

ERICH SCHROLL*

ÜBER DEN WERT GEOHEMISCHER ANALYSEN BEI STRATIGRAPHISCHEN UND LITHOLOGISCHEN UNTERSUCHUNGEN VON SEDIMENTGESTEINEN AM BEISPIEL AUSGEWÄHLTER PROFILE DER OSTALPINEN TRIAS.¹

(Abb. 1—9)

Zusammenfassung: Die geochemische Bearbeitung von Sedimentprofilen ist eine nicht zu vernachlässigende Aufgabenstellung in der Sedimentologie. Sieergänzt vor allem die lithologischen Untersuchungen und bringt spezifische Aussagen über die Chemofazies. Für die praktische Anwendung müssen aber vorerst meist noch die Grundlagen geschaffen werden.

Die geochemische Untersuchung von drei Profilen des Karns der Ostalpen auf K, Ca, Ti, Sr, Rb und B zeigt charakteristische Unterschiede zwischen der nord- und südalpiner Entwicklung, die Rückschlüsse auf die Paläogeographie zulassen sollten.

Die Auswertung wurde in anschaulicher Form von Profil- und Korrelationsdiagrammen vorgenommen. Um zu einer endgültigen Deutung der Ergebnisse zu gelangen, bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen.

Die begonnenen Arbeiten, die auch auf weitere zwanzig Spurenelemente ausgedehnt worden sind, erscheinen für mehrere lagerstätten genetische Probleme, wie die Bildung der Karstbauxite, der triassischen Blei-Zink-Vererzungen und Vanadin-Molybdän-Mineralisationen von besonderer Bedeutung.

Einführung

¹ Jede wissenschaftliche Methode hat ihren bestimmten Anwendungsbereich, der zur Erweiterung unserer Erkenntnisse beiträgt. Erst die Betrachtung der Natur unter den verschiedensten Gesichtspunkten, die uns die methodische Forschung eröffnet, ist imstande, eine reife Erkenntnis zu bringen. Mögen sich dabei die Gesichtsfelder teilweise oder zur Gänze überdecken, dann sind wir sicher, dass auch nicht wesentliche Beobachtungstatsachen bei der Rundschau verloren gegangen sind.

Daher soll der Ersatz jeder Methode weder über- noch unterschätzt werden. Im besonderen gilt dies für Anwendung geochemischer Arbeitmethoden, die immer mehr in die Praxis des Geologen Eingang finden werden. Selbstverständlich bedarf es vorerst noch Erforschung des Grundlagen durch den Geochemiker und Erprobung durch den Geologen.

Die Geochemie bietet sich nicht nur im fossilfreien oder leeren Gestein als möglicher, wenn auch nicht so vollkommen erscheinender Ersatz für erprobte paläontologische Methoden an, sondern kann auch bei der Bearbeitung von Sedimentgesteinsserien wertvolle Ergänzungen zu makro- und mikropaläontologischen und lithologischen Untersuchungen liefern.

Für die Praxis darf man nicht vergessen, dass die Aufnahme des Chemismus von Profilen die gleiche Möglichkeit der Parallellisierung gibt, wie dies bei lithologischen und paläontologischen Methoden allgemein anerkannt ist.

* Prof. Dr. E. Schroll, Bundesversuchs und Forschungsanstalt Arsenal, Wien III, Arsenal.

¹ Die vorliegende Veröffentlichung ist Teil einer Arbeit, die dankenswerter Weise vom Österreichischen Forschungsrat gefördert und im kollegialen Zusammenwirken mit Doz. O. Schulz (Innsbruck) durchgeführt worden ist. Für die Mitarbeit bei den analytischen Arbeiten danke ich im besonderen Frau Dr. Janda und E. Stepan (beide BVFA-Wien).

Die Charakterisierung des geochemischen Milieus des sedimentären Ausgangsmaterial und des Sedimentationsraumes stellt eine spezifische Aussagemöglichkeit dar.

Zur Methodik geochemischer Analysen

Bei geochemischen Untersuchungen sind Analysen des Gesamtgesteines von Gesteinsfraktionen oder isolierten Mineralkomponenten methodisch zu unterscheiden. Die gewählte Art der Untersuchung hängt von der Zielsetzung ab. Aus Gründen der methodischen Einfachheit wird man für Übersichtsprobleme die Analyse der Gesamtgesteinsprobe anstreben.

Eine komplette Analyse, Bausch- und Spurenanalyse, ist für die Durcharbeitung von Profilen zwar wünschenswert, aber oft aus Gründen der Beschränktheit an Zeit und Mittel nicht durchführbar. Die Analyse eines Einzelelementes im Gesamtgestein besitzt aber in einem Vielkomponentensystem, wie dies die Sedimente darstellen, meist nur geringen Aussagewert.

Es ist zumindest notwendig, zwei oder mehrere Bestimmungsstücke zu erfassen, die sich statisch zueinander in Beziehung setzen lassen, am besten Hauptelemente zu Neben- oder Spurenelementen.

Halbquantitative Analysen eignen sich nur bedingt zur Aussage. Anzustreben sind möglichst genaue Absolutwerte. Die Verwendung von Standardproben natürlicher Gesteine gibt dabei die Möglichkeit eines Vergleiches oder auch einer späteren Korrektur, wenn genauere Werte der Standardproben ermittelt worden sind.

Daher sind auch instrumentelle Analysemethoden, wie die der optischen Spektrochemie oder Röntgenfluoreszenz besser geeignet als die klassischen Methoden der Nasschemie, da sie in jeder Probenserie den unmittelbaren Kontrollvergleich ermöglichen.

Wichtig ist es jedoch, dass die Raumkoordinate der Proben in der Sedimentationsabfolge bekannt sind. Ideal erscheint so die Untersuchung von Bohrkernen. Die Untersuchung von handstückgrossen Proben, die eingemessen worden sind, reicht erfahrungsgemäss und ist für geologische Problemstellungen besser geeignet als aufwendige Grossproben oder scheinbar analysensparende Sammelproben. Dann vom Standpunkt einer statistischen Auswertung sind viele Analysen wenigen vorzuziehen.

Aussagemöglichkeiten geochemischer Untersuchungen für stratigraphische, paläogeographische und sedimentologische Problemstellungen

Die Aufstellung geochemischer Profile ergänzt die lithologische Erfassung des Sedimentationsablaufes. Bei geschickter Wahl eines oder zwei charakteristischer Analyseelemente können auf einfache Weise auch für die geologische Praxis interessante Aussagen getroffen werden, wobei eine rationelle und ökonomische Analysendurchführung von ausserordentlicher Bedeutung wird. Vor allem russische Geochemiker haben darauf hingewiesen, dass geochemische Anreicherungszone als stratigraphisches Hilfsmittel benutzt werden können (siehe P. I. Zulfugarly 1964).

W. Ernst (1965) hat die Möglichkeiten zusammengefasst, die das Spurenelement Bor auf Grund seiner Salinitätscharakteristik bietet.

Im besonderen Masse ermöglichen γ -spektrometrische Messungen eine einfache Kaliumbestimmung, die sich beispielsweise zur Unterscheidung der kalireicheren Moränensedimente von den Absätzen der Zwischeneiszeit eignen (B. Blayoux, Ph. Olive 1965).

Dagegen konnte W. Herzberg (1965) im Unterrotliegenden der Saar-Nahe-Senke wohl eine Abhängigkeit von der petrographischen Zusammensetzung der Sedimente, nicht aber eine stratigraphische Gliederung mit Hilfe der Geochemie gefunden werden.

Vorerst wird man aber gezwungen sein, eine Vielzahl von Analyseelementen zu erfassen und womöglich in der Folge ihre Verteilung auf die gesteinsbildenden Komponenten zu ermitteln, um den geochemischen Aufbau einer Sedimentfolge zu studieren, wie dies beispielsweise W. Kühn (1965) am Zechsteinkalk des Thüringer Beckens gezeigt hat.

Solche Untersuchungen können dann auch zur Charakterisierung und Abgrenzung stratigraphischer und tektonischer Einheiten beitragen.

Ebensogut wie nach H. Hawle, H. Kratochvil, H. Schmied und H. Wieseneder (1967) der Hauptdolomit in den verschiedenen Deckeneinheiten der nördlichen Kalkalpen im säureunlöslichen Rückstand unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung zeigt — in der Frankfurter und Lunzer Decke 30% Illit mit Quarz, in der Ötcher Decke dagegen nur Illit ohne Quarz. — so ist zu erwarten, dass auch geochemische Merkmale vergleichbare Aussagen liefern könnten.

Von noch grösserer Bedeutung ist es die lateralen Unterschiede ein und derselben Sedimentschicht zu untersuchen. Dies gibt die Möglichkeit, die paläogeographischen Verhältnisse im Sedimentationsraum zu rekonstruieren. Diese Fragestellung ist gerade für das alpine Orogen besonderem Interesse.

Ebenso wie lithologische Daten gestatten auch geochemische Analysenreihen wertvolle Aussagen über:

1. die Zusammensetzung des Abtragungsgebietes
2. die Entfernung vom Festland
 - a) kontinentale Ablagerungen
 - b) lagunare Ablagerungen
 - c) küstennahe Ablagerungen
 - d) küstenferne Flachseeablagungen
 - e) Tiefseeablagungen
3. ausserordentliche geologische Ereignisse, wie z. B. Vulkanismus, in Form von Tuff, Tuffiten und tuffogenen Sedimentationsanteilen.

Für gewöhnlich ergibt sich im Mittel für den Chemismus des grob- bis feinstklastischen Sedimentationsmaterials eine granodioritische Zusammensetzung, für Sandgesteine mehr granitisch, für Tone intermediär bis basisch, wie es eben der Durchschnittszusammensetzung des kontinentalen Sials entspricht. Wertvolle Hinweise bieten jegliche Abweichungen, wie etwa die Zunahme des Anteils basischer Elemente, das Einstreuen für Spurenelemente, die für Ultrabasite typisch erscheinen, wie Cr, Ni, u. a., oder aber granitophiler Elemente. Von besonderem Interesse sind selbstverständlich stoffliche Komponenten, die auf ungewöhnliche geochemische Konzentrationen in Form von Erz- und Minerallagerstätten schliessen lassen.

So geben ungewöhnlich hohe Chromgehalte im Oberkarbon der Grauwackenzone von Kaiserberg/Stmk. davon Kunde, dass in dieser Epoche chromitführende Ultrabasite im Abtragungsbereich bestanden haben müssen. Es besteht aber kein zwingender Grund zur Annahme, dass diese mit dem heute sichtbaren Ultrabasiten von Kraubath ident sein müssen (M. Wenigen 1965).

Vulkanisches Material macht sich auch durch seinen Chemismus bemerkbar. Säure-, intermediäre oder gar basische Vulkanite lassen sich in Sedimentserien mittels Korrelationsdiagrammen gut verfolgen und erkennen. Ein Beispiel liegt offenbar, wie noch

später geziegt werden wird, bei der Durchmusterung eines Profiles der Raibler Schichten im „klassischen“ Gebiet von Raibl selbst vor.

Bei sedimentologischen Untersuchungen ist das Erfassen der Fazies von grösster Bedeutung. Dazu bedarf es nicht nur der Kenntnis der Litho- und Biofazies, sondern auch der Chemofazies (vergl. K. Krejci-Graf et al. 1965). Geochemische Faziesuntersuchungen sind bei begrenzten Aufgabenstellungen für sich selbst schon von Aussagewert und ergänzen die mikropaläontologische Untersuchung.

Die Chemofazies bezieht sich auf die Salinität, das Redoxpotential, Wasserstoffionenkonzentration, Temperatur udgl. Meist sind aber alle oder mehrere Faktoren an der Verteilung eines Elementes, einschliesslich der Bedingungen der Litho- und Biofazies beteiligt, so dass es nicht leicht erscheinen kann, die Parameter der Chemofazies aufzulösen.

Am ehesten dürfte die Bestimmung als Redoxpotential möglich sein. Der pH-Wert ist im marinen Milieu nur wenig variant. Neben dem Sulfidschwefel und dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen spielen für reduzierendes Milieu Gehalte von V, Mo, Ni und anderen chalkophilen Elementen eine wichtige Rolle.

Über die Unterscheidung von marinen und nichtmarinen Sedimente ist viel geschrieben worden, wenn auch die bisher ermittelten Kriterien noch manche Diskussion offen lassen. Massgeblich scheint vor allem der Einfluss des marinen Milieus bei der Umbildung kontinentaler Tone oder bei marin-sedimentären Ausscheidungen, resp. authigenen Neubildung zu sein. Vor allem die Aufnahme der im Meerwasser angereicherten Elemente ist unter gewissen Voraussetzungen signifikant, wie Bor, Chlor, vielleicht auch Strontium, Fluor, u. a. Im salinaren Milieu ist selbstverständlich eine höhere Konzentration zu erwarten.

Bei der Diagnose des Ablagerungsraumes spielt der Reifegrad des Sedimentes eine besondere Rolle. So konnten verschiedentlich zwischen küstennahen und fernen Sedimenten im selben Sedimentationsbecken charakteristische Unterschiede herausgearbeitet werden (A. A. Migdisov 1960, M. Hartmann 1964, W. Smykatz-Kloss 1966).

Der Ausgangskemismus der Sedimente hängt dabei selbstverständlich von den klimatischen Verwitterungsbedingungen am Festland ab, weil, wie in Tab. 1 gezeigt wird, arides Klima kaum Unterschiede, dagegen humides Klima eine deutliche Differenzierung hervorruft, wobei allerdings in jüngeren erdgeschichtlichen Perioden auch die verstärkte Entwicklung der Lebenstätigkeit mit in Rechnung zu ziehen ist.

Die Unterscheidung von Tief- und Flachwasserablagerungen ist zwar in den heutigen Ozeanen eine gegebene Tatsache. Inwieweit sich die Diagnose auf ältere Tiefseeablagerungen in Eugeosynklinalgebieten, wie im alpinen Mesozoikum, erstellen lässt, stellt noch ein ungelöstes Problem dar, wozu vielleicht auch geochemische Untersuchungen beitragen mögen.

Ein eigenes Problem gibt die Frage der Riff-Fazies aufzulösen. Sternberg et al. (1962) haben darauf hingewiesen, dass sich in einem Fall die Riffkalkle im Strontiumgehalt, wohl in Abhängigkeit von aragonitführenden Fossilschalen, wie folgt, unterscheiden:

„back-reef“	60–150 ppm Sr
„fore-reef“	150–240 ppm Sr
„basin“	380–bzw. 1570 ppm Sr

E. Flügel, E. Flügel-Kahler (1962) kamen in der Folge am Beispiel des Sauwandkalkes zu einem ähnlichen Ergebnis.

Diese Feststellungen sind aber nicht ohne Widerspruch geblieben (F. R. Siegel

Tabelle 1. Geochemische Unterschiede zwischen küstennahen und küstenfernen Ablagerungen in der Flachsee

	Küstennah	Küstenfern
Arides Klima	Geringe Differenzen	
Humides Klima	Der Gehalt an Titan und Barium im Sand nimmt von der Küste zur See ab. Titangehalt von Tonen nimmt von der Küste an zu	
	Manganreichere Ablagerungen	Eisen- und zinkreichere Ablagerungen

1961), zumal viele Faktoren wirksam sind, zuletzt die Abhängigkeit von einer vorherrschenden Windrichtung bestehen muss, wobei der strontiumreiche aragonitische Riffrdetritus vorzugsweise leewärts vom Riff abgelagert wird.

R. Chester (1965) hat andere Spurenelemente zur Lösung dieses Problem es herangezogen. Er fand Ni, Co, Cr, V, Ba und Sr in höheren Konzentrationen in der Nichtriff-Fazies devonischer Karbonatgesteine. Signifikant wurden auch die Elementverhältnisse Cr/Ni, Ni/V und Ba/Sr befunden.

Untersuchungen an drei Profilen der Raibler Schichten

An drei von O. Schulz (1967) aufgenommenen und vermessenen Oberflächenprofilen der Raibler Schichten (Carditaschichten)

a) in der nördlichen Kalkalpen: Gr. Gschnierkopf. — Karwendelgebirge/Nordtirol mit 257 m Mächtigkeit;

b) im Drauzug: Rubland bei Bleiberg mit 263 m;

c) in den südlichen Kalkalpen: bei Raibl (Cave di Predil, Italien) mit 1160 m, wovon erst 438 m geochemisch durchgearbeitet werden konnten;

wurden neben lithologischen Untersuchungen auch eine eingehende geochemische Bearbeitung von 210 Proben (davon 115 Proben im Karwendel, 56 in Rubland und 39 in Raibl) durchgeführt, deren ersten Ergebnisse im folgenden teilweise mitgeteilt und diskutiert werden. Es wurden röntgenfluoreszenzspektrometrische Analysen auf K, Ca, Rb, Sr, Ti, (Fe, Mn, Zn) durchgeführt. Alle anderen in Betracht gezogenen Elemente wie As, B, Ba, Cr, Cu, Co, Ga, Ge, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl, V, Y, Zr ua. wurden emissionsspektrographisch bestimmt (Tab. 2).

Die Profile im Karwendelgebirge und im Drauzug sind ausgewählte Beispiele für die nordalpine Entwicklung der Trias. Sie sind aus einer Abfolge von wechsellagernden Schichten von Tonschiefern und Sandsteinen (vier Raibler Schiefer im Karwendel, drei im Rubland) Dolomit, Kalkstein und Kalkmergeln aufgebaut. Im Profil von Raibl fehlen jedoch Tonschiefer und Sandsteine zur Gänze. Die ersten 60-Meter im Liegenden werden von der vorwiegend dolomitischen Fazies des „Raibler Fischschiefers“, die nächst folgende Hangendschichten von einer kalkigen, teilweise auch aragonithaltigen Folge gestellt („Myophorien-Horizont“). Erst im Hangenden der Schichtfolge kommt es im höchsten Horizont (den mergeligen „Toreerschichten“) vor dem Norischen Hauptdolomit zur Ausbildung einer Tonschieferlage.

Nach H. Jerz (1966), von dem eine gründliche Untersuchung des lithologischen

Tabelle 2. Mittlere Gehalte in den Hauptgesteinstypen der Profile des Karn

	Karwendel	Rubland	Raibl
Kalium			
Sandsteine*	4,30 %	5,96 %	—
Tonschiefer	4,77	5,52	—
Dolomite	0,85	0,24	0,01 %
Kalke (über 1 % K)**	2,19	1,98	1,27
(unter 1 % K)	0,27	0,36	0,38
Titan			
Sandsteine	4400 ppm	4715 ppm	—
Tonschiefer	5820	4675	—
Dolomite	75	45	353 ppm
Kalke (über 1 % K)	1062	896	1340
(unter 1 % K)	414	241	355
Calcium			
Sandsteine	2,82 %	1,45 %	—
Tonschiefer	2,17	3,20	—
Dolomit	29,5	29,0	26,5 %
Kalke (über 1 % K)	25,8	28,8	29,9
(unter 1 % K)	33,5	30,9	31,4
Strontium			
Sandsteine	110 ppm	108 ppm	—
Tonschiefer	118	83	—
Dolomit	161	103	88 ppm
Kalke (über 1 % K)	382	375	796
(unter 1 % K)	698	565	1651
K/Rb-Verhältnis			
Sandsteine	400	518	—
Tonschiefer	222	292	—
Dolomite	n. b.	n. b.	1000
Kalke (über 1 % K)	416	537	223
(unter 1 % K)	1000	1000	228

* einschliesslich sandiger Tonschiefer, und Gesteine 10 % Ca.

** mit mindestens 10 % Ca.

Stoffbestandes und der paläogeographischen Verhältnisse der Raibler Schichten in den nördlichen Kalkalpen zwischen Lech und Inn eben durchgeführt worden ist, herrschte für den Zeitraum der Ablagerung der unteren Raibler Schichten ein warmhumides Klima mit reichen Niederschlägen, in den mittleren Raibler Schichten ein warmes, semiarides Klima mit Zurücktreten der hohen Niederschlagstätigkeit, in den höheren Raibler Schichten ein warm — arides Klima, das in Randzonen auch zur Ausscheidung von Evaporite Anlass gegeben hat.

Das untersuchte Karwendelprofil würde nach H. Jerz dem mittleren küstenferneren Trogbereich und der „Südfazies“ zuzurechnen sein, die durch das Auftreten von Sphärocodien ausgezeichnet erscheint. Das Profil von Rubland ist verwandt und wahrscheinlich auch demselben Trogbereich zuzuordnen.

Unklar ist der Zusammenhang zwischen der Entwicklung des Geosynklinaltroges in den Nord- und Südalpen, wobei Meerwasserverbindungen aber sicher bestanden haben müssen.

Im Drauzug fehlen grössere Evaporitbildungen, wenn auch in den Raibler Schiefern von Bleiberger-Kreuth manchmal geringmächtige Einlagerungen von grauem Anhydrit zu beobachten sind.

Profildiagramme

Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erhaltenen Werte von K, Ti, Ca und Sr (vergl. dazu E. Schroll, E. Stepan 1967), die in den Profildiagrammen Abb. 1 bis 3

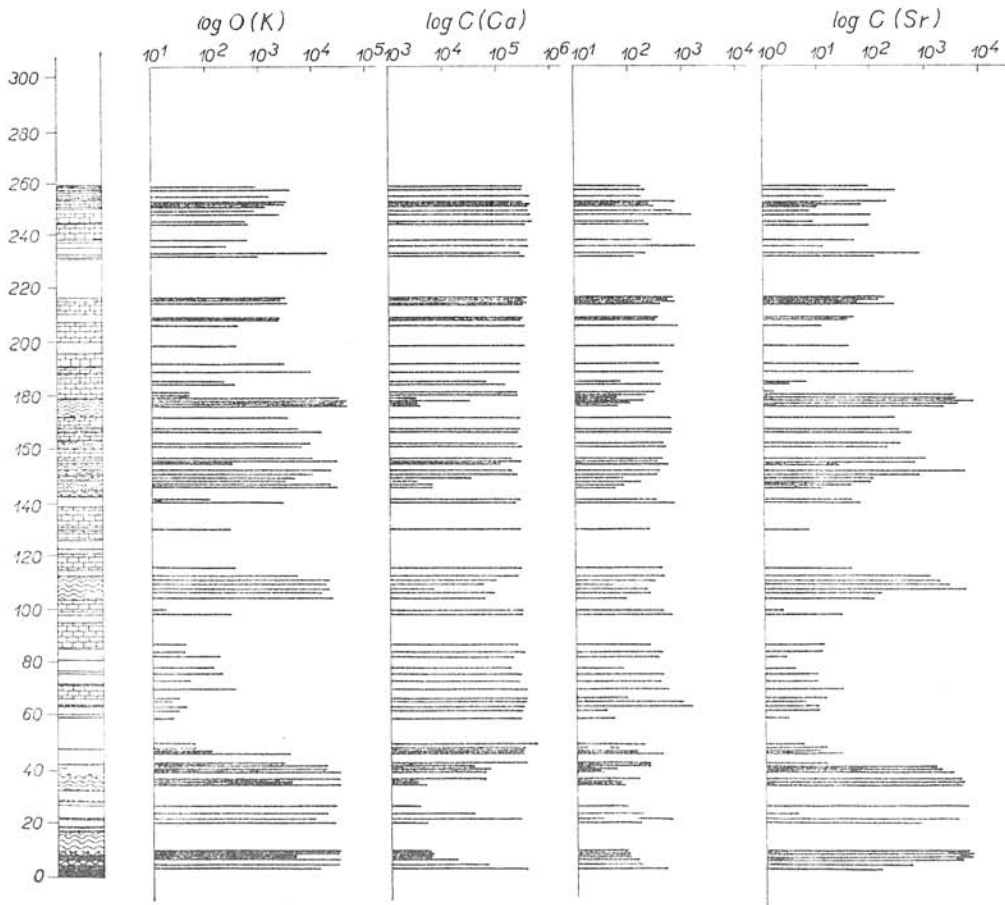


Abb. 1. Profildiagramm der Konzentrationen K, Ca, Sr und Ti im Kern des Karwendels Gr. Gschnierkopf.

eingetragen sind, stellen die lithologischen Verhältnisse anschaulicher dar, als dies auf Grund von lithologischen Gesteinsbeschreibung der Fall sein kann. Die bestimmende Komponente in allen drei Karbonatserien ist ausser den Karbonate selbst der Gehalt an Illit, für den der ermittelte Kaliumgehalt, aber auch das mit Kalium weitgehend korrelierbare Titan einen Richtwert abgibt. Daneben sind vor allem in der sandigen Fazies auch noch Kalifeldspäte und Glaukonit als Kaliträger vorhanden. Calcium und Strontium verhalten sich dazu gegenläufig. Der rhythmische Ablauf der Zufuhr von tonigem und sandigem Material vom Festland kommt in den Diagrammen Abb. 1 und 2 durch erhöhte Kalium- und Titanwerte zum Ausdruck. Beide Profile sind in Sedimentationsintensität und Abfolge sehr ähnlich.

Das Profil von Raibl zeigt in den ersten untersuchten fünf hundert Metern gleichfalls einen rhythmischen Sedimentationsverlauf der tonigen Substanz mit Maxima bei etwa 20, 200 und 400 m, wobei es aber nicht zur Ausbildung von Tonschiefern gereicht hat.

Die Zufuhr an Sedimentmaterial erfolgt bei einer etwa viermal so grosser Sedimentationsgeschwindigkeit nicht stossweise, wie dies vom Festland her bei küstennahen

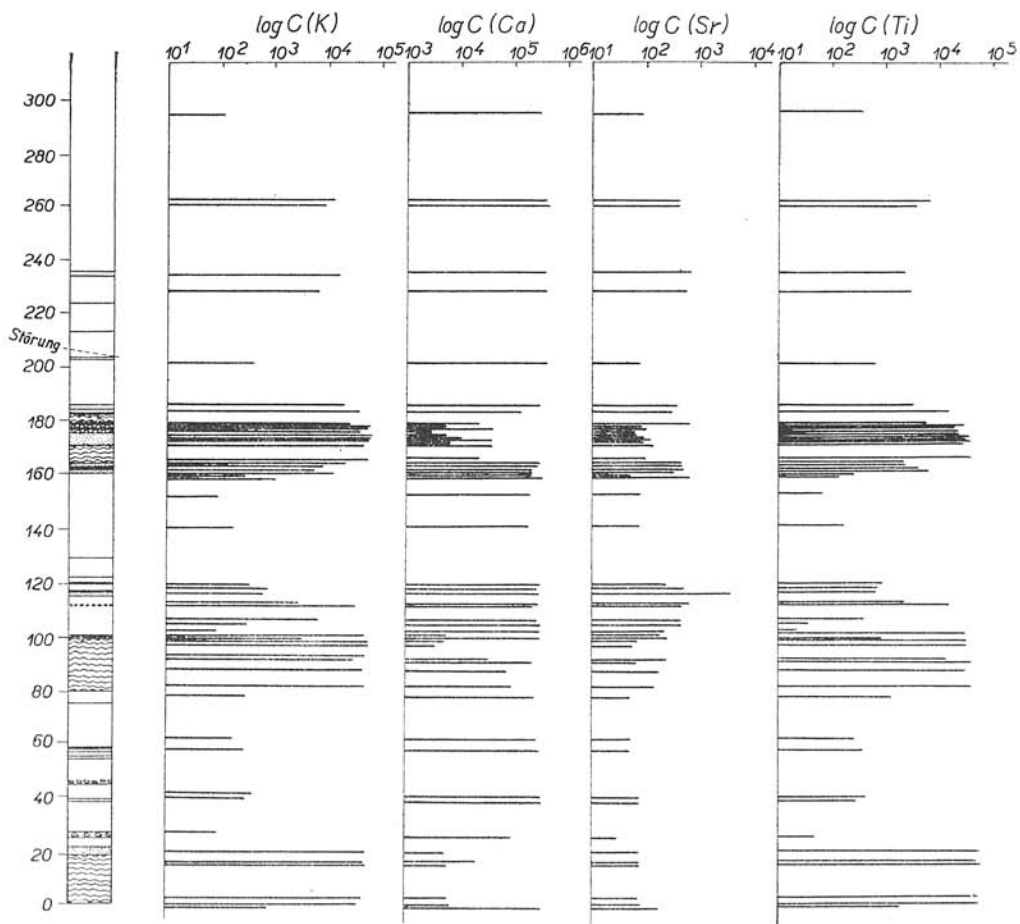


Abb. 2. Profildiagramm der Konzentrationen K, Ca, Sr und Ti im Karn vom Rubland.

Ablagerungen unter dem Einfluss von Witterungsumschwüngen, wie Pluvialperioden, vorkommen kann. Es dürfte sich daher eher um küstenferne Ablagerungen handeln.

Korrelationsdiagramme

Abb. 4. bis 9 zeigt die Auswertung von Ergebnisse in binären Korrelationsdiagrammen, wobei als Beispiel Elementpaare gewählt worden sind, die entweder eine gute Korrelierbarkeit zeigen, wie K/Ti, wobei beide Elemente an den Silikatanteil gebunden sind, oder aber nur eine solche, die nur von Mischungsanteil der Karbonat- und Silikatfraktion abhängig erscheint, wie Ca/Sr, wobei in der Karbonatkomponente selbst die Korrelation nicht gegeben ist.

Das Kalium-Titan-Verhältnis

Wie Abb. 4 bis 6 zeigt ist der Kaliumgehalt mit der Titankonzentration in Beziehung zu setzen. Der K/Ti-Wert ist aber offenbar von der Korngrößenverteilung der Silikat-

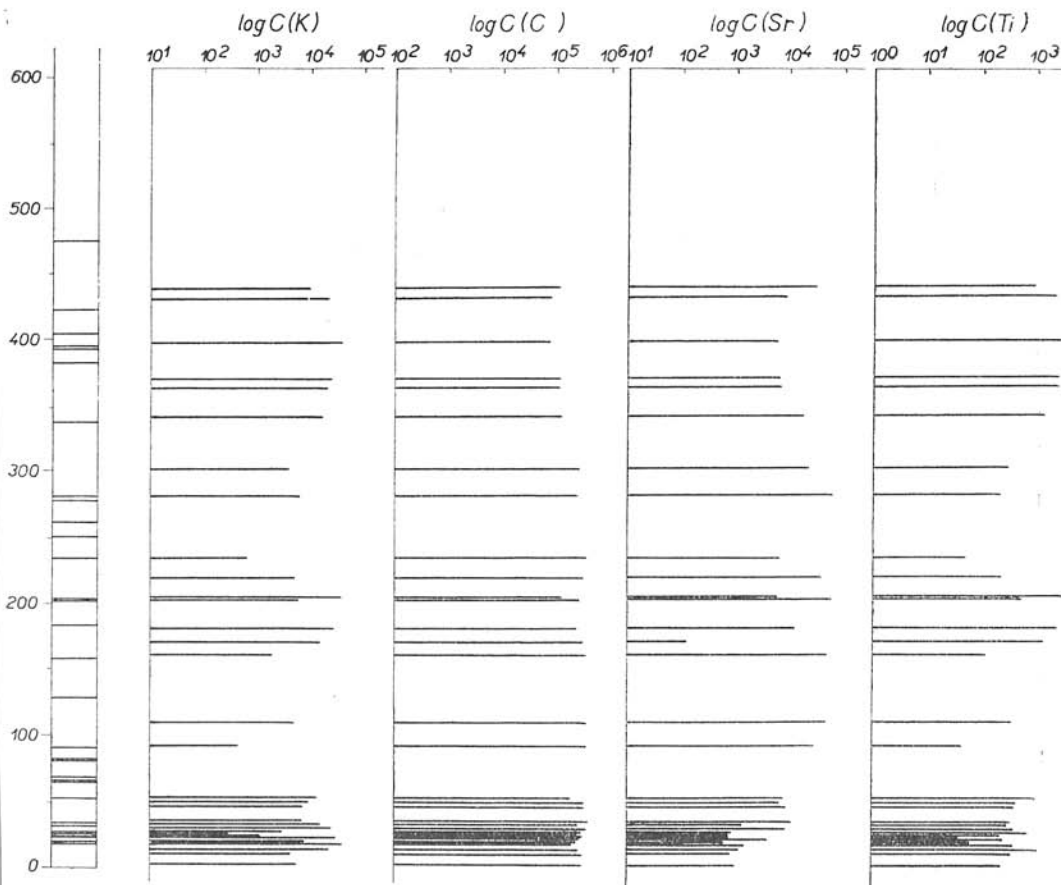


Abb. 3. Profildiagramm der Konzentrationen K, Ca, Sr und Ti im Kern von Raibl, beschränkt auf 0—438 m.

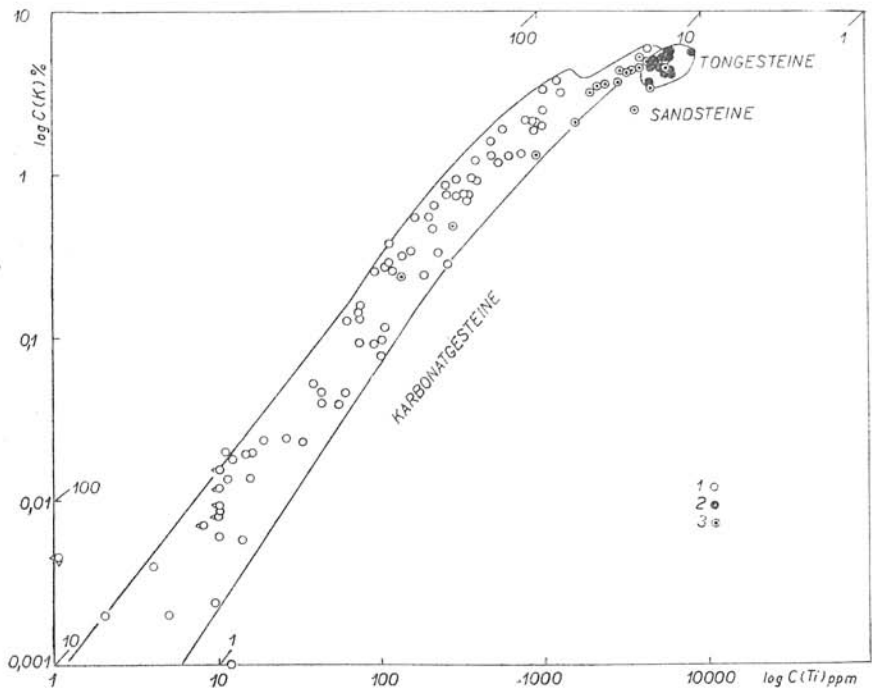


Abb. 4. Korrelationsdiagramm K/Ti für das Karn des Karwendels (Grosser Geschnierkopf). Abkürzungen: 1 — Tonschiefer, 2 — Sandsteine, 3 — Karbonatgesteine.

fraktion abhängt. Diese Beziehung zeigt das Karwendelprofil in charakteristischer Weise. Tonschiefer und Sandsteine sind voneinander durch unterschiedliche K/Ti-Werte getrennt. Die Sandsteine zeigen jedoch keine Anreicherung an Titan, sondern sind sogar gegenüber den Tonschiefern an Titan verarmt. In den Mergeln ist eine weitere Verminderung des Titangehaltes zu beobachten, während in den reinen Karbonatgesteinen wieder eine Verschiebung zu Gunsten des Titan eintritt. Die Anreicherung von Spurenmetallen in reineren Karbonatgesteinen, vor allem im Dolomit, ist eine allgemein zu beobachtende Erscheinung, z. B. für Cr, Mo, Ni, V etc., und dürfte auf Sorptionseffekte und biogene Anreicherungsprozesse zurückzuführen sein.

Das Korrelationsdiagramm des Rubländer Profiles ist zwar vergleichbar, aber zwischen Sandsteinen und Tonschiefern ist keine nennenswerte Differenzierung mehr festzustellen.

Das Korrelationsdiagramm des Raibler Profiles lässt dagegen eine eindeutige statistische Gruppenbildung in titanarme und reiche Proben mit stratigraphischer Abhängigkeit zu:

1. Titanarm (K/Ti 30) sind alle Dolomite und Dolomitmergel des Fischschiefers (von 0 bis 60 m);
2. Titanreich (K/Ti 10) — etwa in der Grössenordnung der anderen Karnprofile — sind alle Kalke und Kalkmergel im Hangenden (60 bis 438 m).

Diese Gruppenbildung lässt sich auch mit anderen Elementpaare wiederholen (z. B. K/Rb, K/V, V/Mo, Ti/Cr).

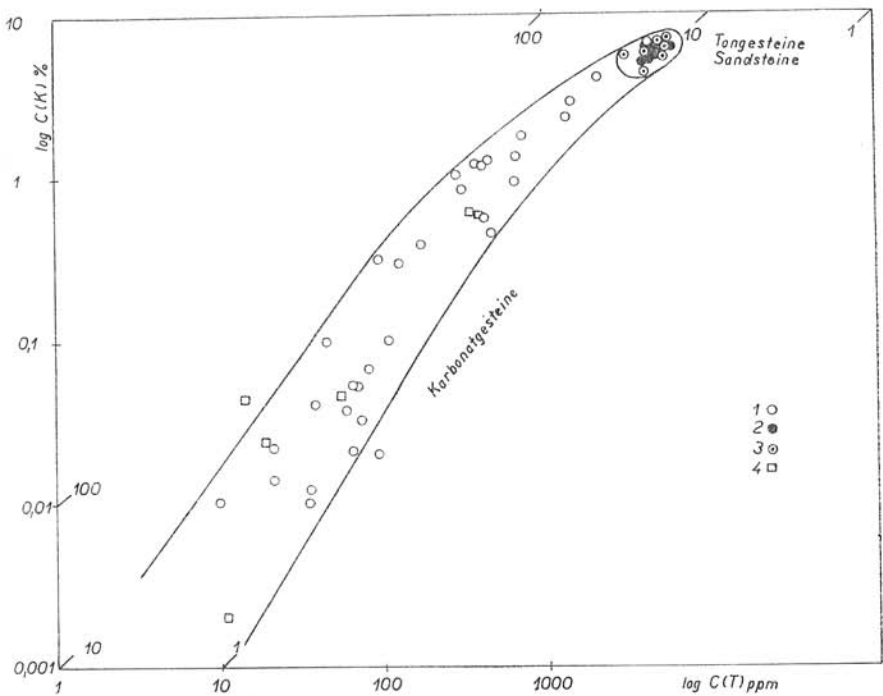


Abb. 5. Korrelationsdiagramm K/Ti für das Karn von Rubland. Abkürzungen: 1 — Ton-schiefer, 2 — Sandsteine, 3 — Karbonatgesteine.

Es fällt auf, dass die K/Ti-Werte von ladinischen Tuffen aus Raibl und Globas-nitzgraben, den Pophyren von Kaltwasser (Aquafredda), von Melaphyr und Porphyrtuffen vom Dubratsch den Werten der Liegenserie nahe kommen. Es läge unter Einbeziehung weiterer Korrelationen nahe, die Gruppenbildung auf den Einfluss tuffi-tischen Materials zurückzuführen, das dem zufolge in den ersten sechzig Metern des Raibler Profiles vorherrschen würde.² Allerdings findet man auch in den beiden anderen Profilen, vor allem Mergel im Karwendel, mit ähnlichen K/Ti-Werten, ohne dass dort zunächst eine Ableitung aus vulkanischen Material gefolgert werden könnte. Der K/Ti-Wert der kalkig-aragonitischen Serie kommt dem anderer Profile nahe, in denen terrigen-klastisches Material dominiert. Die kalkigen Mergel aus Raibl sind aber etwas titanreicher.

Das Calcium-Strontium-Verhältnis

Die Korrelation von Ca/Sr zeigt, dass im reinen Karbonat eine Korrelation zwischen den beiden genannten Elementen nicht besteht. Am strontiumreichsten erweisen sich die aragonitführenden Mergelkalken von Raibl. Auch sonst sind Mergelkalken des Karn relativ strontiumreich, stärker im Karwendel als in Rubland. Dolomite sind durchwegst arm an Strontium, ebenso wie die ladinischen Wettersteinkalke, soweit sie einer normalen Sedimentationsentwicklung angehören; in den „Edlen Flächen“ treten höhere Gehalte auf.

² Vergleiche auch die „Edlen Flächen“ in Bleiberg-Kreuth, vor allem das Maxer Lager in Abbildung 6 (mit M bezeichnet).

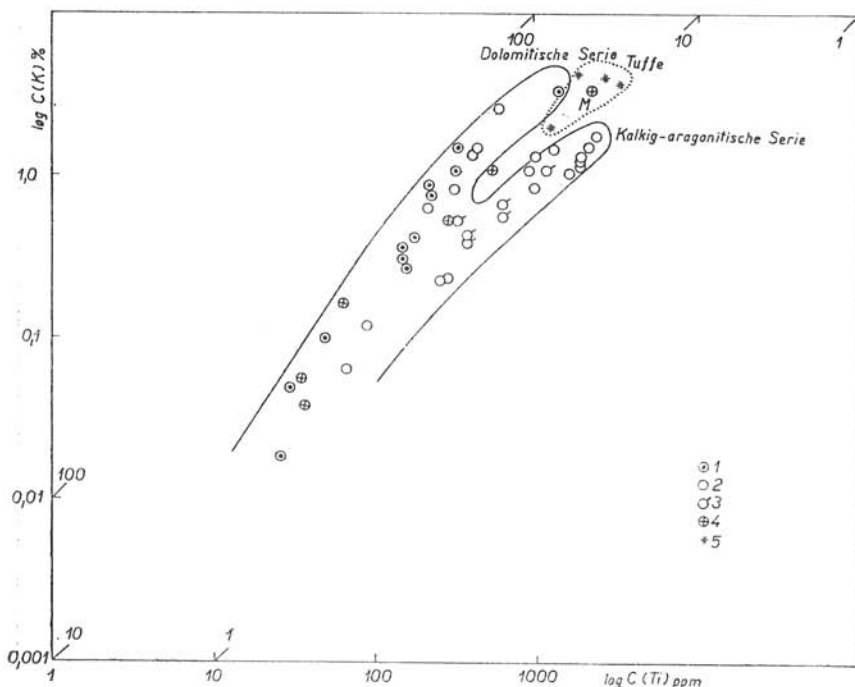


Abb. 6. Korrelationsdiagramm K/Ti für das Karn von Raibl beschränkt auf 0–438 m. Abkürzungen: 1 — Dolomite und Dolomitmergel, 2 — Kalke und Kalkmergel, 3 — Aragonitische Kalke, 4 — Edle Flächen von Bleiberg-Kreuth (M = Maxer ager), 5 — Tuffe von Raibl und Globasnitzgraben.

Im Raibler Profil (Abb. 9) fällt der mehr oder weniger scharfe Übergang zwischen dolomitischen und kalkigen Gesteinen auf.

Bei red Abnahme des Karbonatgehaltes wird dasselbe Ca/Sr-Verhältnis strikt beibehalten, wie dies bei einer verkieselten Dolomitprobe in Rubländer Profil zu beobachten ist (Abb. 8). Diese Probe liegt somit auf der Isomeren (I. Janda, E. Schroll, M. Sedláček 1965) der entsprechenden Dolomitgesteine. Der Ca/Sr-Wert in Sandsteinen und Tonschiefern hängt aber sonst weitgehend vom Ca/Sr-Verhältnis des karbonatfreien silikatischen Sedimentes ab. Die drei Diagramme Abb. 7 bis 9 zeigen drei Möglichkeiten:

1. Der Strontiumgehalt im karbonatfreien Sandstein ist sehr gering. Die Regressionslinie entspricht weitgehend der Isomeren des Ca/Sr-Verhältnisses mit positiver Steigung (Abb. 7).

2. Der Strontiumgehalt des reinen Tonnes kommt etwa dem Durchschnitt in den Karbonatgesteinen nahe. Eine Korrelation zwischen beiden Elementen besteht nicht.

3. Der Strontiumgehalt in der Silikatmatrix ist höher als in der Karbonatmatrix, wie dies bei ladinischen Tuffen und Tuffiten vom Sellajoch zu beobachten ist, wobei eine Tendenz zur negativen Korrelation eintritt (Abb. 9). Die wäre ein Beispiel dafür, dass der Strontiumgehalt mit der Tonfraktion in Karbonatgesteinen konform geben kann, wie W. M. Bausch (1965) beschrieben hat. Der allgemeinere Fall ist jedoch der erste.

Abb. 7. Korrelationsdiagramm Ca/Sr für das Karn des Karwendels (Gr. Gschniedkopf). Abkürzungen: 1 — Kalke und Kalkmergel der Raibler Schiefer, 2 — Dolomite und Dolomitmergel der Raibler Schiefer, 3 — Dolomitisierte Kalke, 4 — Raibler Tonschiefer, 5 — Sandsteine der Raibler Schichten, 6 — Karbonatische Sandsteine der Raibler Schichten, 7 — Sandsteine der Skyt (Werfener) Schiefer, 8 — Wettersteinkalk, 9 — Erzkalzit aus Wettersteinkalk, 10 — Flyschsandsteine, 11 — Bozener Quarzporphyr, 12 — Amphibolite, 13 — Granite und Gneise.

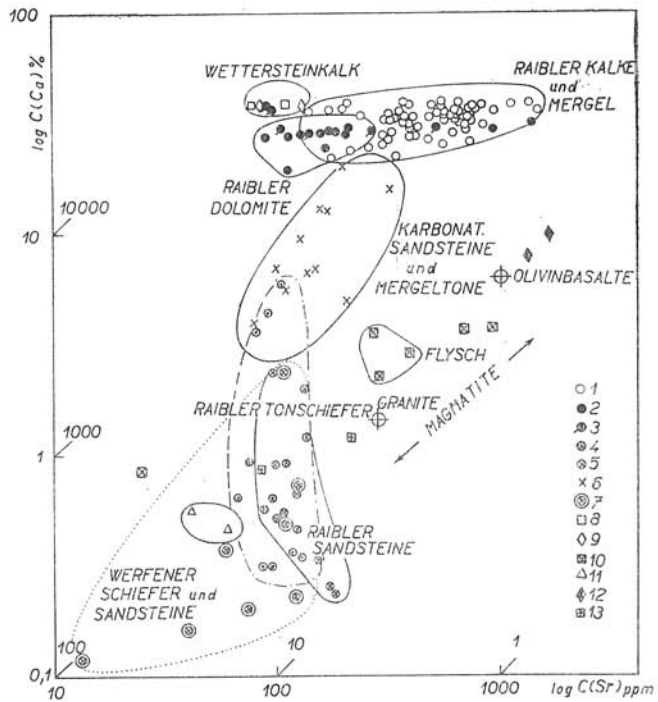
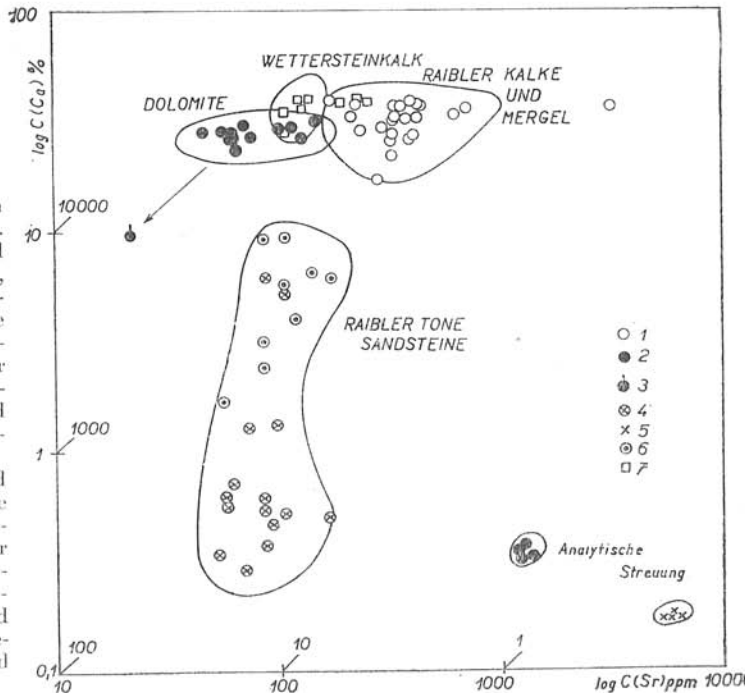


Abb. 8. Korrelationsdiagramm Ca/Sr für das Karn von Rubland. Abkürzungen: 1 — Kalke und Kalkmergel der Raibler Schichten, 2 — Dolomite, 3 — Teilweise verkieselte Dolomite, 4 — Sandsteine der Raibler Schichten, 5 — Karbonatische Sandsteine der Raibler Schichten, 6 — Raibler Tonschiefer, 7 — Wettersteinkalk und mergeligere bankige Einlagerungen (Edle Flächen).

Im rechten unterem Eck sind zwei Beispiele für die analytische Streuung eingezeichnet. Die Einzeichnung entspricht nicht der Konzentrationsskala des Diagrammes. Die mit vollem Kreis bezeichnete Probe: 32,5 % Ca und 130 ppm Sr, die mit Kreuz bezeichnete Probe: 1,7 % Ca und 60 ppm Sr.



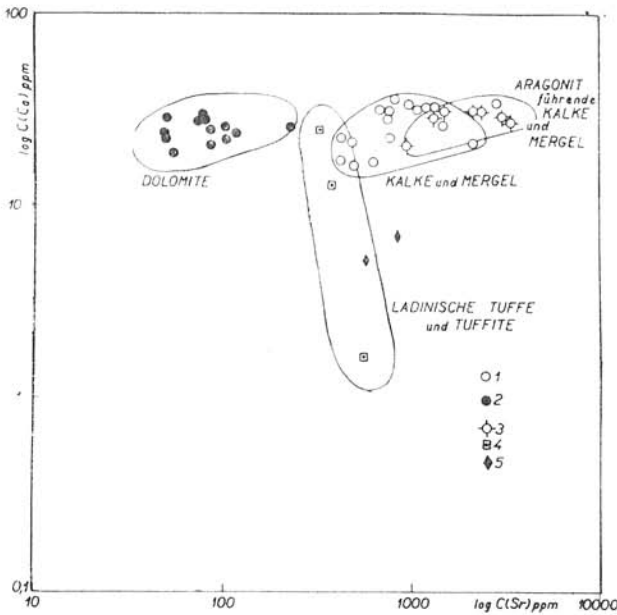


Abb. 9. Korrelationsdiagramm Ca/Sr für das Karn von Raibl. Abkürzungen: 1 — Kalk und Kalkmergel der Raibler Schichten, 2 — Dolomite, 3 — Aragonithltige Kalke und Mergel der Raibler Schichten, 4 — Ladinische Tuffite und Tuffe vom Sellajoch (Südtirol), 5 — Ladinische Melaphyre (Südtirol).

Der Gehalt an Strontium scheint im Karwendelprofil vom Liegenden zum Hangenden ganz allgemein zuzunehmen. Damit ist auch ein Anstieg des Borgehaltes verbunden, der vor allem im Tonschiefer zu beobachten ist (vergl. Tab. 3).

Infolge der Abhängigkeit vom Calciumgehalt geht das Strontium mit dem Borgehalt im Tonschiefer selbst nicht so mit, wie man es erwarten sollte (vergl. Tab. 3). Vergleicht man den Durchschnittgehalt an Strontium in allen Gesteinsarten, dann fällt auf, dass die Proben aus dem Karwendelgebirge die höheren Strontiumkonzentrationen auch in Relation zu den Calciumwerten aufweisen.

Die Zunahme des Bor- und Strontiumgehaltes dürfte in Verbindung mit einer Zunahme der Salinität zu bringen sein, die im nordtiroler Trog in den nördlichen küstennahen Ablagerungen auch zur Ausscheidung von Evaporiten, vor allem an Anhydrit, sehr untergeordnet auch Steinsalz geführt hat.

Im Rubländer Profil macht sich der Einfluss eines Salinittsanstieges kaum bemerkbar. Obwohl die Calciumgehalte höher als im Karwendel sind, erscheinen die Strontiumwerte niedriger.

Das Kalium-Rubidium-Verhältnis

Ein weiteres charakteristisches Elementpaar ist Kalium und Rubidium. Das durchschnittliche K/Rb-Verhältnis entspricht dem von marinen Tongesteinen mit 240 (vergl. B. C. Reynolds 1963, E. Schroll, H. Grohmann 1965). Dieses wird nur in den Tonschiefern vom Karwendel und in der hangenden Kalkserie von Raibl annähernd erreicht. In Rubland ist der K/Rb höher als im Karwendel.

Die Sandsteine zeigen stets einen höheren Verhältniswert, da ihr Glimmeranteil aussortiert oder verändert erscheint; Glimmer enthalten stets mehr Rubidium als die Kali-

Tabelle 3. Mittelwerte von Bor- und Strontium- Gehalten in Raibler Tonschiefern mit untergeordnet sandigem Anteil (Anzahl der Proben in Klammer)

	B ppm	Sr ppm
Karwendel		
1. Raibler Schiefer (4)	81	124
2. Raibler Schiefer (1)	190	66
3. Raibler Schiefer (3)	207	140
4. Raibler Schiefer (2)	175	150
(1)	200	108
Rubland		
1. Raibler Schiefer (3)	193	92
2. Raibler Schiefer (3)	177	133
3. Raibler Schiefer (2)	227	72

feldspäte. In Tonschiefern mit sandigen Komponenten nimmt der K/Rb-Wert gleichfalls zu.

In Karbonatgesteinen liegt das K/Rb-Verhältnis entweder normal im Durchschnittsbereich (kalkig-aragonitische Serie in Raibl) oder anormal hoch, wobei in den reineren Kalken das Verhältnis zu Werten von 1000 tendiert (Kalkmergel und Mergelkalke vom Karwendel und von Rubland). Man erhält also zwei statistische Gruppen, wie dies schon R. C. Reynolds (1963) gefunden hat und dies bei der Auswertung der Proben von Raibl zum Ausdruck kommt. Porphyre, Tuffe und Tuffite aus dem Gebiet von Raibl und Melaphyre, Porphyre und ihre sedimentären Abkömmlinge von Dobratsch tendieren zu extrem hohen K/Rb-Werten. Auch die illitischen grünen Mergelbänke im Wettersteinkalk im Bleiberg-Kreuth zeigen gleich hohe Werte. Tuffitisches Material dürfte bevorzugt authigenen Illit mit hohen K/Rb-Werten (>750) bilden.

Zur ersten Gruppe mit niedrigen K/Rb-Werten gehören Illitone mit vorwiegend detritären Glimmerresten, bzw. mit einem durch kontinentale Verwitterung gebildeten Illit. Die zweite Gruppe wird von Illitonen mit hohen K/Rb-Werten, gebildet, die überwiegend im marinen Milieu authigen gebildet sein dürften.

Die K/Rb-Werte in den Raibler Tonen scheinen vom ersten bis zum dritten, resp. vierten Schiefer unregelmässig zuzunehmen. Der erste Schieferton vom Karwendel zeigt die niedrigsten Werte. Die lässt darauf schliessen, dass der erste Schiefer im Karwendelprofil das meiste detritäres Material enthält. Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen ist noch ungeklärt, ob auch im Ausgangsmaterial zwischen Karwendel und Rubland Unterschiede bestehen.

Eine eindeutige Korrelation zu den Borgehalten ist nicht ersichtlich. Aber die niedrigsten K/Rb-Werte sind minimalen Borwerten verbunden. K/Rb-Werte > 200 entsprechen Borwerte über 100 ppm.

SCHRIFTUM

- Bausch W. M., 1965: Strontiumgehalte in Süddeutschen Malmkalken. Geol. Rundschau 55, 1, Stuttgart. — Blavoux B., Olive Ph., 1965: Dosage du potassium par spectrométrie gamma sur les carottes des 5 réalisés dans le quaternaire d'Evian (France). Geol. Rundschau

55, 1, Stuttgart. — Chester R., 1965: Geochemical criteria for differentiating Reef from non-Reef facies in carbonate rocks. Bull. of the American Assoc. of Petrol. Geol. 49. — Ernst W., 1965: Stratigraphisch-fazielle Identifizierung von Sedimenten auf chemisch-geologischen Wege. Geol. Rundschau 55, Stuttgart. — Flügel E., Flügel-Kahler E., 1962: Mikrofazielle und geochemische Gliederung eines obertriadischen Riffee der nördlichen Kalkalpen. Mitt. des Landesmuseum „Joaneum“, Abt. Bergbau, Geol. Technik 24, Graz. — Gunttau M., 1963: Geochemische Fazies der Unterkreidesedimente in Westmecklenburg und am kleinen Fallstein. Zeitschr. f. angew. Geologie 9, Berlin. — Hartmann M., 1964: Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. Meyniana 14. — Hawle H., Kratochvil H., Schmied H., Wieseneder H., 1965: Reservoir geology of the carbonate oil and gas reservoir of the Vienna basin. Manuscript. — Herzberg W., 1965: Spurenelemente in den unterrotliegenden Sedimenten der Saar-Nahe-Senke. Geol. Rundschau 55, 1, Stuttgart. — Janda I., Schroll E., Sedlacek M., 1965: Zum Problem der geochemischen Unterscheidung von Para- und Orthoamphiboliten am Beispiel einiger Vorkommen des Waldviertels und der Ostalpen. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 10, Wien. — Jerz H., 1966: Untersuchungen über Stoffbestand, Bildungsbedingungen und Paläogeographie der Raibler Schichten zwischen Lech und Inn (Nördliche Kalkalpen). Geol. Bavarica 56, München. — Krejci-Graf K., Klein K., Kreher A., Rosswurm H., Wenzel G., 1965: Versuche zur Faziesdiagnostik. Chemie der Erde 24, Jena. — Kühn W., 1964: Geochemische Untersuchungen der Bohrung Zeilfeld. Zeitschrift f. angew. Geologie 10, Berlin. — Kühn W., 1965: Zur Spurenelementverteilung im Zechsteinkalk des Thüringer Bockens. Zeitschr. f. angew. Geologie 11, Berlin. — Migdisov A. A., 1960: On the titanium-aluminium ratio in sedimentary rocks. Geokhimiya (Translation). — Reynolds R. C., 1963: Potassium-rubidium ratios and polymorphism of illites and microclines from the clay size fractions of Proterozoic carbonate rocks. Geochim. Cosmochim. Acta. — Schroll E., Grohmann H., 1965: Beitrag zur Kenntnis des K/Rb-Verhältnisses in magmatischen Gesteinen. Geol. Rundschau 55, Stuttgart. — Schroll E., Stepan E., 1967: Zur quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse schwerer Elemente für variabler leichter Matrix. Acta Geol. et geogr. Univ. Com., Bratislava im Druck. — Schulz O.: Vergleichende petrographische Untersuchungen an Karnischen Sedimenten des Karwendels, der Gailtaler und Julischen Alpen. (Unveröffentlicht.) — Siegel F. R., 1961: Variations of Sr/Ca ratios and Mg contents in recent carbonate sediments of the northern Florida Keys area. Jour. Sediment. Petrology 31. — Smvkatz-Kloss W., 1966: Sedimentpetrographische und geochemische Untersuchungen an Karbonatgesteinen des Zechsteins. Contr. Mineral. und Petr. 13. — Weninger M., 1966: Beitrag zur Geochemie der Graphitlagerstätten der Grauwackenzone mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommen von Kaisersberg und Sunk/Steiermark. Diss. Univ. Wien. — Zulfugary P. I., 1964: Verbreitung der Spurenelemente in Kaustobiolithen, Organismen, Sedimentgesteinen und Schichtwässern. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig.