

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Kalken und Dolomiten

VON OTTO MARESCH *)

Mit 2 Abbildungen, 1 Tabelle und 8 Phototafeln

Summary

Our intention was to investigate the possibility of obtaining additional descriptive features by the use of the Electron Microscopic examination. 6 Limestones and 5 Dolomites were examined. In addition to a detailed geological description Differential-Thermal-Analysis and observation of the tensammetric behavior and measurement of surface tension of the solution in hydrochloric acid was carried out. The residue was morphologically investigated by means of the Electron Microscope and checked qualitatively by Electron-Diffraction.

So it seems that the information obtained in this manner reveals exclusively Nannofossils, plant residue and carbonaceous matter, different in relation to the environment.

The rather plain composition of the sediment give hints in respect of its origin. Especially surface active substances seem to be in contrast to special tensammetric behavior at $-1,8$ V.

This work was done in cooperation by Österreichische Mineralölverwaltung und Geologische Bundesanstalt Wien.

Zusammenfassung

In einem Vorversuch in gemeinsamer Arbeit sollte die mögliche Anwendbarkeit des Elektronenmikroskopes für das Erlangen zusätzlicher Beschreibungsmerkmale von Karbonatgesteinen geprüft werden. An 6 Kalken und 5 Dolomiten wurden Beschreibung, Übersichtsstrukturbilder, DTA des Originalgesteines, sowie mittels Tensammetrie und lichtelektrischer Kompensationswaage die Eigenschaften der salzsauren Lösung des Gesteins geprüft. Der Rückstand wurde mit verschiedenen Methoden morphologisch und mittels Elektronenbeugung qualitativ untersucht.

Es scheint, daß spezifische elektronenmikroskopische Information sich ausschließlich auf Nannofossilien und pflanzliche Reste, sowie abgebaute organische Substanz erstrecken kann. Es werden auch in der monotonen Zusammensetzung der Sedimente Hinweise auf Milieubedingungen der Entstehung gegeben. Von

*) Adresse des Autors: Österreichische Mineralöl-Verwaltung AG, Physikal. Labor, A-1210 Wien, Gerasdorfer Straße 151.

besonderer Bedeutung erscheint in dieser Richtung der Gehalt an grenzflächenaktiven Substanzen in der Lösung sowie die Messung jener organischen Reste, welche die tensammetrische Welle bei $-1,8$ Volt verursachen.

Mein Dank gebührt den Mitarbeitern Frau INGRID VALKA und Ing. RICHARD HAAS des physikalischen Labors des LAP.

Die wiedergegebenen Details sind eine Auswahl aus ca. 450 Aufnahmen. An der Bildauswertung waren die Herren Dr. BAUER, Dr. SCHERMANN und Dr. STRADNER der Geologischen Bundesanstalt Wien beteiligt. Die geologische Beschreibung der Proben wurde von Dr. BAUER verfaßt. Herrn Dir. KÜPPER der Geologischen Bundesanstalt und Herrn Dir. GÖTZINGER der ÖMV-AG Wien Wien verdanken wir die Initiative zur Bildung der Arbeitsgruppe und dem Vorstand der ÖMV-AG die wirtschaftlichen Möglichkeiten zur wissenschaftlichen Arbeit.

Das Elektronenmikroskop ist prinzipiell kein vorzügliches Mittel zur Beschreibung von Kalken und Dolomiten. Die Inhomogenität der Gesteine in bezug auf Zusammensetzung und Korngröße ergibt als große Schwierigkeit einen dem Gestein angemessenen Informationsquerschnitt zu schaffen.

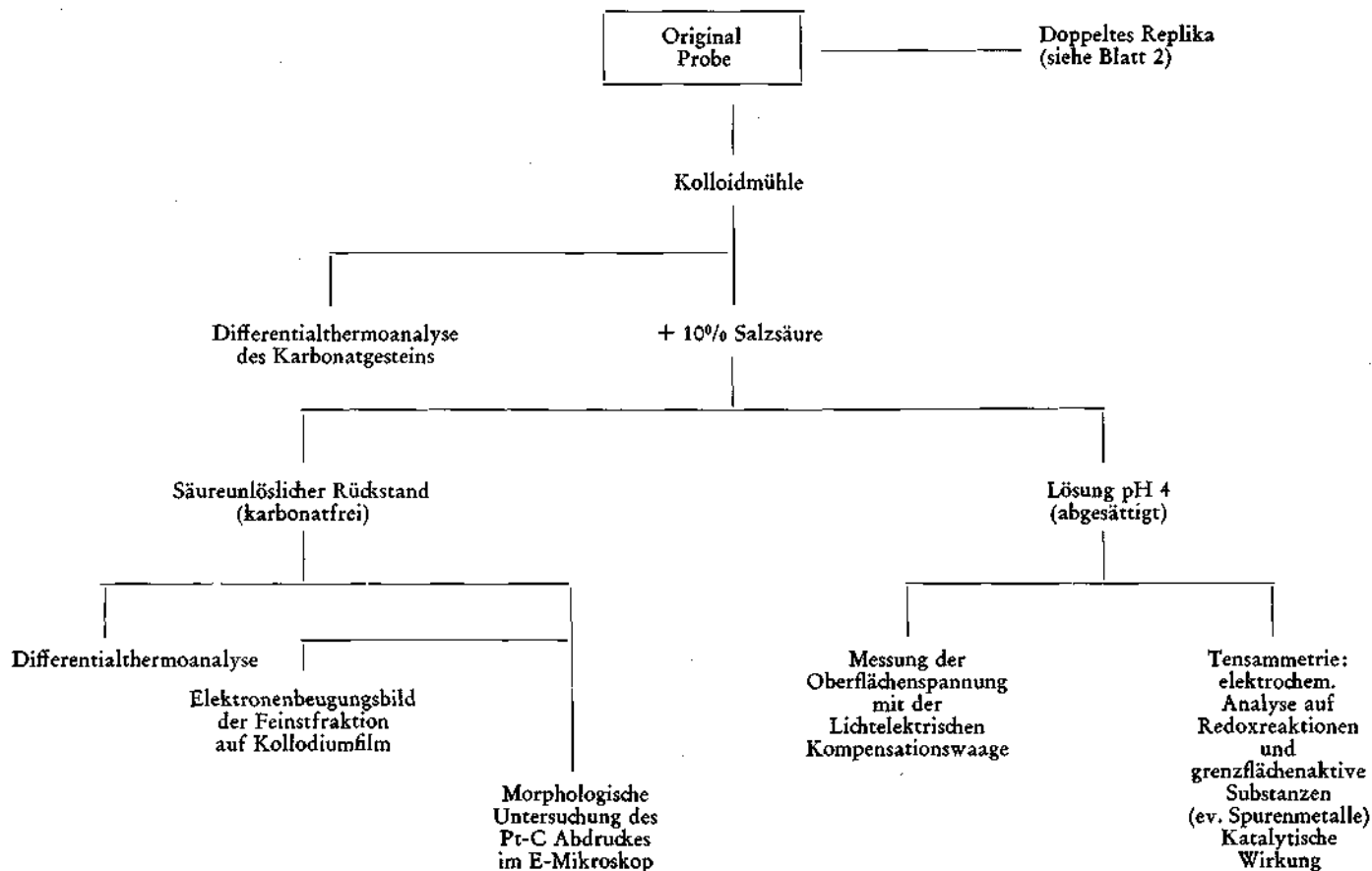
Je kleiner der Untersuchungsbereich wird, desto mehr streut der Gehalt an selteneren Bestandteilen. So ergibt sich von selbst die Beschränkung auf häufige und feinstkörnige Bestandteile. Im Laufe der Sedimentation ergibt sich eine Auslese nach Härte und Dichte. Das feinstkörnige Sediment ist nicht mehr sehr abwechslungsreich. Es herrschen in ihm Tone, Glimmer, Kalke, in zweiter Linie Dolomit und Aragonit. Das elektronenmikroskopische Bild ist aus der Erfahrung allein nur schwer zu interpretieren. Mikroformen werden oft vollendet ausgebildet sein und wenige Wachstumsstörungen zeigen. Es ist die Erfassung möglichst vieler Randbedingungen zu diesen Untersuchungen nützlich, für die spätere Interpretation der Bilder wesentlich.

Unter der Ägide der Herren Direktoren Dr. KÜPPER von der Geologischen Bundesanstalt Wien und Dr. GÖTZINGER der ÖMV-AG wurde eine Arbeitsgruppe gebildet, die einen Vorversuch startete. Diese bestand aus Herren der Bundesanstalt sowie dem physikalischen Laboratorium des Labors für Aufschluß und Produktion der ÖMV-AG. Es wurde ein möglichst weitmaschiges System von Proben angestrebt — 6 Kalke und 5 Dolomite — über die Erdgeschichte verteilt, wurden zur Bearbeitung seitens der Bundesanstalt ausgewählt. Bestimmungsgemäß sollten dies besonders genau beschriebene Proben sein. Mit diesen Proben sollte der Untersuchungsgang und die geeignete Technik für das Elektronenmikroskop festgelegt werden.

Danach wollte man sehen, welche Merkmale interessierten und bearbeitbar waren. Möglichst viele Begleitmerkmale waren mit zu erfassen. Da alle Arbeiten zeitlich koordinierbar sein mußten, wurden vorzüglich als Begleituntersuchungen jene ausgewählt, die im physikalischen Labor des LAP routinemäßig gepflogen werden und in folgende Anordnung gebracht.

Das Karbonatgestein wurde zunächst geologisch und mineralogisch beschrieben. Diese Aufgabe hatte die Geologische Bundesanstalt übernommen. Danach wurde

Abb. 1.
Kalkgestein-Untersuchung GBA 1—6.



es mittels Differentialthermoanalyse untersucht. Weiters wurde eine morphologische Übersichtsaufnahme des Präparates angefertigt. Von diesem Präparat wurden mittels der Doppelreplikatechnik die elektronenmikroskopischen Bilder gewonnen (Abb. 1).

Das Karbonatgestein haben wir zur Gewinnung des Rückstandes mit 10%iger HCl gelöst. Der säurelösliche Anteil wurde mittels der Tensammetrie — einer speziellen Wechselstrompolarographie — und der Lichtelektrischen Kompensationswaage, die uns gestattet, die Oberflächenspannung der Lösung zu bestimmen, untersucht. Der Rückstand nach der Säurelösung wurde wiederum mit der DTA untersucht, sofern genug Material vorlag. Die Morphologie des Rückstandes wurde im Streupräparat auf Kollodiumhäutchen untersucht, oder aber als Platin-Kohleabdruck, sowohl mit als auch nach Auslösung eines nicht durchstrahlbaren Partikels.

Gleicherweise wurden vom Rückstand auf dem Kollodiumhäutchen das Elektronenbeugungsbild erzeugt und zur Beurteilung die 060 Abstände des Schichtsilikates herangezogen. Es stand also eine Reihe sonst nicht üblicher Untersuchungen zur Verfügung, deren Aussage wesentlich die üblichen Pauschalanalysen überschreiten.

Im folgenden wird nun wesentliches Detail der Methodik beschrieben.

Die Beschreibung der Karbonatgesteine hat Dr. Franz BAUER von der Geologischen Bundesanstalt Wien für uns durchgeführt. Sie verwendet die Begriffe:

Arenosiltit, Bioarenosiltit, Dolosiltit, Bioarenit, Biosiltit, Dolosparit, Rudit und Stromatolit.

Das Zeitalter aus dem die Proben stammen gilt als genau bekannt. Die Kalke entstanden im Silur, Karbon, Ladin, Oberkreide und Eozän. Die Dolomite stammen aus dem Anis, Ladin, Karn und Nor. Die Übersicht über den zur Untersuchung gelangenden Teil der Probe wurde durch einen Plastikabdruck der eingegossenen, angeschliffenen und angeätzten Probe erzielt, der mit Säure gereinigt und danach im Durchlicht photographiert wurde.

Diese Übersichtsaufnahme soll den Gegensatz zwischen dem Bemühen visuell ein möglichst homogenes Stück auszusuchen und dem Ergebnis darstellen. Diese Aufnahmen wurden von den archivierten Proben auf Grund der Abschlußbesprechungen nachgemacht, um die Problematik scharf zu betonen. Streng genommen wären lauter Zielpräparationen nötig, die erforderliche Arbeit würde damit bedeutend vermehrt und verteuert. Die Zielpräparation ist uns möglich.

Die Differentialthermoanalyse wurde mit der Apparatur von Fisher durchgeführt. Die Messung der kleinen Proben in schmalen Quarzröhrchen ist zwar etwas schwieriger, ergibt aber eine wesentlich bessere Auflösung als bei anderen Apparaten. Die Vorbereitung der Probe erfolgt in der Kolloidmühle zugleich mit jenem Material, das später in Salzsäure aufgelöst wird und so den Rückstand für die weiteren Untersuchungen liefert. Die DTA ist für die rasche Beschreibung der Karbonatgesteine ein unbedingter Vorteil. So z. B. haben wir die Probe 3, die uns als Kalk übergeben worden war, hiedurch als dolomitschüssig erkannt. Die Probe erhielt erst abschließend die Bezeichnung Dolosiltit (Abb. 2 a, 2 b).

TAFEL I

Probe 1

Altikola-Kalk Silur

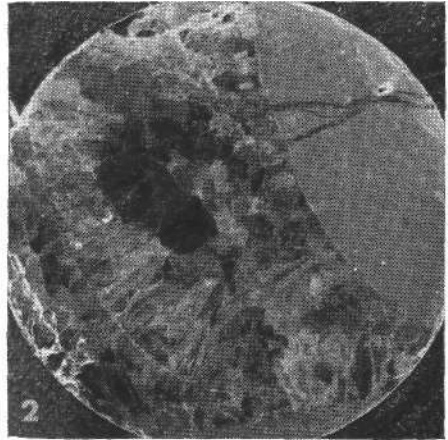
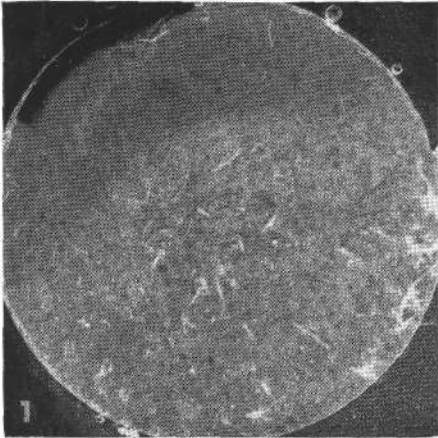
Beschreibung: Arenosiltit von dunkelgrauer Farbe, stark verunreinigter Quarz und etwas Pyrit führender Kalk mit Biogenen.

Die Differentialthermoanalyse hat die Angaben der mikroskopischen Untersuchung bestätigt. Sie weist für den Kalk ein sehr hohes Maximum der Zersetzungstemperatur auf (985°). Weder Korngröße, noch die beschriebenen Qualitäten sind für das EM spezifisch geeignet.

Bild 1 Übersicht A.

Bild 2 Übersicht B — diese Übersicht zeigt besonders stark die Schwierigkeit elektronenmikroskopischer Bearbeitung, die Unterschiede waren mit freiem Auge bei der Auswahl fast nicht zu erkennen. Probe 1 A wurde für die Bearbeitung herangezogen. In dieser Probe haben wir erstmalig organische Substanz und „Sagenitnester“ miteinander verknüpft gefunden. Der überaus hohe Gehalt an organischer Substanz war in der tensammetrischen Messung bei $-1,8$ Volt mit dem Höchstwert aller Proben vertreten.

Bild 3 Das Gelöste der Probe 1 wurde von Verunreinigungen befreit und mit Kohlendioxyd erneut gefällt. Die feingenarbtten ovalen bis runden Körper sind hohl und 2—3 Mikron groß. Werden sie zerstört, so fließt Kalziumchloridlösung heraus und kristallisiert, wie im Bild zu sehen ist. Bildseite 12 Mikron.



TAFEL 2

Probe 2

Fusulinen-Kalk Karbon

Beschreibung: Bioarenosiltit von dunkelgrauer Farbe, reicher Gehalt an Quarz und Biogenen in siltitischer Matrix. Die Korngrößen liegen wiederum nicht im EM-Bereich.

Bild 1 stellt eine elektronenmikroskopische Aufnahme mit 400 Mikron dar. Die lichte Weite der Quadrate ist 80 Mikron. Feld für Feld weist wesentlich andere Strukturen aus.

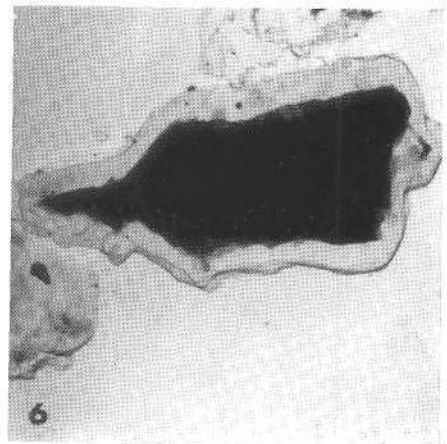
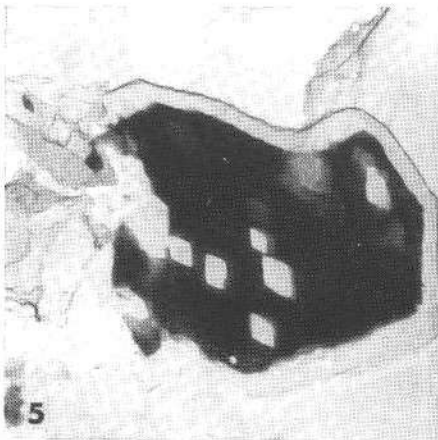
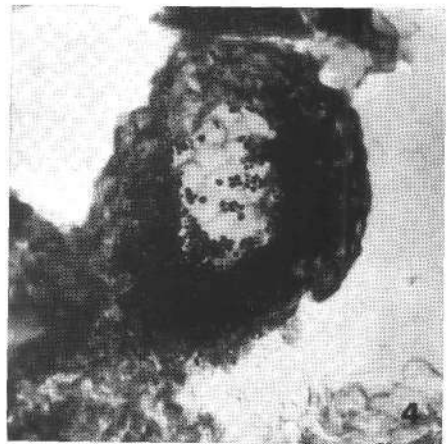
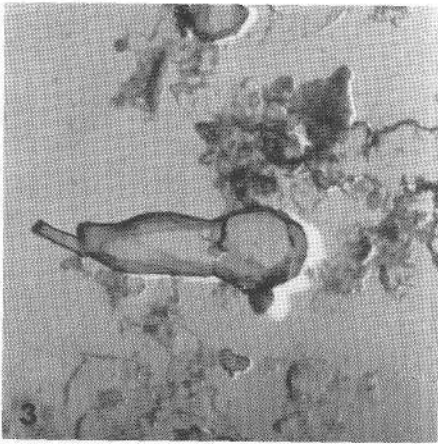
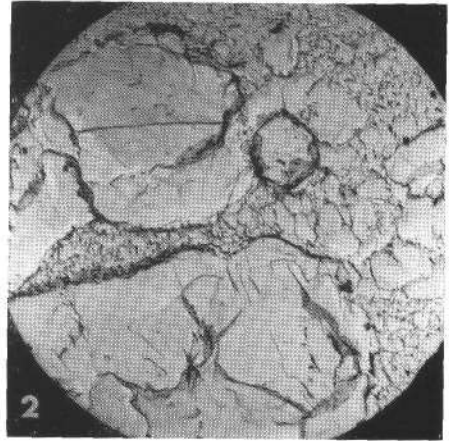
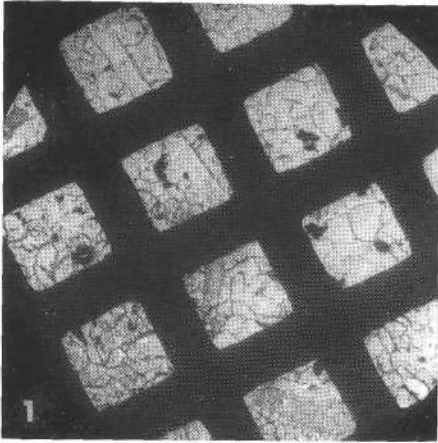
Bild 2 zeigt durch die völlig un stetige Korngrößenverteilung Kalke unterschiedlicher Entstehung. Bildseite 60 Mikron. Das Feinstkorn ist organischen Ursprungs.

Bild 3 zeigt eventuell einen pflanzlichen Rest. Bildseite 6 Mikron.

Bild 4 zeigt diskrete Pyritansammlungen — Bildseite 6 Mikron.

Bild 5 bringt offensichtlich Zellenreste mit ehemals eingelagerten Kristallen. Der Zellinhalt wurde vielleicht zu asphaltähnlichen Stoffen umgebaut und ist durch Anlagerung von Schwermetallen nicht durchstrahlbar. Bildseite 12 Mikron.

Bild 6 zeigt ein ähnliches Phänomen — Bildseite 6 Mikron. Diese Reste sind uns aus zahlreichen Proben bekannt und bedürfen der Klärung.



TAFEL 3

Probe 3

Wettersteinkalk — Ladin

Beschreibung: Dolosilit von hellgrauer Farbe, feinkörniger Kalk der Lagunenfazies mit zahlreichen Dolomitrhomboederchen. Die DTA weist einen schwach dolomitschüssigen Kalk aus.

Bild 1 zeigt die inhomogene Struktur und Porosität der Probe.

Bild 2 bringt eine Dolomiteinlagerung mit Korngrenzen im Kalk. Durch ein nicht genau bekanntes Phänomen erscheint die Stelle des Replikas, die dem Dolomit entspricht im Grauwert dunkler als die ehemals kalkhaltigen Stellen. Die Anätzung erfolgt in diesem Falle nicht eben, so daß man mit Stereobild die unterschiedlich starke Anätzung für Dolomit und Kalk beobachten kann. Bildseite 60 Mikron.

Bild 3 stellt einen Kristall dar (Zirkon?). Bildseite 6 Mikron.

Bild 4 zeigt ein „Sagenit-Nest“. Bildseite 24 Mikron. Die Probe 3 unterscheidet sich wesentlich im Gehalt an organischer Substanz von den vorangeführten Proben. Der Gehalt an grenzflächenaktiven Substanzen ist gleichermaßen äußerst gering (76 dyn/cm).

Probe 4

Barmsteinkalk — Malm

Beschreibung: Bioarenit von grauer Farbe, Kalk mit Komponenten arenitischer Korngröße, reich an Mikrofossilien. Die DTA zeigt ziemlich reinen Kalk.

Übersicht ist einigermaßen homogen (kein Abbild).

Bild 5 gibt einen Feinbau bei stärkster Vergrößerung wieder, der offensichtlich in den Bereich der Nannofossilien gehört. Bildseite 8 Mikron.

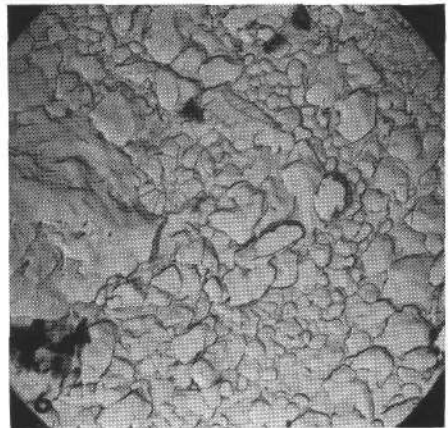
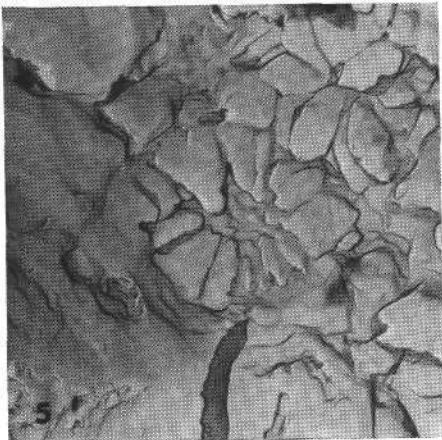
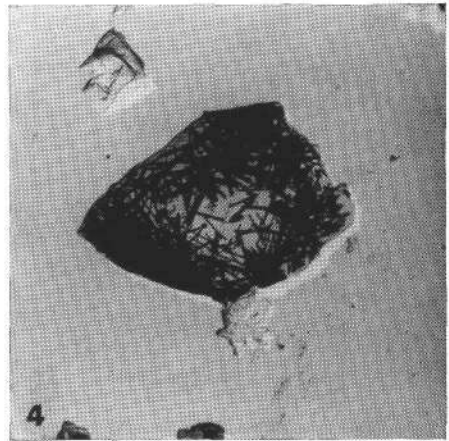
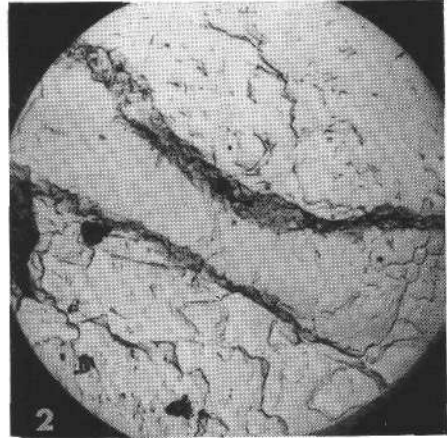
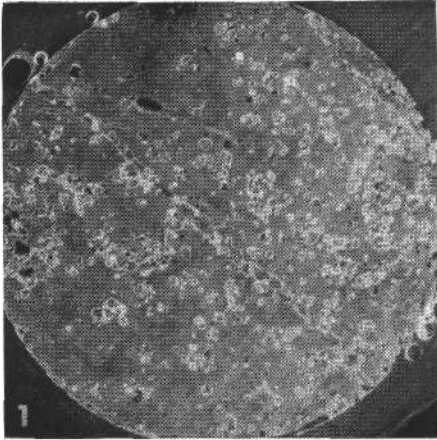
Bild 6 zeigt die Umgebung dieses Teiles mit weiteren erkennbaren Nannofossilresten. Bildseite 24 Mikron. Auch diese Probe ist spezifisch arm an grenzflächenaktiven Substanzen und auch arm an Resten organischer Substanz. Das Gegenteil ist uns leider sehr geläufig, da uns Proben, die reich an organischer Substanz sind, selten vollkommene Feinstrukturen liefern.

Probe 5

Leimern-Kalk Oberkreide

Beschreibung: Biolutit von rötlich, graugrüner Farbe, Kalk mit Komponenten arenitischer Korngröße, reich an Mikrofossilien.

Übersicht (kein Abbild): Die DTA weist unreinen Kalk aus. Der Gehalt an organischen Substanzen sowie an grenzflächenaktiven Substanzen ist erheblich. Sie brachte jedoch keine besonderen Phänomene.



TAFEL 4

Probe 6

Globigerinenkalk — Eozän

Beschreibung: Biosiltit von grünlichgrauer Farbe, stark verunreinigter, feinkörniger Kalk mit Mikrofossilien. Die DTA weist einen unreinen Kalk mit erheblich erniedrigter Spitztemperatur aus.

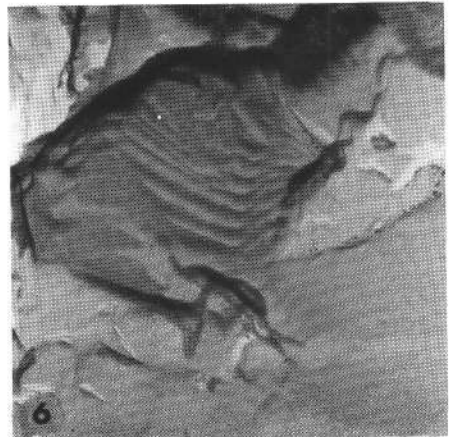
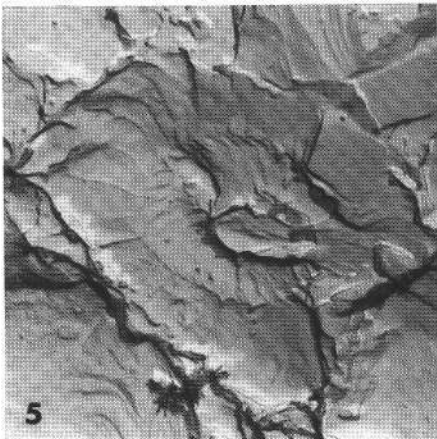
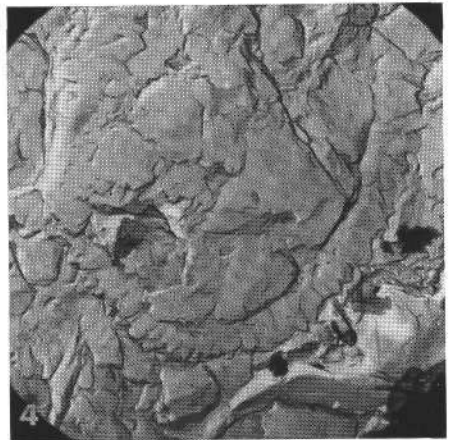
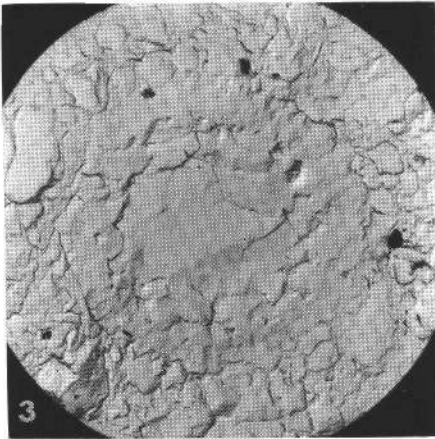
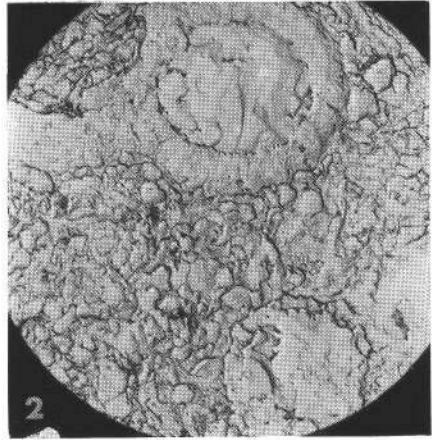
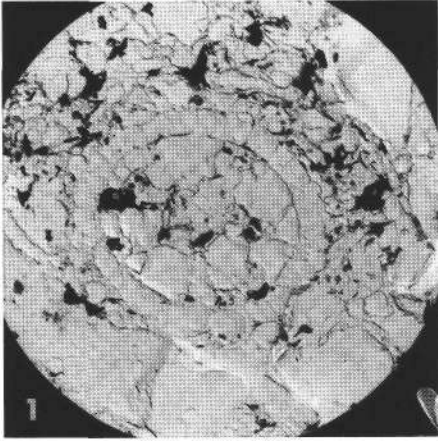
Übersicht — einigermaßen homogen (kein Abbild).

Bild 1, 2 und 3 zeigen Mikroorganismen, teilweise calcitisch ausgefüllt, Bildseite 60 Mikron.

Bild 4 Ähnliches bei Bildseite 24 Mikron.

Bild 5 Nannofossil, Bildseite 8 Mikron.

Bild 6 Nannofossilrest, Bildseite 6 Mikron.



TAFEL 5

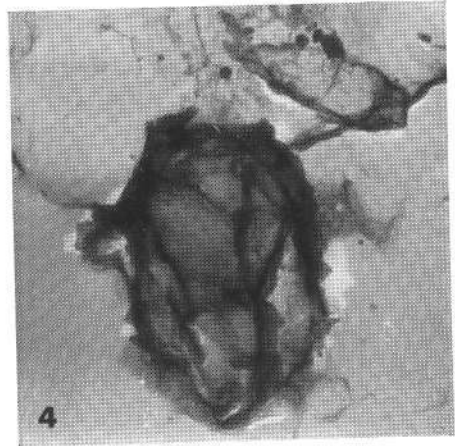
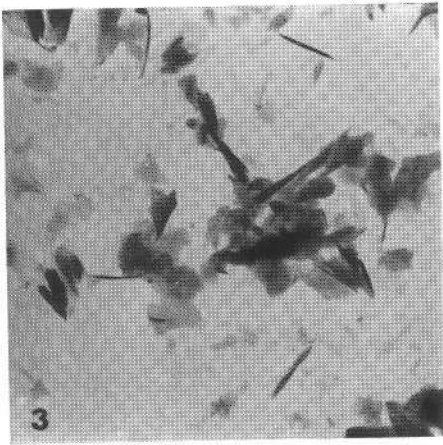
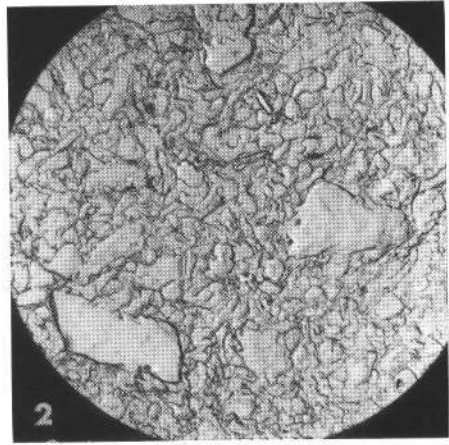
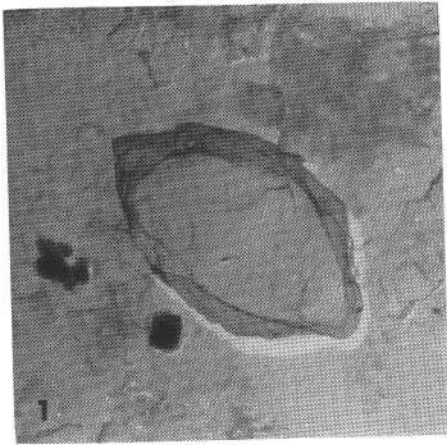
Probe 6 (Fortsetzung)

Bild 1 pflanzlicher Rest, Bildseite 24 Mikron.

Bild 2 Rückstand-Abdruck, Bildseite 60 Mikron.

Bild 3 tonige Rückstände auf Kollodiumfilm — Montmorillonite, Bildseite 6 Mikron.

Bild 4 pflanzlicher Rest, ? Bildseite 6 Mikron.



TAFEL 6

Probe 7

Gutensteiner Dolomit — Anis

Beschreibung: Dolosparit von bräunlicher Farbe, zeigt unkristallisiertes Dolomitgefüge. Die DTA bestätigt einen hohen Gehalt an Dolomit.

Übersicht — monoton, etwas klüftig (kein Abbild).

Bild 1 und 2 zeigen, Bildseite 60 Mikron, nicht durchstrahlbare Substanz, die bei Aufhellung des Bildes schmilzt, brodelnd und unter Mitnahme des Films sich an das Gitter festlegt, wobei dieses benetzt wird. Wir konnten mit Testsubstanzen die obere Grenze des Schmelzens mit 440 Grad C festlegen. Nach unserer Erfahrung handelt es sich hierbei um sehr hartnäckige und schwer verbrennbare organische Substanzen. Die Entgasung ist zeitweise sehr heftig.

Bild 3 und 4. Diese Bilder zeigen Partikeln aus dem Rückstand im Abdruck — sie können Feldspat bedeuten. Bildseite 6 Mikron.

Probe 8

Wettersteindolomit — Ladin

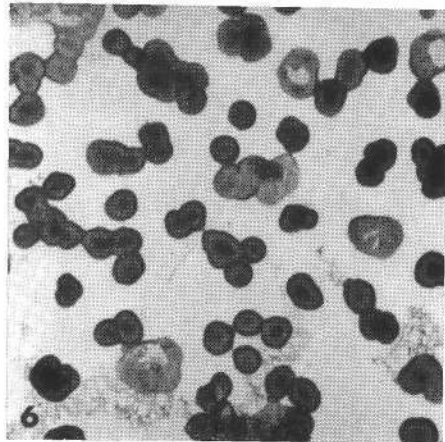
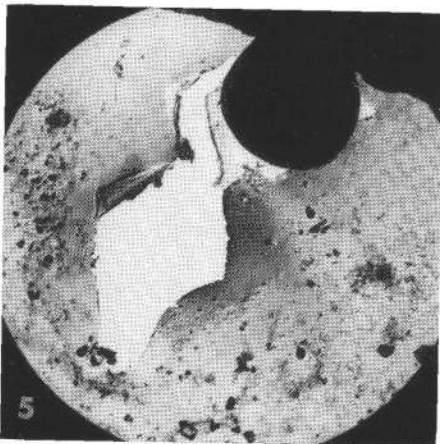
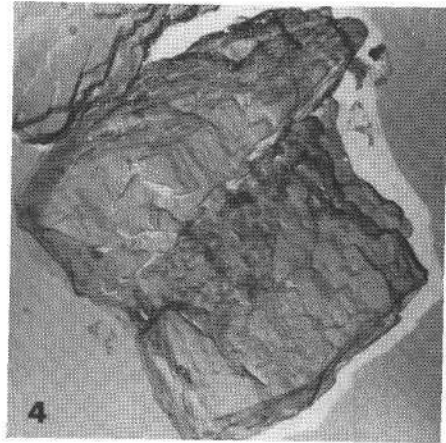
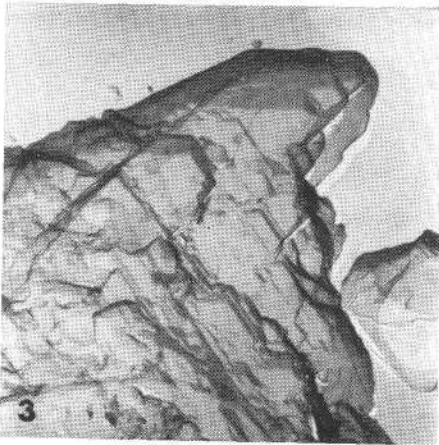
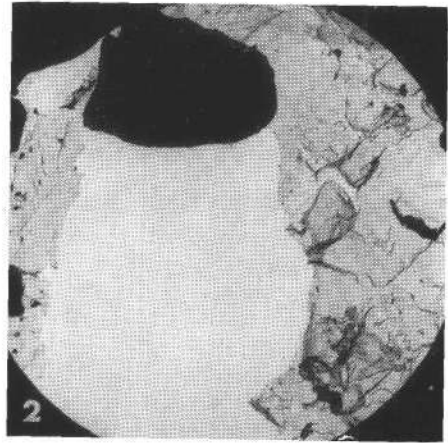
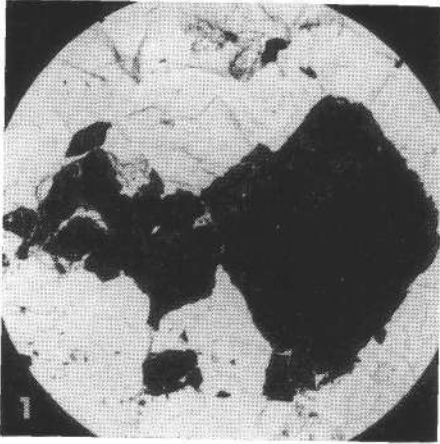
Beschreibung: Dolosparit von grauer Farbe, unkristallisierte Dolomit mit Hohlraumgefüge, wahrscheinlich Riffschutt-Fazies. Die DTA zeigt wohlausgebildeten Dolomit.

Übersicht — monoton (kein Abbild).

Bild 5 zeigt erneut schmelzbare Substanz; Bildseite 60 Mikron.

Bild 6 zeigt limonitische oder polysulfidische Knoten; Bildseite 6 Mikron.

Die Proben 7 und 8 enthalten merklich grenzflächenaktive Substanz wobei die Probe 8 in bezug auf beide Messungen, d. s. die Basisliniendepression bei der Tensammetrie (4 Skt) als auch bei der Messung der Oberflächenspannung Extremwerte liefert.



TAFEL 7

Probe 9

Wettersteindolomit mit Diploporen — Ladin

Beschreibung: Rudit von dunkelgrauer Farbe, ruditische Komponenten und Hohlraumgefüge sprechen für Riffschutt-Fazies. Die DTA zeigt einen ausgeprägten Dolomit mit starken Verunreinigungen.

Übersicht monoton, jedoch mit unregelmäßig verteilten gefüllten Poren. Die Porenfüllung wurde beim Abdruck extrahiert und war nicht in Salzsäure löslich. Besonders auffällig ist wieder das Auftreten von Sagenit-Nestern (kein Abbild).

Bild 1 Sagenit-Nest, Bildseite 8 Mikron — Feinheit der Nadel!

Bild 2 wohlausgebildete Kristalle aus dem Rückstand im Abdruck, vermutlich Kaolinit. Bildseite 6 Mikron.

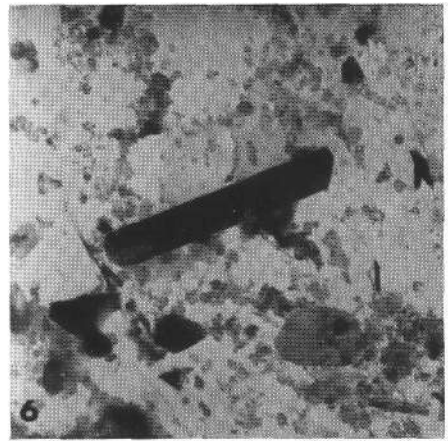
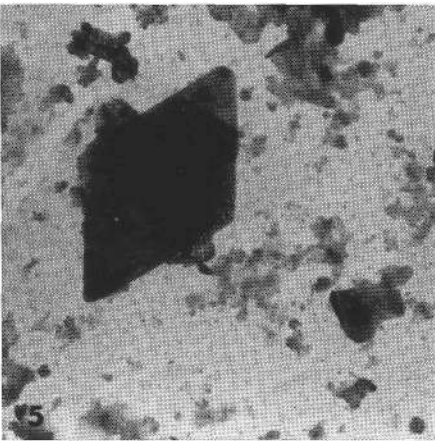
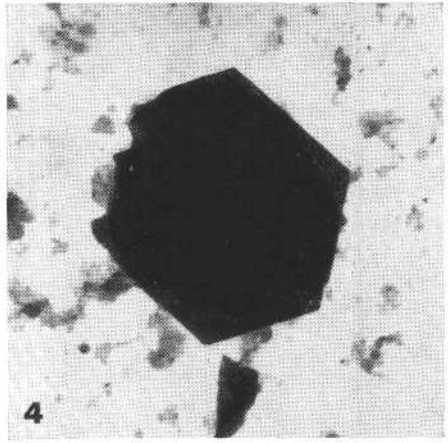
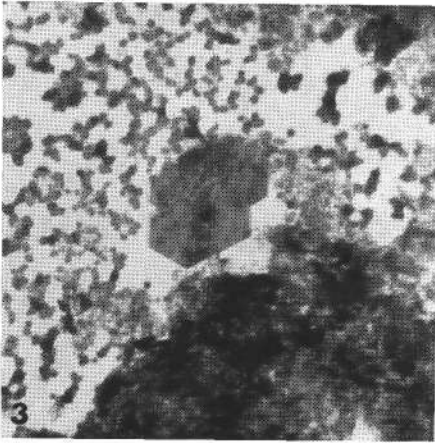
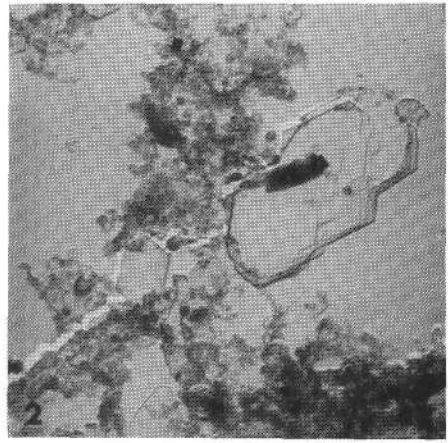
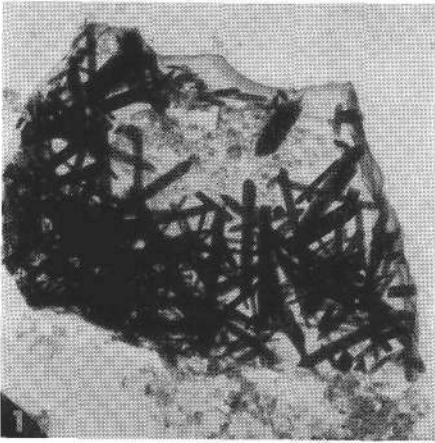
Bild 3 limonitische oder polysulfidische Knoten mit Kaolinitkristall und anderen Resten. Bildseite 6 Mikron.

Bild 4 Kaolinitkristall? Bildseite 6 Mikron.

Bild 5 Kristall aus dem Rückstand. Bildseite 6 Mikron.

Bild 6 Kristall aus dem Rückstand. Bildseite 6 Mikron.

Die Probe 9 hatte fast keine grenzflächenaktiven Substanzen.



TAFEL 8

Probe 10

Opponitzer Streifendolomit — Karn

Beschreibung: Stromatolith von hellbräunlicher Farbe mit welliger Feinschichtung und laminarem Fenstergefüge. Die DTA zeigt weitgehend reinen Dolomit.

Übersicht — inhomogen und grobporig (kein Abbild).

Bild 1 Detail mit genarbtren, würfeligen Kristallen, eventuell Kalziumfluorid, Bildseite 12 Mikron.

Bild 2 zeigt feinfaserigen Rückstand, wohlkristallisiert, wahrscheinlich Magnesiumsilikate — Bildseite 6 Mikron. Die Probe 10 enthielt nach Aussage der Tensammetrie wenig organische Substanz, aber merklich grenzflächenaktive Substanzen.

Probe 11

Hauptdolomit — Nor

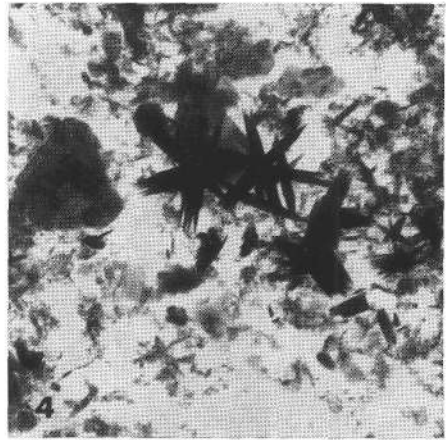
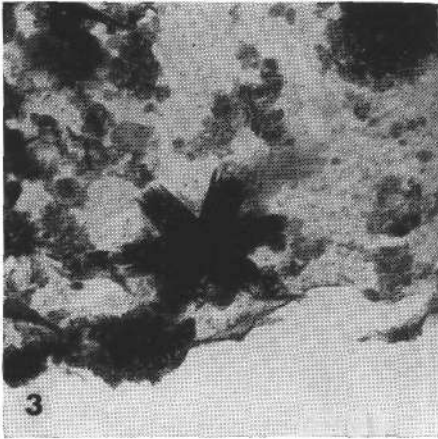
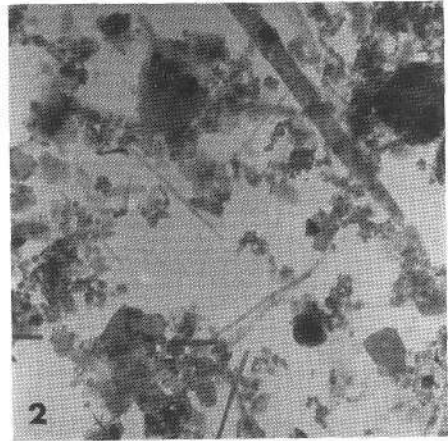
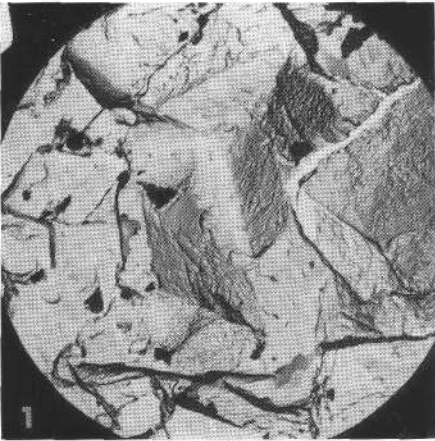
Beschreibung: Dolosparit von grauer Farbe mit umkristallisiertem Gefüge. Die DTA zeigt eine saubere dolomitische Ausbildung, wahrscheinlich jedoch nicht stöchiometrisch.

Übersicht — inhomogen, stark porös (kein Abbild).

Bild 3 der Rückstand zeigt ganz außergewöhnliche sternförmige Kristallstrukturen, die nicht bekannt sind. Bildseite 6 Mikron.

Bild 4 zeigt ähnliche Kristalle auf tonigem Hintergrund. Bildseite 14 Mikron.

Bild 5 zeigt ein Sagenit-Nest. Bildseite 6 Mikron.



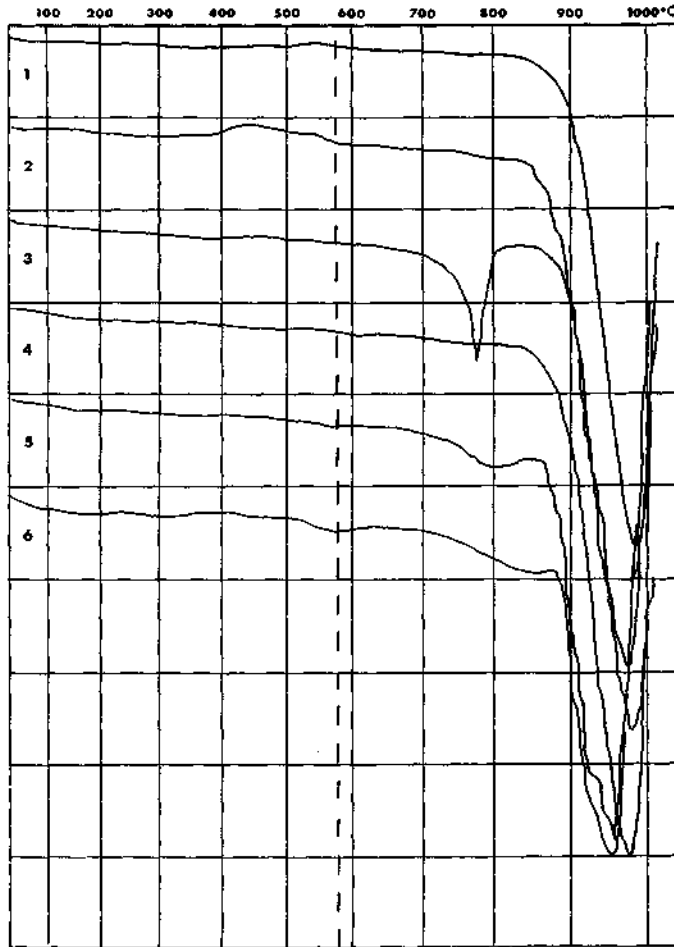


Abb. 2 a. DTA der Karbonatgesteine.

Mittels der Differentialthermoanalyse erhält man bereits für die Proben-
vorbereitung zur Elektronenmikroskopie wesentliche Hinweise. Eine Sonder-
stellung nimmt jedoch hiebei der Tonmergel ein, der sonst kaum als Eigenper-
sönlichkeit erkennbar ist. Sein Auftreten stört die quantitative Beurteilung des
Karbonatgehaltes beträchtlich. Er ist durch exotherme Reaktionen zu Beginn der
Kohlensäureabgabe gekennzeichnet. Die für die Karbonate zur Verfügung ste-
henden Beschreibungsmerkmale erstrecken sich auf charakteristische Temperaturen
der Kohlensäureabgabe (O_2 -Abspaltung). Für das Kalziumkarbonat gibt es eine,
für die Dolomite sind es mindestens zwei Temperaturen, deren Abstand auch
noch ein Zusatzmerkmal bildet. Die Reaktionen sind thermisch sehr ergiebig und
der Nachweis daher empfindlich. Außerdem sind exotherme Reaktionen von
organischen Substanzen, Polysulfiden und endotherme Reaktionen von Tonen
und Quarz zu erwarten. Das Auffinden von Merkmalen in der DTA schließt

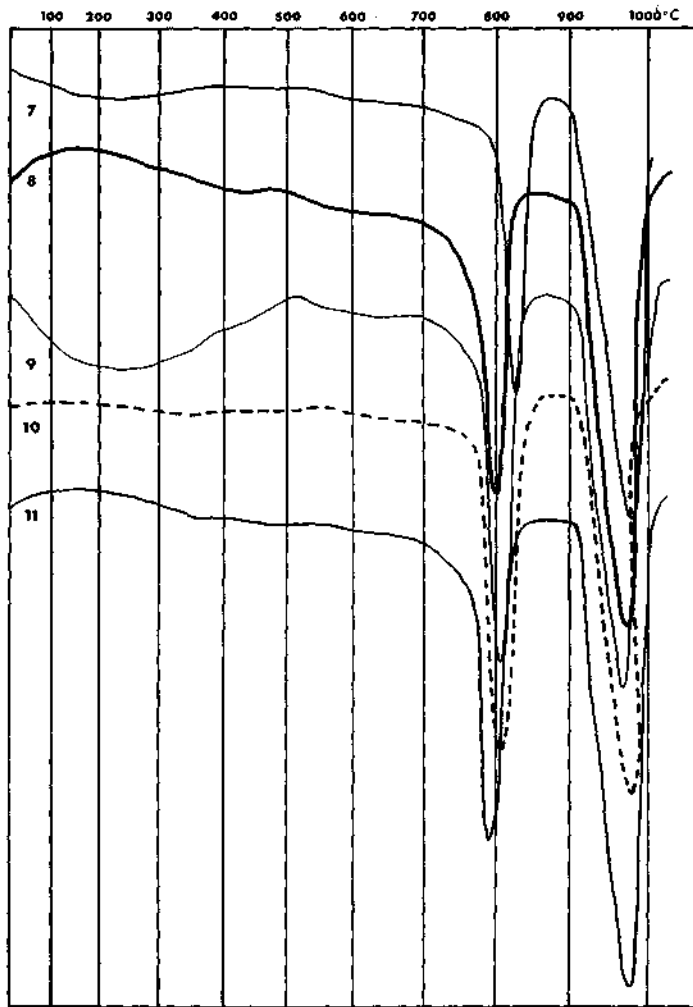


Abb. 2 b.

die Auffindbarkeit des zugehörigen elektronenmikroskopischen Merkmals mit ein. Der Mangel an Information in der DTA schließt aber ein allfällige Bildinformation aus Mengengründen nicht aus.

Mit dem Elektronenmikroskop wurden Übersichtsaufnahmen unter bewußtem Verzicht auf optimale Schärfe mit ca. 400facher Vergrößerung hergestellt, da bei dieser geringen Vergrößerung die gewünschten Details ausgewählt werden können. In diesem Falle wird der Objektträger sichtbar und das Gitter gleichzeitig Maßstab. Bei 200 mesh ist der Steg 40 Mikron breit und das Lumen beträgt 80×80 Mikron. Diese Aufnahmen wurden mehrfach bei allen Proben gemacht und sind unentbehrlich. Für Übersichten mit großen Vergrößerungen haben wir andere Gitter verwendet, die nur einen Quersteg besaßen und entlang der Längsstege fugenlose Untersuchung gestatteten.

Für die morphologischen Details wurde ein Doppelreplika verwendet. Das elektronenmikroskopische Präparat besteht in diesem Falle aus einem Karbon-Abdruck, der mit Platin schräg beschattet war. Dieser Abdruck war jedoch durch Hochvakuumbedampfung von einem Plastik-Replika gewonnen worden. Hiefür wurde ein Plastikband lösungsmittelfeucht auf die geschliffene und geätzte Probe bis zum Trocknen aufgepreßt. Dieser Vorgang wird mehrfach durchgeführt um das extrahierbare Material zu entfernen.

Die Probe selbst hat 1 cm Durchmesser und ist mit einem Ultraschallbohrgerät aus einer möglichst homogenen Stelle der Steinplatte erbohrt worden. Der kleine Zylinder wurde in Kunstharz eingegossen und angeschliffen und mit 1% Salzsäure kurze Zeit geätzt.

Verwendet wurde für diese Arbeit das Philips-Elektronenmikroskop EM 75 C. Es gestattet eine stetige Änderung der Vergrößerung zwischen 1200- und 12.000-fach auf dem Bildschirm. Gleichermassen besteht die Möglichkeit zur Darstellung der Elektronenbeugung und diese haben wir bei der Prüfung der Rückstände ausgewertet. Als Maßstab wird bei den Bildern die Kantenlänge in Mikron angegeben. Die mit dem EM 75 C mögliche größte Vergrößerung liefert eine Kantenlänge von 6 Mikron und entspricht der 12.000fachen Vergrößerung auf dem Leuchtschirm des E-Mikroskopes. Da die Kornstatistik nicht von Bedeutung sein kann, haben wir uns auf die Vorlage extraordinärer Details beschränkt, deren Beurteilung wir zur Diskussion stellen wollten.

Da wir ohnehin zur Gewinnung des Rückstandes den Kalkstein auflösen mußten, war es naheliegend, die Eigenschaften dieser Lösung zu bestimmen (Tab. 1).

Die Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe war naheliegend, aber es war eine große Überraschung, daß sich bei der Messung der Oberflächenspannung relativ große Kontraste ergaben. Die Oberflächenspannung wurde mit einer lichtelektrischen Kompensationswaage gemessen, und zwar mittels einer Platinschneide, das Ergebnis wurde registriert. Die Höchstwerte ergaben sich für 2 Proben mit 76 dyn/cm, den niedrigsten Wert lieferte ein Wettersteindolomit mit 43,5 dyn/cm. Die Durchschnittswerte betragen für

6 Kalke	64 dyn/cm (48—76)
5 Dolomite	51 dyn/cm (43—61)

und dieser Unterschied ist bedeutsam.

Weiters wurde die Tensammetrie, eine Sonderform der Wechselstrompolarographie zur Beurteilung der Lösung herangezogen. Diese gibt über Redoxreaktionen und über den Gehalt an grenzflächenaktiven Substanzen Bescheid. Eine Redoxreaktion manifestiert sich in diesem Falle bei — 1,8 Volt und ist durch einen besonderen Kontrast ausgezeichnet. Sie scheint aber recht komplexer Natur zu sein. Das Wertemaximum liegt beim Altikolakalk und ist 12mal so hoch als bei einem Opponitzer Streifendolomit. Die Durchschnittswerte sind recht verschieden, für

6 Kalke	13,5 (12— 24)
5 Dolomite	64.5 (15—145) rel. Einh.

Tabelle 1.

Elektrochemische Untersuchung des säurelöslichen Anteils der Karbonatgesteine und seine
Oberflächenspannung

Pr. Nr.	Bezeichnung	Tensammetrie (Skt)		Oberflächenspannung in dyn/cm der Originalprobe, in 10% HCl bis zur Sättigung gel.
		Welle-1,8	Tal	
GBA 1	Altikola Kalk Silur	145	12	59 dyn/cm
GBA 2	Fusulinen Kalk Karbon	57	15	72 dyn/cm
GBA 3	Wettersteinkalk Ladin	15	13	76 dyn/cm
GBA 4	Barmsteinkalk Malm	17	14	76 dyn/cm
GBA 5	Leimenkalk Ob. Kreide	75	11	52,5 dyn/cm
GBA 6	Globigerinen Kalk Eozän	78	12	48,5 dyn/cm
GBA 7	Gutensteiner Dolomit Anis	24	8	47,5 dyn/cm
GBA 8	Wettersteindolomit Ladin	16	4	43,5 dyn/cm
GBA 9	Wettersteindolomit Ladin	22	15	61,5 dyn/cm
GBA 10	Opponitzer Streifen- dolomit Karn	12	5	51,5 dyn/cm
GBA 11	Hauptdolomit Nor	13,5	8	50,0 dyn/cm

Die Zahlenangaben sind relative Einheiten und Wechselströmen proportional. Dem niedrigen Gehalt an jenen Stoffen, die die Welle bei $-1,8$ V begünstigen, stehen bei den Dolomiten merklich mehr grenzflächenaktive Stoffe gegenüber.

Die Tensammetrie liefert noch eine zweite Information aus dem Gelösten, nämlich die sogenannte Basisliniendepression, und da stets mit gleichen Mengen und Konzentrationen gearbeitet wurde, ist sie beurteilbar. Der maximale Wert der Basislinie liegt für die Kalke bei 13 und für die Dolomite bei 8. Die Absenkung der Basislinie ist umso größer, je niedriger gleichzeitig die Oberflächenspannung ist und damit laufen Basisliniendepression und Oberflächenspannung in engem Bereich einander parallel. Der Gehalt an grenzflächenaktiven Substan-

zen scheint sich aber gegensätzlich zu dem zu verhalten, den die tensammetrische Welle bei $-1,8$ Volt anzeigt. Vielleicht liegt hier ein direkter Hinweis auf das Milieu bei der Entstehung des Karbonates vor.

Eine Zusammenfassung nach der Beschreibung ergibt für: Arenosiltit 145, Biosiltit (3 Proben) 70, Dolosparit (3 Proben) 18. In bezug auf grenzflächenaktive Substanzen unterscheiden sich sogar Dolosparit und Dolosiltit, da ersterer offenbar mehr grenzflächenaktive Substanz speichert.

Vielleicht zeigt sich hiebei der milieubedingt unterschiedliche Abbau organischer Substanz. Da jedoch keine Gesamtbilanz möglich scheint, ist nur die Beurteilung von Relationen zulässig.

Die Untersuchung der Rückstände der Dolomite mit der DTA war aus mengenmäßigen Gründen nicht möglich, da beim Auflösen zu wenig Probe anfiel. Es liegen also nur für die Kalksteinrückstände Thermoanalysen vor.

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurde der Rückstand auf Kollodiumfilm aufgebracht und sowohl morphologisch als auch mittels Elektronendiffraktion untersucht. Die Elektronenbeugungsbilder haben wir mittels Thalliumchlorid geeicht. Sie gestatten mittels der 060 Gitterabstände die aluminiumreichen Schichtsilikate von den eisen- und magnesiumreichen zu unterscheiden. Der Unterschied reicht von $1,47-1,53 \text{ \AA}^\circ$ und erfordert sehr sorgfältige Arbeit. In einem Haselgebirge z. B. waren wir in der Lage, die Mischung zweier Tonminerale durch doppelte 060 Kreise sehr schön nachzuweisen. Im Gegensatz zur Röntgenanalyse steht bei Auswertung der Gitterabstand in der Richtung der c-Achse nicht zur Verfügung, da diese bei den Schichtsilikaten im Elektronenmikroskop mit der optischen Achse zusammenfällt und daher beugungsmäßig nicht in Erscheinung tritt. Es müßte ein Spezialverfahren zur Schrägbeugung verwendet werden.

Die Rückstände wurden aber nicht nur im Original auf Kollodiumhäutchen untersucht, sondern es wurde auch nach Sedimentation ein Karbon-Platinreplika hergestellt, das ein anschauliches Bild von solchen Partikeln liefert, die anders nicht durchstrahlbar sind. Zugleich besteht dann die Möglichkeit chemische Tests und Löslichkeitsversuche auf dem Karbonfilm auszuführen, wobei als Erfolgsbeweis immer noch der Abdruck des ehemaligen Partikels transparent verbleibt. Im besonderen die „Sagenit-Nester“ waren nicht löslich. Stereobilder wurden zur Aufklärung unterstützend herangezogen.

Die extraordinären Erlebnisse folgen nun in den sehr dürftig gebliebenen Bildbeschreibungen.