5. Geochemie

5.1 Einführung

Die Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente erfolgte an RFA-Schmelzpräparaten, die am Mineralogischen Institut der Universität Würzburg angefertigt wurden. Der Fe²⁺-Gehalt ausgesuchter Proben wurde photometrisch ermittelt. Für die REE-Analysen wurden am GFZ in Potsdam Na₂O₂-Sinteraufschlüsse hergestellt und nach Abtrennung der REE mittels Ionenaustauschersäulen über ICP-AES gemessen. Die in Tabelle 1B im Anhang aufgelisteten jeweiligen Analysenwerte dienten zur geochemischen Klassifikation sowie zur Klärung der geotektonischen Position der beprobten Granitoide. Für die Gneise aus dem RK erfolgte zudem die Bestimmung ihres Eduktmaterials.

5.2 Methodik

5.2.1 Gesamtgesteinsanalytik

Für die Anfertigung der Glaspräparate wurde bis zu 5 kg homogenes Probenmaterial in mehreren Bakkenbrecherdurchgängen zerkleinert und durch Heruntervierteln auf eine kleinere Probenmenge reduziert. In einer Scheibenschwingmühle mit Edelstahl- bzw. Achateinsatz wurde diese dann 3-4 Minuten lang bei 700 Umdrehungen pro Minute analysenfein (<40µm) aufgemahlen und danach für 4 Stunden bei 105°C getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikkator wurden 0.6 g des Pulvers mit 3.6 g Spectromelt A12 (Flußmittel, Fa. Merck) gut vermischt. Unmittelbar vor dem Schmelzen wurde ca. 1.1 g NH₄NO₃ als Oxidationsmittel zugegeben, nochmals gründlich mit dem Probenpulver durchmischt und in einen Platintiegel umgefüllt. Das Aufschmelzen des Gemenges erfolgte mit einem NUTECH-Aufschlußgerät. Die Haupt- und Spurenelemente der Glaspräparate wurden an einem PW 1480 Röntgenfluoreszenzspektrometer der Fa. PHILIPS über X40 Software (Geo-Programm) gegen internationale Standards gemessen. Der Fe²⁺-Gehalt wurde mit einem Spektralphotometer (Zeiss PM2D) mit Durchflußküvette bestimmt. Dazu wurde die nach dem HF/H2SO4-Aufschlußverfahren in Lösung gebrachte Probensubstanz mit einem roten Fe²⁺-Bipyridin-Komplex versetzt und bei 522 nm auf ihre Extinktion überprüft. Die Eichung des Gerätes erfolgte über internationale Referenzproben bzw. laborinterne Standards. An ca. 1 g des jeweiligen Probenpulvers wurde durch Differenzwägung nach 4 Stunden Glühen bei 1000°C der Glühverlust (LOI) ermittelt.

5.2.2 REE- und Y-Analytik

Für den Na₂O₂-Sinteraufschluß wurde das Probenpulver bei 105°C vorgetrocknet. In einen Ni-Tiegel wurden ca. 5 g Na₂O₂ mit 1 g Probenpulver homogenisiert, mit ca. 1.5 g Na₂O₂ überschichtet, mit einem Deckel abgedeckt und 90 Minuten bei 480°C im Muffelofen geglüht. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Tiegel wurde in ein Becherglas gestellt und mit einem Uhrglas abgedeckt. Durch die Ausgußöffnung wurde auf den Sinterkuchen tropfenweise bidestilliertes Wasser gegeben bis keine Reaktion mehr erfolgte. Die Aufschlußlösung wurde gut umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Der gerührte

Sinterkuchen wurde in ein Zentrifugenglas umgefüllt, bis zur Markierung mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und bei 4000 U/min mehrmals zentrifugiert, so lange, bis beim Ansäuern der abgeschütteten Lösung mit 1+1 HCl nichts mehr ausfiel. Der Sinterkuchen wurde in 8.2 ml 1+1 HCl gelöst, mit 41.8 ml bidest. Wasser zu einer 1n HCl verdünnt und quantitativ in eine PE-Flasche überführt. Um eventuelle Konzentrationsniederschläge aufzulösen, wurden die mit 1n HCl auf 100 ml aufgefüllten PE-Flaschen über Nacht im Trockenschrank bei 50°C aufbewahrt. Die Aufschlußlösung wurde über einen Schwarzbandfilter auf die Ionenaustauschersäule (2 cm Ø, 30 cm lang, 10 cm hoch mit Kationenaustauscherharz gefüllt, Fritte Porosität 2) gegeben, die Auswaschung der REE und des Y erfolgte mit 1.7 n HCl (dieses Eluat wurde verworfen) und 5 n HCl. Das Eluat wurde auf der Heizplatte über Nacht zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 10 ml 10%iger HCl aufgenommen und über Schwarzbandfilter in Kautexfläschchen umgefüllt. Die Bestimmung der REE und Y erfolgte mittels ICP-AES nach der Vorgehensweise wie sie in ZULEGER & ERZINGER (1988) beschrieben ist.

5.3 Charakter der Gneis-Edukte

Bevor eine geochemische Charakterisierung und Klassifikation der granitoiden Gesteine des RK vorgenommen wird, soll überprüft werden, ob es sich bei den Gneisen tatsächlich um Orthogesteine handelt, so wie das der makroskopische Befund nahelegt, wie es aber von früheren Bearbeitern bezweifelt wurde. Die untersuchten Gneise sind meist stofflich homogen und zeigen ein strafflagiges, z.T. augenförmiges oder schlieriges Gefüge. Die Zirkon-Morphologie sowie die gute Reproduzierbarkeit der Zirkonalter (siehe Kapitel 4) deutet bereits auf ein orthogenes Ausgangsmaterial hin.



Abb. 5.1: a) Differenzierung zwischen Intrusivgesteinen und Sedimenten nach THELIN (1983). b) Diagramm zur Unterscheidung zwischen orthogenem und paragenem Ausgangsmaterial (WERNER 1987).

- Granitoide silurischen Alters: Oberer Erbstrom-Gneis (2 Analysen), Silbergrund-Gneis, Thaler Gneis (2); alle Ruhlaer Formation. Die Datenpunkte für den Thaler Gneis sind mit einem Pfeil versehen da die P₂O₅-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze von 0.01 Gew.-% liegen.
- Granitoide spätsilurisch/frühdevonischen Alters: Liebensteiner Gneis, Dorngehege-Gneis, Schmalwasserserstein-Gneis, Steinbacher Augengneis, He
 ßles-Gneis; alle Zentrales Kristallin.

Im Diskriminanz-Diagramm Al₂O₃ vs. MgO nach THELIN (1983) zur Unterscheidung zwischen Granitoiden und verschiedenen, sedimentär gebildeten Gesteinen liegen alle Datenpunkte der Gneise aus dem RK im Feld für Intrusivgesteine (Abb. 5.1a). Im Variations-Diagramm nach WERNER (1987) in dem magmatische und metasedimentäre Gesteine intermediärer bis felsischer Zusammensetzung unterschieden werden können, gelingt für die meisten Gneise aus dem RK ebenfalls der Nachweis des orthogenen Charakters (Abb. 5.1b). Die Analyse des Schmalwasserstein-Gneises (Zentrales Kristallin) fällt in das paragene Feld. Die Lage des Datenpunktes vom Silbergrund-Gneis und einer Analyse des Thaler Gneises (jeweils Ruhlaer Formation) im paragenen Feld ist auf deren geringe CaO-Gehalte zurückzuführen. Eine Verarmung an CaO in diesen Gesteinen steht möglicherweise in Zusammenhang mit Alterationsprozessen im Zuge der grünschieferfaziellen Überprägung in der Ruhlaer Formation.

5.4 Geochemische Charakterisierung

Geochemisch unterscheidet man bei granitoiden Gesteinen zwischen einem alkalinen und subalkalinen (kalkalkalinen) Haupttrend. Abbildung 5.2 zeigt das von COX et al. (1979) zur Vulkanit-Nomenklatur entwickelte TAS-(Total-Alkali-SiO₂)-Diagramm, das WILSON (1989) für Plutonite modifiziert hat.



Abb. 5.2: TAS-Diagramm für Plutonite nach WILSON (1989). Die Trennlinie zur Unterscheidung alkaliner und subalkaliner Granitoide geht auf MIYASHIRO (1978) zurück.

- Granitoide silurischen Alters: Oberer Erbstrom-Gneis (2 Analysen), Silbergrund-Gneis, Thaler Gneis (2); alle Ruhlaer Formation.
- Granitoide spätsilurisch/frühdevonischen Alters: Liebensteiner Gneis, Dorngehege-Gneis, Schmalwasserstein-Gneis, Steinbacher Augengneis, Heßles-Gneis; alle Zentrales Kristallin,
 Fiederspaltenfüllung im Liebensteiner Gneis.
- Granitoide frühkarbonischen Alters: Thüringer Hauptgranit (RK und Vesser), Schliere im Liebensteiner Gneis, Katzenstein-Granit, Gänge in der Brotterode-Formation (Gang I, II, Schriftgranit).
- ▲ Granitoide spätkarbonischen Alters: Trusetal-Granit (4 Analysen, grau hinterlegt), Ruhlaer Granit, Brotterode-Diorit (6 △).
- + Granitporphyr von Thal-Heiligenstein, vermutlich spätkarbonisch/permisches Alter.

Mit Ausnahme des Brotterode-Diorits und des Trusetal-Granits haben alle Granitoide des RK, gleichgültig ob deformiert oder undeformiert, eine subalkaline Zusammensetzung. Die Datenpunkte des Thüringer Hauptgranits sowie des Ruhlaer Granits und des Katzenstein-Granits befinden sich nahe der Trennlinie. Der Granitporphyr von Thal-Heiligenstein liegt im Feld für Alkaligranite. Die Schliere aus dem Liebensteiner Gneis weist einen granodioritischen und der Gang I aus der Brotterode-Formation (97003) einen dioritischen Chemismus auf. Der Analysenpunkt vom Dorngehege-Gneis, vom oberen Erbstrom-Gneis, vom Thaler Gneis, vom Schriftgranit und von der Fiederspaltenfüllung im Liebensteiner Gneis liegen auf Grund ihres hohen SiO₂-Gehaltes außerhalb der eingezeichneten Felder.

Im Diagramm nach STRECKEISEN & LEMAÎTRE (1979) zeigt der Thaler Gneis und der Silbergrund-Gneis (beide Ruhlaer Formation) eine alkaligranitische Zusammensetzung (Abb. 5.3). Der Granitporphyr von Thal-Heiligenstein wird wiederum als Alkaligranit klassifiziert. Beide Proben des oberen Erbstrom-Gneises (Ruhlaer Formation) haben einen granitischen-granodioritischen Chemismus. Die Gneise aus dem Zentralen Kristallin lassen sich ebenso wie Gang I aus der Brotterode-Formation (95002), der Katzenstein-Granit, der Thüringer Hauptgranit und der Ruhlaer Granit den Graniten zuordnen. Die Schliere im Liebensteiner Gneis ist granodioritisch zusammengesetzt, die Fiederspaltenfüllung tonalitisch. Gang II aus der Brotterode-Formation (97003) gehört zu den Qz-Dioriten während der Schriftgranit (97002) eine granodioritische Zusammensetzung aufweist. Die Analysenpunkte des Trusetal-Granits liegen in den Feldern von Qz-Alkalisyenit, Syenit und Qz-Monzonit. Der Brotterode-Diorit streut über die Felder von Qz-Monzonit, Qz-Monzodiorit und Monzodiorit.



Abb. 5.3: Klassifikation magmatischer Gesteine nach STRECKEISEN & LEMAÎTRE (1979) unter Benutzung der CIPW-Norm (nach KELSEY 1965) wobei ANOR = an/(an+or) und Q'=q/(q+an+ab+or). Analysenpunkte des Trusetal-Granits sind grau hinterlegt, Symbole siehe Abb. 5.2.

Subalkaline Gesteine können weiter unterteilt werden in tholeiitische und in kalkalkalische Serien. Im ternären AFM-Diagramm nach IRVINE & BARAGAR (1971) folgen die Granitoide aus dem RK ausnahmslos einem kalkalkalischen Differentiationstrend, so wie es für Granitoide aktiver Kontinentalränder häufig der Fall ist (Abb. 5.4). Auch der Brotterode-Diorit und der Trusetal-Granit, für die sich in den vorhergehenden Diagrammen eine alkaline Zusammensetzung ergab, lassen sich eindeutig einem solchen Trend zuordnen.



Abb. 5.4: AFM-Projektionen für die unterschiedlich alten Granitoide aus dem RK nach IRVINE & BARAGAR (1971) mit A=Na₂O+K₂O, M=MgO und F=FeO_{total}. Symbole siehe Abb. 5.2.

5.5 Typisierung der granitoiden Gesteine

Auf Grund geochemischer, isotopischer und mineralogischer Untersuchungen können nach CHAPPELL & WHITE (1974) und WHITE & CHAPPELL (1979) S- und I-type Granite unterschieden werden. Für Granite vom S-Typ ist das molare Verhältnis $Al_2O_3/(K_2O+CaO+Na_2O) > 1.1$, der Wert für K_2O/Na_2O ist größer 1 und die SiO₂-Gehalte liegen zwischen 64 und 74 Gew.-%. Sie weisen hohe initiale ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Werte (> 0.708) und niedrige CaO-Gehalte auf, der normative Anteil für *c* liegt über 1%. Minerale wie Amphibol, Klinopyroxen und Titanit fehlen, große Kristalle von Alkalifeldspat sind ebenso vorhanden wie Al-reiche Minerale (z.B. Granat, Muskovit). Bei I-Typ Graniten ist das molare Verhältnis $Al_2O_3/(K_2O+CaO+Na_2O) < 1.1$ und $K_2O/Na_2O < 1$. Die SiO₂-Gehalte variieren zwischen ~53 und 76 Gew.-%; das initiale ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis ist niedrig (< 0.708) und der CaO-Gehalt hoch. Der normative *c*-Wert liegt unter 1%, oder es können Anteile für *di* berechnet werden. Sie führen Amphibol, Klinopyroxen und Titanit aber keinen Granat oder Muskovit.

Im Hinblick auf ihre Genese wurde allgemein die These vertreten, daß S-Typ Granite durch die Anatexis metasedimentärer Gesteine entstehen, Granite vom I-Typ dagegen partielle Schmelzvorgänge im oberen Erdmantel repräsentieren. In einigen Fällen brachten die von CHAPPELL & WHITE (1974) ausgearbeiteten Unterscheidungskriterien jedoch keine Lösung, und es wurde nach einer Verbindung zwischen Granittypus, Stamm-Magma und tektonischem Umfeld gesucht. In der Arbeit von PITCHER (1982) werden I-Typ Granite dementsprechend weiter unterteilt in A- und M-Typ Granite.

A-Typ Granitoide sind SiO₂-reich und weisen hohe Alkaligehalte sowie ein hohes FeO/MgO-Verhältnis auf. Sie haben niedrige CaO-Gehalte, ein hohes Ga/Al-Verhältnis und zeigen eine Anreicherung der HFS-Elemente Zr, Nb und Y. Eine eindeutige Klassifikation in ein tektonisches Umfeld ist problematisch, da sie sowohl orogen als auch anorogen gebildet werden. Hauptsächlich treten sie intrakontinental im Bereich von riftbezogenen Großstrukturen auf. Deformationsbedingte Strukturen sowie Anzeichen für eine metamorphe Überprägung fehlen meist. Untergeordnet bilden sich A-Typ Granitoide auch am Ende eines magmatischen Zyklus im back arc-Bereich eines kalkalkalin betonten Orogens (DAWEI et al. 1996). WHALEN et al. (1987) zeigen auf, daß A-Typ Granitoide sind mesotype bis mafische Gesteine (u.a. auch Granodiorite und Tonalite), die innerhalb ozeanischer Inselbögen durch Fraktionierung aus einem basaltischen/andesitischen Magma entstehen. Geochemisch zeigen sie ein K₂O/Na₂O-Verhältnis < 1 und sind direkt vom Erdmantel oder subduzierter ozeanischer Kruste abzuleiten.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, daß die Datenpunkte von Proben eines geotektonischen Bildungsmilieus bei einem Klassifikations-Diagramm nicht immer in das diesem Bildungsmilieu zugehörige Feld fallen. Beispielsweise haben westamerikanische Batholithe I-Typ Signatur, auch wenn sie eindeutig Subduktionsprozessen ozeanischer Kruste unter kontinentaler Kruste zugeordnet werden können (COBBING 1996). Für die Zuordnung eines Gesteins zu einem geotektonischen Setting sind daher zusätzliche Informationen wie Altersdaten und strukturgeologische Untersuchungen erforderlich.

Nach den Kriterien von CHAPPELL & WHITE (1974) zeigen die Proben aus dem RK sowohl S- als auch I-Typ Charakter, wobei die Mehrzahl der Analysen im Übergangsbereich zwischen den beiden Typen liegen. Die Proben des oberen Erbstrom-Gneises, des Thaler Gneises und des Seimberg-Granits können beiden Typen gleichermaßen zugeordnet werden. S-Typ Gesteine sind der Steinbacher Augengneis, der Silbergrund-Gneis, der Ruhlaer Granit, der Katzenstein-Granit, der Schriftgranit und der Gang I aus der Brotterode-Formation (95002). Im Gegensatz zur geochemischen Zuordnung als S-Typ enthält der Ruhlaer Granit Amphibole, die ihn eher als I-types Gestein ausweisen. Im Diagramm nach WHALEN et al. (1987) ergibt sich für den Trusetal-Granit, den Ruhlaer Granit, den Steinbacher Augengneis und teils für den Brotterode-Diorit ein A-typer Charakter, welcher vermutlich auf dem sehr hohen Zr-Gehalt (bis zu 991 ppm) dieser Proben beruht (Abb. 5.5). Die restlichen Analysen fallen in das Feld für unfraktionierte I- oder S-Typ Granite. Lediglich der Punkt des Granitporphyrs von Thal-Heiligenstein und der Thaler Gneis liegen im Feld für fraktionierte Granite. Durch die starke Alteration des Thaler Gneises, die besonders zum Abbau mafischer Bestandteile führte, ist die Einordnung dieses Gesteines jedoch fraglich.



Abb. 5.5: Diskriminanz-Diagramm FeO_T/MgO vs. (Zr+Nb+Ce+Y) nach WHALEN et al. (1987) zur Unterteilung von A-typen und fraktionierten bzw. unfraktionierten I- und S-typen Granitoiden. Symbole siehe Abb. 5.2.

5.6 Chondrit-normierte REE-Verteilungsmuster

Die Seltenen-Erden-Elemente (Rare Earth Elements) gehören zu den inneren Übergangsmetallen und werden, da sie im Periodensystem auf das Lanthan folgen, auch Lanthaniden genannt. Sie werden in 2 Gruppen unterteilt: leichte Seltene Erden (LREE) sind die Elemente von ⁵⁷La bis ⁶³Eu (niedrige Ordnungszahlen und Massen, Ionenradius > 1Å), schwere Seltene Erden (HREE) sind die Elemente von ⁶⁴Gd bis ⁷¹Lu (höhere Ordnungszahlen und Massen, Ionenradius < 1Å). Bis auf Eu (2+) und Ce (4+) zeigen die REE die stabile Wertigkeitsstufe 3+. In den meisten Granitoiden sind die Akzessorien Apatit, Titanit, Monazit und Allanit die Hauptträger der LREE, während Klinopyroxen, Zirkon und Granat die HREE selektieren und konzentrieren. Auf Grund seiner stabilen Wertigkeitsstufe von 2+ nimmt das Element Europium eine Sonderstellung unter den REE ein. Es besitzt einen ähnlichen Ionenradius wie Strontium und kann daher Sr substituieren. Europium wird somit gegenüber den anderen REE z.B. in Plagioklas und in Kalifeldspat angereichert, so daß Feldspat-reiche Gesteine, wie beispielsweise Anorthosit, eine positive Eu-Anomalie aufzeigen (MASON & MOORE 1985). Die Darstellung der REE erfolgt in Chondrit-normierten Diagrammen. Die Gehalte der einzelnen Elemente werden dabei durch die korrespondierenden chondritischen Elementhäufigkeiten dividiert, die als gute Annäherung an die kosmische Häufigkeiten gelten. Die in dieser Arbeit verwendeten Chondrit-Werte stammen aus EVEN-SEN et al. (1978).

Im Vergleich zu den Haupt- und Spurenelementen gelten die REE als wenig löslich und immobil während einer niedriggradigen Regionalmetamorphose und hydrothermaler Alteration (MUECKE et al. 1979). HENDERSON (1984) und SCHÜSSLER et al. (1989) weist jedoch darauf hin, daß die REE bei Verwitterung bzw. Metamorphose und hydrothermale Alteration mobil werden können. In den meisten Fällen repräsentieren sie jedoch die ursprüngliche REE-Zusammensetzung der Ausgangsgesteine und liefern verläßliche Hinweise bezüglich magmatischer Abläufe (Kontamination, Fraktionierung) und für die Rekonstruktion der paläotektonischen Situation. Mit fortschreitender magmatischer Differentiation erfolgt eine Anreicherung der LREE gegenüber den HREE. Das Verhältnis der normierten Werte (La/Yb)_N gibt ein Maß für die Fraktionierung an (LREE: (La/Sm)_N; HREE: (Gd/Yb)_N). MOR-Basalte zeigen flache REE-Muster, in denen die einzelnen Elemente maximal etwa um das 10-fache an- bzw. abgereichert sein können. Granite dagegen sind meist fraktioniert, die normierten REE-Gehalte nehmen mit zunehmender Ordnungszahl stark ab.

Die silurischen Orthogneise aus der Ruhlaer Formation sind im REE-Muster einander sehr ähnlich, sie zeigen ein für granitische Gesteine typisches REE-Verteilungsmuster mit einer deutlichen negativen Eu-Anomalie (Abb. 5.6a). Der Silbergrund-Gneis ist das am wenigsten fraktionierte Gestein dieser Gruppe mit $(La/Yb)_N = 2.4$, und die Eu-Anomalie ist hier etwas weniger deutlich. Gemeinsames Merkmal der Orthogneise aus der Ruhlaer Formation ist der nahezu flache Verlauf für die HREE, der sich auch in den niedrigen (Gd/Yb)_N-Werten von 1.8, 0.9 und 1.1 widerspiegelt. Die Werte für (La/Sm)_N liegen bei 3.5, 2.5 und 5.2.

Die spätsilurisch/frühdevonischen Orthogneise aus dem Zentralen Kristallin zeigen z.T. recht unterschiedliche REE-Muster. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehört der Steinbacher Augengneis und der Dorngehege-Gneis (Abb. 5.6b) mit granittypischen Signaturen, ähnlich wie die Orthogneise der Ruhlaer Formation. Neben einer mit den Orthogneisen aus der Ruhlaer Formation vergleichbar starken negativen Eu-Anomalie stimmt auch der flache Kurvenverlauf der HREE überein. Die Granatführung des Steinbacher Augengneises macht sich in den hohen HREE-Werten bemerkbar. Zur zweiten Gruppe gehört der Schmalwasserstein-Gneis, der Liebensteiner Gneis und der Heßles-Gneis. Während die LREE ähnlich stark fraktioniert sind wie bei den übrigen Orthogneisen, ist für den weiteren Kurvenverlauf keine Übereinstimmung festzustellen. Der Schmalwasserstein-Gneis zeichnet sich durch eine markante positive Eu-Anomalie aus (Abb. 5.6c). Sein (Gd/Yb)_N-Wert liegt bei 3.0 und ist identisch mit dem vom Liebensteiner Gneis. Der Fraktionierungstrend des Liebensteiner Gneises ist dem vom Heßles-Gneis ähnlich, beide zeigen einen steilen Kurvenverlauf, in den auch das Eu integriert ist; der (La/Yb)_N-Wert liegt bei 55.7 bzw. 16.8. Die Fiederspaltenfüllung und auch die Schliere, beides Schmelzprodukte des Liebensteiner Gneises und deshalb auch zusammem mit ihm in Abbildung 5.6d dargestellt, ergeben ein identisches REE-Muster, das sich lediglich im Anreicherungsgrad unterscheidet. Der Kurvenverlauf für die LREE ist geradlinig, die Eu-Anomalie positiv und der Kurvenverlauf für die HREE konkav gekrümmt. Der Katzenstein-Granit hat sich vermutlich durch partielles Schmelzen während der durchgreifenden Metamorphose aus dem Liebensteiner Gneis entwickelt (Kapitel 4); sein REE-Muster ist nahezu identisch mit dem der grobkristallinen Schliere, Unterschiede sind nur im Anreicherungsgrad festzustellen. Die positiven Eu-Anomalien der Schmelzprodukte des Liebensteiner Gneises deuten darauf hin, daß der Liebensteiner Gneis an Feldspat verarmt sein muß, und in der Tat auch keine Eu-Anomalie aufweist.



Abb. 5.6: c1-chondrit normierte REE-Verteilungsmuster für a) Orthogneise aus der Ruhlaer Formation. b) Steinbacher Augengneis, Dorngehege-Gneis, beide Zentrales Kristallin. c) Schmalwasserstein-Gneis, Liebensteiner Gneis, Heßles-Gneis, alle Zentrales Kristallin. d) Liebensteiner Gneis, Fiederspaltenfüllung und grobkristalline Schliere im Liebensteiner Gneis, Katzenstein-Granit.

Der frühkarbonische Thüringer Hauptgranit aus dem RK zeigt in seinem REE-Muster eine negative Eu-Anomalie (Abb. 5.7a). Der Wert für $(La/Sm)_N$ liegt bei 3.0, der für $(Gd/Yb)_N$ bei 2.2. Im Gegensatz dazu sind für den Thüringer Hauptgranit aus Vesser von den Elementen La bis Ho konstant fallende und von Er bis Lu leicht ansteigende Werte festzustellen. Abbildung 5.7b zeigt die REE-Verteilungsmuster der Gänge aus der Brotterode-Formation und des Schriftgranits. Gang I und der Schriftgranit weisen für die LREE einen nahezu identischen Fraktionierungstrend auf, beide Proben besitzen eine ausgeprägte positive Eu-Anomalie. Deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch bei den HREE. Diese sind in Gang I merklich angereichert und könnten mit dem Zirkonreichtum dieser Probe zusammenhängen. Die HREE des Schriftgranits dagegen sind sehr stark abgereichert, der Kurvenverlauf ist konkav gekrümmt. Gang II zeigt mit seiner nur sehr kleinen positiven Eu-Anomalie und den mit steigender Ordnungszahl stets fallenden Werten ein völlig anderes Verteilungsmuster.



Abb. 5.7: c1-chondrit normierte REE-Muster für a) den Thüringer Hauptgranit aus dem RK und von Vesser, b) die Gänge I und II sowie für den Schriftgranit aus der Brotterode-Formation.

Die beiden Varietäten des spätkarbonischen Trusetal-Granits zeigen in ihren REE-Mustern einen identischen Fraktionierungstrend an, lediglich im Anreicherungsgrad und beim Eu sind Unterschiede vorhanden (Abb. 5.8a). Der Seimberg-Granit weist eine deutliche positive Eu-Anomalie auf, beim Bairodit ist eine sehr geringe negative Eu-Anomalie vorhanden. Für den ebenfalls im späten Karbon intrudierten Ruhlaer Granit ergibt sich ein für granitische Gesteine typisches REE-Verteilungsmuster mit einer negativen Eu-Anomalie (Abb. 5.8b). Zwei Proben des Brotterode-Diorits, die an verschiedenen Stellen



Abb. 5.8: c1-chondrit normierte REE-Muster für a) den Ruhlaer Granit und den Trusetal-Granit (Varietät Seimberg-Granit und Bairodit), b) zwei Proben des Brotterode-Diorits sowie den Granitporphyr von Thal-Heiligenstein.

im RK entnommen wurden, haben mit Ausnahme von Eu und Ho identische REE-Gehalte (Abb. 5.8b). Die Probe von der Lokalität Zainhammer zeigt keine Eu-Anomalie, die Probe von der Verladestelle am Heizkraftwerk eine nur geringe positive. In Abbildung 5.8b ist zudem das REE-Muster des Granitporphyrs von Thal-Heiligenstein dargestellt. Dieser Porphyrgang intrudierte vermutlich an der Grenze Karbon/Perm und besitzt eine markante negative Eu-Anomalie sowie im Vergleich zum Brotterode-Diorit erhöhte HREE-Gehalte.

5.7 Geotektonischer Rahmen der Intrusionen

Granitoide können im Hinblick auf das bei ihrer Bildung vorherrschende geotektonische Umfeld in zwei Gruppen unterteilt werden: Anorogen und orogen entstandene Granitoide. Zu den anorogenen gehören Intraplattengranitoide (WPG) und Ozeanrückengranitoide (ORG), die beide im Bereich divergierender Plattengrenzen intrudieren. Zu den orogen entstandenen Granitoiden zählt man Inselbogengranitoide (VAG) und Kollisionsgranitoide (ColG), die im Ergebnis von Plattenkonvergenz entstehen.

Die Bildung von Intraplatten-Granitoiden (Within Plate Granite) erfolgt an kontinentalen Riftzonen. Zerrungsvorgänge in der Kruste führen dabei zu weiträumigen Hebungen und zu Grabenbildungen, wobei gleichzeitig ein breites Spektrum alkaliner und peralkaliner Magmen gefördert wird. Wärmeaufbrüche im oberen Erdmantel, sogenannte hot-spots sind u.a. dafür verantwortlich, wenn innerhalb ozeanischer Platten anorogene Granitoide entstehen. Untergeordnet können sich anorogene Granitoide auch in der späten Phase eines magmatischen Zyklus im back arc-Bereich kalkalkalisch betonter Orogene entwickeln (DAWEI et al. 1996). Ferner findet man anorogene Granitoide in Form von kleinen, räumlich begrenzten Körpern im obersten Teil von Ophiolith-Komplexen, die als obduzierte Mittelozeanische Rücken (Ocean Ridge Granite) interpretiert werden.

Im Zuge der Kollision von Platten bilden sich kalkalkalische Plutonite und Vulkanite. Beispielsweise entstand und entsteht bis heute die Gebirgskette der Alpen und des Himalaya durch den Zusammenstoß zweier kontinentaler Platten. Durch die Subduktion ozeanischer Kruste unter ozeanische Kruste bzw. von ozeanischer Kruste unter kontinentale Kruste entstehen sogenannte reine Inselbogen-Granitoide (Volcanic Arc Granite) bzw. kontinentale Inselbogen-Granitoide. In der Folge der Kollision kontinentaler Krusten entstehen durch anatektische Aufschmelzungen in der Unterkruste Kollisions-Granitoide (ColG), die je nach dem Kollisionsstadium und dem Ausgangsmaterial eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben können. Bezüglich der Hauptdeformation kann für diese Granitoide eine Unterteilung in prä-, syn- und post-Kollisions Granite vorgenommen werden.

Die Bestimmung des geotektonischen Umfeldes für Gesteine, die einer intensiven strukturellen und metamorphen Überprägung unterlagen, ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden. Deformationsvorgänge und metamorphe Prozesse können eine starke stoffliche Verschiebung des primären Chemismus bewirken. Besonders kritisch ist dabei die Zu- oder Abfuhr von Elementen über eine fluide Phase. Neben Ba und Sr gelten besonders die Alkalien Rb, K und Na, die bezüglich ihrer Größe und ihres Ionenpotentials als LILE-(Large Ion Lithophile Elements) und LFS-(Low Field Strength)-Elemente bezeichnet werden, als relativ mobile Elemente. Dagegen verhalten sich kleinere Kationen wie Zr, Ti, Th, Hf, Sc, Nb, Ta, Y und die REE, sogenannte HFS-(High Field Strength)-Elemente, relativ immobil während der Metamorphose und Alteration (ROLLINSON 1993). Daher lassen sich mit ihnen bessere Aussagen auch im Hinblick auf die geotektonische Eingliederung granitoider Gesteine machen.

Die Unterteilung von Granitoiden in metalumine, peralumine und peralkaline Gesteine geht auf SHAND (1951) zurück, die Wertepaare der molaren Verhältnisse $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+CaO)$ und $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$ werden auch als Shand's Index bezeichnet. Nach PEARCE et al. (1984) läßt sich vereinfacht sagen, daß alkaline und peralkaline Magmen mit einer Intraplattensituation verknüpft sind und peralumine Granitoide sich bei der Anatexis sedimentärer Gesteine bilden, hauptsächlich bei Kontinent-Kontinent-Kontinent-Kollision. Metalumine (kalkalkaline) Granitoide entstehen dagegen im Bereich vulkanischer Inselbögen.



Abb. 5.9: Diagramm nach MANIAR & PICCOLI (1989) mit dem Shand's Index zur Unterscheidung von metaluminen, peraluminen und peralkalinen Gesteinen sowie die Lage von Gesteinen aus unterschiedlichen geotektonischen Positionen. Der hellgrau unterlegte Bereich kennzeichnet I-Typ Granite nach der Unterteilung von CHAPPELL & WHITE (1974).

- Granitoide silurischen Alters: Oberer Erbstrom-Gneis (2 Analysen), Silbergrund-Gneis, Thaler Gneis (2); alle Ruhlaer Formation.
- Granitoide spätsilurisch/frühdevonischen Alters: Liebensteiner Gneis, Dorngehege-Gneis, Schmalwasserstein-Gneis, Steinbacher Augengneis, Heßles-Gneis; alle Zentrales Kristallin,
 Fiederspaltenfüllung im Liebensteiner Gneis.
- Granitoide frühkarbonischen Alters: Thüringer Hauptgranit (RK und Vesser), Schliere im Liebensteiner Gneis, Katzenstein-Granit, Gänge in der Brotterode-Formation (Gang I, II, Schriftgranit).
- ▲ Granitoide spätkarbonischen Alters: Trusetal-Granit (4 Analysen, grau hinterlegt), Ruhlaer Granit, Brotterode-Diorit (6 △).
- + Granitporphyr von Thal-Heiligenstein, vermutlich spätkarbonisch/permisches Alter.

Im Diskriminanz-Diagramm nach MANIAR & PICCOLI (1989) ist sowohl eine Unterscheidung zwischen I- und S-Typ Graniten als auch eine Zuordnung zu metaluminen, peraluminen und peralkalinen Gesteinen möglich (Abb. 5.9). Zudem ist die Lage orogener Granitoide aus unterschiedlichen geotektonischen Positionen eingezeichnet. Demnach haben der Brotterode-Diorit und der granitische Gang II aus der Brotterode-Formation metaluminen Charakter und Affinität zu Inselbogen-Granitoiden. Die übrigen Proben sind peralumin und liegen im Bereich von kontinentalen Inselbogen-Granitoiden bzw. gruppieren sich im Überschneidungsbereich von kontinentalen Inselbogen-Granitoiden und Kontinent-Kontinent-Kollisions-Granitoiden.

Im Diagramm nach PEARCE et al. (1984) können anorogen gebildete WPG und ORG von orogen gebildeten VAG und syn-ColG getrennt werden (Abb. 5.10a). Die Granitoide des RK zeigen eine deutliche Affinität zu VAG und syn-ColG. Lediglich der Granitporphyr von Thal-Heiligenstein und der Steinbacher Augengneis liegen im Feld für WPG und die beiden Analysen vom oberen Erbstrom-Gneis liegen direkt auf der Grenzlinie zwischen VAG und WPG. Eine Diskriminierung zwischen VAG und syn-ColG bietet das Diagramm Rb gegen Y+Nb von PEARCE et al. (1984), Abb. 5.10b. Danach zeigen die Granitoide des RK eindeutig Inselbogencharakter. Der Granitporphyr von Thal-Heiligenstein fällt ebenso wie der Steinbacher Augengneis und der obere Erbstrom-Gneis wiederum in das Feld für WPG bzw. auf die Trennlinie. PEARCE (1996) gibt an, daß eine Konzentration von Analysen im Übergangsbereich von syn-ColG, VAG und WPG typisch für post-ColG ist.



Abb. 5.10: a) Diagramm zur Unterscheidung von Intraplatten-Graniten (WPG), Ozeanrücken-Graniten (ORG) und Inselbogen-Graniten (VAG) zusammen mit syn-Kollisions-Graniten (syn-ColG). Die gestrichelte Linie gibt die obere Grenze für Granite mit anormaler Zusammensetzung im Bereich MOR an (PEARCE et al., 1984). b) Diskriminanz-Diagramm nach PEARCE et al. (1984) zur Differenzierung von Inselbogen- und syn-Kollisions-Graniten. In dem grau unterlegten Feld liegen nach PEARCE (1996) post-Kollisions-Granite. Symbole s. Abb. 5.9.

Primitive magmatische Inselbögen unterscheiden sich nach BROWN et al. (1984) von normalen oder reifen magmatischen Inselbögen durch ihren Nb-Gehalt. Reife Inselbögen weisen Nb-Werte zwischen 20 und 45 ppm auf, normale Inselbögen liegen in ihren Nb-Werten zwischen 5 und 25 ppm, primitive Inselbögen haben Nb-Werte zwischen 2 und 10 ppm. Demnach lassen sich die Granitoide des RK mit Inselbogensignatur primitiven bis normalen Inselbögen zuordnen.

5.8 Normierte Multielement-Verteilungsmuster

Granite aus unterschiedlichen geotektonischen Positionen zeigen nach PEARCE et al. (1984) unterschiedliche Multielement-Verteilungsmuster. Dabei stehen nicht die jeweiligen Elementgehalte eines Gesteins sondern die Form des Musters im Vordergrund. Als Referenzwert für die Elementnormierung verwendete PEARCE et al. (1984) einen hypothetischen Ozeanrücken-Granit (ORG). Diese Normierung gilt nur für unalterierte Granitoide da das Verteilungsmuster durch Kristallakkumulation, fraktionierte Kristallisation, Krustenkontamination oder durch den Einfluß fluider Phasen verändert worden sein kann.

Inselbogen-Granitoide (VAG) kalkalkalischer Zusammensetzung zeigen nach PEARCE et al. (1984) im Vergleich zu Ozeanrücken-Graniten eine charakteristische Anreicherung an K, Rb, Ba, Th, Ce und Sm relativ zu Ta, Nb, Hf, Zr, Y und Yb. Typisch sind hohe Werte für Ba und Th sowie geringe Werte für Y und Yb.

Manteldominierte Intraplatten-Granitoide (WPG) weisen im Gegensatz zu Ozeanrücken-Graniten hohe normierte Werte für Rb, Th, Ta und Nb auf. Krustendominierte WPG haben geringere Nb- und Ta-Werte sowie im Vergleich zu den in der Diagrammdarstellung benachbarten Elementen höhere Ce- und Sm-Werte. Gemeinsames Merkmal aller WPG ist eine generelle Zunahme von Yb bis Rb und eine markante negative Ba-Anomalie. Bei WPG im Bereich ausgedünnter kontinentaler Kruste fehlt diese extreme negative Ba-Anomalie. Diese Gesteine zeigen hohe Werte für Rb und Th gegenüber Ta und Nb sowie einen flacheren, ORG-ähnlichen Verlauf für den Abschnitt Ta bis Yb.

Die normierten Element-Verteilungsmuster der Kollisions-Granitoide (ColG) ähneln denen der VAG. Als Unterscheidungsmerkmal können die mitunter hohen Rb-Werte der syn-ColG gewertet werden. Post-ColG haben ein ähnliches Muster wie die syn-ColG, der Kurvenverlauf zwischen Yb und Rb ist jedoch flacher.

Die folgenden Diagramme zeigen die Multielement-Verteilungsmuster der Granitoide aus dem RK. Zum besseren Vergleich ist der Bereich, in dem nach PEARCE et al. (1984) die Muster von Granitoiden aus bekannten geotektonischen Positionen liegen, und mit denen die beprobten Granitoide aus dem RK am ehesten übereinstimmen, grau hinterlegt. Die Orthogneise aus der Ruhlaer Formation zeigen im Multielement-Diagramm unterschiedliche Muster. Der Kurvenverlauf für den oberen Erbstrom-Gneis stimmt sehr gut mit dem eines VAG aus dem Oman überein (PEARCE et al. 1984), Abb. 5.11a. Das Muster des Silbergrund-Gneises und des Thaler Gneises ist dagegen am ehesten mit syn-ColG zu vergleichen (Abb. 5.11b). Der Thaler Gneis zeigt zwar eine markante negative Ba-Anomalie wie sie für WPG typisch ist, der Kurvenabschnitt zwischen Ta und Yb ist jedoch nicht flach.



Abb. 5.11: ORG-normiertes Multielement-Diagramm für a) den oberen Erbstrom-Gneis, b) den Silbergrund-Gneis und den Thaler Gneis, alle Ruhlaer Formation.

Bis auf den Steinbacher Augengneis ergeben sich für die Orthogneise aus dem Zentralen Kristallin recht ähnliche Muster, die jeweils gut mit syn-ColG verglichen werden können. Der Kurvenverlauf für den Dorngehege-Gneis, den Schmalwasserstein- und den Heßles-Gneis ist nahezu identisch (Abb.5.12a)



Der Liebensteiner Gneis unterscheidet sich lediglich durch den im Vergleich zu Rb und Th höheren Wert für Ba (Abb. 5.12b). Eine derartige Tendenz zeigt nach PEARCE et al. (1984) auch ein VAG aus dem Oman. Ansonsten ergeben sich für den Liebensteiner Gneis jedoch keine Ähnlichkeiten mit VAG, das Muster stimmt am ehesten mit syn-ColG überein. Die Muster der als Schmelzprodukte des Liebensteiner Gneises interpretierten Granitoide (Fiederspaltenfüllung, grobkristalline Schliere, Katzenstein-Granit) sind einander recht ähnlich und können am besten mit syn-ColG verglichen werden. Der Steinbacher Augengneis hingegen zeigt sehr gute Übereinstimmung mit WPG wie sie in Bereichen ausgedünnter kontinentaler Kruste vorkommen (Abb. 5.12c).

Das Muster vom Thüringer Hauptgranit aus dem RK ist nahezu identisch mit dem des Thüringer Hauptgranits von Vesser (Abb. 5.13a). Die Muster stimmen gut mit syn-ColG überein, auf Grund der etwas flacheren Steigung von Yb bis Rb aber ist eine Zuordnung zu post-ColG wahrscheinlicher. Dies gilt auch für den als Apophyse zum Thüringer Hauptgranit interpretierten Gang II aus der Brotterode-Formation, auch wenn Zr und Yb ähnlich stark abgereichert sind wie bei syn-ColG (Abb. 5.13b). Die Analyse des Schriftgranits ergibt ein ähnliches Muster wie das von post-ColG, lediglich Sm, Y und Yb ist anstatt eines nahezu horizontalen Verlaufs eine kontinuierlich fallende Tendenz vorhanden so wie sie bei syn-ColG auftreten kann. Für den Gang I aus der Brotterode-Formation ergibt sich ein Muster, das am ehesten mit post-ColG übereinstimmt. Interessanterweise ist auch hier eine zu syn- bzw. post-ColG gegenläufige Entwicklung zwischen Rb und Ba vorhanden, wie sie auch beim Liebensteiner Gneis aufgefallen ist.



Abb. 5.13: ORG-normierte Multielement-Diagramme für a) den Thüringer Hauptgranit aus dem RK und von Vesser, b) die Gänge I und II sowie dem Schriftgranit aus der Brotterode-Formation.

Auf Grund hoher Gehalte an Ba und Zr weichen die Muster der beiden Varietäten vom Trusetal-Granit deutlich von dem Verteilungsmuster für post-ColG ab (Abb. 5.14a). Auch hier ist eine für syn- bzw. post-ColG unübliche, steigende Tendenz zwischen Rb und Ba festzustellen, was eher auf einen VAG hinweist. Der Kurvenverlauf für den Ruhlaer Granit stimmt recht gut mit dem Verteilungsmuster für

post-ColG überein. Die beiden Proben des Brotterode-Diorits können ebenfalls am ehesten mit post-ColG verglichen werden (Abb. 5.14b). Wie beim Trusetal-Granit ist Zr stark angereichert und zwischen Rb und Ba eine leicht steigende Tendenz bzw. konstante Werte vorhanden. Auffälliges Merkmal im Muster des Granitporphyrs von Thal-Heiligenstein ist eine markante negative Ba-Anomalie, wie sie für WPG charakteristisch ist. Dagegen stimmt der Kurvenverlauf zwischen den Elementen Ce und Yb mit post-ColG überein.



Abb. 5.14: ORG-normierte Multielement-Diagramme für a) die beiden Varietäten des Trusetal-Granits und den Ruhlaer Granit, b) zwei Proben vom Brotterode-Diorit und den Granitporphyr von Thal-Heiligenstein.

5.9 Zusammenfassung der geochemischen Ergebnisse

Alle untersuchten silurischen und spätsilurisch/frühdevonischen Gneise aus dem RK sind Orthogesteine. Die Orthogneise aus der Ruhlaer Formation weisen eine granitische Zusammensetzung auf; die aus dem Zentralen Kristallin haben granitischen bis granodioritischen Chemismus, der Thaler Gneis und der Silbergrund-Gneis alkaligranitischen. Die Orthogneise folgen einem kalkalkalischen Differentiationstrend wie er typisch ist für Granitoide, die an aktiven Kontinentalrändern intrudieren. Sie sind peralumin und haben I- aber auch S-typen Charakter. Eine Ausnahme bildet der Steinbacher Augengneis. Dieser besitzt einen A-typen Charakter und weist eine WPG-Signatur auf, die für eine Intrusion im Bereich ausgedünnter kontinentaler Kruste charakteristisch ist. Die Signatur der übrigen Orthogneise deutet auf eine Entstehung im Bereich eines vulkanischen Inselbogens primitiven bis normalen Reifegrades hin. Die Multielement-Signaturen dieser Orthogneise entsprechen dagegen denen, die moderne, syn-kollisional gebildete Granitoide aufweisen. Es handelt sich dabei möglicherweise um ererbte Signaturen früherer magmatischer Ereignisse. Diese wurden bei der Intrusion der Orthogneis-Protolithe übernommen, was auch durch die recht große Anzahl der ererbten Zirkone in den Orthogneisen angedeutet ist. Die Granite des RK lassen sich in verschiedene geochemische Gruppen einordnen, die z.T. auch bestimmten Altersgruppen zugeordnet werden können.

Die frühkarbonischen Granitoide (Thüringer Hauptgranit, Gang II und der Schriftgranit sowie vermutlich der Katzenstein-Granit, Gang I und die grobkristalline Schliere im Liebensteiner Gneis) liegen meist im Übergangsbereich zwischen alkalinen und subalkalinen Gesteinen. Die Zusammensetzung variiert zwischen granitisch, granodioritisch und Qz-dioritisch. Sie folgen dem kalkalkalischen Differentiationstrend und haben sowohl I- als auch S-Typ Charakter. Bis auf den schwach metaluminen Gang II aus der Brotterode-Formation liegen die frühkarbonischen Granitoide im Bereich von peraluminen kontinentalen Inselbogen-Granitoiden. In den Multielement-Verteilungsmustern der Granitoide sind Ähnlichkeiten mit rezenten post-Kollisions-Granitoiden vorhanden.

Der Trusetal-Granit und der Brotterode-Diorit zeigen alkaline Zusammensetzung, der Chemismus ist Qz-alkalisyenitisch bis syenitisch/Qz-monzonitisch und monzodioritisch/Qz-monzodioritisch. Der Ruhlaer Granit liegt dagegen im Übergangsbereich zwischen alkaliner und subalkaliner Zusammensetzung, sein Chemismus ist granitisch. Für die genannten Granite und teilweise auch für den Brotterode-Diorit ergibt sich A-typer Charakter. Bezüglich des geotektonischen Rahmens der Intrusionen liegen die Datenpunkte im Feld für vulkanische Inselbögen. Im Gegensatz zum Brotterode-Diorit, der metalumin bis schwach peralumin ist und eine ozeanische Inselbogen-Signatur aufweist, ist der Trusetal-Granit und der Ruhlaer Granit peralumin, und die Datenpunkte liegen im Übergangsbereich zwischen kontinentalen Inselbogen-Granitoiden und Kontinent-Kontinent-Kollisions-Granitoiden. Die Multielement-Verteilungsmuster sind am ehesten mit post-kollisional gebildeten Granitoiden zu vergleichen.

Für den Granitporphyr von Thal-Heiligenstein, der nach Geländebefunden dem Permvulkanismus zuzuordnen ist, ergibt sich eine alkaline Zusammensetzung und alkaligranitischer Chemismus. Sein Datenpunkt liegt nahe an der Grenze zu den A-Typ Gesteinen. Die Diskriminanz-Diagramme ergeben klar eine Zugehörigkeit zu Intraplatten-Granitoiden. Interessanterweise ist auch im ORG-normierten Multielement-Verteilungsmuster die für WPG charakteristische starke negative Ba-Anomalie vorhanden, die übrigen Elemente scheinen jedoch durch eine mögliche krustale Kontamination beeinflußt zu sein.