

Die Kohlenstoffisotopen-Zusammensetzung der Graphite und Semi-Graphite der östlichen Grauwackenzone (Ostalpen, Österreich)

Von Gerd RANTITSCH¹, Achim BECHTEL¹ & Ana-Voica BOJAR²
Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

Angenommen am 12. Oktober 2010

Summary: The isotopic composition of graphite and semi-graphite in the eastern Greywacke Zone (Eastern Alps, Austria). – The carbon isotopic composition of 24 graphite and semi-graphite samples from the eastern Greywacke Zone (Eastern Alps) is estimated by a median value of -14.8‰ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and a standard deviation of 1.3‰. In the dataset there is no relationship between the microstructural rank of graphitization and the isotopic composition analyzed. The carbon isotope fractionation between graphite and calcite in a sample from Hohentauern is higher than the value expected from the graphite microstructure, corresponds however to values predicted from the given Eoalpine metamorphic grade.

Zusammenfassung: Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von 24 Graphit- und Semi-Graphit-Proben der östlichen Grauwackenzone (Ostalpen) entspricht bei einer Standardabweichung von 1,3‰ einem Medianwert von $-14,8\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$. Im erstellten Datensatz besteht kein Zusammenhang zwischen der mikrostrukturellen Gitterregelung und der Kohlenstoffisotopen-Zusammensetzung der Proben. In einer Probe aus Hohentauern ist die Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen Grafit und Kalzit für die gegebene Graphit-Mikrostruktur zu hoch, könnte aber dem eoalpinen Metamorphosegrad entsprechen.

1. Einleitung

Die Isotopenzusammensetzung von Graphit ist generell hoch variabel (KWIECIŃSKA 1980; WEIS & al. 1981). Durch die Freisetzung von C-hältigen Gasen und durch den Isotopenaustausch mit Karbonaten reichert sich während der Inkohlung und Graphitierung die organische Substanz an schweren Isotopen an. Daher kann in Metasedimenten mit Zunahme des Metamorphosegrades ein genereller Trend zu schwereren Kohlenstoffisotopen beobachtet werden (HOEFS & FREY 1976; DES MARIAS 2001; UENO & al. 2002, YUI 2005). Stark negative Werte ($< -20\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$) zeigen hingegen, dass keine nennenswerten Mengen an volatilen Phasen (v. A. Methan) ausgetrieben wurden (WEIS & al. 1981). In karbonathaltigen Metasedimenten kann daher die temperatursensitive Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen Graphit und kogenetischem Kalzit die maximale Metamorphosetemperatur abschätzen (z. B.: DUNN & VALLEY 1992). Die abnehmende Fraktionierung zwischen Graphit und Kalzit wird durch das Einstellen eines Isotopengleichgewichts erklärt. DUNN (2002) zeigte, dass dieses Thermometer ab 525–550 °C sinnvolle Ergebnisse liefert. HERWEGH & PFIFFNER (2005) und YUI (2005) verwendeten das Kalzit-Graphit-Isotopenthermometer allerdings auch in niedrigstgradig metamorphen Gesteinen.

¹ Gerd RANTITSCH und Achim BECHTEL, Department für Angewandte Geowissenschaften und Geophysik, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Straße 5, A-8700 Leoben;
E-Mail: gerd.rantitsch@unileoben.ac.at; achim.bechtel@unileoben.ac.at

² Ana-Voica BOJAR, Institut für Erdwissenschaften, Universität Graz, Heinrichstraße 26, A-8010 Graz,
E-Mail: ana-voica.bojar@uni-graz.at

In den Ostalpen kommt Graphit als Rohstoff im Moldanubikum der Böhmisches Masse und in der Veitscher Decke der östlichen Grauwackenzone vor. RANTITSCH & al. (2004) konnten durch mikrostrukturelle Untersuchungen zeigen, dass die „Graphite“ der Grauwackenzone allerdings nur teilweise in vollständig kristallisierter Form vorliegen, sodass die Vorkommen in größerer Entfernung zur tektonischen Basis der Veitscher Decke als Semi-Graphite (KWIECIŃSKA & PETERSEN 2004) zu bezeichnen sind. KWIECIŃSKA (1980) und SCHRAUDER & al. (1993) beschrieben die Zusammensetzung von Kohlenstoffisotopen der Graphite der Böhmisches Masse. SCHRAUDER & al. (1993) interpretierten Werte $< -20\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ als erhaltene Initialwerte der organischen Ausgangssubstanz. Dagegen werden stark variierende Werte in Karbonat-führenden Gesteinen durch die metamorphosebedingte Fraktionierung zwischen Graphit und Kalzit erklärt.

Diese Arbeit beschreibt erstmals die Zusammensetzung der Kohlenstoffisotope der Graphite und Semi-Graphite der östlichen Grauwackenzone. Es soll damit überprüft werden, ob das organische Ausgangssignal noch erkennbar ist und ob die Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen Graphit und Kalzit als Temperaturindikator verwendet werden kann.

2. Geologischer Überblick

Die untersuchten Proben können der Veitscher Decke der östlichen Grauwackenzone (Abb. 1) zugeordnet werden. Sie werden stratigraphisch in die bis 150 m mächtige Sunk Formation (Westphalium, RATSCHBACHER 1984) eingeordnet und als metamorphe Produkte paralischer Kohlen, die sich an einen klastischen bis karbonatischen Delta- bzw. Küstenebene bildeten (RATSCHBACHER 1984; KRAINER 1992), gedeutet. RAITH & VALI (1998) und RAITH & POSTL (2000) beschrieben in Kaisersberg und

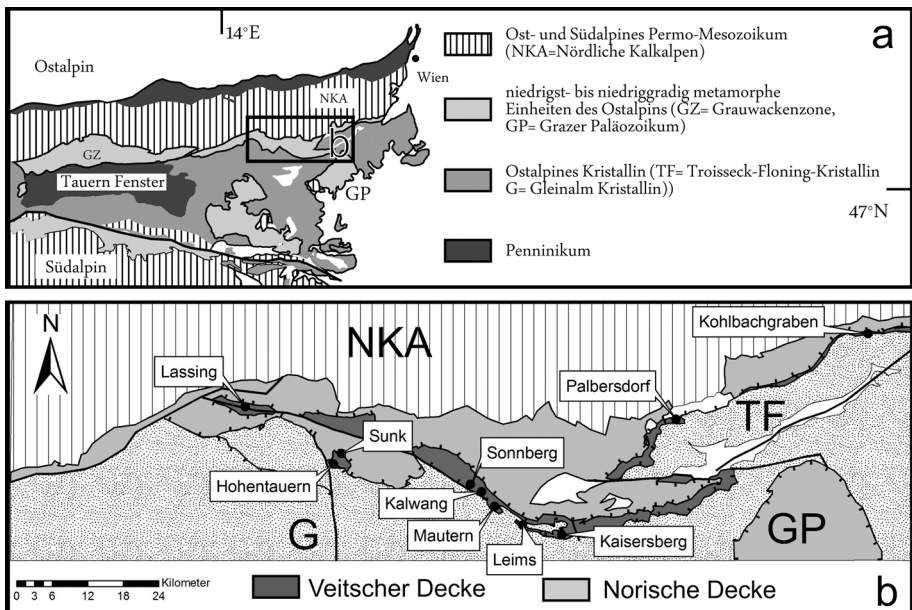


Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes (a) mit den Probenlokalitäten (b).
Location of the study area (a) and sample localities (b).

Leims (Abb. 1) eine niedriggradig metamorphe Mineralparagenese mit pT-Bedingungen von 360–410 °C und mindestens 0,2 GPa. Für die Basis der Grauwackenzone werden von FARYAD & HOINKES (2003) Metamorphosebedingungen der oberen Grünschieferfazies (510 °C bei 1,0–1,1 GPa) beschrieben. Die prägende Metamorphose wird dabei dem kretazischen Eoalpinen Ereignis zugeordnet (KRALIK & al. 1987; RAITH & VALI 1998; FARYAD & HOINKES 2003). RANTITSCH & al. (2004) beschrieben am Südrand der östlichen Grauwackenzone einen metamorphen Gradienten, der durch die oberkretazische Exhumation des metamorphen Gleinalm Komplexes im Liegenden der östlichen Grauwackenzone erklärt wird. Dieser Gradient prägte die maximale Gitterordnung der Graphite und Semi-Graphite (KWIECIŃSKA & PETERSEN 2004) der Grauwackenzone (RANTITSCH & al. 2004).

3. Proben und Methodik

Die Graphite und Semi-Graphite (KWIECIŃSKA & PETERSEN 2004) der östlichen Grauwackenzone wurden mit 24 Proben (Abb. 1) beprobt. Die Proben wurden in RANTITSCH & al. (2004) strukturell beschrieben.

Bei allen Proben handelt es sich um chemisch separierte Gesamtgesteinsextrakte (RANTITSCH & al. 2004). Im tektonisch zur Veitscher Decke gehörenden, ehemaligen Magnesit-Bergbau Hohentauern (Abb. 1) wurde ein Kontakt zwischen Magnesit und Kalk beprobt (AZIM ZADEH 2009). Die organische Substanz aus dieser Probe wurde nach RANTITSCH & al. (2004) extrahiert. Diese Lokalität beinhaltet die strukturell am besten geprägte Graphit-Probe des Datensatzes von RANTITSCH & al. (2004), für die eine Metamorphosetemperatur von ca. 450 °C abgeschätzt wurde (RANTITSCH & al. 2004).

Die Kohlenstoffisotopenmessungen an der organischen Substanz wurden am Institut für Mineralogie und Petrologie der Universität Bonn mit einem European Scientific bzw. einem Optima (Micromass) Massenspektrometer jeweils zweimal an einer Probe durchgeführt. Die Messungen sind zwischen 0,1‰ und 0,2‰ reproduzierbar. Die Kohlenstoffisotopenmessungen am Kalzit und Magnesit erfolgten am Institut für Erdwissenschaften der Universität Graz mit einem „Finnigan MAT Delta Plus Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer“. Das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopen-Verhältnis des extrahierten CO_2 wurde bei allen Proben mit einer gegen den PDB Standard kalibrierten Referenzprobe verglichen und hier als $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -Wert ausgedrückt.

4. Ergebnisse

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ der Proben streuen zwischen –11,9‰ und –16,5‰ (Tab. 1). Der Medianwert aller 24 Proben beträgt –14,8‰, die Standardabweichung beträgt 1,3‰. Es sind keine regionalen Trends zu erkennen. Sowohl die Kalk-, als auch die Magnesit-Probe aus Hohentauern zeigt in der organischen Fraktion die Isotopensignatur der nicht-karbonatischen Proben.

5. Diskussion

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -Werte entsprechen den Werten wie sie typischerweise in niedriggradig metamorphen Gesteinen beobachtet werden (HOEFS & FREY 1976; DUNN & VALLEY 1992; DES MARIAS 2001). Sie unterscheiden sich deutlich von den Initialwerten der organischen Substanz. Damit kann eine temperaturabhängige Fraktionierung der Isotopenzusammensetzung vermutet werden. RANTITSCH & al. (2004) verwendeten

zur Abschätzung der Metamorphosetemperatur den R2-Parameter nach BEYSSAC & al. (2002). Dieser ergibt sich aus der Modellierung von Ramanspektren der organischen Substanz und repräsentiert die Regelung des Graphitgitters im Mikrobereich (BEYSSAC & al. 2002). Die beobachtete Variation der $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -Werte kann mit dem R2-Parameter allerdings nicht korreliert werden (Tab. 1). So zeigen die strukturell schlecht geordneten Graphite am Nordrand des Troiseck-Floning-Kristallins (Palbersdorf, Kohlbachgraben, s. Abb. 1) ähnliche $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -Werte ($-12,4\%$ bis $-16,0\%$, Tab. 1) wie die gut geordneten Graphite von Kaisersberg ($-12,5\%$ bis $-16,1\%$, Tab. 1). Somit kann im Temperaturbereich der untersuchten Proben (ca. 330 °C bis 450 °C; RANTITSCH & al. 2004) kein Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung und dem Grad der strukturellen Ordnung erkannt werden. Die Graphite sind in der vorwiegend klastischen Sunk Formation eingelagert. Die fehlende Korrelation zwischen Mikrostruktur und Kohlenstoffisotopenzusammensetzung kann daher durch eine unvollständige Isotopenfraktionierung, bedingt durch das Fehlen einer beteiligten Karbonatphase erklärt werden (ARNETH & al. 1985; SCHRAUDER & al. 1993).

Die Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen kogenetischem Grafit und Kalzit liefert für die Probe aus Hohentauern einen $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Ccc-gr}}$ Wert von 17,3‰. Daraus ergibt sich nach DUNN & VALLEY (1992; Fig. 3) ein möglicher Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C. Der Kalibrationsbereich des Kalzit-Graphit-Thermometers (Dunn 2005) wird aber nicht erreicht. In Hohentauern wurden die Maximaltemperaturen aus der Raman-Thermometrie mit ca. 450 °C geschätzt (RANTITSCH & al. 2004). Die Kalzit-Dolomit Thermometrie ergibt hier ca. 490 °C (Azim Zadeh 2009). Für diese Temperaturen ist die gemessene Isotopenfraktionierung zu gering. Die Graphitisierung in Hohentauern wurde allerdings erst nach der regionalmetamorphen Überprägung durch die Exhumation vorher tief versenkter Gesteinseinheiten geprägt (RANTITSCH & al. 2004, 2005). Der lokale $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Ccc-gr}}$ Wert könnte aber mit der eoalpinen grünschieferfaziellen Regionalmetamorphose in Einklang gebracht werden, für die RAITH & VALI (1998) eine Temperatur von ca. 360–410 °C schätzten. Die Temperaturprägung und der beteiligte Fluiddurchsatz während der oberkretazischen Exhumation (RANTITSCH & al. 2004, 2005) war dann für eine Isotopen-Homogenisierung nicht ausreichend. Eine detaillierte Studie an Sauerstoffisotopen an einem Marmor in ähnlicher tektonischer Position (BOJAR & al. 2001a, b) unterstützt diese Hypothese.

6. Schlussfolgerungen

Die untersuchten Graphite und Semi-Graphite der östlichen Grauwackenzone zeigen eine homogene Kohlenstoffisotopensignatur von ca. 14,7‰ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ bei einer Standardabweichung von 1,3‰. Somit kann eine temperaturabhängige Änderung der organischen Ausgangs-Isotopenzusammensetzung angenommen werden. In den untersuchten grünschieferfaziell metamorph überprägten Graphiten besteht kein Zusammenhang zwischen der durch Raman-Untersuchungen erkannten mikrostrukturellen Gitterregelung und der gemessenen Kohlenstoffisotopenzusammensetzung. Die Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen kogenetischem Grafit und Kalzit in einer Probe aus Hohentauern ist für die gegebene Graphit-Mikrostruktur zu hoch, könnte aber dem eoalpinen Metamorphosegrad entsprechen.

Dank

Die Probe aus Hohentauern verdanken wir Amir Azim ZADEH (Leoben). Die Österreichische Akademie der Wissenschaften finanzierte diese Studie. Für wertvolle Kommentare danken wir Harald Fritz (Graz).

Tab. 1: Kohlenstoffisotopen, gemessen an organischer Substanz ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB OM}}$), Kalzit und Magnesit ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB CC}}$), verglichen mit dem an derselben Probe gemessenen Raman R2-Parameter (BEYSSAC & al. 2002). Die Probenbezeichnung (Probe) entspricht den Bezeichnungen in RANITITSCH (2004).
 Isotopic composition of organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB, PDB}}$), calcite and magnesite ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB CC, PDB}}$), compared to the R2-Parameter of BEYSSAC & al. (2002). The sample names (Probe) correspond to the names of RANITITSCH (2004).

Probe	Mineral	Lokalität	Formation	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB OM}}$	R2	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB CC}}$
4	Organische Substanz	Kaisersberg	Sunk Formation	-15,20	0,33	
7	Organische Substanz	Kaisersberg	Sunk Formation	-16,07	0,28	
	Organische Substanz	Kaisersberg	Sunk Formation	-13,53	-	
	Organische Substanz	Kaisersberg	Sunk Formation	-12,51	-	
53	Organische Substanz	Kaisersberg	Sunk Formation	-15,80	0,35	
5	Organische Substanz	Kaisersberg	Sunk Formation	-13,35	0,43	
15	Organische Substanz	Leims	Sunk Formation	-16,46	0,35	
L3	Organische Substanz	Leims	Sunk Formation	-14,00	0,35	
48	Organische Substanz	Kalwang	Sunk Formation	-16,40	0,38	
G1	Organische Substanz	Kalwang	Sunk Formation	-13,03	0,36	
K5	Organische Substanz	Kalwang	Sunk Formation	-14,60	0,44	
Q25	Organische Substanz	Lassing	Sunk Formation	-15,50	0,38	
34	Organische Substanz	Sunk	Sunk Formation	-13,90	0,31	
35	Organische Substanz	Sunk	Sunk Formation	-14,20	0,45	
49	Organische Substanz	Sunk	Sunk Formation	-15,00	0,38	
51	Organische Substanz	Sunk	Sunk Formation	-14,70	0,33	
G2	Organische Substanz	Sonnberg	Sunk Formation	-15,60	0,31	
Ma1	Organische Substanz	Mautern	Sunk Formation	-11,90	0,36	
45	Organische Substanz	Palbersdorf	Sunk Formation	-12,40	0,69	
Kohl1	Organische Substanz	Kohlbachgraben	Sunk Formation	-16,00	0,69	
Kohl2	Organische Substanz	Kohlbachgraben	Sunk Formation	-15,20	0,66	
Kohl3	Organische Substanz	Kohlbachgraben	Sunk Formation	-13,10	0,60	
	Kalzit	Hohentauern	Stellbachgraben Formation	-15,40	-	1,91
	Magnesit	Hohentauern	Stellbachgraben Formation	-14,80	-	-1,48

Literatur

- ARNETH J. D., SCHIDLOWSKI M., SARBAS B., GOERG U. & AMSTUTZ G. C. 1985: Graphite content and isotopic fractionation between calcite-graphite pairs in metasediments from the Mgama Hills, Southern Kenya. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1553–1560.
- AZIM ZADEH A. M. 2009: The genetic model of the Hohentauern/Sunk sparry magnesite deposit (Eastern Alps/Austria). – Dissertation, Montanuniversität Leoben, 182 S. Leoben.
- BEYSSAC O., GOFFÉ B., CHOPIN C. & ROUZAUD J. N. 2002: Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. – *Journal of Metamorphic Geology* 20: 859–871.
- BOJAR A.-V., EBNER F., FRITZ H., HUBMANN B. & RANTITSCH G. 2001a: Exkursion am Westrand des Grazer Paläozoikums. – *Berichte des Instituts für Geologie und Paläontologie der Karl-Franzens-Universität Graz* 3: 59–73, Graz.
- BOJAR A.-V., FRITZ H., SHARP Z. D., BOJAR H.-P. & LOITZENBAUER J. 2001b: Fluid regime and metamorphism during continental collision: An example from the Micashist-Marble Complex, Eastern Alps, Austria. – *Journal of Conference Abstracts* 6: 279.
- DES MARIAS 2001: Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian. – *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 43: 555–578.
- DUNN S. R. 2005: Calcite-graphite isotope thermometry in amphibolite facies marble, Bancroft, Ontario. – *Journal of Metamorphic Geology* 23: 813–827.
- DUNN S. R. & VALLEY J. W. 1992: Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada. – *Journal of Metamorphic Geology* 10: 487–501.
- FARYAD S. W. & HOINKES G. 2003: P-T gradient of Eo-Alpine metamorphism within the Austroalpine basement units east of the Tauern Window (Austria). – *Mineralogy and Petrology* 77: 129–159.
- HERWEGH M. & PFIFFNER O. A. 2005: Tectono-metamorphic evolution of a nappe stack: A case study of the Swiss Alps. – *Tectonophysics* 404: 55–76.
- HOEFS J. & FREY M. 1976: The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 945–951.
- KRAINER K. 1992: Fazies, Sedimentationsprozesse und Paläogeographie im Karbon der Ost- und Südalpen. – *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt Wien* 135: 99–193.
- KWIECIŃSKA B. 1980: Mineralogy of natural graphites. – *Prace mineralogiczne* 67: 7–79.
- KWIECIŃSKA B. & PETERSEN H. I. 2004: Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification-ICCP system. – *International Journal of Coal Geology* 57: 99–116.
- RAITH J. & POSTL W. 2000: „Asbest“ aus der Graphitlagerstätte Kaisersberg und vom Leimsgraben bei Mautern, Steiermark, Österreich. – *Joannea Mineralogie* 1: 65–86.
- RAITH J. & VALI H. 1998: Fibrous chlorite and muscovite from the Kaisersberg graphite mine, Styria, Austria. – *Canadian Mineralogist* 36: 741–754.
- RANTITSCH G., GROGGER W., TEICHERT Ch., EBNER F., HOFER Ch., MAURER E.-M., SCHAFFER B. & TOTH M. 2004: Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps. – *International Journal of Earth Sciences* 93: 959–973.
- RANTITSCH G., SACHSENHOFER R. F., HASENHÜTTL Ch., RUSSEGGER B. & RAINER Th. 2005: Thermal evolution of an extensional detachment as constrained by organic metamorphic data and thermal modeling: Graz Paleozoic Nappe Complex (Eastern Alps). – *Tectonophysics* 411: 57–72.
- RATSCHBACHER L. 1984: Beitrag zur Neugliederung der Veitscher Decke (Grauwackenzone) in ihrem Westabschnitt (Obersteiermark, Österreich). – *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt Wien* 127: 423–453.
- SCHRAUDER M., BERAN A., HOERNES S. & RICHTER W. 1993: Constraints on the origin and the genesis of graphite-bearing-rocks from the Variegated Sequence of the Bohemian Massif (Austria). – *Mineralogy and Petrology* 49: 175–188.
- UENO Y., YURIMOTO H., KOMIYA T. & MARUYAMA S. 2002: Ion Microprobe analysis of graphite from ca. 3.8 Ga metasediments, Isua supracrustal belt, West Greenland; Relationship between metamorphism and carbon isotope composition. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1257–1268.
- WEIS P. L., FRIEDMANN I. & GLEASON J. P. 1981: The origin of epigenetic graphite: evidence from isotopes. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45: 2325–2332.
- YUI Tz.-F. 2005: Isotopic composition of carbonaceous material in metamorphic rocks from the mountain belt of Taiwan. – *International Geology Review* 47: 310–325.