

Aus dem Institut für Technische Petrographie und Mineralogie und dem
Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule
in Graz

Spurenanalytische Untersuchungen an Karbonatgesteinen des Grazer Paläozoikums¹⁾

Von Hans KOLMER

Mit einem Beitrag von Peter GOLOB
Mit 3 Abbildungen und 4 Tabellen im Text
Eingelangt am 3. März 1975

Inhalt: Die Spurenelemente Ni, Zn, Rb, Sr, Ba und Pb werden in 111 Proben der Rannach-Fazies (41), der Hochlantsch-Fazies (29) und in Schöcklkalk (41) mittels RFA untersucht. Innerhalb der Rannach-Fazies und Hochlantsch-Fazies unterscheiden sich die dolomitischen von den kalkigen Proben durch deutlich niedrigere Elementkonzentrationen. Kalke bzw. Dolomite gruppenweise zusammengefaßt ergeben Übereinstimmung zwischen der Rannach-Fazies und Hochlantsch-Fazies. Bezüglich der Spurenelementverteilung entspricht Hochlantsch-Kalk signifikant Schöcklkalk. Vom Schöcklkalk werden vier Profile untersucht, wobei sich zwischen den Profilen „Raabklamm“ und „Weizklamm“ für Ni, Zn, Rb, Sr und Pb gute Übereinstimmung zeigt, so wie eine auch über größere Schichtdicken vorhandene Übereinstimmung dieser beiden mit dem Profil „Schöckl“. Daraus wird auf eine laterale Beständigkeit der Elementkonzentrationen in Schöcklkalk geschlossen, sowie, daß sich die von FLÜGEL 1961 postulierte inverse Lagerung von Schöcklkalk im Weizer Gebiet auch mit weiteren Elementen zu bestätigen scheint. Im Profil „Weizklamm“ ist Ba deutlich höher konzentriert als in den übrigen Profilen, was auf eine Beeinflussung durch die Barytvererzung in diesem Bereich zurückgeführt wird.

Einleitung

Die im Bereich westlich und nördlich von Graz auftretenden paläozoischen Kalke, Dolomite und Tonschiefer können aufgrund lithologischer Gesichtspunkte in mehrere Faziesbereiche unterteilt werden, nach FLÜGEL 1961 in die Rannach-Fazies (RF), die Hochlantsch-Fazies (HF), die Tonschiefer-(Schöcklkalk-)Fazies und die Folge von Laufnitzdorf. Nach FLÜGEL 1972 handelt es sich bei der RF und HF um Plattformentwicklungen, während es sich bei Schöcklkalk „zumindest zeitweise um eine Becken-Fazies handelt“.

Von diesen vorwiegend karbonatischen Sedimenten wurden die folgenden Glieder in eine Untersuchung auf die Elemente Ni, Zn, Rb, Sr, Ba und Pb einbezogen:

Rannach-Fazies (RF): Crinoiden-Schichten, Dolomit-Sandstein-Folge, Barrande-Schichten, Kanzel-Kalk, Steinberg-Kalk.

Hochlantsch-Fazies (HF): Kalkschiefer-Folge, Calceola-Schichten, Hochlantsch-Kalk.

¹⁾ Diese Untersuchung wurde in großzügiger Weise durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziell unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten. Herrn Prof. H. FLÜGEL, Univ. Graz, danken wir für viele anregende Diskussionen und Hinweise. Herrn Prof. H. SEELMEIER, TH in Graz, danken wir für die Erlaubnis zur Benützung des Röntgendiffraktometers, welches aus Mitteln des Jubiläumsfonds der ÖNB angeschafft werden konnte.

Tonschiefer-Fazies: Schöcklkalk (Abb. 1).

Zweck der spurenelementchemischen Untersuchung war, einen Überblick über die Verteilung einiger Spurenelemente in den wichtigsten Vertretern der RF und HF zu erhalten und damit diese beiden Fazien miteinander sowie mit Schöcklkalk zu vergleichen. Von Schöcklkalk lag bereits eine Untersuchung auf Sr und Ba vor (KOLMER 1972), mit welcher versucht wurde, regional getrennte Schöcklkalk-Vorkommen hinsichtlich der Lagerung miteinander in Beziehung zu setzen. Den Profilen „Schöckl“, „Arzwaldgraben“ und „Raabklamm“ (26 Proben) wurde im Weizer Bergland ein weiteres Profil durch Schöcklkalk entlang dem Weizbachtal (15 Proben) eingeschlossen, wodurch Aussagen zu folgenden Punkten erhofft werden:

- Die laterale Beständigkeit der Spurenelementkonzentrationen.
- Bei Übereinstimmung mit dem Profil „Raabklamm“ ein zusätzlicher Hinweis auf die inverse Lagerung von Schöcklkalk in diesem Gebiet.
- Ob die Ba-Konzentration des in diesem Gebiet liegenden Schöcklkalkes durch die Ba-Vererzung der hangenden Tonschiefer beeinflusst wurde.

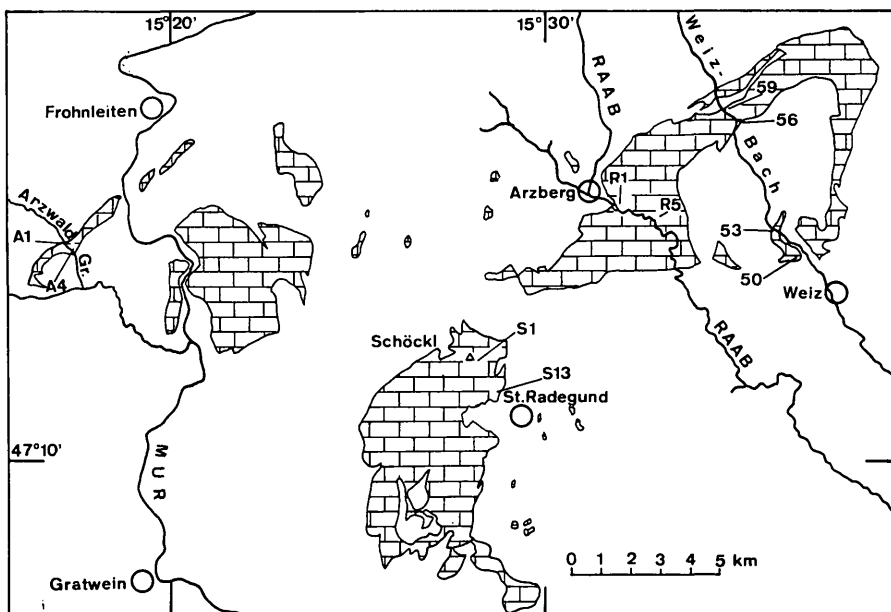


Abb. 1: Lageskizze von Schöcklkalkvorkommen im Bereiche des Grazer Paläozoikums (vereinfacht nach FLÜGEL 1960).

Probenahme und Untersuchungsmethodik

Der Probenahme wurden die geologischen Karten des Grazer Berglandes (FLÜGEL 1960) sowie des Weizer Berglandes (FLÜGEL & MAURIN 1958) zugrunde gelegt. In allen Proben wurden Mg und Ca komplexometrisch bestimmt. Der Gew.-%-Anteil von Calcit und Dolomit wurde unter Einbeziehung der röntgenographisch (GOLDSMITH et al. 1955, GOLDSMITH & GRAF 1958) bestimmten Mol-Verhältnisse $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$ berechnet. Die mengenmäßige Abschätzung der Mineralverteilung des in 10 % HCl unlöslichen Anteils wurde an Diffraktometeraufnahmen vorgenommen.

Die Untersuchung der Konzentration der Spurenelemente Ni, Zn, Rb, Sr, Ba und Pb erfolgte mittels RFA. Die Ausführung und Auswertung dieser Mes-

sungen wird von P. GOLOB beschrieben. Die Überprüfung der Eichungen erfolgte an den Standard-Gesteinen NBS 1 b „argillaceous limestone“ und NBS 88a „dolomitic limestone“. Die Übereinstimmung mit den bei THOMPSON, BANKSTON & PASLEY 1970 angegebenen Werten war für die Elemente Sr, Ni, Zn, Rb und Pb (relative Standard-Abweichungen 4—15 % bzw. unter der Nachweisgrenze) befriedigend. Eine Ausnahme bildete Ba. Für dieses Element wurden weit höhere Konzentrationen (NBS 1 b : 280 ± 55 ppm Ba; NBS 88 a : 227 ± 32 ppm Ba) bestimmt, welche auch mittels Atom-Absorption bestätigt werden konnten.

Ergebnis der Spurenelementuntersuchung

Die Mittelwerte der Spurenelementuntersuchung an Karbonatgesteinen aus drei Faziesbereichen des Grazer Paläozoikums sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Resultate der Einzelproben finden sich in Tab. 4.

Nickel:

Die Mittelwerte entsprechen den für reine bis tonige Karbonatgesteine angegebenen Durchschnittswerten bei KRAUSKOPF 1955 oder WOLF et al. 1967. Der von WEDEPOHL 1960 für Flachseetone berechnete Durchschnitt von 55 ppm Ni reicht nicht aus, um einige der hier gefundenen Ni-Konzentrationen aus dem Tonanteil allein zu erklären; besonders gilt dies für Schöcklkalk, in welchem der nichtkarbonatische Anteil meist < 2 Gew.-% liegt.

Als mögliche Deutung für die in einigen Proben erheblich über dem Mittel liegenden Ni-Gehalte ist

- die Bindung an C org. anzunehmen. So bestimmten NICHOLLS & LORING 1961 40 ppm Ni je 1 % C org. Kohlenstoffgehalte dieser Größenordnung wurden z. B. von HÜBL 1942 für Schöcklkalk bestimmt. Eine weitere Möglichkeit ist
- die Bindung an Pyrit, welcher in marinen Kalken bis zu 1000 ppm Ni enthalten kann (KEITH & DEGENS 1959).

Zink:

Die Gruppenmittelwerte für die RF bzw. HF liegen z. T. unter den Durchschnittswerten vergleichbarer Sedimente, z. B. GRAF 1960, WEDEPOHL 1972. Diese Mittelwerte sind stark durch dolomithaltige Proben beeinflusst, in welchen Zn durchwegs unter der Nachweisgrenze liegt. Das Mittel der 41 Schöcklkalk-Proben liegt mit 35 ppm etwas hoch, bedingt durch vier Extremwerte im Hangenden des Profils „Schöckl“. Läßt man diese Extremwerte unberücksichtigt sinkt das Mittel auf 30 ppm. Obwohl in den Proben der RF bzw. HF Zn besser zum nichtkarbonatischen Anteil korreliert ist als Ni, sind die Zn-Gehalte nicht ausschließlich damit zu erklären; auch für Zn wäre eine teilweise Bindung an C org. oder an eine sulfidische Phase anzunehmen.

Rubidium:

Die Abhängigkeit der Rb-Konzentration in Gesteinen vom Gehalt an K-Mineralien ist seit AHRENS et al. 1952 mehrfach bestätigt worden, so auch hier, wo in den Proben der RF bzw. HF Rb deutlich positiv ($r = +0,83$) mit der Summe Alkalifeldspat + Glimmerminerale korreliert. Auf den Serizitanteil im Schöcklkalk hat bereits HÖLLER 1966 verwiesen.

Strontium:

Die Konzentration von Sr in Karbonatgesteinen ist eine Funktion verschiedenster Einflüsse, von denen das Sr/Ca-Verhältnis in der Ausgangsphase, die Modifikation des sich zuerst bildenden CaCO_3 , die Bildungstemperatur, die Salinität

Tab. 1: Ergebnis der Spurenelementuntersuchung an Karbonatgesteinen des Grazer Paläozoikums (arith. Mittel, nichtkarb. Anteil in Gew.-%, Spurenelemente in ppm, — = u. d. Nachweisgrenze).

	N	n. karb.						
		Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Rannach-Fazies (RF)								
Steinberg-Kalk	4	9,1	11	22	16	245	289	30
Kanzel-Kalk	6	8,5	3	19	10	160	277	14
Barrandei-Schichten	10	16,2	—	10	18	266	361	27
Dolomit-Sandstein-Folge	17	16,8	—	7	27	195	335	—
Crinoiden-Schichten	4	41,9	—	5	55	600	590	—
Hochlantsch-Fazies (HF)								
Hochlantsch-Kalk	8	2,3	12	28	8	156	242	39
Calceola-Schichten	5	18,5	—	—	11	154	256	—
Kalkschiefer-Folge	16	29,2	4	14	39	344	445	14
Schöcklkalk								
Schöckl	14	0,9	12	48	5	197	191	40
Arzwaldgraben	4	1,9	15	25	5	208	200	19
Raabklamm	8	1,6	8	27	4	161	190	37
Weizklamm	11	—	12	29	5	164	241	20
Weizbach-Tal (Südausgang)	4	0,2	19	29	7	174	272	22

der Porenwässer bei Rekristallisationsvorgängen, die Zahl solcher Vorgänge und die Bedingungen, unter welchen die Diagenese stattfindet, zu den wichtigsten gehören (KULP et al. 1952, TUREKIAN 1955, GRAF 1960, HOLLAND et al. 1964, FLÜGEL & WEDEPOHL 1967, KATZ et al. 1972). Es scheint schwierig, in jedem Einzelfall den Einfluß dieser Parameter abzuschätzen, deutlich ist hingegen die Sr-Abnahme in den Dolomit-führenden Proben zu erfassen.

Barium:

Ba ist im nichtkarbonatischen Anteil einerseits an Feldspat bzw. Glimmerminerale gebunden, andererseits liegt es mit Sicherheit noch in anderer Form vor, denn Ba-Bestimmungen am silikatischen Rückstand einiger Proben ergaben Konzentrationen, welche nicht ausreichten, die Gehalte der Gesamtprobe zu erklären. Am wahrscheinlichsten ist dabei, daß Ba als Sulfat vorliegt (PUCHELT 1972). Die Durchschnittswerte der einzelnen Faziesglieder entsprechen einer Häufigkeitsuntersuchung von Ba in Karbonatgesteinen (PUCHELT 1967). Die durchschnittlichen Ba-Gehalte von Schöcklkalk sind etwas niedriger als die der übrigen Fazies, wobei aber die Proben des Profils „Weizklamm“ bzw. vom Südausgang des Weizbachtals deutlich über jenen der anderen Schöcklkalk-Vorkommen liegen.

Blei:

Die Durchschnittswerte für die RF ($\bar{x} = 12$ ppm Pb) und HF ($\bar{x} = 18$ ppm Pb) entsprechen den für Sedimente dieser Art angegebenen Mittelwerten (TUREKIAN & WEDEPOHL 1961). Die niederen Durchschnittsgehalte der RF bzw. HF sind durch die dolomitischen Proben dieser Fazies bedingt, in welchen Pb durchwegs unter der Nachweisgrenze liegt. Deutlich höher hingegen ist der Mittelwert für Schöcklkalk ($\bar{x} = 31$ ppm Pb), wobei die Profile „Schöckl“ und „Raabklamm“ um den Faktor 2 größer sind als die übrigen.

Zur Elementverteilung in dolomitischen Proben

In Tab. 2 sind die Mittelwerte für Kalke und Dolomite innerhalb der Fazien angeführt. Als Dolomite wurden dabei alle jene Proben bezeichnet, deren Calcit-Phase <25 Gew.-% des Karbonatanteils ausmacht. Ein Vergleich der Mittelwerte der Dolomite mit jenen der Kalke innerhalb der beiden Fazien mit dem Student-t-Test zeigt, daß sich die Dolomitführung besonders auf die Konzentration der Elemente Ni, Zn, Sr und Pb auswirkt, während Rb praktisch gar nicht und Ba nur gering beeinflusst werden. Die geringe Beeinflussung von Rb durch eine Dolomitbildung ergibt sich aus der festen Bindung dieses Elementes an Feldspat bzw. Glimmer, während Ba nur zum Teil fest in ein silikatisches Kristallgitter eingebaut ist, im Falle der tonigen Anteile aber nur adsorptiv gebunden sein dürfte.

Die erhebliche Sr-Abnahme erklärt sich durch die notwendige Umkristallisation und die auf grund des Ionenradius verminderte Einbaumöglichkeit in das Mineral Dolomit.

Die Änderung der Sr-Gehalte durch Dolomitisierung wurde an 6 Proben, deren Karbonatanteil Calcit/Dolomit-Verhältnisse von 10 : 90 — 85 : 15 aufwies, näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine einheitliche Sr-Abnahme nicht gegeben ist. Es liegen z. B. die Sr-Gehalte der Dolomitphase in drei Proben von Barrandei-Schichten um 30, 60 bzw. 85 % unter jenen der Calcitphase; drei Kalkschiefer-Proben ergaben 49, 90 und 100 % Abnahme von Sr dol gegenüber Sr cc.

Das Absinken der Ni-, Zn- und Pb-Konzentrationen unter die Nachweisgrenzen im Zuge der Dolomitisierung von Kalken kann als Hinweis dafür gedeutet werden, daß diese Elemente nur schwach graphitische bzw. tonige Substanz adsorbiert sind und bei einer das gesamte Gestein erfassenden Umkristallisation leicht mobilisiert werden können.

Tab. 2: Mittelwerte der Spurenelemente von kalkigen und dolomitischen Proben der Rannach-Fazies, Hochlantsch-Fazies und von Schöcklkalk. (Werte für Calcit, Dolomit und nichtkarb. Anteil in Gew.-%, Spurenelemente in ppm, — = u. d. Nachweisgrenze).

	N	Cal- cit	Dolo- mit	n. karb. Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Rannach-Fazies										
Dolomite	17	6,8	79,0	14,1	—	1	23	122	300	—
Kalke	24	78,2	2,8	19,0	4	18	25	342	391	23
Hochlantsch-Fazies										
Dolomite	7	5,8	65,4	28,8	—	—	23	144	282	—
Kalke	22	78,1	4,6	17,3	8	20	26	300	380	28
Tonschiefer-Fazies										
Schöcklkalk	41	99,2	+	0,8	12	35	5	177	215	31

Vergleich der Elementverteilung zwischen den Fazien

Aus den Werten der Probengruppen Dolomit bzw. Kalk der einzelnen Fazien, Tab. 2, geht weiters hervor, daß sich die dolomitischen bzw. kalkigen Proben der RF und HF weitgehend entsprechen. Diese Übereinstimmung ist auch statistisch mit hohem Wahrscheinlichkeitsgrad (99 %) zu belegen. Da unter den Proben der RF bzw. HF verhältnismäßig viele als Dolomite zu bezeichnen sind, scheint es nicht sinnvoll diese beiden Fazien in ihrer Gesamtheit mit Schöcklkalk

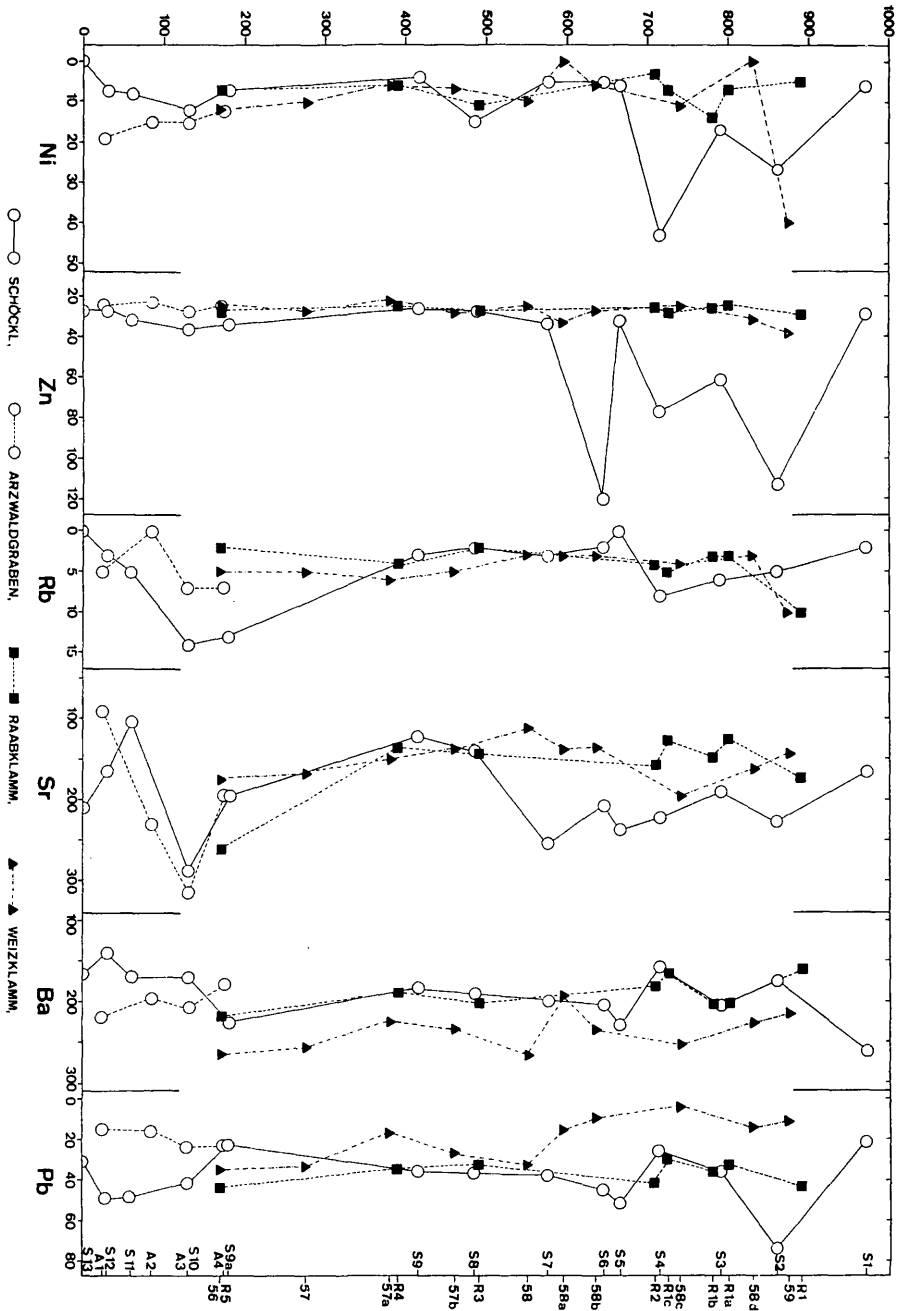


Abb. 2: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in Schöcklkalk-Profilen. (Arzwaldgraben: A 1 = liegend, A 4 = hangend; Schöckl: S 1 = hangend, S 13 = liegend; Raabklamm: R 1 = liegend, R 5 = hangend; Weizklamm: 56 = hangend, 59 = liegend).

zu vergleichen. Es wurden deshalb nur die Spurenelementmittel der kalkigen Proben beider Fazien mit jenen von Schöcklkalk verglichen, wobei sich in jedem Fall Ungleichheit (99 % Wahrscheinlichkeit) ergab.

Im Falle der HF setzt sich die Probengruppe „Kalke“ sowohl aus Proben der Kalkschiefer-Folge als auch aus Hochlantsch-Kalken zusammen, von denen nur die Hochlantsch-Kalke faziell dem Schöcklkalk entsprechen (FLÜGEL 1958, 1961). Ein Vergleich der Spurenmittelwerte von Hochlantsch-Kalk mit jenen von Schöcklkalk ergibt signifikante Übereinstimmung, wie aus den Tab. 1 und 2 leicht abzulesen ist.

Vergleich der Schöcklkalkprofile

Das Schema der Gegenüberstellung der Spurenelementkonzentrationen in den untersuchten Schöcklkalkprofilen „Schöckl“, „Arzwaldgraben“ und „Raabklamm“ ist durch die frühere Untersuchung auf Sr und Ba (KOLMER 1972) bereits vorgegeben. Das neu hinzugekommene Profil „Weizklamm“ wurde unter Berücksichtigung der bei der Probenahme gemessenen Streich- und Fall-Winkel diesem Schema angepaßt. Die Abb. 2 zeigt einerseits eine im allgemeinen gute Übereinstimmung der Profile „Raabklamm“ (R1—R5) und „Weizklamm“ (56 bis 59) für die Elemente Ni, Zn, Rb, Sr und Pb, andererseits auch eine über größere Schichtdicken vorhandene Übereinstimmung dieser beiden mit dem Profil „Schöckl“ (S1—S13). Übereinstimmung für alle Elemente ergibt sich gleichfalls zwischen den Proben „Weizklamm“ und vier Proben vom Südausgang des Weizbachtals, was als Nachweis für das Wiederauftauchen derselben Gesteinsserie zu werten wäre. Die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs der verschiedenen Probenprofile ist ein Hinweis für die laterale Beständigkeit der Konzentrationen und bringt somit eine weitere Unterstützung der von FLÜGEL 1961 für das Weizer Bergland vorgeschlagenen Lagerungsverhältnisse.

Die Ba-Konzentrationen der beiden Profile entlang dem Weizbach sind deutlich höher als in den übrigen Profilen; während das Ba-Mittel der Profile „Schöckl“, „Arzwaldgraben“ und „Raabklamm“ bei 192 ppm liegt, ergibt sich für die Profile „Weizklamm“ und „Weizbachtal“ ein Mittelwert von 249 ppm Ba. Dieser auch statistisch signifikant (99 %) höhere Ba-Gehalt dürfte durch die im Bereich des Stoß, Pkt. 1033, auftretende Barytvererzung (FLÜGEL & MAURIN 1956, 1958) bedingt sein. Noch bedeutend höhere Ba-Gehalte (bis 2 % Ba) konnten in den in die hangenden Tonschiefer dieses Gebietes eingeschalteten Karbonatgesteinen beobachtet werden.

Ausführung und Auswertung der RFA-Messungen

Von P. GOLOB

Die Messungen wurden an einer handelsüblichen Röntgenfluoreszenzanlage (Siemens Kristalloflex IV mit Fluoreszenzzusatz) durchgeführt. Als Analysatoren standen ein LiF- und Gipskristall in Verwendung, als Detektoren ein Szintillationszähler (SZ) und ein Durchfußzählrohr (DZ). Die Betriebsspannung der W-Röhre sowie die Diskriminator- und Detektoreinstellungen wurden für jedes zu analysierende Element im Sinne eines optimalen Verhältnisses Linie — Untergrund gewählt. In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Apparateparameter für die verschiedenen Elemente zusammengestellt, wobei diese Elemente zur Verringerung der Zahl der Untergrundmeßstellen in drei Gruppen zusammengefaßt wurden. Innerhalb der Gruppe wurden die Geräteparameter konstant gehalten.

Tab. 3: Apparateparameter für die untersuchten Elemente.

Grp.	Element	Linie	Winkel ° 2 ϑ	Untergrund- meßstellen	Analysator	Detektor	Vakuum
1	Ba	K α (2)	21,905	2	LiF	SZ	—
2	Sr	K α (1)	24,975	3	LiF	SZ	—
	Rb	K α (1)	26,450				
	Pb	L β (1)	28,100				
3	Zn	K α (1)	41,710	3	LiF	SZ	—
	Ni	K α (1)	48,585				

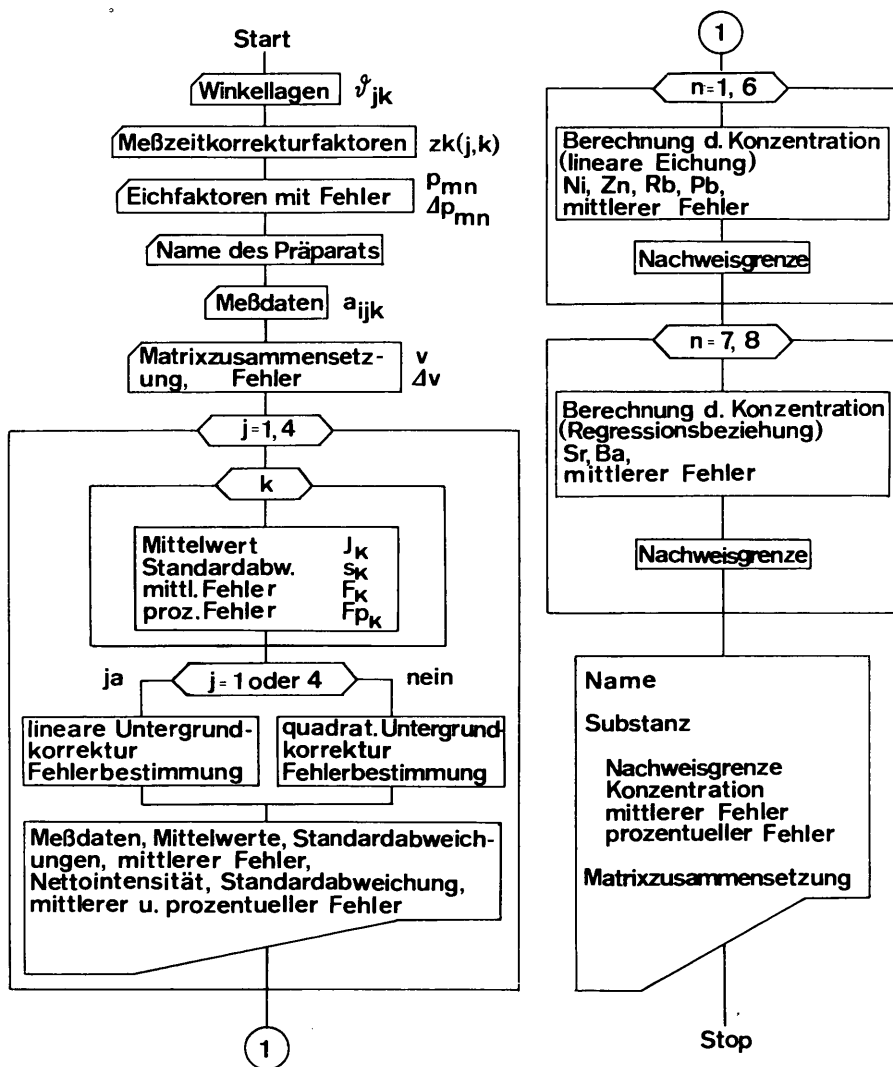


Abb. 3: Schematische Darstellung des Rechenprogrammes zur Auswertung der RFA-Messungen.

Es wurde mit Impulzzählung gearbeitet, wobei zur Minimalisierung des Gesamtfehlers die Meßzeit entsprechend den im allgemeinen auftretenden Intensitäten aufgeteilt wurde. Zur Herabsetzung des Fehlers wurde jede Messung 10 mal ausgeführt. Die Zeit für eine Einzelmessung lag zwischen 0,4 und 1,0 Minuten, wodurch sich der mittlere Fehler für die Intensität im allgemeinen $\langle 0,5\%$ ergab. Die gesamte Meßzeit für eine Probe (14 Meßstellen zu je 10 Einzelmessungen) betrug etwa 2 Stunden.

Die Auswertung der Messungen erfolgte mittels EDV (UNIVAC 494 des Rechenzentrums Graz); die Ergebnisse der Einzelmessungen wurden direkt auf Lochkarten abgelocht, wobei die 10 Messungen pro Meßstelle auf einer Karte zusammengefaßt wurden. Das zur Auswertung verwendete Programm ist in stark schematisierter Form in Abb. 3 wiedergegeben.

Zunächst werden die konstanten Größen, wie Linienlagen ϑ_{ik} , Meßzeitkorrekturfaktoren z_{jk} , Eichfaktoren p_{mn} , sowie die aus der Eichung folgenden mittleren Fehler Δp_{mn} eingelesen. Der Index j kennzeichnet hierbei die Gruppe in der die Meßstelle liegt, k die Nummern der Meßstelle innerhalb der Gruppe, n bezieht sich auf die zu analysierende Substanz, während die Matrix charakterisiert (1 = CaCO_3), (2 = MgCO_3). Im Anschluß daran erfolgt das Einlesen der für die Probe charakteristischen Daten: Name der Probe, Meßdaten a_{ijk} (i bezieht sich auf die Nummer der Einzelmessung), Matrixzusammensetzung $v = c \text{MgCO}_3 \text{ c CaCO}_3$, Fehler mit dem dieses Verhältnis behaftet ist.

Im Rahmen der ersten Rechenoperationen erfolgt für jede Meßstelle die Ermittlung der mittleren Zählrate I_{jk} , der Standardabweichung s_{jk} , des mittleren Fehlers F_{jk} , der Zählrate sowie des prozentuellen Fehlers F_{pjk} . Daraufhin folgt die Untergrundkorrektur, wobei zwei Verfahren angewendet werden, und zwar in Gruppe 1 eine lineare Interpolation des Untergrundes nach der Beziehung

$$J_N = J_L - \frac{J_1 (\vartheta_2 - \vartheta_L) - J_2 (\vartheta_L - \vartheta_1)}{\vartheta_2 - \vartheta_1},$$

wobei J_N die Nettointensität, J_L die gemessene Linienintensität an der Stelle ϑ_L , J_1 und J_2 die Intensitäten des Untergrundes an den Meßstellen ϑ_1 und ϑ_2 bedeuten.

In Gruppe 2 und 3 wird wegen des in diesem Winkelbereich nicht linearen Verlaufes des Untergrundes eine quadratische Interpolation zwischen 3 durch die Indizes 1 bis 3 charakterisierten Untergrundmeßstellen nach den Beziehungen

$$\begin{aligned} J_N &= J_L - k_4 (J_1 \cdot k_1 + J_2 \cdot k_2 - J_3 \cdot k_3) \\ k_1 &= (\vartheta_3 - \vartheta_2) \cdot (\vartheta_3 - \vartheta_L) \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_L) \\ k_2 &= (\vartheta_3 - \vartheta_1) \cdot (\vartheta_L - \vartheta_1) \cdot (\vartheta_3 - \vartheta_L) \\ k_3 &= (\vartheta_2 - \vartheta_1) \cdot (\vartheta_L - \vartheta_1) \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_L) \\ k_4 &= \frac{1}{(\vartheta_2 - \vartheta_1) \cdot (\vartheta_3 - \vartheta_1) \cdot (\vartheta_3 - \vartheta_2)} \end{aligned}$$

vorgenommen.

In beiden Fällen erfolgt eine Berechnung der Standardabweichung und des mittleren Fehlers der Nettointensität aufgrund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Hierauf folgt ein Ausdruck der Meßdaten, der Mittelwerte und der Nettointensitäten mit den jeweiligen Standardabweichungen und mittleren Fehlern.

Zur Ermittlung der Eichfaktoren p_{mn} wurden handelsübliche Reinstsubstanzen verwendet, wobei der Eichung sowohl eine CaCO_3 -Matrix (p_{1n}), als auch eine MgCO_3 -Matrix (p_{2n}) zugrunde gelegt wurde. Da die Elemente Ni, Zn, Rb und Pb in den zu untersuchenden Proben nur in geringen Konzentrationen (<100 ppm) vorliegen, wird bei diesen Elementen mit linearen Eichbeziehungen gearbeitet. Die Berechnung der Konzentrationen aus Nettointensitäten erfolgt bei einer Matrix, die aus einer Mischung von CaCO_3 und MgCO_3 besteht, nach der Beziehung

$$C_n = J_{Nn} \cdot \frac{1}{1 + v} \cdot (p_{1n} + v p_{2n}); \quad v = \frac{C_{\text{MgCO}_3}}{C_{\text{CaCO}_3}}$$

Für die Schöcklkalkproben wurde mit einer reinen CaCO_3 -Matrix gerechnet, bei den Proben aus den anderen Faziesbereichen wurden die mittels chemischen und röntgenographischen Methoden gefundenen Matrixzusammensetzungen zugrunde gelegt. Die Bestimmung der Standardabweichungen und der mittleren Fehler der Konzentrationen aufgrund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes werden auch hier durchgeführt. Aus den derart gewonnenen Standardabweichungen werden die Nachweisgrenzen (95 % Wahrscheinlichkeit) für die einzelnen Elemente errechnet.

Die Elemente Ba und Sr können in sehr viel höheren Konzentrationen vorkommen, es werden daher zur Bestimmung dieser Konzentrationen Regressionsbeziehungen verwendet, und zwar erhält man das Gleichungssystem

$$-C_A \frac{J_{A100} - J_A}{J_A} + r_{ABC} B + r_{ACD} C_M + \sum_{n=1}^6 C_n = 0$$

$$r_{BAC} A - C_B \frac{J_{B100} - J_B}{J_B} + r_{BCD} C_M + \sum_{n=1}^6 C_n = 0$$

$$C_A + C_B + C_M + \sum_{n=1}^6 C_n = 1$$

mit $r_{ACD} = \frac{1}{1+v} r_{AC} + \frac{v}{1+v} r_{AD}$; (MÜLLER 1967).

Hierbei bedeuten die Indizes A . . . Sr, B . . . Ba,

C . . . CaCO_3 , D . . . MgCO_3

und daher z. B. r_{AB} den Regressionskoeffizienten für Sr in Ba, bzw. r_{ACD} jenen für Sr in der vorliegenden Matrix, der sich aufgrund der angegebenen Beziehung aus den Regressionskoeffizienten r_{AC} (Sr in CaCO_3) und r_{AD} (Sr in MgCO_3) ergibt. J_{A100} bedeutet die Intensität einer Sr-Reinprobe, C_M die Konzentration der vorliegenden Matrix.

Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt auf iterativem Weg, d. h. ausgehend von einem ersten Näherungswert für C_A , der dadurch erhalten wird, daß man $C_B = 0$ und $C_M = 1$ setzt, werden schrittweise bessere Näherungen gefunden, die selbst wieder in das Gleichungssystem eingesetzt werden. Das Verfahren konvergiert im allgemeinen sehr rasch, so daß schon nach wenigen Iterationsschritten genügend genaue Lösungen gefunden werden.

Auf dieselbe Art werden Standardabweichungen und mittlere Fehler der Ergebnisse mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes unter Berücksichtigung jener Fehler, die im Rahmen der Eichung bei der Bestimmung der Regressionskoeffizienten aufgetreten sind, erhalten; wie oben werden dann die Nachweisgrenzen aus den Standardabweichungen ermittelt.

Im letzten Programmschritt erfolgt der Ausdruck einer Tabelle, die für jedes Element Nachweisgrenze, Konzentration sowie deren mittlere Fehler angibt. Bei der Berechnung dieses mittleren Fehlers der Konzentration wurden die im Laufe der Messung (und Eichung) aufgetretenen Fehler entsprechend ihrem Einfluß berücksichtigt.

Tab. 4: Analysenergebnis der Einzelproben und Fundpunktverzeichnis (Calcit, Dolomit, nichtkarb. Anteil in Gew.-% Spurenelemente in ppm):

Analysenergebnisse:

Nr.	Calcit	Dolomit	n. karb. Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Rannach-Fazies:									
Steinberg-Kalk									
37	85,3	—	14,7	22	19	24	352	362	14
47	88,0	—	12,0	10	28	34	131	234	40
82	96,4	—	3,6	5	23	4	256	281	38
83	93,8	—	6,2	8	19	—	240	279	27
Kanzel-Kalk									
34	9,4	86,8	3,8	—	—	6	115	299	—
35	94,8	2,7	2,5	—	44	4	205	312	29
36	92,2	0,7	7,1	9	26	12	231	273	33
41	9,9	85,4	4,7	—	—	6	152	278	—
44	93,6	—	6,4	1	11	11	180	253	10
81	73,6	+	26,3	7	32	23	78	245	10
Barrandei-Schichten									
25	38,4	29,0	32,6	—	—	43	175	382	15
28	75,2	—	24,8	4	7	48	520	485	30
33	95,6	—	4,4	—	4	—	231	290	36
40	12,8	81,6	5,6	—	—	6	208	291	—
43	89,6	+	10,4	3	15	20	451	346	40
45	98,9	—	1,1	—	11	—	157	223	50
74	32,9	—	67,1	—	15	37	57	762	—
75	16,2	74,6	9,2	—	—	17	195	271	—
76	96,7	—	3,3	3	23	4	288	269	47
79	96,7	—	3,3	—	24	3	373	293	48
Dolomit-Sandstein-Folge									
23	0,2	95,0	4,8	—	—	14	110	292	—
29	92,1	1,5	6,4	—	30	8	811	475	25
30	—	96,5	3,5	—	—	6	104	254	—
32	2,8	95,5	1,7	—	—	12	144	300	—
38	—	89,3	10,7	—	—	24	97	248	—
42	—	95,6	4,4	—	5	9	33	267	—
63	59,0	19,4	21,6	—	43	39	581	568	28
64	92,3	3,1	4,6	—	19	8	262	308	29
65	—	5,8	94,2	—	—	61	73	580	—
66	70,4	—	29,6	8	14	56	242	392	12
72	11,2	67,3	21,5	—	—	33	123	284	12
73	—	42,3	57,7	—	—	119	60	394	—

77	21,5	78,5	—	—	—	10	115	232	—
80	8,8	82,2	9,0	—	—	29	151	290	—
84	15,1	79,0	5,9	—	8	9	179	308	—
G 1	2,0	96,4	1,6	—	4	17	124	291	—
G 2	6,6	92,0	1,4	2	1	9	99	217	—

Crinoiden-Schichten

27	28,8	9,7	61,5	—	—	88	66	285	—
31	19,7	1,7	78,6	—	—	107	48	596	—
39	92,1	—	7,9	9	19	4	1479	679	—
78	80,4	—	19,6	—	—	22	809	803	—

Hochlantsch-Fazies:

Hochlantsch-Kalk

11	100,0	—	+	20	31	5	143	241	25
H 9	99,8	—	0,2	13	30	4	118	245	42
H 10	97,4	—	2,6	5	26	4	73	203	41
H 11	96,3	—	3,7	13	27	4	121	214	36
H 12	91,8	—	8,2	13	24	16	146	269	39
H 13	100,0	—	+	9	32	14	229	262	51
H 14	95,3	4,7	—	6	26	12	194	231	50
H 15	90,2	7,0	2,8	18	27	8	224	271	27

Calceola-Schichten

H 3	+	28,7	71,3	—	—	13	44	138	—
H 4	—	88,2	11,8	—	—	12	370	355	16
H 5	—	100,0	—	—	—	3	82	220	—
H 6	16,8	78,0	5,2	—	—	11	219	276	15
H 7	9,9	85,5	4,6	—	—	15	158	290	—

Nr.	Calcit	Dolo- mit	n. karb. Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
-----	--------	--------------	--------------------	----	----	----	----	----	----

KalkschieferFolge

14	92,6	—	7,4	3	34	18	400	353	19
15	86,7	1,3	12,0	—	21	15	1068	551	22
16	78,5	0,9	20,6	6	18	40	367	375	20
17	70,2	—	29,8	17	21	120	53	351	27
18	94,5	—	5,5	4	29	5	536	392	24
19	83,0	12,3	4,7	9	23	5	593	397	31
20	27,8	11,9	60,3	—	—	30	376	1019	—
26	80,1	—	19,9	5	18	20	507	470	16
67	16,7	3,8	79,5	—	—	49	54	509	—
68	7,7	34,0	58,3	—	—	23	62	288	—
69	70,7	+	29,3	4	19	60	259	428	14
70	53,2	19,3	27,5	3	7	40	167	270	12
71	37,1	11,6	51,3	—	—	67	459	723	—
H 1	92,4	—	7,6	6	20	28	253	299	21
H 2	5,5	43,6	50,9	—	—	82	75	405	—
H 8	64,0	33,0	3,0	14	21	15	273	290	12

Schöcklkalk:

Schöckl

S 1	99,1	—	0,9	6	29	2	167	260	21
S 2	98,7	—	1,0	27	113	5	240	175	74
S 3	98,7	+	1,3	17	61	6	193	205	36
S 4	98,2	+	1,4	43	77	8	224	158	26
S 5	99,1	+	0,2	6	32	—	239	230	52
S 6	98,7	+	0,3	5	120	2	209	205	45
S 7	99,4	+	0,4	5	34	3	257	198	38
S 8	99,0	—	0,3	15	27	2	142	191	37
S 9	99,7	—	0,1	4	26	3	124	184	36
S 9 a	99,3	+	0,2	7	34	13	196	225	23
S 10	96,4	—	3,6	12	37	14	288	170	42
S 11	99,4	—	0,6	8	32	5	104	169	49
S 12	98,8	+	0,6	7	27	3	165	139	50
S 13	97,5	+	1,4	—	27	—	210	165	31

Arzwaldgraben

A 1	99,3	—	0,7	19	25	5	91	219	15
A 2	98,7	—	1,3	15	23	—	231	196	14
A 3	98,1	—	2,2	15	28	7	314	208	24
A 4	96,4	+	3,3	12	25	7	196	179	22

Raabklamm

R 1	97,7	—	2,4	5	29	10	175	160	43
R 1 a	98,0	—	1,5	7	24	3	128	202	33
R 1 b	98,1	+	1,5	14	25	3	149	202	36
R 1 c	97,9	+	1,5	7	28	5	129	165	30
R 2	98,2	+	1,3	3	26	4	160	181	42
R 3	98,6	+	1,0	11	27	2	145	202	33
R 4	98,3	+	1,8	6	26	4	138	189	35
R 5	98,4	—	1,6	7	27	2	261	218	44

Weizbachtal

50	100,0	—	—	20	31	10	212	292	24
51	99,0	—	1,0	19	31	7	193	272	21
52	100,0	—	—	27	34	6	114	244	24
53	100,0	—	—	9	21	5	175	278	18

Weizklamm

56	100,0	—	—	12	25	5	175	264	35
57	100,0	—	—	10	27	5	171	256	34
57 a	100,0	—	—	6	23	6	152	225	17
57 b	100,0	—	—	7	31	5	140	234	27
58	100,0	—	—	10	25	3	114	266	33
58 a	100,0	—	—	—	33	3	140	193	16
58 b	100,0	—	—	6	27	3	137	234	10
58 c	100,0	—	—	11	25	4	197	253	—
58 d	100,0	—	—	—	31	3	164	225	14
59	100,0	—	—	40	38	10	145	215	11
61	100,0	—	—	32	40	7	266	288	25

Nr.	Calcit	Dolomit	n. karb. Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Nr.	Calcit	Dolomit	n. karb. Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Nr.	Calcit	Dolomit	n. karb. Anteil	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb

Fundpunkte zu Tab. 4:

Rannach-Fazies:

Steinberg-Kalk

- 37. Hofgraben N Gratkorn
- 47 Forstkogel (Steinberg bei Graz)
- 82 Rannach
- 83. Rannach

Kanzel-Kalk

- 34 dolomit. Einschaltung in Kanzel-Kalk, Pailgraben
- 35 Pailgraben
- 36 Kugelberg, Gratwein
- 41 dolomit. Einschaltung in Kanzel-Kalk, Kugelberg, Gratwein
- 44 Thalgraben
- 81 Rannach

Barrandei-Schichten

- 25 Platzl-Kogel, Stübinggraben
- 28 Rocherl-Graben, E Gr. Stübing
- 33 Steinbr. Dennig
- 40 dolomitisch, Straße Gratwein — St. Oswald/Plankenwarth
- 43 Thalgraben, Frauenkogel
- 45 Steinberg/Wetzelsdorf
- 74 Schirning-Graben, Km 24,6
- 75 dolomitisch, N Stiwill
- 76 St. Pankratzen
- 79 N Stiwill

Dolomit-Sandstein-Folge

- 23 Übelbachgraben, Km 5,0
- 29. Stübinggraben, Geh. Stoni
- 30 Stübinggraben, Km 38,5
- 32 Weinzödl, Pkt. 437
- 38 Eggenfeld N Gratkorn, bei „K“ von Kenzlwirt
- 42 Thalgraben, Frauenkogel
- 63 kalkig, Raab-Tal, Passailer Alm, ca. 850 m N Almschule
- 64 kalkig, Raab-Tal, ca. 300 m S der Einmündung d. Bärenales
- 65 Raab-Tal, Brücke ca. 200 m S Geh. Lenzbauer
- 66 Raab-Tal, Brücke bei Geh. Wampl
- 72 ca. 200 m S der Einmündung d. Straße St. Oswald — Gratwein in den Schirning-Graben
- 73 Schirning-Graben, Km 24,9 d. Straße Stiwill — Gratwein
- 77 Straße Stiwill — St. Pankratzen
- 80 Lieboch-Graben, Km 16,35 d. Straße Hitzendorf — Stiwill
- 84 kalkig, Gh. Auf der Leber
- G 1 Schloßberg, Graz, ca. 20 m vom Stolleneingang P
- G 2 Schloßberg, Graz, ca. 30 m vom Stolleneingang P

Crinoiden-Schichten

- 27 Stübinggraben Einmündung Rocherl-Graben
- 31 Stübinggraben, Einmündung Walchner-Graben bei Waldhof
- 39 Kher-Graben, St. Ulrich
- 78 Straße Stiwill — St. Pankratzen

Hochlantsch-Fazies:

Hochlantsch-Kalk

- 11 1 km N Röthelstein, Ostabfall Schiffall
- H 9 Hochlantsch, Schüsserlbrunn, Sh. 1400 m
- H 10 Hochlantsch, Weg Gh. Zum Guten Hirten, — Schüsserlbrunn, Sh. 1300 m
- H 11 Hochlantsch, Weg Teichalm — Gh. Zum Guten Hirten, ca. 700 m E
Gh. Zum Guten Hirten, Sh. 1250 m
- H 12 Hochlantsch, Weg Teichalm — Gh. Zum Guten Hirten, ca. 1300 m E
Gh. Zum Guten Hirten, Sh. 1200 m
- H 13 Hochlantsch, Weg Teichalm — Gh. Zum Guten Hirten, Brücke bei
Pkt. 1153
- H 14 Teichalm, Weg Teichalm — Gh. Zum Guten Hirten, ca. 350 m E
Pkt. 1153
- H 15 Teichalm, ca. 100 m S Teichalmhütte

Calceola-Schichten

- H 3 Straße Fladnitz-Teichalm, Km 4,8
- H 4 Straße Fladnitz-Teichalm, Pkt. 1230
- H 5 Straße Fladnitz-Teichalm, Km 7,0, Gh. Ecktoni
- H 6 Straße Fladnitz-Teichalm, Km 7,5
- H 7 Straße Fladnitz-Teichalm, Km 7,9

Kalkschiefer-Folge

- 14 E Rothleiten, Pkt. 532
- 15 Tyrnauer Gr., Schiederwirt, Pkt. 616
- 16 Tyrnauer Gr., Km 14,8
- 17 Tyrnauer Gr., Pkt. 558, Einmündung Flaschbachgraben
- 18 Tyrnauer Gr., bei Geh. Stritzl
- 19 Tyrnauer Gr., Bildstock 500 m W Geh. Stritzl
- 20 Tyrnauer Gr., 2 mm über „l“ von Neustadl
- 26 Jodlgraben, ca. 500 m vor Einmündung in Stübing-Graben
- 67 Schrems-Graben, Rossegg Kogel, Km 5,0 Straße Fladnitz — Frohnleiten
- 68 Km 6,0 d. Straße Fladnitz — Frohnleiten
- 69 Km 7,25 d. Straße Fladnitz — Frohnleiten
- 70 Straße Fladnitz — Frohnleiten, 1 mm unter „e“ von Geh. Wertl
- 71 Tyrnau-Graben, Straßenbrücke bei Pkt. 705
- H 1 Straße Fladnitz-Teichalm, Km 3,0
- H 2 Straße Fladnitz-Teichalm, Km 4,0
- H 8 Teichalm, E Gh. Pierer

Schöcklkalk:

Fundpunkte der Proben S 1 bis S 13, A 1 bis A 4, R 1 bis R 5 in KOLMER (1972).
Weizbachtal

- 50 Landscha-Kogel
- 51 bei „m“ von Birchbaum
- 52 gegenüber Ruine Sturmberg
- 53 Klingenstein

Weizklamm

- 56 Steinbruch Marko
- 57 Km 20,8
- 57 a Km 21,0
- 57 b Km 21,1
- 58 Km 21,2
- 58 a Km 21,3
- 58 b Km 21,4
- 58 c Km 21,7
- 58 d Km 22,0
- 59 Km 22,1
- 61 250 m S Kreuzwirt

(Kartengrundlage: Ö. K. 1 : 50.000, Nr. 133, 134, 135, 163, 164, 165).

Literatur

- AHRENS L. H., PINSON W. H. & KEARNS M. M. 1952. Association of rubidium and potassium and their abundance in igneous rocks and meteorites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2:229-242.
- FLÜGEL H. 1958. 140 Jahre geologische Forschungen im Grazer Paläozoikum. — *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, 88:51-78.
- 1960. Geologische Wanderkarte des Grazer Berglandes, 1:100.000. — *Geol. B.-A.*, Wien.
- 1961. Die Geologie des Grazer Berglandes. — *Mitt. Mus. Bergbau, Geol. Techn. Joanneum, H. 23 Graz*.
- 1972. Das Paläozoikum von Graz. — *Führer zu den Exkursionen der 42. Jahresversammlung der Paläont. Ges. in Graz 1972:117-140*.
- & MAURIN V. 1956. Aufnahmebericht 1955 auf Blatt 164. — *Verh. Geol. Bundesanst.*, 27-33 Wien.
- 1958. Geologische Karte des Weizer Berglandes, 1 : 25.000. — *Geol. Bundesanst.*, Wien.
- & WEDEPOHL K. H. 1967. Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der Nördlichen Kalkalpen. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 14: 229-249.
- GOLDSMITH J. R. & GRAF D. L. 1958. Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. — *Amer. Mineral.*, 43:84-101.
- , GRAF D. L. & JOENSUU O. I. 1955. The occurrence of magnesian calcites in nature. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7:212-230.
- GRAF D. L. 1960. Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. — Pt. I—IV. *Ill. State Geol. Surv. Circ.*, 297:1-39, 298:1-43, 301:1-71, 308:1-42.
- HOLLAND H. D., HOLLAND H. J. & MUNOZ J. L. 1964. The coprecipitation of cations with CaCO₃ — II: The coprecipitation of Sr²⁺ with calcite between 90 and 100 ° C. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28:1287-1302.
- HÖLLER H. 1966. Sedimentpetrographische Untersuchungen am Schöcklkalk vom Steinbruch Berger bei Weiz, Steiermark. — *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, 96:69-71.
- HÜBL H. H. 1942. Chemisch-petrographisch-technische Untersuchungen an Schöcklkalken (Steiermark). — *Zbl. Min. etc. Abt. A.*, 60-94.

- KATZ A., SASS E., STARINSKY A. & HOLLAND H. D. 1972. Strontium behaviour in the aragonite — calcite transformation: an experimental study at 40—98° C. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36:481-496.
- KEITH M. L. & DEGENS E. T. 1959. Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments. — In: ABELSON P. H. Edit.: *Researches in Geochemistry*, 38—61, Wiley, New York.
- KOLMER H. 1972. Strontium und Barium in Schöcklkalk (Steiermark). — *Tschermaks miner.-petrogr. Mitt.*, 17:276-285.
- KRAUSKOFF K. B. 1955. Sedimentary deposits of rare metals. — *Econ. Geol.*, 50: 411-463.
- KULP J. L., TUREKIAN K. & BOYD D. W. 1952. Strontium content of limestones and fossils. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 63:701-716.
- MÜLLER R. O. 1967. Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. — Oldenbourg, München — Wien.
- NICHOLLS G. D. & LORING D. H. 1961. The geochemistry of some British carboniferous sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26:181-224.
- PUCHELT H. 1967. Zur Geochemie des Bariums im exogenen Zyklus. — *Sitzber. Heidelberger Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., Abh.*, 4:1-205.
— 1972. Chapt. 56: Barium, B-O. — In: WEDEPOHL K. H., Edit.: *Handbook of geochemistry*. — Springer, Berlin — Heidelberg — New York.
- THOMPSON G., BANKSTON D. C. & PASLEY S. M. 1970. Trace elements data for reference carbonate rocks. — *Chem. Geology*, 6:165-170.
- TUREKIAN K. 1955. Paleocological significance of the strontium-calcium ratio in fossils and sediments. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 66:155-158.
— & WEDEPOHL K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72:175-192.
- WEDEPOHL K. H. 1960. Spurenanalytische Untersuchung an Tiefseetonen aus dem Atlantik. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 18:200-231.
— 1972. Chapt. 30: Zinc. — In: WEDEPOHL K. H., Edit.: *Handbook of geochemistry*. — Springer, Berlin — Heidelberg — New York.
- WOLF K. H., CHILINGAR G. V. & BEALES F. W. 1967. Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and sediments. — In: CHILINGAR, BISSEL & FAIRBRIDGE, Edits.: *Developments in sedimentology*, 9 B: Carbonate rocks, Chapt. 2, 23-149. — Elsevier, Amsterdam — London — New York.

Anschriften der Verfasser: Dr. Hans KOLMER, Institut für Technische Petrographie und Mineralogie,
Dr. Peter GOLOB, Zentrum für Elektronenmikroskopie,
Technische Hochschule in Graz, Rechbauerstraße 12,
A-8010 G r a z.