund fraktionierter Kristallisation des Magmas stark voneinander abweichende Zusammensetzungen in Bezug auf viele chemische Elemente, insbesondere die inkompatiblen Elemente K, Li, Rb, Sr, Ba, U und Th, aber auch die Elemente Si, Al, Mg, Fe, Ti, Na und Ca auf (MIDDLEMOST, 1997; CONDIE, 1997). Da die Geochemie der magmatischen Gesteine primär von der plattentektonischen Position der vulkanischen Aktivität abhängig ist, werden sich geodynamische Milieus auch innerhalb der Geochemie der abgetragenen Gesteine und der daraus entstandenen Sedimente abzeichnen (BHATIA, 1983; ROSER & KORSCH, 1988, 1986). Vorstellen Spurenelemente wie Th, Zr, Y, Sc, Co und die Seltenerdenelemente (SEE) sehr wertvolle Hilfsmittel zur Diskriminierung der geotektonischen Lage dar (BHATIA & CROOK, 1986; TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Geochemische Gesamtgesteins-Analysen können auch auf Sedimentgesteine mit unterschiedlichem Korngrößenspektrum angewendet werden. Zudem lassen sich auch Sandsteine mit einem hohen Gehalt an sekundärer Matrix besser klassifizieren. Diese Analysemethode ergänzt daher die petrographische Provenienz-Analyse konstruktiv (MCLENNAN et al., 1993).

#### 5.1.1 Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Sedimentkreislauf

##### Verwitterung

Verwitterungsprozesse führen zum Abbau von vulkanischen Gläsern und instabilen Mineralen, insbesondere Feldspäten und Glimmern, und zur Bildung von Tonmineralen (MCLENNAN et al., 1993). Dieser Prozeß lässt sich kaum oder nur sehr schwer von ähnlichen Veränderungen während der Diagenese trennen. Nach MCLENNAN et al. (1993) nimmt unter anderem aber das Rb/Sr-Verhältnis während der Verwitterung in fast allen Gesteinen zu. Im Verlauf der Verwitterungsprozesse kommt es zur Lösung von chemischen Elementen. Das Ausmaß der Löslichkeit, der Wasser/Gestein-Verteilungskoeffizient, ist von Element zu Element unterschiedlich und wird noch zudem von den physiko-chemischen Eigenschaften des bereitstehenden Lösungsmittels bestimmt (OTTONELLO, 1997). Relativ immobile Elemente stellen die Al-Gruppe (Al, Ga), Ti-Gruppe (Ti, Zr, Hf), SEE (einschließlich Y, Sc) und andere Ionen hoher Wertigkeit (Th, Nb) dar (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Übergangsmetalle der ersten Reihe (Ni und V mit Einschränkung) sind ebenfalls als immobil zu betrachten. Besonders leicht lösliche Elemente stellen demnach die inkompatiblen Elemente (lithophile Elemente mit großen Atomradien = LILE, large ion lithophile elements) dar (FLOYD et al., 1991). Damit sind unter anderem auch Alkali- und Erdalkalimetalle während der Verwitterung in Lösung überführbar (HARNOIS, 1988; NESBITT & YOUNG, 1982), wobei aber Rb, Cs und Ba von Tonmineralen absorbiert und zurückgehalten werden (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Die verwitterungsbedingte chemische Veränderung des Sedimentgesteins wird daher auch verwendet, um die betreffenden klimatischen Bedingungen abzuschätzen. Hierzu wurden verschiedene Indices definiert, welche das Element Al und die Alkali- und Erdalkalimetalle verwenden. Einer der gebräuchlichsten ist der „Chemical Index of Alteration“ (CIA) nach NESBITT & YOUNG (1982). Zur Berechnung werden die molekularen Anteile in Prozent verwendet.

Chemical Index of Alteration (CIA):

$$\text{CIA} = \left[ \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \right] \times 100 \quad (\text{NESBIT \& YOUNG, 1982}); \text{CaO}^* \text{ bedeutet CaO}$$

ohne Apatit und Calcit.

Nach NESBIT & YOUNG (1982) haben nicht alterierter Albit, Anorthit und Kalifeldspat einen CIA-Wert von 50. Diopsid hat dagegen einen Wert von CIA = 0. Frischer Basalt besitzt Werte zwischen  $30 \leq \text{CIA} \leq 45$ , und Granit oder Granodiorit zeigt höhere Werte zwischen  $45 \leq \text{CIA} \leq 55$ . Die Minerale Muskowit (CIA = 75), Illit / Montmorillonit / Beidellit (CIA = 75 - 85) und Kaolinit / Chlorit (CIA  $\approx$  100) bedingen einen Wert bei Tonsteinen  $70 \leq \text{CIA} \leq 75$ .

Von HARNOIS (1988) wurde ein weiterer Index vorgeschlagen, der „Chemical Index of Weathering“ (CIW), welcher K<sub>2</sub>O nicht berücksichtigt, da dessen Konzentration zwar bei der Bodenbildung abnimmt, bei diagenetischen Prozessen aber wieder angereichert werden kann.

Chemical Index of Weathering (CIW)

$$\text{CIW} = \left[ \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}} \right] \times 100 \quad (\text{HARNOIS, 1988}).$$

Der Wert dieses Index steigt mit zunehmendem Grad der Verwitterung. Der Unterschied zwischen den CIW-Werten des silikatischen Liefergesteins und des Bodens beziehungsweise des Sediments ist ein Maß für die Verwitterung. Während der Verwitterung von Granit und Basalt werden Si, Mg, Ca und Na abgereichert, wogegen Al und Ti im System verbleiben und sich im Residuum anreichern (HARNOIS, 1988). Fe und K zeigen dagegen ein komplizierteres Verhalten.

Tab. 5.1: CIW Index Werte für Verwitterungsprofile (Mittelwerte, verändert nach HARNOIS, 1988).

Gesteinstyp	frisches Gestein $\Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow$ stark verwittertes Gestein					
Basalt	48	62	75	84	89	92
Latit	48	63	81	87	89	85
Granit	59	60	68	90	93	94

Weitere Indices wurden von VOGEL (1975), PARKER (1970) und VOGT (1927) (in: HARNOIS, 1988) definiert, haben aber nur noch geringe Bedeutung.

### Transportprozesse und sedimentäre Sortierung

Die Art des Sedimenttransports verändert die chemische Zusammensetzung der Sedimente unterschiedlich. Während der Erosion der Liefergesteine und des Sedimenttransports herrschen im allgemeinen oxidierende Bedingungen, bei mehr oder weniger konstantem pH-Wert, gleichbleibendem isostatischem Druck und ähnlichen Temperatur-Verhältnissen (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Außer der Korngröße, Sortierung und Kornform kann auch die mineralogische Zusammensetzung nachträglich verändert werden (PETTIJOHN et al., 1987). Dies wird unter anderem in der Anreicherung und Veränderung des Schwermineralspektrums deutlich. Bei Sandsteinen nimmt mit zunehmender textueller Reife der Quarz-Gehalt auf Kosten der primären Minerale im Korngrößenbereich der Tonfraktion zu. Dies bedingt eine Erhöhung des SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisses und eine Abnahme der meisten Spurenelemente (MCLENNAN et al., 1993). In manchen unreifen Sedimenten, zum Beispiel in vulkanogenen Turbiditen des Forearc-Bereich, kann durch sedimentäre Sortierungsprozesse auch Plagioklas angereichert sein. Die Anreicherung von Schwermineralen während des Transports führt zu einer Anreicherung von Zr und SEE beziehungsweise von Zirkon, Monazit, Xenotim und

Allanit (SEE-Epidot). Das Zr/Sc-Verhältnis ist ein nützlicher Index für die Zirkon-Anreicherung, wobei Sc praktisch unverändert bleibt und die primäre Provenienz-Signatur einbringt (MCLENNAN et al., 1993). Dagegen ist das Th/Sc-Verhältnis ein Indikator für magmatische Differentiationsprozesse.

### **Löslichkeit im Bereich mariner Ablagerungsräume**

Die Löslichkeit chemischer Elemente im Meerwasser wird, wie auch bei der Überführung in Lösung während der Verwitterung, vom Wasser/Gestein-Verteilungskoeffizienten bestimmt. In diese Größe geht auch der elektrostatische Beitrag der Element-Sauerstoff-Bindungsenergien ein (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Hohe Verteilungskoeffizienten bedingen eine lange durchschnittliche Verweildauer der gelösten Elemente im Meerwasser. Unter den Elementen mit einer langen Verweildauer sind Li, Na, B, Mg, S, Cl, K, Ca, Br, Sr, I, Au und U. Eine ausgesprochen kurze Verweildauer weisen Be, Al, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Y, Zr, Nb, In, Sn, Pb, Th und SEE auf (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Elemente der ersten Gruppe mit den meisten Alkali- und Erdalkalimetallen werden größtenteils in wässrige Lösung überführt und verbleiben sehr lang dort. Dagegen werden die Elemente der zweiten Gruppe stark aus den wässrigen Lösungen verdrängt und verbleiben weniger lang als die ozeanische Zirkulationsdauer von etwa 1000 Jahren in Lösung (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Sie gehen nahezu quantitativ in klastische Sedimentgesteine über und geben daher die besten Informationen über das Liefergebiet (BHATIA & CROOK, 1986). Im Fall von Si, Ba und Cs sind jedoch Vorbehalte gegeben, da sie stärkeren Schwankungen unterworfen sind. Bei einem hohen Sedimentangebot und einer damit verbundenen schnellen Sedimentationsrate kann aber von einer nahezu quantitativen Überführung der meisten Elemente in das Sediment ausgegangen werden können.

### **Diagenese und Metamorphose**

Nach der Ablagerung klastischer Sedimente können sich die Redox-Verhältnisse, der pH-Wert, der isostatische Druck und die Temperatur drastisch ändern (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Diagenetische Prozesse führen zur Alteration von Feldspäten zu Tonmineralen (MCLENNAN et al., 1993) und teilweise zur vollständigen Auflösung von Schwermineralen (MORTON & HALLSWORTH, 1999; vergl. Abschnitt 4.2 – Petrographie - Schwermineral-Analyse). Im allgemeinen wird, abgesehen von Dehydrierungsprozessen und dem Verlust volatiler Phasen, von einer quasi isochemen Metamorphose ausgegangen (ROSER & NATHAN, 1997). In sandigen Sedimenten tritt im Übergang von der Grünschiefer- zur Amphibolit-Fazies eine deutliche Anreicherung von Ca und Sr und ein Verlust von Ba, As und Rb auf. Die Elemente Mn, Cu, Pb, U, Na und P können eine leichte Anreicherung, Y dagegen eine leichte Abnahme mit dem Metamorphosegrad zeigen. Viele Elemente bleiben in ihrer Konzentration hingegen praktisch gleich (Ti, Al, Fe, Mg, Cr, Nb, Ni, Sc, Th, V, Zn, Zr und SEE; ROSER & NATHAN, 1997). Nach TAYLOR & MCLENNAN (1985) können die löslichen Alkali- und Erdalkalimetalle umverteilt, zu- oder abgeführt werden. Die meist anoxischen Bedingungen nach der Ablagerung führen dazu, daß Fe und Mn ihre Oxidationsstufe ändern und dadurch in Lösung gehen können (TAYLOR & MCLENNAN, 1985). Hierbei werden auch Cu, Mo, Pb, Zn, S und C angereichert (vergleiche oben). Si kann bereits bei niedrigen Temperaturen durch Drucklösung abgeführt werden (HOUSEKNECHT, 1984). Nach ROSER & NATHAN (1997) zeigen Amphibolit-faziell überprägte Psammite oft eine Abreicherung und vergesellschaftete Pelite dafür eine Anreicherung an SiO<sub>2</sub>. FLOYD et al. (1991) führen an, daß vor allem die LILE und möglicherweise auch die leichten SEE von einer Veränderung während der Diagenese und nachfolgenden Metamorphose betroffen sind. Die Verhältnisse K/Rb, K/Ba, Ce/Sm und U/Th bleiben dagegen konstant.

### Korngrößeneffekte

Zudem kann wie in Abschnitt 4 – Petrographie eine korngrößenabhängige mineralogische Zusammensetzung des Sediments angenommen werden (INGERSOLL et al., 1984), die auch einen Einfluß auf die geochemische Zusammensetzung hat (ROSER & KORSCH, 1986). Der SiO<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>O-Gehalt nimmt von Sandsteinen zu Tonsteinen konstant ab, K<sub>2</sub>O dagegen steigt an. Dies verursacht eine Abnahme des K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O-Verhältnisses und ein Anwachsen des SiO<sub>2</sub>-Gehalts bei einer Kornvergrößerung. In Sandsteinen liegt der durchschnittliche SiO<sub>2</sub>-Gehalt bei etwa 75 % und das K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis bei 0,4, wogegen bei Tonsteinen mit 60 % SiO<sub>2</sub> ein K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von 3 auftritt (ROSER & KORSCH, 1986).

### Folgerung

Bei einer geochemischen Klassifizierung von Sedimentgesteinen und einer Charakterisierung der zugehörigen Provenienz sollte die Gruppe der immobilisierten Elemente herangezogen werden. Durch sie kann eine nahezu quantitative Überführung vom Liefergebiet in den Ablagerungsraum auch nach quasi-isochemer Diagenese und Metamorphose angenommen werden. Element-Verhältnisse sind meist bessere geochemische Vergleichsparameter zwischen verschiedenen Sedimentabfolgen als der Anteil eines Einzelements (FLOYD et al., 1991). Bei Verwendung der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer mobiler Elemente muß ein angemessenes Maß an Unsicherheit einkalkuliert werden. Auch die Verwitterungsindices CIA und CIW lassen nur bei einer *a priori* bekannten Zusammensetzung der Edukte eine Einschätzung der totalen Alteration als Folge des gesamten Sedimentationskreislaufs zu.

### 5.1.2 Methodik

Die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) ist ein Verfahren, um Elemente und ihre Konzentrationen vom Natrium oder Beryllium bis zum Uran zu identifizieren und quantitativ vom Prozent- bis in den ppm-Bereich zu messen. Das Röntgenfluoreszenz-Spektrometer misst die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elements. Hierzu müssen Elektronen aus inneren Schalen herausgelöst werden (MEYER, 1998). Dies kann zum einen durch Einstrahlung von Elementarteilchen ausreichender Energie geschehen, die bei Stoßprozessen den betreffenden Elektronen die zur Ablösung erforderliche Energie übertragen. Weiter kann auch die Bestrahlung durch Röntgen- oder Gammastrahlung verwendet werden. Im Fall der RFA wird jedoch eine Röntgenröhre zur Bestrahlung verwendet. Für den Nachweis leichter Elemente bis etwa Zn in der Probe wird eine Röhrenspannung von 20 kV verwendet, für schwere aufgrund der wesentlich höheren K-Bindungsenergie dagegen 60 kV (MEYER, 1998). Als Anodenmaterial wird bei den Röntgenröhren standardmäßig Rhodium verwendet. Hierbei werden K-Strahlung des Rh sowie Bremsstrahlung erzeugt. In der Probe tritt eine Absorption der Röntgenstrahlung auf, die von der Zusammensetzung der Probe (Ordnungszahl der Elemente) und von der Energie der eintreffenden Röntgen-Quanten abhängig ist. Für die Absorption und damit die Intensitätsschwächung der durch eine Probe gehenden Röntgenstrahlung gilt das Absorptionsgesetz:

$$I = I_0 \times e^{-\mu \times d} ; \mu \dots \text{linearer Absorptionskoeffizient, } d \dots \text{Schichtdicke.}$$

Der lineare Absorptionskoeffizient ist von der Dichte  $\rho$  des durchstrahlten Materials abhängig. Charakteristisch ist demnach der Massenschwächungskoeffizient  $\mu/\rho$  (MEYER, 1998). Die Absorption steigt im Bereich der Absorptionskanten sprunghaft an, da dort die Energie des Röntgen-Quants vollständig zur Herauslösung des Hüllenelektrons verwendet wird. Je nach Absorption tragen unterschiedliche

Schichtdicken zur Messung der charakteristischen Röntgenstrahlung der Probe bei. Zusätzlich treten im gemessenen Spektrum gestreute Anteile des Bremsspektrums und der charakteristischen Röntgenstrahlung der Röhre auf. Allgemein wird daher zwischen Röhre und Probe ein Primärstrahlfilter eingesetzt. Zur Messung der charakteristischen Röntgenstrahlung der Probe werden Gasproportionalzähler oder Szintillationszähler verwendet. Zur wellenlängendispersiven Messung müssen verschiedene Analysatorkristalle in den Strahlengang gebracht werden (MEYER, 1998), die aufgrund der Bragg'schen Gleichung  $n\lambda = 2d \times \sin\Theta$  bei einem bestimmten Winkel  $\Theta$  und bekannter Gitterkonstante  $d$  des Analysatorkristalls nur Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  (oder ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  davon) beugen. Für  $\sin\Theta$  gilt:  $0 < \sin\Theta = n\lambda / 2d < +1$  ( $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ ). Zur Messung benötigt man daher unterschiedliche Kristalle wie zum Beispiel LiF(220) mit  $2d = 0,2848$  nm, PET mit  $2d = 0,874$  nm, TAP mit  $d = 2,576$  nm oder Multilayer-Kristalle mit  $2d = 5,5...20$  nm. Die gemessene Intensität der Röntgenfluoreszenz-Strahlung ist annähernd proportional zur Konzentration des betreffenden Elements in der Probe. Aufgrund von Massenschwächungs- und Massen Anregungseffekten innerhalb der Probenmatrix muß eine Matrixkorrektur durchgeführt werden.

Zur Vorbereitung der RFA-Messungen wurden dreißig möglichst frische und gesäuberte Proben der Hochwipfel-Formation sowie drei magmatische Gesteine der Westkarawanken im Backenbrecher auf 2 mm gebrochen und in einer Kobalt-Wolframcarbid-Schwingscheibenmühle 3 – 5 min bei 1400 U/min gemahlen. Das Pulver wurde in Schraubdeckeldosen abgefüllt, vier Tage mit offenem Deckel im Trockenschrank bei 80°C gelagert und anschließend verschlossen. Die weitere Präparation der Proben sowie die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Schöps am Institut für Geowissenschaften der Friedrich Schiller Universität Jena durchgeführt. Für die Messung der Hauptelemente wurden Schmelztabletten mit „Spectromelt A12“ (66% Lithiumtetraborat, 34% Lithiummetaborat) im Verhältnis 1:10 in einem HF-Induktionsofen der Firma Linn und für die Spurenelemente Presstabletten mit „Hoechst Wachs C“ als Bindemittel im Verhältnis 6:1 an einer Tablettenpresse der Firma Herzog hergestellt. Die Messungen wurden an einem sequentiellen Röntgenfluoreszenzspektrometer des Typs Phillips PW 2400 mit einer Rhodium-Röhre durchgeführt. Die Anregung der Röntgenröhre (max. 3 kW) variiert mit dem anzuregenden Element. Die Grenzen sind 60 kV / 50 mA und 24 kV / 125 mA. In regelmäßigen Abständen wurden zwei Standards (Granit-Standard JG-2 und Syenit-Standard JSy-1 aus Japan) mitgemessen. Als Hauptelemente wurden SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t), MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und SO<sub>3</sub> in Gewichts-Prozent gemessen, als Spurenelemente wurden As, Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr in ppm bestimmt. Die Messung eines Schmelzlings (Hauptelemente) benötigte ca. 7,5 min, die Messung eines Preßlings für das komplette Spurenelementprogramm etwa 45 bis 60 min. Oftmals mitgemessene Spurenelemente einschließlich SEE (wie etwa Ce und La) sind aufgrund ihrer meist geringen Konzentration nur als Richtwerte zu verstehen, da der zu erwartende Meßfehler im Bereich des gemessenen Wertes liegt (freundliche mündliche Mitteilung, SCHÖPS, 2002). Auch ist der Wert des Kobalts (Co) in Folge der Verwendung der Kobalt-Wolframcarbid-Mühle nicht verwertbar. Die Nachweisgrenze für die leichten Hauptelemente Na, Mg, Al, Si, und P liegt im Bereich von 110 - 1150 ppm, die für S und Cl bei etwa 20 ppm und die für die Elemente K bis U bei etwa 1 - 10 ppm (WEBER-DIEFENBACH, 2000).

### 5.1.3 Hauptelement-Geochemie der Hochwipfel-Formation

Die volatil- und SO<sub>3</sub>-freien und auf 100 % normierten durchschnittlichen Gehalte der Hauptelemente in Gewichts-Prozent der Elementoxide sind in Tab. 5.2 angegeben. Zusätzlich wurden die zugehörigen CIA- und CIW-Werte berechnet. Das Mittel aller Hochwipfel-Sandsteine ergibt einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 73,3 Gew.-%, der deutlich über den 69,5 % der Sandsteine aus den Ostkarawanken liegt (KUTTEROLF, 2001). Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation aus den Westkarawanken scheinen demnach etwas reifer zu sein. Auch der durchschnittliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt liegt mit 12,7 % über den 11,9 % der Ostkarawanken. Der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ist mit 5,0 % identisch. Zudem trennen sich die Sandsteine der „basalen Einheit“ (mögliches Ordovizium oder tiefste Hochwipfel-Einheit) mit einem gemessenen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 82,9 Gew.-%, einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 10,1 % und einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 2,1 % deutlich von den Sandsteinen des Hochwipfelflyschs. Die Clustergruppe A2 ist der SiO<sub>2</sub>-reichste, die Gruppe C2 der SiO<sub>2</sub>-ärmste Petrofazies-Typ. Die Clustergruppe C1 stellt dagegen den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichsten Petrofazies-Typ dar, wogegen Gruppe B den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ärmsten Typ umfaßt. Clustergruppe C2 und untergeordnet auch C1 sind die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t)-, MgO- und TiO<sub>2</sub>-reichsten Petrofazies-Typen. Es kann sich hierbei um Einflüsse von Korngrößenunterschieden oder der Pseudomatrix handeln, die sich aufgrund des höheren Tonmineralanteils insbesondere in einem höheren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt widerspiegeln.

Tab. 5.2: Durchschnittliche Gehalte der Hauptelemente in Gew.-% für die unterschiedlichen Petrofazies-Typen A1, A2, B, C1 und C2 (vgl. Abschnitt 4.1 – Petrographie – Leichtmineral-Analyse) sowie für die zwei Sub-Einheiten der Hochwipfel-Formation und für die vier Aufschluß-Bereiche im Vergleich mit je einem Sandstein der feinklastischen Hochwipfel-Einheit (fHwE) und der basalen Einheit (insgesamt 30 Proben; n = Zahl der gemessenen Proben).

Gew.-%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (t)	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CIA	CIW
<b>Mittel A1</b> (n = 6)	73,13	0,72	12,71	4,77	0,09	2,08	1,67	3,07	1,65	0,10	57	63
<b>Mittel A2</b> (n = 2)	76,24	0,70	11,90	4,70	0,07	1,59	0,58	2,69	1,43	0,10	64	69
<b>Mittel B</b> (n = 7)	74,31	0,71	11,79	4,54	0,10	1,87	2,04	3,12	1,43	0,10	54	59
<b>Mittel C1</b> (n = 3)	72,65	0,76	13,46	5,12	0,07	2,14	0,74	3,45	1,48	0,11	62	67
<b>Mittel C2</b> (n = 10)	72,15	0,81	13,19	5,53	0,10	2,40	1,08	2,92	1,70	0,11	61	67
<b>Mittel gesamt</b> (n = 28)	<b>73,25</b>	<b>0,75</b>	<b>12,68</b>	<b>5,02</b>	<b>0,09</b>	<b>2,11</b>	<b>1,37</b>	<b>3,04</b>	<b>1,58</b>	<b>0,11</b>	<b>59</b>	<b>64</b>
<b>Heterolithische Einheit</b> (n = 13)	72,68	0,76	12,89	5,20	0,10	2,22	1,34	2,99	1,71	0,11	59	65
<b>Grobklastische Einheit</b> (n = 15)	73,74	0,74	12,49	4,86	0,09	2,02	1,40	3,09	1,47	0,11	59	64
<b>Profil Ost</b> (n = 13)	72,89	0,74	12,55	4,95	0,10	2,13	1,85	3,13	1,56	0,10	56	61
<b>Profil West</b> (n = 15)	73,56	0,76	12,78	5,08	0,09	2,10	0,96	2,97	1,60	0,11	61	67
<b>fHwE</b> (n = 1)	72,63	0,93	13,59	5,62	0,13	1,93	0,25	3,47	1,34	0,12	65	70
<b>Basale Einheit</b> (n = 1)	82,94	0,41	10,08	2,14	0,09	0,33	0,10	1,34	2,53	0,05	67	82

Die beiden Verwitterungs-Indices CIA und CIW zeigen nur mäßige Unterschiede zwischen den Petrofazies-Typen (Tab. 5.2). Im gesamten Mittel ergibt sich für die Sandsteine der Hochwipfel-Formation ein CIA-Wert von 59, gegenüber 67 in den Ostkarawanken (KUTTEROLF, 2001). Die Verwitterung scheint in den Ostkarawanken einen größeren Einfluß ausgeübt zu haben oder es waren grundsätzlich andere Liefergesteins-Zusammensetzungen vorhanden. Basischere Ausgangsgesteine bedingen automatisch geringere CIA-Werte. Dies scheint aber durch den SiO<sub>2</sub>- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t)-Gehalt nicht belegt zu sein. Wahrscheinlich ist, daß eine höhergradige Diagenese bis anchizonale Metamorphose diese Unterschiede verursacht hat. Der CIW-Wert nach HARNOIS (1988) zeigt sowohl für ein angenommenes basaltisches, als

auch für ein granitoides Liefergestein eine geringe bis mäßige Verwitterung an. Der Petrofazies-Typ B zeigt eine deutlich geringere Verwitterung, die Gruppe A2 den höchsten Wert. Der Petrofazies-Typ A2 scheint demnach sowohl petrographisch, als auch geochemisch den reifsten Typ darzustellen. Die heterolithische Hochwipfel-Einheit unterscheidet sich bezüglich des CIA/CIW im Durchschnitt nicht gegenüber der grobklastischen Einheit (Tab. 5.2). Das östliche Profil lässt aber eine etwas geringere Verwitterung als das westliche Profil erkennen. Innerhalb der stratigraphisch tief gelegenen feinklastischen Hochwipfel-Einheit weisen die Sandsteine auf eine leicht erhöhte Verwitterung zum Beginn der Schüttungen hin. Die basale Einheit zeigt einen CIA- und CIW-Wert, der deutlich über denen aller anderen Sandsteine der Westkarawanken liegt (Tab. 5.2). Sie kann mit ordovizischen stärker verwitterten Siliziklastika assoziiert werden.

Abb. 5.1 versucht den Einfluß der Verwitterung durch die molekularen Verhältnisse von  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}(\text{t}) + \text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  darzustellen (TOULKERIDIS et al, 1999; MCLENNAN et al., 1993). Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation zeigen eine theoretisch andesitische (intermediäre) bis granodioritische Zusammensetzung mit einer geringen Verwitterung. Die Verwitterung äußert sich in einer Verschiebung orthogonal zur Verbindungslinie Kfsp –  $\text{FeO}(\text{t})+\text{MgO}$  bezüglich der Ausgangsgesteine. Eine Probe des Korpitschgrabens zeigt hierbei eine Illitisierung in Bezug auf die

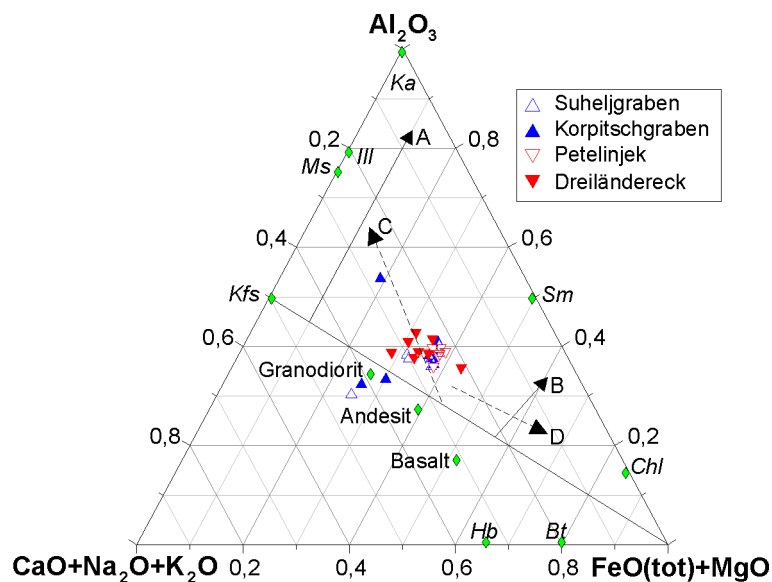


Abb. 5.1: Ternäres Verwitterungs-Diagramm; Bt = Biotit, Chl = Chlorit, Hb = Hornblende, Ill = Illit, Ka = Kaolinit, Kfs = Kalifeldspat, Ms = Muskowit, Sm = Smektit; granitischer (A) und basaltischer (B) Verwitterungstrend; diagenetische und / oder hypothetische metasomatische Transformation von Kaolinit zu Illit (C) und von Kaolinit zu Chlorit (D) (verändert nach TOULKERIDIS et al, 1999 und MCLENNAN et al., 1993).

anderen Proben. Es handelt sich um einen Sandstein der basalen Einheit, die stärker anchizonal überprägt wurde und wahrscheinlich in das Ordovizium zu stellen ist. Die Variabilität der Proben ist gering und nur bei einer Probe kann eine geringe Chloritisierung vermutet werden. Drei Sandstein-Proben zeigen eine quasi-magmatische granodioritische Zusammensetzung in Bezug auf die in Abb. 5.1 dargestellten Elemente. Problematisch bei dieser Darstellung dürften die Mobilitäten der Alkali- und Erdalkalimetalle bei der Diagenese und Metamorphose sein.

### Klassifikation der Hochwipfel-Sandsteine

Durch  $K_2O$ - und  $Na_2O$ -Gehalte können die Sandsteine der Hochwipfel-Formation in Bezug auf ihren Quarzgehalt in einfacher Weise klassifiziert werden. Das zugehörige

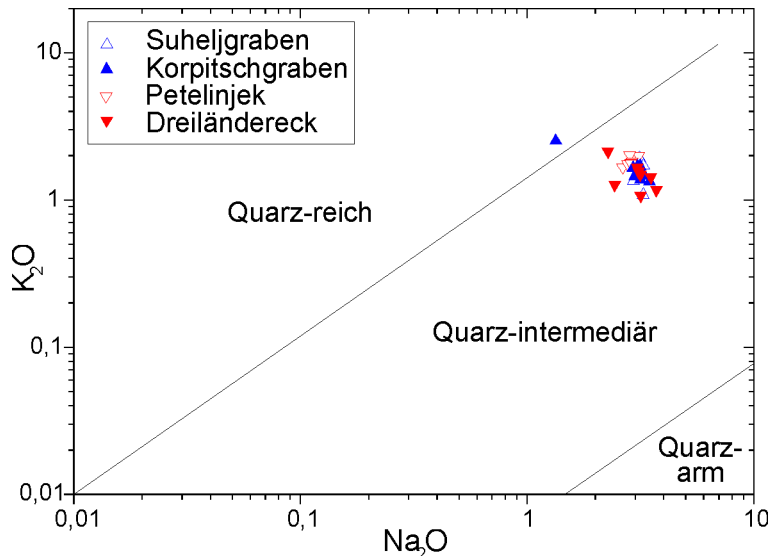


Abb. 5.2: Klassifizierung der Hochwipfel-Sandsteine nach dem Quarz-Gehalt aufgrund des  $K_2O/Na_2O$ -Verhältnisses (verändert nach MCCANN, 1991).

dieser Klassifizierung die meist ziemlich mobilen Alkalimetalle K und Na verwendet werden (vergleiche oben). Bezüglich der unteren Grenze, zwischen Quarz-intermediären und Quarz-armen Grauwacken, sind keine eindeutigen Angaben in der Literatur zu finden. Dennoch kann für die Sandsteine der Hochwipfel-Formation wohl auf jeden Fall von Quarz-intermediären Grauwacken ausgegangen werden. Die Quarz-reiche Probe stammt wiederum aus der basalen Einheit und wird den Siliziklastika des Ordovizium zugeordnet werden.

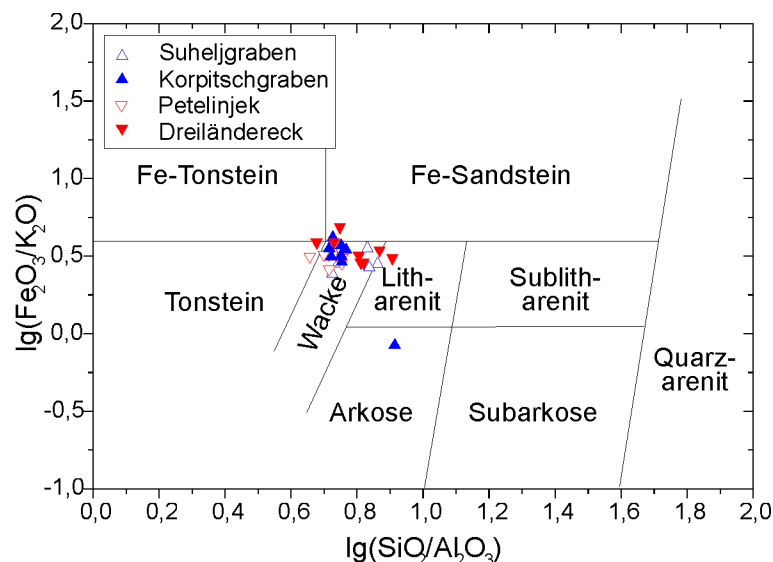


Abb. 5.3: Klassifikations-Diagramm für siliziklastische Sedimente nach HERRON (1988).

Weiterhin können die Sandsteine der Hochwipfel-Formation durch das Klassifikations-Diagramm nach HERRON (1988) eingeordnet werden (Abb. 5.3). Es handelt sich hiernach vorwiegend um Wacken, die chemisch gesehen zum Teil in den Grenzbereich zu Lithareniten, Fe-Sandsteinen und Tonsteinen fallen. Die innerhalb des Feldes der Arkosen liegende Probe stammt wiederum aus der basalen Einheit aus dem Ordovizium. Die Sandsteine aus dem Bereich des Korpitschgrabens und des Petelinjeks zeigen kaum eine Streuung. Unter Einbeziehung gewisser Fehlerbreiten durch Veränderungen während der Diagenese und anchizonalen Metamorphose (siehe Abschnitt 7.2 – Illit-Kristallinität und 8 – Tonalit-Körper und Lamprophyrgänge) dürften alle Sandsteine der Hochwipfel-Formation mit

Diagramm (Abb. 5.2) wurde nach vorgegebenen Grenzwerten von CROOK (1974) durch MCLENNAN (1984) und MCCANN (1991) modifiziert. Während CROOK (1974) für Quarz-reiche Grauwacken für das  $K_2O/Na_2O$ -Verhältnis einen Wert von  $> 1$ , für intermediäre einen Wert von  $< 1$  und für Quarz-arme  $<< 1$  angibt, setzt MCLENNAN (1984) die Grenze zwischen Quarz-armen und -intermediären bei einem Verhältnis von  $K_2O/Na_2O = 0,4$  fest. MCCANN (1991) setzt diese untere Grenze graphisch bei einem noch kleineren Verhältnis fest. Problematisch ist, daß bei

weiterhin können die Sandsteine der Hochwipfel-Formation durch das Klassifikations-Diagramm nach HERRON (1988) eingeordnet werden (Abb. 5.3). Es handelt sich hiernach vorwiegend um Wacken, die chemisch gesehen zum Teil in den Grenzbereich zu Lithareniten, Fe-Sandsteinen und Tonsteinen fallen. Die innerhalb des Feldes der Arkosen liegende Probe stammt wiederum aus der basalen Einheit aus dem Ordovizium. Die Sandsteine aus dem Bereich des



Ausnahme der basalen Einheit als Wacken zu bezeichnen sein. Nach dem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Klassifikationsdiagramm (ohne Abb.) von WIMMENAUER (1984) handelt es sich ebenfalls um Litharenite und bei einige Proben der heterolithischen Hochwipfel-Formation um Quarz-reiche Litharenite. Die Probe aus der basalen Einheit muß als Quarz-reiche Arkose bezeichnet werden und kann den siliziklastischen Sedimenten des Ordovizium (Himmelberg-Sandstein ?) zuordnet werden.

### Geochemische Entwicklungstrends

Um Trends innerhalb der geochemischen Entwicklung zu erkennen, werden im allgemeinen Variationsdiagramme, sogenannte Harker-Diagramme, verwendet (MIDDLEMOST, 1997). Nach ROSER & KORSCH (1988) bieten sich hierfür unter anderem  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO(t)}$  (oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$ ),  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  über  $\text{SiO}_2$  an. Hier soll

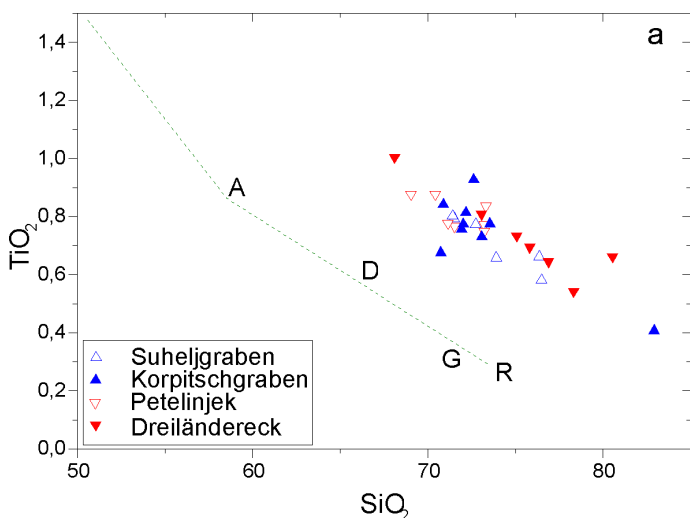


Abb. 5.4:  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Diagramm (Harker-Diagramm) zur Darstellung von Entwicklungstrends (nach ROSER & KORSCH, 1988; Gew.-%, volatilfrei auf 100% normiert; Trennung nach Aufschluß-Bereichen; A...Andesit, D...Dazit, G...Granit, R...Rhyolith).

lediglich das  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Diagramm angesprochen werden (Abb. 5.4). Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation zeigen eine verhältnismäßig große Variation der  $\text{TiO}_2$ -Gehalte, die eine negative Korrelation bezüglich des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts aufweisen. Die Proben zeigen  $\text{TiO}_2$ -Gehalte, die sich nicht einem theoretischen magmatischen Differentiationstrend anpassen lassen. Es kann sich damit nicht um vulkaniklastisch dominierte oder magmatisch stark beeinflusste Sedimente handeln. Sie sind gegenüber der Entwicklungslinie Andesit-Dazit-Granit-Rhyolith sehr deutlich um etwa 8 – 10 Gew.-% zu höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten verschoben. Dies ist auf einen bedeutenden Anteil  $\text{SiO}_2$ -reicher und damit Quarz-reicher Komponenten in den Hochwipfel-

Sandsteinen zurückzuführen. Es kann sich hierbei um aufgearbeitete sehr reife Sedimente oder saure Metamorphite handeln, die möglicherweise zwei oder mehr sedimentäre Zyklen durchlaufen haben. Zusätzlich kann aber auch eine Erhöhung des  $\text{TiO}_2$ -Gehalts durch die Schwermineralfraktionierung und Anreicherung von Titanit und/oder Rutil in den Hochwipfel-Sandsteinen erklärt werden. Die  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung gegenüber einem theoretischen magmatischen Trend zeigen sich auch in den anderen Harker-Diagrammen (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})\text{-}$ ,  $\text{MgO}\text{-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\text{-}$  und  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ).

### Provenienz der Hochwipfel-Sandsteine

Genauso wie im Bereich der Petrographie, so wurde auch für geochemische Analysen versucht, Provenienz-spezifische Felder zu definieren. Zu diesem Zweck wurden von ROSER & KORSCH (1986) und BHATIA (1983) Provenienz-Diagramme entwickelt. Abb. 5.5 zeigt eine Untergliederung in die Provenienz-Felder passiver Kontinentalrand, aktiver Kontinentalrand, kontinentaler Inselbogen und ozeanischer Inselbogen. Hierbei sollte sich der postulierte erhöhte  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in einem zu kleinen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis auswirken. Die Hochwipfel-Sandsteine würden sich unter Berücksichtigung dieser Hypothese einem aktiven Kontinentalrand oder einem kontinentalen Inselbogen

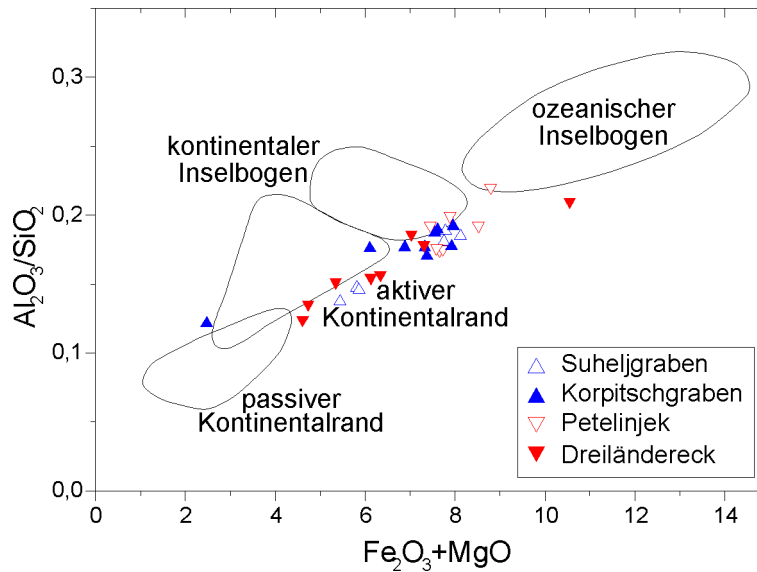


Abb. 5.5:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Provenienz-Diagramm nach BHATIA (1983) für verschiedene geotektonische Milieus (Gew.-%, volatilfrei auf 100 % normiert).

zuordnen lassen (Abb. 5.5). Die Proben vom Dreiländereck zeigen hierbei im Durchschnitt etwas geringere Werte als die drei anderen Aufschlussbereiche und weisen auf den Einfluß reifer Sedimente mit kontinentaler Signatur an einem aktiven Plattenrand hin. Im Fall des Petelinjek kann nach Abb. 5.5 eine stärkere ozeanische Komponente vermutet werden. In weiteren Diagrammen nach BHATIA (1983) lassen sich die Messergebnisse jedoch keinem Provenienz-Feld eindeutig zuordnen. Dies kann daran liegen, daß im Ursprungsdiagramm von BHATIA (1983) eine Vermischung unterschiedlicher Provenienzen und der Eintrag reifer recycelter Sedimente nicht berücksichtigt wurde. Es könnte sich im Fall des Hochwipfel-Beckens um einen abweichenden Kontinentalrand-Typ mit einer komplexen Provenienz handeln, wie etwa einen Strike-Slip –Rand, der in den keinem der Provenienz-Diagramme berücksichtigt wurde. Im  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Provenienz-Diagramm nach ROSER & KORSCH (1986) fallen alle Proben der Hochwipfel-Sandsteine jedoch eindeutig in das Feld eines aktiven Kontinentalrandes (Abb. 5.6). Eine Probe aus dem Korpitschgraben fällt lässt sich dagegen dem Milieu eines passiven Kontinentalrandes zuordnen. Es handelt sich um einen Sandstein der basalen Einheit, der wohl dem Ordovizium und nicht dem Karbon zuzurechnen ist. Unsicherheiten sind jedoch aufgrund der unbekanntenen Mobilität von Alkalien während des Transports und der Diagenese gegeben. MADER et al. (2000) haben im Hochwipfel-Flysch der Karnischen Alpen ähnliche Ergebnisse erhalten. Nach TOULKERIDIS et al. (1999) kann die Provenienz auch durch ein ternäres  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ -Diagramm dargestellt werden (Abb. 5.7). Die Hochwipfel-Sandsteine fallen größtenteils in das Feld eines kontinentalen Inselbogens, aber auch in den Übergangsbereich zu einem ozeanischen Inselbogen oder aktiven Kontinentalrand. Die Bezeichnung kontinentaler Inselbogen läßt hierbei viel Raum für Spekulationen. Es läßt sich demnach aus diesem Diagramm keine eindeutige Provenienz für die Sandsteine der Hochwipfel-Formation ableiten. Auch im Fall dieses Provenienz-Diagramms wurde das Milieu eines Strike-Slip-Plattenrandes nicht berücksichtigt. Zudem könnten sich hier ebenfalls relative An- oder Abreicherungen durch eine Mobilisierung oder Zufuhr von  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  bei der Provenienz-Bestimmung störend auswirken.

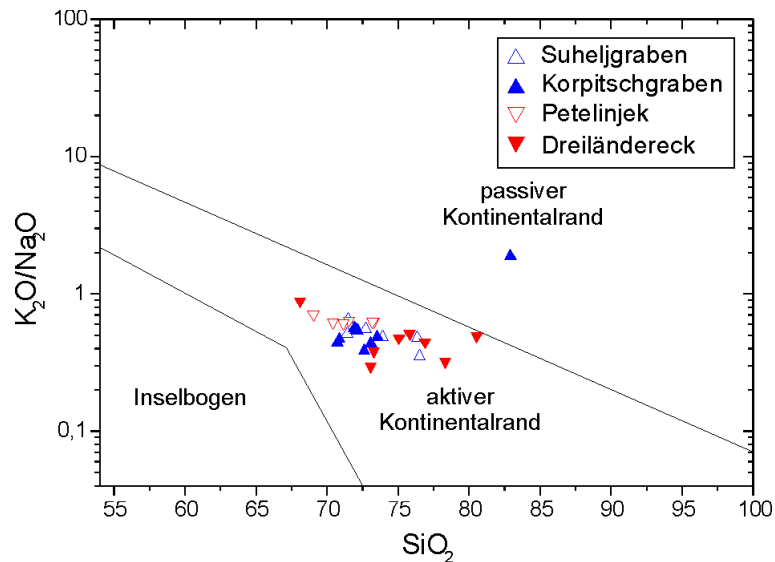


Abb. 5.6: Provenienz-Diagramm nach ROSER & KORSCH (1986) (Gew.-%, volatilfrei auf 100 % normiert).

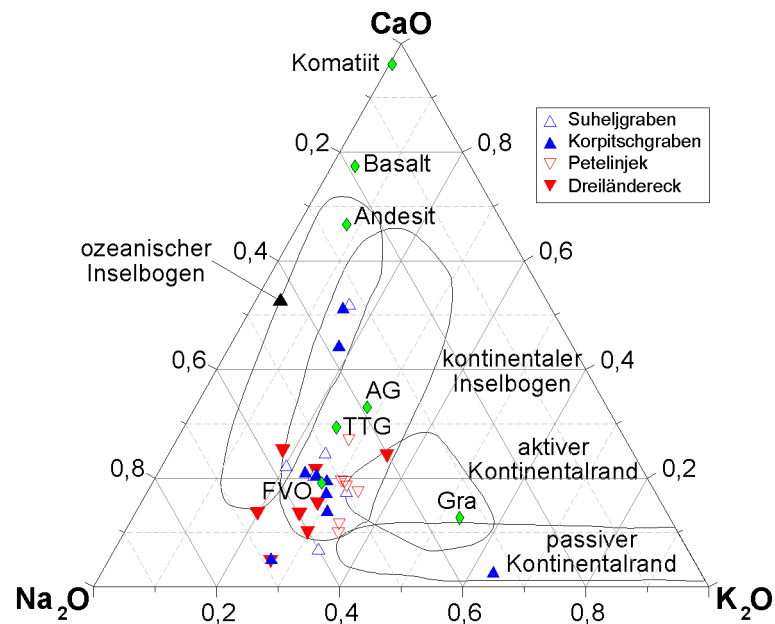


Abb. 5.7: Ternäres Provenienz-Diagramm von BHATIA (1983), verändert durch TOULKERIDIS et al. (1999); AG = archaische Grauwacke, TTG = Tonalit-Trondhjemit-Granodiorit, FVO = felsisch-vulkanisch, Gra = Granit (Angaben in Mol.-%).

Nach BHATIA (1983) kann die Provenienz von Sandsteinen auch durch eine Diskriminanten-Funktionen-Analyse (DFA) ermittelt werden. Hierzu wurden elf Hauptelement-Oxide als Variablen und fünf Sandstein-Suiten als vordefinierte Gruppen verwendet. Für die Diskriminanten-Funktionen gibt BHATIA (1983) folgende Gleichungen an:

$$DF1 = -0,0447 \times SiO_2 - 0,972 \times TiO_2 + 0,008 \times Al_2O_3 - 0,267 \times Fe_2O_3 + 0,208 \times FeO - 3,082 \times MnO + 0,14 \times MgO + 0,195 \times CaO + 0,719 \times Na_2O - 0,032 \times K_2O + 7,51 \times P_2O_5 + 0,303.$$

$$DF2 = -0,421 \times SiO_2 + 1,988 \times TiO_2 - 0,526 \times Al_2O_3 - 0,551 \times Fe_2O_3 - 1,61 \times FeO + 2,72 \times MnO + 0,881 \times MgO - 0,907 \times CaO - 0,177 \times Na_2O - 1,84 \times K_2O + 7,244 \times P_2O_5 + 43,57.$$

Durch die Aufteilung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3(t)$  in  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhält man aber je nach Analyse-Verfahren unterschiedliche Ergebnisse, die davon abhängig sind, ob  $\text{FeO}(t)$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(t)$  oder beide bestimmt und angegeben werden. Bereits aus diesem Grund ist nach dieser Methode und dem dort vorgeschlagenen Provenienz-Diagramm keine eindeutige Zuordnung möglich. Die Proben fallen je nach dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ -Verhältnis in die Felder eines passiven Kontinentalrandes, eines kontinentalen Inselbogens oder eines aktiven Kontinentalrandes und damit in drei von vier möglichen Feldern (Abb. 5.8). Dieses Verfahren erscheint daher für meine Provenienz-spezifischen Belange ebenfalls ungeeignet zu sein.

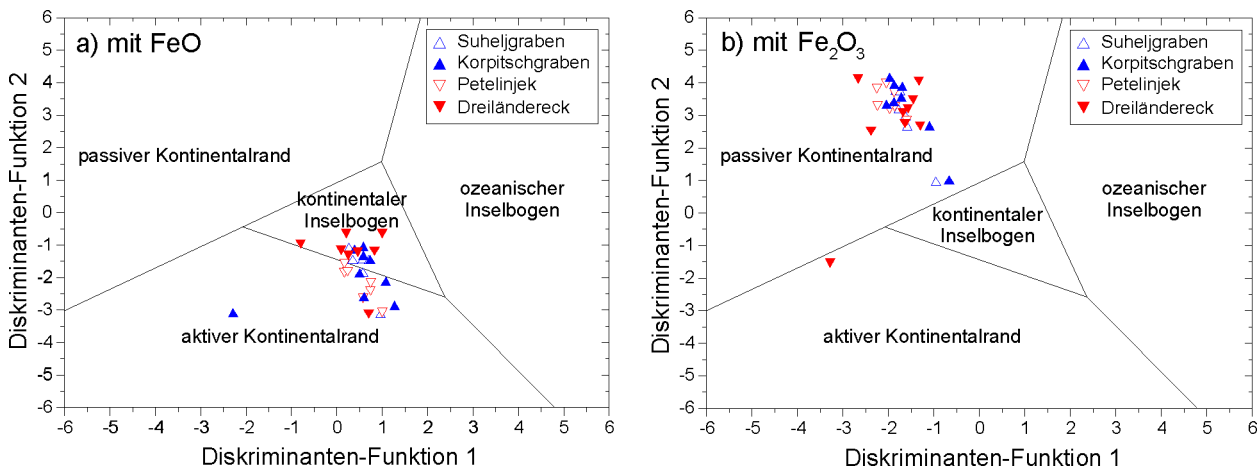


Abb. 5.8: Provenienz-Diagramm mit Hilfe der Diskriminanten-Funktionen-Analyse; a)  $\text{Fe}_{\text{ges}} = \text{FeO}$  und b)  $\text{Fe}_{\text{ges}} = \text{Fe}_2\text{O}_3$  (verändert nach BHATIA, 1983).

Ebenso wurden von ROSER & KORSCH (1988) Diskriminanten-Funktionen-Analysen (DFA) für die geochemische Provenienz-Analyse durchgeführt. Hierzu wurde Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3(t)$  umgerechnet und die Daten (Gew.-%) auf 100 % volatiltfrei (L.O.I.-frei) normiert. Für die Diskriminanten-Funktionen geben ROSER & KORSCH (1988) an:

$$\text{DF3} = -1,773 \times \text{TiO}_2 + 0,607 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,76 \times \text{Fe}_2\text{O}_3(t) - 1,5 \times \text{MgO} + 0,616 \times \text{CaO} + 0,509 \times \text{Na}_2\text{O} - 1,224 \times \text{K}_2\text{O} - 9,09;$$

$$\text{DF4} = 0,445 \times \text{TiO}_2 + 0,07 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,25 \times \text{Fe}_2\text{O}_3(t) - 1,142 \times \text{MgO} + 0,438 \times \text{CaO} + 1,475 \times \text{Na}_2\text{O} + 1,426 \times \text{K}_2\text{O} - 6,861.$$

$$\text{DF5} = 30,638 \times \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,541 \times \text{Fe}_2\text{O}_3(t)/\text{Al}_2\text{O}_3 + 7,329 \times \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 12,031 \times \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 35,402 \times \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,382;$$

$$\text{DF6} = 56,5 \times \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,879 \times \text{Fe}_2\text{O}_3(t)/\text{Al}_2\text{O}_3 + 30,875 \times \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,404 \times \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,112 \times \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,89.$$

Die Mehrzahl der Proben fällt in die quarzreiche sedimentäre Provenienz und ein geringer Teil in das Feld der felsisch magmatischen Provenienz (Abb.5.9). Eine Probe des Korpitschgrabens trennt sich aber deutlich ab. Es handelt sich um einen Sandstein der basalen Einheit (Ordovizium). Im Oxid/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Diagramm (Abb. 5.10) fallen dagegen fast alle Sandsteine in das Feld der intermediären magmatischen Provenienz und nur wenige in das Feld der quarzreichen sedimentären Provenienz. Die Sandstein-Probe der basalen Einheit wird hier einer felsisch magmatischen Provenienz zugeordnet. Aus beiden Diagrammen kann abgelesen werden, daß bezüglich der Provenienz wiederum keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Ähnliche Ergebnisse diskutieren auch MADER et al. (2000) anhand von Daten aus Hochwipfel-Sandsteinen der Karnischen Alpen. Auch in diesem Provenienz-analytischen Ansatz haben hochdiagenetische und anchizonale Veränderungen des  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalts einen bedeutenden Einfluß auf die Ergebnisse der Provenienz-Bestimmung.

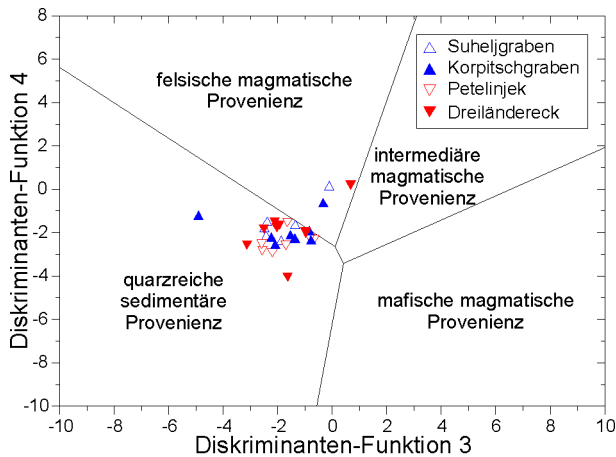


Abb. 5.9: Provenienz-Diagramm mit Hilfe der DFA (verändert nach ROSER & KORSCH, 1988).

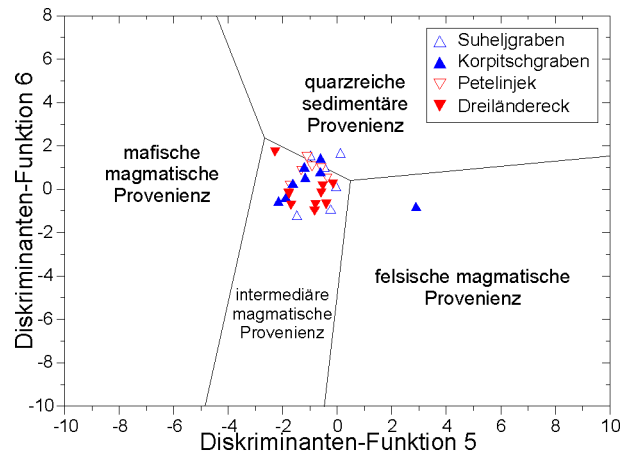


Abb. 5.10: Provenienz-Diagramm mit Hilfe der DFA für Oxid/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisse (verändert nach ROSER & KORSCH, 1988).

#### 5.1.4 Spurenelement-Geochemie der Hochwipfel-Formation

Wie zu Beginn des Abschnitts 5 – Geochemie bereits ausgeführt wurde, eignen sich immobile Spurenelemente besser zur Provenienz-Bestimmung als die meisten Hauptelemente. Es wird angenommen, daß die Spurenelemente quantitativ von den Sedimentquellen in den Ablagerungsraum überführt werden. Für die Spurenelement-Auswertung stehen in dieser Arbeit folgende Elemente zur Verfügung: As, Ba, (Ce,) Cl, (Co,) Cr, Cu, Ga, (La,) Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr (in ppm). Th und U waren nur in einzelnen Proben über der Nachweisgrenze von 5 ppm vorhanden. Aus diesem Grund wurden sie von der weiteren Bearbeitung ausgenommen. Ebenso sind die Elemente As, Cl, Cu, Ga, La, Nb, Pb, Sc und Y lediglich in Anteilen von 10-25 ppm vorhanden und sind daher mit einem hohen Fehler behaftet (circa 5-10 ppm). Für eine geochemische Charakterisierung der Hochwipfel-Sandsteine mittels der Spurenelemente können somit nur Ba, Ce, (Co), Cr, Ni, Rb, S, Sr, V, Zn und Zr verwendet werden. Der Gehalt an Co wurde jedoch wie bereits erwähnt durch das Mahlen der Proben in einer Kobalt-Wolframkarbid-Mühle verfälscht.

In Tab. 5.3 sind die Meß-Ergebnisse für die Spurenelemente aufgeführt. Die Petrofazies A1 zeigt die höchsten Ba-Gehalte, alle anderen aufgeführten Spurenelemente weisen ähnliche Konzentrationen auf. Petrofazies A2 fällt durch den niedrigsten Wert an Ba und Sr innerhalb der Hochwipfel-Formation sowie das Fehlen von S auf (nur zwei Messungen!). Zr ist mit 169 ppm etwas stärker vertreten als in den anderen Petrofaziestypen. Die Petrofazies B, C1 und C2 nehmen in Bezug auf Ba und Sr eine Mittelstellung zwischen den beiden vorangegangenen ein. In der Petrofazies B werden sehr hohe S-Gehalte erreicht und in Fazies C2 sind die höchsten Cr-, Ni- und V-Gehalte zu erkennen. Beim Vergleich der heterolithischen Hochwipfel-Einheit mit der grobklastischen zeigen sich wie im Fall der Hauptelemente keine nennenswerten Unterschiede. Eine Ausnahme bildet der an Fe-Sulfide (authigener Pyrit) gebundene S-Gehalt. Das östliche Profil zeigt abgesehen vom S nahezu identische Gehalte der aufgeführten Spurenelemente. Der Anteil des S (und damit der Sulfide) ist im östlichen Profil etwa 2,5-fach gegenüber dem westlichen Profil erhöht. Der Unterschied im Co-Gehalt von 12 ppm darf nicht als relevant angesehen werden (vgl. oben). Der Sandstein aus der feinklastischen Hochwipfel-Formation und die Sandstein-Probe aus der basalen Einheit zeichnen sich durch wesentlich geringere Gehalte an Ba und Sr aus (mit Ausnahme des Sr der Petrofazies A2). Die Ce-Werte der beiden Proben sind etwas

höher als die der Hochwipfel-Sandsteine, was möglicherweise auf eine relative Anreicherung von Monazit zurückzuführen ist. Für eine Anreicherung ultrastabiler Schwerminerale spricht auch der deutlich höhere Zr-Gehalt, der mit einem größeren Zirkon-Anteil in Verbindung gebracht werden kann (vgl. Abschnitt 4.2 – Petrographie – Schwermineral-Analyse). Der fast doppelt so hohe Rb-Gehalt in der Probe aus der basalen Einheit kann zusammen mit dem beobachteten ebenfalls höheren K<sub>2</sub>O-Gehalt einer stärkeren Kalifeldspat-Führung innerhalb der durch einen passiven Kontinentalrand charakterisierten ordovizischen Sandsteine zugeordnet werden.

Tab. 5.3: Durchschnittliche Gehalte der Spurenelemente in ppm für die unterschiedlichen Petrofazies-Typen A1, A2, B, C1 und C2 (vgl. Abschnitt 4.1 – Petrographie – Leichtminerale) sowie für die zwei Sub-Einheiten der Hochwipfel-Formation und für die vier Aufschluß-Bereiche im Vergleich mit je einem Sandstein der feinklastischen Hochwipfel-Einheit (fHwE) und der basalen Einheit (insgesamt 30 Proben; n = Zahl der gemessenen Proben).

Gew.-%	Ba	Ce	(Co)	Cr	Ni	Rb	S	Sr	V	Zn	Zr
<b>Mittel A1</b> (n = 6)	569	36	71	72	34	60	530	140	99	56	135
<b>Mittel A2</b> (n = 2)	273	38	73	63	33	59	---	85	87	54	169
<b>Mittel B</b> (n = 7)	364	38	70	68	33	52	2013	138	91	55	134
<b>Mittel C1</b> (n = 3)	354	39	71	77	39	57	51	131	103	72	154
<b>Mittel C2</b> (n = 10)	410	42	76	84	40	63	390	138	113	68	150
<b>Mittel gesamt</b> (n = 28)	417	39	73	75	36	59	914	134	101	61	144
<b>Heterolithische Einheit</b> (n = 13)	446	38	73	79	38	62	1382	136	106	65	144
<b>Grobklastische Einheit</b> (n = 15)	392	39	72	72	35	56	574	131	98	59	145
<b>Profil Ost</b> (n = 13)	398	38	66	76	36	57	1125	136	99	61	138
<b>Profil West</b> (n = 15)	433	40	78	74	37	60	424	132	103	62	150
<b>fHwE</b> (n = 1)	280	51	60	91	40	57	---	88	121	68	234
<b>Basale Einheit</b> (n = 1)	306	45	73	24	12	100	---	49	34	18	255

Nach dem TiO<sub>2</sub>-Ni-Diagramm von FLOYD et al. (1991) besitzen die Hochwipfel-Sandsteine eine Zusammensetzung, die einer sauren „magmatischen“ Signatur entspricht und nur eine sehr geringe Tendenz zu einer basischen Quelle zeigt (Abb. 5.11). Die Proben vom Petelinjek sind im Durchschnitt etwas basischer als die des Dreiländerecks. Weiterhin kann kein Entwicklungstrend in Richtung auf reife Sedimente, im Sandstein- oder Tonstein-Trend, erkannt werden. Da die Sandsteine der Hochwipfel-Formation sich zum oberen Rand des Feldes für saure Gesteine konzentrieren, kann ein deutlicher Einfluß der feinkörnigen Matrix und Pseudomatrix vermutet werden. Die Probe der basalen Einheit zeigt in diesem Diagramm ebenfalls eine Zusammensetzung saurer magmatogener Grauwacken, liegt jedoch nahezu am äußersten Ende des Trends.



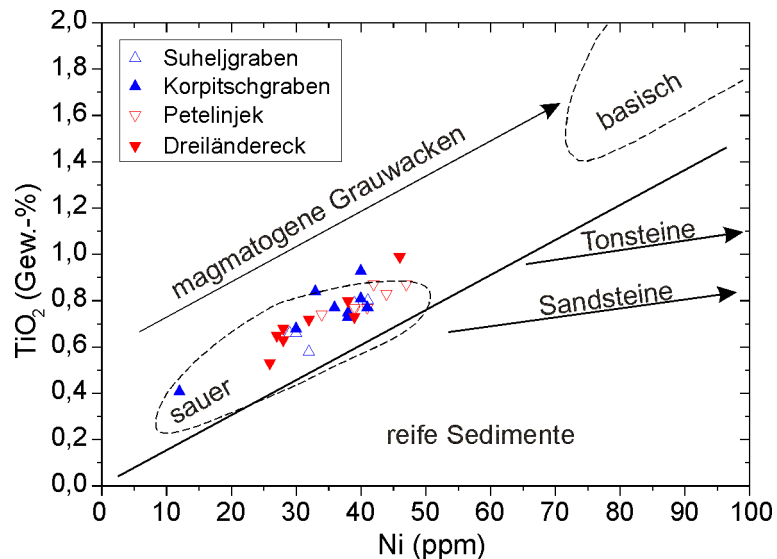


Abb. 5.11:  $\text{TiO}_2$ -Ni-Diagramm mit Trennung von Grauwacken mit saurer beziehungsweise basischer magmatischer Abstammung (verändert nach FLOYD et al., 1991).

### Spider-Diagramme (Multi-Element-Diagramme)

Multi-Element-Diagramme zeigen den Vorteil, Trends über ein Spektrum indikativer Elemente hervorzuheben (FLOYD et al., 1991). Sie werden auch allgemein als „Spider-Diagramme“ bezeichnet. Zudem werden alle Elemente auf eine Standard-Zusammensetzung normiert, was unterschiedliche Datensätze vergleichbarer macht. Unterschiedliche Normierungen sind möglich gegen a) primitiven Mantel (PM), b) normale (nMORB) und c) angereicherte mittelozeanische Rückenbasalte (eMORB), d) Ozeaninselbasalte (OIB) und Chondrit (SUN & MCDONOUGH, 1989). Neben diesen klassischen Normierungen wurde von FLOYD et al. (1991) eine Standardisierung auf die durchschnittliche Zusammensetzung der Oberkruste mit den Daten nach TAYLOR & MCLENNAN (1985) durchgeführt, um dem bedeutenden Anteil der Sedimente Rechnung zu tragen. Häufig in Spider-Diagrammen verwendete Elemente sind nach MIDDLEMOST (1997): Ba, K, Rb, Th, Ta, Nb, La, Ce, Sr, Nd, P, Sm, Zr, Hf, Ti, Gd, Y und Yb. Es handelt sich demzufolge um mehr oder weniger inkompatible Elemente. Die Reihenfolge der Sedimente ist prinzipiell nicht von Belang, sie wurde aber so festgelegt, daß sich für einen MORB eine möglichst gleichmäßig glatte Kurve ergibt (MIDDLEMOST, 1997). Für rhenoherynische Grauwacken wurden von FLOYD et al. (1991) die Elemente K, Rb, Sr, U, P, Cs, Ba, V, Cr, Ni, Ta, Nb, Yb, Ti, Hf, Zr, Y, La, Ce, Sc, Th verwendet. Die Reihenfolge richtet sich nach der zunehmenden statistischen durchschnittlichen Verweildauer der Elemente im Ozeanwasser (zunehmend von rechts nach links). Eine relativ mobile Gruppe (K - Ni) kann von einer relativ immobilen Gruppe (Ta - Th) getrennt werden (FLOYD et al., 1991). Diese Reihenfolge wurde daher auch für die Sandsteine der Hochwipfel-Formation gewählt (Abb. 5.12). Es wurden nach der Aussonderung der nur schlecht bestimmten Elemente folgende Elemente aus den Messungen für die Spider-Diagramme verwendet: K, Rb, Sr, P, Ba, V, Cr, Ni, Ti, Zr und Ce.

Im Spider-Diagramm für die Hochwipfel-Sandsteine der Westkarawanken (WK; Abb. 5.12) zeigen sich bei einer Normierung auf die durchschnittliche kontinentale Oberkruste nach TAYLOR & MCLENNAN (1985) erniedrigte Werte und damit eine relative Abreicherung für die Elemente K, Rb, Sr, P, Zr und Ce. Die Schwankungsbreite der Zr-Gehalte erreicht jedoch für die Zr-reichsten Proben der Hochwipfel-Sandsteine den Wert der Oberkruste (Gestein/Oberkruste = 1). Ba weist ebenfalls im Durchschnitt aller Hochwipfel-Sandsteine einen niedrigeren Gehalt als die Oberkruste auf, wobei

allerdings die Streubreite aller Messungen sehr groß ist. Für die Elemente V, Cr, Ni und Ti können erhöhte Werte und somit eine relative Anreicherung gegenüber der durchschnittlichen kontinentalen Oberkruste erkannt werden. Die Hochwipfel-Sandsteine der Westkarawanken zeigen beim Vergleich mit Sandsteinen der Hochwipfel-Formation der Karnischen Alpen (KA1 bis KA4; Abb. 5.12) nach Daten von MADER et al. (2000) eine große Ähnlichkeit. Nach Ausschluß der nicht oder nur mit großen Fehlern gemessenen Elemente U, Cs, Ta, Nb, Hf, Y, La, Sc und Th kann das Elementmuster aus den Westkarawanken mit den Mustern KA3 oder KA4 aus den Karnischen Alpen verglichen werden. Die Werte für Zr und Ce liegen in den Hochwipfel-Sandsteinen der Westkarawanken etwas tiefer, reichen aber mit ihrer oberen Schwankungsbreite noch in den Wertebereich der Karnischen Alpen.

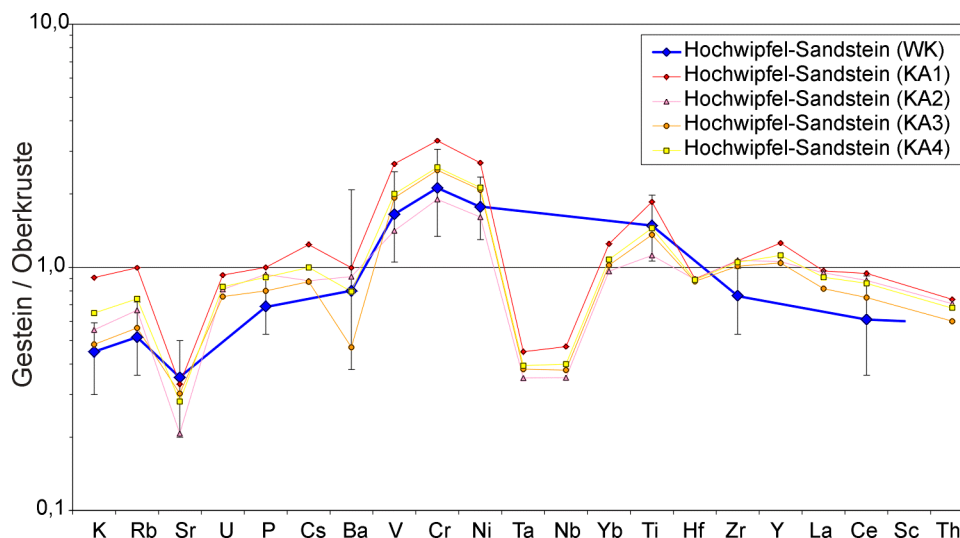


Abb. 5.12: Spider-Diagramm für die Sandsteine der Hochwipfel-Formation der Westkarawanken (WK) mit der Streubreite aller Einzelproben im Vergleich mit Daten aus den Karnischen Alpen (KA1 bis KA4, nach MADER et al., 2000); Diagramm verändert nach FLOYD et al., 1991.

Das Spider-Diagramm-Muster eines Sandsteins aus der feinklastischen Hochwipfel-Einheit der Westkarawanken lässt Abweichungen zu dem der Sandsteine aus der grobklastischen und heterolithischen Hochwipfel-Einheit erkennen (Abb. 5.13). Dies betrifft insbesondere den Zr-Wert, der über der Streubreite der anderen Hochwipfel-Sandsteine liegt. Der Sr- und Ba-Gehalt ist etwas geringer als der anderer Karbon-Sandsteine der Hochwipfel-Formation, liegt aber noch innerhalb der Schwankungsbreite. Die Elemente K, Rb, Sr und Ba sind gegenüber der kontinentalen Kruste abgereichert, dagegen sind V, Cr, Ni und Ti relativ angereichert. Wesentlich stärker weicht dagegen ein Sandstein der basalen Einheit ab. Die Elemente K, Rb und Zr sind deutlich erhöht und liegen außerhalb der Schwankungsbreite der Hochwipfel-Sandsteine. Ba zeigt ebenfalls geringere Gehalte, befindet sich aber innerhalb der Variationsbreite des Hochwipfel-Karbons. Die K- und Rb-Werte gleichen in etwa denen der kontinentalen Oberkruste. Die Elemente Sr, P, V, Cr, Ni und Ti fallen durch deutlich geringere Werte gegenüber den Hochwipfel-Sandsteinen auf. Zudem sind sie (außer Ti) um etwa den Faktor 0,5 oder mehr gegenüber der durchschnittlichen kontinentalen Kruste nach TAYLOR & MCLENNAN (1985) abgereichert. Diese beiden von den anderen Karbon-Sandsteinen abweichenden Einheiten können mit Element-Mustern von ordovizischen Sandsteinen der Karnischen Alpen verglichen werden. Es handelt sich hierbei um Daten von MADER et al. (2000) aus dem Himmelberg-Sandstein und dem Bischofalm-Quarzit. Von beiden Kurven zeigt die des Himmelberg-Sandsteins die



größten Ähnlichkeiten (Abb. 5.13). Insbesondere sind die Werte für Sr, Ba, V, Cr, Ni und Ti sowohl gegenüber den Hochwipfel-Sandsteinen als auch gegenüber der durchschnittlichen kontinentalen Oberkruste ebenfalls abgereichert. Der Zr-Gehalt ist zudem leicht gegenüber der Oberkruste und etwas stärker gegenüber den Karbon-Sandsteinen erhöht.

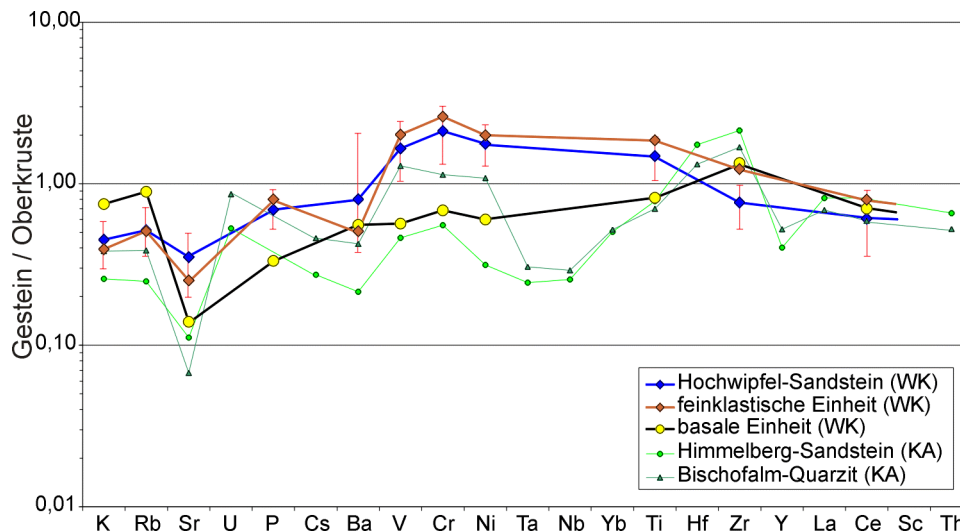


Abb. 5.13: Spider-Diagramm eines Sandsteins der feinklastischen Hochwipfel-Einheit und eines Sandsteins der basalen Einheit im Vergleich mit Sandsteinen der grobklastischen und heterolithischen Hochwipfel-Formation der Westkarawanken (WK) und mit Sandsteinen derselben Formation der Karnischen Alpen (KA: Daten nach MADER et al., 2000).

Nach SUN & McDONOUGH (1989) besitzt Sr eine wesentlich geringere Inkompatibilität als Rb und K. Wenn aber nur Sr gegenüber den Hochwipfel-Sandsteinen relativ abgereichert erscheint, K und Rb dagegen angereichert, dann müsste dies auf eine selektive Lösung und Abfuhr beziehungsweise Zufuhr zurückzuführen sein. Da alle Proben der Hochwipfel-Sandsteine niedrigere K- und Rb-Gehalte und höhere Sr-Werte als die basale Einheit zeigen, sollte es sich daher nicht um das Ergebnis einer gemeinsamen diagenetischen oder metamorphen Überprägung mit der Hochwipfel-Formation handeln, sondern um primäre Unterschiede in der Zusammensetzung. Ich nehme daher an, daß es sich im Fall der basalen Einheit um eine eigenständige Formation handelt, die als Himmelberg-Formation bezeichnet werden soll.

Spider-Diagramme können auch zur Provenienz-Bestimmung verwendet werden. Verschiedene geodynamische Milieus verursachen unterschiedliche Element-Muster in den abgelagerten klastischen Sedimenten. Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation weisen für die Elemente K, Rb, Ba, V und Zr Werte auf, die quasi identisch mit denen eines aktiven Kontinentalrandes oder eines kontinentalen Inselbogens sind (Abb. 5.14). Die Gehalte an P, Cr, Ni, Ti und Ce lassen sich für die Hochwipfel-Sandsteine und den aktiven Kontinentalrand ebenfalls noch gut miteinander vergleichen. Der Wert für Sr liegt aber sehr deutlich unter dem eines aktiven Kontinentalrandes. Der P-Gehalt der Hochwipfel-Sandsteine entspricht dem eines passiven Kontinentalrandes, dem auch der erniedrigte Sr-Wert zugeordnet werden kann. Zu einem ozeanischen Inselbogen zeigen sich kaum Ähnlichkeiten, ein Intraplattenmilieu scheidet zudem gänzlich aus. Neben der Signatur eines aktiven Kontinentalrandes treten demnach auch Anzeichen von Einflüssen eines passiven Kontinentalrandes auf. Eine eindeutige Provenienz-spezifische Aussage kann demnach hieraus nicht getroffen werden.

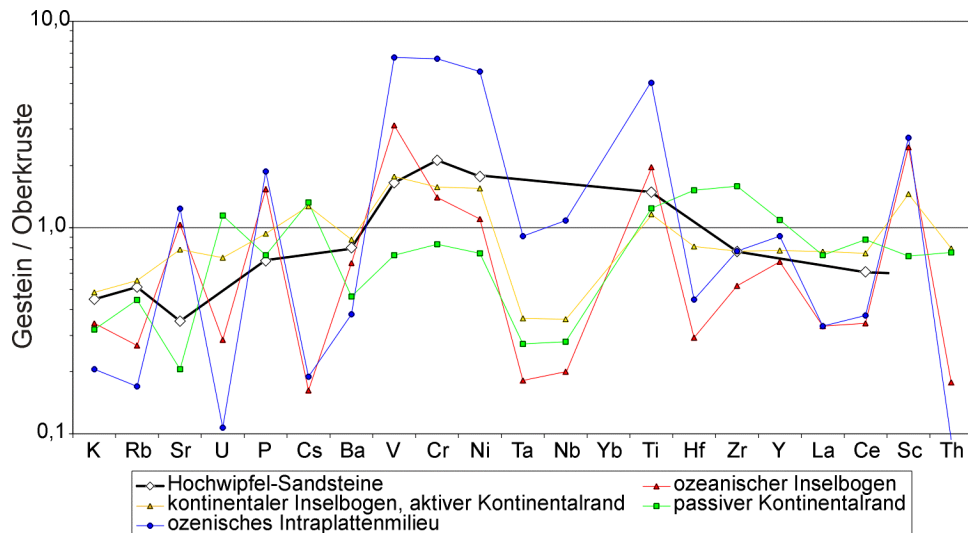


Abb. 5.14: Spider-Diagramm der Hochwipfel-Sandsteine im Vergleich mit geotektonischen Milieus kontinentaler Inselbögen / aktiver Kontinentalränder, ozeanischer Inselbögen, ozeanischen Intraplattensituation und passiver Kontinentalränder (verändert nach FLOYD et al., 1991).

### Element-Korrelationen

Für die Untersuchung der Korrelation von Haupt- und Nebenelementen innerhalb der Sandsteine der Hochwipfel-Formation wurden SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t), MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba, Ce, Cr, Ni, Rb, Sr, V, Zn und Zr verwendet. Die Berechnung der Korrelationsmatrix (Tab 5.4) erfolgte mittels des Statistik-Programms SPSS 9.0.1. In der Korrelationsmatrix zeigt SiO<sub>2</sub> aufgrund seiner sehr starken Dominanz immer eine negative Korrelation zu anderen Variablen (Elementen). TiO<sub>2</sub> zeigt eine hohe bis sehr hohe positive Korrelation zu V, Cr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni und Mg (in abnehmender Reihenfolge). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weist ebenfalls eine hohe positive Korrelation zu Zn, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V, Ni, Cr und Mg auf. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korreliert hoch positiv mit V, Cr, Ni, Mg und Zn. Mn zeigt keine besondere Korrelation (eventuell zu Mg und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Mg zeigt eine hohe Korrelation mit Cr, V, Ni und Zn. Ca korreliert schwach positiv mit Sr, Na<sub>2</sub>O mit K<sub>2</sub>O, Rb und Sr. K<sub>2</sub>O zeigt dagegen eine sehr hohe positive Korrelation mit Rb. Weitere Paare mit sehr hohen positiver Korrelation sind Cr-Ni, Cr-V, Cr-Zn, Ni-V und V-Zn.

Tab. 5.4: Korrelationsmatrix der verwendeten Haupt- und Spurenelemente in Sandsteinen der Hochwipfel-Formation und der basalen Einheit (30 Analysen).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba	Ce	Cr	Ni	Rb	Sr	V	Zn	Zr
SiO <sub>2</sub>	1,000	-,857	-,865	-,906	-,470	-,890	-,255	-,360	-,177	-,699	-,224	-,235	-,888	-,861	-,141	-,416	-,908	-,848	,237
TiO <sub>2</sub>	-,857	1,000	,795	,921	,469	,854	-,002	,278	,118	,722	,192	,382	,931	,882	,121	,139	,954	,794	,092
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-,865	,795	1,000	,880	,231	,820	-,164	,264	,312	,510	,154	,432	,863	,862	,375	,133	,879	,893	,014
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	-,906	,921	,880	1,000	,392	,901	-,064	,219	,190	,698	,176	,411	,956	,935	,218	,122	,974	,900	-,060
MnO	-,470	,469	,231	,392	1,000	,302	,529	-,078	,233	,471	-,015	,320	,358	,238	,197	,191	,375	,237	,159
MgO	-,890	,854	,820	,901	,302	1,000	-,043	,322	,165	,510	,321	,175	,944	,904	,089	,318	,927	,815	-,274
CaO	-,255	-,002	-,164	-,064	,529	-,043	1,000	,168	-,165	,302	-,092	-,213	-,085	-,125	-,244	,517	-,083	-,078	-,303
Na <sub>2</sub> O	-,360	,278	,264	,219	-,078	,322	,168	1,000	-,662	,319	-,019	-,233	,337	,351	-,699	,494	,273	,353	-,507
K <sub>2</sub> O	-,177	,118	,312	,190	,233	,165	-,165	-,662	1,000	-,062	,343	,247	,151	,085	,926	-,251	,199	,127	,457
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-,699	,722	,510	,698	,471	,510	,302	,319	-,062	1,000	,055	,312	,609	,616	-,056	,228	,678	,602	-,031
Ba	-,224	,192	,154	,176	-,015	,321	-,092	-,019	,343	,055	1,000	-,384	,241	,104	,140	,183	,258	-,039	-,104
Ce	-,235	,382	,432	,411	,320	,175	-,213	-,233	,247	,312	-,384	1,000	,301	,313	,492	-,330	,345	,416	,432
Cr	-,888	,931	,863	,956	,358	,944	-,085	,337	,151	,609	,241	,301	1,000	,952	,133	,156	,973	,879	-,087
Ni	-,861	,882	,862	,935	,238	,904	-,125	,351	,085	,616	,104	,313	,952	1,000	,097	,174	,940	,910	-,152
Rb	-,141	,121	,375	,218	,197	,089	-,244	-,699	,926	-,056	,140	,492	,133	,097	1,000	-,410	,181	,168	,585
Sr	-,416	,139	,133	,122	,191	,318	,517	,494	-,251	,228	,183	-,330	,156	,174	-,410	1,000	,167	,132	-,620
V	-,908	,954	,879	,974	,375	,927	-,083	,273	,199	,678	,258	,345	,973	,940	,181	,167	1,000	,878	-,055
Zn	-,848	,794	,893	,900	,237	,815	-,078	,353	,127	,602	-,039	,416	,879	,910	,168	,132	,878	1,000	-,131
Zr	,237	,092	,014	-,060	,159	-,274	-,303	-,507	,457	-,031	-,104	,432	-,087	-,152	,585	-,620	-,055	-,131	1,000

Diese Ergebnisse lassen sich auch in Form einer hierarchischen Cluster-Analyse darstellen (Abb. 5.15). Für die Berechnung wurde die Ward-Methode und als Intervall der quadratische euklidische Abstand verwendet. Je größer der Wert ist, den der zusammenfassende Ast der verschiedenen Variablen entlang der skalierten Achse erreicht, desto geringer ist die Verwandtschaft zwischen den Variablen und Variablengruppen. Der nahe Bezug zwischen Fe, V, Cr, Ni, Ti und Mg wird gut ersichtlich. Eine enge Verwandtschaft wird auch für die Paare Al und Zn sowie K und Rb postuliert. Für die Paare Mn-Ca, Na-Sr und Ce-Zr bestehen schwächere Beziehungen. Die Gruppe Fe, V, Cr, Ni, Ti und Mg kann mit basischen Gesteinen (Magmatiten oder Metamorphiten) assoziiert werden. Die etwas komplexere Gruppe mit K, Rb, Ce, Zr und Si kann einem sauren Gesteinskomplex oder einem sehr reifen aufgearbeiteten sedimentären Liefergebiet zugeordnet werden. Mn, Ca, Na, Sr und Ba sind nur bedingt auf einen karbonatischen oder sulfatischen Ursprung zurückzuführen. Auf jeden Fall zeigen sich aber auch Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten der verschiedenen Variablen (Elemente).

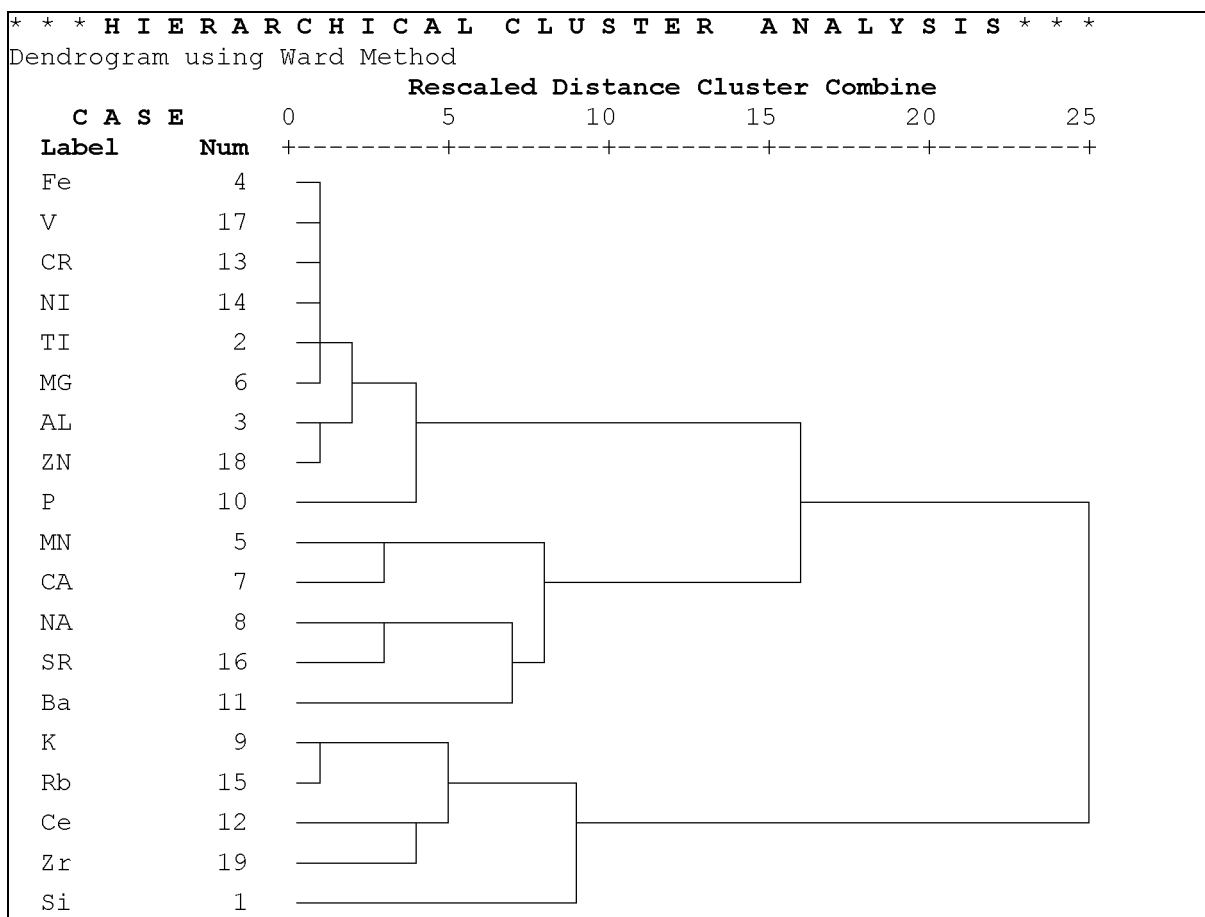


Abb. 5.15: Dendrogramm-Darstellung der Ergebnisse aus der hierarchischen Cluster-Analyse mit dem Statistik-Programm SPSS 9 unter Verwendung der verwendeten Haupt- und Spurenelemente (Num = Spaltennummer innerhalb der Korrelationsmatrix); je größer die Distanz des verbindenden Astes, desto geringer ist der Verwandtschaftsgrad der betrachteten Elemente.

### 5.1.5 Fazit

Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation zeigen relativ hohe  $\text{SiO}_2$ -Gehalte von durchschnittlich 73,4 % und können als Quarz-intermediäre Sandsteine beziehungsweise Litharenite oder Wacken im klassischen Sinn bezeichnet werden. Die Hochwipfel-Sandstein der grobklastischen und der heterolithischen Einheit besitzen einen mittleren CIA-Wert von 59 und CIW-Wert von 64, die auf eine geringe bis mäßige Verwitterung hinweisen. Eine stärkere Verwitterung zeigt der Sandstein aus der feinklastischen Hochwipfel - Einheit (CIA = 65 und CIW = 70) und der Sandstein aus der basalen Einheit (Ordovizium, CIA = 67, CIW = 82). Die Schüttung der Hochwipfel-Sandsteine beginnt demnach mit einem höheren Anteil reiferer und stärker verwitterter Sedimente, die aus einer Umlagerung älterer Sedimente stammen können. Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation weisen keine oder nur eine sehr geringe diagenetische Veränderung und Alteration mit Bildung von Chlorit oder Illit auf. Aufgrund des hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalts kann eine primäre magmatische Provenienz, die einem magmatischen Differentiationstrend folgt, ausgeschlossen werden. Aus den meisten Provenienz-Diagrammen lässt sich kein eindeutiges geotektonisches Milieu für die Hochwipfel-Sandsteine ableiten. Es sind aber Anzeichen für einen aktiven Kontinentalrand oder einen „kontinentalen Inselbogen“ vorhanden. Auch die Anwendung von Provenienz-Diagrammen aus Diskriminanten-Funktionen-Analysen sind mehrdeutig. Eine typisch mafische magmatische Provenienz kann aber ausgeschlossen werden. Durch die Anwendung von Spider-Diagrammen (Multi-Element-Diagramme) kann mittels der Spurenelemente den Hochwipfel-Sandsteine die Provenienz eines kontinentalen Inselbogens oder eines passiven Kontinentalrandes zugeordnet werden. Das Auftreten der eng miteinander assoziierten Elemente Fe, V, Cr, Ni, Ti und Mg weist auf ein basisches bis ultrabasisches metamorphes oder magmatisches Liefergestein, die Gruppe K, Rb, Ce, Zr und Si dagegen auf eine reife sedimentäre kontinentale Quelle oder saure Granitoide und/oder Gneise hin.

Die Sandsteine der Hochwipfel-Formation der Westkarawanken zeigen bezüglich ihrer Haupt- und Spurenelemente eine sehr große Ähnlichkeiten zu den Hochwipfel-Sandsteinen der Karnischen Alpen.

Die an der Basis der Hochwipfel-Formation liegende „basale Einheit“ zeigt starke Abweichungen in ihrer chemischen Gesamtgesteins-Zusammensetzung und kann daher als eigene Einheit ausgegliedert werden. Sie zeigt sehr starke Affinitäten zu den Himmelberg-Sandsteinen des Ordovizium der Karnischen Alpen und besitzt die Provenienz eines passiven Kontinentalrandes.

## 5.2 Schwermineralchemie

Schwerminerale haben trotz ihres geringen Anteils am Gesamtgestein eine große Bedeutung in der Provenienz-Analyse siliziklastischer Sedimentgesteine. Über die Dünnschliff-petrographische Auswertung hinausgehend kommt der Untersuchung der Schwermineralchemie einzelner Phasen eine besondere Bedeutung zu (MORTON, 1991). Hierdurch sind detailliertere Aussagen über Liefergebiete, die dort auftretenden Gesteine und deren Metamorphosegrad möglich (MORTON, 1991; BLATT et al., 1984).

In dieser Arbeit wurden die Schwerminerale Chromspinell (Chromit), Turmalin und Granat analysiert. Die chemische Zusammensetzung von Chromspinell und Turmalin wurde mit dem energiedispersiven System (EDX) der EDAX-Sonde PV 9000 am Rasterelektronenmikroskop Cam Scan 44 des Instituts für Geologie und Paläontologie bestimmt. Zudem wurden ebenfalls Übersichts-Analysen von Granat durchgeführt. Aus fünfzehn Schwermineral-Konzentraten wurden Granate, Turmaline und Chrom-Spinelle herausgepickt und Präparate auf Aluminium-Trägern hergestellt. Diese wurden am Institut für Geologie und Paläontologie mit Kohlenstoff besputtert. Zur Berechnung der Elementgehalte in Atomprozent wurde das Programm SupQ verwendet und eine ZAF-Korrektur (Atomzahlfaktor Z, Absorptionskorrektur A und Fluoreszenzfaktor F) durchgeführt.

Quantitative Granat-Analysen und die Bestimmung der Zusammensetzung der detritischen Hellglimmer wurden an einer Elektronenstrahlmikrosonde Cameca SX 100 des Instituts für Mineralogie und Kristallchemie durchgeführt. Bezüglich der prinzipiellen Meßmethodik (charakteristische Röntgenstrahlung der zu messenden Elemente und Detektoren/Spektrometer) sei auf die Röntgenfluoreszenzanalyse verwiesen. Die Anregung der Probe (bzw. der Standards) und die Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt bei der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) und dem Rasterelektronenmikroskop (REM) mittels eines Strahls aus auftreffenden hochenergetischen Elektronen, wobei eine Auflösung auf der Probenoberfläche von etwa 1  $\mu\text{m}$  erreicht werden kann (GOLDSTEIN et al., 1992). Wesentlich für quantitative Messungen ist die Korrektur von Matrix- oder Interelement-Effekten (GOLDSTEIN et al., 1992). Die Messungen der Probe und des Standards müssen hierbei in Bezug auf Unterschiede in der Elektronen-Rückstreuung, der Dichte, dem Röntgenstrahl-Querschnitt und dem Energieverlust sowie der Absorption korrigiert werden. Das die charakteristische Röntgenstrahlung erzeugende Volumen nimmt mit steigender Ordnungszahl (Z) des zu messenden Elements aufgrund steigender elastischer Streuung ab (GOLDSTEIN et al., 1992). Die relative oder normalisierte generierte Intensität der Röntgenstrahlung variiert mit der Eindringtiefe (z) und wird als Funktion  $\Psi(\rho z)$  dargestellt.  $\rho z$  wird als Massentiefe bezeichnet und ist das Produkt aus Dichte ( $\rho$ ) und Eindringtiefe (z). Die Intensität der Röntgenstrahlung für jede Röntgenlinie der Probe entspricht der Fläche unter der  $\Psi(\rho z)$  -  $\rho z$  - Kurve (GOLDSTEIN et al., 1992). Die Form der  $\Psi(\rho z)$  - Kurve ist von der Ordnungszahl (Z) des zu messenden Elements abhängig. Hierbei wirken sich Rückstreueffekte und Energieverluste durch inelastische Stöße aus. Je höher die Ordnungszahl, desto stärker die Rückstreuung. Der Energieverlust durch inelastische Streuung nimmt dagegen mit steigender Ordnungszahl ab. Generell könne sich diese beiden Effekte aufheben oder zumindest reduzieren (GOLDSTEIN et al., 1992). Zusätzlich sind Röntgenabsorptionseffekte zu berücksichtigen. Mit zunehmender Energie der eintreffenden Elektronen ( $E_0$ ) wird das Anregungsvolumen der Röntgenstrahlung innerhalb der Probe größer. Der Weg der Röntgenstrahlung durch die Probe wächst bei höherem  $E_0$  und damit größerer Eindringtiefe an, wodurch die Absorption ebenfalls ansteigt. Die Absorption folgt der allgemeinen Form eines Schwächungsgesetzes:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho t\right)$$

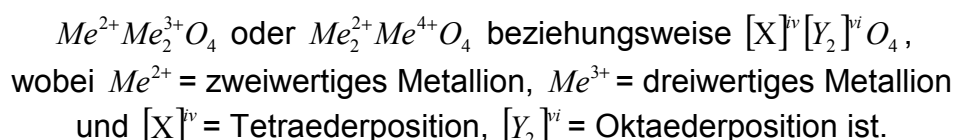
$\frac{\mu}{\rho}$  ...Massenabsorptionskoeffizient,  $t$ ...Pfadlänge des Strahls innerhalb der Probe.

Die photoelektrische Absorption führt zur Ionisation der inneren Atomschalen (GOLDSTEIN et al., 1992). Fluoreszenz tritt auf, wenn die Probe einen Atomtyp enthält, dessen kritische Anregungsenergie geringer ist als die charakteristische Energie der absorbierten Röntgenstrahlung. Bedeutende Fluoreszenzeffekte treten im Fe-Cr-Ni-System auf. Der Fluoreszenzfaktor ist innerhalb des ZAF-Korrekturterms am wenigsten bedeutsam (GOLDSTEIN et al., 1992).

Aus den zwanzig Schwermineralkonzentraten der lichtoptischen Analyse wurden zehn für die Bestimmung der Granatchemie mit der EMS ausgewählt. Für die Analyse der Hellglimmer wurden von elf Proben Glimmer-Konzentrate hergestellt. Hierzu wurde das gesiebte Probenmaterial der Korngröße 125 – 250  $\mu\text{m}$  in mehreren Schritten angereichert. Die Glimmer blieben aufgrund ihres plattigen Habitus an der elektrostatisch aufgeladenen Wand einer Plastikschüssel hängen und konnten dann leicht mit einem Pinsel entfernt werden. Nach dreimaligem Durchlaufen war bereits eine genügend hohe Konzentration erreicht. Alle Proben wurden dann von Herrn Dettmar an der Ruhr-Universität Bochum auf Träger aufgebracht, in Harz eingebettet und poliert. Zur Analyse wurden die Proben in Stuttgart am Institut für Mineralogie und Kristallchemie mit Kohlenstoff besputtert. Vor der eigentlichen Messung wurden die Granate mit Hilfe des energiedispersiven Detektors P $\gamma$ T (Princeton Gamma Technology) als solche identifiziert. Die eigentlichen Analysen erfolgten automatisiert in Blöcken zu 300 Analysen über Nacht. Für die Analysen wurden folgende Einstellungen verwendet. Für die Granat-Analysen wurde der Elektronenstrahl bei einer Stromstärke von 20 nA auf 5  $\mu\text{m}$  fokussiert. Für die Hellglimmer-Analysen wurde der Strahl dagegen auf etwa 7  $\mu\text{m}$  defokussiert, die Stromstärke wurde unverändert beibehalten (Beschleunigungs-Spannung  $U = 20 \text{ kV}$ ). Die Analysen wurden einer ZAF-Korrektur unterzogen.

### 5.2.1 Chromit

Chromspinell ist ein besonders wichtiges semiopakes Schwermineral für die Provenienz-Bestimmung, denn ultramafische Gesteine sind hierfür die einzige Quelle (BLATT et al., 1984). Chromit ist nach IRVINE (1965, in: BARNES & ROEDER, 2001) ein wichtiger petrogenetischer Indikator. Er ist mechanisch relativ widerständig und alterationsbeständig (BARNES & ROEDER, 2001). Chromit gehört als Chromspinell zur Gruppe der Spinelle (Tab. 5.5) mit der allgemeinen Formel:



Tab. 5.5: Chemische Endglieder der Spinellgruppen-Mineralen (nach STOWE, 1987).

Normale Spinelle	Spinell, Magnesiospinell Hercynit	$Mg^{2+} [Al^{3+}]_2 O_4$ $Fe^{2+} [Al^{3+}]_2 O_4$
Normale Chromspinelle	Picrochromit Chromit	$Mg^{2+} [Cr^{3+}]_2 O_4$ $Fe^{2+} [Cr^{3+}]_2 O_4$
Inverse Spinelle	Magnetit Ulvo-Spinell	$Fe^{3+} [Fe^{2+}, Fe^{3+}]_2 O_4$ $Fe^{2+} [Fe^{2+}, Ti^{4+}]_2 O_4$

Bei hohen Temperaturen bilden die normalen Alumochromspinelle und die inversen Titanomagnetit-spinelle eine kontinuierliche Mischungsreihe (STOWE, 1987). Unterhalb von 1300 °C bildet sich eine Mischungslücke aus. Titan und Chrom weisen gegenüber Eisen eine sehr starke Bevorzugung der Oktaederposition auf. Dies führt nach STOWE (1987) während der frühen Phase der gravitativen Differentiation zur Bildung von Chromiten mit einem hohen Cr/Fe-Verhältnis. Dagegen wird innerhalb kontinentaler Gabbro-Komplexe die Chromit-Kristallisation durch Si und Ti unterdrückt. Chromspinelle werden während der Metamorphose durch Reequilibrierungsprozesse verändert. In der Granat-Biotit-Zone der höheren Grünschieferfazies (YARDLEY, 1995) wird Chromit zu 60 bis 100% durch Magnetit ersetzt (STOWE, 1987). Innerhalb der Stauolith-Zone (tiefere Amphibolitfazies) geht dieser Wert dagegen auf 25% zurück und bei hochgradiger Metamorphose existiert eine vollständige Mischungsreihe zwischen Chromit und Magnetit als Endglieder. Relativ hohe Fe/Cr-Verhältnisse metamorpher Spinelle unterscheiden diese von Spinellen gebänderter Intrusivkomplexe (stratiforme Ultrabazitkörper) und alpinotyper Peridotite (STOWE, 1987). Aufgrund unterschiedlicher Cr/Al- und Mg/Fe-Verhältnisse in der Zusammensetzung von Chromspinellen stratiformer und podiformer Komplexe kann eine genetische Zuordnung getroffen werden (EVANS, 1992).

Es können unterschiedliche Trends festgestellt werden. Zum einen handelt es sich um einen Trend mit in weiten Grenzen variablem Cr/(Cr + Al)-Verhältnis bei niedrigem  $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ -Wert (**Cr-Al-Trend**) (BARNES & ROEDER, 2001). Zum anderen tritt aber auch ein Trend auf, der mit zunehmendem  $Fe^{3+}$ -,  $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ - und  $TiO_2$ -Wert ein konstantes Cr/(Cr + Al)-Verhältnis zeigt (**Fe-Ti-Trend**). Ein weiterer Trend ist dem Fe-Ti-Trend sehr ähnlich, nur bleibt hierbei auch das  $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+})$ -Verhältnis konstant („**Kimberlit-Trend**“). Ein letzter, ungewöhnlicher Trend weist einen zunehmenden Al-Gehalt auf („**layered intrusion-Trend; Rum-Trend**“). Cr-Al- und Fe-Ti-Trends tauchen zu unterschiedlichen Anteilen in tholeiitischen Basalten auf (BARNES & ROEDER, 2001). Der Cr-Al-Trend bildet sich über einen weiten Druck-Bereich aus, wogegen der Fe-Ti-Trend hauptsächlich während einer Niedrigdruck-Differentiation stattfindet. Die Cr-reichsten Chromite treten in Boniniten, Diamanten-führenden Kimberliten, Komatiiten und ophiolithischen Chromititen auf.

Chromspinelle können nach BARNES & ROEDER (2001) aus Mantel-Xenolithen und Hochdruck-Xenolithen der Unterkruste in mafischen bis ultramafischen Magmen tiefgelegenen Ursprungs (Alkalibasalte und Kimberlite) stammen. Sie sind einerseits durch Mg-Al-Spinelle *sensu stricto* und andererseits durch  $Fe^{3+}$ -arme Chromite gekennzeichnet. Sie zeichnen einen starken Cr-Al-Trend (Abb. 5.16a) nach. Ophiolithe, alpine Peridotite und ozeanische Peridotite werden durch plutonische ultramafische Kumulatgesteine mit allgemein ozeanischer Affinität repräsentiert. Hierzu sind auch ultramafische Hochdruck-Hochtemperatur-Gesteinskörper des alpinen Typs orogener Gürtel zu rechnen (BARNES & ROEDER, 2001). Es kann wiederum ein starker Cr-Al-Trend von Al-reichen Spinellen zu  $Fe^{3+}$ -armen Chromititen in refraktionären podiformen

und stratiformen Erzlagerstätten erkannt werden. Sie zeigen niedrigere und engere  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ -Werte und niedrige  $\text{TiO}_2$ -Gehalte. Kontinentale mafische Intrusionen zeigen einen starken Fe-Ti-Trend (Abb. 5.16), einen schwächeren Rum-Trend und eine ausgeprägte Spinell-Lücke. Es treten relativ niedrige  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalte auf. Subvulkanische mafische Intrusionen zeigen einen stark entwickelten Fe-Ti-Trend und erhöhte Ti-Gehalte. Weiter sind Chromspinelle in zonierten ultramafischen Komplexen vom Alaska-Typ vertreten (BARNES & ROEDER, 2001). Sie zeigen einen deutlichen Fe-Anreicherungs-Trend. Spinelle weisen in tholeiitischen Basalten und Boniniten eine stark bimodale Verteilung in Chromit und Magnetit auf. Ein Cr-Al-Trend ist besonders in Basalten mittelozeanischer Rücken (MORB) und Inselbogen-Tholeiiten zu erkennen. Der Fe-Ti-Trend zeigt sich hingegen besonders deutlich in kontinentalen Flutbasalten, wobei der Mg-Gehalt deutlich erniedrigt ist. Ozeanische Intraplatten-Tholeiite zeigen ebenfalls einen sehr starken Fe-Ti-Trend, tendieren aber zu typischen Chromiten. Boninite zeigen sehr hohe  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ -Verhältnisse. Magnetite in tholeiitischen Basalten sind nach BARNES & ROEDER (2001) generell Ti-reich. Die Gruppe der Alkalibasalte und Lamprophyre umfasst alkalische, peralkalische, potassische und ultrapotassische Gesteine des Lamprophyr-Clans (Lamprophyre, Lamproite, Kimberlite). Diese Gruppe zeigt eine bimodale Verteilung mit der insgesamt größten Streuung. In den Kimberliten ist ein charakteristischer Trend (Kimberlit-Trend) mit variablem  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+})$  und begrenztem  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ -Verhältnis entwickelt. Mg- und Cr-reiche Endglieder sind mit Diamant-führenden Kimberliten assoziiert. Spinelle aus Lamproiten und anderen stark potassischen Magmen haben allgemein hohe  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ -Verhältnisse. Spinelle aus Komatiiten zeigen hohe Cr-Gehalte mit weitem  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ -Verhältnis und nahezu konstanten  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ - und  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ -Verhältnissen. Spinelle in metamorphen Gesteinen erfuhren oft eine Al-Abreicherung im Übergang zur Amphibolit-Fazies.

Zusammenfassung der möglichen Spinell-Quellen:

- Mantel- und Hochdruck-Xenolithe
- Ophiolithe, alpine Peridotite und ozeanische Peridotite
- Kontinentale mafische Intrusionen
- zonierte ultramafische Komplexe vom Alaska-Typ
- tholeiitische Basalte und Boninite
- Alkalibasalte und Lamprophyre
- Komatiite
- Metamorphe Ultrabasite

Tab. 5.6: Zusammensetzung der gemessenen Chrom-Spinelle (Gew.-%; auf 100 % normiert).

Probe	MgO	FeO(t)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
A1/10-1	8,6	30,7	47,2	13,5	0,0
A1/10-2	8,6	28,6	48,4	14,5	0,0
A1/10-3	4,6	43,4	49,0	3,1	0,0
A1/10-4	15,2	19,5	32,2	32,7	0,3
A1/13-1	11,3	30,6	31,5	24,8	1,9
A1/13-2	11,5	30,5	32,8	23,2	2,0
A3/13-1	5,9	35,0	42,6	15,7	0,7
A3/13-2	6,5	34,5	43,3	14,9	0,8



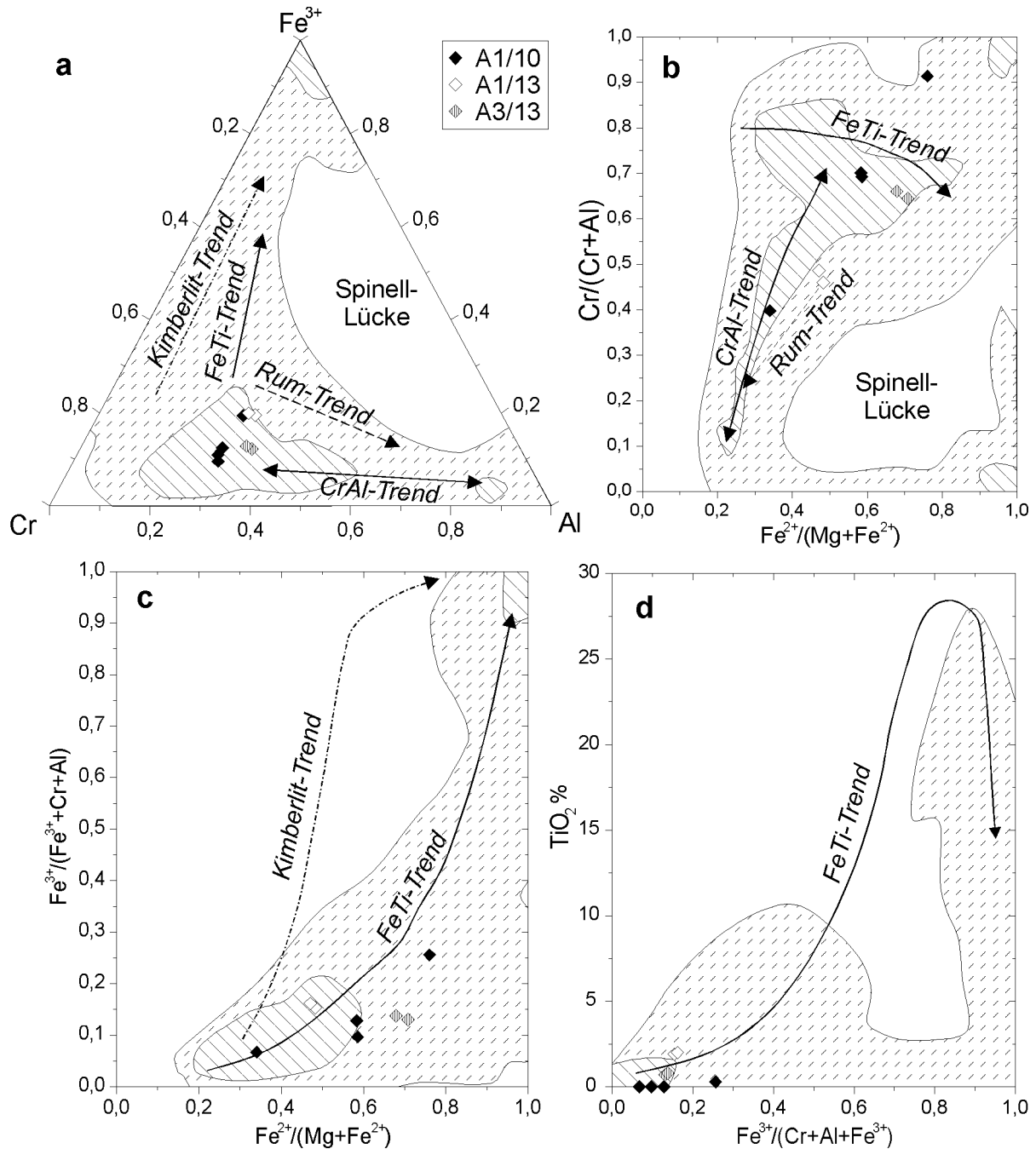
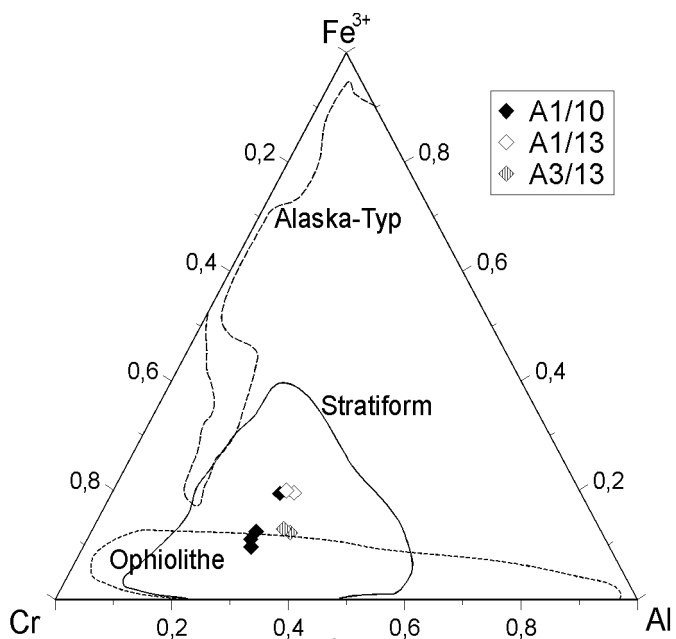


Abb. 5.16: Ternäre und binäre Diagramme zur Darstellung von Entwicklungstrends in Chromspinnellen; innerhalb der unterbrochen schraffierten Fläche befinden sich 90 % der Spinnelle des Datensatzes nach BARNES & ROEDER (2001), innerhalb der durchgezogen schraffierten 50 %. Eingezeichnet sind die Analysen von acht Chrom-Spinnellen aus den Westkarawanken, sie stammen alle aus den stratigraphisch höheren Anteilen der Hochwipfel-Formation ( $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalte wurden berechnet; verändert nach BARNES & ROEDER, 2001).

Die gemessenen Chromspinnelle stammen alle aus den stratigraphisch höheren Anteilen der Hochwipfel-Formation, nämlich aus den Bereichen Suheljgraben und Petelinjek. Zur Berechnung der Mineralformel wurde eine Normierung der Kationenladung auf acht Sauerstoffe durchgeführt und die Ladungsanpassung auf die Tetraeder- und Oktaederplätze für  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  dreimal iteriert. Diese Berechnungen sind vor allem für Kompositions- und Diskriminierungs-Diagramme notwendig. Die sich ergebende Kationenbesetzung in den Mineralformeln der Chromspinnelle ist in Tab. 5.7 angegeben.

Tab. 5.7: Kationen-Positionen der Chrom-Spinelle ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis durch drei Iterationen bestimmt).

Probe	Mg	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	Cr	Al	Ti
A1/10-1	0,42	0,58	0,26	1,22	0,52	0,00
A1/10-2	0,42	0,59	0,19	1,25	0,56	0,00
A1/10-3	0,24	0,76	0,51	1,36	0,13	0,00
A1/10-4	0,66	0,34	0,13	0,74	1,12	0,01
A1/13-1	0,51	0,48	0,30	0,76	0,89	0,04
A1/13-2	0,52	0,47	0,31	0,79	0,84	0,05
A3/13-1	0,29	0,71	0,26	1,11	0,61	0,02
A3/13-2	0,32	0,68	0,27	1,13	0,58	0,02

Abb. 5.17: Ternäres  $\text{Fe}^{3+}$ -Cr-Al-Diagramm mit den Provenienz-Feldern nach COOKENBOO et al. (1997).

Der gelegentliche geringe Einbau von Ti erfolgt durch eine gekoppelte Substitution von  $2\text{Fe}^{3+}$  gegen  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ . Das  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis im System Chromspinell und silikatische Schmelze wird durch die Sauerstoff-Fugazität  $f\text{O}_2$  bestimmt (z.B. DICK & BULLEN, 1984). Aus diesem Grund ist Chromspinell ein sehr sensibler Indikator für petrogenetische Prozesse. Es handelt sich bei den gemessenen Spinellen meist um Al-reiche Chromspinelle mit einem insgesamt geringeren  $\text{Fe}^{3+}$ - als Al-Gehalt. Im ternären Klassifikationsdiagramm nach STEVENS (1944) mit den Endgliedern „normaler Spinell“, „normaler Chromspinell“ und „inverser Spinell“ (nach STOWE, 1987) handelt es sich damit im wesentlichen um Aluminium-Chromite, untergeordnet

um Eisen-Chromite und Chromspinelle *sensu stricto* und daher um „normale Chromspinelle“.

Im ternären  $\text{Fe}^{3+}$ -Cr-Al-Diagramm (Abb. 5.17) fallen die Chromspinelle in das Feld stratiformer Komplexe und in den Randbereich zu ophiolithischen Körpern (COOKENBOO et al., 1997, in: POWER et al., 2000).

Im Provenienz-Diagramm nach POBER & FAUPL (1988) handelt es sich um Chromspinelle aus Kumulaten (Duniten), Harzburgiten oder Lherzoliten alpinotyper Peridotite (Abb. 5.18a). Abb. 5.18b vergleicht die Provenienz alpinotyper Peridotite mit geotektonischen Milieus. Die Chromspinelle aus den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation kommen in den Feldern stratiformer Intrusionen und alpinotyper Peridotit-Komplexe zu liegen. Möglich ist auch die Provenienz eines MORB (Basalt mittelozeanischer Rücken) und eventuell von Meeresboden-Peridotiten oder back arc - Basalten.

Sehr umfangreiche Untersuchungen zur Provenienz von Chromspinellen wurden von BARNES & ROEDER (2001) durchgeführt. Sie unterscheiden in einem Datensatz von 26297 Spinell-Analysen neun Provenienz-Kategorien mit insgesamt 33 Subkategorien.

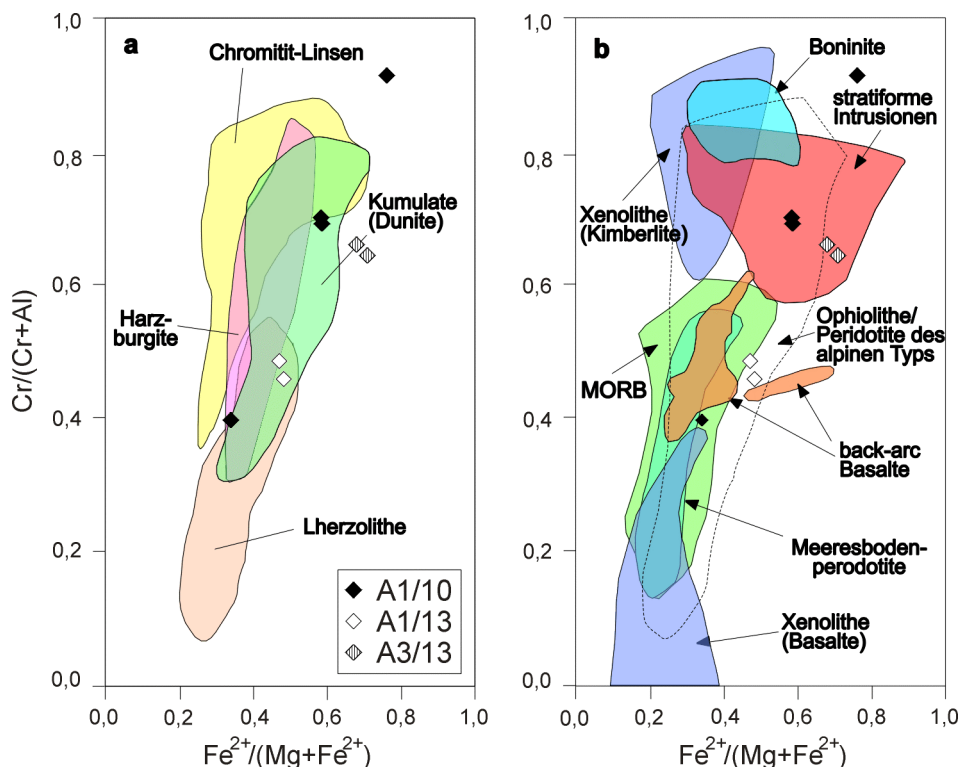


Abb. 5.18: Provenienz-Diagramme für a) Chromspinnelle aus Ophiolithen alpinotyper Peridotite (verändert nach POBER & FAUPL, 1988) und b) verschiedene geotektonische Milieus (MORB = Basalte mittelozeanischer Rücken; verändert nach POBER & FAUPL, 1988, DICK & BULLEN, 1984, IRVINE, 1967 und STEVENS, 1944).

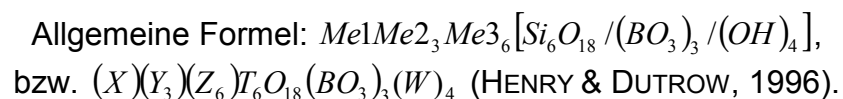
Anstelle einer graphischen Darstellung einer sehr großen Anzahl von Provenienz-Diagrammen sind für die Chromspinnelle der Hochwipfel-Sandsteine die resultierenden Provenienz-Subkategorien nach BARNES & ROEDER (2001) aufgeführt. Für die Provenienz-Aussage ist primär das ternäre  $\text{Fe}^{3+}$ -Cr-Al-Diskriminierungs-Diagramm bedeutsam. Das binäre  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ - $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ -Diagramm bietet ebenfalls gute Voraussetzungen für eine Provenienz-Diskriminierung. Für Probe A1/10 (Suheljgraben) ist eine Provenienz aus geschichteten Ultramafit-Komplexen („layered intrusions“), aus Chromitit-Lagen geschichteter Ultramafit-Komplexe und aus Flutbasalten denkbar. Mantel- und Unterkrusten-Xenolithe in Basalten und Alkalibasalten könnten eventuell ebenfalls beteiligt sein. Für die Probe A1/13 (Suheljgraben) erscheint ebenfalls eine Provenienz aus geschichteten Ultramafit-Komplexen („layered intrusions“) wahrscheinlich. Die Probe A3/13 stammt aus dem Bereich des Petelinjek. Die Chromspinnelle dieser Probe deuten ebenfalls auf eine Provenienz aus geschichteten Ultramafit-Komplexen („layered intrusions“) hin. Weitere Provenienzen sind Ophiolithe, alpine Peridotite und ozeanische Peridotite, Ozeaninseln, Ozeanboden und Inselbögen, sowie subvulkanische Intrusionen, die jedoch auch zu den layered intrusions gerechnet werden können. Diese Provenienzen treten aber nicht bei allen drei Proben und auch nicht in allen Diskriminierungs-Diagrammen auf. Aus diesem Grund wird besonderes Gewicht auf die Provenienzen von Xenolithen in Basalten und Alkalibasalten, sowie geschichteten Ultramafit-Komplexen („layered intrusions“) gelegt. Dagegen haben POWER et al. (2000) im geschichteten Rum-Intrusiv-Komplex von Schottland detritische Chromspinnelle untersucht und mit *in situ*-Chromspinnellen verglichen. Sie kommen zu dem Schluß, daß die gängigen petrogenetischen Diskriminierungs-Diagramme nicht auf repräsentativen Daten beruhen. Diese Einschätzung wird jedoch durch die aktuelle Arbeit von BARNES & ROEDER (2001) widerlegt.

Die detritischen Chromspinelle in den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation stammen demnach aus einem geschichteten Ultramafit-Komplex („layered intrusions“) oder wurden als Xenolithe aus dem Erdmantel oder der Unterkruste in einem basaltischen oder alkalibasaltischen Magma in höhere Krustenbereiche gefördert.

### 5.2.2 Turmalin

Turmalin ist nach Zirkon das zweithäufigste nichtopake Schwermineral (BLATT et al., 1984). Auch in den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation ist er ein relativ häufig auftretendes und stabiles Schwermineral. Natürliche Turmaline weisen eine sehr komplexe Chemie auf (WERDING & SCHREYER, 1996). Die Ursache hierfür liegt in der großen Zahl an Kationensubstitutionen auf verschiedenen Plätzen, speziell auf dem 9-fach koordinierten (3a)-Platz (X). Dieser ist in alkalifreien Turmalinen vakant. Die meisten Variationen lassen sich jedoch durch die Anteile von Fe und Mg beschreiben. Die häufigsten Turmalin-Typen sind Schörl, Dravit, Elbait und Uvit (Tab. 5.8). Das synthetische ideale Endglied Dravit tritt praktisch nie auf (WERDING & SCHREYER, 1996). Die X-Position enthält maximal 75 – 90 % Na. Aufgrund stöchiometrischer Überlegungen muß die Y-Position bei Elbait durch gleiche Mengen von Al und Li besetzt sein. Es existieren Mischkristallreihen von Schörl zu Elbait und von Schörl zu Dravit. Die Austauschvektoren sind  $MgFe_{-1}$  für die Mischkristallreihe Schörl-Dravit und  $LiAlFe_{-2}$  für die Reihe Schörl-Elbait. Zwischen Dravit und Elbait und über einen weiten Bereich des ternären Feldes (Elbait, Schörl, Dravit) tritt eine Mischungslücke auf (Abb. 5.20a). Es wurde bisher aber kein experimenteller Beweis für diese Mischungslücke erbracht (WERDING & SCHREYER, 1996). Nach WERDING & SCHREYER (1996) scheint die Mischungslücke zwischen Dravit und Elbait aufgrund der Ähnlichkeit von Mg und Li unwahrscheinlich zu sein. Nach HENRY & DUTROW (1996) besteht eine teilweise bis vollständige Mischkristallreihe zwischen Dravit und Uvit.

Schörl und Elbait stammen aus granitischen und pegmatoiden Paragenesen (MORTON, 1991). Die Li-Turmalin-Spezies (Elbait) ist auf Li-reiche Pegmatite beschränkt (HENRY & DUTROW, 1996). Dravit und Uvit sind typisch metamorphen oder metasomatischen Ursprungs, sofern der Gehalt an Mg pfu (pro Formeleinheit) größer als 0,2 ist (HENRY & DUTROW, 1996; MORTON, 1991). Hydrothermale Turmaline weisen einen wesentlich niedrigeren Fe- und Mn-Gehalt und höhere Mg-, Ca-, Sr- und Sn-Gehalte als Turmaline gewöhnlicher Granite auf (BLATT et al., 1984). Der Gehalt an Cr, Ni, Sc und V ist ebenfalls höher als in granitoiden Gesteinen. Nach HENRY & DUTROW (1996) ist das Auftreten von V in Turmalin ein Zeichen für eine Genese in Cr-reichen Gesteinen oder graphitischen Schiefen. Ni dagegen tritt in Turmalinen aus dem Kontakt zwischen Kalksilikaten und Serpentin (metamorphisierte Mantel-Ultramafite) auf. Turmaline besitzen daher insgesamt ein großes Provenienz-Potential.



Tab. 5.8: Chemische Zusammensetzung von Turmalinendgliedern (nach WERDING & SCHREYER, 1996).

Schörl	$NaFe_3^{2+}(Al, Fe^{3+})_6[(OH)_4/(BO_3)_3/Si_6O_{18}]$	ditrighonal-pyramidal
Dravit	$NaMg_3Al_6[(OH)_4/(BO_3)_3/Si_6O_{18}]$	
Elbait	$Na(Li, Al)_3Al_6[(OH)_4/(BO_3)_3/Si_6O_{18}]$	
Uvit	$CaMg_3(Al_5Mg)[(OH)_4/(BO_3)_3/Si_6O_{18}]$	

Im Fall der Turmaline aus der Hochwipfel-Formation handelt es sich im wesentlichen um Mischkristalle der Schörl-Dravit-Reihe. Im FeO-MgO-Diagramm nach MORTON (1991) müßten die Turmaline aber als Uvite und untergeordnet als Dravite bezeichnet werden (Abb. 5.19). Diese Klassifizierung erscheint aber nicht sinnvoll, da Li-reichere Turmaline aus Turmalin-Mikroklin-Muskovit-Pegmatiten des ostalpinen Kristallins des Wollanig-Zuges ebenfalls als Dravite bezeichnet werden können. Die gemessenen Turmaline besitzen einen relativ hohen Mg-Gehalt und stammen daher nicht aus granitoiden und pegmatoiden Liefergesteinen (Elbait-reiche Turmaline). Stratigraphisch zeigt sich kaum oder keine Veränderung in der Turmalin-Zusammensetzung. Auch die Turmaline aus der Auernig-Formation weisen eine mit denen der Hochwipfel-Formation vergleichbare Chemie auf, sie sind aber im Durchschnitt etwas Fe-reicher und Mg-ärmer als die der Hochwipfel-Sandsteine. Zum Vergleich wurden Turmaline aus dem ostalpinen Kristallin des Mirnock- und Wollanig-Zuges dargestellt. Sie trennen sich deutlich von den detritischen Turmalinen des Karbon. Problematisch ist hierbei aber, daß die Proben aus dem Wollanig-Kristallin aus einem Turmalin-Mikroklin-Muskovit-Pegmatit stammen. Dieser müsste folglich nachträglich metamorph verändert worden sein, was aber in einem polymetamorphen Kristallin-Komplex ohne weiteres möglich ist. Die Turmalinchemie ändert sich damit aber nicht zwingend.

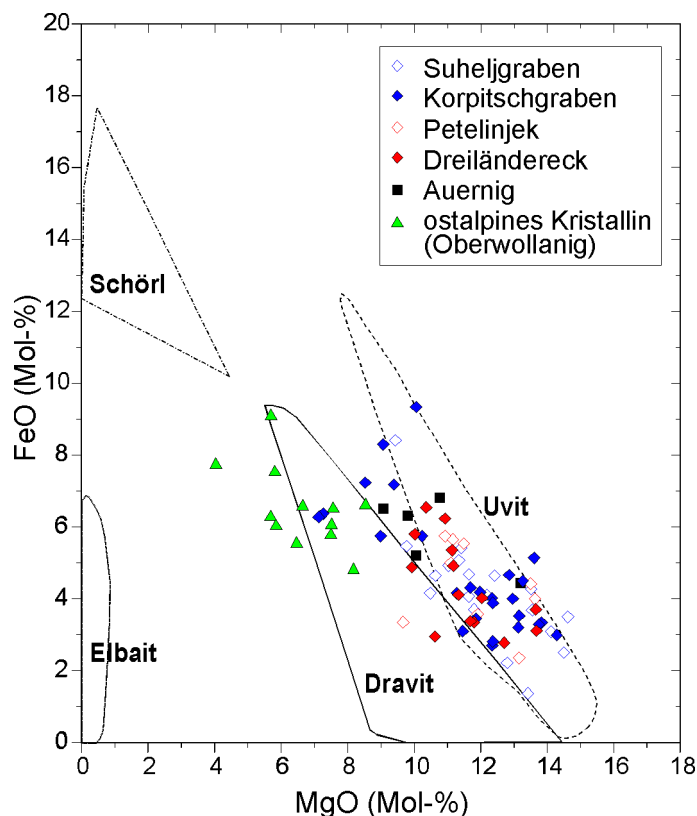


Abb. 5.19: FeO-MgO-Diagramm zur Turmalin-Klassifizierung; Hauptaufschlussbereiche der Hochwipfel-Formation im Vergleich mit Turmalinen aus der Auernig-Formation und aus dem ostalpinen Kristallin (Oberwollanig) (verändert nach MORTON, 1991).

Ein weiteres Diagramm zur Klassifizierung und Provenienz-Diskriminierung stammt von HENRY & GUIDOTTI (1985). Es handelt sich um ternäre Diagramme mit  $Al-Al_{50}Fe(tot)_{50}-Al_{50}Mg_{50}$  beziehungsweise  $Ca-Fe(tot)-Mg$  in den Apices (Abb. 5.20a und b). Das zweite Diagramm wurde der Übersichtlichkeit halber bei  $Ca_{50}$  zu einem Trapez abgeschnitten.

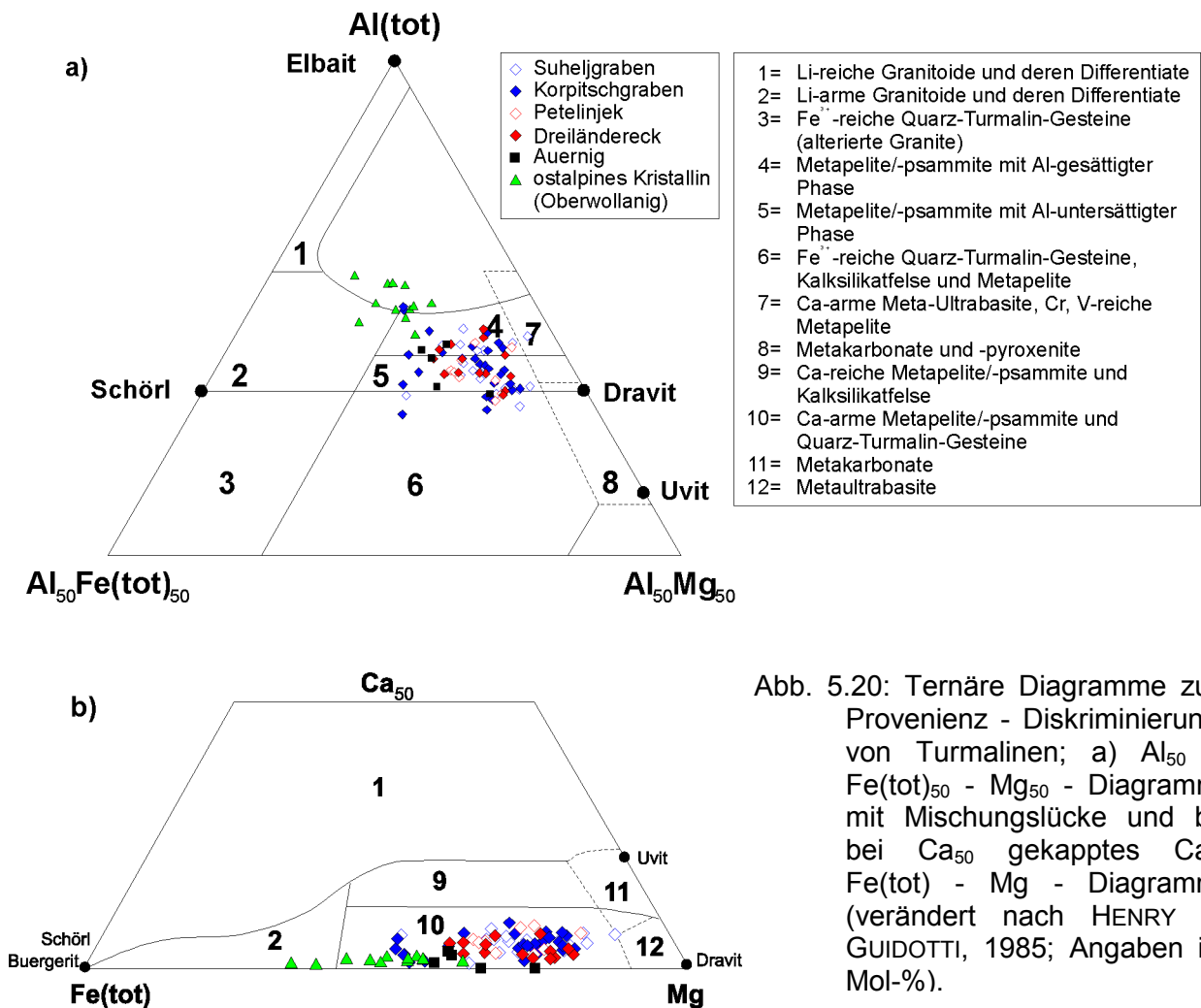


Abb. 5.20: Ternäre Diagramme zur Provenienz - Diskriminierung von Turmalinen; a) Al<sub>50</sub> - Fe(tot)<sub>50</sub> - Mg<sub>50</sub> - Diagramm mit Mischungslücke und b) bei Ca<sub>50</sub> gekapptes Ca-Fe(tot) - Mg - Diagramm (verändert nach HENRY & GUIDOTTI, 1985; Angaben in Mol-%).

Die Turmaline der Hochwipfel-Formation fallen dem Diskriminierungsdiagramm nach HENRY & GUIDOTTI (1985) größtenteils in die Felder metapelitischer Provenienz. Es handelt sich bei den Liefergesteinen um Metapelite oder Metapsammite mit oder ohne eine Alumosilikatphase in der Paragenese (Nr. 4 und 5, Abb. 5.20a). Nur wenige Proben fallen in den Randbereich des Feldes Fe<sup>3+</sup>-reicher Quarz-Turmalin-Gesteine, Kalksilikatefelse und Metapelite (Nr. 6). Möglicherweise handelt es sich um eine Überlappung der Provenienz-Felder oder/und einen Meßfehler der semiquantitativen EDX-Methode. Die Turmaline aus dem ostalpinen Kristallin (Oberwollanig) tendieren aus dem Feld der Metapelite (Nr. 4) in Richtung auf die Mischungsreihe Schörl-Elbait und das Feld Li-armer Granitoide und deren Differentiate (Nr. 2), was mit der bisherigen Interpretation durch ANDERLE (1982a) übereinstimmen würde. Einige Turmaline fallen hierbei in das Feld der Mischungslücke, was entweder auf Messfehler durch die semiquantitative EDX-Methode oder auf die Annahme einer zu großen Mischungslücke durch HENRY & GUIDOTTI (1985) zurückzuführen ist (vgl. WERDING & SCHREYER, 1996). Im Ca<sub>50</sub> - Fe(tot) - Mg -Diagramm (Abb. 5.25b) fallen die Turmaline der Hochwipfel- und der Auernig-Sandsteine in das Feld Ca-armer Metapelite oder Metapsammite und Quarz-Turmalin-Gesteine (Nr. 10). Von den Turmalinen aus dem ostalpinen Kristallin (Oberwollanig) fallen zwei Proben in das Feld Li-armer Differentiate (Nr. 2), alle anderen jedoch ebenfalls in das Feld der Metapelite. Es kann sich somit bei den Turmalin-Mikroclin-Muskovit-„Pegmatiten“ des Ostalpins (Wollanig- und Mirnock-Kristallin) um migmatoide Aufschmelzungen metapelitischer Gesteine und nicht um eine primär magmatische Genese handeln. Das Auftreten von Pegmatiten in den Ostalpen ist auf

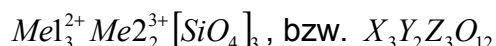
das paläozoische Kristallin und die Umgebung variszischer Intrusiva beschränkt (circa 260 M.a., MALI, 2001). Eine Migmatisierung der Umgebungsgesteine während einer damit verbundenen HT-LP-Metamorphose kann hiermit assoziiert werden.

Turmaline mit ähnlichen Zusammensetzungen werden von PLIMER (1986) aber auch aus Turmaliniten des Golden Dyke Dome (Australien) und von PRESTON et al. (2002) aus der Nordsee beschrieben. Sie stammen aus exhalativen Ablagerungen, die isochemisch metamorph überprägt wurden und von karbonatreichen Metapeliten umgeben sind. Eine vergleichbare Chemie zeigen auch Turmaline aus Turmaliniten, Graniten und Quarz-Turmalin-Adern proterozoischer massiger Sulfidlagerstätten von Indien (DEB et al., 1997).

Die Chemie der detritischen Turmaline aus den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation weist auf ein metamorphes oder metasomatisches Liefergebiet hin, in dem im wesentlichen Metapelite oder Metapsammite (Ca-arm) zur Abtragung kamen. Auf Fe<sup>3+</sup>-reiche Quarz-Turmalin-Gesteine aus Gang-Komplexen und Kalksilikatfelsen lassen nur wenige Analysen schließen.

### 5.2.3 Granat-Gruppe

Die Granat-Geochemie wurde bereits vielfach verwendet, um unterschiedliche Sediment-Schüttungen und Liefergebiete voneinander zu trennen (MORTON, 1991). Granate voneinander differierender Paragenesen nehmen unterschiedliche Felder in Kompositions-Diagrammen ein. Eine Identifikation des Liefergebiets durch die Granat-Chemie ist daher möglich (MORTON, 1991, 1985; HAUGHTON & FARROW, 1989). Bei einer Mischung verschiedener Quellen in Folge komplexer Liefergebiete, Sediment-Aufarbeitung oder Diagenese können Übergänge auftreten. Zur Granat-Gruppe gehören die Endglieder der Pyralspit-Reihe und der Ugrandit-Reihe. Die allgemeine Formel ist:



X-Kation koordiniert mit 8 ( $\pm$  deformierter Würfel), Y-Kation koordiniert mit 6 ( $\pm$  deformierter Oktaeder), Z-Kation koordiniert mit 4 ( $\pm$  Tetraeder) Sauerstoffatomen (MEAGHER, 1982).

Tab. 5.9: Chemische Endglieder der Granatgruppen-Mineralen (nach STRÜBEL & ZIMMER, 1991).

Pyralspit-Reihe		kubisch, Rhombendodekaeder und Ikositetraeder	Ugrandit-Reihe	
Pyrop	$Mg_3 Al_2 [SiO_4]_3$		Uvarowit	$Ca_3 Cr_2 [SiO_4]_3$
Almandin	$Fe_3 Al_2 [SiO_4]_3$		Grossluar	$Ca_3 Al_2 [SiO_4]_3$
Spessartin	$Mn_3 Al_2 [SiO_4]_3$		Andradit	$Ca_3 Fe_2 [SiO_4]_3$

Durch die Verhältnisse der wesentlichen Kationen im Granat lässt sich die metamorphe Fazies bestimmen, in der sich das Korn bildete (BLATT et al., 1984). Mg<sup>2+</sup> (0,65 Å) und Fe<sup>2+</sup> (0,74 Å) weisen einen kleineren Ionenradius als Mn<sup>2+</sup> (0,80 Å) und Ca<sup>2+</sup> (0,99 Å) auf (z.B. OTTONELLO, 1997). Das Verhältnis (FeO + MgO) / (CaO + MnO) nimmt mit dem Metamorphosegrad (Druckerhöhung) deutlich zu (NANDI, 1967; STURT, 1962), da nach dem „Prinzip von le Chatelier und Braun“ (Prinzip des kleinsten Zwangs; z.B. SCHRÖTER et al., 1986) Ca<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup> durch Mg<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+</sup> ersetzt werden. Falls die Granate von Ca-armen-Individuen dominiert werden, kann dagegen die Möglichkeit einer Sediment-Aufarbeitung und/oder diagenetischen Überprägung angenommen werden, da Ca-Granate bei hochdiagenetischen Bedingungen (vgl. Metamorphose) deutlich schneller gelöst und zerstört werden (MORTON & HALLSWORTH, 1999).

Tab. 5.10: Durchschnittliche Anteile (in Molekül-%) der fünf wichtigsten Granat-Endglieder in verschiedenen Gesteinstypen (verändert nach WRIGHT, 1938).

Gestein	Almandin	Andradit	Grossular	Pyrop	Spessartin
<i>Pegmatite</i>	41,8				47,1
<i>Granite</i>	56,8				36,0
<i>kontaktalterierte kieselige Gesteine</i>	56,4				30,7
<i>Biotit-Schiefer</i>	73,0		6,0	13,8	
<i>Amphibol-Schiefer</i>	53,6		20,7	20,3	
<i>Eklogite</i>	39,1		18,5	37,4	
<i>Kimberlite, Peridotite</i>	13,4		9,0	72,3	
<i>verschiedene basische Gesteine</i>	34,4	15,6	28,7	20,7	
<i>kalkige Kontaktgesteine</i>		40,8	51,5		

Für die Provenienz-Diskriminierung mittels der Granat-Chemie wurden in insgesamt zehn Sandstein-Proben der Hochwipfel-Formation zusammen 1340 Analysen durchgeführt. 1254 Datensätze genügten den Anforderungen mit einer Toleranz von  $100 \pm 2$  Gew.-% der Analysen-Summe. Wenn möglich wurden je Probe mehr als 100 Körner gemessen, um eine verlässliche statistische Aussage treffen zu können. Es zeigten sich keine ausgeprägten Zonierungen innerhalb der einzelnen Granat-Körner, so daß eine statistisch zufällige Position innerhalb eines jeden Kornes zur Messung verwendet wurde. Es wurden Granate aus den vier Petrofazies-Typen der Leichtmineral-Analyse A2, B, C1 und C2 untersucht. In Abb. 5.21 sind diese Petrofazies-Typen zusammen in einem ternären Endglieder-Diagramm nach BARTH (1962) dargestellt (vgl. PRESTON et al., 2002).

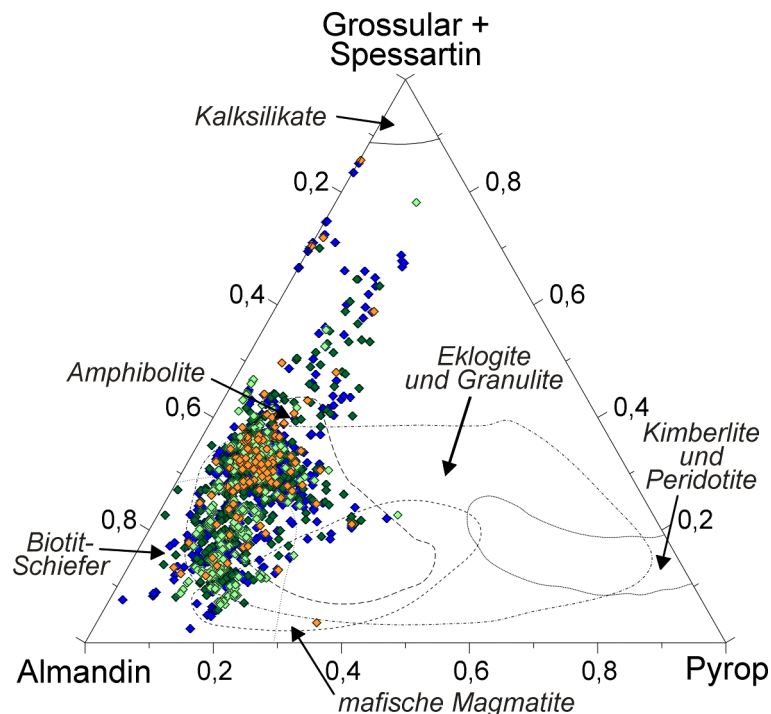


Abb. 5.21: Darstellung der Granat-Analysen im ternären Endglieder-Diagramm (verändert nach BARTH, 1962; N = 1254, Hochwipfel-Formation); orange: Petrofazies-Typ A2, blau: Petrofazies-Typ B, hellgrün: Petrofazies-Typ C1 und dunkelgrün: Petrofazies-Typ C2 (vgl. Abschnitt 4.1 – Leichtmineral-Analyse).



Abgesehen vom etwas geringeren Datensatz des Petrofazies-Typs A2 zeigen sich für die vier Petrofazies-Typen sehr ähnliche Punktwolken. Es kommen die Provenienzfelder der „Amphibolite“, „Eklogite und Granulite“, sowie „Biotit-Schiefer“ und untergeordnet auch „mafische Magmatite“ in Frage. Einige Proben plotten außerhalb der definierten Felder in Richtung auf das Feld der „Kalksilikate“. Im Folgenden sollen die beiden Untereinheiten der Hochwipfel-Formation (grobklastische Einheit und heterolithische Einheit) betrachtet werden, um einen eventuellen vertikalen Trend erkennen zu können.

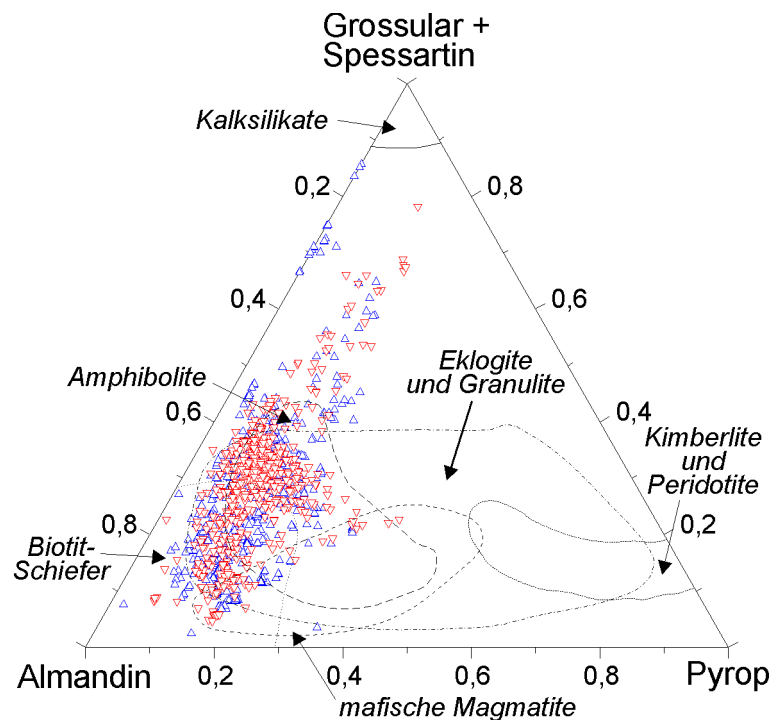


Abb. 5.22: Darstellung der Granat-Analysen im ternären Endglieder-Diagramm, getrennt nach Untereinheiten der Hochwipfel-Formation (N = 1254, Hochwipfel-Formation); blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel-Einheit (verändert nach BARTH, 1962).

In Abb. 5.22 treten auch zwischen den beiden Untereinheiten der Hochwipfel-Formation keine erkennbaren Unterschiede auf. In der grobklastischen Hochwipfel-Einheit treten einige sehr Ca+Mn - reiche und nahezu Mg - freie Granate auf, ihre Anzahl (N = 17) ist jedoch statistisch nicht signifikant. Der Großteil der Messungen liegt im Feld der „Amphibolite“. Eine untergeordnete Menge der Analysen fällt in das Feld der „Biotit-Schiefer“. Das Feld der „Eklogite und Granulite“ kann ebenfalls als mögliche Provenienz der Granate betrachtet werden, das Feld der „mafischen Magmatite“ erscheint dagegen unwahrscheinlich. Die Annahme von Granaten aus Eklogiten oder Granuliten ist aber nicht zwingend (vgl. Feld der „Amphibolite“). Es scheint, daß von BARTH (1962) nur Granate aus basischen Metamorphiten untersucht wurden (wenn hierbei die „Biotit-Schiefer“ eingeschlossen werden). Die Zahl der für die Diskriminierung herangezogenen Analysen und die Kriterien zur Abgrenzung der Felder sind bei BARTH (1962) nicht erläutert. Granate aus mafischen Magmatiten sind außerdem nicht bekannt (freundliche mündliche Mitteilung, MASSONNE, 2002). Weiter wurden Granate aus Metapeliten überhaupt nicht angeführt. Eine Zuordnung der gemessenen Granate zu verschiedenen Liefergesteinen ist mittels dieses Diagramms demnach unsicher. Nach NANDI (1967) können in Metapeliten der Regionalmetamorphose (Versenkungs-Metamorphose) aufgrund der Druck-kontrollierten negativen Korrelation von (CaO +

MnO) gegen (FeO + MgO) (in NANDI, 1967 nicht spezifiziert, in STURT, 1962 graphisch als Gew.-% aufgetragen) mit zunehmendem Druck diskrete Metamorphose-Zonen unterschieden werden. NANDI (1967) verwendete jedoch nur 84 Proben für die Abgrenzung der Metamorphose-Zonen. Die Darstellung der Granate, die innerhalb der vorliegenden Arbeit gemessenen wurden, erfolgt zuerst wieder nach Petrofazies-Typen (Abb. 5.23). Auffallend ist hierbei, daß im Petrofazies-Typ A2 (orange) relativ wenig Granate in der oberen Kyanit- und Sillimanit-Zone auftreten. Dies könnte aber auch durch die geringere Datenmenge bedingt sein. Sehr auffallend ist vor allem die in jedem Petrofazies-Typ auftretende Ausdünnung im Bereich der mittleren bis höheren Kyanit-Zone. Sie könnte auf zwei diskrete, getrennte Liefergebiete mit unterschiedlichem Metamorphose-Grad hinweisen. Allgemein scheinen (unter der Annahme von Metapeliten!) Metamorphite der höheren „Granat-Zone“ bis „Sillimanit-Zone“ als Liefergebiete in Frage zu kommen. Die „Granat-Zone“ entspricht in etwa der mittleren und höheren Grünschiefer-Fazies, die „Kyanit-Zone“ (niedrigere Temperatur-Zone) und „Sillimanit-Zone“ (höhere Temperatur-Zone) der Amphibolit-Fazies oder im Fall der „Sillimanit-Zone“ auch der Granulit-Fazies bei basischen Edukten (z.B. YARDLEY, 1995: 94).

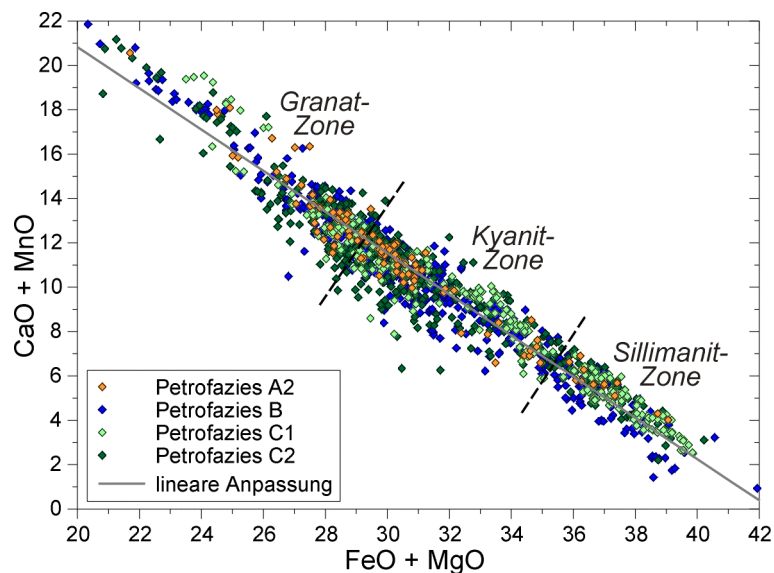


Abb. 5.23: Binäres (CaO + MnO) – (FeO + MgO) – Diagramm für Granate aus Metapeliten mit Abgrenzung von Metamorphose-Graden nach NANDI (1967); N = 1254, Hochwipfel-Formation, Angaben in Gew.-%; Petrofazies-Typen vgl. Abschnitt 4.1 – Leichtmineral-Analyse.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Granat-Analysen wieder nach den beiden Untereinheiten der Hochwipfel-Formation (grobklastische Einheit und heterolithische Einheit) aufgegliedert (Abb. 5.24). Die Granate der grobklastischen Hochwipfel-Einheit unterscheiden sich wie im Fall des Endglieder-Diagramms nicht von denen der heterolithischen Hochwipfel-Einheit. Es zeigt sich von der stratigraphisch tieferen grobklastischen zur stratigraphisch höheren heterolithischen Hochwipfel-Einheit keine erkennbare Zunahme des Metamorphosegrads. Diese Annahme gilt nach der Definition von NANDI (1967) jedoch nur für metapelitische Liefergesteine. Aufgrund des Fehlens von Amphibolen in der Schwermineral-Assoziation erscheinen amphibolitfazielle Metabasite im Liefergebiet jedoch unwahrscheinlich und die Annahme von Metapeliten kann als Arbeitsgrundlage verwendet werden.

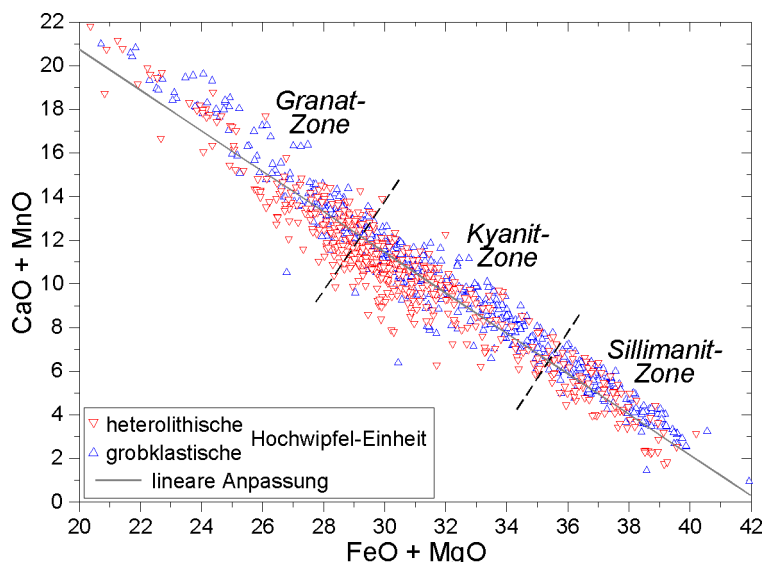


Abb. 5.24: Binäres (CaO + MnO) – (FeO + MgO) – Diagramm für Granate aus Metapeliten mit Abgrenzung von Metamorphose-Graden nach NANDI (1967) ; N = 1254, Hochwipfel-Formation, Angaben in Gew.-%; blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel-Einheit.

Die vorgestellten Diagramme zur Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Analysen an detritischen Granaten der Hochwipfel-Formation lassen keine eindeutige Zuordnung zu einem Provenienz-Feld zu. Die Felder weisen generell starke Überlappungen auf oder sind auf bestimmte Granat-Typen und Liefergesteine (basische Gesteine bzw. Metapelite) beschränkt. Aufgrund dieser unbefriedigenden Provenienz-Bestimmung und der oben angeführten Einwände, wird im Folgenden ein neuer Ansatz zur Provenienz-Diskriminierung mittels der Granatchemie vorgeschlagen. Die Literatur-Recherche und Auswahl innerhalb der definierten Gesteinsgruppen nach zufälligen Kriterien wurde von Herrn Professor Massonne (Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart) durchgeführt. Für die Gliederung der Granat-Typen wurden zehn definierte Provenienz-Typen mit bestimmten Gesteinseigenschaften ausgeschieden. Für jede dieser petrogenetischen Gruppen wurden möglichst 100 Analysen aus der Literatur mit einer Genauigkeit der Analysen-Summe von  $100 \pm 2$  Gew.-% (bei Andradit-Granaten mit etwas größerer Variabilität) ausgesucht. In der Gesamtheit wurden 1058 Datensätze verwendet. Auf die verschiedenen Gruppen entfallen die in Tab. 5.11 aufgeführten Anteile.

Tab. 5.11: Auflistung der petrogenetischen Gesteinstypen mit der zugehörigen Zahl n der Datensätze.

Gruppe	n	Petrogenetischer Gesteinstyp
1	105	Ultrabasite
2	67	Granitoide
3	150	Metabasite, a) Tieftemperatur-Eklogite
4	97	Metabasite, b) Hochtemperatur-Eklogite
5	106	Metabasite, Amphibolite, Granulite
6	60	Metapelite, P > 15kbar
7	214	Metapelite, P < 15kbar
8	98	Metapelite, Hochtemperatur (felsische Granulite)
9	72	Orthogneise
10	89	Kalksilikate, Skarne
gesamt	1058	Analysen

Für die Provenienz-Analyse wurden die Datensätze jeweils in ternären CaO-MgO-FeO(tot)-Diagrammen und binären  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - #MgO\* (#MgO\* =  $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO})$ ),  $\text{CaO}/(\text{FeO}(\text{tot}) + \text{Al}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{MnO}$  - #MgO\* und  $\text{MnO}/\text{TiO}_2$  - #MgO\* - Diagrammen dargestellt. An dieser Stelle sollen nur die hieraus resultierenden Diskriminierungsfelder vorgestellt werden (Abb. 5.25a bis c). Sie versuchen eine möglichst gute Anpassung an die Datensätze darzustellen. In Abb. 5.25a werden Ultramafite und Metabasite gemeinsam dargestellt. Obwohl sich noch große Überlappungen für jeweils zwei beliebige Felder ergeben, so ist diese bei drei Feldern doch bereits deutlich eingeschränkt. Die Provenienz kann demnach schon eingegrenzt werden. Mit Hilfe weiterer Diskriminierungs-Diagramme soll die Provenienz-Aussage noch weiter verfeinert werden. Im Fall der metapelitischen Granate (Abb. 5.25b) ergeben sich ebenfalls Überlappungen der Felder. Grundsätzlich gelten hierbei obige Grundüberlegungen. Zumindest kann bereits eine insgesamt relativ gute Trennung zwischen Granaten mafischer Genese und pelitischer Genese erwartet werden. Auch Granate aus Orthogneisen, Kalksilikaten / Skarnen und Granitoiden zeigen bereits eine gute Trennung untereinander (Abb. 5.25c).

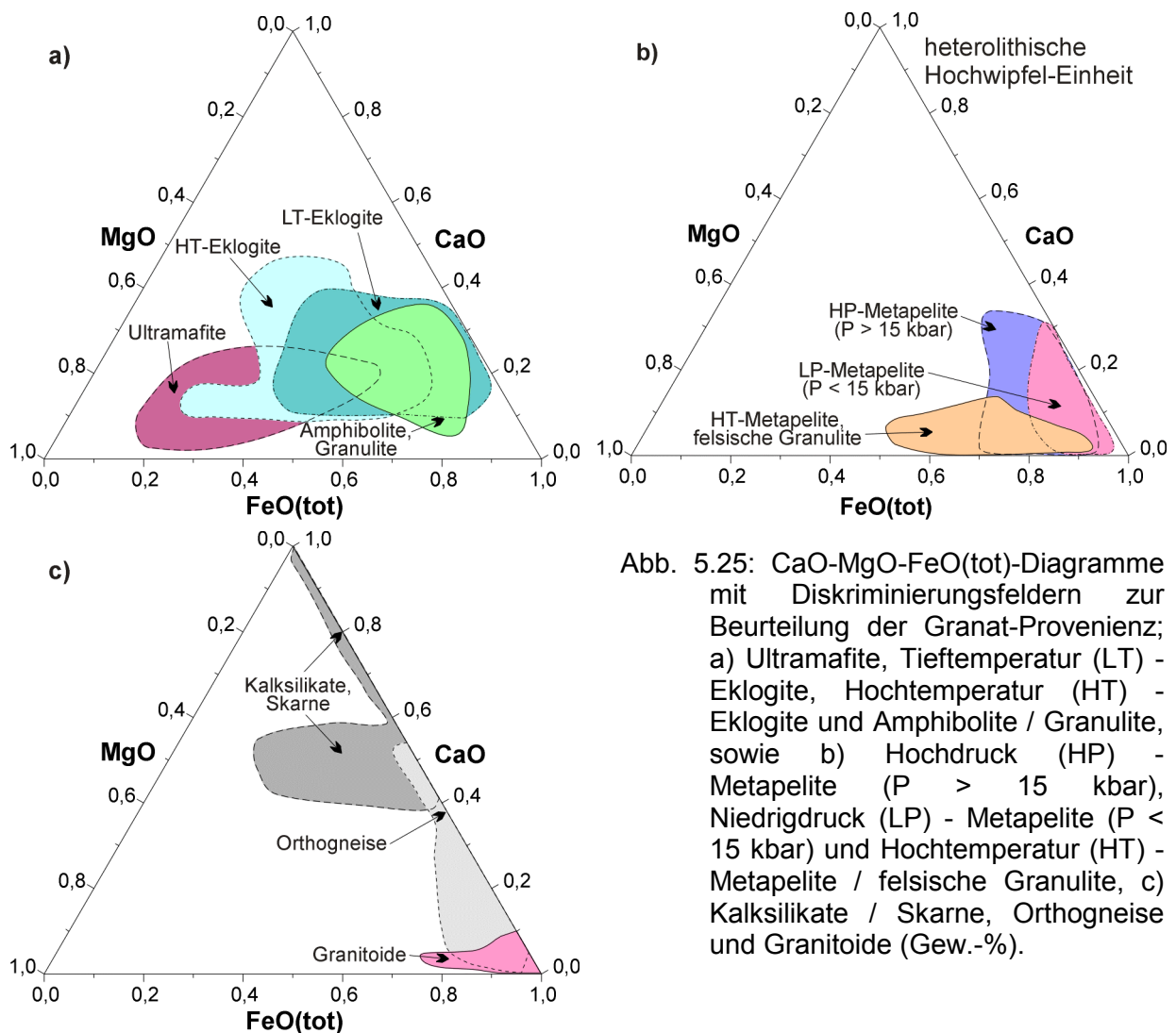


Abb. 5.25: CaO-MgO-FeO(tot)-Diagramme mit Diskriminierungsfeldern zur Beurteilung der Granat-Provenienz; a) Ultramafite, Tieftemperatur (LT) - Eklogite, Hochtemperatur (HT) - Eklogite und Amphibolite / Granulite, sowie b) Hochdruck (HP) - Metapelite ( $P > 15$  kbar), Niedrigdruck (LP) - Metapelite ( $P < 15$  kbar) und Hochtemperatur (HT) - Metapelite / felsische Granulite, c) Kalksilikate / Skarne, Orthogneise und Granitoide (Gew.-%).

Die weiteren Diagramme sollen nun eine bessere Provenienz-Aussage innerhalb der drei Gruppen sowie zwischen ihnen erlauben. Hierzu bietet sich zunächst das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - #MgO\* - Diagramm an, um Ultrabasite und Metabasite untereinander besser trennen zu

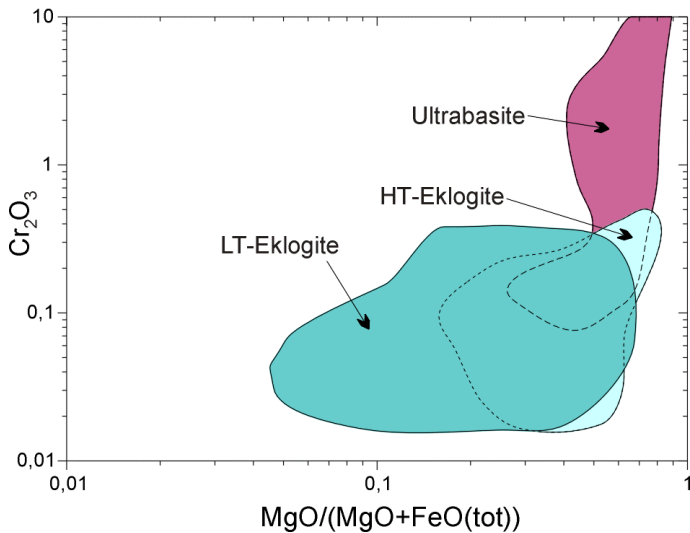


Abb. 5.26:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - #MgO\* - Diagramm zur Trennung der Granat-Provenienz basischer und ultrabasischer Gesteine (Gew.-%).

können. Im allgemeinen sind die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - Gehalte in Metapeliten und Granitoiden, Orthogneisen und Kalksilikaten / Skarnen zu gering, um sie sinnvoll darstellen zu können oder sie werden erst gar nicht gemessen. Wie in Abb. 5.26 zu erkennen ist, sind lediglich Ultrabasite von Tieftemperatur (LT) - Eklogiten recht gut zu trennen. Bereits bei den Hochtemperatur (HT) - Eklogiten tritt eine starke Überlappung mit der Tieftemperatur-Variante auf. Zudem wurde der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt in der Literatur nur in seltenen Fällen bestimmt oder angegeben.

Im  $\text{CaO} - \text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$  - Diagramm lassen sich Kalksilikate / Skarne von Orthogneisen oder Granitoiden weitgehend trennen (Abb. 5.27a bis c), wenn auch eine Überlappung zwischen Orthogneisen und Granitoiden besteht. Dies ist nicht ungewöhnlich, da Granate in Orthogneisen und solche in granitoiden Gesteinen bei gleichen P-T-Bedingungen gebildet werden können. Ultrabasite und Metabasite weisen einen etwas höheren CaO-Gehalt und ein geringeres  $\text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$  - Verhältnis als die Metapelite

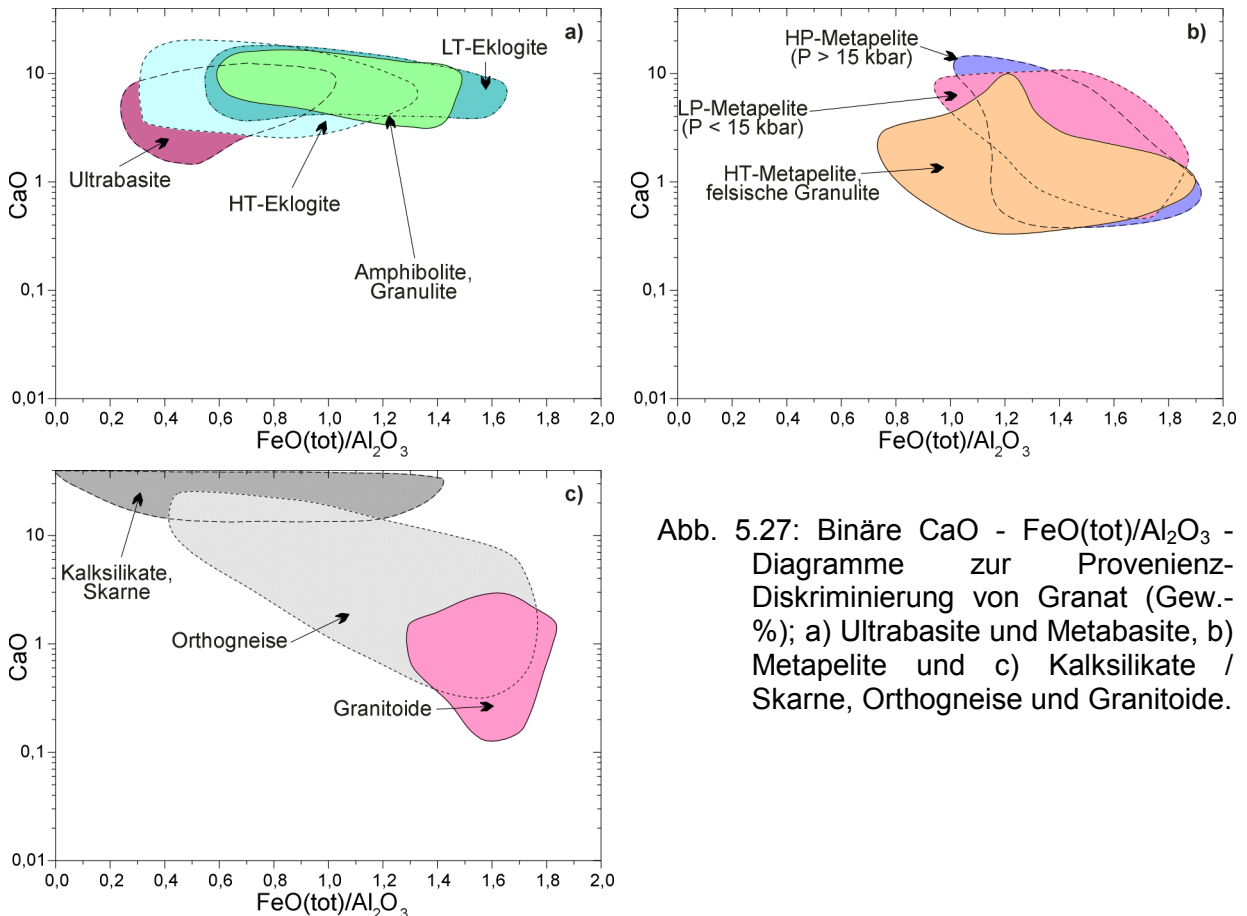


Abb. 5.27: Binäre  $\text{CaO} - \text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$  - Diagramme zur Provenienzdiskriminierung von Granat (Gew.-%); a) Ultrabasite und Metabasite, b) Metapelite und c) Kalksilikate / Skarne, Orthogneise und Granitoide.

auf. Es bleibt jedoch eine geringe Überlappung bestehen. Metapelite lassen sich untereinander nur schwer oder nicht trennen. Granitoide und Teile der Orthogneise überlappen ebenfalls stark mit den Metapeliten und müssen anderweitig getrennt werden. Eine weitere mögliche Differenzierung der unterschiedlichen Granat-Provenienzen kann durch das binäre MnO - #MgO\* - Diagramm erfolgen (Abb. 5.28a bis c). Wiederum lassen sich die Felder von Kalksilikaten / Skarnen, Orthogneisen und Granitoiden relativ gut voneinander trennen. Auch die Ultrabasite und Metabasite zeigen geringere Überlappungen. Die Gruppen der Metapelite können jedoch nur bedingt voneinander unterschieden werden.

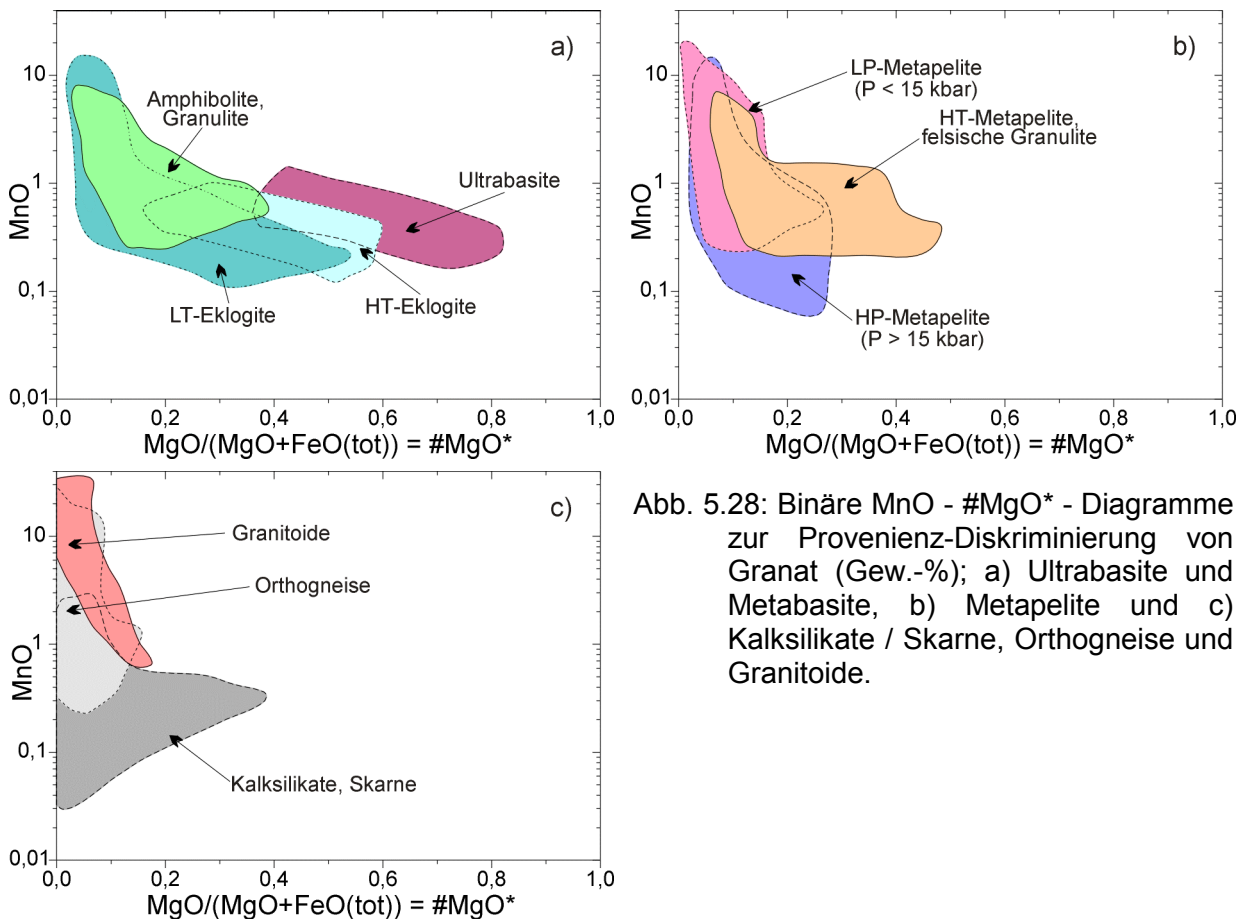


Abb. 5.28: Binäre MnO - #MgO\* - Diagramme zur Provenienz-Diskriminierung von Granat (Gew.-%); a) Ultrabasite und Metabasite, b) Metapelite und c) Kalksilikate / Skarne, Orthogneise und Granitoide.

Zuletzt soll ein Diagramm vorgestellt werden, das den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt mit dem Temperatur-sensitiven Parameter MnO verknüpft und über dem Fraktionierungs-Parameter #MgO\* aufgetragen wird (Abb. 5.29). Dieses MnO/TiO<sub>2</sub> - #MgO\* - Diagramm zeigt ein sensibles Verhalten hinsichtlich der petrogenetischen Provenienz, ist aber von der Güte der TiO<sub>2</sub>-Bestimmung abhängig. Unter den Metabasiten lassen sich nun zumindest Tieftemperatur-Eklogite relativ gut von Hochtemperatur-Eklogiten trennen, und auch die Gruppe der Amphibolite zeigt keine übermäßig großen Überlappungen mit anderen Feldern. Ultrabasite sollten bereits aufgrund der vorangegangenen Diskriminierungs-Diagramme weitgehend abgetrennt werden können. Im Fall der Metapelite ist eine Unterscheidung der Hochdruck-Metapelite (P > 15 kbar) von den Niedrigdruck-Metapeliten und den felsischen Granuliten eingeschränkt möglich, da deren Überlappungsbereich nicht allzu groß ist. Granitoide Provenienzen separieren sich ebenfalls von denen der Orthogneise, zeigen jedoch eine relativ schlechte Trennung von den Metapeliten. Eine eindeutige Trennung von Metapeliten, insbesondere der Hochdruck-Metapelite (P > 15 kbar) von den Granitoiden und der Niedrigdruck-Metapelite von den Orthogneisen ist nicht vollständig möglich. Kalksilikate und Skarne



dürften sich unter Verwendung aller Diagramme relativ sicher von den anderen petrogenetischen Gruppen abtrennen lassen. Die Ultrabasite und die Tieftemperatur-Eklogite können mittels ihres  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalts und des  $\# \text{MgO}^*$  abgetrennt werden.

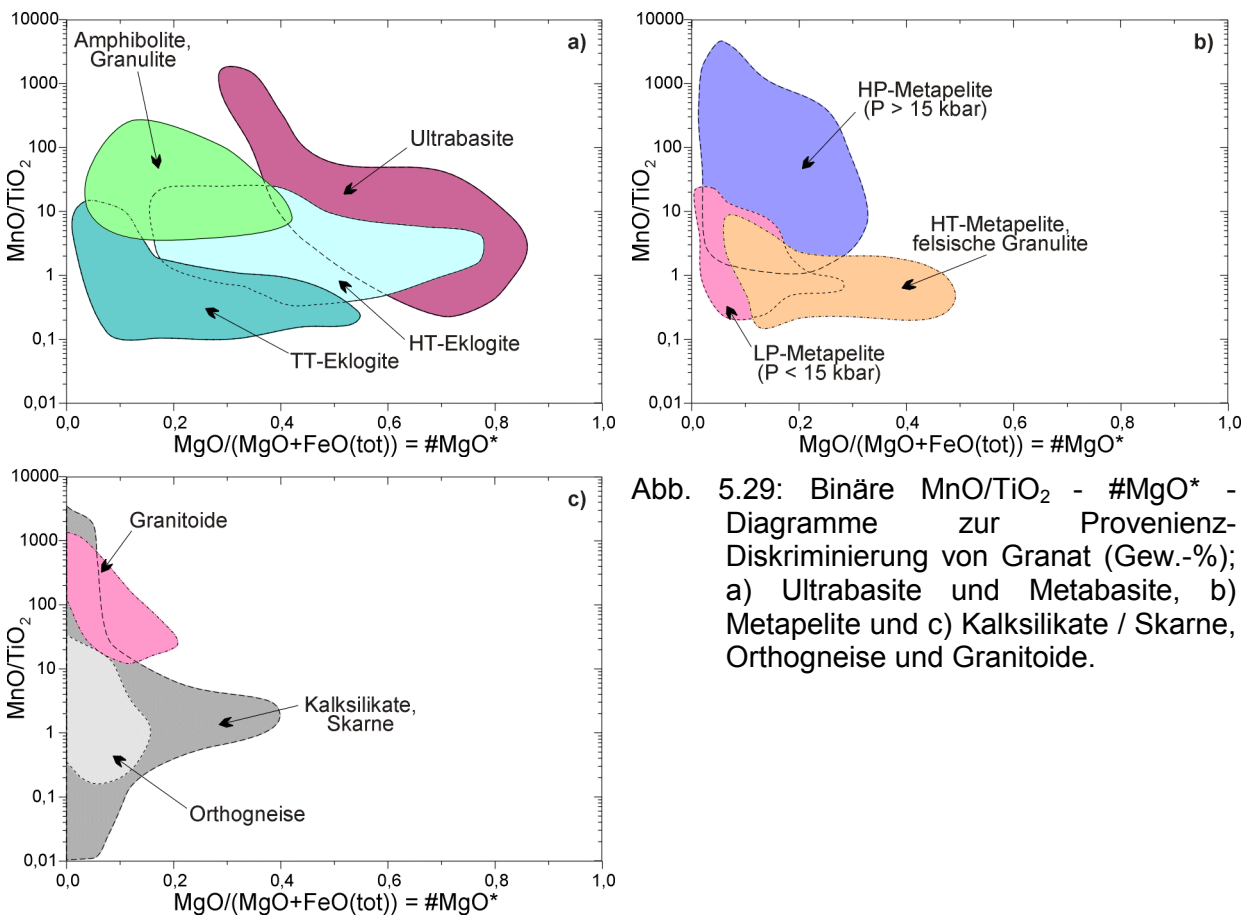


Abb. 5.29: Binäre  $\text{MnO}/\text{TiO}_2$  -  $\# \text{MgO}^*$  - Diagramme zur Provenienz-Diskriminierung von Granat (Gew.-%); a) Ultrabasite und Metabasite, b) Metapelite und c) Kalksilikate / Skarne, Orthogneise und Granitoide.

Zur Überprüfung der vorgeschlagenen Felder und der Güte der Zuordnung wurde eine Diskriminanten-Funktionen-Analyse mittels des Statistik-Programms SPSS 9.0 durchgeführt. Als *a priori* definierte Gruppen für die Granat-Provenienz fungieren die bereits vorgestellten zehn Gesteinstypen: 1) Ultrabasite, 2) Granitoide, 3) Tieftemperatur-Eklogite, 4) Hochtemperatur-Eklogite, 5) Amphibolite / Granulite, 6) Hochdruck-Metapelite ( $P > 15$  kbar), 7) Niedrigdruck-Metapelite ( $P < 15$  kbar), 8) felsische Granulite, 9) Orthogneise und 10) Kalksilikate / Skarne. Die erhaltenen Koeffizienten der Diskriminanten-Funktionen sind in Tab. 5.12 aufgelistet.

Tab. 5.12: Koeffizienten der kanonischen Diskriminanten-Funktionen.

	Funktion					
	1	2	3	4	5	6
TiO <sub>2</sub>	,023	-,049	-,164	-,104	,611	-3,144
FeO	,065	-,027	,104	,220	,465	,315
MnO	,067	,013	,279	-,029	,532	,334
MgO	,285	,266	,059	,152	,735	,476
CaO	,347	-,081	,118	,170	,447	,374
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	,063	,341	,901	,677	-,358	-,028
Konstante	-6,219	-,400	-4,669	-7,633	-20,243	-13,732

Unstandardisierte Koeffizienten

Von Bedeutung sind lediglich die beiden Funktionen 1 und 2, denn die Güte der Diskriminierung ist durch hohe Eigenwerte und einen hohen kumulativen prozentualen Anteil sowie kleine Wilk's Lambda-Werte gekennzeichnet (Tab. 5.13 und 5.14). Für die Funktionen 1 und 2 ergeben sich relativ große Eigenwerte und genügend kleine Wilk's Lambda-Werte. Die kumulative Prozentsumme ist mit 93,7 % ausreichend groß.

Tab. 5.13: Eigenwerte der acht kanonischen Diskriminanten-Funktionen.

Eigenwerte				
Funktion	Eigenwert	% der Varianz	kumulative %	kanonische Korrelation
1	4,232 <sup>a</sup>	50,8	50,8	,899
2	3,609 <sup>a</sup>	43,4	94,2	,885
3	,310 <sup>a</sup>	3,7	97,9	,486
4	,097 <sup>a</sup>	1,2	99,1	,297
5	,071 <sup>a</sup>	,9	99,9	,257
6	,004 <sup>a</sup>	,1	100,0	,066

<sup>a</sup>. 6 verwendete kanonische Diskriminanten-Funktionen

Tab. 5.14: Wilk's Lambda der acht kanonischen Diskriminanten-Funktionen.

Wilk's Lambda				
Test der Funktionen	Wilk's Lambda	Chi-Quadrat	df	Sig.
1 durch 6	,027	3795,342	54	,000
2 durch 6	,140	2059,490	40	,000
3 durch 6	,647	456,568	28	,000
4 durch 6	,848	173,403	18	,000
5 durch 6	,930	76,535	10	,000
6	,996	4,639	4	,326

Die 1058 Datensätze werden durch die beiden kanonischen Diskriminanten-Funktionen in mehr oder weniger deutlich voneinander zu trennende Felder separiert (Abb. 5.30). Wie in der Verteilung der Gruppen-Centroide erkennbar ist, sind einige Gruppen nur sehr schwer voneinander abgrenzbar. Beispielsweise sind die Gruppen 3 und 5 sowohl innerhalb ihrer Punktwolken, als auch ihrer Gruppen-Zentren nahezu

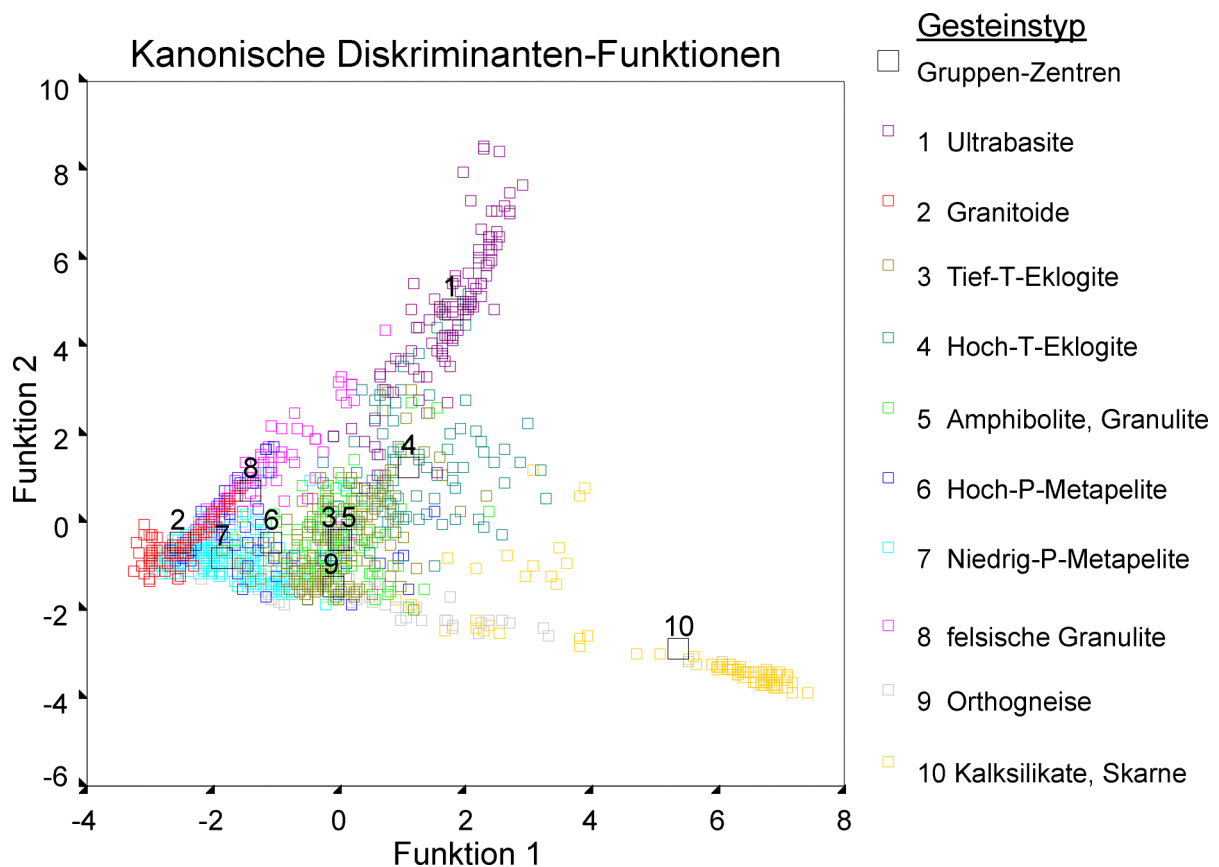


Abb. 5.30: Darstellung der 1058 Datensätze in den zehn *a priori* definierten petrogenetischen Provenienz-Gruppen nach der Diskriminanten-Funktionen-Analyse (DFA).



identisch (vgl. Diskriminierungs-Diagramme Abb. 5.25, .27, .28 und .29). Die Gruppe 6 ist ebenfalls diffus verteilt, ähnlich wie die Gruppe 9. Diese Ergebnisse stützen die definierten Felder in den Diskriminierungs-Diagrammen. Für die Anzahl an vorgegebenen petrogenetischen Provenienzen (10) könnten die neun Variablen, bestehend aus den Elementoxiden möglicherweise nicht ausreichen.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  besitzt nach den Ergebnissen von SPSS 9.0 bei Verwendung aller Variablen keine Diskriminanten-Relevanz. Für die Berechnung der Diskriminanten-Funktionen wurden daher die Variablen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  von vornherein ausgeschlossen, wodurch der Variable  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wieder eine Bedeutung zukommt. Für die petrogenetische Diskriminierung der Granat-Provenienz ergeben sich damit die beiden nachfolgenden kanonischen Diskriminanten-Funktionen:

$$\text{DF1} = 0,023 \times \text{TiO}_2 + 0,065 \times \text{FeO}(\text{tot}) + 0,067 \times \text{MnO} + 0,285 \times \text{MgO} + 0,347 \times \text{CaO} + 0,063 \times \text{Cr}_2\text{O}_3 - 4,850;$$

$$\text{DF2} = -0,049 \times \text{TiO}_2 - 0,027 \times \text{FeO}(\text{tot}) + 0,013 \times \text{MnO} + 0,266 \times \text{MgO} - 0,081 \times \text{CaO} + 0,341 \times \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,400.$$

Mittels der zuvor definierten ternären und binären Diskriminierungs-Diagramme lassen sich die Granate der Hochwipfel-Sandsteine verschiedenen petrogenetischen Gruppen zuordnen (Abb. 5.31 bis 5.34).

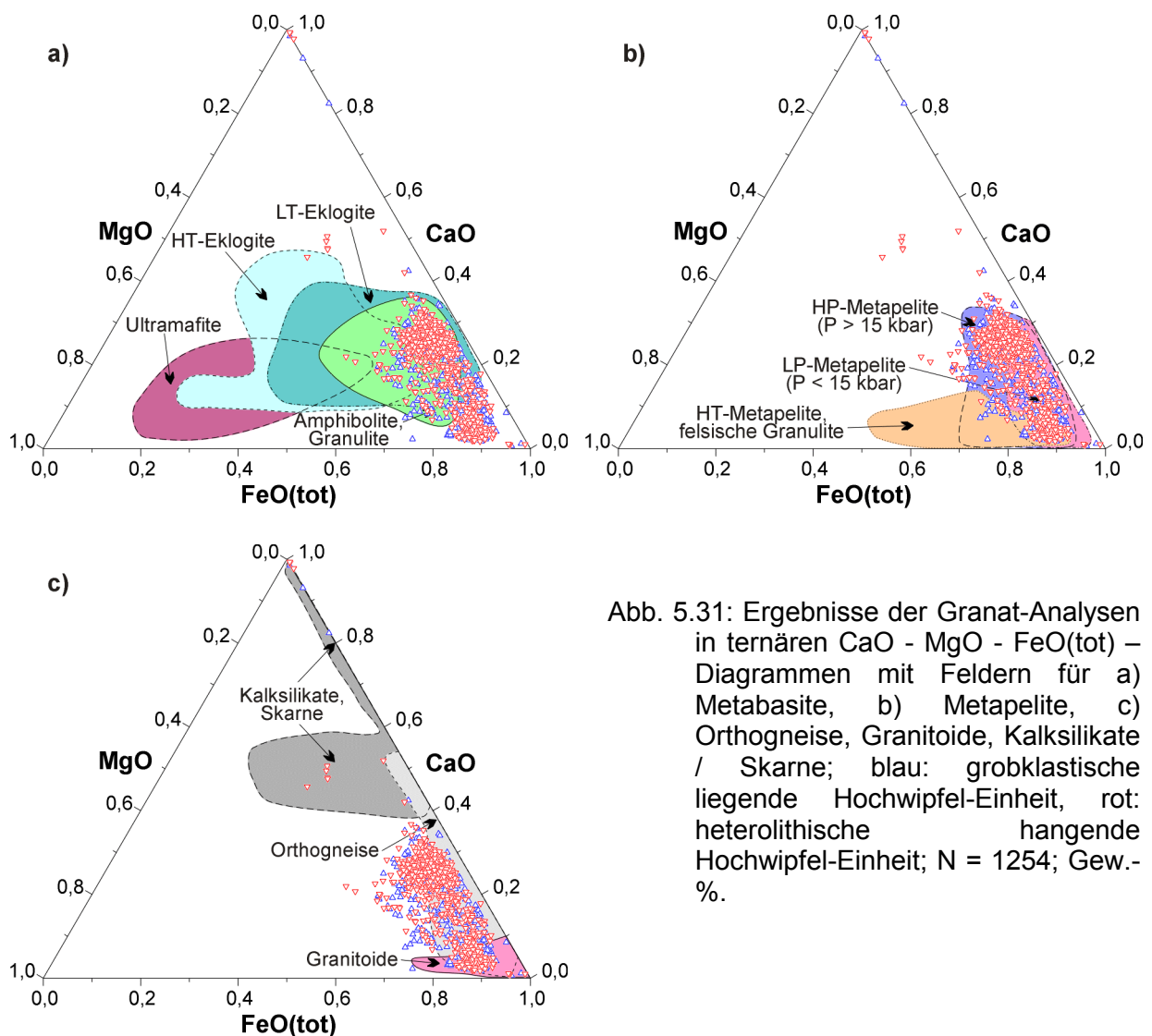


Abb. 5.31: Ergebnisse der Granat-Analysen in ternären CaO - MgO - FeO(tot) - Diagrammen mit Feldern für a) Metabasite, b) Metapelite, c) Orthogneise, Granitoide, Kalksilikate / Skarne; blau: grobklastische liegende Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische hangende Hochwipfel-Einheit; N = 1254; Gew.-%.

Die Mehrzahl der Analysen zeigen eine starke Häufung mit einer dichten Punktwolke, die aber zwei Häufungszentren andeutet. Die Granate weisen im CaO - MgO - FeO(tot) - Diagramm (Abb. 5.31) eine Provenienz aus Amphiboliten/Granuliten, HP- und LP-Metapeliten, LT-Eklogiten (eingeschränkt auch als HT-Eklogiten), Orthogneisen oder auch in etwas geringerem Umfang aus Granitoiden und HT-Metapeliten / felsischen Granuliten auf. Wenige Proben können einer Provenienz aus Kalksilikaten/Skarnen zugeordnet werden. Ultramafische Liefergesteine können nahezu ausgeschlossen werden. Durch dieses Diagramm ist demnach immer noch eine mehrdeutige Provenienz-Interpretation möglich.

Im binären  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  -  $\# \text{MgO}^*$  - Diagramm können die in fast allen Analysen der grobklastischen Hochwipfel-Einheit und der heterolithischen Hochwipfel-Einheit deutlich messbare Cr-Gehalte dargestellt werden (Abb. 5.32). Keine der Granat-Analysen fällt aber in das Provenienz-Feld der Ultrabasite. Auch im Feld der HT-Eklogite kommen sehr wenig Granate zu liegen. Die Abgrenzung des Diskriminierungsfeldes ist aber nur mit geringen Einschränkungen möglich, da 60 von 97 Literaturdaten = 62 % einen messbaren  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von  $\geq 0,01$  Gew.-% aufweisen. Es kann aber dennoch angenommen werden, daß diese beiden Provenienzen (Ultramafite und HT-Eklogite) in der Granat-Chemie der Hochwipfel-Sandsteine nicht oder nur sehr untergeordnet vorhanden sind. Das Feld der LT-Eklogite wird leider nur durch wenige Literatur-Datensätze definiert (nur 33 von 150 Literaturdaten = 22 % weisen einen messbaren  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von  $\geq 0,01$  Gew.-% auf) und zeigt zudem eine mehr diffuse Punktwolke. Es dürfte daher mit größeren Fehlern behaftet sein. Die im  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Intervall von 0,01 bis 0,02 liegenden Analysen zeigen in Abb. 5.32 eine auffallende Staffelung der Werte, die auf Messfehler (Nähe der Nachweisgrenze) zurückzuführen ist. Das Auftreten einer Provenienz aus Ultrabasiten und/oder HT-Eklogiten erscheint nach diesem Diagramm unwahrscheinlich. Die konsequente Bestimmung des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalts in Granaten könnte aber in Zukunft die Präzisierung des LT-Eklogit-Feldes und die zusätzliche Definition eines Amphibolit/Granulit-Feldes ermöglichen. Wenn in den Granaten der Hochwipfel-Formation metabasische Provenienzen auftreten sollten, dann handelt es sich wahrscheinlich um Amphibolite/Granulite und/oder um LT-Eklogite. Metapelite mit basischer Gesamtgesteinschemie könnten ebenfalls als Provenienz in Frage kommen und demnach sollte auch bei Metapeliten immer der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt gemessen werden.

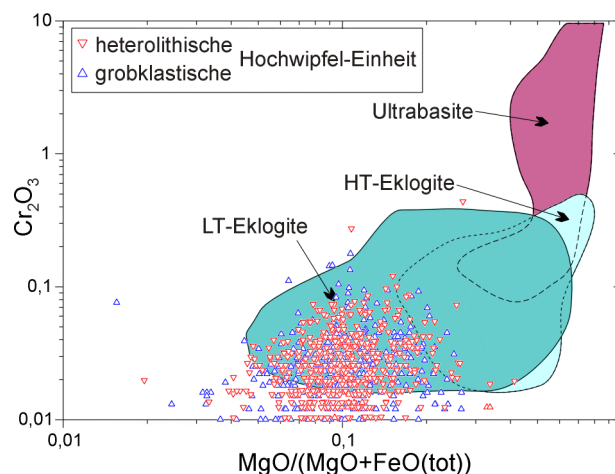


Abb. 5.32: Ergebnisse der Granat-Analysen im binären  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  -  $\# \text{MgO}^*$  - Diagramm mit Feldern für Metabasite; getrennt nach den Untereinheiten der Hochwipfel-Formation, blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel-Einheit, N = 1254; Gew.-%.

Im binären CaO - FeO(tot)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Diagramm (Abb. 5.33) fallen die Analysen der grobklastischen Hochwipfel-Einheit und der heterolithischen Hochwipfel-Einheit zu einem großen Teil in die Provenienz-Felder von Amphiboliten/Granuliten, LT-Eklogiten, HP- und/oder LP-Metapeliten oder Orthogneisen. Für einen weiteren, kleineren Teil kann eine metabasische Provenienz ausgeschlossen werden. Er läßt sich Metapeliten (HP- und LP-, sowie HT-Metapelite), Orthogneisen oder Granitoiden zuordnen. Eine angedeutete Zweiteilung der Punktwolke scheint sich demnach auch in Abb. 5.33 zu zeigen. HT-Eklogite und Ultramafite wurden bereits aus der Provenienz nahezu ausgeschlossen (vgl. Abb. 5.32). Wenige Analysen scheinen aber in Abb. 5.33a die Provenienz von Ultramafiten und/oder HT-Eklogiten aufzuweisen. Sehr wenige Proben weisen auf Kalksilikate/Skarne im Liefergebiet hin. Die Provenienz-Aussage aus diesem Diagramm konzentriert sich auf Amphibolite/Granulite, Metapelite (HP- und/oder LP-Metapelite) sowie Orthogneise mit untergeordneten Anteilen von Granitoiden und/oder HT-Metapeliten/felsischen Granuliten.

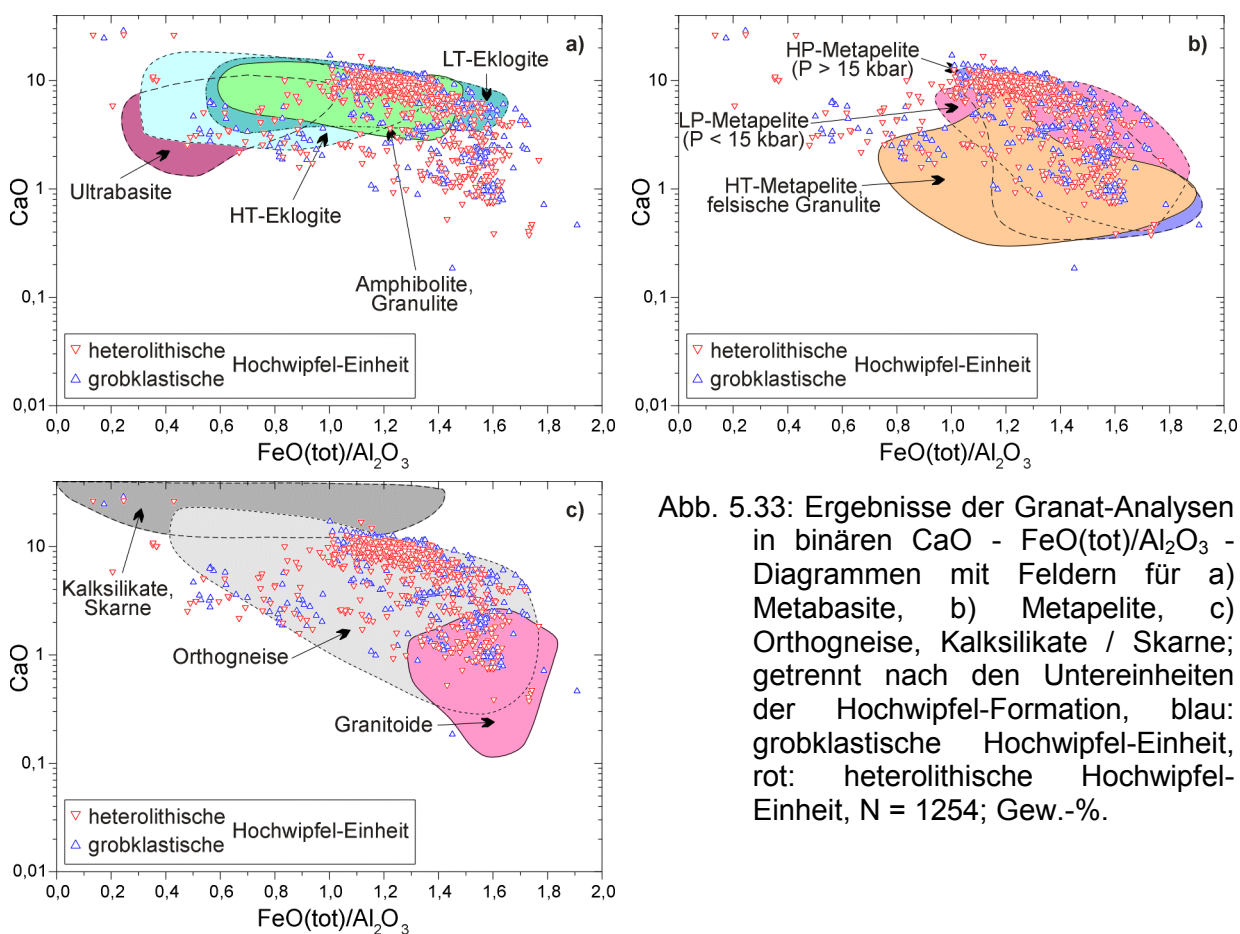


Abb. 5.33: Ergebnisse der Granat-Analysen in binären CaO - FeO(tot)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Diagrammen mit Feldern für a) Metabasite, b) Metapelite, c) Orthogneise, Kalksilikate / Skarne; getrennt nach den Untereinheiten der Hochwipfel-Formation, blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel-Einheit, N = 1254; Gew.-%.

Im MnO/TiO<sub>2</sub> - #MgO\* - Diagramm können die Granat-Analysen weitergehend diskriminiert werden (Abb. 5.34). Nahezu alle Analysen kommen im Übergangsbereich der Felder von Amphiboliten/Granuliten, LT-Eklogiten, HP- und LP-Metapeliten sowie Granitoiden und Orthogneisen zu liegen. Nur sehr wenige Analysen könnten noch eine Provenienz aus HT-Eklogiten aufweisen, was aber bereits nahezu ausgeschlossen wurde. Ultrabasite können wiederum außer Acht gelassen werden (Abb. 5.34a). Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Diagramme konzentriert sich die Provenienz-Interpretation wieder auf Amphibolite/Granulite, HP- und LP-Metapelite und Orthogneise. Auch eine granitoide Provenienz und eine Herkunft aus HT-Metapeliten / felsischen Granuliten kann in geringerem Maß angenommen werden (Abb. 5.34b und

c). Kalksilikate/Skarne sollten nach den vorigen Diagrammen kaum auftreten und können mit diesem Diagramm auch nicht vernünftig abgegrenzt werden.

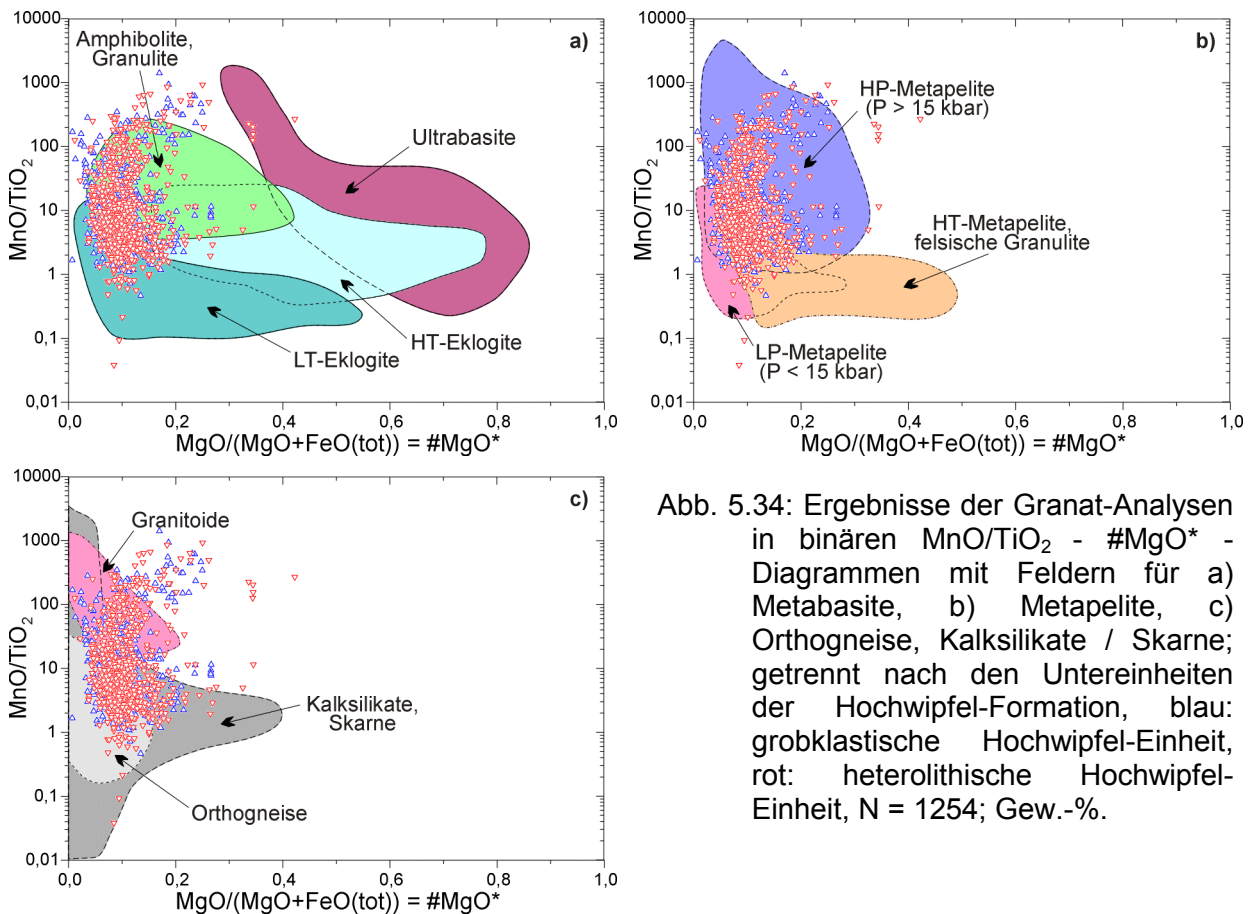


Abb. 5.34: Ergebnisse der Granat-Analysen in binären  $\text{MnO}/\text{TiO}_2$  -  $\# \text{MgO}^*$  - Diagrammen mit Feldern für a) Metabasite, b) Metapelite, c) Orthogneise, Kalksilikate / Skarne; getrennt nach den Untereinheiten der Hochwipfel-Formation, blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel-Einheit,  $N = 1254$ ; Gew.-%.

Für eine semiquantitative Abschätzung der prozentualen Anteile der in den Hochwipfel-Sandsteinen auftretenden Provenienzen wurden die fünf vorgestellten Diagramm-Typen ( $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO}(\text{tot})$  -,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \# \text{MgO}^*$  -,  $\text{CaO} - \text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$  -,  $\text{MnO} - \# \text{MgO}^*$  - und  $\text{MnO}/\text{TiO}_2 - \# \text{MgO}^*$  - Diagramm) weitergehend aufbereitet. In jedem Diagramm wurden Achsen-Intervalle definiert, die eine Einteilung des Diagramms in kleine Flächenstücke erlaubten.

Die gewählten Intervalle sind:

- ①  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO}(\text{tot})$ : 5 % für  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{FeO}(\text{tot})$ ,
- ②  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \# \text{MgO}^*$ : 0,25 für  $\lg(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  und 0,05 für  $\# \text{MgO}^*$ ,
- ③  $\text{CaO} - \text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,25 für  $\lg(\text{CaO})$  und 0,1 für  $\text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- ④  $\text{MnO} - \# \text{MgO}^*$ : 0,25 für  $\lg(\text{MnO})$  und 0,05 für  $\# \text{MgO}^*$ ,
- ⑤  $\text{MnO}/\text{TiO}_2 - \# \text{MgO}^*$ : 0,25 für  $\lg(\text{MnO}/\text{TiO}_2)$  und 0,05 für  $\# \text{MgO}^*$ .

$$\# \text{MgO}^* = \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{FeO}(\text{tot}))$$

Pro Flächenelement wurde die Besetzung durch die gemessenen Granate der Hochwipfel-Formation bestimmt. Die Besetzung des Flächenelements wurde durch die für das Feld mögliche Anzahl an Provenienzen dividiert und jeder Provenienz ein entsprechender Anteil der Besetzung zugesprochen. Durch die Summation über alle Flächenelemente für jede Provenienz wurde der jeweilige wahrscheinliche prozentuale Anteil der verschiedenen Provenienzen an allen Analysen bestimmt. In Tab. 5.15 werden die Ergebnisse für die Diagramme  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO}(\text{tot})$  -,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \# \text{MgO}^*$  -,  $\text{CaO} - \text{FeO}(\text{tot})/\text{Al}_2\text{O}_3$  -,  $\text{MnO} - \# \text{MgO}^*$  - und  $\text{MnO}/\text{TiO}_2 - \# \text{MgO}^*$  vorgestellt.

Tab. 5.15: Prozentuale statistische Wahrscheinlichkeit für die Provenienz der Granate aus den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation (N = 1254).

Diagramm	1 Ultramafite	2 Granitoide	3 LT- Eklogite	4 HT- Eklogite	5 Amphibolite / Granulite	6 HP- Metapelite	7 LP- Metapelite	8 HT- Metapelite	9 Ortho- gneise	10 Kalksilikate, Skarne	Nicht klass.
① CaFe/Mg	0,2	3,4	17,5	3,2	16,5	23,0	12,9	3,8	18,6	1,0	0,0
② Cr#Mg	0,0	---	80,7	3,5	---	---	---	---	---	---	15,8
③ CaFe/Al	1,4	3,7	13,1	7,1	11,4	16,3	16,0	7,3	17,8	5,8	0,0
④ Mn#Mg	0,0	8,8	14,1	0,9	13,6	12,9	15,0	10,8	9,1	8,5	6,3
⑤ Mn/TixMg	0,2	10,5	8,7	2,2	16,8	22,0	9,0	7,8	8,3	14,4	0,1
Variabilität	0,0 –	3,4 –	8,7 –	0,9 –	11,4 –	12,9 – 23,0	9,0 –	3,8 –	8,3 –	1,0 –	0,0 –
①③④⑤	1,4	10,5	17,5	7,1	16,8	18,5	16,0	10,8	18,6	14,4	6,3
Mittel	0,5	6,6	13,3	3,4	14,6	18,5	13,2	7,4	13,4	7,4	1,6
①③④⑤			16,7			39,1					

Nicht klass. = nicht klassifiziert.

Das Diagramm ②  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \#\text{MgO}^*$  darf nur zur Abschätzung der möglichen Anteile von Ultramafiten, HT-Eklogiten und LT-Eklogiten verwendet werden und geht daher nicht in die Variabilität und Mittelwertbildung ein.

Aufgrund der Diskriminanten-Funktionen-Analyse (DFA) können die Granate der Hochwipfel-Sandsteine den Provenienz-Gruppen 2, 3, 5, 6, 7 und 9 (Granitoide, LT-Eklogite ( $T < 750^\circ\text{C}$ ), Amphibolite/Granulite, HP-Metapelite ( $P > 15$  kbar), LP-Metapelite ( $P < 15$  kbar) und Orthogneise) zugeordnet werden. Nur in einzelnen Fällen kann eine Provenienz aus Kalksilikaten/Skarnen, HT-Eklogiten ( $T > 750^\circ\text{C}$ ) und HT-Metapeliten / felsischen Granuliten angenommen werden. Ultramafite können ausgeschlossen werden. Das Ergebnis aus der DFA stimmt abgesehen von der Bedeutung der granitoiden Provenienz mit den Schlußfolgerungen aus den vorgestellten Diskriminierungs-Feldern überein und unterstreicht damit die vorgestellte Methode.

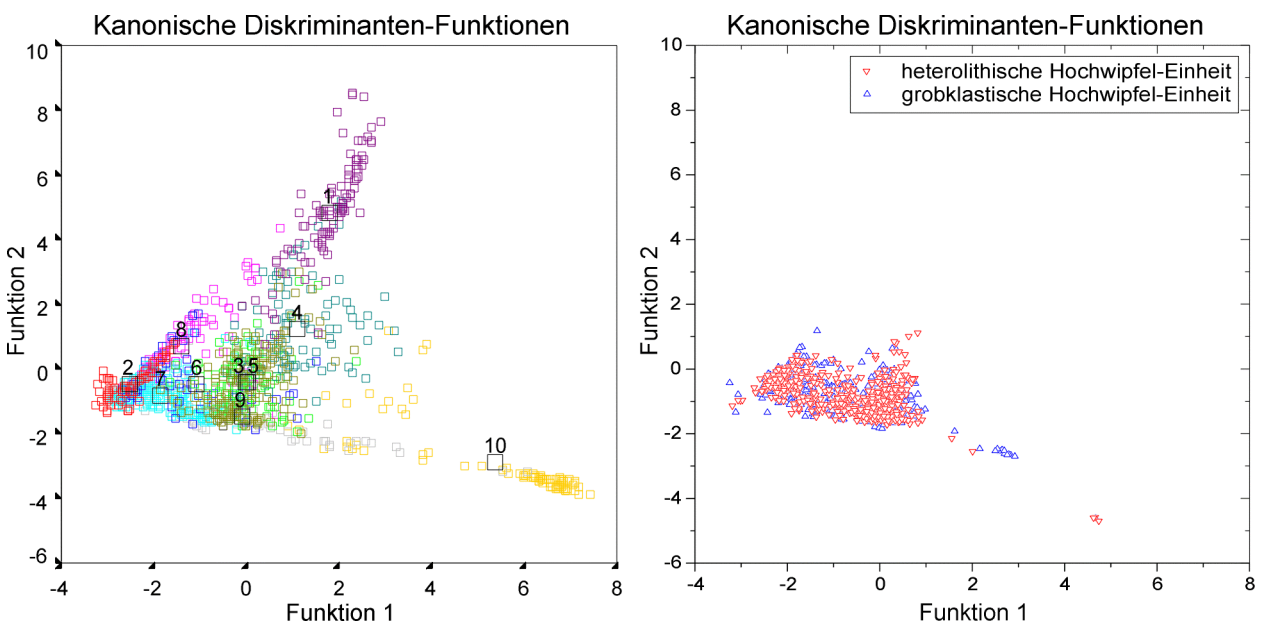


Abb. 5.35: Diskriminanten-Funktionen-Analyse der detritischen Granate der Hochwipfel-Formation (rechts; blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel-Einheit) im Vergleich mit den Feldern nach Datensätzen aus der Literatur (links, Nummern und Farben wie in Abb. 5.30).



Zusammenfassend kann für die Provenienz-Diskriminierung der detritischen Granate der Hochwipfel-Sandsteine mittels der neu definierten Diagramme demnach folgendes angeführt werden: Der größte Teil der detritischen Granate aus den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation weist eine ziemlich einheitliche Zusammensetzung auf und zeigt keine erkennbaren Unterschiede zwischen der liegenden grobklastischen Hochwipfel-Einheit und der hangenden heterolithischen Hochwipfel-Einheit. Eine Überlappung der einzelnen vorgestellten Diskriminierungs-Felder ist zwar vorhanden, läßt aber eine Eingrenzung der wahrscheinlichen Liefergebiete und deren Gesteine zu. Eine Granat-Provenienz aus Ultrabasiten oder HT-Eklogiten ( $T > 750\text{ °C}$ ) kann nahezu ausgeschlossen werden ( $\Sigma < 10\%$ ). Eine Herkunft aus LT-Eklogiten ( $T < 750\text{ °C}$ ) ist mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von etwa 10 – 15 % anzunehmen. Es kommen hauptsächlich die Provenienzen Amphibolite/Granulite (etwa 15 %), HP-Metapelite ( $P > 15\text{ kbar}$ , etwa 15 – 20 %), LP-Metapelite ( $P < 15\text{ kbar}$ , etwa 10 – 15 %) vor. Orthogneise können mit 10 – 15 % ebenfalls einen bedeutenden Teil der Granat-Provenienz ausmachen. In geringerem Ausmaß kann auch mit HT-Metapeliten/felsischen Granuliten gerechnet werden (5 – 10 %). Der Anteil von Granaten aus Kalksilikaten/Skarnen kann mit  $< 10\%$  dagegen nur sehr begrenzt sein. Granate aus Granitoiden sind ebenfalls vorhanden, aber sicherlich von untergeordneter Bedeutung ( $< 10\%$ ). Insgesamt stammen die detritischen Granate demnach hauptsächlich aus Metapeliten mit unterschiedlichem Metamorphosegrad (HP  $\cong 19\%$ , LP  $\cong 13\%$  und HT  $\cong 7\%$ , zusammen  $\cong 39\%$ ), Eklogiten ( $\cong 17\%$ ), Amphiboliten / Granuliten ( $\cong 15\%$ ) und aus Orthogneisen ( $\cong 13\%$ ) sowie teilweise aus Granitoiden ( $\cong 7\%$ ) und Kalksilikaten/Skarnen ( $\cong 7\%$ ).

#### 5.2.4 Hellglimmer

Es wurden 499 detritische Hellglimmer aus Sandsteinen der Hochwipfel-Formation (N = 449) und der Auernig-Formation (N = 50) analysiert. Hierbei wurden die dioktaedrischen Hellglimmer Muskowit und Phengit untersucht. Die Endglieder der kontinuierlichen Mischkristallreihe sind Muskowit und Al-Seladonit.

Muskowit:  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ,

Al-Seladonit:  $K(Mg, Fe^{2+})(Al, Fe^{3+})_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , mit  $Fe^{2+}$  als Ferro-Seladonit, mit  $Mg^{2+}$  als Seladonit bezeichnet (SPEAR, 1995).

Phengite sind solche Kalihellglimmer mit einem Si-Gehalt pro Formeleinheit (pfu) von  $> 3,2$  (MASSONNE & SCHREYER, 1986). Der zusätzliche Si-Einbau wird durch die gekoppelte Substitution ermöglicht. Eine dieser Substitutionen ist die Tschermak-Substitution:  $Si+Fe/Mg \leftrightarrow Al^{IV}+Al^{VI}$ . Das Ausmaß des Si-Einbaus ist hauptsächlich von den während der Überprägung herrschenden Druckbedingungen sowie der Mineralparagenese abhängig. Die Bildung von Phengiten ist typisch für Metamorphite aus Bereichen mit höheren Drucken und niedrigeren Temperaturen (z.B. MASSONNE & SCHREYER, 1987).

Die detritischen Hellglimmer der Hochwipfel-Formation zeigen eine deutliche Streuung wobei sich die liegende grobklastische Hochwipfel-Einheit aber nicht von der hangenden heterolithischen Einheit (Abb. 5.36) unterscheidet. Diese relativ starke Variation in der chemischen Zusammensetzung der Kalihellglimmer wird auch von MADER et al. (2000) aus den Hellglimmern der unterkarbonen Hochwipfel-Sandsteine der Karnische Alpen beschrieben. Zwischen den beiden Untereinheiten der Hochwipfel-Formation der Westkarawanken dürften sich die Liefergebiete und deren Zusammensetzung in Bezug auf die detritischen Hellglimmer nicht grundlegend



verändert haben. Lediglich die Hellglimmer der Auernig-Formation lassen sich aufgrund ihres allgemein niedrigeren  $\text{TiO}_2$ -Gehalts von denen der Hochwipfel-Sandsteine trennen (Abb. 5.36a). Der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt der Hellglimmer aus den Sandsteinen der Auernig-Formation liegt im allgemeinen zwischen 0,17 und 0,4 Mol-%, der der Hellglimmer aus den Hochwipfel-Sandsteinen dagegen bei 0,05 bis 1,7 Mol-% mit einem Schwerpunkt bei 0,4 bis 0,9 Mol-%. Sie weisen auch einen etwas geringeren BaO-Gehalt als die der Sandsteine der Hochwipfel-Formation auf (Abb. 5.36b). Der BaO-Gehalt der Hellglimmer aus den Hochwipfel-Sandsteinen liegt zwischen 0,0 und 0,8 Mol-% mit einem Schwerpunkt zwischen 0,0 und 0,4 Mol-% (vgl. Karnische Alpen, MADER et al., 2000). Der BaO-Gehalt der Hellglimmer aus den Auernig-Sandsteinen variiert zwischen 0,05 und 0,17 Mol-% (vgl. Karnische Alpen, MADER et al., 2000). Ba tritt verstärkt in Hellglimmern granitischer und pegmatitischer Gesteine auf, Ti ist häufiger in Hellglimmern aus intermediären Plutoniten (SPEER, 1984).

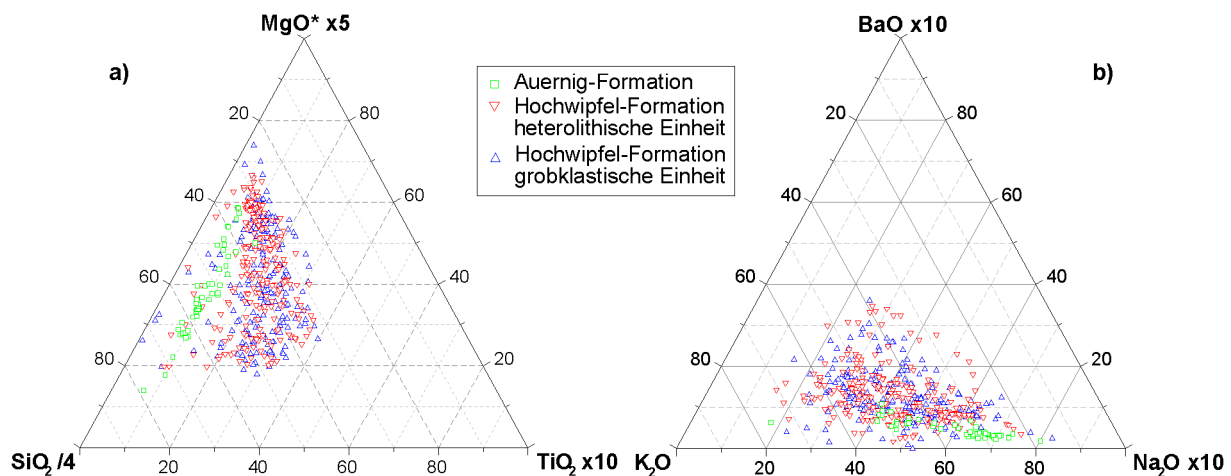


Abb. 5.36: Ternäre Diagramme zur Darstellung der Variabilität der gemessenen detritischen Hellglimmer: a)  $\text{MgO} \times 5 - \text{SiO}_2 / 4 - \text{TiO}_2 \times 10$  und b)  $\text{BaO} \times 10 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \times 10$  (499 Analysen; unter Verwendung von Mol-%).

Der Si-Gehalt der Hellglimmer aus der Hochwipfel-Formation variiert zwischen 3,0 und 3,4 (Abb. 5.37). Ein großer Anteil liegt bei Si-Gehalten zwischen 3,0 und 3,17. Die Ergebnisse bezüglich der beiden Untereinheiten der Hochwipfel-Formation zeigen keine signifikanten Unterschiede. Die detritischen Hellglimmer der Auernig-Formation weisen eine etwas geringere Anzahl Phengit-reicher Zusammensetzungen auf.

Die Ideal-Zusammensetzung wird durch die durchgezogene Linie in den Abb. 5.37 und Abb. 5.38 angegeben. Nach VON EYNATTEN (1996) soll sich im K-Na-Diagramm (Abb. 5.38) der Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  durch eine Verschiebung der Daten unter die Ideal-Zusammensetzung zeigen. Zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}$ - und/oder F-Gehalte sollen ebenfalls eine Abweichung unter die K-Na-Ideal-Gerade bedingen. Eine Abweichung unter die K-Na-Ideal-Gerade ist nur in geringem Maß der Fall. Nach MASSONNE (2002, freundliche mündliche Mitteilung) ist dies aber unter anderem dadurch bedingt, daß geringe Gehalte an Pyrophyllit-Komponente im Hellglimmer auftreten oder daß Li, Pb und andere Elemente nicht gemessen wurden, aber tatsächlich vorhanden sind. Weiter kann eine leichte Unterbesetzung durch eine Alkali-Migration unter dem Elektronenstrahl der Mikrosonde resultieren. Zudem führt die Verwitterung zur Bildung von Smektit, was ebenfalls zu einer Verschiebung unter das Niveau der idealen Tschermaks-Substitution führt.

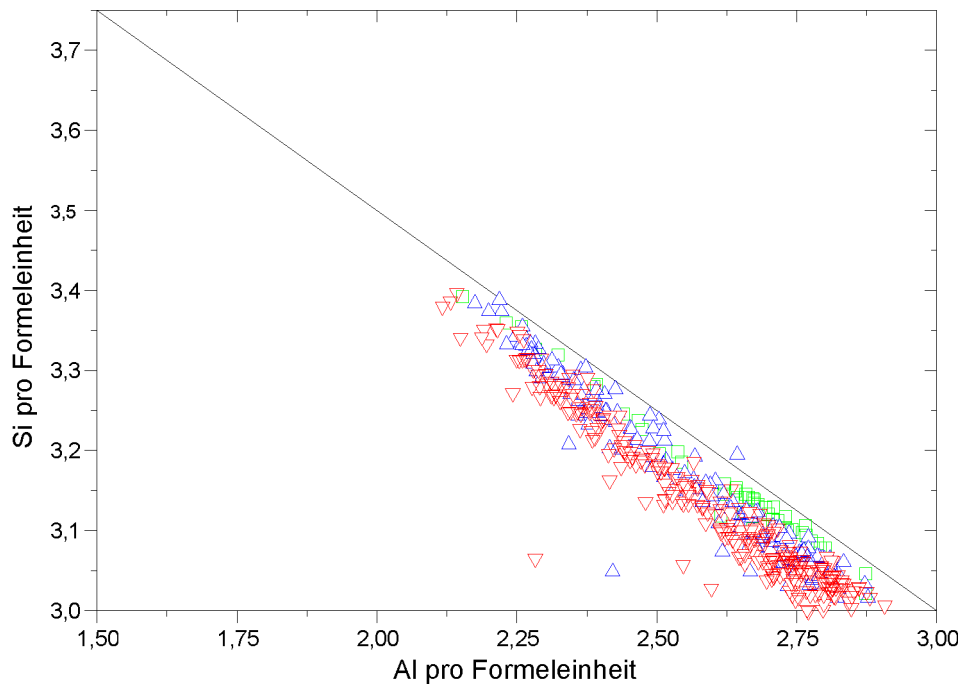


Abb. 5.37: Darstellung der Hellglimmer-Analysen im Si pfu - Al pfu - Diagramm; Hochwipfel-Formation (blau: grobklastische Hochwipfel-Einheit, rot: heterolithische Hochwipfel - Einheit), Auernig-Formation (grün); es zeigt sich eine gute Korrelation im Si $\leftrightarrow$ Al - Austausch (durchgezogene Linie) mit mäßigem Fe<sup>3+</sup>-Einbau.

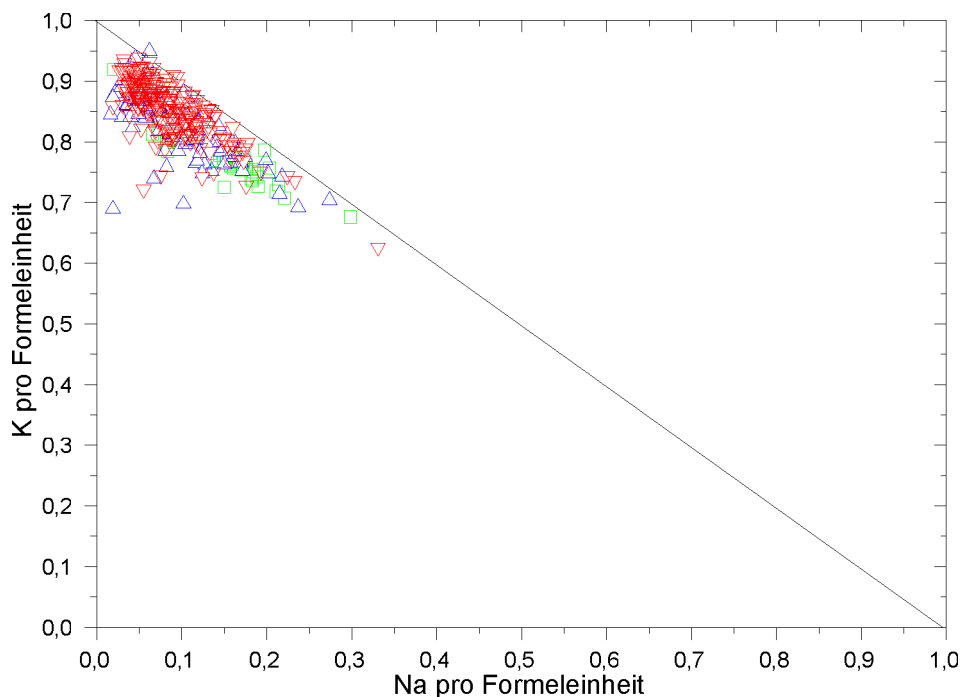


Abb. 5.38: Darstellung der Hellglimmer-Analysen im K - Na (pfu) - Diagramm (durchgezogene Linie: Tschermaks-Substitution K  $\leftrightarrow$  Na; Farbgebung wie in Abb. 5.37).

Es kann eine positive Korrelation zwischen der Anzahl der Si pfu (pfu = pro Formeleinheit) und der Mg pfu festgestellt werden (Abb. 5.39a). Diese erfolgt nach der Tschermaks-Substitution. Damit kann auf eine nicht zu bedeutende Ferro-Seladonit-Komponente geschlossen werden, denn Fe<sup>2+</sup> kann nur nach der Substitution  $2 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow 3 \text{Fe}^{2+}$  in die Glimmerstruktur eingebaut werden und führt zu einer Mischbarkeit in

Richtung auf die trioktaedrischen Glimmer (MASSONNE & SCHREYER, 1986). Hellglimmer der Auernig-Formation zeigen eine gute Korrelation. Hellglimmer der Auernig-Formation weisen niedrigere Mg/(Si-3) - pfu - Verhältnisse auf als Kaliglimmer aus den Sandsteinen der grobklastischen Einheit und der heterolithischen Einheit der Hochwipfel-Formation (Abb. 5.39a).

Zur groben Diskriminierung der Kalihellglimmer wurde auf sieben Felder mit unterschiedlicher Si pfu und Mg pfu - Zusammensetzung zurückgegriffen, die mit diskreten Liefergesteinen assoziiert werden können. Hierbei wurden Granitoide, Metapelite, Blauschiefer/Eklogite und Orthogneise unterschieden (Tab. 5.16). Die Diskrimination beruht allerdings nur auf Erfahrungswerten von MASSONNE (2002,

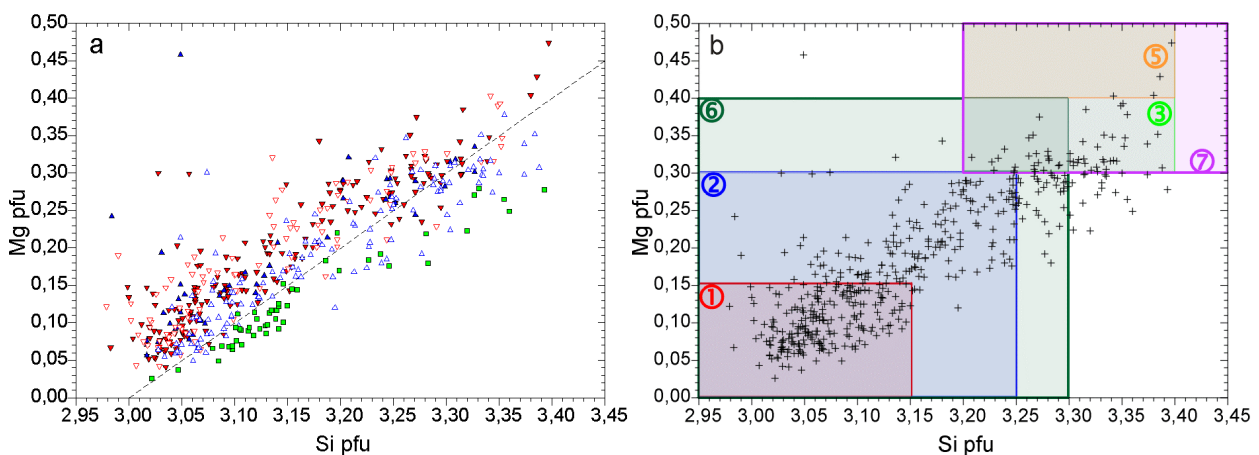


Abb. 5.39: a) Darstellung der Hellglimmer-Analysen im Si-Mg-Diagramm (Farbgebung wie in Abb. 5.37, b) postulierte Felder für Zusammensetzungen von Kaliglimmern aus verschiedenen Liefergesteinen (vgl. Tab. 5.16; pfu = pro Formeleinheit).

freundliche mündliche Mitteilung), die unbedingt einer genaueren statistischen Untersuchung bedürfen. Die Hellglimmer aus Sandsteinen der Hochwipfel- und der Auernig-Formation fallen oft in zwei oder drei Liefergesteins-Felder. Aus diesem Grund wurden die betreffenden Analysen beiden oder allen drei Feldern zu gleichen Teilen zugesprochen. Das Ergebnis dieser Abschätzung wird in Tab. 5.17 vorgestellt. In der Bearbeitung wurden die bearbeiteten Aufschlußbereiche unterschieden, um laterale oder vertikale Veränderungen in der Zusammensetzung der Liefergebiete deutlich zu machen. In der stratigraphisch tieferen Einheit der beiden Profile (grobklastische Hochwipfel-Einheit) zeigen die Anteile von LP Orthogneisen und Granitoiden etwas größere und die von HP Metapeliten und HP Orthogneisen etwas geringere Werte als in

Tab. 5.16: Postulierte Zusammensetzung von Kali-Glimmern verschiedener Herkunftsgesteine (pfu = pro Formeleinheit, LP = Niedrigdruck, HP = Hochdruck, HT = Hochtemperatur; freundliche mündliche Mitteilung, Massonne, 2002).

Herkunft der Kaliglimmer (Gruppe)	Si pfu	Mg pfu	Ti pfu
① Granitoide	< 3,15	< 0,15	< 0,03
② LP Metapelite	< 3,25	< 0,3	< 0,05
③ HP Metapelite	3,2 - 3,4	0,3 - 0,5	< 0,08
④ LT Blauschiefer und Eklogite	3,4 - 3,7	0,5 - 1,0	< 0,02
⑤ HT Eklogite	3,2 - 3,4	0,4 - 0,65	0,02 - 0,05
⑥ LP Orthogneise	< 3,3	< 0,4	< 0,05
⑦ HP Orthogneise	> 3,2	> 0,3	> 0,03

Tab. 5.17: Häufigkeit der verschiedenen Herkunftsgesteine in den jeweiligen Aufschlußbereichen (Angaben in %, n.s. = nicht sicher, Gruppe ③, ⑥ oder ⑦).

Typ (Anzahl)	Gruppe							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	n.s.
Auernig-Formation (50)	21,3	31,3	0,0	0,0	0,0	35,3	0,0	12,0
heterolithische Hochwipfel-Einheit (222)	12,5	31,0	6,7	0,0	0,9	39,3	6,7	4,1
grobklastische Hochwipfel-Einheit (227)	15,0	31,1	4,7	0,0	0,9	42,6	4,7	1,3
Gesamt (499)	14,4	31,2	5,0	0,0	0,0	40,3	5,0	3,8

den stratigraphisch höheren Einheit der Hochwipfel-Formation (heterolithische Hochwipfel-Einheit). Es dominieren sehr stark LP Metapelite und LP Orthogneise, wobei LP Orthogneise in der tieferen Einheit etwas höhere Werte erreichen. Die Hellglimmer der Auernig-Formation weisen auf deutlich erhöhte Anteile von granitoiden Liefergesteinen neben LP Metapeliten und LP Orthogneisen hin. Die Zusammensetzung der detritischen Hellglimmer der Hochwipfel-Formation und der Auernig-Formation aufgeteilt nach Endgliedern ist in Abb. 5.40 dargestellt. Die Paragonit-Komponente wurde auf die Komponenten Muskowit, Ferro-Seladonit und Mg-Seladonit aufgeteilt. Wieder kann nur eine geringe Ferro-Seladonit-Komponente festgestellt werden. In den Hellglimmer-Mischkristallen überwiegt sehr deutlich die Muskowit-Komponente. Hellglimmer mit höheren Si-Gehalten sind relativ Mg-reicher und weisen ein höheres  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ -Verhältnis auf. Sie sind typisch für HP-Metapelite und insbesondere für Blauschiefer und Eklogite.

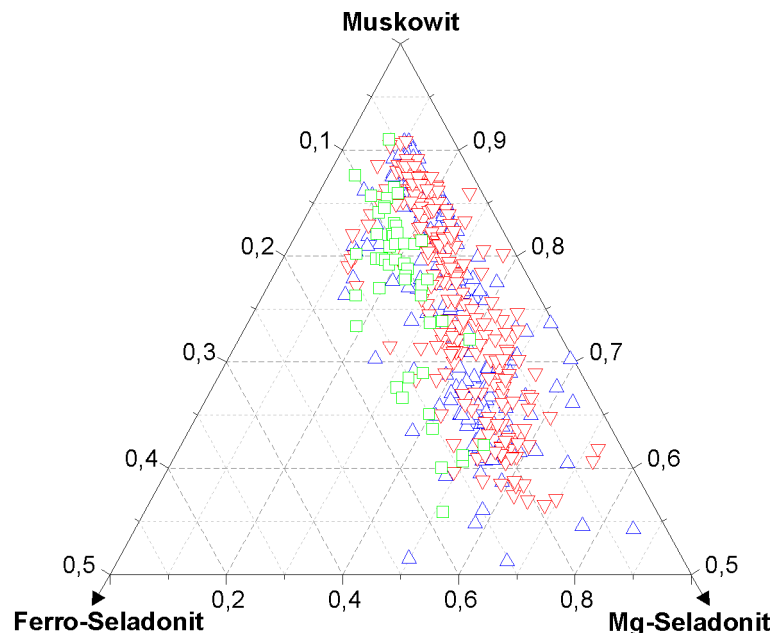


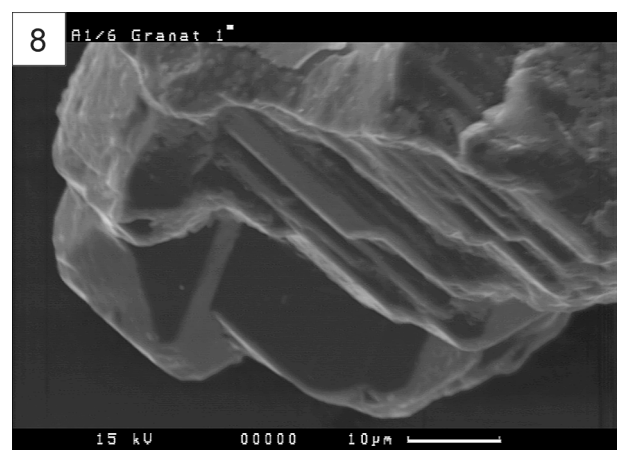
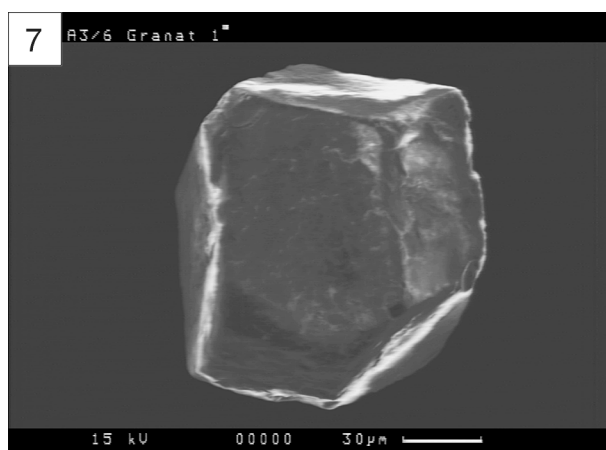
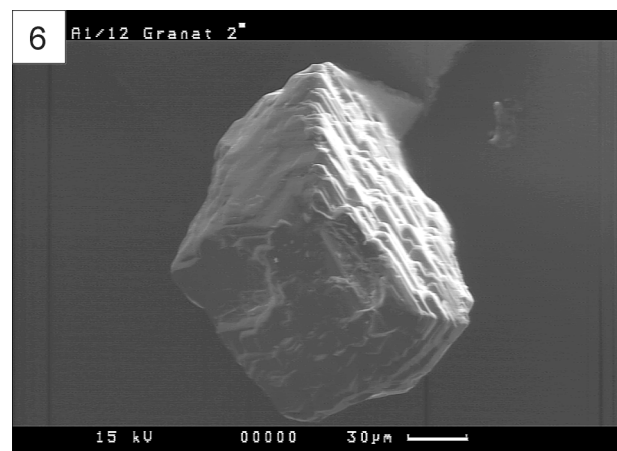
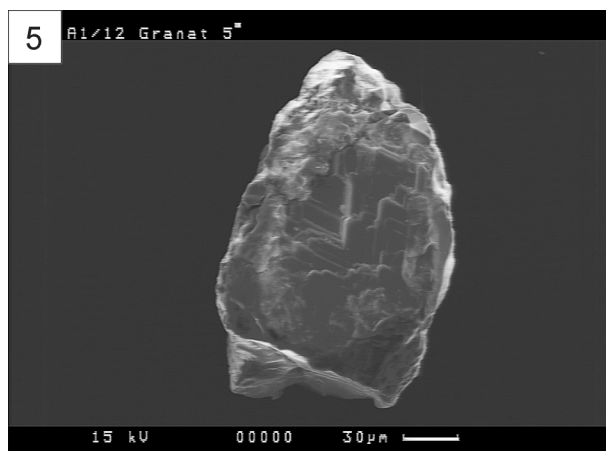
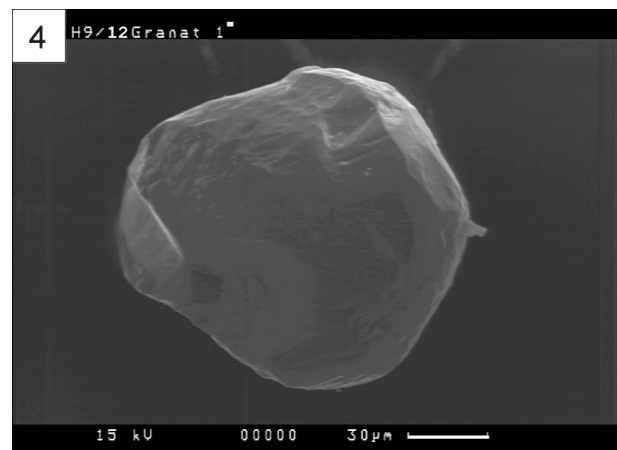
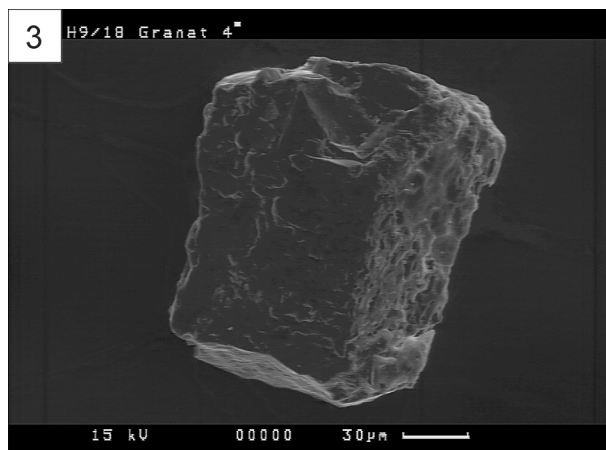
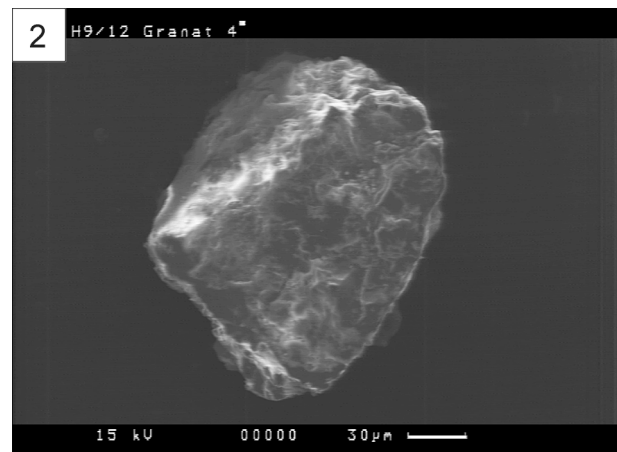
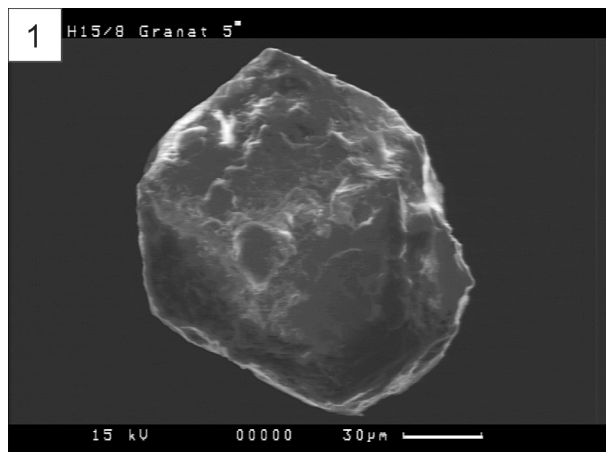
Abb. 5.40: Darstellung der Zusammensetzung der Hellglimmer der Hochwipfel-Formation und der Auernig-Formation aufgeteilt auf Endglieder (Farbgebung wie in Abb. 5.37).

Si-Gehalte von 3,3 pfu und 3,4 pfu lassen bei einer Temperatur von 300 °C auf Drucke von > 4 kbar bis 8,5 kbar und bei 400 °C auf Drucke von > 5,5 kbar bis 9,5 kbar schließen (MASSONNE, 1991; MASSONNE & SCHREYER, 1987). Es handelt sich hierbei um experimentell ermittelte Drucke für die Paragenese Phengit-Kalifeldspat-Phlogopit/Chlorit-Quarz. Bei anderen Paragenesen stellen diese Werte jedoch

Mindestdrucke dar (MASSONNE & SCHREYER, 1987). In den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation treten auch Hellglimmer mit einer deutlich phengitischen Zusammensetzung auf. Der Anteil von Si-Gehalten über 3,2 pfu ist aber nicht sehr groß und die meisten Hellglimmer zeigen Werte zwischen 3,0 und 3,2 pfu. Es sollte folglich auch ein gewisser Anteil Phengit-führender Hochdruck-Metamorphite in den Liefergebieten angenommen werden. Der andere Teil der Kalihellglimmer dürfte dagegen zumindest aus nieder- bis mittelgradig regionalmetamorphen Gesteinen stammen (vgl. Karnische Alpen, MADER et al., 2000).

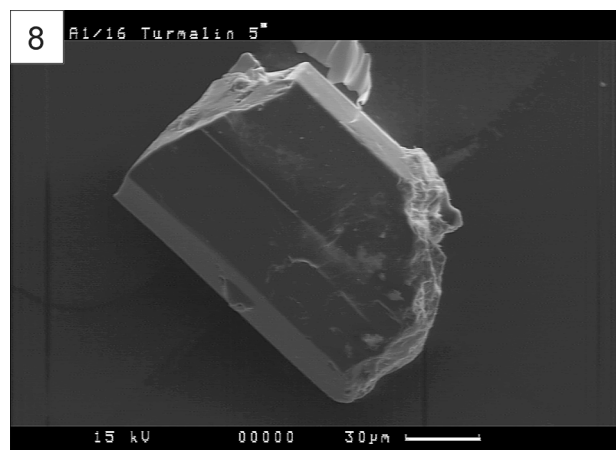
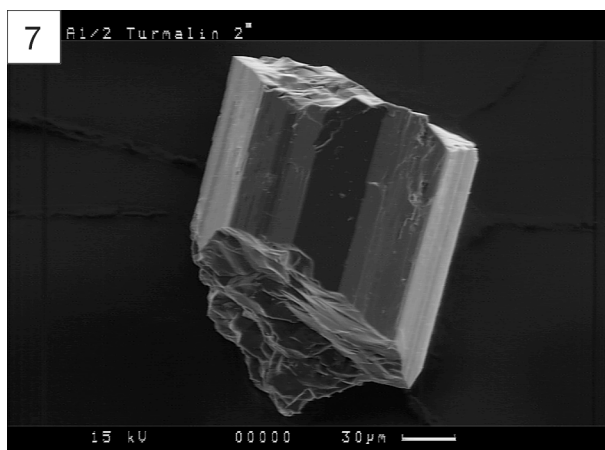
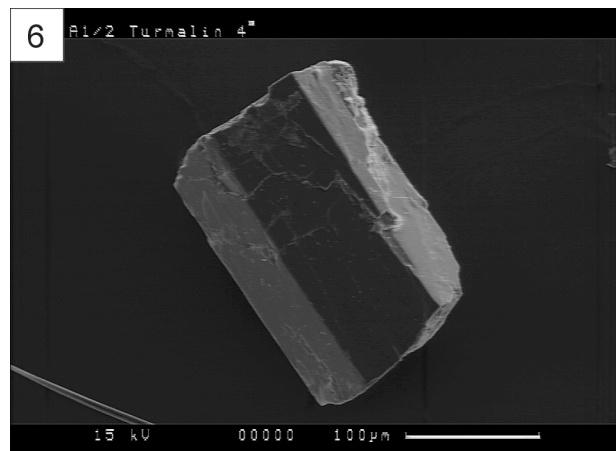
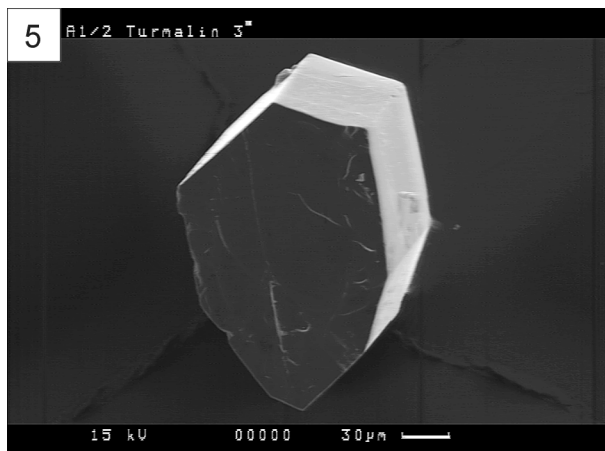
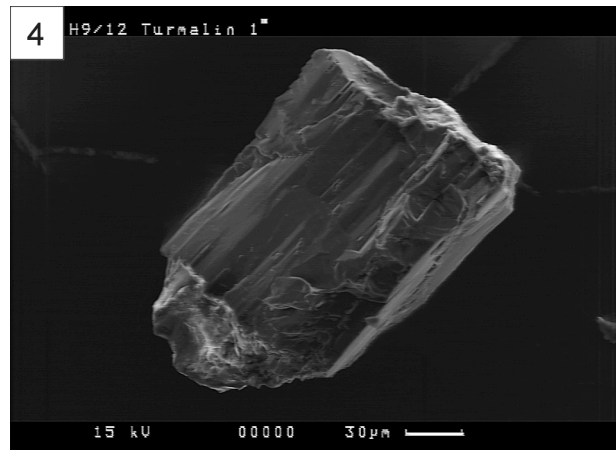
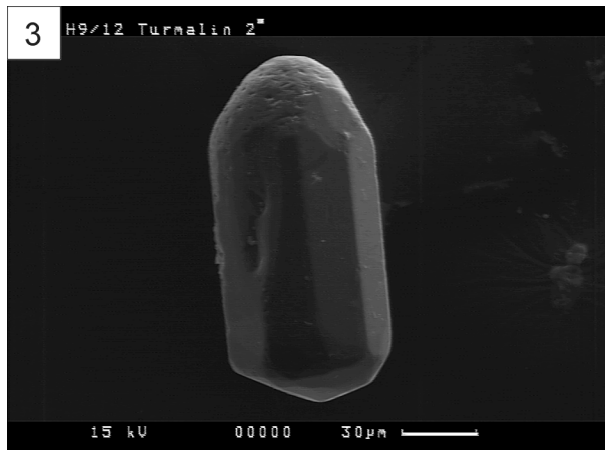
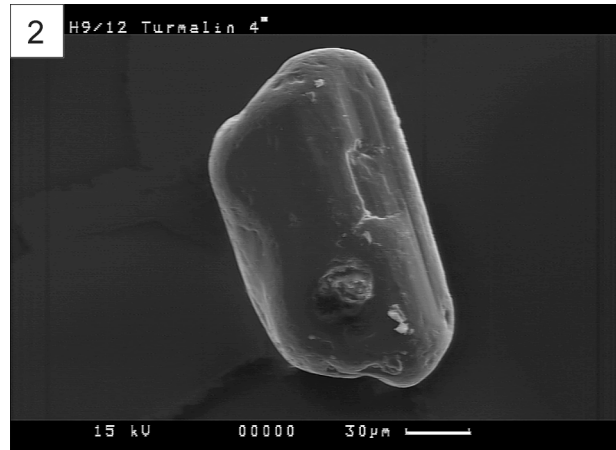
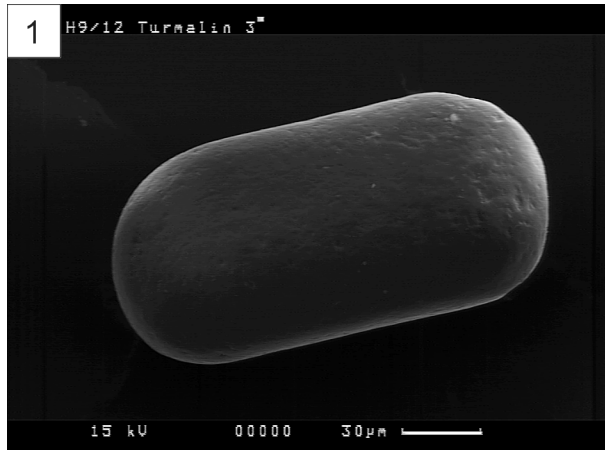
### 5.2.5 Fazit

Mit Hilfe der Schwermineralchemie konnten in dieser Arbeit wertvolle Aussagen über die Provenienz und speziell über die Art und den Metamorphosegrad der Liefergesteine abgeleitet werden. Die häufigsten Schwerminerale, die für mineralchemische Untersuchungen geeignet sind, sind Granat und Turmalin. Daneben treten viele detritische Hellglimmer in den Hochwipfel-Sandsteinen auf. In geringen Mengen tritt auch Chromspinell auf, der ebenfalls diagnostisch ist. Aus dem Auftreten und der Zusammensetzung der Chromspinelle kann auf das Vorhandensein von geschichteten Ultramafit-Komplexen („layered intrusions“) oder von Xenolithen aus dem Erdmantel und der Unterkruste geschlossen werden, die durch ein basaltisches oder alkalibasaltisches Magma in höhere Krustenbereiche gebracht worden sind. Die Turmalin-Geochemie weist auf ein metamorphes oder metasomatisches Liefergebiet hin, das im wesentlichen durch Metapelite oder Metapsammite, Quarz-Turmalin-Gesteine aus Gang-Komplexen und Kalksilikatfelse gekennzeichnet ist. Hierauf deutet auch der vermikulare („wurmartige“, „Geldröllchen-artige“; TRÖGER, 1969) Rhipidolith-Chlorit (Helminth) der Petrographie hin. Die Granatchemie ermöglicht eine Eingrenzung der Liefergesteine auf Metapelite mit unterschiedlichem Metamorphosegrad (vor allem HP-Metapelite, daneben LP-Metapelite und HT-Metapelite) und Amphibolite/Granulite sowie LT-Eklogite, zu denen noch Orthogneise und teilweise Granitoide hinzutreten. Kalksilikate und Skarne sind nur sehr gering vertreten, was auch auf HT-Eklogite zutreffen dürfte. Aufgrund des generellen Fehlens von Amphibolen und Pyroxenen innerhalb der Schwermineralassoziation spricht wenig für das Vorhandensein von Amphiboliten und/oder Eklogiten und damit mehr für ein von Metapeliten und Orthogneisen dominiertes Liefergebiet. In der Granat-Chemie zeigen sich keine Hinweise auf Ultrabasite im Liefergebiet. Die detritischen Hellglimmer der Hochwipfel-Formation zeigen eine relativ starke Streuung. Dies kann auf mehrere Liefergebiete hinweisen. Die chemische Zusammensetzung der Hellglimmer bekräftigt die Annahme, daß HP-Metapelite in größerem Umfang im Liefergebiet abgetragen wurden, zusätzlich aber auch LP-Metapelite zur Erosion kamen. Zudem muß von einem bedeutenden Anteil von Niedrigdruck-Orthogneisen und untergeordnet auch von granitoiden Liefergesteinen ausgegangen werden. HP-Metapelite und HP-Orthogneise scheinen zum Hangenden hin etwas zuzunehmen, LP-Orthogneise etwas zurückzugehen. Dies kann auf eine fortschreitende Exhumierung eines Kristallinkomplexes im Liefergebiet hinweisen. Zuletzt wurden hierbei während der Sedimentation der Auernig-Formation zudem verstärkt Granitoide und wahrscheinlich auch HP-Orthogneise oder HP-Metapelite erodiert. Hieraus folgt, daß das oder die Liefergebiet(e) durch eine Dominanz an mittel- bis hochgradigen Metamorphiten, vor allem Metapeliten und Orthogneisen, gekennzeichnet war/waren. Daneben standen LP-Metapelite zur Abtragung bereit und in untergeordnetem Ausmaß traten Kalksilikate/Skarne und Granitoide auf. Amphibolite oder Eklogite (Chrom-Spinell ?) im Liefergebiet sind unwahrscheinlich.



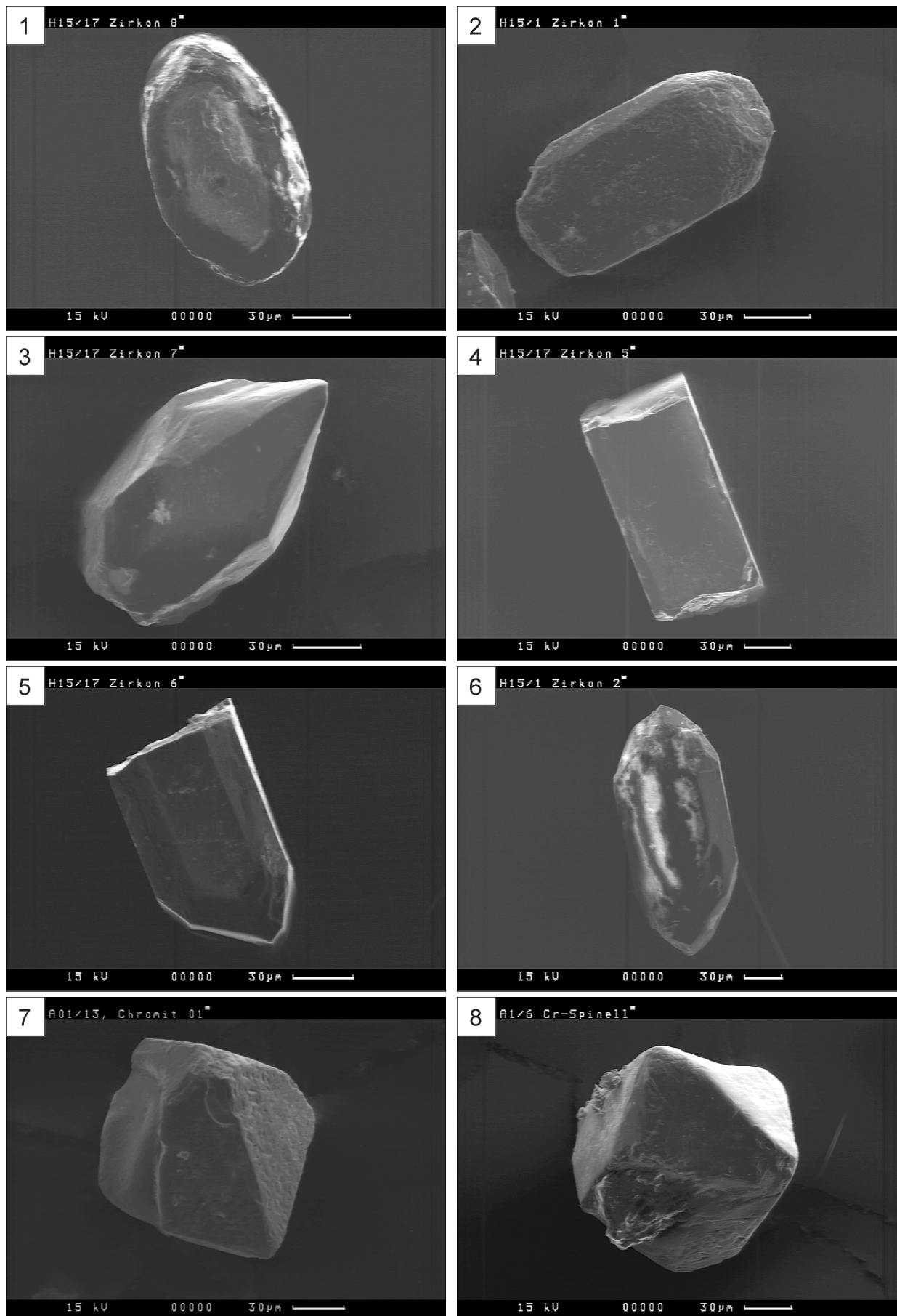
**Erläuterungen:** Bild 1 – 3 ... unterschiedlich stark gerundete und geätzte Granate; Bild 4 ... stark gerundeter Granat; Bild 5 + 6 ... facettierte Granate; Bild 7 ... Granat mit Rhombendodekaeder-Flächen; Bild 8 ... Granat mit stufigem Flächenwachstum (REM-Aufnahmen, BSE-Bild).





**Erläuterungen:** Bild 1 – 3 ... unterschiedlich stark gerundete Turmaline; Bild 4 ... angularer Turmalin mit streifigen Prismenflächen; Bild 5 - 7 ... Turmaline mit gut ausgebildeten und teils vielen Prismenflächen (Auernig-Formation); Bild 8 ... Turmalin mit Prismenflächen (Hochwipfel-Formation) (REM-Aufnahmen, BSE-Bild).





**Erläuterungen:** Bild 1 ... stark gerundeter Zirkon mit altem Kern; Bild 2 ... gerunderer Zirkon; Bild 3 ... angerundeter Zirkon mit Kopfflächen; Bild 4 ... Zirkon mit Prismenflächen; Bild 5 + 6... Zirkon mit Prismen- und Kopfflächen, teils angelöst; Bild 7 + 8 ... Chromit - Oktaeder (REM-Aufnahmen, BSE-Bild).

### 5.3 Kohlenstoff-Analytik

An 112 Proben aus dem Arbeitsgebiet der Westkarawanken wurde sowohl der Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt, als auch die Konzentration an Graphit + Kohlenwasserstoffe und der Wasser-Gehalt analysiert. 106 Proben stammen aus der Hochwipfel-Formation und zwei aus der „basalen Einheit“, es handelt sich dabei ausschließlich um Sandsteine. Die restlichen vier Proben wurden aus anderen altpaläozoischen, in die Hochwipfel-Formation eingelagerten oder eingeschuppten feinkörnigen Silt- und Tonsteinen sowie kieseligen Schiefen entnommen.

Zur Feststellung des Gesamt-Kohlenstoff- ( $C_{\text{ges}}$ ) und des Gehalts an Graphit und Kohlenwasserstoffen (im weiteren als  $C_{\text{org}}$  bezeichnet!) sowie der Konzentration des Kristallwassers ( $C_{\text{W}}$ ) wurden Analysen am „Multi Phase Carbon Detector“ RC - 412 der Firma Leco am Institut für Mineralogie und Kristallchemie durchgeführt. Insbesondere war die stratigraphische Entwicklung von  $C_{\text{org}}$  und  $C_{\text{W}}$  im Verlauf der Sedimentation der Hochwipfel-Sandsteine von Interesse. Der Wassergehalt der Proben liefert indirekt einen Anhaltspunkt über den relativen Anteil von Tonmineralen in den Sandsteinen. Die Angabe der Messergebnisse erfolgt in Gewichtsprozent, wodurch diese daher eine Kontrolle des bei der Röntgenfluoreszenz (RFA) entstehenden Glühverlustes (L.O.I. = loss of ignition) in quantitativem Maß ermöglichen. Für die Analysen sind nur geringe Probenmengen (circa 25 bis 200 mg) in pulverisierter Form notwendig, die bereits zur Gesamtgesteins-Geochemie und zur Pulverdiffraktometrie hergestellt wurden. Bei der Auswahl der Proben aus der Hochwipfel-Formation wurde darauf geachtet, daß möglichst frische und gesäuberte Sandsteine verwendet wurden. Zur Vorbereitung für die Messung wurden alle 112 im Backenbrecher auf 2 mm gebrochen und in einer Cobalt-Wolframcarbidschwingscheibenmühle 3 – 5 min bei 1400 U/min gemahlen. Das Pulver wurde in Schraubdeckeldosen abgefüllt, vier Tage mit offenem Deckel im Trockenschrank bei 60°C gelagert und anschließend verschlossen. Die Analysen wurden zunächst mit Sauerstoff als Trägergas bei einer Ofentemperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von 300 Sekunden durchgeführt. Hierbei zerfällt der karbonatische Kohlenstoff nach der Gleichung  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  in einer thermischen Dissoziation (bei  $T > 900$  °C; z.B. SCHRÖTER et al., 1986). Der Graphit und die Kohlenwasserstoffe werden durch das Trägergas aufoxidiert und die Gasdurchfluss-Menge und Konzentration beider Anteile ( $C_{\text{ges}}$ ) werden anschließend in Infrarotspektrometer-Zellen gemessen. Im zweiten Durchgang wurde Stickstoff als Trägergas verwendet. In diesem Fall wird lediglich der karbonatische Kohlenstoff ( $C_{\text{karb}}$ ) in der obigen thermischen Dissoziation abgebaut und das  $\text{CO}_2$  aus dem  $C_{\text{karb}}$  gemessen. Die Differenz  $C_{\text{ges}} - C_{\text{karb}} = C_{\text{org}}$  stellt den organischen Kohlenstoff dar.

#### 5.3.1 Kohlenstoffgehalt der Hochwipfel-Sandsteine

Die Bestimmung von  $C_{\text{ges}}$ ,  $C_{\text{org}}$  und  $C_{\text{W}}$  wurde an den Profilen der beiden Haupt-Aufschlußbereiche Korpitschgraben - Suheljgraben und Dreiländereck - Petelinjek durchgeführt. Für den Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt ( $C_{\text{ges}}$ ) ergab sich im östlichen Profil ein Durchschnittswert von 0,36 Gew.-%, im westlichen Profil von 0,24 Gew.-%. Der organische Kohlenstoff-Gehalt ( $C_{\text{org}}$ ) zeigt dagegen in beiden Profilen einen Mittelwert von 0,13 Gew.-%. Die Schwankungsbreite im Profil Korpitschgraben - Suheljgraben reicht von 0,03 bis 1,44 Gew.-%  $C_{\text{ges}}$  und 0,00 bis 0,29 Gew.-%  $C_{\text{org}}$ . Für das Profil Dreiländereck – Petelinjek ergeben sich die Werte 0,12 bis 1,04 Gew.-%  $C_{\text{ges}}$  und 0,04 bis 0,29 Gew.-%  $C_{\text{org}}$ . Die deutlich höheren Maximalwerte im Profil Korpitschgraben - Suheljgraben (Abb. 5.41) lassen sich auf eine erhöhte Führung an Karbonatklasten im höchsten Profilabschnitt zurückführen. In den tieferen Bereichen treten karbonatische Lithoklasten kaum auf. Ein erhöhter Karbonat-Gehalt kann aber auch auf intensive

Abbau-Prozesse Anorthit-reicher Plagioklase zurückgehen. Diese Abbau-Produkte wurden auch des öfteren beobachtet. Im westlichen Profil Dreiländereck - Petelinjek treten Karbonat-reichere Niveaus nur im mittleren Profilabschnitt auf (Abb. 5.41). In diesem Profil zeigt der  $C_{ges}$  einen wesentlich glatteren Verlauf als im östlichen Profil. Im Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt zeigen sich keine Ähnlichkeiten in den beiden Profilen. Die lithostratigraphisch korrelierten Profil-Niveaus können in der  $C_{ges}$ -Kurve nicht als vergleichbare Niveaus identifiziert werden. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff sollte eine bessere Korrelation erlauben.

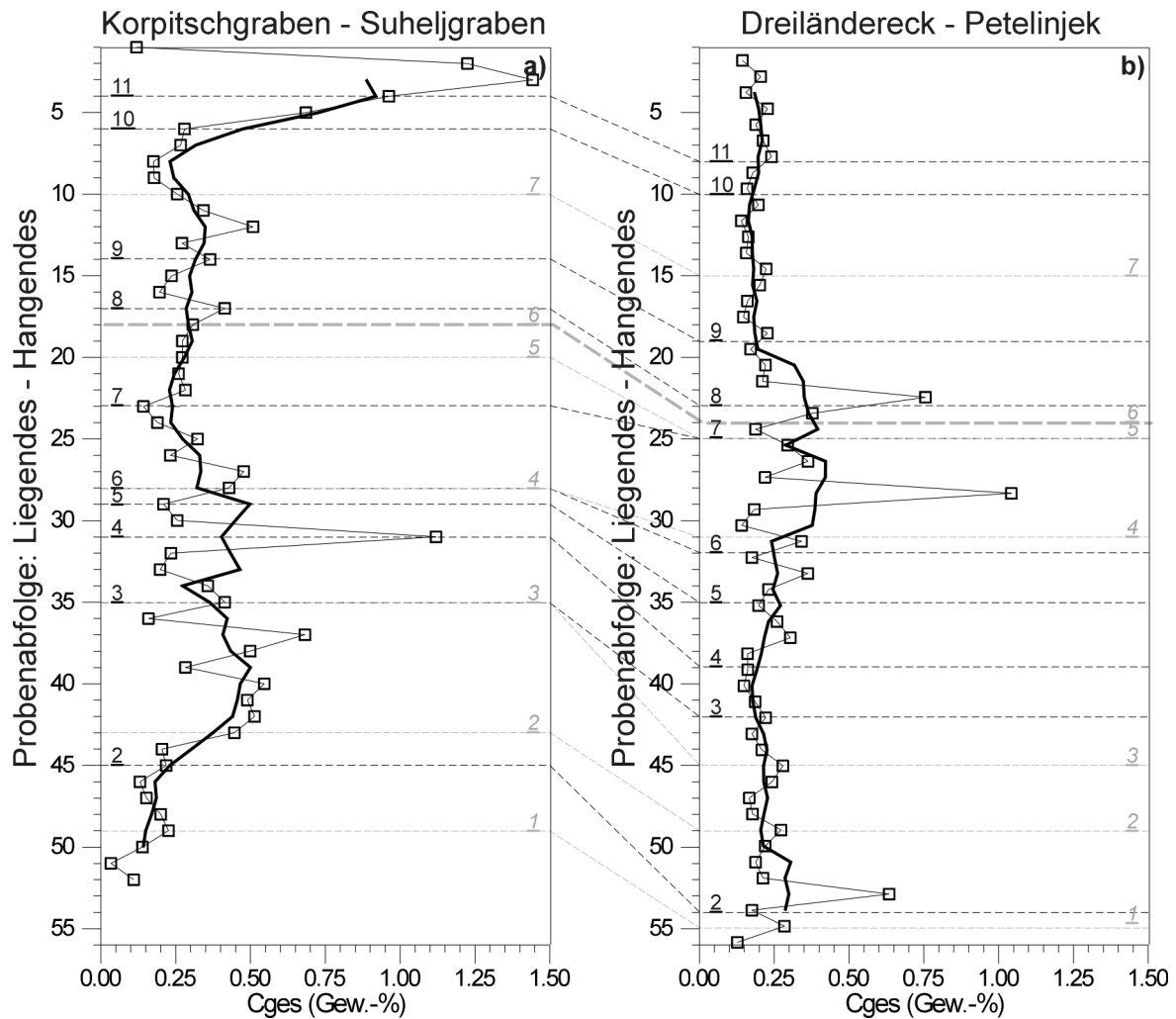


Abb. 5.41: Der Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt  $C_{ges}$  in den Profilschnitten Korpitschgraben – Suheljgraben (a) und Dreiländereck – Petelinjek (b) in idealisierter äquidistanter Abfolge; die fett ausgehaltene Kurve stellt den gleitenden Durchschnitt über fünf Perioden dar; schwarz gestrichelte Niveaus mit aufrechten Nummern entsprechen den lithostratigraphisch korrelierten Niveaus (vergleiche Abschnitt - Sedimentologie, Abb. 3.1), grau gestrichelte Niveaus mit kursiven Nummern wurden über  $C_{org}$  korreliert.

Im Verlauf des organischen Kohlenstoffs zeigen sich in den beiden Profilen deutliche Ähnlichkeiten (Abb. 5.42). Im tieferen Abschnitt des Profils Korpitschgraben – Suheljgraben fallen zwei Niveaus mit deutlich erhöhtem Gehalt an  $C_{org}$  auf. Diese zwei Niveaus können auch im Schnitt Dreiländereck – Petelinjek erkannt werden und entsprechen mit geringen Einschränkungen der lithostratigraphischen Korrelation. Im Übergang vom mittleren zum oberen Profildrittel tritt in beiden Profilen eine markante

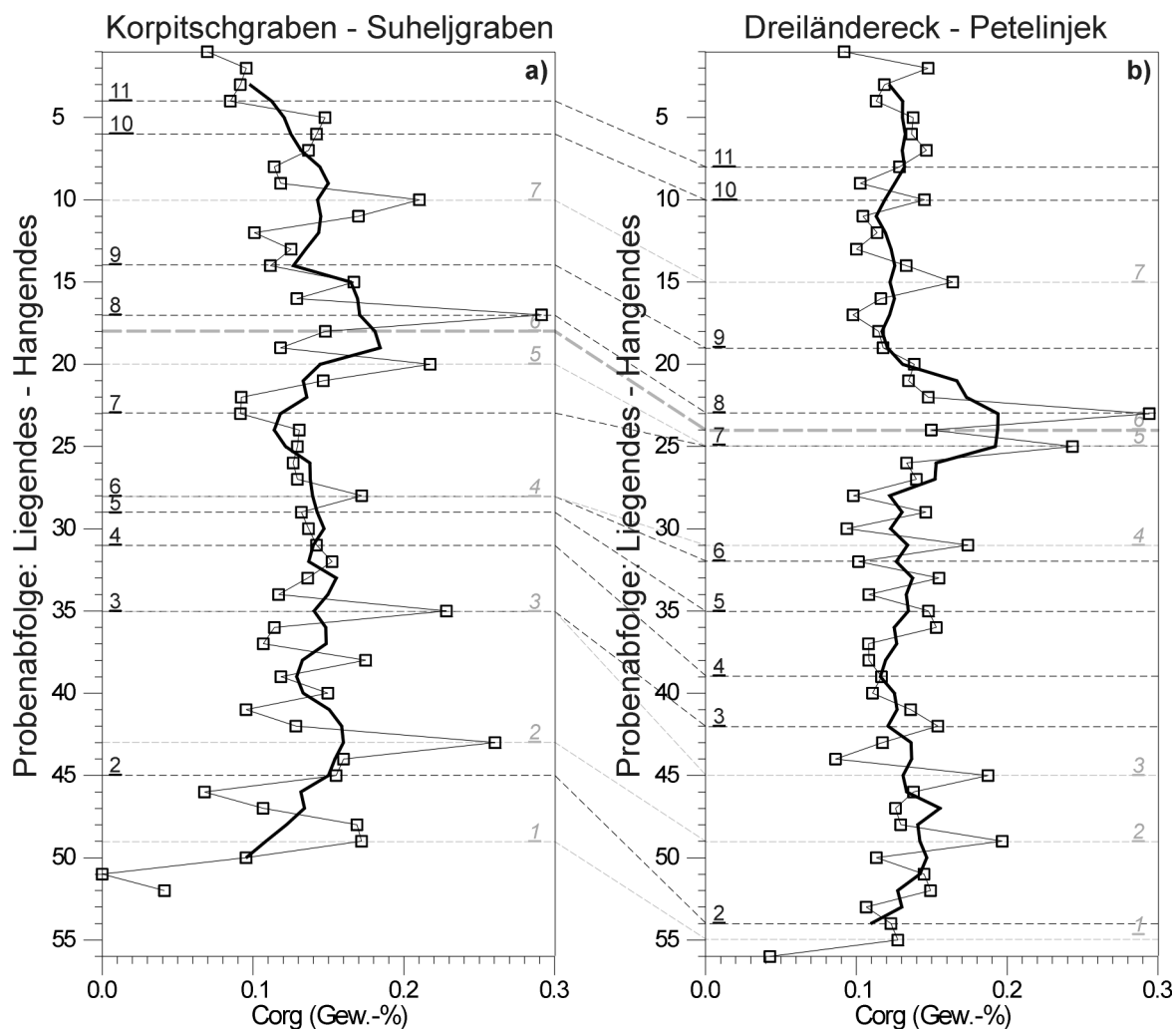


Abb. 5.42: Der Gehalt an organischem Kohlenstoff  $C_{org}$  in den Profilschnitten Korpitschgraben – Suhelgraben (a) und Dreiländereck – Petelinjek (b) in idealisierter äquidistanter Abfolge; die fett ausgehaltene Kurve stellt den gleitenden Durchschnitt über fünf Perioden dar; schwarz gestrichelte Niveaus mit aufrechten Nummern entsprechen den lithostratigraphisch korrelierten Niveaus (vergleiche Abschnitt 3 - Sedimentologie, Abb. 3.1), grau gestrichelte Niveaus mit kursiven Nummern wurden über  $C_{org}$  korreliert.

Doppelspitze auf. Auch im gleitenden Durchschnitt bildet sich in diesem Bereich ein breites, gut erkennbares Maximum aus. Dieses Niveau ist in Abb. 5.41 und 5.42 fett hervorgehoben. Im weiteren Verlauf kann nochmals ein Niveau zur Korrelation herangezogen werden (vgl. auch lithostratigraphische Korrelation, Abschnitt 3 - Sedimentologie). Der stark erhöhte Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) im mittleren Profilschnitt und damit im tieferen Anteil der heterolithischen Hochwipfel-Einheit lässt sich durch einen verstärkten Eintrag terrestrischer Organik (BOUCSEIN et al., 2000, 1999; SCHLÜNZ et al., 1999; EINSELE, 1992) während des Meeresspiegel-Tiefstands zum jüngeren Namurium / älteren Westfalium (BRUCKSCHEN et al., 1999; OYRAZUN et al., 1999; CROWLEY, 1994) innerhalb der ersten Vereisungsphase vom späten Viséum bis Westfalium (mittleres Unterkarbon bis mittleres Oberkarbon) erklären. Zudem kann ab dem Viséum 3C ein wechselfeuchtes humides Klima angenommen werden (WRIGHT & VANSTONE, 2001).

### 5.3.2 Wassergehalt der Hochwipfel-Sandsteine

Der Tonmineral-Anteil ist in den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation nur sehr schwer abzuschätzen. Um eine qualitative Aussage zu ermöglichen, wurde der Wassergehalt ( $C_w$ ) der Proben nach einer längeren Trockenzeit bei 60 °C bestimmt. Der  $C_w$  sollte in etwa den relativen Tonmineral-Gehalt widerspiegeln. Im Wassergehalt zeigt das Profil Korpitschgraben – Suheljgraben in seinem tieferen Abschnitt einen ruhigeren Verlauf als das Profil Dreiländereck – Petelinjek (Abb. 5.43). Im  $C_{org}$ -Niveau mit der Nummer 6 zeigt sich in beiden Schnitten insbesondere im gleitenden Durchschnitt ein erhöhter Wasser-Gehalt. Dies ließe sich gut mit dem Ergebnis der Verteilung des organischen Kohlenstoffs in Einklang bringen, da dieser primär an Tonminerale und somit an einen hohen Anteil feinklastischer Sedimente gebunden ist (EINSELE, 1992). Im höheren Profilabschnitt fällt der Wassergehalt im östlichen Profil (Abb. 5.43a) sehr stark ab. Es handelt sich um grobklastische Sandsteine mit einem geringen Anteil primärer Tonminerale und einem hohen Pseudomatrix-Gehalt. Dem entspricht auch der deutlich abnehmende  $C_{org}$ -Gehalt in diesem Niveau (Abb. 5.43a).

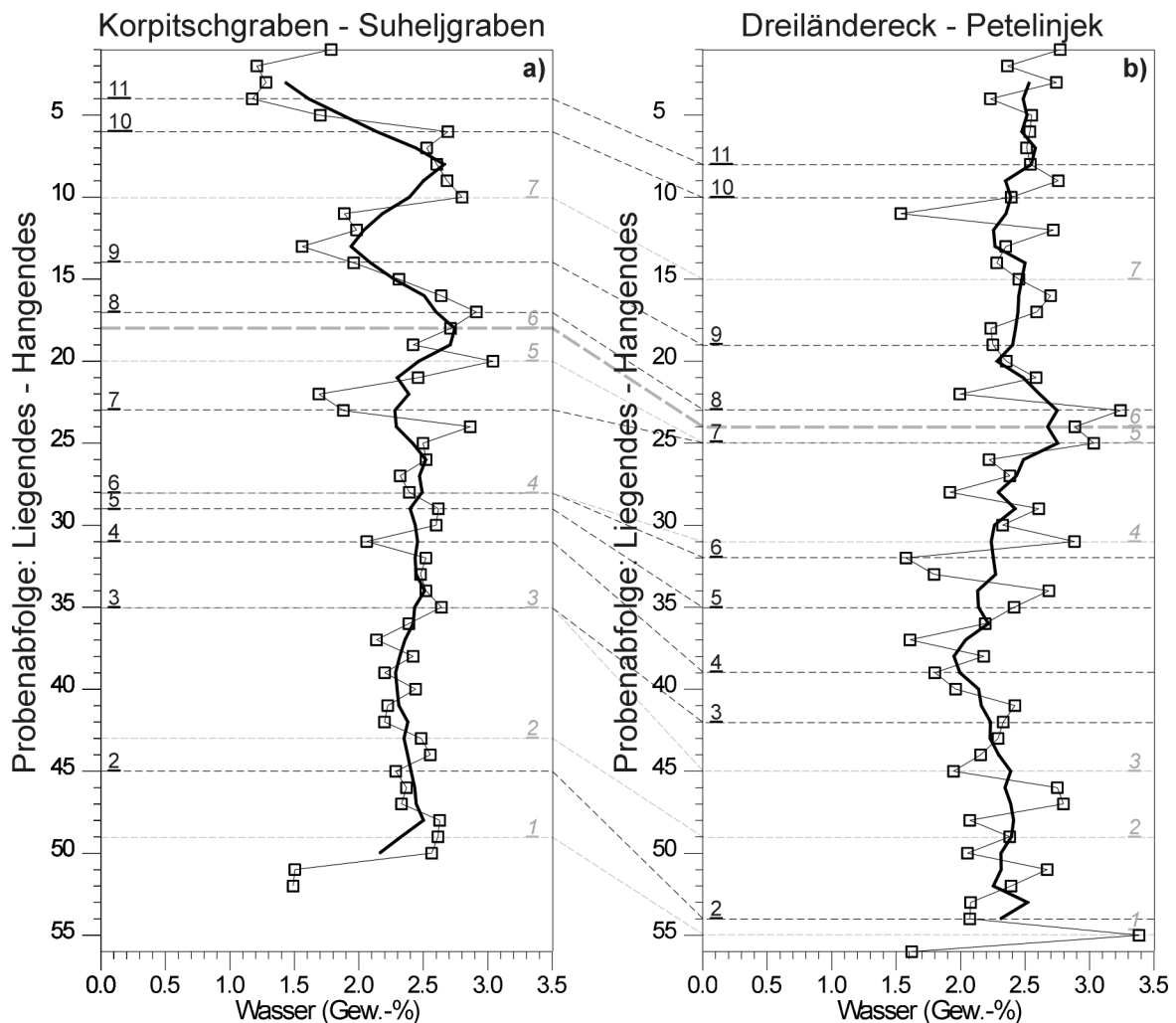


Abb. 5.43: Der Wasser-Gehalt  $C_w$  in den Profilschnitten Korpitschgraben – Suheljgraben (a) und Dreiländereck – Petelinjek (b) in idealisierter äquidistanter Abfolge; die fett durchgezogene Kurve stellt den gleitenden Durchschnitt über fünf Perioden dar; schwarz gestrichelte Niveaus mit aufrechten Nummern entsprechen den lithostratigraphisch korrelierten Niveaus (vergleiche Abschnitt 3 - Sedimentologie, Abb. 3.1), grau gestrichelte Niveaus mit kursiven Nummern wurden über  $C_{org}$  korreliert.

Durch die Analyse der Konzentration an organischem Kohlenstoff und des Wasser-Gehalts konnten altpaläozoische Sedimentgesteine von den jungpaläozoischen Sandsteinen der Hochwipfel-Formation abgetrennt werden. In Abb. 5.42a weisen die beiden tiefsten Proben einen außergewöhnlich niedrigen  $C_{\text{org}}$ -Gehalt auf. Es handelt sich um Sandsteine aus der „basalen Einheit“, die sich sowohl petrographisch als auch geochemisch deutlich von den Hochwipfel-Sandsteinen unterscheiden. In Tab. 5.18 werden die Mittelwerte der einzelnen Einheiten gegenübergestellt. Insbesondere sticht der hohe karbonatische Kohlenstoff-Gehalt der östlichen heterolithischen Einheit (Suheligraben) heraus. Aber auch der Bereich Korpitschgraben (grobklastische Hochwipfel-Einheit, Ost) ist im Durchschnitt deutlich reicher an  $C_{\text{karb}}$  als die beiden Einheiten des westlichen Profils. Die „basale Einheit“ weist wesentlich geringere Werte sowohl an  $C_{\text{karb}}$  als auch an  $C_{\text{org}}$  auf. In dieser Größenordnung liegen auch kieselige Schiefer unbekannter Alters. Die stärker feinklastisch geprägten Einheiten, die eine mindestens anchizontale Überprägung erfahren haben, heben sich um mindestens den Faktor 4 im  $C_{\text{karb}}$  von den Sandsteinen der Hochwipfel-Formation ab. Erst die basalen Tonschiefer besitzen  $C_{\text{org}}$ -Werte, die um eine Größenordnung über denen der Hochwipfel-Sandsteine liegen.

Tab. 5.18: Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasser-Analytik (112 Messungen, davon 106 aus Sandsteinen der Hochwipfel-Formation, 2 aus der „basalen Einheit“ und 4 aus feinklastischem Altpaläozoikum unbekannter Alters; Angaben in Gew.-%).

<b>Gesteinstyp</b>	<b><math>C_{\text{ges}}</math></b>	<b><math>C_{\text{karb}}</math></b>	<b><math>C_{\text{org}}</math></b>	<b><math>C_{\text{w}}</math></b>
heterolithische Hochwipfel-Einheit, Ost	0,424	0,286	0,138	2,2
grobklastische Hochwipfel-Einheit, Ost	0,338	0,199	0,139	2,4
heterolithische Hochwipfel-Einheit, West	0,216	0,083	0,133	2,5
grobklastische Hochwipfel-Einheit, West	0,259	0,127	0,132	2,3
basale Einheit	0,072	0,051	0,021	1,5
kieselige Schiefer (Silur?)	0,040	0,040	0,000	1,3
metamorphe Siltsteine (Ordovizium)	1,274	1,245	0,029	3,6
metamorphe Tonsteine (Ordovizium)	7,415	7,409	0,006	1,4
basale Tonschiefer (Silur?)	12,177	11,052	1,125	0,3

### 5.3.3 Fazit

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) und der Wasser-Gehalt ( $C_{\text{w}}$ ) bieten ein elegantes Hilfsmittel zur Profil-Korrelation. Darüber hinaus sind wertvolle Aussagen über die klimatischen Bedingungen während der Sediment-Schüttungen und die Tonmineral-Führung in tiefmarinen klastischen Sedimenten möglich. Aufgrund des in beiden Profilen auftretenden Maximums im  $C_{\text{org}}$  kann ein Zusammenhang mit der Vereisungsphase im späten Viséum bis Westfalium (mittleres Unterkarbon bis mittleres Oberkarbon) vermutet werden. Da die Sandsteine der Hochwipfel-Formation dennoch relativ einheitliche Gehalte an karbonatischem ( $C_{\text{karb}}$ ) und organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) enthalten, die auf geringe Mengen beschränkt sind, können diese von anderen Siliziklastika des Altpaläozoikums und speziell der „basalen Einheit“ getrennt werden. Die Sandsteine der „basalen Einheit“ lassen sich auch durch ihren geringen  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von denen der Hochwipfel-Sandsteine trennen, was die Eigenständigkeit dieser Einheit unterstreicht.