
BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Reihe A/Band 3

Horst Grotjohann

Die Korrelation von Geochemie und
Faziesdifferenzierung im erzhöffigen Muschelkalk
(Mitteltrias) der Ostalpen

Friedrich-Franz Helmdach

Nichtmarine Ostrakoden aus der spanischen
Oberkreide



Berlin 1978

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Reihe A: Geologie und Paläontologie

Reihe B: Geophysik

Herausgegeben von geowissenschaftlichen Instituten
der Freien und der Technischen Universität Berlin

Schriftleitung:
Dr. P. Eggert, Dr. J. Pohlmann, FU
Dr. H. Seyfried, TU

Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren allein verantwortlich

© 1978 by DIETRICH REIMER VERLAG IN BERLIN

Berliner geowiss. Abh.	(A)	3	1-70	34 Abb., 5 Taf., 10 Tab.	Berlin 1978
------------------------	-----	---	------	--------------------------	-------------

Horst Grotjohann

Institut für Angewandte Geologie, FU Berlin

**Die Korrelation von Geochemie und Faziesdifferenzierung
im erzhöflichen Muschelkalk (Mitteltrias) der Ostalpen**



1978

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

DIE KORRELATION VON
GEOCHEMIE UND FAZIESDIFFERENZIERUNG
IM ERZHÖFFIGEN MUSCHELKALK DER OSTALPEN[†]

von

Horst Grotjohann⁺⁺

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Ermittlung von geochemischen "proximity indicators" für den erzhöffigen (oberen) Abschnitt des Alpinen Muschelkalks wurden 11 Probennahmeprofile aus den Nördlichen Kalkalpen sowie als Vergleich 2 Probennahmeprofile aus den Südlichen Kalkalpen bearbeitet.

Die Probennahme erfolgte in annähernd homogenen Gesteinsserien systematisch, in inhomogenen oberen und mittleren Partien des Alpinen Muschelkalks auch (fazies-) differenziert.

Aus insgesamt ca. 1750 Schichtmetern wurden 652 Proben zur geochemischen Analyse aufbereitet.

Die Bestimmung des Mg- und der Spurenelementgehalte von Sr, Zn, Pb, Fe, Mn, Cu und Cr erfolgten mit einem Atom-Absorptionsspektrophotometer (AAS). Die Fluoranalyse geschah mit ionenselektiven Elektroden (potentiometrische Fluoridbestimmung). Der Anteil der unlöslichen Rückstände wurde gravimetrisch ermittelt und fallweise mit Hilfe eines Roentgendiffraktometers näher untersucht.

Die Auswertung der ca. 10 600 Analysendaten erfolgte über EDV. Mit Hilfe von Rechenprogrammen wurden Ca-Gehalte, Korrelationskoeffizienten, geometrische Mittelwerte und Streuungen ermittelt. Über die konventionelle Statistik der geochemischen Analysendaten mit Ermittlung regionaler Background- und Threshold-Daten hinaus wurden zusätzlich lokale Background- und Threshold-Werte festgestellt, um die lokalen Anomalien der als regional repräsentativ angenommenen Profile herauszuarbeiten und vergleichbar zu machen.

Die Obergrenze des Alpinen Muschelkalks mußte nach konventionellen lithologischen Gesichtspunkten angenommen werden. Eine genauere stratigraphische Korrelierung der Probennahmeprofile war jedoch durch Tuff-Lagen (Pietra verde) möglich, soweit diese aufgeschlossen waren. Korrelationsrechnungen gaben Hinweise auf die Bindung der einzelnen Elemente sowie ihre primäre und sekundäre Anreicherung im Sediment.

Die Hauptelemente Ca und Mg stammen vorherrschend aus dem Calcit- und Dolomitanteil. Säureunlösliche Rückstände setzen sich neben Quarz hauptsächlich aus Tonmineralen der Illit-Gruppe (mixed layers) zusammen. Sr-Gehalte sind eindeutig an den Kalkanteil, Fe und Cr überwiegend an Tonminerale gebunden. Zn, Mn und Cu liegen gleichwertig in Bindung an Tonminerale wie an das Karbonatgitter vor. Pb scheint überwiegend an den Karbonatanteil gebunden zu sein. Extrem hohe Spurenelementkonzentrationen ("Ausreißer") von Pb, Zn, Fe, Cu und Mn werden auf einzelne, zufällig erfaßte Sulfid-, Oxyd- und Karbonatminerale dieser Elemente zurückgeführt.

Die Analyse der Pb-Daten erwies sich nicht in allen Belangen als befriedigend. Die Gehalte von Pb in Karbonatgesteinen bewegen sich für den Entwicklungsstand des hier benutzten Analysegeräts zu nahe an der Nachweisgrenze.

[†] Dissertation an der FU Berlin (D 188)

⁺⁺ Anschrift des Verfassers: Horst Grotjohann, Institut für Angewandte Geologie der Freien Universität, 1000 Berlin 33, Wichernstr. 16

Die Auswertung erbrachte:

--- S t r a t i f o r m e Anomalien, die über mehrere Probennahmeprofile verfolgbar und an bestimmte stratigraphische Niveaus gebunden sind.

--- D i s k o r d a n t e Anomalien, die in der Umgebung von bekannten Erzkörpern durch primäre oder sekundäre Migration hervorgerufen wurden.

Die oberen Partien des Alpenen Muschelkalks sind meist hornsteinführend, insbesondere in der räumlichen und zeitlichen Nachbarschaft der Vulkanite. Dabei ist besonders auffällig, daß der SiO_2 -Anteil im Liegenden und Hangenden von Tuff-Lagen (Pietra verde, 4 Zyklen) ungewöhnlich ansteigt. Dort entnommene Karbonatgesteinsproben zeigen stratiform anomal erhöhte Spurenelementkonzentrationen von Pb und Zn, fallweise begleitet von anomalerhöhten F-, Fe-, Mn- und Cr-Werten.

Stratiforme Anomalien von Zn-Pb-F, lokal auch von Fe-Cu-Mn-Cr, konnten regional über die Flexenpaß-Profile, Profil Zugspitze N und Martinswand verfolgt werden. In gleichem stratigraphischem Niveau wurden an anderer Stelle (Profile Davos-Silberberg, Krabachjoch u. St.Veith) diskordante Pb-Zn, F-, Fe-Mn- oder Cu-Anomalien beobachtet. Durch die wesentlich höheren Spurenelementkonzentrationen in diskordanten Anomalien wird die hier zu erwartende stratiforme Anomalie verdeckt.

Im unteren und mittleren Teil des Alpenen Muschelkalks lokal auftretende, anomal erhöhte Spurenelementkonzentrationen waren dagegen regional nicht stratigraphisch korrelierbar.

Geochemische Untersuchungen an Karbonatgesteinen aus den Südlichen Kalkalpen (Profile Valle Ambata/Auronzo und Topla/Mežica) lieferten keine Hinweise auf die Möglichkeit der Korrelation mit den stratiformen Anomalien der Nördlichen Kalkalpen.

Gegenüber den Karbonatgesteinen, Mergeln und Tonsteinen zeigt die Pietra verde signifikant erhöhte Gehalte von Zn und F. Diese deuten einen genetischen Zusammenhang zwischen einer zeitgleichen Zufuhr mit den Pyroklastika und einer Konzentration von Zn und F in den zwischengeschalteten Karbonatgesteinen an.

Die Elemente Zn und F zeigten untereinander eine deutliche Korrelation. Bei der Suche nach schichtgebundenen Pb/Zn-Vorkommen in Karbonatgesteinen kann daher die Analyse der F-Gehalte als geochemische Prospektionshilfe (proximity indicator) herangezogen werden.

ABSTRACT

In order to determinate geochemical proximity indicators of the ore-bearing (upper) parts of the 'Alpiner Muschelkalk' (Anisian s. str.) rock samples have been taken from 11 standard profiles in the 'Nördliche Kalkalpen', and for comparison 2 standard profiles in the 'Südliche Kalkalpen'.

Sampling was done systematically in aroximative homogeneous carbonate sequences and (facies-) differentiated in inhomogenous sequences in middle and upper parts of the 'Alpiner Muschelkalk'.

652 samples collected over 1 750 meters in total have been upgraded for geochemical analysis.

Contents of Mg and trace elements like Sr, Zn, Pb, Fe, Mn, Cu and Cr have been determined by atomic absorption spectrophotometry. The F-analysis was done by a fluoride ion activity electrode (potentiometric fluorid analysis). Insoluble residues have been determined gravimetrically and occasionally examined by x-ray-diffraction.

The analysis of about 10 600 data obtained has been processed by computer programme. Ca-data, correlation coefficients, geometric means and scattering have been computed by mathematical systems.

Besides conventional statistics of geochemical analysis data like determination of regional backgrounds and thresholds, local backgrounds and thresholds have been computed, too, for showing and making comparable local anomalies of regional representative standard profiles.

The border to the hanging wall had to be determined by conventional lithological conception. A more exact stratigraphical correlation of standard profiles was made possible by tuffs as far as they outcropped. Correlation coefficients showed the mineralogical bounding of elements as well as the primary and secondary concentration in the sedimentary sequences.

The major elements Ca and Mg originate predominantly from calcite and dolomite. Insoluble residues consist essentially of clay minerals of Illite-group (mixed layers) and quartz. Sr is clearly bound to calcite, Fe and Cr are linked to clay minerals as well as to calcite. Extremely high trace element concentrations of Pb, Zn, Fe, Mn and Cu are considered to originate from accidently caught sulfides, oxides or carbonates of these elements.

Analysis of Pb data was not satisfying in each matter, as the contents of Pb in carbonate rocks are too close to the noise of used AAS.

The evaluation showed:

- S t r a t i f o r m anomalies, which can be correlated in several standard profiles and which are bound to distinct stratigraphical levels.
- D i s c o r d a n t anomalies, which are caused by primary or secondary migration from ore bodies nearby.

In the upper parts of the 'Alpiner Muschelkalk' occur cherty limestones, especially in regional and stratigraphical neighbourhood of volcanics. It is conspicuous, that carbonates belonging to the foot wall and hanging wall of tuffs (Pietra verde) are unusual rich of silica. Carbonate samples of this matter show stratiform anomalous high trace element concentrations of Pb and Zn, occasionally accompanied by anomalous high concentrations of F, Fe, Mn and Cr.

Stratiform anomalies of Zn-Pb-F, in some profiles also of Fe-Mn-Cu-Cr, can be correlated regionally in the Flexenpass-profiles and the profiles Zugspitze and Martinswand. At the same stratigraphical level there have been observed anomalies of Pb-, Zn-, F-, Fe-, Mn- or Cu at other places (profiles Davos-Silberberg, Krabachjoch and St. Veith). Here the expected stratiform anomalies are masked by the higher trace element concentrations of discordant anomalies.

The trace element concentrations of the lower and middle part of the 'Alpiner Muschelkalk' however, are not to be correlated stratigraphically.

Geochemical data of the two profiles from the 'Südliche Kalkalpen' (profiles Valle Ambata/Auronzo and Topla/Mežica) do not indicate a correlation with stratiform anomalies of the 'Nördliche Kalkalpen'.

In opposition to the carbonates, marls and clays the 'Pietra verde' shows significant higher contents of Zn and F. This indicates a genetic connection between the pyroclastics and the concentration of Zn and F in the intercalated carbonates.

The elements Zn and F exhibit an evident correlation. The analysis of F may find application as a proximity indicator for exploration of stratabound lead-zinc occurrences in carbonate rocks.

VORWORT

Die Anregung und Anleitung zur vorliegenden geochemisch-lagerstättenkundlichen Arbeit erhielt ich durch Herrn Prof. Dr. H.-J. SCHNEIDER. Neben der Geländeeinführung sowie den zahlreichen anregenden und klärenden Diskussionen in allen Stadien der Bearbeitung verdanke ich Prof. Dr. H.-J. SCHNEIDER eine stets fördernde Anteilnahme.

Bei Herrn Prof. Dr. K. GERMANN möchte ich mich für sein Interesse, insbesondere bei der Erörterung geochemischer Ergebnisse und Analysenproblematik sowie bei der Durchsicht der Dünnschliffe bedanken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. D. HELMCKE und Herrn Prof. Dr. F. LIST für ihre Teilnahme an Geländebegehungen und ihr Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Für die finanzielle und apparative Unterstützung durch Mittel des DFG-Schwerpunktprogramms "Geologische Korrelationsforschung" (Forschungsvorhaben Prof. Dr. H.-J. SCHNEIDER) bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

Die Probennahmen wurden in den Sommermonaten 1975 und 1976 durchgeführt. Hierzu bedanke ich mich für die hilfreichen Bemühungen der Grubenleitung von Salafossa, vor allem von Herrn Dott. C. BRUSCA (Societa Mineraria & Metallurgica di Pertusola, San Pietro di Cadore). Herr Dr. I. ŠTRUCL (Rudnika svinca in topilnica Mezica) stellte freundlicherweise Probenmaterial aus einer Kernbohrung zur Verfügung.

Für gemeinsame, die Arbeit fördernde Geländebegehungen bzw. kritische Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dott. R. ASSERETO (†) und Frau Dott. A. NICORA (Milano), Herrn Dr. I. CERNY (Bleibergger Bergwerks Union, Grube Bleiberg-Kreuth), Herrn Dr. J. KAISER (Arge Tunnelbau, Klösterle), Herrn cand. geol. E. TRILLER (Frankfurt/M.) und Herrn Dr. W. WETZENSTEIN (La Paz, Bolivien).

Für die tatkräftige Unterstützung bei den geochemischen Reihenanalysen sei Frau B. ALBERTS gedankt. Weiterhin gebührt mein Dank Herrn Dipl.Math. H. BURGER und Herrn cand.geol. R. PRISSANG für die Hilfe bei der statistischen Auswertung der Analysendaten am "Großrechenzentrum für die Wissenschaft in Berlin". Herr Dipl.Miner. U. HEIN stand mir bei der Auswertung der Roentgendiagramme zur Seite.

Last not least danke ich für die Hilfe von FrI. M. VENINO und Herrn cand.geol. E. VOLZ bei Probennahme und Laborarbeiten sowie FrI. Ing.grad. I. PRESCHA und Frau R. TIMM bei der Anfertigung von Zeichnungen und Fotografien.

Probenmaterial sowie Daten- und Programmkarten sind im Institut für Angewandte Geologie der Freien Universität Berlin hinterlegt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	7
2. DER ALPINE MUSCHELKALK ALS GEGENSTAND DER UNTERSUCHUNG	8
2.1 Der Alpine Muschelkalk der Nördlichen Kalkalpen	10
2.1.1 Abgrenzung und Faziesdifferenzierung	10
2.1.2 Spezielle Probleme im Grenzbereich Anis/Ladin	11
2.1.3 Gesteinsfazies im Alpinen Muschelkalk	12
2.2 Probennahmeprofile im Anis der Südlichen Kalkalpen	13
3. DIE LAGE DER PROBENNAHMEPROFILE	13
3.1 Ehemalige Grube Silberberg/Davos (Ducan-Gruppe)	13
3.2 Flexenpaß (Arlberg)	15
3.3 Krabachjoch (Westliche Lechtaler Alpen)	17
3.4 Ehemalige Grube St.Veith (Heiterwand-Gruppe)	18
3.5 Zugspitze N (Wetterstein-Gebirge)	20
3.6 Silz (Laggers/Tschirgant)	22
3.7 Martinswand (Karwendel-Gebirge)	23
3.8 Valle Ambata/Auronzo (Sextener Dolomiten)	23
3.9 Tiefbohrung T8, Probennahmeprofil Topla/Mežica (Karawanken)	24
4. ARBEITSMETHODEN	25
4.1 Probennahme	25
4.2 Analysenmethoden	26
4.2.1 Probenzerkleinerung	27
4.2.2. Die Spurenelementanalyse mit dem Atom-Absorptions-Spektrophotometer (AAS)	27
4.2.2.1 Probenaufschluß	28
4.2.2.2 Meßmethodik	28
4.2.3. Die Fluorbestimmung	30
4.2.3.1 Vordestillation (Aufschluß und Abtrennung des Fluors)	31
4.2.3.2 Meßmethodik	31
4.2.4 Untersuchungen mit dem Roentgendiffraktometer	32
4.3 Zeitaufwand für die geochemischen Analysen	33
5. STATISTISCHE AUSWERTUNG DER GEOCHEMISCHEN ANALYSENDATEN	33
5.1. Anwendung von Rechenprogrammen	34
5.1.1 Berechnung von Ca-Werten	34
5.1.2 Berechnung von Background- und Threshold-Werten	34
5.1.3 Korrelationsrechnungen	36
5.1.4 Anomalien	37
6. DIE VERTEILUNG DER ELEMENTE	37
6.1 Hauptkomponenten	38
6.1.1 Calcit und Dolomit	38
6.1.2 Säureunlöslicher Rückstand (Insol)	39
6.2 Spurenelementverteilung in Karbonatgesteinen	41
6.2.1 Blei und Zink	42
6.2.1.1 Statistische Auswertung	42
6.2.1.2 Korrelationen	43
6.2.1.3 Anomalien	44

	Seite
6.2.2 Fluor	46
6.2.2.1 Statistische Auswertung	47
6.2.2.2 Korrelationen	47
6.2.2.3 Anomalien	49
6.2.3 Eisen und Mangan	49
6.2.3.1 Statistische Auswertung	49
6.2.3.2 Korrelationen	50
6.2.3.3 Anomalien	51
6.2.4 Kupfer	53
6.2.4.1 Statistische Auswertung	53
6.2.4.2 Korrelationen	53
6.2.4.3 Anomalien	54
6.2.5 Chrom	55
6.2.5.1 Statistische Auswertung	55
6.2.5.2 Korrelationen	56
6.2.5.3 Anomalien	56
6.2.6 Strontium	57
6.2.6.1 Statistische Auswertung	58
6.2.6.2 Korrelationen	58
6.2.6.3 Anomalien	59
6.3 Spurenelementverteilung in Mergel und Tonstein	59
6.3.1 Korrelationen	59
6.3.2 Statistische Auswertung	60
6.4 Spurenelementverteilung in Pietra verde	61
6.4.1 Statistische Auswertung	62
6.4.2 Korrelationen	62
6.5 Spurenelementverteilung in verkieseltem Kalk	63
7. GENETISCHE ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN Pb-Zn-KONZENTRATION UND FAZIESENTWICKLUNG	64
8. LITERATURVERZEICHNIS	65
ANHANG:	
Tafeln 1 - 5	

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Schichtgebundene Pb-Zn-Lagerstätten in Karbonatgesteinen sind hauptsächlich in Europa und Nordamerika vertreten und wurden als "Typ Bleiberg" bzw. "Mississippi-Valley-type" bekannt. Für die Prospektion und Erschließung von Erzreserven sind jegliche Art von Kontrollfaktoren eines Lagerstättentyps von Interesse. Im Falle des Mississippi-Valley-Typs spielen die Palaeogeographie und das Nebengestein (in der Regel Kalke und Dolomite in Riffnähe) die größte Rolle.

Die Untersuchungen der "Arbeitsgruppe Mitteltrias" im Rahmen des IGCP-Projektes 73/I/6 (Correlation of diagnostic features in ore occurrences of base metals in dolomites and limestones) zielen u.a. darauf ab, geochemische Indikatoren für die Prospektion von schichtgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten in Karbonatgesteinen zu erarbeiten. Innerhalb dieser Arbeitsgruppe wurde vorliegende Dr.-Arbeit angesetzt.

In Karbonatgesteinen triadischen Alters treten Pb-Zn-Vererzungen bzw. deren typische Akzessorien über das gesamte Gebiet der Nördlichen und Südlichen Kalkalpen verstreut auf. Sowohl in der Anzahl der Vorkommen als auch in der wirtschaftlichen Bedeutung haben die ladinisch-karnischen Erze den Vorrang. Daneben treten Vererzungen im Anis (Alpinen Muschelkalk) auf. Gegenwärtig im Abbau befindliche ladinisch-karnische Lagerstätten sind Bleiberg-Kreuth (Drauzug), Raibl (Julische Alpen), Mežica (Karawanken), Gorno (Bergamasker Alpen). Für die Lagerstätte Salafossa (Sextener Dolomiten) wird dagegen z.B. anisisches Alter angenommen.

Die Prospektion und Exploration kalkalpiner Pb-Zn-Vorkommen mit "klassischen" Methoden wie Bohrungen und Stollenvortrieb sind relativ schwierig und kostenintensiv. Daher gehen die Bemühungen stets dahin, effektive und kostensparende Prospektionsverfahren zu entwickeln. Hierzu ist die Kenntnis über Form und Genese einer Lagerstätte wichtig.

Aus den moderneren Bearbeitungen der Pb-Zn-Vorkommen in der kalkalpiner Trias der Ostalpen gingen zunächst unterschiedliche Auffassungen zur Genese hervor. HOLLER (1936), PETRASCHECK (1957), DI COLBERTALDO (1963) u. a. deuteten die alpinen Pb-Zn-Vorkommen hydrothermal-aszendent. Selektive Verdrängungserscheinungen in bestimmten Schichtkomplexen, von undurchlässigen Tonschiefer-Horizonten kontrolliert, sollten die Schichtgebundenheit erklären.

Von SCHNEIDER (1954a, 1964), TAUPITZ (1954), MAUCHER (1957), ŠTRUCL (1965), SCHULZ (1966), KOSTELKA & STIEGL (1966) gingen umfangreiche Untersuchungen zur Syngeneese dieser Erzvorkommen aus.

Nach den vorliegenden Forschungsergebnissen werden die triadischen Pb-Zn-Vorkommen der Ostalpen heute als schichtgebunden angesehen. Petrographische und geochemische Detailuntersuchungen lieferten Hinweise auf syn-genetisch-sedimentären Charakter. Hierzu sind aus dem Berliner Institut vor allem die Arbeiten von GERMANN (1966), WETZENSTEIN (1966), KRANZ (1970, 1974), ZELLER (1970), KRISCHE (1972) und ZIMMER (1976) zu nennen.

Die Vererzungen konzentrieren sich im wesentlichen auf drei stratigraphische Niveaus (Abb. 1): die oberen Partien des Anis (Alpiner Muschelkalk), die unteren sowie die oberen Bereiche des Ladin (Wettersteinkalk), gebietsweise ins untere Karn übergehend.

Mit der Anwendung systematischer geochemischer Analytik sollen Einsatzmöglichkeiten neuer Prospektions- und Explorationsmethoden erkannt und diskutiert werden. Am Beispiel kalkalpiner Pb-Zn-Vorkommen wird durch Betrachtung von Elementverteilungen und Korrelationen versucht, geochemische Leithorizonte zu finden. Hierzu sind Gesetzmäßigkeiten der Elementverteilungen vertikal in Bezug zur Stratigraphie und horizontal in Bezug zur Palaeogeographie von Interesse. Der Einstieg in diese Problematik erfolgte mit den Arbeiten von ZELLER (1970), KRANZ (1974), ZIMMER (1976) und SCHNEIDER et al. (1977). KRANZ (1974, 1976a, 1976b) nahm anhand von 18 über die Nördlichen und Südlichen Kalkalpen verteilten Probennahmeprofilen eine systematische geochemische Aufnahme des Wettersteinkalks (Ladin) vor.

Vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die von KRANZ (1974) eingeleitete geochemische Analyse der erzhöflichen Alpinen Trias auf den Alpinen Muschelkalk (Anis) unter besonderer Berücksichtigung seines bekannten erzhöflichen Teils (SCHNEIDER 1964) auszudehnen. Hierzu wurden in den Nördlichen Kalkalpen 11 Probennahmeprofile und zum Vergleich in den Südlichen Kalkalpen 2 Probennahmeprofile ausgewählt (Tabelle 1, Abb. 2). Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Durchführung und Auswertung geochemischer Analysenreihen.

Der wesentliche Sinn und Zweck geochemischer Erzprospektion ist die Erkennung anomaler Spurenelementverteilungen in Gesteinen abseits von aufgeschlossenen, makroskopisch erkennbaren Erzvorkommen. Den hier vorgenommenen Untersuchungen lagen folgende Aufgaben bzw. Fragestellungen zugrunde:

- Eine erste systematische geochemische Analyse des Alpenen Muschelkalks der Nördlichen Kalkalpen.
- In welchen stratigraphischen Niveaus treten lokale geochemische Anomalien auf?
- Gibt es stratiforme Spurenelementanreicherungen oder inwieweit sind lokale geochemische Anomalien untereinander und mit bekannten syngenetisch-sedimentären Erzanreicherungen zeitlich korrelierbar? Hierdurch könnte die Geochemie u.a. zur Klärung der Stratigraphie im Grenzbereich Anis/Ladin der Nördlichen Kalkalpen beitragen.
- Welche Bedeutung haben Pyroklastika und SiO_2 -reiche Horizonte des oberen Alpenen Muschelkalkbereichs für syngenetisch-sedimentäre Erzvorkommen?
- Welche neuen Erfahrungen ergeben sich bei der Spurenelementanalyse mit Hilfe von Atom-Absorptions-Spektrophotometrie und potentiometrischer Fluoridbestimmung sowie bei deren EDV-Auswertung?
- Kommen für die geochemische Prospektion stratiformer Pb-Zn-Vorkommen in Karbonatgesteinen bestimmte Spurenelemente oder Korrelationen als Kontrollfaktoren für erzhöfliche stratigraphische Niveaus in Frage?

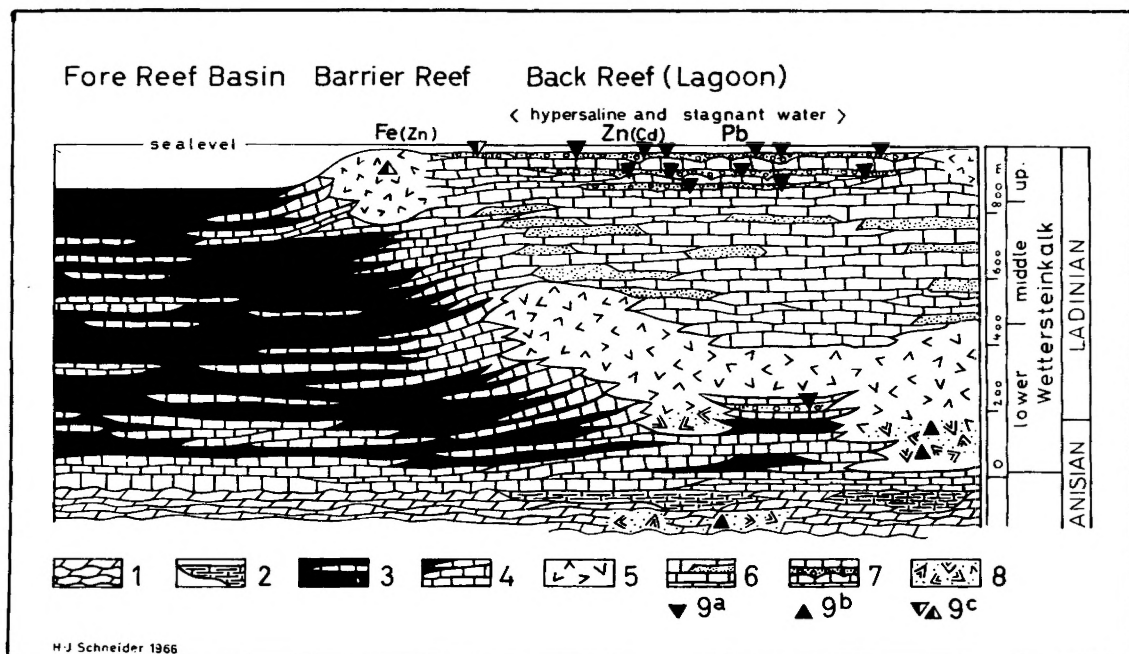


Abb. 1: Die Entwicklung eines ladinischen Plateau-Riffs nach SCHNEIDER, 1964 (abgeändert 1966).
1 Alpiner Muschelkalk, 2 Andesitische grüne Tuffe, "Pietra verde", 3 Partnachmergel, 4 Partnachkalke, 5 Massige Kalke und Dolomite (Riff-Fazies), 6 Gebankte Kalke, Kalkarenite (Lagunenfazies), 7 Bildungen der Sonderfazies ("Grüne Mergel" etc.), 8 Spätdiagenetischer Dolomit, rekristallisiert, 9 Pb-Zn-(Fe)-Vererzungen (9b anische Vorkommen).

2. DER ALPINE MUSCHELKALK ALS GEGENSTAND DER UNTERSUCHUNG

Anische Ablagerungen als Bestandteil der mesozoischen Schichtfolge in den Nördlichen Kalkalpen erstrecken sich von Graubünden, Liechtenstein im W bis rund 30 km SW Wien im E. Die geochemischen Untersuchungen beschränkten sich auf das an Vererzungen reiche Gebiet zwischen Graubünden (Probennahmeprofil Davos-Silberberg) und Innsbruck (Probennahmeprofil Martinswand). Die stratigraphische Korrelierung der Probennahmeprofile war z.T. wegen unterschiedlicher fazieller Ausbildung im Grenzbereich Anis/Ladin problematisch (Kap. 2.1.2.).

Die Probennahmeprofile in den Nördlichen Kalkalpen erfaßten das Anis verschiedener Deckeneinheiten oberostalpiner Fazies (Silvretta-Decke, Inntal-Decke, Lechtal-Decke, Krabachjoch-Decke), welche nach N

verfrachtet allochton auf fremdem Untergrund liegen (TOLLMANN 1963, 1976). Dabei ist der ursprüngliche Sedimentationsraum der oberostalpinen Fazies der Nördlichen Kalkalpen unmittelbar im N der Südlichen Kalkalpen zu suchen. Die Schichtglieder der Südlichen Kalkalpen sind dagegen autochton und damit in ihrer ursprünglichen Ablagerungsposition.



Abb. 2: Lageskizze der Probennahmeprofile

Nr. 1)	Probennahmeprofil (Reihenfolge: W→E)	Profil im (+)/außerhalb (-) Bereich Erzkörper	Anzahl ge- nommener Ge- steins- proben	Proben mit AAS analy- siert	Proben auf F analy- siert	Proben Roentgen- diffrakto- meter analy- siert	Länge d. Profils (Schicht- meter)
NÖRDLICHE KALKALPEN							
011.1	Silberberg-Wiesener Schäftäl ²⁾	+	59	59	-	-	145
011.2	Silberberg-Landwasser ²⁾	-	54	54	-	-	127
100.1	Flexenpass S	-	72	68	-	14	141
100.2	Flexenpass N	-	50	49	49	-	69
107.0	Krabachjoch	+	27	27	-	-	87
311.1	St. Veith-Antonstollen	-	113	56	56	2	208
311.2	St. Veith/Veith-Schürfe	+	59	57	-	-	126
312.0	St. Veith-Ostausbiß	+	7	6	-	-	30
501.0	Zugspitze N	-	47	47	47	-	72
228.0	Steinbruch Silz	-	37	37	-	-	80
620.0	Martinswand	-	50	50	-	-	165
SÖDLICHE KALKALPEN							
033.0	Auronzo-Valle Ambata ³⁾	-	30	30	-	-	96
052.0	Topla-Tiefbohrung T8 ³⁾	-	113	112	-	6	394

Tabelle 1: Verzeichnis der Probennahmeprofile

- 1) Die Numerierung der Probennahmeprofile bezieht sich auf den jeweils nächsten Erzfundpunkt nach der Monographie SCHNEIDER, Berlin (in Vorbereitung)
- 2) Aus Diplomarbeit KOEPPINGHOFF (in Vorbereitung)
- 3) Proben freundlicherweise zur Verfügung gestellt v. I. ŠTRUCL (Mežica)

2.1 Der Alpine Muschelkalk der Nördlichen Kalkalpen

2.1.1 Abgrenzung und Faziesdifferenzierung

Die Bezeichnung "Alpiner Muschelkalk" entstand beim zeitlichen Vergleich Alpiner und Germanischer Trias (HAUER, 1850; GOMBEL, 1861). Die erste Gliederung des Alpiner Muschelkalks in 3 Horizonte nahm ROTHPLETZ (1888) nach faunistischen Gesichtspunkten vor.

"Alpiner Muschelkalk" ist ein Faziesbegriff. Dies führte in den Nördlichen Kalkalpen zu einer Reihe von weiteren Namen für zeitäquivalente Gesteinskomplexe anderer fazieller Ausbildung. Außerdem gab es wegen der Armut an Makrofossilien Schwierigkeiten, eine exakte zeitliche Einordnung vorzunehmen. Eingehende Zusammenfassungen über die Geschichte der Erforschung des Alpiner Muschelkalks sowie die Diskussionen über die Namensgebung seiner lithologischen Abschnitte geben FRISCH (1968, 1975), BECHSTÄDT & MOSTLER (1974), DOERT (1974) wider.

Auf Grund mikrofazieller Untersuchungen nach modernen karbonatsedimentologischen Gesichtspunkten von SARNTHEIN (1965, 1966, 1967), HIRSCH (1966), FRISCH (1968, 1975), KOBEL (1969) und KUBANEK (1969) hat sich der Begriff "Alpiner Muschelkalk" als lithostratigraphische Einheit durchgesetzt. Uneinigkeit herrscht dagegen noch in der Benennung seiner einzelnen Schichtglieder (vgl. Tabelle 2).

Eine Ausnahme machte MILLER (1965), der sich anstatt "Alpiner Muschelkalk" für die Bezeichnung "Riff-Knollenkalk-Serie" einsetzte. MILLER (1965, S. 202) unterschied in der "Riff-Knollenkalk-Serie" 5 verschiedene fazielle Einheiten. Er stellte fest, daß die unterschiedlichen Gesteinstypen nicht horizontgebunden auftreten, sondern sich ersetzen können. Eine "gewisse Niveaukonstanz" gestand MILLER lediglich den "Rhizokorallium-Gastropodenkalke" im unteren Bereich und den "Hornsteinkalke" im oberen Teil des Alpiner Muschelkalks zu.

KOEPPINGHOFF (in Vorb.) nach CADISCH et al.(1919)	HIRSCH (1966) KOBEL (1969)	FRISCH (1968, 1975)	SARNTHEIN (1965, 1966, 1967)	KUBANEK (1969)	MILLER (1965)
Davos- Monstein	Rätikon, Arlberg- Gebiet	Nördl. Kalk- alpen zw. Lech u. Isar	Gebiet um Innsbruck	Kalkalpensüd- rand zw. Kuf- stein und Saalfelden	Mieminger Berge
Trochiten- dolomit	Reiflinger Schichten Gutensteiner Schichten	Knollenkalk- Serie	Hangende Bank- kalkserie bzw. Hornstein-Kno- llenkalkserie	Knollenkalk- Serie	Rhizokoralli- um-Gastropo- denkalk/Riff- kalk/horn- steinfreie Bankkalke/ Hornsteinkalke u. feingeschich- tete Kalke lösen sich lateral ab. Rhizokorallium- Gastropoden- kalke charak- teristisch im unteren Teil, Hornsteinkalke charakt. im oberen Teil.
Recoaro Kalk		Massenkalk- Serie	Kalkarenite, Stromatolith- rasen u. Mas- senkalk	Massenkalk- Serie	
Gracilis Schichten		Wurstl-Bank- kalk-Serie	Wechselfolge d. Wurstl-Kalke	Wurstl-Bank- kalk-Serie	

Tabelle 2: Untergliederung des Alpiner Muschelkalks der Nördlichen Kalkalpen nach dem heutigen Stand der geologischen Erforschung

Unter Alpiner Muschelkalk wird der Gesteinskomplex verstanden, der im Liegenden von Reichenhaller Schichten und im Hangenden von Wettersteinkalk bzw. Partnach Schichten begrenzt wird. Mikropaläontologische Untersuchungen von BECHSTÄDT & MOSTLER (1974) bestätigten, daß der Alpine Muschelkalk zeitlich etwa dem Anis, der Wettersteinkalk und die Partnach Schichten etwa dem Ladin zugeordnet werden können. Alpiner Muschelkalk und Anis können jedoch nicht gleichgesetzt werden, da dies der Vermengung einer lithostratigraphischen Einheit mit einer chronostratigraphischen Einheit gleichkäme.

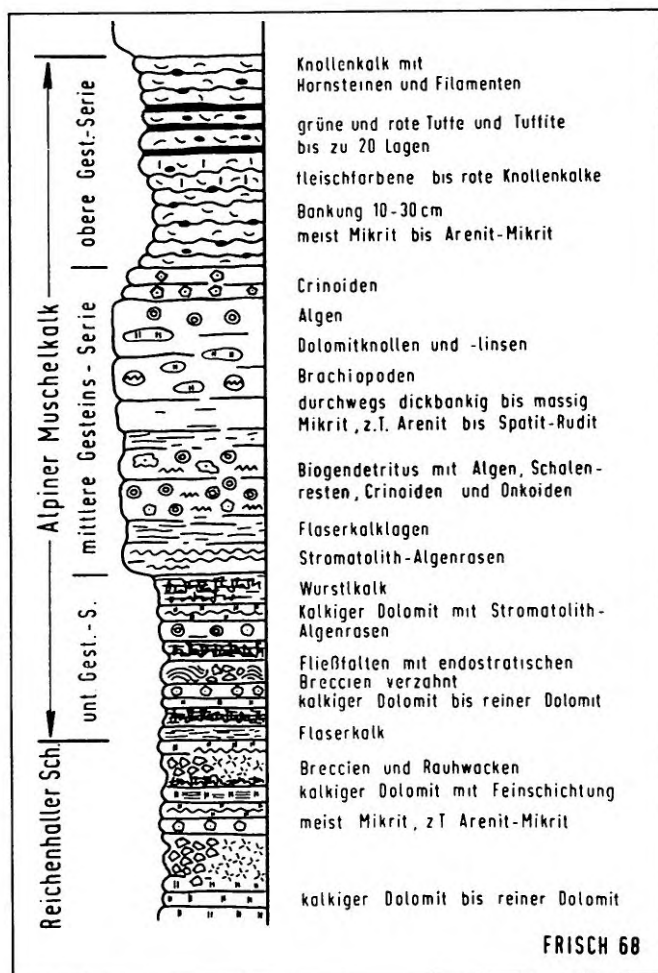


Abb. 3: Normalprofil des Alpen Muschelkalks (nach FRISCH, 1968)

2.1.2 Spezielle Probleme im Grenzbereich Anis/Ladin

Die geochemische Untersuchung konzentrierte sich hauptsächlich darauf, die erzhöflichen oberen Partien des Alpen Muschelkalks zu erfassen. Im Grenzbereich Anis/Ladin fehlen lithologische Zeitgrenzen, es treten nur Faziesgrenzen auf. Die Ablagerungen der oberen Partien des Alpen Muschelkalks (Knollenkalk, Reiflinger Schichten) setzen zwar im Anis vor den ladinischen Ablagerungen von Wettersteinkalk und Partnach Schichten ein, alle drei Faziestypen können sich jedoch lateral ablösen. Eine Obereinstimmung der biostratigraphischen Obergrenze des Anis mit der Obergrenze des Alpen Muschelkalks ist lokal möglich. Die Fazies des Alpen Muschelkalks kann sich aber ebenso bis ins untere Ladin fortsetzen (Abb. 4).

Für die zeitliche Korrelierung der Profile boten sich im oberen Bereich des Alpen Muschelkalks auftretende Pyroklastika (Pietra verde) an. Es handelt sich um 4 Zyklen von meist 5-30 cm mächtigen Tuff-Lagen (LIST, in Vorbereitung)⁴⁾.

Durch den Alpen Muschelkalk wird die charakteristische Faziesdifferenzierung in die bekannte Riff-Becken-Sedimentation des Ladin (Wettersteinkalk = Flachwasserbereich → Partnach Schichten = Tiefwasserbereich) eingeleitet. Zentrum und Randbereiche des Alpen Muschelkalkbeckens sind durch unterschiedliche Mächtigkeiten ihrer Gesteinsserien gekennzeichnet. Der Alpine Muschelkalk läßt verhältnismäßig gleichartige Ablagerungsbedingungen erkennen. Die eigentliche Ausbildung unterschiedlicher Faziesprovinzen in der Mitteltrias, verbunden mit einem stärkeren Einsinken des Meeresbodens, zeichnet sich erst in der ladinischen Geosynklinale ab (ZACHER, 1962).

FRISCH (1968, 1975) gliederte den Sedimentationsraum des Alpen Muschelkalks in 5 verschiedene E-W verlaufende Zonen, die von je einem Schichtprofiltyp repräsentiert werden. Die Schichtprofile unterscheiden sich im wesentlichen durch die Mächtigkeit der drei Schichtglieder des Normalprofils (Abb. 3). In der nördlichen Randzone gab FRISCH für den Alpen Muschelkalk eine Mächtigkeit von ca. 100 m an, die sich nach S zum Beckenzentrum hin auf 250-500 m erhöht. In der südlichen Randzone wird der Alpine Muschelkalk dann wieder ca. 120 m mächtig.

4) Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F.K. LIST, der mir in noch nicht veröffentlichten Unterlagen über die stratigraphische Parallelisierung der Tuff-Lagen im Alpen Muschelkalk Einsicht gewährte.

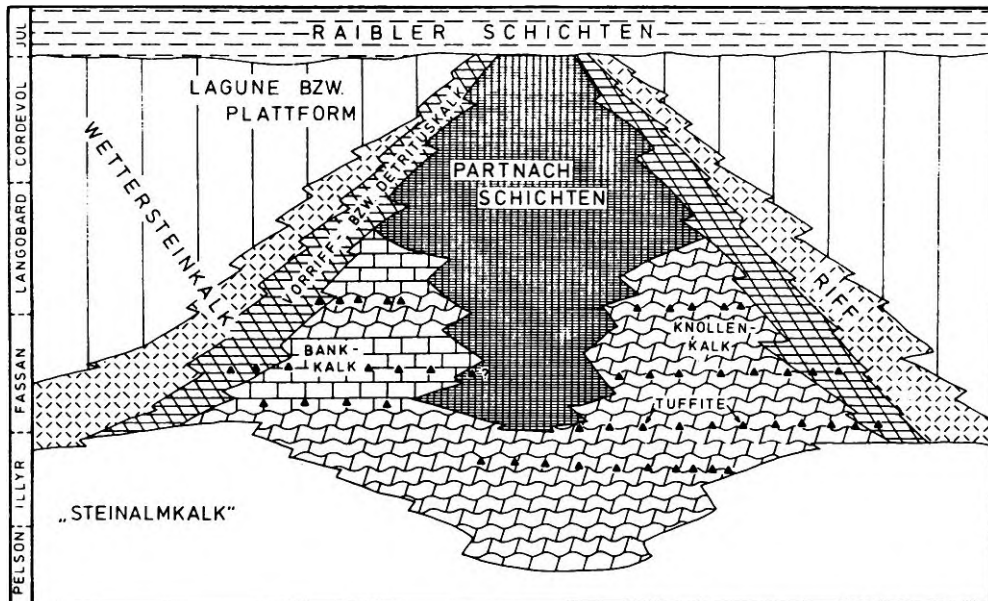


Abb. 4: Fazieschema vom mittleren Anis bis zum mittleren Karn im W-Teil der Nördlichen Kalkalpen (nach BECHSTADT & MOSTLER 1974, 1976)

LIST korrelierte Profile im Alpenin Muschelkalk anhand der mächtigsten Pietra verde-Lage des 3. Zyklus. Mit Hilfe der Pietra verde-Lage des 3. Zyklus konnten die Profile Flexenpaß S, Flexenpaß N, Zugspitze N, Silz und Martinswand korreliert werden (Tafel 1).

Bei Profilen, die nicht aufgrund vorhandener Tuff-Lagen parallelisiert werden konnten, wurde als Bezugslinie die Basis des Wettersteinkalks bzw. der Partnach Schichten benachbarter Profile möglichst gleichen Faziestyps gewählt.

2.1.3 Gesteinsfazies im Alpenin Muschelkalk

Den in den Nördlichen Kalkalpen beprobten Profilen lagen detaillierte geologische Aufnahmen der Alpenin Muschelkalkserien zugrunde (Tabelle 2). Besonderen Wert wurde der Auswahl der Probennahmeprofile beigemessen (Kap. 4.1.). Die Profile sollten nach den vorhergehenden Bearbeitern fazieell repräsentativ sein. Außerdem wurde bezüglich der Erfassung fazieell unterschiedlicher Bereiche des erzhöffigen (oberen) Alpenin Muschelkalks durch die Probennahme eine optimale Repräsentation angestrebt.

Die beprobten Profile liegen in einer E-W-Erstreckung von ca. 160 km.

Im Profil Zugspitze N beprobte Gesteine beinhalten für den erzhöffigen (oberen) Alpenin Muschelkalk typische Tuff-Serien im Zusammenhang mit ungewöhnlich erhöhtem SiO_2 -Gehalt. Die Tuff-Lagen werden bis zu 3 m mächtig. Erzmineralisation ist im Alpenin Muschelkalk dieses Gebiets nicht bekannt. Paläogeographisch gehören die beprobten Gesteinsserien zum Ablagerungsraum des Zentralen Alpenin Muschelkalkbeckens (FRISCH 1968, 1975).

Die in den Profilen Silz und Martinswand beprobten Gesteinsserien des erzhöffigen (oberen) Alpenin Muschelkalks gehören nach FRISCH (1968, 1975) paläogeographisch dem Ablagerungsraum des südlichen Beckenrands an. In beiden Profilen liegen Zwischenschaltungen von Tuff-Lagen in Begleitung von erhöhtem SiO_2 -Gehalt vor. Die Profile Silz und Martinswand typisieren unvererzten Alpenin Muschelkalk.

Mit den Flexenpass-Profilen beprobte Gesteinsserien charakterisieren die im Arlberg-Gebiet typische 2-Teilung des Alpenin Muschelkalks. In den oberen Alpenin Muschelkalkpartien sind ähnlich wie im Profil Zugspitze N Tuff-Serien und Lagen mit auffällig erhöhtem SiO_2 -Gehalt ohne Begleitung wesentlicher Erzmineralisation zwischengeschaltet.

Die in den Profilen St.Veith beprobten Gesteinsserien sind charakteristisch für Alpinen Muschelkalk als Nebengestein einer syngenetisch-sedimentären Pb-Zn-Lagerstätte. Vulkanite treten hier lediglich in Form von Schmitzen umgelagerter Pyroklastika auf.

Am Krabachjoch wurden Gesteinsserien des Alpinen Muschelkalks beprobt, die zwar durchgehend sehr hohen SiO_2 -Anteil, jedoch keine Einschaltungen von Tuff-Lagen aufweisen. Der Alpine Muschelkalk ist hier Nebengestein einer Ankerit (-Siderit)-Vererzung.

Die am weitesten westlich gelegenen Probennahmeprofile Davos-Silberberg erfaßten den Alpinen Muschelkalk eines isolierten Triasvorkommens mit besonderer fazieller Ausbildung. Ebenso wie bei den Profilen St.Veith sind Teile des Alpinen Muschelkalks Nebengestein einer syngenetisch-sedimentären Pb-Zn-Lagerstätte. Tuff-Lagen und erhöhte SiO_2 -Gehalte wurden hier nicht festgestellt.

Neben der geologischen Aufnahmen beinhalten die Arbeiten von MILLER (1965), HIRSCH (1966), FRISCH (1968, 1975), KUBANEK (1969) u. a. zusätzlich umfassende sedimentpetrographische Untersuchungen an Faziestypen des Alpinen Muschelkalks. Dennoch wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit einige Proben aus dem erzhöflichen (oberen) Teil des Alpinen Muschelkalks sedimentpetrographisch bearbeitet.

Die Auswahl der Proben konzentrierte sich hierbei auf die Bereiche, in denen sich geochemische Zn-, Pb-, F-, Mn-, Cu- oder Cr-Anomalien ergaben.

Beschreibungen der Mikrofazies ausgewählter Proben im Bereich von Spurenelementanomalien des erzhöflichen (oberen) Alpinen Muschelkalks sind mit den entsprechenden Dünnschliffabbildungen der Tafel 5 zu entnehmen. Da es sich bei diesen gezielten Einzeluntersuchungen lediglich um eine mikrofazielle Kontrolle der analytischen Proben handelte, wurde auf ausführlichere sedimentpetrographische Erörterungen verzichtet.

2.2 Probennahmeprofile im Anis der Südlichen Kalkalpen

Die Verteilung der Probennahmeprofile in den Südlichen Kalkalpen wurde auf die Nachbarschaft zu zwei der bedeutendsten kalkalpinen Pb-Zn-Lagerstätten beschränkt. Die mehr oder weniger systematische regionale Anordnung der Probennahmeprofile in den Nördlichen Kalkalpen fehlt hier.

Das Probennahmeprofil Auronzo/Valle Ambata liegt nahe der Pb-Zn-Lagerstätte Salafossa und der momentan nicht im Abbau befindlichen Pb-Zn-Vorkommen Auronzo und Argentiera.

Die im Gebiet um Auronzo auftretenden Pb-Zn-Vorkommen stehen unter laufender Bearbeitung von C. BRUSCA (S. Pietro di Cadore). Der Untersuchung dieser Erzvorkommen widmete sich auch R. ASSERETO (Universität Milano) im Rahmen einer geologischen Aufnahme der südalpinen Trias.

In der Umgebung der Pb-Zn-Lagerstätte Topla ermöglichte eine Untersuchungsbohrung die Gewinnung bergfrischer Probenmaterials aus nahezu der gesamten Muschelkalk-Serie.

Die Spurenelementverteilungen beider Probennahmeprofile wurden getrennt mit den geochemischen Verhältnissen der Probennahmeprofile aus den Nördlichen Kalkalpen verglichen.

Die faziellen Verhältnisse im Anis der Südlichen Kalkalpen und der Nördlichen Kalkalpen sind für eine exakte zeitliche Korrelation zu unterschiedlich. Außerdem fehlen die in den Nördlichen Kalkalpen in oberen anisischen Bereichen auftretenden und als Zeitmarke in Frage kommenden Tuff-Serien (Pietra verde). Im Gebiet des Profils Auronzo/Valle Ambata treten Pietra verde-Lagen lediglich in den "Buchensteiner Schichten" auf und werden deshalb hier als ladinisch angesehen.

Auf die Faziesverhältnisse in der Umgebung der Profile Auronzo/Valle Ambata und Topla/Mežica wird in den betreffenden Kapiteln eingegangen.

3. DIE LAGE DER PROBENNAHMEPROFILE

3.1 Ehemalige Grube Silberberg/Davos (Ducan-Gruppe)

Geographische Lage:

Im Bereich des Blei-Zink-Vorkommens Silberberg/Davos wurden zwei Probennahmeprofile beprobt. Das ehemalige Abbaugelände des Silberbergs liegt S Davos im Schweizer Kanton Graubünden und gehört zum Ducangebiet. Es erstreckt sich auf der SE-Seite des Landwassertals von Monstein im NE bis zum Wiesener Schaftäli im SW.

Aufschlußverhältnisse und Zugänglichkeit beider Probennahmeprofile sind gut. Die vorhandenen Alpenen Muschelkalkserien konnten lückenlos beprobt werden.

Das Profil Silberberg-Wiesener Schafttäli ist bei den ehemaligen Erzgruben ca. 2,2 km SW Monstein anzutreffen (ESCHER 1945). Es ist von Monstein aus in ca. 1/2 Std. über den Grubenweg zu erreichen, der ca. 400 m SW Monstein vom Weg Monstein-Jenisberg abzweigt.

Das Profil Silberberg-Landwasser befindet sich am NW-Ufer des Landwassers ca. 650 m SW Station Schelzoboden. Es wird von Schmelzboden aus über die am SE-Ufer des Landwassers entlangführende alte Straße Davos-Tiefencastel erreicht. Das Landwasser-NW-Ufer ist über eine Brücke ca. 200 m NE Schwabentobel zugänglich.

Kartenunterlagen:

Topographische Landeskarte der Schweiz 1:25 000 - (1216) Blatt Filisur (1973) und (1217) Blatt Scalettapaß (1973). EUGSTER & LEUPOLD: Geologische Karte von Mittelbünden 1:25 000, Blatt D: Landwasser (1929).

Geologischer Rahmen:

Geologische Untersuchungen in der Umgebung der ehemaligen Grube Silberberg/Davos gehen auf LEUPOLD in CADISCH et al. (1919) und EUGSTER (1923) zurück. Geologische Betrachtungen des Silberberg-Gebiets sind auch LEUPOLD in CADISCH et al. (1934), ESCHER (1935) und LEUPOLD in TRÜMPY & NABHOLZ (1967) zu entnehmen. Durch KOEPPINGHOFF (in Vorb.) erfolgte eine Neukartierung des Gebietes um das Erzvorkommen Silberberg.

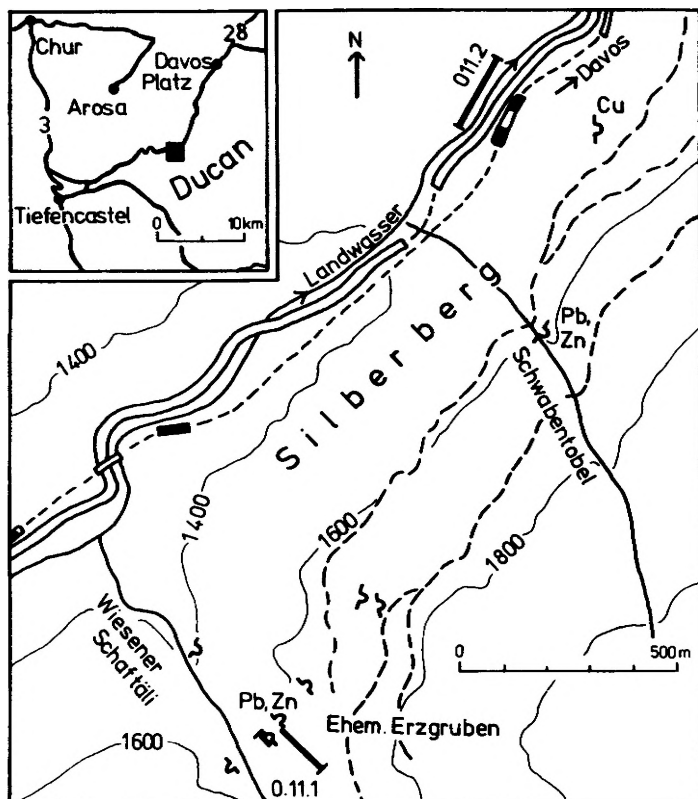


Abb. 5: Lage der Probennahmeprofile Silberberg-Wiesener Schafttäli (011.1) und Silberberg-Landwasser (011.2)

Das Gebiet um die ehemalige Grube Silberberg gehört zur Mucchetta-Ducan-Teildecke, dem südlichen, höheren Teil der oberostalpinen Silvretta-Decke. Der Silberberg bildet den SE-Flügel der Silberberg-Jenisberger-Synklinale. Das umlaufende Streichen im NE des Silberbergs deutet das Ausstreichen der Muldenachse in der Synklinale nach NE an. In Anlehnung an ESCHER (1935) wurde das Probenahmeprofil Silberberg-Wiesener Schafttäli an den SE-Flügel der Silberberg-Jenisberger-Synklinale gelegt. Es verläuft entlang dem Tälitobel an der NW-Seite des Wiesener Schafttälis senkrecht zum Schichtstreichen. Die Schichten liegen invers (Abb. 6). Sie streichen 60° und fallen 70° SE ein.

Das Profil Silberberg-Landwasser befindet sich auf dem NW-Flügel der Silberberg-Jenisberger Synklinale. Hier ist das Streichen der Schichten 90° , das Einfallen beträgt 55° S. Das Profil zieht sich entlang des nordwestlichen Landwasserufers und geht quer zum Schichtstreichen.

Die anisische Abfolge gliedert sich in drei Teile. Die unteren Partien werden durch knollige, crinoidenführende bankige Dolomite (Gracilis Schichten) aufgebaut. Darüber folgt der Recoarokalk, der sich aus brachiopodenführenden knolligen Kalken mit Einschaltungen schwarzer Tonlagen zusammensetzt. Die oberen Partien werden von knolligem bankigem Dolomit (Trochitendolomit) aufgebaut. Im Hangenden des Anis vermitteln bankige Dolomite (Mittlere Rauhwacke) zwischen Trochitendolomit und Arlbergkalk.

Durch die Probennahmeprofile wurde die gesamte anisische Serie erfaßt, die im Profil Silberberg-Wiesener Schafttäli eine Mächtigkeit von rund 115 m, im Profil Silberberg-Landwasser von rund 105 m aufweist.

Das Erzvorkommen Silberberg:

Die ehemaligen Abbaue des Silberbergs (Nr. 011, Kartei SCHNEIDER) folgen dem umlaufenden Streichen der Silberberg-Jenisberger-Synklinale vom Landwasser (ca. 500 m S Schmelzboden) um den Schwabentobel zum

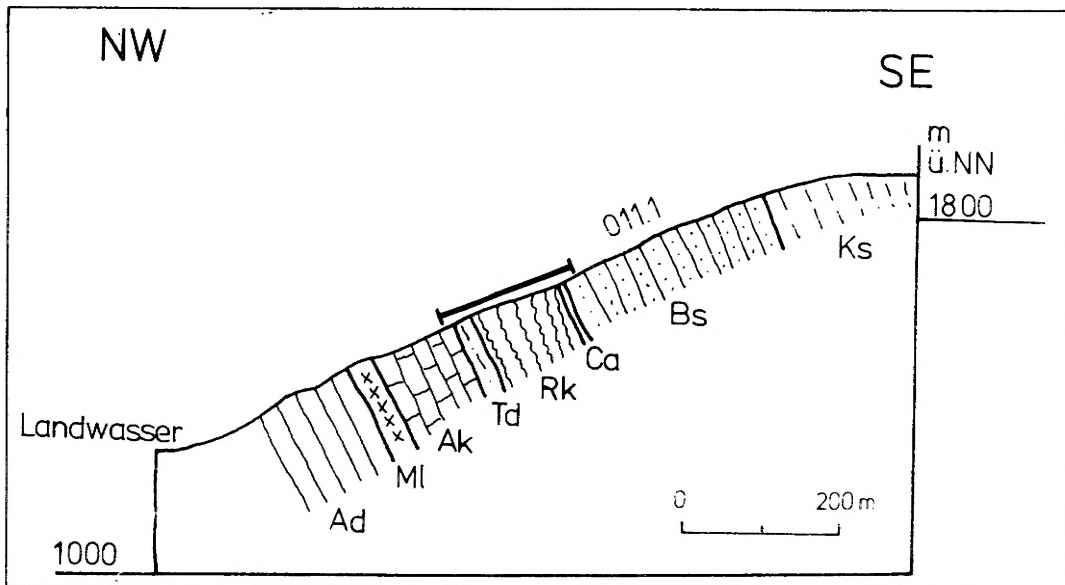


Abb. 6: Lage des Probennahmeprofiles Silberberg-Wiesener Schafstäli im Querschnitt des SE-Flügels der Silberberg-Jenisberger Synklinale (nach EUGSTER, 1923).
Ad Arlbergdolomit, MI Mittelladin, Ak Arlbergkalk, Td Trochitendolomit, Rk Recoarokalk und Gracilis Schichten, Ca Campiler Schichten, Bs Buntsandstein, Ks Kristallin der Silvretta-Decke.

Wiesener Schafstäli. Beim Nebengestein der Erzvorkommen handelt es sich in allen Fällen um Trochitendolomit.

Das Profil Silberberg-Wiesener Schafstäli schneidet den auf der nordöstlichen Talseite durch mehrere Stollenmundlöcher gekennzeichneten Pb-Zn-führenden Trochitendolomit. Der Trochitendolomit wird von den Gesteinsproben 88.0 bis 100.0 des Probennahmeprofiles erfaßt. Im Hangenden des Trochitendolomits schließen sich tadinische Gesteinsserien an. In einzelnen Gesteinsproben des Profils Silberberg-Landwasser fallen Cu-Mineralisationen in Form von Malachit und Azurit auf.

EUGSTER (1923) hielt das Erzvorkommen Silberberg für ein "Zinkblende und Bleiglanz führendes metasomatisches Lager im Trochitendolomit". ESCHER (1935) nahm im Vergleich mit benachbarten Erzvorkommen eine eingehende Untersuchung des Erzvorkommens am Silberberg vor. Er deutete das Pb-Zn-Vorkommen epigenetisch als "eine unter Mitwirkung metasomatischer Verdrängungen versetzte Zerrüttungszone".

3.2 Flexenpass (Arlberg)

Geographische Lage:

Die beiden Probennahmeprofile Flexenpass S und Flexenpass N liegen im Grenzgebiet der österreichischen Bundesländer Vorarlberg und Tirol auf Vorarlberger Seite.

Die morphologische Senke des Flexenpassgebietes bildet die Grenze Lechtaler Alpen/Klostertaler Alpen. Die beiden Probennahmeprofile befinden sich am S-Rand des westlichen Bereichs der Lechtaler Alpen. Sie sind am südlichen Anfang der Lawinenschutzbauten (Galerien) der Flexenpass-Profile aufgeschlossen, das Flexenpass S-Profil ca. 750 m, das Flexenpass N-Profil ca. 1 000 m NE Stuben a.A..

Die Probennahmeprofile am Flexenpass eignen sich für eine Beprobung wegen ihrer guten Zugänglichkeit und wegen der durch die Nähe der Flexenpassstraße bedingten guten Abtransportmöglichkeit der Gesteinsproben. Die Aufschlußverhältnisse waren gut, lediglich beim Flexenpass N-Profil war die Probennahme etwas lückenhaft.

Die Begehung des Flexenpass S-Profiles erfolgt am S-Hang des Flexentäli von der Flexenpassstraße aus N Tunnelingang durch ein Galeriefenster zur alten Flexenpassstraße.

Das Flexenpass N-Profil kann vom N-Hang des Flexentäli aus unterhalb der Galerie auf der alten Flexenpassstraße begangen werden.

Kartenunterlagen:

Topographische Karte des Deutschen und Österreichischen Alpenvereins - Lechtaler Alpen 1:25 000, Blatt Arlberg-Gebiet (1974). AMPFERER & REITHOFER: Geologische Karte der Lechtaler Alpen 1:25 000, Blatt Arlberg-Gebiet (1932). HELMCKE: Geologische Karte d. südl. Klostertaler Alpen 1:25 000 (1974).

DOERT & HELMCKE: Geologische Karte des Flexen-Passes 1:25 000 (1976).

Geologischer Rahmen:

Das Kalkalpin im Gebiet um den Flexenpass gehört der Lechtal-Decke im Sinne AMPFERER's an. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf die verschiedenen tektonischen Vorstellungen über den das Probennahmegebiet betreffenden Bau- und Bewegungsmechanismus einzugehen. Hierzu sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

Aus POLL (1967) bzw. RICHTER, D. (1974) sind Übersichten zur Erforschungsgeschichte des tektonischen Baus der Nördlichen Kalkalpen zu entnehmen.

Intensive geologische Bearbeitung erfuhr das Gebiet um den Flexenpass durch AMPFERER (1932, 1935) und in jüngerer Zeit durch HELMCKE & THIERBACH (1972), HELMCKE (1974), DOERT (1974), DOERT & HELMCKE (1976).

Durch HIRSCH (1966) und BECHSTÄDT & MOSTLER (1976) wurden detaillierte geologische Profilaufnahmen im Alpinen Muschelkalk am Flexenpass vorgenommen.

Der beprobte Alpine Muschelkalk ist Teil des zwischen Flexenpasshöhe und Arlbergstraße im Querschnitt aufgeschlossenen Kloster-

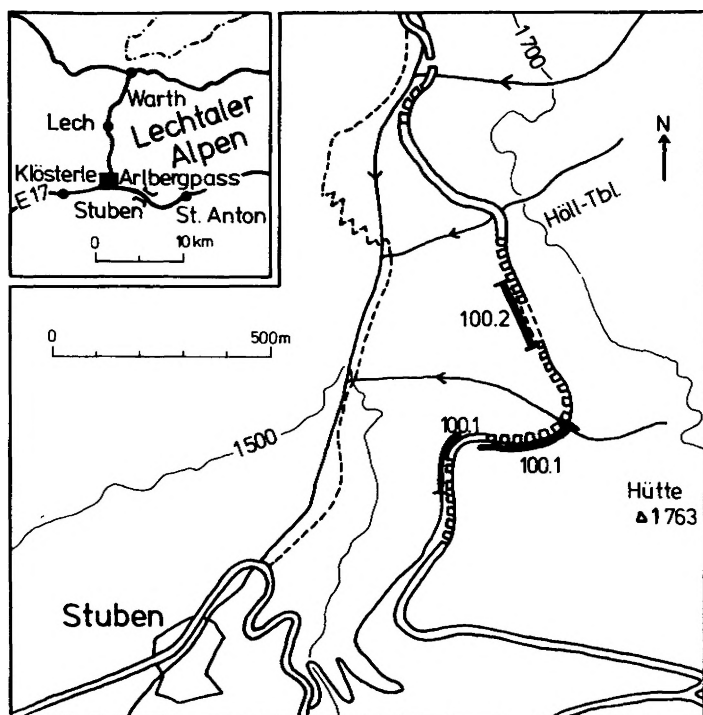


Abb. 7: Lage der Probennahmeprofile Flexenpass S (100.1) und Flexenpass N (100.2)

taler Sattels. Im Satteltoren treten die Rauhwacken der Reichenhaller Schichten auf, während die beiden Sattel-flügel mehr oder weniger ungestörte Serien des Alpinen Muschelkalks, der Partnach Schichten und der Arlberg Schichten darstellen. Das Profil Flexenpass S wurde an der S-Flanke, das Profil Flexenpass N an der N-Flanke der Antikline festgelegt (Abb. 8).

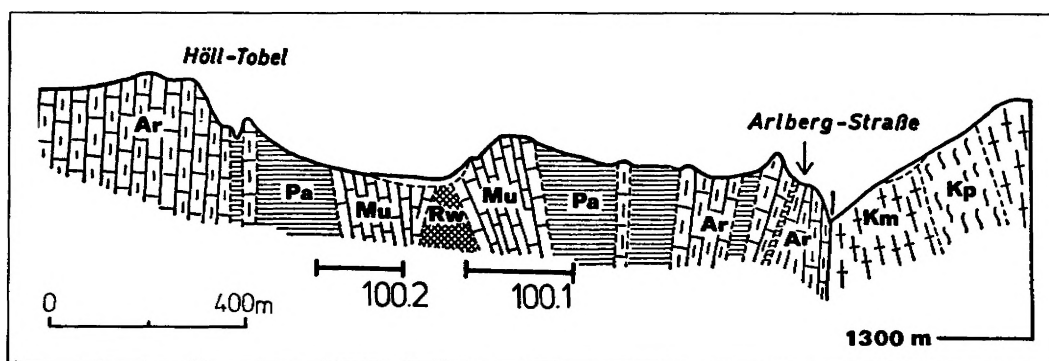


Abb. 8: Lage der Probennahmeprofile Flexenpass S und Flexenpass N im Querschnitt des Klostertaler Sattels (aus DOERT & HELMCKE 1976).
Ar Arlberg Schichten, Pa Partnach Schichten, Mu Alpiner Muschelkalk, Rw Reichenhaller Schichten, Km/Kp Kristallin der Ferwall-Gruppe.

Die Schichten der S-Flanke des Klostertaler Sattels streichen 10° und fallen mit $75-80^{\circ}$ SW ein. Das Schichtstreichen der leicht überkippten N-Flanke beträgt 5° , das Einfallen der Schichten $80-90^{\circ}$ SW.

Das Profil Flexenpass N und der größte Teil des Profils Flexenpass S verlaufen quer zum Schichtstreichen. Lediglich die untersten 5 Probennahmepunkte des Profils Flexenpass S liegen auf einer Linie, welche die

Streichrichtung in einem Winkel von 20° schneidet.

Die Serie des Alpen Muschelkalks wird durch bankige Kalke und Dolomite der Gutensteiner Schichten eingeleitet. Charakteristisch sind "Murstl-Kalke" und Spatkalke. Im Hangenden folgen hornsteinführende bankige Knollenkalke (Reiflinger Schichten), durch Einschaltungen von dünnen Pietra verde-Lagen gekennzeichnet.

Nach HIRSCH (1966) handelt es sich bei den Gutensteiner Schichten um Flachwasserfazies. Bei Ablagerung der Reiflinger Schichten hatte sich die Wassertiefe erhöht.

Im Flexenpaß-Gebiet wird der Alpine Muschelkalk rund 140 m mächtig. Das Profil Flexenpaß S beinhaltet die oberen 110 m, das Profil Flexenpaß N die oberen 60 m des Alpen Muschelkalks. Partnach Schichten stellen das Hangende dar.

3.3 Krabachjoch (W' Lechtaler Alpen)

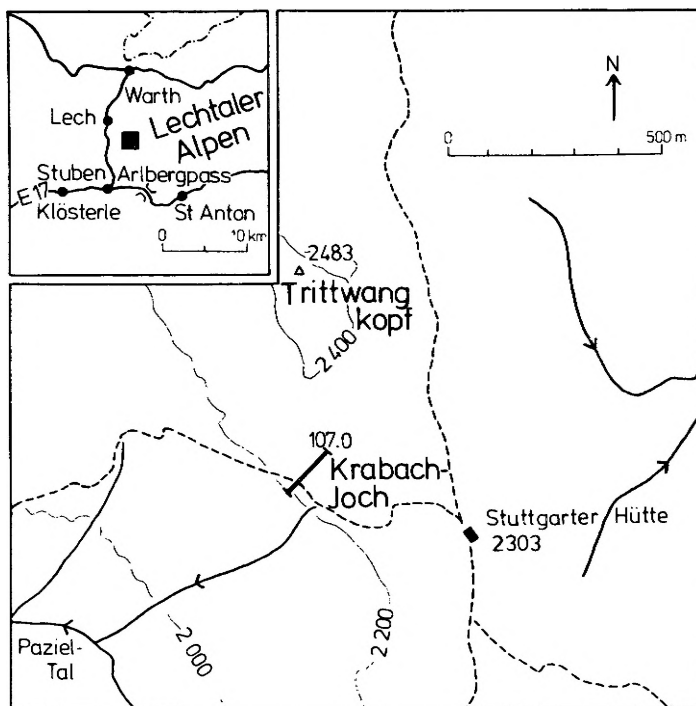


Abb. 9: Lage des Probennahmeprofiles Krabachjoch (107.0)

Krabachjoch-Deckscholle vor, um den regionalen Charakter der tektonischen Einheit zu betonen. Aus gleichem Grund wurde statt Inntal-Decke der Begriff Rüfi-Spitz-Deckscholle geprägt.

Weitergehende Informationen über geologische und tektonische Verhältnisse im Krabachjoch-Gebiet können den Arbeiten KOCH (1959, 1966), HIRSCH (1966), DOERT (1974) und DOERT & HELMCKE (1976) entnommen werden.

Die Gesteinsfolge der Krabachjoch-Deckscholle am S-Hang des Trittwang-Kopfs setzt sich aus alpinem Muschelkalk und Partnach Schichten zusammen. Der Alpine Muschelkalk liegt den Kössener Schichten der Rüfi-Spitz-Deckscholle auf. Seine untersten Partien sind durch die Deckengrenze tektonisch "abgeschnitten" (Abb.10).

Am S-Hang des Trittwang-Kopfs streichen die Schichten des Alpen Muschelkalks 110° und fallen mit 5° NE gegen den Hang ein. Das Profil Krabachjoch verläuft zum Hang wie zum Schichtstreichen senkrecht.

Die gesamte Schichtfolge des Alpen Muschelkalks besteht aus bankigen Dolomiten, die sich in den Gutensteiner Schichten durch Quarzsandanteil, in den Reiflinger Schichten durch Hornsteinführung auszeichnen. Die Beprobung erfaßte die oberen 70 m des Alpen Muschelkalks. Das Hangende wird von Partnach Schichten gebildet.

Geographische Lage:

Das Probennahmeprofil Krabachjoch liegt ebenso wie die beiden Flexenpaß-Profile in Vorarlberg unweit der Grenze zu Tirol. Das beprobte Gebiet befindet sich am S-Hang des Trittwang-Kopfs, ca. 3 km ENE von Zürs, ca. 500 m S Gipfel Trittwang-Kopf, ca. 400 m WNW Stuttgarter Hütte.

Für eine Beprobung des Alpen Muschelkalks liegen gute Aufschlußverhältnisse vor. Die oberen Partien sind jedoch wegen des starken Gefälles schwer begehbar.

Das Profil Krabachjoch schneidet den Fußweg von Zürs und dem Pazietal zum Krabachjoch bei Höhenmeter 2205, ca. 400 m vor Erreichen der Stuttgarter Hütte.

Kartenunterlagen:

Topographische Karte des Deutschen und Österreichischen Alpenvereins - Lechtaler Alpen 1:25 000, Blatt Arlberg-Gebiet (1974). AMPFERER & REITHOFER: Geologische Karte der Lechtaler Alpen 1:25 000, Blatt Arlberg-Gebiet (1932). DOERT & HELMCKE: Geologische Karte des Flexen-Passes 1:25 000 (1976).

Geologischer Rahmen:

Beim Probennahmeprofil Krabachjoch wurden Alpine Muschelkalkserien der Krabachjoch-Deckscholle beprobt.

Der Begriff Krabachjoch-Decke geht auf AMPFERER (1915) zurück. DOERT & HELMCKE (1976) zogen für Krabachjoch-Decke die Bezeichnung

Das Erzvorkommen Krabachjoch NW:

Der Alpine Muschelkalk am Krabachjoch wurde in der unmittelbaren Umgebung einer Fe-Vererzung beprobt. Die Gesteinsprobe 100.0 des Probennahmeprofiles Krabachjoch ist dem Schurf am Erzvorkommen Krabachjoch NW (Nr.107, Kartei SCHNEIDER) entnommen. Sie weist einen Fe-Gehalt von 8,1% auf. Die vererzte Zone befindet sich im Profil Krabachjoch ca. 35 m unterhalb der Grenze Alpiner Muschelkalk/Partnach Schichten. Es wurden Eisenkarbonat und Eisenhydroxyde beobachtet. Bei dem Nebengestein handelt es sich um Dolomit.

AMPFERER (1915) berichtete von "sedimentären" Erzvorkommen im Alpinen Muschelkalk am Krabachjoch. Nach TAUPITZ (1954) handelt es sich hier um eine FeCO_3 -Paragenese "diagenetisch-hydratischer" bzw. "deszendente oxydischer" Entstehung. KOCH (1958) veröffentlichte Analysen von Ankerit und Breunnerit der Vererzungen am Krabachjoch. Er hielt die Vererzungen für "hydrothermal-metasomatisch". HIRSCH (1966) nimmt eine "spät metasomatische" Vererzung "in primär bereits hämatitreichen Kalken und Dolomiten" an. VOHRZYKA (1968) schloß sich der Auffassung von KOCH (1958) an.

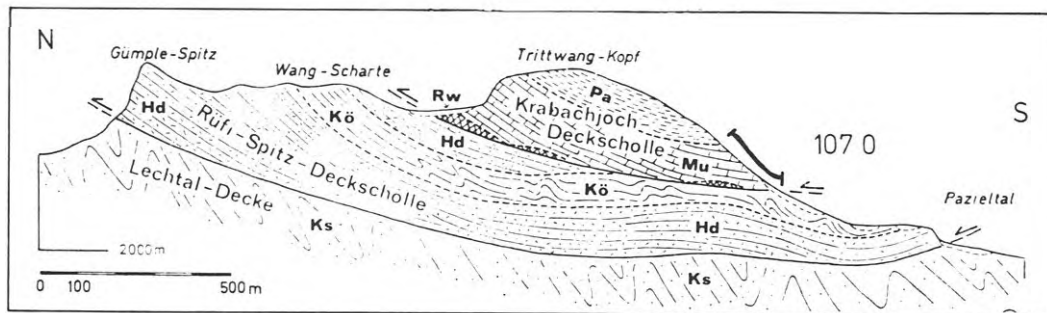


Abb. 10: Lage des Probennahmeprofiles Krabachjoch im schematischen N/S-Profil der Deckenserie am Krabachjoch (aus DOERT & HELMCKE 1976).
Ks Kreideschiefer, Kö Kössener Schichten, Hd Hauptdolomit, Ps Partnach Schiefer, Mu Alpiner Muschelkalk, Rw Reichenhaller Schichten.

3.4. Ehemalige Grube St.Veith (Heiterwand-Gruppe)

Geographische Lage:

In die unmittelbare Umgebung des Blei-Zink-Vorkommens St.Veith wurden drei Probennahmeprofile gelegt. Die Pb-Zn-Lagerstätte St.Veith befindet sich in den östlichen Lechtaler Alpen (Tirol/Österreich) am NW-Rand des östlichen Heiterwand-Zugs. Sie wird über eine Forststraße erreicht, die ca. 2,5 km N Nassereith von der Bundesstraße 314 (Fernpasstraße) nach W abzweigt und durch das Tegestal zur Hinteren Tarrenton-Alm führt.

Die Beprobung des Probennahmeprofiles St.Veith-Antonstollen (311.1) erfolgte am S-Ende des Hauptförderstollens der Anton-Stollensohle. Der Förderstollen verläuft 20° NE, in seiner Verlängerung südlich der Verladestelle 20° NW. Die Begehung des Antonstollens ist problemlos und ungefährlich. Die auftretenden Partien des Alpinen Muschelkalks sind überall zugänglich. Der Stolleneingang ist vom Forstweg aus zu sehen. Er befindet sich ca. 450 m WSW Schweinstein-Joch oberhalb der Halden und ist über den Grubenweg erreichbar, der am Schweinstein-Joch von der Forststraße nach S abzweigt.

Beim Probennahmeprofil St.Veith/Veith-Schürfe (311.2) liegen für eine lückenlose Beprobung der Alpinen Muschelkalkserien ähnlich gute Aufschlußbedingungen wie im Antonstollen vor. Das Profil befindet sich W Hanflandboden am E-Hang einer dem Hauptgipfel der Heiterwand im N vorgelagerten Flachreliefform. Es liegt ca. 1 km SSW Schweinstein-Joch, ca. 800 m NNE Heiterwand-Hauptgipfel, ca. 200 m SSE Eingang Bismarckstollen. Zum Erreichen des Profils St.Veith/Veith-Schürfe von der Forststraße am Schweinstein-Joch aus wird ca. 1 Stunde benötigt. Hierzu wird der Grubenweg vom Schweinstein-Joch am Eingang Antonstollen und dem ehemaligen Berghaus vorbei benutzt. An der Kehre des Grubenweges ca. 200 m SE Eingang Bismarckstollen wird der Anstieg nach SW über die Halde der Veith-Schürfe fortgesetzt.

Das Probennahmeprofil St. Veith-Ostausbiß (312.0) ist nach W von den Veith-Schürfen ca. 1,4 km, nach SW vom Heiterwand-Ostgipfel ca. 700 m, nach NE von der Vorderen Tarrenton Hütte ca. 550 m entfernt. Die Aufschlußverhältnisse am Schurf St.Veith-Ostausbiß ließen lediglich eine Beprobung in der unmittelbaren Umgebung des Schurfs zu. Der Anstieg zum Profil erfolgt über einen Weg, der ca. 250 m E Schweinstein-Joch von der Forststraße nach SE zur Vorderen Tarrenton Hütte abzweigt. Ca. 100 m NW Vorderer Tarrenton Hütte wird der Anstieg über die Almwiesen nach SSW fortgesetzt. Der Schurf St.Veith-Ostausbiß wird direkt unterhalb des Steilanstiegs zum Heiterwand-Ostgipfel angetroffen.

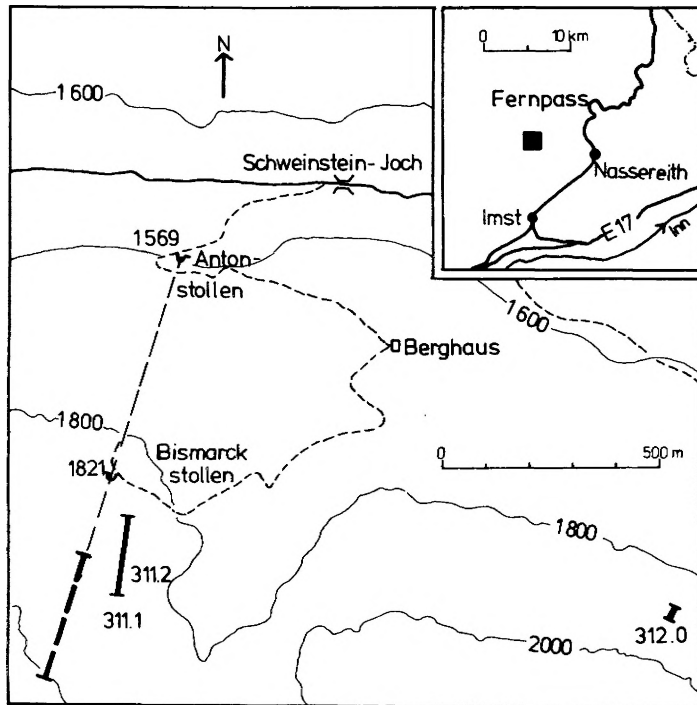


Abb. 11: Lage der Probennahmeprofile St.Veith-Antonstollen (311.1), St.Veith/Veith-Schürfe (311.2.) und St.Veith-Ostausbiß (312.0).

Kartenunterlagen:
Topographische Karte des Deutschen und Österreichischen Alpenvereins - Wetterstein und Mieminger Gebirge 1:25 000, Westblatt (1964). AMPFERER: Geologische Karte der Lechtaler Alpen 1:25 000, Blatt Heiterwand und Mutteköpfe (1932). WETZENSTEIN: Geologische Karte des mittl. Heiterwand-Gebiets 1:10 000 (1966); Erzvorkommen und Bergbau im Bereich der Blei-Zink-Lagerstätte St.Veith (Heiterwand/Tirol) 1:5 000 (1966); Grubenriß Anton-Stollensohle-Bergbau St.Veith 1:500 (1966).

Geologischer Rahmen:

Darstellungen der geologischen Verhältnisse in der Umgebung des ehemaligen Bergbaus St.Veith wurden von AMPFERER (1932) und RUPPRECHT (1938) vorgenommen. Die Klärung der Tektonik dieses Gebietes ist im wesentlichen BEURLIN (1943) und RICHTER, M. & SCHÖNENBERG (1954) zu verdanken.

Neue geologische Aufnahmen am N-Rand der Heiterwand erfolgten durch KROLL (1965) und WETZENSTEIN (1966).

Der am N-Rand der Heiterwand beprobte Alpine Muschelkalk gehört zu den Serien der Inntal-Einheit, welche den Heiterwand-Zug aufbauen. Es handelt sich hierbei um die westliche Fortsetzung der

Mieminger Antiklinale (BEURLIN 1943).

Der Alpine Muschelkalk wird im Liegenden durch eine Aufschiebung der Inntal-Einheit auf jüngere Gesteinsserien der Lechtal-Einheit tektonisch begrenzt.

Das Schichtstreichen der beprobten Gesteinsserien ist 85° , das Einfallen 65° SE. Alle drei Probennahmeprofile verlaufen quer zum Streichen, das Profil St.Veith-Antonstollen untertage, die Profile St.Veith/Veith-Schürfe und St.Veith-Ostausbiß übertage senkrecht zum Hang.

In der Umgebung der ehemaligen Grube St.Veith bestehen die unteren Partien des hier auftretenden Alpinen Muschelkalks aus massigen Kalken. Die oberen Partien setzen sich aus teilweise hornsteinführenden Knollenkalken zusammen. In beiden Niveaus ist jeweils eine Lage von nestartig auftretenden grünen Mergeln zu beobachten. Hierbei handelt es sich um eine spezielle Ausbildung der Pietra verde.

Im Heiterwandgebiet treten an anderer Stelle dünne Pietra verde-Lagen auf (KRAUS & SCHMIDT-THOMÉ, 1967). RUPPRECHT (1938) sah in den grünen Mergeln im Bismarckstollen einen Leithorizont für die Vererzung.

Vorwiegend in den Knollenkalken, untergeordnet in den massigen Kalken, treten Spatzonen auf. Tonschieferlinsen und schichtkonkordant eingelagerte Dolomite beschränken sich auf die massigen Kalke.

Im Hangenden folgen Partnach Schichten. Im Profil St.Veith/Veith-Schürfe sind die Partnach Schichten unmittelbar im Hangenden des Alpinen Muschelkalks als Mergel ausgebildet. Im Profil St.Veith-Antonstollen wird der Alpine Muschelkalk von Partnach-Kalken überlagert. Dies wird auf die Abscherung der unteren Partien der Partnach Schichten an einer streichenden Störung zurückgeführt.

Das Profil St.Veith-Antonstollen erfaßt die vorhandenen rund 155 m, das Profil St.Veith/Veith-Schürfe die vorhandenen rund 120 m Alpinen Muschelkalk. Im Profil St.Veith-Ostausbiß konnten nur die oberen 30 m des Alpinen Muschelkalks beprobt werden.

Das Erzvorkommen St.Veith:

Die Vererzungszone des ehemaligen Bergbaus St.Veith (Nr. 311 und 312, Kartei SCHNEIDER) ist ausschließlich an den Alpinen Muschelkalk gebunden. Sie läßt sich über ca. 700 m im Schichtstreichen verfolgen und ist

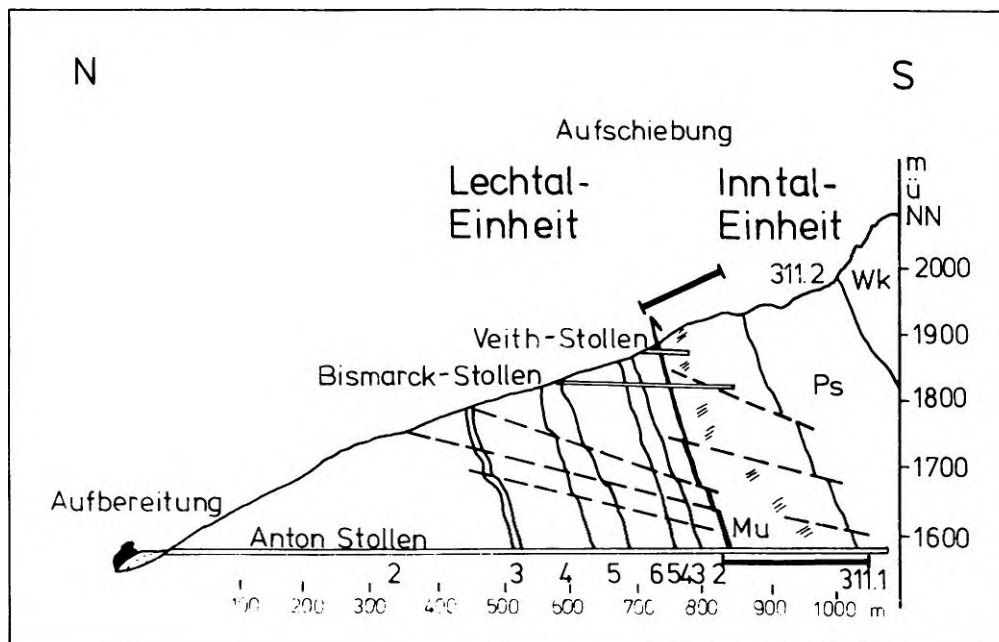


Abb. 12: Lage der Probennahmeprofile St.Veith-Antonstollen und St.Veith/Veith-Schürfe im Querprofil des ehemaligen Bergbaus St.Veith (vereinfacht nach Grubenrissen von RUPPRECHT 1934).
6 Aptychen Schichten, 5 Radiolarit, 4 Allgäu Schichten, 3 Kössener Schichten, 2 Hauptdolomit, Wk Wettersteinkalk, Ps Partnach Schichten, Mu Alp. Muschelkalk, ///// Erzabbau.

durch die St.Veith-Schürfe und den Schurf am St.Veith-Ostausbiß gekennzeichnet. Das Erzvorkommen liegt innerhalb der Inntal-Einheit, im Hangenden der Überschiebungsfläche auf die Lechtal-Einheit (Abb. 12).

Das Probennahmeprofil St.Veith-Antonstollen schneidet zwei Dolomitspatzonen mit Spuren von Bleiglanz und Zinkblende, welche die unvererzten stratigraphischen Äquivalente zu den Vererzungszonen bilden (WETZENSTEIN 1972). Die Dolomitspatzonen werden von den Proben 65.0 bis 82.0 und 145.0 bis 167.0 erfaßt. Eine Probenahme in der unmittelbaren Umgebung ausbleibender Erzvorkommen fand bei den Profilen 311.2 (Probe 174.0) und 312.0 (Probe 100.0) statt.

Nach Einstellung der Abbautätigkeit folgten mehrere Untersuchungen des Erzvorkommens St.Veith durch CLAR (1929) sowie die im Auftrag der Bleiberger-Bergwerks-Union erstellten Gutachten von HIESSLEITNER (1933), RUPPRECHT (1934, 1938), LEBER et al. (1938) und STIER (1942).

CLAR (1929, 1945) deutete das Erzvorkommen "Typus St.Veith" als hydrothermal mit einer bezeichnenden "kräftigen Metasomatose". Nach der Gliederung von SCHNEIDERHÖHN (1962) gehört das Erzvorkommen St.Veith zu den "metasomatisch-telethermalen Verdrängungslagerstätten in Karbonatgesteinen".

In neueren Bearbeitungen wird das Erzvorkommen für syngenetisch-sedimentär gehalten. TAUPITZ (1954) bringt die Erze mit Fällungen in Tiefenrinnen des ostalpinen Geosynklinalmeeres in Verbindung. Aufgrund eingehender geochemischer und petrographischer Untersuchungen wird das Blei-Zink-Vorkommen St.Veith von WETZENSTEIN (1966, 1972), basierend auf Arbeiten von HEGEMANN (1949, 1958, 1960) und SCHNEIDER (1953, 1954, 1964) in Zusammenhang "mit der Tätigkeit submariner Thermen in der aniso-ladinischen Geosynklinale" gesehen.

3.5. Zugspitze N (Wetterstein-Gebirge)

Geographische Lage:

Das Probennahmeprofil Zugspitze N wurde am NW-Rand des Zugspitzmassivs im Wetterstein-Gebirge festgelegt. Es befindet sich im Bundesland Bayern. Die Entfernung zum Ort Eibsee nach NW beträgt ca. 2 km, zur Zugspitzbahnstation Riffelriß nach SW ca. 1,4 km.

Der Alpine Muschelkalk im Bereich des Profils Zugspitze N ist in den Tälern am NW-Hang der Riffelspitzen sehr gut aufgeschlossen, jedoch schwer zugänglich.

Es werden ca. 1 1/2 Stunden benötigt, um von der Zugspitzbahnstation Riffelriß über den Schuttfächer NW Hohe Riffel und anschließend über den Bergsturz NW Südliche Riffelspitze zum Profil Zugspitze N zu gelangen. Das Profil zieht sich entlang des Schuttfächers im zweiten Tal NE des Bergsturzes. Der Rückweg

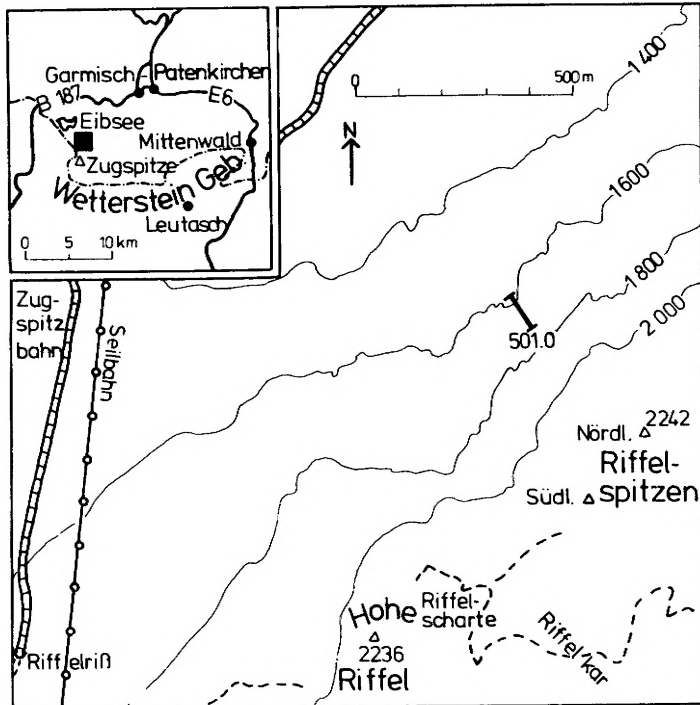


Abb. 13: Lage des Probennahmeprofiles Zugspitze N (501.0)

erfolgt zunächst durch einen Anstieg auf dem Bergsturz NW Südliche Riffelspitze. Über den Schuttfächer NW Hohe Riffel kann in Richtung des Pfeilers der Zugspitze-Seilbahn abgestiegen werden.

Kartenunterlagen:
 Topographische Karte des Deutschen u. Österreich. Alpenvereins - Wettersteingebirge 1:25000, Blatt Zugspitze (1962).
 Meßtischblätter 8531/8631 Zugspitze (1972) und 8532/8632 Garmisch-Partenkirchen (1973) der topograph. Karte v. Bayern 1:25 000.
 VIDAL: Geologische Karte des nordwestlichen Wettersteinmassivs u. seines nördl. Vorlandes 1:10 000 (1951).

Geologischer Rahmen:
 Das Gebiet am NW-Rand des Wettersteingebirges ist Teil der geologischen Aufnahme von REIS (1911). VIDAL (1951) nahm eine Neukartierung des nordwestlichen Wettersteinmassivs vor. Ergebnisse über Stratigraphie und Tektonik dieses Gebietes sind in VIDAL (1953) dargestellt.

Der im Profil Zugspitze N beprobte Alpine Muschelkalk steht im Verband der Lechtal-Decke. Er gehört zur Muschelkalk-Wettersteinkalkmasse des Waxenstein-Zugspitzkamms, die den N-Flügel der Höllental Mulde bildet (VIDAL 1953).

Aus Abb. 14 ist zu entnehmen, daß der Alpine Muschelkalk nordwestlich der Riffelköpfe durch eine Überschiebung gestört ist. Mit dem Profil Zugspitze N wurden lediglich die oberhalb der Überschiebung anzutreffenden Gesteinspartien beprobt.

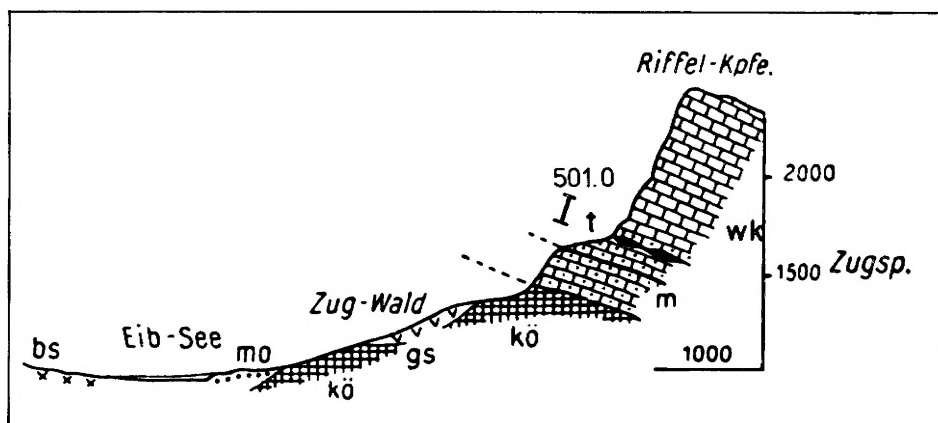


Abb. 14: Lage des Probennahmeprofiles Zugspitze N im geologischen Querprofil durch das nordwestliche Wettersteingebirge (nach VIDAL 1953).
 gs Gehängeschutt, bs Diluvialer Blockschutt, Mo Moräne, Kö Kössener Schichten, wk Wettersteinkalk, m, t Alpiner Muschelkalk, Tuffe.

Das Schichtstreichen der beprobten Gesteinsserie am NW-Hang des Zugspitzmassivs ist 75° , das Einfallen beträgt 25° SE. Das Profil Zugspitze N liegt senkrecht zum Hang und quer zum Schichtstreichen.

Das Profil Zugspitze N entspricht dem Schichtprofiltyp II (FRISCH, 1968, 1975), der den zentralen Teil des Alpinen Muschelkalkbeckens erfaßt.

Die Mächtigkeit der Alpinen Muschelkalkserie wird hier auf 300 m geschätzt (VIDAL 1953). Davon wurden für die Probennahme die oberen 70 m berücksichtigt, die durch hornsteinführende Knollenkalke vertreten sind. Bezeichnend sind mehrere Pietra verde-Lagen, von denen die unterste eine Mächtigkeit von 3 m (!) aufweist. Im Hangenden folgt Wettersteinkalk.

3.6 Silz (Laggers-Tschirgant)

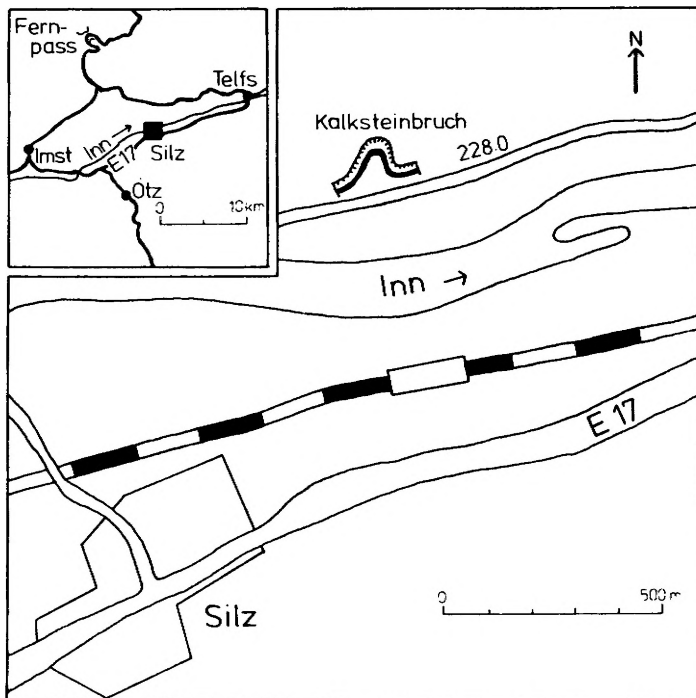


Abb. 15: Lage des Probennahmeprofiles Silz (228.0)

Geographische Lage:

Das Probennahmeprofil Silz liegt bei Silz am Inn (Tirol/Österr.) am S-Rand des Tschirgant-Simmering-Zugs. Es ist in einem z.Zt. stillgelegten Steinbruch am N-Ufer des Inn aufgeschlossen. Der Steinbruch ist von der Kirche im Ort Silz ca. 1 km nach NNE und vom Bahnhof Silz ca. 500 m nach N entfernt.

Bezüglich Aufschlußverhältnisse und Zugänglichkeit zeichnet sich das Profil Silz durch die Lage in einem Steinbruch mit gut ausgebautem Zufahrtsweg aus.

Den Steinbruch Silz erreicht man, indem man an der Kirche im Ortskern von Silz von der Durchgangsstraße abbiegt, den Inn überquert und am N-Ufer des Inn in Richtung E fährt. Nach ca. 1,1 km gelangt man zum Steinbruch.

Kartenunterlagen:

Kompass-Wanderkarte Imst 1:50000

Geologischer Rahmen:

Das Probennahmeprofil Silz erfuhr durch stratigraphisch, fazielle und paläontologische Untersuchungen mitteltriadischer Gesteine der Nördlichen Kalkalpen eine intensive Bearbeitung durch FRISCH (1968, 1975) und BECHSTADT & MOSTLER (1974, 1976).

Der Alpine Muschelkalk im Probennahmeprofil Silz gehört zur Basis der Inntal-Decke. Die tektonische Lage der beprobten Gesteins-

serie ist invers. Die Schichten im Steinbruch streichen 45° und fallen mit 65° nach SE ein.

Das Profil zieht sich an der E-Wand des Steinbruchs quer zum Streichen entlang der Steinbruchwand, wird durch eine die NW-Wand des Bruchs bildende Schichtfläche abgesetzt und setzt sich nach W am Zufahrtsweg zum Steinbruch fort.

Nach FRISCH (1968, 1975) repräsentiert das Profil Silz die Schwellenfazies (Schichtprofiltyp IV) am S-Rand des Alpinen Muschelkalkbeckens.

Im Steinbruch Silz tritt der mittlere Teil des Alpinen Muschelkalks als eine Wechsellagerung von massigen und gebankten Kalken, der obere Teil als gebankte Kalke auf, durch rote und grüne Pietra verde-Lagen unterbrochen. Im Hangenden folgt Wettersteinkalk.

Der Alpine Muschelkalk wird hier mindestens 100 m mächtig. Die Probennahme umfaßte davon die oberen 50 m.

3.7 Martinswand (Karwendel-Gebirge)

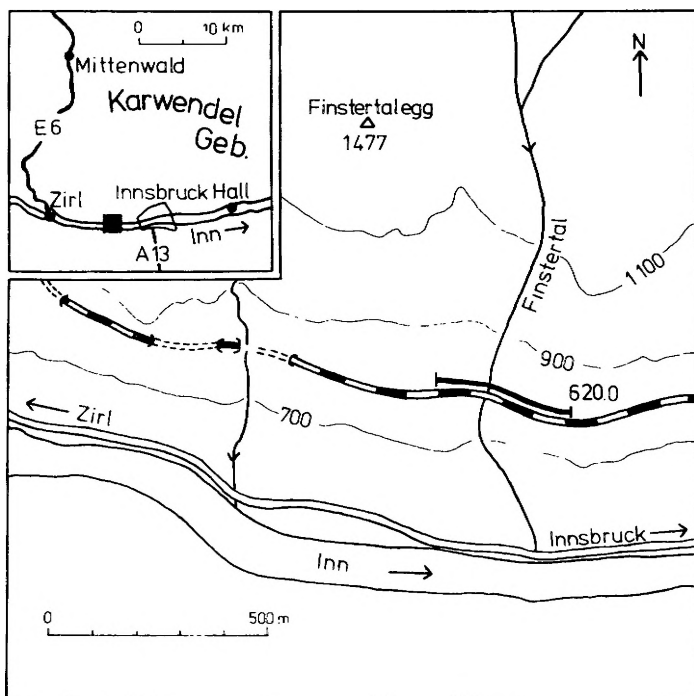


Abb. 16: Lage des Probennahmeprofiles Martinswand (620.0)

Geographische Lage:

Mit dem Probennahmeprofil Martinswand wurde eine Beprobung des Alpinen Muschelkalks in der Gegend von Innsbruck (Tirol/Österr.) vorgenommen. Die Martinswand befindet sich am S-Rand im westlichen Teil des Karwendel-Gebirges. Das Profil liegt an der Trasse der Eisenbahnlinie Mittenwald/Innsbruck ca. 4 km W Innsbruck, ca. 2 km E Zirl, ca. 600 m S Finstertaleck. Es beginnt im Liegenden bei Bahn-km 7.845 und endet ca. 40 m E Finstertaler Viadukt bei Bahn-km 8.340.

Bedingt durch sehr gute Aufschlußverhältnisse war eine lückenlose Probennahme über den gesamten Alpinen Muschelkalk möglich.

Die Trasse der Eisenbahn wird am schnellsten vom Parkplatz der Bundesstraße 171 ca. 1,2 km E Martinsbühel aus durch den Anstieg entlang einer Hochspannungsleitung erreicht. Bequemer ist die Benutzung des Abzweigs ca. 500 m W Kranebitten zur Eisenbahntrasse ca. 1 km E Probennahmeprofil.

Kartenunterlagen:

Topograph. Karte des Deutschen u. Österr. Alpenvereins - Karwendelgebirge 1:25 000, Westliches Blatt Mittenwald-Zirl (1933).

Geologischer Rahmen:

Die Arbeiten von AMPFERER & HAMMER (1898) und AMPFERER & OHNESORGE (1924) beinhalten

geologische Bearbeitungen des Gebietes an der Martinswand.

Zur Klärung der Paläogeographie in den Nördlichen Kalkalpen wurde das Profil Martinswand von FRISCH (1968), SARNTHEIN (1966, 1967), BECHSTADT & MOSTLER (1974, 1976) nach stratigraphischen, faziellen und paläontologischen Gesichtspunkten aufgenommen.

Das Kalkalpin im Gebiet um die Martinswand gehört der Inntaldecke an. Das Schichtstreichen der beprobten Gesteinsserien beträgt 60° , das Einfallen 55° NW. Das Profil Martinswand folgt der Bahnlinie. Es schneidet das Schichtstreichen im Winkel von $30-45^{\circ}$.

An der Basis des Alpinen Muschelkalks wechsellagern "Wurstl-Kalke" und bankige Kalke, die in den mittleren Partien in zum Teil dolomitisierte gebankte Crinoidenkalke übergehen. Der obere Bereich wird durch die charakteristischen hornsteinführenden Knollenkalke aufgebaut. Darüber folgt die Gesteinsserie des Wettersteinkalks.

FRISCH (1968, 1975) parallelisierte den unteren und mittleren Teil des Alpinen Muschelkalks mit Schichtprofiltyp III (Beckenfazies), den oberen Teil mit Schichtprofiltyp IV (Schwellenfazies).

Die fazielle Entwicklung im unteren Teil des Alpinen Muschelkalks drückt nach SARNTHEIN (1966) eine Ver-ringerung der Wassertiefe und der Wasserbewegung aus. Der mittlere Teil deutet Flachstwasserbereich an, während die Fazies der oberen Partien eine Vertiefung des Wassers und Riffnähe anzeigt.

Das Profil Martinswand erfaßt die gesamte, hier rund 175 m mächtige Abfolge des Alpinen Muschelkalks.

3.8. Valle Ambata/Auronzo (Sextener Dolomiten)

Geographische Lage:

Das Probennahmeprofil Valle Ambata liegt in der italienischen Provinz Cadore und gehört zu den Sextener Dolomiten. Es befindet sich ca. 4 km NW Auronzo und ca. 1 km SSE Gipfel Colle di Ligonto.

Die anischen Gesteinsserien sind gut aufgeschlossen, jedoch durch im Flußbett liegenden Blockschutt z.T. schwer zugänglich. Das beprobte Profil wird über den entlang dem Valle Ambata verlaufenden Fußweg von

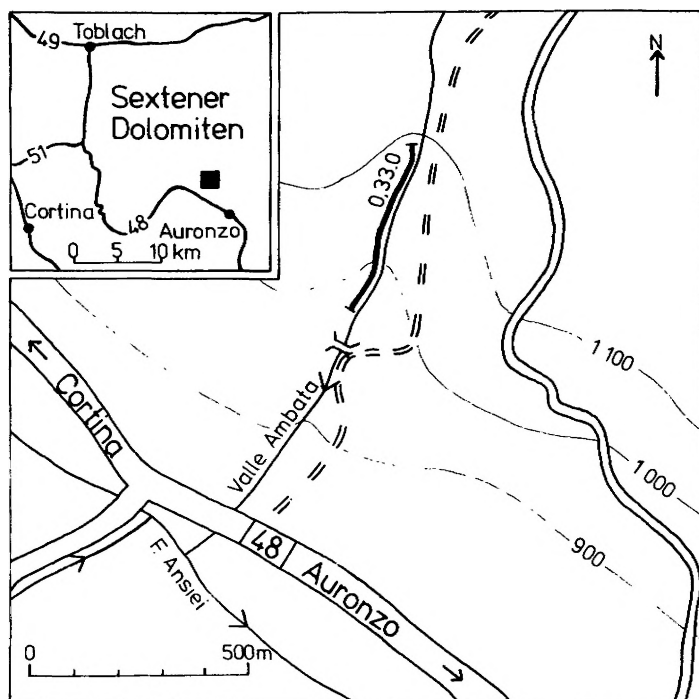


Abb. 17: Lage des Probennahmeprofiles Valle Ambata/Auronzo (033.0)

der Straße Auronzo-Cortina aus erreicht. Zu den stratigraphisch liegenden Partien des Profils muß der Fußweg an der Brücke ca. 450m NNE der Straße Auronzo/Cortina verlassen und im Tal aufgestiegen werden. Um zu den stratigraphisch höheren Partien zu gelangen, muß der Fußweg an der östlichen Tal-seite noch ca. 600 m verfolgt werden bis ein Abstieg zum Fluß möglich wird.

Den notwendigen Überblick über Geologie und Faziesverhältnisse erhielt der Verfasser von Dott. R. ASSERETO (Univ. Milano) und Dott. C. BRUSCA (S. Pietro di Cadore) auf Vermittlung von Prof. P. OMENETTO (Padua-IGCP).

Kartenunterlagen:

Wanderkarte Dolomiten 1:50 000, Blatt Cortina d'Ampezzo-Cadore. Geolog. Spezialkarte der Österreichisch-Ungarischen Monarchie 1:75 000, Blatt Silian und St.Stefano (1902)

Geologischer Rahmen:

Das Profil Auronzo/Valle Ambata verläuft senkrecht zum Hang und zum 95°-Streichen der Schichten; ihr Einfallen beträgt 10° NE.

Die Gesteinsserie des hier vorliegenden Anis wird eingeleitet durch bituminöse bankige Dolomite, die in den massigen "Serla"-Dolo-

mit übergehen. Darüber folgt eine Wechsellagerung von pyritführenden bankigen Kalken und Mergeln der "Formazione di Dont".

Der "Serla"-Dolomit und die "Formazione di Dont" sind zeitäquivalente fazielle Ausbildungen, die sich gegenseitig ersetzen können. Beim "Serla"-Dolomit handelt es sich um eine Schwellenfazies, die "Formazione di Dont" repräsentiert eine Beckenfazies.

Die obersten anisischen Ablagerungen sind hornsteinführende Knollenkalke der "Formazione di Bivere". Darüber leiten gebankte Dolomite der "Formazione dell'Ambata" die ladinische Hangendserie ein.

Mit dem Profil Auronzo/Valle Ambata wurden die obersten 95 m des hier wenig mehr als 100 m mächtigen Anis erfaßt.

3.9 Tiefbohrung T 8, Probennahmeprofil Topla/Mežica (Karawanken)

Beim Probennahmeprofil Topla/Mežica handelt es sich um eine, das Anis des östlichen Teils der Nördlichen Karawanken durchteufende Bohrung in der Umgebung der anisischen Blei-Zink-Lagerstätte Topla. Die feinstratigraphische Aufnahme der Tiefbohrung T 8 stand unter der Leitung von Dr. I. ŠTRUCL (Rudnica svinca in topilnica Mežica), dem der Verfasser auch die freundliche Überlassung der Bohrkern verdankt. Die Zusammenarbeit mit dem Betrieb Mežica erfolgt über die IGCP-Arbeitsgruppe.

Untersuchungen der Blei-Zink-Lagerstätte Topla sowie die Bearbeitung ihres geologischen Rahmens wurde von ŠTRUCL (1971, 1974) vorgenommen. ŠTRUCL (1971) gab für den östlichen Teil der Nördlichen Karawanken eine Mächtigkeit des Anis von 350-410 m an.

Nach betriebsinternen Aufzeichnungen von ŠTRUCL durchteufte die Bohrung T 8 395 m des Anis, wobei bis zum Hangenden noch rund 80 m fehlen. Das Anis müßte demnach eine Mächtigkeit von rund 475 m aufweisen. Eine tektonisch bedingte, aus der Bohrung nicht ersichtliche Erhöhung der Mächtigkeit ist daher nicht auszuschließen.

An den 113 aus den Bohrkernen entnommenen Proben wurde schon in Mežica eine mikroskopische Untersuchung der Gesteinsfazies sowie eine Analyse der Gehalte an Dolomit und unlöslichem Rückstand sowie eine Bestimmung

der Spurenelementgehalte von Zn und Pb durch Dithizon-Laboruntersuchungen vorgenommen.

Das erbohrte Anis unterliegt einer Dreiteilung in den liegenden Spodnji-Horizont, den mittleren Srednji-Horizont und den hangenden Zgornji-Horizont. Der Spodnji-Horizont wird von einer Serie gebankter Kalke gebildet. Den Srednji-Horizont leiten massive Kalke ein, übergehend in gebankte Kalke. Im oberen Teil liegen gebankte Dolomite vor. Mit dem Zgornji-Horizont folgt eine Wechsellagerung von gebankten Kalken und Mergeln. Das unmittelbar Hangende des Anis wird durch Wettersteindolomit aufgebaut.

4. ARBEITSMETHODEN

4.1 Probennahme

Der Probennahme und der Auswahl der Probennahmeprofile lag folgende Fragestellung zugrunde:

--- Inwieweit können im Alpen Muschelkalk in Niveaus mit bekannten Erzvorkommen geochemische Anomalien über mehrere Profile verfolgt und korreliert werden? Hierzu erfolgten Probennahmen in der direkten Umgebung von Erzvorkommen (Beispiel: Profile St. Veith) im Vergleich zu Probennahmen fernab bekannter Erzvorkommen (Beispiel: Profile Flexenpaß).

Bei der Methodik der Probennahme konnte auf Erfahrungen früherer Bearbeiter (KRANZ 1970, 1974; ZELLER 1970; KRISCHE 1972; ZIMMER 1976) zurückgegriffen werden. Diese Arbeiten befassen sich mit den erzhöflichen Serien des Wettersteinkalks bzw. seiner stratigraphischen Äquivalente.

SCHROLL (1975, Bd. I) gab einen umfassenden Abriß über die bei der Probennahme für die Geochemie zu beachtenden Fehlermöglichkeiten.

Die Probennahme erfolgte in Form von topographischen Probennahmeketten (Probennahmeprofilen) in geologisch hinreichend bekanntem Gelände. Die Profile sollten nach Möglichkeit faziell-regional repräsentativ und tektonisch nicht gestört sein. Daneben richtete sich ihre Auswahl:

--- nach Vorschlägen von früheren Bearbeitern in Frage kommender Gebiete, teilweise verbunden mit gemeinsamen Geländebegehungen.

--- nach Güte und Vollständigkeit vorhandener Unterlagen (geolog. Karten, Literatur, Dissertationen und Diplomarbeiten).

--- nach Güte der Aufschlußverhältnisse. Eine Probenahme an Profilen senkrecht zum Streichen ist am zweckmäßigsten. Die Vergleichbarkeit der Profile anhand stratigraphischer Leitniveaus (Pietra verde-Lagen) oder Grenzen lithofazieller Einheiten (Beispiele: Grenze Alpen Muschelkalk/Partnach Schiefer, Grenze Alpen Muschelkalk/Wettersteinkalk) mußten vorausgesetzt werden.

--- Nach Zugänglichkeit des Geländes, da Schwierigkeiten beim Abtransport des Probenmaterials erwartet wurden. Bezüglich der Nördlichen Kalkalpen war weiterhin eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Profile auf die Gesamtheit der Muschelkalkvorkommen im bayrisch-nordtiroler Gebiet erstrebenswert.

Die gewonnenen Gesteinsproben umfassen Kalksteine, Dolomitsteine, Tonsteine, Mergel und Tuffe. Sämtliche Gesteinsproben zeichnen sich durch Feinkörnigkeit und innere Homogenität aus. Die übliche Handstückgröße (Gewicht: 0,5 - 1 kg) konnte daher als Probenmenge für ausreichend befunden werden. Von jedem in sich faziell homogenen Gesteinspaket eines jeden Probennahmeprofils liegt mindestens ein Handstück vor.

Als Probennahmewerkzeug reichte ein Hammer mit gelegentlicher Benutzung eines Meißels in jedem Fall aus.

Zur Vermeidung von Kontaminationen fanden ausschließlich frische, unverwitterte Handstücke Beachtung.

Vor Beginn jeder Probennahme wurden die gewünschten Abstände mit Maßband oder Zollstock ermittelt. Die Wahl der Abstände zwischen den einzelnen Probennahmepunkten war durch folgende Überlegungen bestimmt:

--- Die geochemische Untersuchung des Alpen Muschelkalks sollte in erster Linie den erzhöflichen Schichtgliedern gelten. Die im Alpen Muschelkalk bekannten erzführenden Partien werden i.d.R. im oberen bzw. mittleren Teil des Alpen Muschelkalks angetroffen, (SCHNEIDER, 1964; Abb. 1) Hier wurde ein Abstand der Probennahmepunkte zwischen 1 und 3 m festgelegt. Damit war die Erwartung erfüllt, daß wenigstens 2 Probennahmepunkte in eine makroskopisch erkennbare, lithofazielle Einheit fallen.

--- Mit dem Nordalpinen Muschelkalk, insbesondere dem oberen und mittleren Teil, liegt eine homogene Gesteinsserie vor. In sich homogene Karbonatgesteinskomplexe werden durch Tuff-, Tonschiefer- und Mergelsteinlagen

unterbrochen. Die von vornherein erkennbare Verschiedenheit der in den oberen und mittleren Partien des Alpenen Muschelkalks auftretenden Gesteinsserien lassen bei der Analyse der Spurenelementgehalte ohnehin signifikante Unterschiede erwarten. Darum wurde in diesem Bereich meist auf eine systematische Probenahme verzichtet. Stattdessen kam eine differenzierte Probenahme zum Einsatz. Sie bedingte eine Reduktion der Probenabstände bei raschem Wechsel verschiedener Sedimentlagen. Außerdem waren dadurch Probenahmen verschiedener Gesteine an einem Probenahmepunkt möglich. Dies betraf hauptsächlich dünn- bis mittelbankige (3-30 cm) Tufflagen.

SCHROLL (1975, Bd. I) unterscheidet nach dem Standpunkt der Statistik 5 verschiedene Verfahrensweisen der Probenahme. Die systematische Probenahme setzt eine erkennbare homogene Ausbildung der zu beprobenden Gesteinsserie (reine Gesamtheit, ggf. nicht erkennbare gemischte Gesamtheit) voraus. Außerdem wird von gleichmäßigen Abständen der Probenahmepunkte ausgegangen. Die differenzierte Probenahme findet dagegen bei geologisch heterogenen Gesteinen (erkennbare gemischte Gesamtheit) ihren Einsatz.

--- Gegenüber den oberen und mittleren Partien des Alpenen Muschelkalks gab der untere Teil keinen Anlaß zur Erwartung stratigraphisch gebundener Spurenelementanomalien mit Hinweis auf Vererzungszone.

Beim unteren Teil des Alpenen Muschelkalks handelt es sich um eine in sich mehr oder weniger homogene Sedimentfolge. Die beobachteten lithofaziellen Merkmale ändern sich unbedeutend. Der Abstand der Probenahmepunkte wurde hier auf 5 m, teilweise auf 10 m erhöht. Gleichmäßige Abstände bei der Probenahme waren nur durch mangelhafte Aufschlußverhältnisse verhindert. Die Probenahme der unteren Muschelkalkserien war daher annähernd systematisch. Die Spurenelementanalyse der Gesteinsproben aus dem unteren Teil des Alpenen Muschelkalks sollte zudem der Ermittlung von Background-Werten dienen.

Die Markierung der einzelnen Probenahmepunkte erfolgte mit Sprühfarbe. Hierdurch sollte bei interessanten geochemischen Laborergebnissen eine spätere Detailprobenahme ermöglicht werden. Die Handstückentnahme war jeweils an die markierte Gesteinsbank gebunden. Hierdurch wurde die subjektive Bevorzugung von weichem, gut spaltbarem Gestein gegenüber hartem Gestein ausgeschlossen.

Als Verpackungsmaterial hatten Kunststofftüten (300 x 200 x 0,2 mm) ausreichende mechanische Festigkeitseigenschaften. So konnte eine gegenseitige Kontaminierung der Gesteinsproben während des Transports ausgeschlossen werden. Sofort nach Verpackung der Gesteinsproben wurden die Kunststofftüten mit Kleband fest verschlossen, mit wasserfestem Filzschreiber etikettiert und zum Transport in Holzkisten gegeben.

Die Gesteinsproben erfuhren in den einzelnen Profilen mit Rücksicht auf spätere EDV-Auswertung je Profil eine fortlaufende Numerierung. Dazu wurde der Probenahmepunkt, der die Pietra verde-Lage des 3. Zyklus erfaßt (Kap. 2.1.2.) als Schichtmeter 100 definiert.

Zum Hangenden erfolgte eine Schichtmeterangabe der Probenahmepunkte mit abnehmenden Nummern, zum Liegenden mit zunehmenden Nummern. So wurde bei allen Probenahmeprofilen verfahren, in denen eine Tuff-Lage eindeutig als die mächtigste Tufflage des 3. Zyklus erkannt wurde.

Diese Verfahrensweise war jedoch wegen fehlender oder mangelhafter Ausbildung der Tuff-Lagen nicht bei allen Probenahmeprofilen möglich. In solchem Fall wurde Schichtmeter 100 willkürlich rund 10-20 m unterhalb der Hangendgrenze des Alpenen Muschelkalks angenommen.

Bei Entnahme von mehreren Gesteinsproben an einem Probenahmepunkt erfolgte die Schichtmeterangabe unter Beifügung einer Zusatznummer.

Um Verwechslungen der einzelnen Probenahmeprofile zu vermeiden, war für jede Probe die Kennzeichnung des jeweiligen Profils notwendig. Die Kennzeichnung erfolgte nach Kartei SCHNEIDER.

Beispiel: Bei Schichtmeter 100 des Flexenpaß S-Profiles wurden 4 Gesteinsproben entnommen. Die Nummer des Flexenpaß S-Profiles ist 100.1 (vergl. Tabelle 1). Die Nummern der 4 Gesteinsproben heißen demnach 100.1/100.0, 100.1/100.1, 100.1/100.2 und 100.1/100.3.

Zusätzlich wurden 112 Proben des Profils Topla-Tiefbohrung (T 8) analysiert, die von Herrn Dr. I. STRUCL (Rudnika svinca in topilnica Mežica) in analysenfeinem Zustand zur Verfügung gestellt wurden. Ihre Numerierung erfolgte analog.

4.2 Analysenmethoden

Zur Bestimmung der Spurenelementgehalte von Mg, Sr, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr kam die Atom-Absorptionsspektrophotometrie (AAS) zur Anwendung.

Für die Analyse der Fluorgehalte wurde ein Verfahren verwendet, das die Kombination aus einer Fluorbestimmungsapparatur und einer fluoridsensitiven Elektrode darstellt.

4.2.1 Probenzerkleinerung

Für die hier angewandten geochemischen Analysenmethoden mußten die Gesteinsproben bis zu Pulverform (Analysenfeinheit) zerkleinert werden.

Der erste Schritt der Probenzerkleinerung war das Zersägen jedes Handstücks. Dies diente dazu, daß:

- für spätere Untersuchungen oder zur Dokumentation die Hälfte jeder Gesteinsprobe als Belegstück existiert,
- eine gesägte Fläche die makroskopische Gesteinsansprache erleichtert,
- sämtliche noch an der Gesteinsprobe vorhandenen Verwitterungsflächen abgesägt werden können.

Bei dem Profil Flexenpass S (100.1) mußten in den unteren Partien des Alpenen Muschelkalks 5 Gesteinsproben (Schichtmeter 178-195) am Straßenrand der Flexenpasstraße genommen werden. Der Abstand der Probenbennahmepunkte zum vorbeifahrenden Verkehr betrug 1-2 m. Die Flexenpasstraße wird vom Autoverkehr stark frequentiert. Die Möglichkeit einer Pb-Kontamination müßte deshalb in Erwägung gezogen werden.

Die im Flexenpass S-Profil zwischen Schichtmeter 150 und 195 genommenen Gesteinsproben fallen in den mehr oder weniger homogenen unteren Bereich des Alpenen Muschelkalks, der annähernd systematisch beprobt wurde. Daher interessierte, inwieweit Gesteinsproben, zwischen Schichtmeter 178 und 195 am Straßenrand genommen, gegenüber Gesteinsproben, zwischen Schichtmeter 150 und 173 genommen, durch Autoabgase kontaminiert waren.

Bei der Spurenelementanalyse gab es zwischen Gesteinsproben vom Straßenrand (Schichtmeter 178-195) und Gesteinsproben nicht vom Straßenrand (Schichtmeter 150-173) jedoch keine sichtbaren Unterschiede im Pb-Gehalt. Durch das sorgfältige Abschlagen bzw. Absägen aller Verwitterungsflächen von frischen Karbonatgesteinen kann somit eine Kontaminierung durch Autoabgase ausgeschlossen werden.

Die weitere Probenzerkleinerung erfolgte in zwei Schritten, einer Grobzerkleinerung und einer Feinzerkleinerung.

Zur Grobzerkleinerung kam ein Schraubstock zum Einsatz.

Vom Schraubstock ausgehende Kontaminierung durch Eisen oder Stahlveredler sollte so niedrig wie möglich gehalten werden. Hierzu wurde vor dem Brechen jeder Probe eine Plastikfolie zwischen Schraubstock und Probe gelegt. Die Festigkeitseigenschaften der Plastikfolie reichten nicht immer aus, um die Berührung von Probenmaterial mit den Schraubstockbacken in jedem Fall auszuschließen. Deshalb wurde zusätzlich nach dem Brechen jeder Probe eine Reinigung der Schraubstockbacken mit einer Stahlbürste vorgenommen.

Die Bearbeitung der Proben mit dem Schraubstock ermöglichte eine Zerkleinerung auf Bruchstücke < 1 cm Durchmesser. Gelegentlich war für die weitere Zerkleinerung zu viel Probenmaterial vorhanden. In solchem Fall wurde die vorgebrochene Probe entsprechend der zur Weiterverarbeitung nötigen Probenmenge geviertelt.

Die Feinzerkleinerung geschah mit einer Labor-Schwingscheibenmühle (Siebtechnik GmbH, Mülheim/Ruhr, Fabriknr. 37 115). Das Mahlgefäß, bestehend aus einem Ring und einem Stein, hat einen Inhalt von 150 ccm. Bei dem Material handelt es sich um eine Co-Mo-Stahl-Legierung.

Die Schwingscheibenmühle erreichte die hier erforderliche Analysenfeinheit innerhalb von einer Betriebsminute. Gelegentlich reichte die nach jedem Mahlvorgang vorgenommene routinemäßige Reinigung des Mahlgefäßes mit Preßluft, Bürste und quarzhaltigem Waschmittel nicht aus. In solchem Fall wurde das Mahlgerät durch das Einschleiben eines Mahlvorganges mit grobem Quarzsand gereinigt.

Die bei der differenzierten Probenahme genommenen Tuff-Gesteinsproben ließen gegenüber den Karbonat-Gesteinsproben starke Abweichungen in den Spurenelementgehalten erwarten. Um jede Möglichkeit einer Kontaminierung der Karbonat-Proben durch die Tuff-Proben auszuschließen, wurden die Tuff-Proben getrennt von den Karbonat-Proben am Ende jeder Mahlserie feinzerkleinert.

Die Verunreinigung durch verwendete Zerkleinerungswerkzeuge wurde ohne besondere Fehlerrechnung in Kauf genommen. Geringe Fehler durch Fe-Kontaminierung können bei meist zwischen 1 000 und 5 000 ppm liegenden Fe-Gehalten vernachlässigt werden. Eine Kontaminierung durch die Mahlgefäße der Schwingscheibenmühle erübrigte sich, da die Spurenelemente Co, Mo, Ni nicht analysiert wurden.

4.2.2 Die Spurenelementanalyse mit dem Atom-Absorptions-Spektrophotometer (AAS)

Für die Spurenelementanalysen wurden zwei AAS-Geräte benutzt (Perkin Elmer, Mod. 303 und Perkin Elmer, Mod. 400).

Zur Ausrüstung des Perkin Elmer, Mod. 303 gehört ein Digitalanzeigergerät (Concentration Readout DCR 1) sowie ein Schreiber (Perkin Elmer Hitachi Recorder 165). Beim Perkin Elmer, Mod. 400 ist die Digitalanzeige Teil des Gerätes. Über Schreiber (Perkin Elmer Recorder 56) erfolgt eine zusätzliche Registrierung.

Für die Bestimmung der Elemente Pb, Cu, Cr wurde das Gerät Perkin Elmer, Mod. 400 um eine Graphitrohrküvette (Perkin Elmer Graphit Cell Power Supply HGA 74) erweitert.

Bei dem AAS handelt es sich um eine relativ junge Analysenmethode, deren Aufschwung und Einzug in breit gestreute naturwissenschaftliche Arbeitsbereiche während der 60er Jahre erfolgte.

Über Funktionsweise, Anwendungsbereiche und Grenzen der AAS existiert eingehende Grundlagenliteratur. Hierbei soll auf die Ausführungen von RAMIREZ-MUNOZ (1968), ANGINO & BILLING (1972) und WELZ (1972) hingewiesen werden.

Als Anleitung zur Inbetriebnahme und Arbeitsmethodik des AAS dienen die "Analytischen Methoden der Atom-Absorptions-Spektrometrie" und die "Graphitrohrküvette HGA 74 - Beschreibung und Bedienungsanleitung" vom Bodenseewerk PERKIN ELMER & CO. GmbH (1974). Die Hefte der Zeitschrift "Atomic Absorption Newsletter" geben einen Überblick über die Anwendungsbereiche und den jeweiligen Entwicklungsstand der AAS.

Weiterhin liegen am Berliner Institut für Angewandte Geologie auf dem Sektor Montangeologie gemachte Erfahrungen mit der AAS vor. Hierbei sind die Arbeiten KRANZ (1970, 1974), ZELLER (1970), KRISCHE (1972), BISTE (1975), LEHMANN (1975), PAGEL (1975) und CRAMER (1976) zu erwähnen.

4.2.2.1 Probenaufschluß

Für den Aufschluß der gemahlten Proben wurde das bei KRANZ (1974) bewährte Verfahren übernommen. Jede Probe erfuhr die gleiche Behandlung.

- Durchmischen des Probenpulvers.
- Händisches Vierteln der Probe, bis etwas mehr als die Probenmenge der erforderlichen Einwaage erreicht ist.
- Probeneinwaage: 2,0000 g.
- Aufschluß in 100 ml Becherglas mit 30 ml HCl 1:1 (analysenrein, 37 %).
- Rund 30 min bis zum Aufkochen auf Heizplatte erhitzen.
- Zugabe von 3 ml HNO₃ (analysenrein, 65 %).
- Zum Aufkochen erhitzen, bis Entwicklung von braunem NO₂ abgeschlossen ist (rund 10 min.).
- Eingabe der Restlösung (rd. 10 ml) in 200 ml Meßkolben.
- Probenrückstand wird abfiltriert. Die Probenlösung stellt damit eine 100fache Verdünnung des Probenpulvers dar.
- Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur Restlösung mit aqua dest. auf 200 ml auffüllen. Dabei Auswaschen des Rückstandes in der Filtertüte mit aqua dest.
- Abfüllung der Probenlösung in 250 ml Polyäthylenflaschen.
- Filtertüte mit Probenrückstand in Trockenschrank trocknen (rd. 60 min bei 70° C).
- Auswiegen der trockenen, mit Probenrückstand gefüllten Filtertüte.
- Gravimetrische Bestimmung des Probenrückstandes durch Differenzbildung: Gewicht Filtertüte mit Probe gefüllt - Gewicht Filtertüte leer.

4.2.2.2 Meßmethodik

Prinzip:

Die Atom-Absorptions-Spektrometrie beruht auf Beobachtung der Absorption von Lichtenergie durch Atome. Die Absorptionsfähigkeit von Atomen eines bestimmten Elementes wird bei bestimmter Zufuhr von Lichtenergie quantitativ erfaßt. Die Anwendbarkeit der Licht-Absorption ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d$$

E = Extinktion

I₀ = Intensität des Primärstrahls

I = Intensität des abgeschwächten Strahls

k = Absorptionskoeffizient

c = Konzentration

d = Dicke des Mediums, durch das die Lichtmenge geht

Instrumenteller Aufbau:

Die wesentlichen Bestandteile und der Strahlengang des AAS sind in Abbildung 18 dargestellt.

Die Pb-, Cu- und Cr-Gehalte waren i.d.R. zu gering, um vom optimalen Arbeitsbereich der Flammen-AAS erfaßt zu werden. Anstelle des Luft/Azethylen-Brenners wurde zur Atomisierung eine Graphitrohrküvette in den Strahlengang des AAS eingebaut. Hierdurch konnte die Nachweisgrenze bei Pb ungefähr um das 20fache, bei Cu und Cr ungefähr um das 100fache gesenkt werden.

Der Deuterium-Untergrund-Kompensator wurde in Anspruch genommen, um Untergrundeffekte des Lichts so weit wie möglich zu eliminieren.

Bezüglich weiterführender Erklärungen über den Funktionsmechanismus des AAS sei auf die oben angegebene, einschlägige Literatur verwiesen.

Messung:

Das Ansetzen der Standardlösungen geschah mit Eichlösungen der Fa. MERCK (Titrisol). Zur Vermeidung von chemischen Interferenzen wurde darauf geachtet, daß das Medium der Standardlösung dem Medium der Probenlösung in Zusammensetzung (HCl, HNO₃) und Wasserstoffionenkonzentration entsprach.

Bei jeder Meßreihe liefen drei von KRANZ (1974) analysierte Kalksteinproben aus dem Wettersteinkalk (Bergbau Lafatsch, Stefanie-Stollen I, Probennummern 522, 540, 587) mit.

KRANZ (1974) ermittelte innerhalb seiner Meßreihen die Ca- und Mg-Gehalte sowie die Spurenelementgehalte der Standards GFS 400 (Dolomit) und GFS 401 (Kalkstein) der Fa. G.F. SMITH (Columbus/Ohio). KRANZ verglich seine GFS-Analysedaten mit Standarddaten, angegeben von G.F. SMITH für Ca und Mg und Spurenelementdaten, von THOMSON et al. (1970) für GFS-Standards mit Roentgenfluoreszenz-Analyse ermittelt. Hierbei stellte sich eine gute Übereinstimmung heraus.

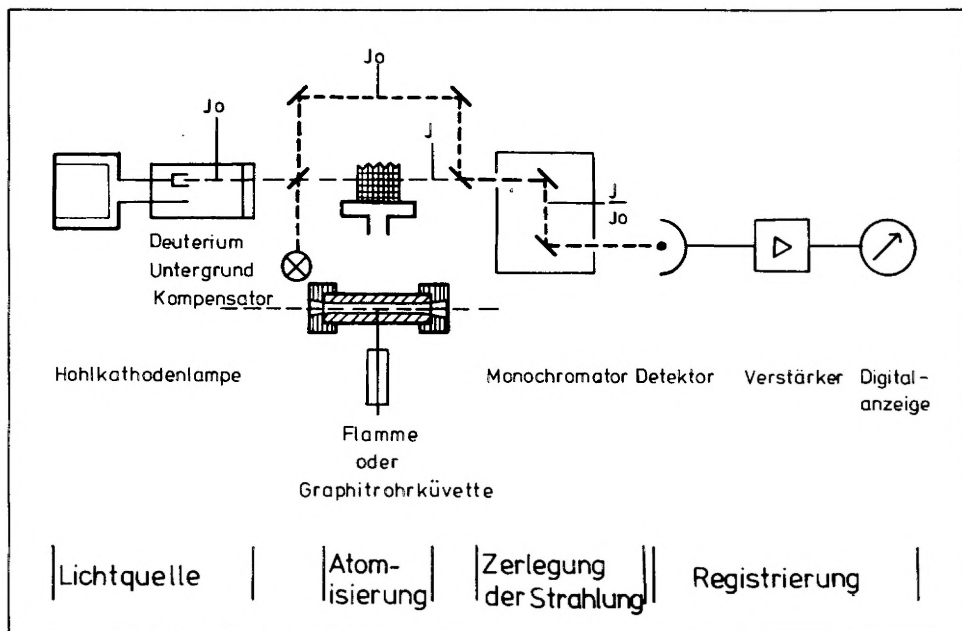


Abb. 18: Schematische Darstellung eines Atom-Absorptions-Spektrophotometers (abgeändert n. WELZ 1972)

Durch den Vergleich der hier ermittelten Werte mit den Daten von KRANZ (1974) bzw. THOMSON et al. (1970) bei Messungen am selben Probenmaterial konnte der Nachweis der Reproduzierbarkeit jedes Analysenvorgangs geführt werden.

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf Analysedaten einer geochemischen Reihenuntersuchung, die der Erfassung geochemischer Anomalien dienen sollte. Deshalb kam es weniger darauf an, Absolutbestimmungen für einzelne Spurenelementgehalte zu erzielen. Dagegen waren die relativen Unterschiede der Spurenelementgehalte von wesentlich größerer Bedeutung.

Die bei den durchgeführten Meßreihen mitgelaufenen Vergleichsproben (Lafatsch 522, 540, 587) erbrachten höchstens geringfügige Abweichungen gegenüber den entsprechenden Analysedaten von KRANZ (1974). Für die Annäherung an eine Absolutbestimmung der Spurenelementgehalte erfordert die hier zugrunde liegende Fragestellung keinen höheren Grad der Genauigkeit.

Arbeitsbedingungen:

Zur Bestimmung der Gehalte von Mg, Sr, Fe, Mn, Zn und Cu wurden problemlos die optimalen Arbeitsbereiche gefunden. Bei Pb und Cr lagen die Analysedaten größtenteils im Bereich der Nachweisgrenze oder knapp darüber.

Bei den einzelnen Elementen konnte die Empfindlichkeit bzw. die Meßspanne des optimalen Arbeitsbereichs einerseits durch die Wahl der Wellenlänge (vgl. PERKIN ELMER 1974, Analytische Methoden der AAS - Standardbedingungen), andererseits durch die Brennerstellung variiert werden. Bei Brennerquerstellung verringert sich die Empfindlichkeit gegenüber Brennerlängsstellung im optimalen Arbeitsbereich um ungefähr das 10fache. War in einer Meßreihe die Spanne dieser Variationsmöglichkeiten geringer als die Unterschiede der Gehalte einzelner Elemente, mußte ein Teil der Probenlösungen vor der Messung verdünnt werden.

Die statistische Ermittlung des zufälligen Fehlers einer Meßreihe ergab für Sr 2,6 %, für Zn 5,4 %. Die zufälligen Fehler der übrigen Elemente lagen zwischen 5 % und 10 %.

Das Element Sr ist bei Karbonatgesteinen vorherrschend ins CaCO_3 -Gitter eingebaut. Aufgrund ähnlicher Größe ihrer Ionenradien sind Sr und Ca austauschbar.

Die Sr-Analyse in Karbonatgesteinen wird durch die Anwesenheit des Hauptelementes Ca empfindlich gestört. Hohe Ca-Gehalte täuschen unter Umständen höhere Sr-Gehalte vor als in der Probe tatsächlich vorhanden.

Beim Ansetzen der Standardlösungen wurden dem Medium entsprechende Ca-Mengen zugeführt. Da es sich bei den hier vorliegenden Proben größtenteils um Karbonatgesteine handelt, die mehr oder weniger eindeutig Kalk- bzw. Dolomitpopulationen zugeordnet werden konnten, wurden systematische Fehler weitgehend klein gehalten. Lediglich bei Proben der "Mischpopulation" (Mg-Calcite, Ca-Dolomite) mußte wegen Unterschieden in den Ca-Gehalten

zwischen Standard- und Probenlösungen systematische Fehler bis ca. 30 % in Kauf genommen werden.

Da das Element Pb meist in der Nähe der Nachweisgrenze analysiert wurde, mußten für die Auswertung der Daten systematische Fehler in Erwägung gezogen werden.

GOWETT & WHITEHEAD (1973) machten auf die Störung von Pb-Gehalten u.a. nahe der Nachweisgrenze durch hohe Gehalte von Ca, Mg, Fe u.a. aufmerksam.

Allein aus der hier vorgenommenen Deutung der Analysendaten geht ein systematischer Fehler bei der Pb-Bestimmung nicht hervor.

Weitere Informationen über die Arbeitsbedingungen sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Element	Atomisierung	Perkin-E. Modell	Wellenlänge A	Gas	Brenner/-stellung	Arbeitsbereich (ppm)	
Mg	Flamme	400	2852,1	Luft/Azethylen	Einschlitz/längs	0,05- 0,3	
Sr	Flamme	400	4607	Luft/Azethylen	Einschlitz/längs	0,5 - 2	
Fe	Flamme "	400	2483,2	Luft/Az.	Einschlitz/quer	50 -300	
		303	2488,2	"	Dreischlitz/längs	5 - 80	
Mn	Flamme "	400	2794,8	Luft/Az.	Einschlitz/längs	0,5 - 5	
		303	2801,1	"	Dreischlitz/längs	2 - 20	
Zn	Flamme "	400	2138,6	Luft/Az.	Einschlitz/quer	2 - 8	
		303	2138,6	"	Dreischlitz/längs	0,2 - 2	
Temperatur-Gleitprogramm:							
				trocknen (sec/°C)	zersetzen (sec/°C)	atomisieren m. gas-stop (sec/°C)	
Pb	Graphitrohrküvette	400	2833,1	20/100	20/600	8/2100	0,02- 0,2
Cu	Graphitrohrküvette	400	3247,5	30/100	20/800	9/2600	0,05- 0,2
Cr	Graphitrohrküvette	400	3578,7	20/100	20/1200	20/2700	0,02- 0,2

Tab. 3: Arbeitsbedingungen AAS

4.2.3 Die Fluorbestimmung

Bei der Bestimmung der Fluorgehalte mit dem Verfahren der ionenselektiven Elektroden (potentiometrische Fluoridbestimmung) kam ein Gerät der Fa. ORION RESEARCH INC. (Cambridge, Mass./USA) zum Einsatz.

Die F -Bestimmung geschieht üblicherweise in Lösungen. Da hier jedoch feste Gesteinsproben vorlagen, war zunächst eine Methode zur möglichst quantitativen Lösung von F notwendig. Dies erfolgte durch eine Vordestillation. Ausgangsmaterial war hierzu das für die AAS-Analyse vorbereitete Probenpulver.

Die Apparatur besteht aus zwei elektrochemischen Halbzellen, einer fluoridsensitiven Elektrode (90-09-00) und einer Standard-Referenz-Elektrode (90-01-00). Die Anzeige erfolgt analog über ein Millivoltmeter (Ionenmeter, Modell 407).

Die Bestimmung von Spurenelementen durch ionenselektive Elektroden ist ein relativ junges Verfahren. Es ermöglicht heute den Nachweis von rund 30 Elementen. Die Fluoranalyse mit der Anwendung einer fluoridsensitiven Elektrode findet seit Ende der 60er Jahre Anwendung.

Allgemeine Grundlagen zur Anwendung ionenselektiver Elektroden vermittelt CAMMANN (1973).

Die Entwicklung der fluoridsensitiven Elektrode geht zurück auf FRANT & ROSS (1966). PLOGER (1972) führte eine umfassende Anwendung der fluoridsensitiven Elektrode durch.

Als Anleitung zur Inbetriebnahme des Geräts dient das "Orion instruction manual, fluoride electrode model 9409" von ORION RESEARCH INC. (1970).

ZIMMER (1976) dokumentierte Erfahrungen und Ergebnisse über die Arbeit mit fluoridsensitiven Elektroden am Berliner Institut für Angewandte Geologie.

4.2.3.1 Vordestillation (Aufschluß und Abtrennung des Fluors)

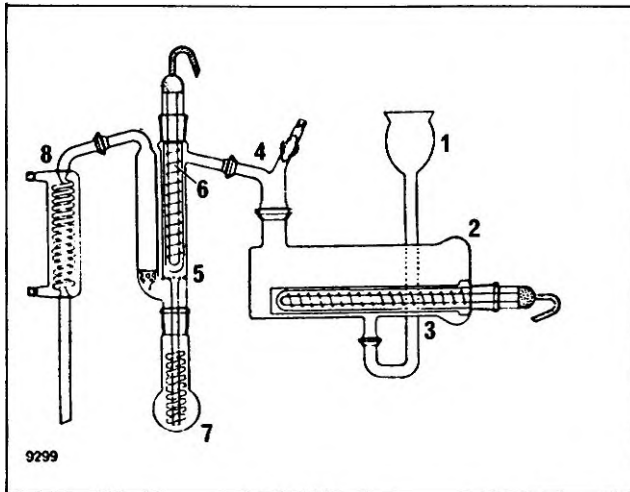


Abb. 19: Schematischer Aufbau einer Fluorbestimmungsapparatur nach Prof. Dr. Ing. F. SEEL (Prospekt der Fa. OTTO FRITZ GmbH).
 1 Nachfüll-Trichter, 2 Verdampfer, 3 Quarz-Stabtaucherhitzer, 4 Verbindungsstück, 5 Dampf-Überhitzer, 6 Quarz-Stabtaucherhitzer, 7 Probekolben, 8 Schlangenkühler.

Der Aufschluß des Probenpulvers geschieht durch eine Fluorbestimmungsapparatur nach Prof. Dr. Ing. F. SEEL der F. OTTO FRITZ GmbH (Hofheim a. Taunus).

SEEL et al. (1964) gibt eine eingehende Beschreibung über Entwicklung und Funktionsweise der hier benutzten Fluorbestimmungsapparatur. ZIMMER (1976) ermittelte optimale Versuchsbedingungen zur Vordestillation von Karbonaten.

Für die Vordestillation des hier bearbeiteten Probenmaterials wurden die Versuchsbedingungen von ZIMMER (1976) übernommen:

- Durchmischen des Probenpulvers.
- Händisches Vierteln der Probe, bis etwas mehr als die Probenmenge der erforderlichen Einwaage erreicht ist.
- Probeneinwaage: 2,0000 g. Gelegentlich mußte mit weniger Probenmaterial ausgekommen werden. Dies wurde bei der späteren Messung berücksichtigt und der Fluorgehalt errechnet.
- Zugabe von rd. 1 g feingemahlenem Quarz (analysenrein, gewaschen und gegläht) zur Einwaage.
- Einwaage mit Quarz in 100 ml Probekolben geben.
- Zugabe von 25 ml ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4 analysenrein, 85 %).
- Probekolben in Fluorbestimmungsapparatur einspannen und 23 min destillieren. Der Aufschluß des Probenpulvers erfolgt unter erhöhtem Dampfdruck in der kochenden ortho-Phosphorsäure. Dabei wird das Fluor in Form von Fluorwasserstoff frei-

gesetzt. Das Fluor reagiert mit Quarz und entweicht als Hexafluorkieselsäure mit dem Dampf aus der Suspension (vgl. SEEL et al. 1964; ZIMMER 1976).

- Auffangen des Destillats in 250 ml Meßkolben.
- Destillat mit aqua dest. auf 250 ml auffüllen. Das Destillat stellt damit eine 125fache Verdünnung des Probenpulvers dar.
- Abfüllung des verdünnten Destillats in 250 ml Polyäthylenflaschen.

4.2.3.2 Meßmethodik

Prinzip:

Bei der Fluoridbestimmung werden die Aktivitäten der zu bestimmenden Lösungen (Elektrolyte) gemessen.

Die Beziehung zwischen der Größe des Elektrodenpotentials und der Fluoridaktivität wird durch die Nernst'sche Gleichung ausgedrückt:

$$E = E_0 - \frac{1}{0,4343} \frac{RT}{F} \log a_{F^-}$$

- E = Potential der Elektrode gegen die Lösung
- E_0 = Normalpotential, abhängig von der Bezugselektrode und der Aktivität der Ionenlösung
- R = Allgemeine Gaskonstante
- T = Temperatur in Kelvin
- F = Faraday Konstante
- a = Aktivität des zu messenden Ions

Nach Einsetzen in die Gleichung für die Temperatur 25⁰ und für die Größen R, T, F die entsprechenden Zahlenwerte ergibt sich:

$$E = E_0 - 59,16 \log a_{F^-} \quad (\text{mV})$$

Hieraus ist erkennbar, daß bei konstanter Temperatur die Größe des Elektrodenpotentials vom Logarithmus der Fluoridaktivität der Lösung abhängig ist.

Da weniger die Aktivität des Fluorids in der Lösung, sondern vielmehr seine Konzentration interessiert, gilt die Beziehung:

$$a = c_f \cdot \gamma_f$$

- a = Aktivität
- c_f = Konzentration des Fluorids
- γ_f = Fluoridaktivitätskoeffizient, hängt von der Gesamtionenkonzentration in der Lösung ab.

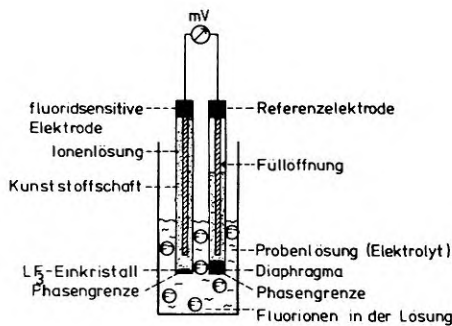


Abb. 20: Schematischer Aufbau der Meßapparatur bei der potentiometrischen Fluoridbestimmung (in Anlehnung an CAMMANN 1973)

Instrumenteller Aufbau:

Die Methode der potentiometrischen Fluoridbestimmung beruht auf dem Prinzip des galvanischen Elements. Bei der Messung werden die beiden Elektroden in die Probenlösung (Elektrolyt) getaucht, wobei an den Phasengrenzflächen eine Potentialdifferenz auftritt.

Im Gegensatz zu den Elektroden eines galvanischen Elements ist bei der fluoridsensitiven Elektrode zwischen dem elektronenleitenden Material und dem Elektrolyten ein Lanthanumfluorid-Einkristall (LF_3) zwischengeschaltet.

Die Potentialdifferenz an der Phasengrenze Elektrolyt/ LF_3 -Einkristall hängt hierbei nur von der Aktivität des Ions F^- ab. Ausschließlich das F^- , das sowohl in der Lösungsphase als auch in der Elektrodenphase zu finden ist, kann zwischen beiden Phasen wechseln. Hiermit wird an der Phasengrenze Elektrolyt/ LF_3 -Einkristall eine Potentialdifferenz hervorgerufen, die ausschließlich auf das Ion F^- zurückzuführen ist.

Zwischen der Referenz- oder Bezugselektrode und dem Elektrolyt tritt eine zweite Phasengrenze in der Meßkette auf. Die Referenzelektrode dient zur Ableitung. Die verschiedenen Größen der Potentialdifferenz sollen an der fluoridsensitiven Referenzelektrode möglichst absolut gemessen werden. Deshalb muß die Referenzelektrode so beschaffen sein, daß sich die Potentialdifferenz an der Phasengrenze Referenzelektrode/Elektrolyt bei den Messungen verschiedener Proben nicht verändert.

Messung:

Das Ansetzen der Standardlösungen wurde mit Eichlösungen der Fa. ORION (Fluorid-Standard-Lösung 0,1 M 94-09-06, Fluorid-Standardlösung 100 ppm 94-09-07) vorgenommen.

Durch Hinzugabe eines TISAB-Puffers (TISAB II, 94-09-09) zu den Standards und zu jeder Probenlösung

- (TISAB-Puffer : Probenlösung = 1 : 2) wird bezweckt, daß
- die Proben und Standards auf annähernd die gleiche Gesamtionenstärke gebracht werden,
- sich für eine Fluoridmessung jeweils der optimale pH-Wert einstellt (rd. 5-6),
- Interferenzen, durch Komplexbildung von polyvalenten Kationen mit Fluorid hervorgerufen, verhindert werden.

Der TISAB-Puffer sorgt demnach dafür, daß im optimalen Arbeitsbereich (pH-Bereich) die Ergebnisse unter dem Nernst-Faktor kontrollierbar bleiben.

Während der Messungen wurden die Probenlösungen mit einem Magnetrührer umgerührt.

Eichkurve:

Da die Größe des Elektrodenpotentials (mV) vom Logarithmus der Fluoridaktivität bzw. der Konzentration des Fluorids in der Lösung abhängig ist (vgl. Nernst'sche Gleichung), wird bei Ablesung der mV am Meßgerät über eine Eichkurve direkt die Fluoridkonzentration abgelesen. Oberhalb der Fluoridkonzentration von 10^{-5} verläuft die Kurve linear. Die Nachweisgrenze liegt demnach ungefähr bei 10^{-5} . 1 ppm F^- entsprechen $5,26 \cdot 10^{-5}$ Mol/l F^- .

Bei der Kalibrierung auf ppm-Meßbereich kann die Fluorkonzentration in ppm ohne Benutzung der Eichkurve direkt auf der Analoganzeige abgelesen werden.

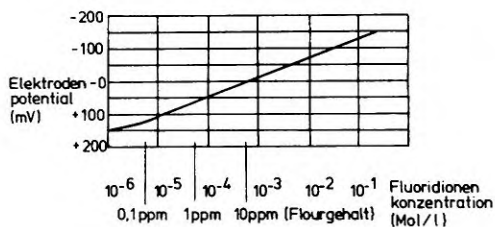


Abb. 21: Prinzip einer Eichkurve zur Ablesung von Fluorgehalten (n. Orion instructal manual 1970)

4.2.4 Untersuchungen mit dem Roentgendiffraktometer

Durch roentgenographische Untersuchungen sollte ein Überblick über die Zusammensetzung von säureunlöslichen Rückständen des Probenmaterials gewonnen werden. Hierzu wurde an einigen, in ausreichender Menge vorhandenen, ausgewählten Probenrückständen die Roentgendiffraktometrie angewendet.

Für die Messungen stand ein PHILIPS-Zählrohrdiffraktometer zur Verfügung (Goniometer PW 1050/25 mit Zubehör PW 1049/10 und Röhrenhaube PW 1316). Die Registrierung erfolgte über Schreiber PHILIPS PM 8000.

Bei der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um eine so gängige Analysenmethode, daß sich eine Darstellung der Apparatur und ihrer Funktionsweise hier erübrigt.

Für die Untersuchung der säureunlöslichen Rückstände standen meist nur geringe Mengen an Probensubstanz zur Verfügung. Deshalb kam ein spezieller Glasobjekträger zur Anwendung, für den ca. 0,1 g Probensubstanz ausreichte.

4.3 Zeitaufwand für die geochemischen Analysen

Zur Beurteilung des praktischen Nutzwertes einer geochemischen Analysenmethode muß der Zeitaufwand mit in Betracht gezogen werden. Folgende Aufstellung soll einen Überblick über die Zeit geben, welche die einzelnen Arbeitsabschnitte der hier angewandten geochemischen Analysenmethoden erforderten. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Einheit von 10 durchgesetzten Proben. Es wird außerdem vorausgesetzt, daß der Bearbeiter optimal eingearbeitet ist.

		Std./10 Proben
Probenzerkleinerung	Sägen	0,75
	Brechen und Mahlen	1,25
AAS	Probenaufschluß, gravimetrische Rückstandsbestimmung	2,5 - 3
	Eichung, Messung (bezogen auf 8 Elemente u. Meßreihe von 200 Probenlösungen)	4
Fluorbestimmung	Aufschluß und Abtrennung d. Fluors	5
	Messung	1,5 - 2

Für die Bestimmung der Gehalte von Mg, Sr, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, F von 10 vorliegenden Gesteinsproben ergab sich somit ein Zeitaufwand von 15-16 Stunden.

5. STATISTISCHE AUSWERTUNG DER GEOCHEMISCHEN ANALYSENDATEN

Die statistische Auswertung der vorliegenden Analysendaten erfolgte über EDV. Hierzu wurde das Teilnehmer-Rechensystem TR 440 (AEG, Telefunken) am "Großrechenzentrum für die Wissenschaft in Berlin" in Anspruch genommen.

Ein Doppelprozeßrechner (Telefunken RD 441) bildet die Zentraleinheit des Rechensystems. Periphere Speichereinheiten und Eingabegeräte (Lochkartenleser) sowie Satelliten-Einheiten (Rechner, Sichtgeräte, Fernschreiber) stehen am Großrechenzentrum zur Verfügung.

Der Dialogverkehr mit dem Computer konnte i.d.R. über das Terminal (Konsole) der an das Großrechenzentrum angeschlossenen Benutzerstation des Geologischen Instituts der FU (Abt. Mathematische Geologie) geführt werden. Die Benutzerstation ist außerdem mit Kartenlocher und peripherem Ausgabegerät (Schnelldrucker) ausgerüstet.

Sämtliche Analysendaten wurden nach einem von KRANZ (1974) benutzten Ablockschemata auf Lochkarten gestanzt.

KRANZ (1974) teilte die Lochkarte in 13 Lochfelder zu jeweils 6 Spalten, wobei Spalten 79 und 80 frei bleiben. Die ersten beiden Lochfelder definieren den Probennahmepunkt. Im dritten Lochfeld wird der Faziesindex dargestellt. Die Lochfelder 4 - 12 sind für Analysendaten reserviert. Das letzte Lochfeld enthält die Nummer des jeweiligen Bearbeiters.

Sobald mehr als 9 Analysendaten pro Probe vorhanden sind, wird die Benutzung einer weiteren Lochkarte notwendig. Auf jeder nächsten Lochkarte steht das erste Lochfeld für die Definition des Probennahmepunktes, das letzte Lochfeld für die Nummer des Bearbeiters zur Verfügung. Die Lochfelder 2 - 12 sind frei für die restlichen Analysendaten.

In der ersten Spalte des ersten Lochfeldes ist vermerkt, um welche der beiden Lochkarten einer Probe es sich handelt. Bezüglich der Einordnung des Probennahmepunktes geht bei der ersten Lochkarte aus Lochfeld 1 die Nummer des Profils, aus Lochfeld 2 die Numerierung der Probe in Form einer Schichtmeterangabe hervor. Bei der zweiten Lochkarte genügt die Schichtmeterangabe in Lochfeld 1. Innerhalb des Faziesindex (Lochfeld 3) wird auf Gesteinstyp, Bankung, mineralische Hauptkomponenten und akzessorische Minerale eingegangen.

Von den im Rahmen dieser Arbeit im Gelände genommenen Gesteinsproben kamen 539 Proben zur analytischen Bestimmung auf Gehalte von säureunlöslichem Rückstand, Mg, Sr, Zn, Pb, Fe, Mn, Cu, Cr. Von 152 Proben wurde

zusätzlich der Fluorgehalt analysiert. In die statistische Auswertung wurden ferner entsprechende Analysendaten von 113 Proben der Profile 011.1 Silberberg-Wiesener Schäftäli und 011.2 Silberberg-Landwasser (Diplomarbeit KOEPPINGHOFF, in Vorb.) einbezogen. Für diese 652 Proben wurden auf 1 304 Lochkarten jeweils 9 bis 10 Analysendaten abgelocht. Die statistische Auswertung erforderte demnach das Ablochen von insgesamt 10 584 Daten.

Für die fazielle Auswertung der 13 Probennahmeprofile des Alpenen Muschelkalks bzw. seiner stratigraphischen Äquivalente wurden folgende Gesteinsgruppen unterschieden:

1. Kalk (420 Proben)
2. Dolomit (168 ")
3. Mergel u. Tonstein (35 ")
4. Tuff (pietra verde) (16 ")
5. verkieselter Kalk (13 ")
(unlös. Anteil >35 %)

Zur Ermittlung von Background, Threshold und Korrelationen konnte auf Rechenprogrammen von KRANZ (1974) aufgebaut werden.

5.1 Anwendung von Rechenprogrammen

5.1.1 Berechnung von Ca-Werten

Die Ca-Bestimmung erfolgte wegen analytischer Probleme rechnerisch. Dies geschah mit Hilfe eines hierfür angefertigten Rechenprogramms.

Die Ca-Werte wurden aus den vorliegenden analytischen Bestimmungen von Mg, Zn, Pb, Fe, Mn und dem unlöslichen Rückstand (Insol) ermittelt. Es galt die Formel:

$$\text{Ca \%} = \frac{(100 - \text{Insol} - (\text{Mg} \times 3,47) - 0,0001 \times ((\text{Zn} \times 1,96) + (\text{Pb} \times 1,3) + (\text{Fe} \times 1,5) + \text{Mn}))}{2,47}$$

Die Multiplikatoren der einzelnen Elemente ergaben sich stöchiometrisch nach der vermuteten mittleren chemischen Zusammensetzung (KRANZ 1974).

5.1.2 Berechnung von Background- und Threshold-Werten

Um Background und Threshold bestimmen zu können, wurden Rechenprogramme zur Ermittlung von geometrischen Mittelwerten und Standardabweichungen ausgearbeitet.

AHRENS (1954), TENNANT & WHITE (1959) und LEPELTIER (1969) zeigten, daß bei geochemischen Untersuchungen die Annahme einer lognormalen Verteilung angebracht ist. Vorausgesetzt wird ein genügend großes Angebot von Einzelproben sowie weitgehende Homogenität der zu betrachtenden Einheit.

Die lognormale Anordnung eines geochemischen Wertekollektivs ergibt eine unimodale Verteilung und die Summenkurve wird im Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Abszisse als Gerade dargestellt. Weisen die Konzentrationen der Stichprobe mehrere Maxima auf (bi- oder polymodale Verteilung), so ist die Summenkurve durch Knickpunkte charakterisiert.

VAN DEN BOOM & MÜLLER (1974) gaben für die geochemische Prospektion eine Anleitung zur Interpretation von Summenkurven.

Zur Abgrenzung anomaler Konzentrationsbereiche wurden Background- und Threshold-Werte ermittelt.

Mit den Begriffen Background (Untergrund), Threshold (Schwellenwert) und Anomalie wurden von HAWKES & WEBB (1962) die drei für die geochemische Prospektion wesentlichen Konzentrationsbereiche abgegrenzt.

Nach LEPELTIER (1969) bildet bei einer lognormalen Verteilung das geometrische Mittel eines Wertekollektivs den Schätzwert für den Background. Der Threshold errechnet sich aus dem Numerus der Addition des logarithmierten geometrischen Mittels mit der doppelten logarithmischen Standardabweichung. Eine geochemische Anomalie ergibt sich aus Konzentrationen, die über dem Threshold liegen.

Bei einer geochemischen Analyse des Wettersteinkalks gab KRANZ (1974, 1976a) regionale Background-Werte für verschiedene Faziestypen über sämtliche Profile an. Summenkurven einzelner Profile ergaben sich aus der Berücksichtigung sämtlicher Gesteinstypen eines Profils.

Bei der Untersuchung der Fluorgehalte im Wettersteinkalk durch ZIMMER (1974) bzw. SCHNEIDER et al. (1977) wurden die Begriffe Background und Threshold auf je einen Gesteinstyp und eine Lokalität bezogen.

In der vorliegenden Arbeit wurde für jedes Element eine Unterscheidung zwischen regionalen und lokalen Background- und Threshold-Werten getroffen.

Zur Ermittlung des regionalen Background- und Threshold-Wertes ergab sich aus den Analysendaten der Kalk- und Dolomitproben sämtlicher Profile für jedes Element eine Summenkurve (Abb. 22), die nach VAN DEN BOOM & MÜLLER (1974) ausgewertet wurde.

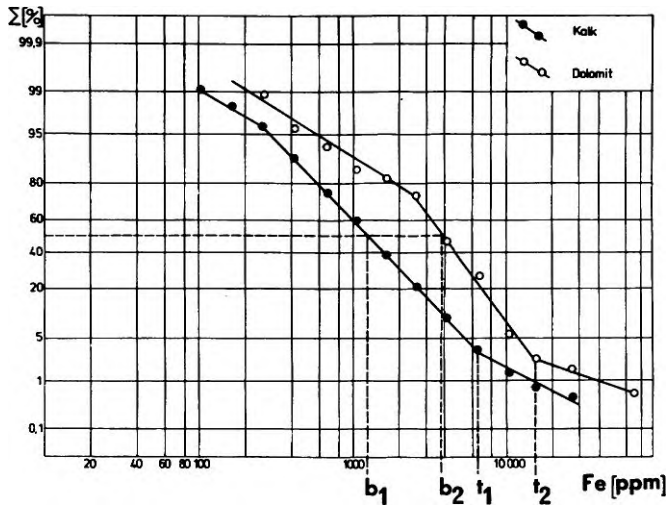


Abb. 22: Summenkurven der Fe-Konzentrationen von Kalk- und Dolomitproben aller Profile als repräsentatives Beispiel.
 n (Kalk): 420, n (Dolomit) : 168,
 log.-Intervall : 0,2,
 b_1 : Background (Kalk), b_2 : Background (Dolomit),
 t_1 : Threshold (Kalk),
 t_2 : Threshold (Dolomit).

Auf der Suche nach stratiformen Spurenelementanreicherungen waren geochemische Anomalien mit extrem hohen Elementkonzentrationen von untergeordnetem Interesse. Es kam hier mehr darauf an, die nicht signifikanten Anomalien zu erfassen.

HAWKES & WEBB (1962) unterschieden signifikante, an Erze gebundene und nicht signifikante Anomalien.

Die Gesteinsproben stammen z.T. aus der unmittelbaren Umgebung von Vererzungszonen. Deshalb können mineralische Komponenten im Probenmaterial zufällig ungewöhnlich hoch konzentriert sein. Solche "Ausreißer" stören bei der Berechnung der lokalen Background- und Threshold-Werte empfindlich, da bei einer lognormalen Verteilung von annähernd homogenem Probenmaterial ausgegangen wird. Die Menge der Werte mit zufällig überhöhter Konzentration bildet jeweils eine eigene, anomale Population, die sich durch einen positiven Knick im unteren Teil der Summenkurve von der Background-Population abgrenzt (Abb. 22).

Die aus den Summenkurven entnommenen regionalen Background- und Threshold-Werte sind Tabelle 4 zu entnehmen. Zu exakteren Angaben der regionalen Background-Werte von Kalken und Dolomiten führte die Berechnung des geometrischen Mittels aus den Gesteinsproben sämtlicher Profile ohne Berücksichtigung der "Ausreißer".

Element	Gestein	log.-Intervall	n Klassen	Background	Background, - einfache Standardabweichung (16 % Niveau)	Threshold
Sr	Kalk	0,2	15	260	890	3 100
	Dolomit	0,2	11	43	86	170
Zn	Kalk	0,2	18	28	73	250
	Dolomit	0,2	13	21	54	400
Pb	Kalk	0,1	27	3,7	9,4	32
	Dolomit	0,1	21	4,5	9,4	32
Fe	Kalk	0,2	13	1 180	2 800	6 100
	Dolomit	0,2	14	3 700	7 400	14 800
Mn	Kalk	0,2	10	95	200	360
	Dolomit	0,2	15	360	1 620	6 800
F	Kalk	0,1	18	120	375	760
	Dolomit	0,1	9	130	200	-
Cu	Kalk	0,1	17	9,5	17,5	32
	Dolomit	0,1	23	6,7	15	19
Cr	Kalk	0,1	15	2,4	4,7	10
	Dolomit	0,1	11	1,7	3,6	7,5

Tabelle 4: Ermittlung regionaler Background- und Threshold-Werte von Kalk- und Dolomitproben des bearbeiteten Gebietes durch Auswertung von Summenkurven nach LEPELTIER (1969) und VAN DEN BOOM & MÖLLER (1974) in ppm.

Bei den Gesteinstypen Mergel und Tonstein, Pietra verde und verkieselter Kalk erwies sich die Anzahl der vorliegenden Proben als zu gering für eine sinnvolle statistische Auswertung.

Zur Ermittlung der lokalen Background- und Threshold-Werte wurden geometrische Mittel, Streuungen und logarithmische Streuungen für die Kalke und Dolomite jedes einzelnen Profils berechnet. Analysendaten mit zufällig überhöhter Konzentration (größer als der regionale Threshold) fanden hierbei keine Berücksichtigung. Für die Berechnung der lokalen Background- und Threshold-Werte konnten daher lognormale Verteilungen angenommen werden. Der lokale Background-Wert ist das für jedes Profil getrennt berechnete geometrische Mittel. Der lokale Threshold berechnet sich wie von HAWKES & WEBB (1962) und LEPELTIER (1969) vorgeschlagen, aus dem geometrischen Mittel plus der doppelten Standardabweichung.

Bei einigen Profilen hatte die Berechnung des Threshold-Werts wenig Sinn, da die Anzahl der vorliegenden Analysendaten zu gering war. Deshalb wurden Threshold-Werte bei weniger als n = 10 Proben nicht berücksichtigt.

Die mathematische Auswertung wurde also in folgenden 2 Abschnitten vorgenommen:

- Ermittlung der regionalen Background- und Threshold-Werte;
- Ermittlung der lokalen Background- und Threshold-Werte.

5.1.3 Korrelationsrechnungen

Die Korrelationsrechnung wurde zum einen auf alle vorliegenden Analysendaten, zum anderen getrennt auf verschiedene Gesteinstypen der einzelnen Profile angesetzt. Jede Variable wurde konsequent mit allen anderen korreliert. Hierzu ergaben sich für jeden Gesteinstyp bei 11 Variablen 55 Korrelationen.

Bei der Beurteilung relativ hoher Korrelationskoeffizienten mußte entschieden werden, ob es sich um Zufallswerte (Scheinkorrelationen) oder um tatsächliche lineare Trends zwischen 2 Elementen handelt. Ein Signifikanztest über das Vorhandensein linearer Zusammenhänge kann mit Hilfe einer Prüftabelle vorgenommen werden (z.B. bei MARSAL 1967, KOLLER 1969).

	Ca	Mg	Sr	Zn	Pb	Fe	Mn	F	Cu	Cr	95 %
	-0,74	-0,11	-0,11			0,36				0,30	Insol
		-0,59	0,24			-0,47	-0,23			-0,18	Ca
			-0,22			0,26	0,35		0,09	-0,09	Mg
Cu							-0,09				Sr
F								0,29			Zn
Mn											Pb
Fe	0,45			0,47			0,47			0,45	Fe
Pb									0,09		Mn
Zn			0,29								F
Sr											Cu
Mg				0,35	0,26			-0,22			Cr
Ca	-0,18			-0,23	-0,47			0,24	-0,59		
Insol	0,30				0,36				-0,11	-0,74	
99 %	Cr	Cu	F	Mn	Fe	Pb	Zn	Sr	Mg	Ca	

Tabelle 5: Korrelationen für alle anisischen Gesteinsproben, die bei der gegebenen Zahl von Rechenoperationen noch eine Signifikanz von 95 % bzw. 99 % aufweisen.
 Σ (Rechenoperationen) = 603 - 652

Bei dem Signifikanztest von Korrelationen bestimmt die Anzahl der bei der Rechnung berücksichtigten Analysendaten das Signifikanzniveau. Die Anzahl der verfügbaren Daten variiert von einer Korrelationsrechnung zur anderen. Dies liegt in einem Fall daran, daß das Element F nicht in den Gesteinsproben aller Profile bestimmt wurde. Zum anderen ist die Rechenoperation: Division mit Null, nicht möglich und führt zu Fehlermeldungen des Computers. Daher finden bei der Ermittlung der Korrelationskoeffizienten Analysendaten, die unterhalb der Nachweisgrenze eines geochemischen Analysenverfahrens liegen und deren Spurenelementkonzentration mit 0 angegeben wird, keine Berücksichtigung.

Bei den Korrelationsrechnungen mit allen vorliegenden Analysendaten wurden zwischen 603 und 650 Rechenoperationen registriert. Für Korrelationsbeziehungen mit Fluor lagen hierbei 143 bis 153 Rechenoperationen vor. Die Anzahl der Rechenoperationen für die Ermittlung der Korrelationskoeffizienten belief sich bei Kalk (inklusive verkieselter Kalk) auf 418 bis 433, bei Dolomit auf 139 bis 168. Bei den Korrelationsbeziehungen mit Fluor kamen für Kalk zwischen 117 und 122, für Dolomit zwischen 18 und 23 Rechenoperationen zustande. Für den Gesteinstyp Mergel und Tonstein bewegte sich die Anzahl der Rechenoperationen zwischen 24 und 35. Korrelationsbeziehungen mit Fluor waren hier nur in 2 Fällen vertreten und wurden vernachlässigt. Bei Pietra verde lag die Anzahl der Rechenoperationen bei 15 bis 16, für Korrelationsbeziehungen mit Fluor bei 5 bis 6.

In den folgenden Kapiteln wird auf alle Korrelationen eingegangen, deren Werte über dem "kritischen Wert" auf dem 95 %-Signifikanzniveau liegen. Durch den Vergleich der ermittelten Korrelationen mit den aus Tab. 5 zu entnehmenden "kritischen Werten" kann die Signifikanz jeder Korrelation abgeschätzt werden.

alle Proben	Kalk	Dolomit	Mergel u. Tonstein	Pietra verde	Gesteinstyp
603 - 652	418 - 433	139 - 168	24 - 35	15 - 16	∑ (Rechenoperationen)
0,08 0,08	0,10 0,10	0,17 0,15	0,39 0,33	0,48 0,47	kritischer Wert (95%-Signifikanz)
0,11 0,10	0,13 0,13	0,22 0,20	0,50 0,43	0,60 0,59	kritischer Wert (99%-Signifikanz)

Tabelle 6: "Kritische Werte" zur Beurteilung der Korrelations-Signifikanz bezogen auf die Anzahl der registrierten Rechenoperationen (nach graphischer Prüftafel, KOLLER 1969)

5.1.4 Anomalien

Sowohl bei der regionalen als auch bei der lokalen statistischen Bewertung setzen sich Anomalien aus Werten zusammen, die über dem Threshold-Wert (geometrischer Mittelwert + doppelter Standardabweichung) liegen. Bei der Beschreibung von anomal erhöhten Spurenelementkonzentrationen wurde auch auf Gehalte oberhalb des 16 %-Niveaus eingegangen. Hierbei handelt es sich um Werte, die zwischen geometrischem Mittelwert + ein-facher Standardabweichung und geometrischem Mittelwert + doppelter Standardabweichung liegen.

6. DIE VERTEILUNG DER ELEMENTE

Die sinnvolle Interpretation der geochemischen Untersuchung einer stratigraphischen Einheit setzt voraus, daß verschiedene Gesteine so weit getrennt betrachtet werden, daß jede Gruppe einen möglichst homogenen Gesteinstyp verkörpert. Andererseits sollte innerhalb jeder Gruppe die Anzahl der Gesteinsproben möglichst groß sein, um Beobachtungen und Ergebnisse gegebenenfalls statistisch belegen zu können. Unter Berücksichtigung beider Forderungen wurden für die geochemische Bearbeitung des Alpenen Muschelkalks die Gesteine in die Gruppen Kalk, Dolomit, Mergel und Tonstein, Tuff (Pietra verde) und verkieselter Kalk eingeordnet.

Bei den hier vorliegenden geochemischen Untersuchungen über die Herkunft der im Probenaufschluß gelösten Elemente leisteten die Zusammenstellungen von WEDEPOHL (1969-1974) wesentliche Hilfe. Daneben konnte auf den von KRANZ (1974) vorgenommenen geochemischen Untersuchungen im erzhöflichen Wettersteinkalk aufgebaut werden.

Die im HCl-HNO₃-Säureaufschluß zur Analyse gekommenen Hauptelemente Ca und Mg stammen überwiegend aus den Mineralen CaCO₃ (Calcit) und (Ca,Mg)(CO₃)₂ (Dolomit). Beide Elemente können außerdem adsorptiv, anstelle von OH-Ionen an der aktiven Oberfläche von Schichtsilikaten auftreten. Daher können Ca und Mg auch durch Ionenaustausch aus der Adsorptivbindung der Tonminerale in Lösung gekommen sein.

Ähnlich wie bei Ca und Mg herrscht für Sr eine Bindung an den karbonatischen Anteil vor. Die in der Probenlösung nachgewiesenen Sr-Gehalte erklären sich im wesentlichen aus der Einbaumöglichkeit von Sr im Ca-Gitter von Karbonatgesteinen. Dies leitet sich aus dem ähnlichen Ionenradius von Ca²⁺ und Sr²⁺ ab.

Nach KINSMAN (1969) kann in Karbonatgesteinen das Calcit-Gitter bis zu 1 000 ppm Sr aufnehmen.

Sr-Gehalte aus Karbonatgesteinen können ebenfalls durch Lösung der Minerale SrSO₄ (Coelestin) und

SrCO₃ (Strontianit) hervorgerufen werden. In der Literatur (BAUSCH 1965, 1968) finden sich auch vereinzelt Hinweise auf die Möglichkeit der Adsorptivbindung von Sr an Tonminerale. Hier sind die Ergebnisse von KRANZ (1976b) entgegenzuhalten, die eine Zuordnung von Sr an Calcit zeigen.

Die geochemisch analysierten Metalle Pb, Zn, Fe, Mn, Cu, Cr sind in Spuren im Karbonatgitter der untersuchten Gesteinsproben eingebaut. Extrem hohe Spurenelementkonzentrationen ("Ausreißer") werden auf zufällig mit in Lösung gekommene Erzminerale zurückgeführt. Für die Elemente Pb und Zn kämen hierfür die in Pb-Zn-Vorkommen bezeichnenden und im HCl-HNO₃-Säureaufschluß löslichen Minerale PbS (Bleiglanz) und ZnS (Zinkblende) sowie deren Oxidationsprodukte PbCO₃ (Cerussit) und PbSO₄ (Anglesit) bzw. ZnCO₃ (Smithonit) in Frage.

Als Urheber überhöhter Fe-Gehalte können Minerale wie FeS₂ (Pyrit, Markasit), Fe₂O₃ (Hämatit), FeCO₃ (Siderit) oder FeOOH (Eisenhydroxyd) in Lösung gekommen sein. Für überhöhte Mn-Gehalte dürften die in Lösung gekommenen Minerale (Mg, Fe, Mn) CO₃ (Breunnerit) und Ca (Fe, Mg, Mn) (CO₃)₂ (Ankerit) verantwortlich sein.

Im Zusammenhang mit weit im anomalen Bereich liegenden Cu-Gehalten wurden die im HCl-HNO₃-Säureaufschluß löslichen Oxidationsminerale Cu₂((OH)₂CO₃) (Malachit) und Cu₃(OH,CO₃)₂ (Azurit) beobachtet. Die detritische Zufuhr von Metallen zum Sediment hat bei Fe und Cr vorherrschende Bedeutung. Für die Elemente Zn, Mn und Cu kommt der Adsorptivbindung an Tonminerale ungefähr die gleiche Bedeutung zu wie der Bindung ans Karbonatgitter. Das Element Pb scheint vorwiegend an Karbonate gebunden zu sein.

Den Untersuchungen der F-Gehalte liegt im Gegensatz zu den anderen Elementbestimmungen ein Gesamtaufschluß zugrunde. Als Fluorträger dürfte zunächst der aus Gesteinsserien des oberen Alpen Muschelkalks bekannte CaF₂ (Flußspat) in Frage kommen. Daneben spielt F im Einbau von Tonmineralen eine Rolle.

Von KORITNING (1951) ging die Annahme aus, daß Fluor in Karbonatgesteinen in Form von Flußspat auftritt. HÖBNER (1969) untersuchte die Bindungsmöglichkeit von Fluor an Tonminerale und erkannte 3 verschiedene Bindungsarten:

- durch Substitution koordinativ im Gitter gebundener OH-Gruppen;
- adsorptiv, anstelle von OH-Ionen an der aktiven Oberfläche der Schichtsilikate;
- in Mineralen und Komplexen, die an der Oberfläche der Tonminerale ausgefällt sind.

Durch die hier vorgenommenen Reihenanalysen sollten in erster Linie die Verteilungen der Hauptelemente und einiger wesentlicher Spurenelemente in den Sedimenten des Alpen Muschelkalks umfassend dargestellt werden. Die Frage, in welchem Umfang die Elemente aus dem karbonatischen Anteil oder durch Ionenaustausch aus der Adsorptivbindung der Tonminerale in Lösung gekommen sind, konnte hier nicht mit letzter Sicherheit geklärt werden. Hierzu müßten Proben einer Analysenreihe durch verschiedene Säureaufschlüsse in Lösung gebracht werden (HCl-Aufschluß, HCl-HNO₃-Aufschluß in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, Gesamtaufschluß) und die Analysendaten verglichen werden.

6.1 Hauptkomponenten

Der Alpine Muschelkalk wird fast ausschließlich von Karbonatgesteinen aufgebaut. Karbonatgesteine setzen sich aus den 3 Hauptkomponenten Kalk, Dolomit und säureunlöslicher Rückstand zusammen. Die Bestimmung des jeweiligen Anteils der 3 Hauptkomponenten erfolgte über Mg-Analysen, Ca-Berechnungen und die gravimetrische Bestimmung der säureunlöslichen Rückstände.

Im Vergleich zur gesamten kalkalpinen Trias ist die fazielle Ausbildung des Alpen Muschelkalks relativ gleichmäßig. In die Betrachtung der Gehalte von Kalk, Dolomit und säureunlöslichem Rückstand gehen sämtliche vorliegenden (652) Ca-, Mg- und Insol-Daten aus den Gesteinsproben von 13 Profilen ein.

6.1.1 Calcit und Dolomit

Im Alpen Muschelkalk sind unter den gesteinsbildenden Mineralen Calcit und Dolomit weitaus am häufigsten.

Der negative Knick in der Calcit-Summenkurve (Abb. 23) macht deutlich, daß die Background-Population für Calcit 90 % der Werte beinhaltet. Der Knick liegt im Bereich niedriger Calcit-Gehalte und kann daher vernachlässigt werden (LEPELTIER 1969; VAN DEN BOOM & MÖLLER 1974). Als Calcit-Background-Wert (Geometrisches Mittel) ergab sich für den Alpen Muschelkalk ein Wert von 70 %, was einem Calcium-Anteil von 28,3 % gleichkommt.

Für den Dolomitgehalt anisischer Gesteinsproben wurde über Summenkurve (Abb. 23) ein Background-Wert von 5,6 % festgestellt. Dies entspricht einem Mg-Gehalt von 0,74 %.

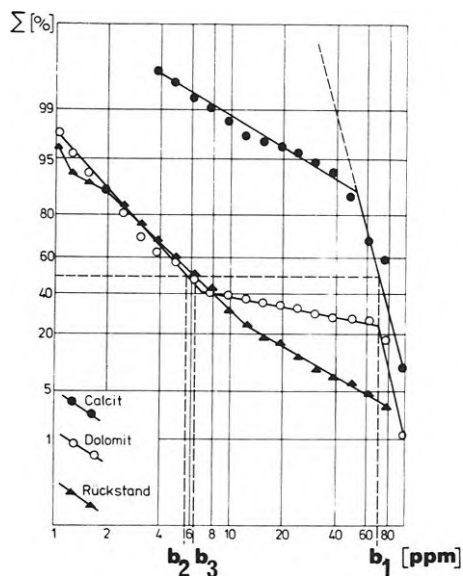


Abb.23: Summenkurve der Gehalte von Calcit, Dolomit und säureunlöslichem Rückstand sämtlicher Gesteinsproben.
 n : 652; log.-Intervall:0,1,
 b₁:Background (Calcit),
 b₂:Background (Dolomit),
 b₃:Background (säureunlöslicher Rückstand).

Die Summenkurve für Dolomit gliedert sich durch einen positiven und einen negativen Knick in 3 Teilabschnitte. Sie ist damit charakteristisch für eine Mischung von Proben aus 2 verschiedenen lithologischen Einheiten (LEPELTIER 1969; VAN DEN BOOM & MÖLLER 1974). Aus der Summenkurve ist ersichtlich, daß der Background-Wert innerhalb einer Population (Background-Population) liegt, die ca. 60 % aller Proben ausmacht. Es handelt sich hierbei um die "Population der Kalke". Proben dieser Population weisen keine bis schwache Dolomitierung auf. Der maximale Dolomitgehalt liegt bei 7 %.

Deutlich von der "Population der Kalke" abgetrennt ist die "Population der Dolomite", der 24 % aller Werte angehören. Die Dolomitgehalte der Proben liegen bei mindestens 70 %.

Den Teilbereich zwischen der "Population der Kalke" und der "Population der Dolomite" stellt eine "Mischpopulation" dar, die lediglich 16 % aller Werte umfaßt. Die Dolomitgehalte bewegen sich hier zwischen 7 und 70 %.

Nahezu alle Dolomitproben entstammen Dolomitmäulen oder ganzen dolomitischen Gesteinsserien, sind also schichtgebunden. Eine Ausnahme machen wenige Proben aus dem Profil St.Veith, die linsenförmig begrenztem "Spatdolomit" entstammen (WETZENSTEIN 1966).

Die Summenkurve für Dolomit zeigt, daß Karbonatgesteine des Alpenin Muschelkalks in der Regel eindeutig dem Gesteinstyp Kalk oder dem Gesteinstyp Dolomit zugeordnet werden können.

Mischgesteine wie Ca-Dolomit oder Mg-Calcit spielen im Alpenin

Muschelkalk offenbar eine untergeordnete Rolle.

Aufgrund des wechselnden Dolomitanteils ergibt sich bei der geochemischen Analyse von Karbonatgesteinen naturgemäß eine negative Korrelation zwischen Ca- und Mg-Gehalten. Bei der Betrachtung des Alpenin Muschelkalks wurden hierfür folgende Werte ermittelt:

alle Proben	Kalk	Dolomit	Ca/Mg
-0,59	-0,34	-0,53	r
643	426	167	Σ (Rechenoperationen)

6.1.2 Säureunlöslicher Rückstand (Insol)

Aus der Summenkurve (Abb. 23) geht hervor, daß der unlösliche Rückstand bei ca. 10 % aller Proben mehr als 35 % ausmacht. Demnach wird der Alpine Muschelkalk zu ca. 90 % aus Kalken und Dolomiten aufgebaut. Daneben kann der Summenkurve für den unlöslichen Rückstand ein Background-Wert von 6,4 % entnommen werden.

Die Summenkurve drückt durch einen wenig deutlichen positiven Knick das Vorhandensein zweier geringfügig verschiedener Populationen aus. Das erste Wertekollektiv umfaßt 75 % aller Proben mit einem säureunlöslichen Rückstandsgehalt bis 12,5 %. Das zweite Wertekollektiv ist mit 25 % am Probenvolumen beteiligt und beinhaltet Proben mit einem säureunlöslichen Rückstandsgehalt von über 12,5 %.

In den oberen Partien des Alpenin Muschelkalks wurde in Profilen mit Pietra verde-Lagen in der Umgebung kieselsäurereicher Kalke fallweise die systematische Probennahme durch eine differenzierte Probennahme ersetzt. Aufgrund der differenzierten Probennahme sind die Gesteinstypen Pietra verde und verkieselter Kalk überrepräsentiert. Der hohe säureunlösliche Anteil der beiden überrepräsentierten Gesteinstypen erklärt die Steigungsänderung der Summenkurve.

Die Beziehung der säureunlöslichen Rückstandsgehalte zu den Ca-Gehalten drückt sich durch deutliche Kor-

alle Proben	Kalk	Dolomit	Insol/Ca
-0,74	-0,96	-0,72	r
649	432	167	Σ (Rechenoperationen)

Die eindeutige Zuordnung des Ca zum säurelöslichen Anteil wird unterstrichen durch den relativ hohen Korrelationskoeffizienten bei Kalk gegenüber den Korrelationskoeffizienten bei allen Proben und bei Dolomit.

Die Betrachtung der Beziehungen zwischen säureunlöslichem Rückstandsgehalt und Mg-Gehalt zeigt geringe negative Korrelationen bei der Erfassung von allen Proben und bei Dolomit:

<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Insol/Mg</u>
-0,11	-	-0,20	r
642		168	Σ (Rechenoperationen)

Die Beziehungen zwischen Mg bzw. dem Ca/Mg-Verhältnis mit dem unlöslichen Rückstand in Karbonaten wurden von mehreren Bearbeitern untersucht.

FAIRBRIDGE (1957) wies in ordovizischen Karbonaten aus Pennsylvania eine direkte Beziehung zwischen dem Ansteigen des Dolomitgehaltes und dem säureunlöslichen Rückstand nach. Untersuchungen von BISQUE & LENISH (1959) an devonischen Karbonatgesteinen in Iowa ergab eine deutliche Korrelation von säureunlöslichem Rückstand zum Mg-Gehalt.

ZENGER (1965) bei Analysen an Karbonatgesteinen aus dem Niagaran (New York State) sowie LUMSDEN (1974) bei Untersuchungen von permischen Kalken und Dolomiten in Nevada fanden dagegen keine linearen Abhängigkeiten zwischen säureunlöslichem Rückstand und Dolomit.

KRANZ (1974) stellte negative Korrelationen zwischen säureunlöslichen Rückstandsgehalten und Mg-Werten vor allem in Karbonaten aus dem Lagunen- und Schwellenbereich fest. KRANZ leitete hieraus eine Tendenz zu merkbar geringerer Dolomitierung bei erhöhtem Tongehalt ab.

FRUTH & SCHERREIKS (1975) fanden im Alpen Hauptdolomit eine negative Korrelation zwischen dem säureunlöslichen Rückstand und dem Ca/Mg-Verhältnis. Sie schlossen daraus, daß Dolomit im Durchschnitt höhere Gehalte an säureunlöslichem Rückstand enthält als Kalk. Daneben bestätigten FRUTH & SCHERREIKS die Ergebnisse von STEIDTMANN (1917) und BECKER & MERRIT (1928), daß gemischte Karbonate (dolomitische Kalksteine und kalkige Dolomite) höhere unlösliche Rückstände aufweisen als reine Kalke und reine Dolomite.

Die Mg/Insol-Beziehungen im Alp. Muschelkalk entsprechen den Resultaten von KRANZ (1974). Bei den hier zur Untersuchung gekommenen Karbonatgesteinen handelt es sich fast ausschließlich um reine Kalke und reine Dolomite.

Dolomite weisen entsprechend den Ergebnissen von FRUTH & SCHERREIKS (1975) einen höheren Gehalt an unlöslichem Rückstand (geometrisches Mittel: 6,7 %) auf als Kalke (geom. Mittel: 5,2 %).

An karbonatischen Mischgesteinen (dolomitische Kalke, kalkige Dolomite) lagen zuwenig Proben vor, um ihre säureunlöslichen Rückstandsgehalte in Beziehung zu den säureunlöslichen Rückstandsgehalten von reinen Kalken und Dolomiten zu setzen.

Die bei Dolomit auftretende und bei Kalk fehlende negative Korrelation gibt hier ähnlich wie die negativen Korrelationen bei Insol/Ca einen Hinweis auf die Zuordnung des Mg zum säurelöslichen Anteil. Diese Annahme wird gestützt durch die niedrige Signifikanz der negativen Korrelation bei allen Proben (höherer Insol-Anteil) sowie die negative Korrelation bei Insol/Mg von Mergel und Tonstein. Mg aus dem Adsorptiv-Anteil der Tonminerale spielt bestenfalls eine untergeordnete Rolle.

Um einen Überblick über die Zusammensetzung von säureunlöslichem Rückstand zu erhalten, wurden an 22 ausgewählten Gesteinsproben roentgenographische Untersuchungen vorgenommen.

Die quantitative Analyse von Tonmineralen in säureunlöslichem Rückstand wird dadurch erschwert, daß der Einfluß der Säure auf die Tonminerale während des Aufschlußverfahrens noch nicht befriedigend geklärt wurde.

Untersuchungen von RAY et al. (1957), BILLINGS & RAGLAND (1967) und HIRST & NICHOLS (1958) über die Löslichkeit von Tonmineralen im Säureaufschluß führten zu widersprüchlichen Ergebnissen.

KRANZ (1974) beobachtete im kalkalpinen Wettersteinkalk vorherrschend Tonminerale der Illit-Gruppe, untergeordnet Tonminerale der Kaolinit-Gruppe.

Außer den Tonmineralen wurden in Karbonatgesteinen aus der Alpenen Trias weitere säureunlösliche Bestandteile nachgewiesen.

HIRSCH (1966) ermittelte in Partnach Schichten SiO₂-Gehalte von 5-25 %, KRANZ (1974) wies in ladinischem Mergel und Kalk SiO₂-Gehalte nach, die in Proben mit 70-80 % säureunlöslichem Anteil bis 30 % erreichen können. Daneben zeigten die roentgenographischen Untersuchungen von KRANZ das Auftreten von Kalifeldspäten und Plagioklasen in Mergel an.

Die Untersuchungen mit dem Roentgendiffraktometer an Probenmaterial von Karbonatgesteine, Mergeln und verkieselten Kalken im Alpenen Muschelkalk zeigten, daß im säureunlöslichen Rückstand vorherrschend Quarz und Tonminerale der Illit-Gruppe vorliegen. Durch die Auswertung der Roentgendiffraktogramme konnte der Nachweis von Einzelmineralen aus der Illit-Gruppe nicht erbracht werden. Es kann lediglich davon ausgegangen werden, daß kein Biotit vertreten ist. Bei den Tonmineralen der Illit-Gruppe dürfte es sich um "mixed-layer"-Strukturen (GRIM 1968) handeln.

Tonminerale der Kaolinit- und Montmorillonit-Gruppe wurden nur vereinzelt und untergeordnet nachgewiesen.

Da Flußspat in dem hier vorgenommenen HCl-HNO₃-Aufschluß nicht löslich ist, galt diesem besonderes

Interesse bei der Untersuchung des säureunlöslichen Rückstands. Flußspat konnte jedoch roentgenographisch auch nicht in Probenmaterial aus dem Bereich von F-Anomalien erfaßt werden.

Bei fallweise nachgewiesenem Plagioklas handelt es sich wahrscheinlich um Tiefalbit.

6.2 Spurenelementverteilung in Karbonatgesteinen

Den größten Teil des Alpenen Muschelkalks machen Karbonatgesteine aus. Von sämtlichen bearbeiteten Proben fallen ca. 64,5 % in die Gruppe Kalk und ca. 25,5 % in die Gruppe Dolomit. In die beiden Gruppen Kalk und Dolomit werden die Gesteine zusammengefaßt, deren Gehalt an CaCO_3 bzw. $(\text{CaMg})(\text{CO}_3)_2$ größer als 65 % ist.

Die Unterscheidung zwischen Kalk und Dolomit ergab sich geochemisch aus den vorliegenden Analysendaten (Mg-Gehalte). Der Gruppe Dolomit wurden Proben zugeordnet, deren säureunlöslicher Anteil einen Mg-Gehalt von mindestens 6,57 % aufwies, das einem Dolomitgehalt von ca. 50 % entspricht.

Bei der Bestimmung der Korrelationskoeffizienten bei 420 Proben des Gesteinstyps Kalk wurden die 13 Proben des Gesteinstyps verkieselter Kalk mit berücksichtigt.

Die Streubereiche sowie die lokalen Background- und Threshold-Werte in Kalk und Dolomit sind für jedes Element und für jedes Profil in den Abbildungen 24, 25, 28, 29 dargestellt. Daneben sind diesen Abbildungen Vergleichsdaten von HORN & ADAMS (1966) zu entnehmen.

HORN & ADAMS (1966) lieferten mit Hilfe von statistischen Auswertungen u.a. repräsentative Durchschnittsgehalte von Spurenelementen in Sedimenten der Erdkruste.

Die im Alp. Muschelkalk berechneten lokalen Background-Werte stimmten am besten bei F mit den von HORN & ADAMS (1966) angegebenen Durchschnittsgehalten überein. Die lokalen Zn- und Cu-Backgrounds lagen bis auf wenige Ausnahmen knapp über den Werten von HORN & ADAMS (1966). Die lokalen Pb-, Fe-, Mn- und Cr-Backgrounds waren dagegen bis zu ca. einer Zehnerpotenz geringer als Durchschnittsgehalte von HORN & ADAMS (1966).

Regionale Trends von Background-Werten oder Anomalien konnten bei den Spurenelementverteilungen im Alpenen Muschelkalk nicht festgestellt werden.

Anomal hohe Gehalte in Karbonatgesteinen sind für alle analysierten Spurenelemente bezogen auf die einzelnen Profile zusammenfassend in Tafel 1 (Anhang) dargestellt. Die Spurenelementgehalte liegen in Pietra verde z.T. allgemein höher als in Kalk und Dolomit (Tab. 10). Die Berechnung der Threshold-Werte mußte bei Pietra verde wegen der zu geringen Anzahl von Analysendaten entfallen. "Anomal" hohe Spurenelementgehalte in Pietra verde sind auf die regionalen Threshold-Werte in Karbonatgesteinen (Tabelle 4) bezogen. Sie sind daher getrennt im unteren Teil von Tafel 1 aufgeführt.

Als Ursache für anomal hohe Spurenelementgehalte müssen somit folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

- Erhöhte Spurenelementgehalte sind auf eine stratiforme Anomalie zurückzuführen.
- Erhöhte Spurenelementgehalte gehören zu einer diskordanten Anomalie im unmittelbaren Nebengestein von Erzkörpern.

Diskordante Anomalien sind nach FRIEDRICH (1968) auf die Migration von Spurenelementen zurückzuführen. Die Migration kann sowohl zur Zeit der Vererzung (primäre Dispersion) als auch während der Oxidation und Verwitterung der Erzminerale (sekundäre Dispersion) erfolgt sein. KRANZ (1974) faßte Dispersionsanomalien in der Umgebung von ladinischen Erzvorkommen unter dem Begriff "diagenetische Anomalien" zusammen. Für diagenetische Anomalien nahm KRANZ eine syngenetische Entstehung mit der Vererzung und metasomatischen Dolomiten an.

Für die vorliegende geochemische Untersuchung waren die stratiformen Anomalien von wesentlichem Interesse. Die Möglichkeit der Erfassung anomaler Spurenelementgehalte aus dem primären Dispersionshof bekannter Erzvorkommen wurde schon bei der Probennahme dadurch reduziert, daß das Nebengestein in gebührendem Abstand zum Erzkörper beprobt wurde. Hierbei konnte auf die Erfahrungen von ZELLER (1970), LAVERY & BARNES (1971) und KRANZ (1974) zurückgegriffen werden.

LAVERY & BARNES (1971) stellten im Bereich von ZnS-Mineralisation in Karbonatgesteinen des Wisconsin-Bleizink-Distrikts eine maximale Zn-Dispersion von ca. 60 m fest. Nach ZELLER (1970) erreichen die Zn-Gehalte in der Umgebung zweier Erzkörper im Bergbau Raibl nach 20-30 m den Zn-Background-Wert. KRANZ (1974) stellte bei einer Detailbeprobung im Bergbau Mežica eine Normalisierung der Zn-Werte im Abstand von 10-12 m vom Erzkörper entfernt fest. Der Background-Wert für Pb wird schon nach weniger als 10 m Abstand vom Erzkörper erreicht. Sekundäre Pb/Zn-Dispersion wurde von KRANZ (1974) lediglich in der Verbindung mit dem Auftreten von Oxidationsmineralen beobachtet.

	Ca	Mg	Sr	Zn	Pb	Fe	Mn	F	Cu	Cr	Kalk
	-0,96		-0,10			0,38	0,17			0,21	Insol
		-0,34	0,11			-0,45	-0,18			-0,26	Ca
						0,34				0,22	Mg
Cu									-0,26		Sr
F								0,32	0,23		Zn
Mn			-0,57								Pb
Fe			-0,54	0,52			0,31		0,10	0,67	Fe
Pb			0,54						0,21	0,18	Mn
Zn											F
Sr			0,57	-0,19						0,36	Cu
Mg				0,17				-0,27			
Ca									-0,53		
Insol									-0,20	-0,72	
Dolomit	Cr	Cu	F	Mn	Fe	Pb	Zn	Sr	Mg	Ca	

Tabelle 7: Korrelationen für die Gesteinstypen Kalk und Dolomit, die bei der gegebenen Zahl von Rechenoperationen noch eine Signifikanz von 95 % aufweisen.
 Σ (Rechenoperationen) für Kalk = 418-433, Σ (Rechenoperationen) für Dolomit = 139-168.

In den Tafeln 2, 3 und 4 sind die Spurenelementverteilungen über sämtliche Gesteine in den Profilen Flexenpaß N, Zugspitze N und Auronzo/Valle Ambata dargestellt. Tafel 2 und Tafel 3 zeigen deutlich die für die oberen Partien des Alpenen Muschelkalks der Nördlichen Kalkalpen charakteristischen Schwankungen in der Spurenelementverteilung. Die höchsten Gehalte treten dabei im Liegenden und Hangenden der Pietra verde-Lagen auf. Dies deutet einen engen Zusammenhang an zwischen der Zufuhr von Pyroklastika und der verstärkten Zufuhr einzelner Spurenelemente in Kalkablagerungen des oberen Alpenen Muschelkalks. Im Gegensatz dazu ist aus dem Profil Auronzo/Valle Ambata (Tafel 4) eine recht homogene Verteilung der Spurenelementgehalte von Metallen über den gesamten Alpenen Muschelkalk zu ersehen. Es treten hier weder Pyroklastika noch signifikant erhöhte Spurenelementgehalte auf.

Auffallend ist, daß die Elemente Zn, F, Fe und Mn Anomalienbereiche zeigen, die oft über mehrere Schichtmeter verfolgbar sind. Die Elemente Pb, Cu und Cr sind dagegen in der Regel nur an vereinzelte Proben gebunden und somit entweder als Zufallswerte oder "Ausreißer" zu betrachten.

6.2.1 Blei und Zink

Bei der Suche nach geochemischen Anomalien sind zuerst anomal erhöhte Werte solcher Elemente zu erwarten, die in der engeren oder weiteren Umgebung einer Probennahmekette erzbildend sind. Bei den charakteristischen Vererzungen in der kalkalpinen Trias handelt es sich um Pb-Zn-Vorkommen. Deshalb kommt bei der geochemischen Betrachtung des Alpenen Muschelkalks der Verteilung der Elemente Pb und Zn eine besondere Bedeutung zu.

6.2.1.1 Statistische Auswertung

Die lokalen Zn-Background-Werte (geometrische Mittelwerte) im Alpenen Muschelkalk schwanken für Kalk zwischen 10,5 und 58,7 ppm, für Dolomit zwischen 20,2 und 27,6 ppm. Aus allen vorliegenden Muschelkalkproben ergab sich für Zn ein regionaler Background-Wert (396 Daten) von 28,0 ppm, aus allen vorliegenden Dolomitproben ein regionaler Background-Wert (165 Daten) von 24,1 ppm.

Für den lokalen Pb-Background wurden in Kalken Werte von 1,1 bis 8,7 ppm, in Dolomiten Werte von 0,5 bis 10,4 ppm ermittelt. Die regionalen Background-Werte für Pb aus sämtlichen Muschelkalkproben betragen für Kalk (395 Daten) 3,3 ppm, für Dolomit (155 Daten) 5,6 ppm.

Nachfolgend einige Pb- und Zn-Vergleichswerte aus geochemischen Untersuchungen anderer Autoren in Karbonatgesteinen:

TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)	Karbonatgestein	20 (ppm Zn)	9 (ppm Pb)
WEBER (1964)	primärer Dolomit	1 100 "	68,2 "
	sekundärer Dolom.	550 "	18,2 "
TAYLOR (1964)	Clarke-Wert	70 "	12,5 "
HORN & ADAMS (1966)	Karbonatgestein	15,6 "	16,5 "
CHILINGAR et al. (1967)	Kalk	700 "	8 "
	Dolomit	200 "	100 "
THOMSON et al. (1970)	Kalk	6,9 "	<2 "
	toniger Kalk	28 "	15 "
	Dolomit	29 "	3,3 "
WEDEPOHL (1971)	Kalk u. Dolomit	23 "	9 "

Bei den geochemischen Analysen an Gesteinen der Alpen und Germanischen Trias wurden folgende Background-Werte für Pb und Zn ermittelt:

GROBELŠEK (1961)	Wettersteinkalk (Mežica)	130 (ppm Zn)	10 (ppm Pb)
ZELLER (1970)	ladinischer Kalk-Dolomitkomplex (Raibl)	75 "	"
KRISCHE (1972)	Kalke u. Dolomite (Gorno)	43 "	3,4 "
HOFMEISTER et al. (1972)	Trochitenkalk (NW-Deutschland)	20-400 "	20-70 "
CARDICH-LOARTE & SCHROLL (1973)	"Bleiberger Erzalk" (Oberladin)	46 "	"
FRUTH & SCHERREIKS (1975)	Oberer Hauptdolomit mit (Lechtaler Alpen)		
	Kalk:	10,7 "	"
	Dolomit:	12,5 "	"
KRANZ (1974, 1976a)	Wettersteinkalk (Nördl. und Süd. Kalkalpen)	20-80 "	<5 "

Die Zn-Thresholds der einzelnen Profile liegen für Kalk zwischen 28,1 und 231,5 ppm, für Dolomit zwischen 40,8 und 263,0 ppm. Für den lokalen Pb-Threshold wurden bei Kalk Werte zwischen 8,3 und 41,3 ppm, bei Dolomit Werte zwischen 4,9 und 29,4 ppm berechnet.

GROBELŠEK (1961) und ZELLER (1970) ermittelten Zn-Thresholds von 600 ppm bzw. 180 ppm. Den Summenkurven von KRISCHE (1972) sind Thresholds zu entnehmen, die für Zn bei 250 ppm, für Pb bei 6,5 ppm liegen. KRANZ (1974) gab für den Zn-Threshold 200 ppm, für den Pb-Threshold 10 ppm an.

6.2.1.2 Korrelationen

Aus mehreren Untersuchungen über die Zn-Verteilung in Karbonatgesteinen wurde die Bindung von Zn an den säureunlöslichen Rückstand bekannt. Dies drückt sich aus entweder primär durch die positiven Korrelationen Zn/Insol oder sekundär durch positive Korrelationen zu anderen Elementen, bei denen die Bindung an den unlöslichen Rückstand nachweislich eine Rolle spielt (Fe, Mn, Cu, Cr).

KRISCHE (1972) stellte eine "gewisse Korrelation" von Zn- und Mn-Gehalten im karbonatischen Nebengestein der Lagerstätte Gorno fest. Die Untersuchungen im karbonatischen Nebengestein der Lagerstätte Bleiberg (Bleiberger "Erzalk") von CARDICH-LOARTE & SCHROLL (1973) ließen negative Korrelationskoeffizienten bei Zn/Ca und Zn/Mg sowie positive Korrelationskoeffizienten bei Zn/Fe und Zn/Mn erkennen. KRANZ (1974) wies in tonreichen Karbonaten des Alpen Wettersteinkalks eine deutliche Korrelation der Zn-Gehalte zum säureunlöslichen Rückstand nach. Daneben traten nach KRANZ fallweise positive Korrelationskoeffizienten von Zn/Fe und Zn/Mn auf. Positive Korrelationskoeffizienten (99,9 %-Signifikanz) fanden FRUTH & SCHERREIKS (1975) zwischen Zn- und säureunlöslichen Rückstandsgehalten im Alpen Hauptdolomit. Weitere positive Korrelationen (99 %-Signifikanz)

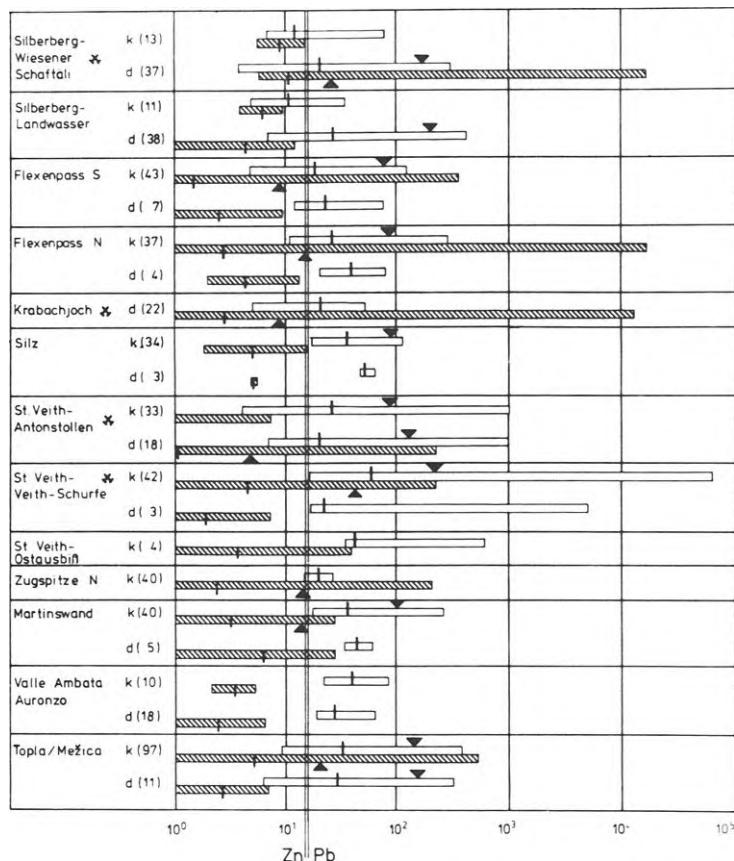


Abb. 24: Streubereiche der Zink- und Bleigehalte von Kalk und Dolomit in den einzelnen Probennahmeprofilen. k Kalk, d Dolomit, □ Streubereich v. Zn, ▨ Streubereich von Pb, | geometrisches Mittel, ▲▼ Threshold, Zn/Pb allgemeine geometrische Mittel von Karbonatgesteinen nach HORN & ADAMS(1966), (n) Anzahl der Werte.

von Zn/Fe und Zn/Mn bestätigen bei den Untersuchungen von FRUTH & SCHERREIKS den Zusammenhang der Elemente Zn, Fe und Mn.

Lediglich durch die in Kalk festgestellte positive Korrelation von Zn/Cu ($r = 0,23$, 434 Rechenoperationen) drückt sich aus, daß mindestens ein Teil des in Lösung befindlichen Zn wie Cu der Adsorptivbindung an Tonminerale entstammt. Dies wird durch die positive Korrelation von Zn/Cu in Mergel und Tonstein (Kap. 6.3.) bestätigt.

Möglicherweise aufgrund der analysetechnischen Problematik ergaben sich für Pb von allen analysierten Spurenelementen die geringsten Anhaltspunkte für Regelmäßigkeiten. Bei der Beziehung Pb/F handelt es sich um die einzige Korrelation, die zwischen Pb und anderen Elementen festgestellt wurde.

6.2.1.3 Anomalien

Anomal hohe Zn- und Pb-Gehalte lassen sich stratiform über mehrere Profile auffallend gehäuft in den oberen Partien des Alpenen Muschelkalks der Nördlichen Kalkalpen verfolgen. In den unteren und mittleren Teilen des Alpenen Muschelkalks treten anomal hohe Zn- und Pb-Werte nur sporadisch auf.

Die am weitesten westlich gelegenen Profile Silberberg-Wiesener Schafftäli und Silberberg-Landwasser zeigen eine deutliche Konzentration erhöhter Zn- und Pb-Gehalte im Trochitendolomit (oberes Anis).

Beim Profil Silberberg-Wiesener Schafftäli sind in Trochitendolomit 3 von 24 Zn-Daten anomal hoch. Insgesamt 7 von 24 Zn-Werten (ca. 29 %) liegen über dem 16 %-Niveau (Background-Wert + einfache Standardabweichung). Eine Pb-Anomalie wird im Trochitendolomit durch 4 von 24 Daten repräsentiert. 15 von 24 Pb-Daten (62,5 %) sind höher als das 16 %-Niveau. Im unmittelbaren Hangenden des Trochitendolomits wurden noch in einem Bereich von 2 m erhöhte Zn-Gehalte und in einem Bereich von 4 m erhöhte Pb-Gehalte registriert. Hierbei waren jeweils 1 Zn-Wert und 1 Pb-Wert anomal hoch.

Im Profil Silberberg-Landwasser ergab sich eine Zn-Anomalie in den oberen Partien des Trochitendolomits, bestehend aus 3 von 33 Daten. 11 von 33 Zn-Daten (ca. 33 %) aus dem Trochitendolomit lagen höher als das 16 %-Niveau. Anomal hohe Pb-Werte wurden nicht festgestellt.

In den Gracilis-Schichten und dem Recoarokalk wurden in den Profilen Silberberg weder Zn- noch Pb-Anomalien beobachtet.

In der im Profil Silberberg-Wiesener Schafftäli auftretenden Pb-Anomalie weisen 3 von 5 Werten mit 1,6 %, 1,2 % und 0,5 % relativ hohe Pb-Gehalte auf. Diese "Ausreißer" und die hier geringe Entfernung des inzwischen abgebauten Erzkörpers (15-20 m) von der Lage des Profils (Grubenplan ESCHER 1935) machen eine Beeinflussung der Zn- und Pb-Gehalte durch primäre oder sekundäre Dispersion wahrscheinlich.

Die geochemischen Analysen bei den am Flexenpaß beprobten Profilen ließen für das Profil Flexenpaß N eine Pb-Anomalie in den hornsteinführenden Knollenkalken des oberen Alpenen Muschelkalks erkennen. Die erhöhten Pb-Gehalte sind über den hier ca. 15 m mächtigen Bereich von Pietra verde-Lagen verstreut.

Die Pb-Anomalie setzt sich aus 2 zwischen dem 1. und dem 2. Pietra verde-Zyklus von Kalkproben gewonnenen Daten zusammen. Daneben treten erhöhte Pb- und Zn-Werte in Tuffproben aus dem 3. und 4. Pietra verde-Zyklus sowie in einer Probe aus der verkieselten Kalkbank auf, die die Pietra des 3. Zyklus unterlagert. Die Pb-Anomalie wird den im oberen Alpenen Muschelkalk stratiform auftretenden Anomalien zugeordnet. Aus der Umgebung der beiden Flexenpaß-Profile ist kein größeres Erzvorkommen bekannt, das die Ursache für eine diskordante Anomalie sein könnte. Parallel zur Pb-Anomalie deutet sich die Erhöhung einzelner Zn-Gehalte nur schwach an. Sämtliche Zn-Werte liegen unterhalb des 16 %-Niveaus.

Beim Profil Flexenpaß S wurde im Grenzbereich Gutensteiner-Schichten/Reiflinger Schichten eine Pb-Zn-Anomalie beobachtet, die sich auf \pm gleichem stratigraphischen Niveau im Profil Flexenpaß N als Zn-Anomalie fortsetzt. Die Anomalie des Profils Flexenpaß S beinhaltet 2 Zn-Werte und 1 Pb-Wert, die Anomalie des Profils Flexenpaß N 2 Zn-Werte. Im Zusammenhang mit den Anomalien erscheinen im Profil Flexenpaß S jeweils 1 Zn- und 1 Pb-Wert oberhalb des 16 %-Niveaus. Im Profil Flexenpaß N lagen weitere 3 Pb-Daten und 1 Zn-Wert über dem 16 %-Niveau. Im Bereich der Pb-Zn-Anomalie an der Grenze Gutensteiner Schichten/Reiflinger Schichten des Profils Flexenpaß S wurde auf Klüften ZnS- und PbS-Mineralisation beobachtet.

Ca. 6 Schichtmeter im Liegenden der Zn-Anomalie des Grenzbereichs Gutensteiner Schichten/Reiflinger Schichten zeigte sich beim Profil Flexenpaß N eine durch 2 Werte repräsentierte Pb-Anomalie. Sie wird begleitet durch einen oberhalb des 16 %-Niveaus liegenden Zn-Wert. Diese Anomalie wird durch jeweils einen über dem 16 %-Niveau liegenden Zn- und Pb-Wert auch im Profil Flexenpaß S angedeutet.

Geochemische Analysen der am Krabachjoch NW genommenen Gesteinsproben erbrachten einen anomal hohen Pb-Wert. Er liegt im Bereich der im Zusammenhang mit dem Erzvorkommen Krabachjoch NW registrierten Fe-Mn-Anomalie. Der hohe Pb-Gehalt von 1,25 % sowie die in der Umgebung einheitlich um den Background schwankenden Pb- und Zn-Werte lassen vermuten, daß es sich bei dem anomal hohen Pb-Wert um einen "Ausreißer" handelt. Möglicherweise läßt er sich auf ein Vorkommen von Cerussit in der FeCO₃-Paragenese des Erzvorkommens Krabachjoch NW zurückführen. Ein petrographischer Hinweis auf Pb-Mineralisation im Erzvorkommen Krabachjoch NW steht noch aus.

Bei den in der Umgebung der ehemaligen Grube St.Veith beprobten Profile mußte aufgrund der Nähe der inzwischen abgebauten Erzkörper mit einer Beeinflussung der Pb- und Zn-Analysen durch diskordante Anomalien gerechnet werden.

Im Profil St. Veith - Antonstollen erstreckt sich über die im Knollenkalk eingelagerte Spatzzone sowie über das unmittelbar Hangende eine Pb-Zn-Anomalie, die 5 Zn-Werte (bis ca. 1 000 ppm) und einen Pb-Wert (220 ppm) umfaßt. Die Pb-Zn-Anomalie wird offensichtlich durch die in der Umgebung der Spatzzone auftretenden Spuren von PbS- und ZnS-Mineralisation verursacht. Es handelt sich hierbei eindeutig um eine diskordante Anomalie. Eine weitere Anomalie, ebenfalls von makroskopisch sichtbarer ZnS-Mineralisation begleitet, zeigte sich ca. 40 m im Liegenden der Spatzzone. Die Zn-Anomalie wird durch 3 Werte (bis ca. 1 000 ppm) dargestellt und ist an massigen Kalk gebunden. In einer, dem massigen Kalk eingelagerten Spatzzone ca. 80 m im Liegenden der Spatzzone des Knollenkalks, wurde 1 anomal hoher Zn-Wert registriert. Auch aus diesem Bereich sind Spuren von ZnS-Mineralisation bekannt (WETZENSTEIN 1966).

Im Profil St. Veith / Veith - Schürfe auftretende Pb-Zn-Anomalien ließen sich stratigraphisch gut mit den Anomalien des Profils St.Veith-Antonstollen korrelieren. In der Umgebung der hier geringer mächtigen Spatzzone im Knollenkalk wurden über einen Bereich von ca. 20 Schichtmeter 4 anomal hohe Zn-Werte und 1 anomal hoher Pb-Wert registriert. Dazu kommen jeweils 2 Zn- und Pb-Daten, die oberhalb des 16 %-Niveaus liegen. Der Pb-Zn-Anomalie liegen Spuren von PbS-Mineralisation zu Grunde. Die Höhe zweier anomaler Zn-Gehalte von 5,1 % bzw. 1,5 % lassen auch auf ZnS-Mineralisation im Anomaliebereich schließen. Die Zn-Anomalie ca. 40 m im Liegenden der Spatzzone des Profils St.Veith-Antonstollen setzt sich hier in Form einer Pb-Zn-Anomalie auf gleichem stratigraphischem Niveau in massigem Kalk fort. Sie wird durch jeweils einen anomal hohen Pb- und Zn-Wert sowie durch 3 über dem 16 %-Niveau liegende Zn-Daten repräsentierte. Eine weitere Pb-Zn-Anomalie erstreckt sich im Profil St.Veith-Veith-Schürfe über das stratigraphische Niveau der an die Spatzonen in massigem Kalk des Profils St.Veith-Antonstollen gebundene Zn-Anomalie ins Liegende. Die Anomalie umfaßt 12 Zn- und 5 Pb-Daten. Die Zn-Gehalte bis 6,2 % zeigen, daß die Probennahme Gesteine aus dem ZnS-Erzkörper erfaßte. Eine zusätzliche Pb-Anomalie im Grenzbereich massiger Kalk/Knollenkalk bestätigte das von WETZENSTEIN (1966) beobachtete Auftreten von PbS-Mineralisation in diesem Bereich. Es wurden 1 anomal erhöhter Pb-Wert

sowie jeweils 3 Zn- und 3 Pb-Werte oberhalb des 16 %-Niveaus registriert.

Mit der Probennahme des Profils St. Veith - Ostausbiß wurden im Knollenkalk u.a. Gesteine mit bekannter PbS- und ZnS-Mineralisation erfaßt. Dies drückt sich durch eine Pb-Zn-Anomalie aus, die sich mit den in den Profilen St.Veith-Antonstollen und St.Veith/Veith-Schürfe im Bereich der Spatzonen des Knollenkalks auftretenden Pb-Zn-Anomalien korrelieren läßt.

Die hornsteinführenden Knollenkalke im Profil Zugspitze N lassen eine Pb-Anomalie zwischen dem 3. und 4. Pietra verde-Zyklus und eine Pb-Zn-Anomalie ca. 5-10 m im Liegenden des 1. Pietra verde-Zyklus erkennen. Die Pb-Anomalie setzt sich aus 2 Werten zusammen. Die Pb-Zn-Anomalie wird durch 2 Pb-Werte und einen Zn-Wert dargestellt. Der anomal erhöhte Zn-Wert entstammt einer Probe des Gesteinstyps verkieselter Kalk. Hinzu kommt 1 Pb-Wert oberhalb des 16 %-Niveaus. Dazwischen treten erhöhte Pb-Werte in Tuff-Lagen des 1. und 2. Pietra verde-Zyklus auf. Pb-Zn-Mineralisation ist aus der Umgebung des Profils Zugspitze N nicht bekannt. Die ca. 20 Schichtmeter auseinander liegenden Pb- bzw. Pb-Zn-Anomalien werden im Knollenkalk des Alpen Muschelkalks stratiform anomal erhöhten Pb- und Zn-Gehalten zugeordnet.

Die Analysendaten des Profils Silz zeigten im Alpen Muschelkalk keine anomal erhöhten Pb- und Zn-Daten.

Im Profil Martinswand wurde eine Pb-Zn-Anomalie im stratigraphischen Niveau des 2. Pietra verde-Zyklus über einen Bereich von ca. 8 Schichtmeter beobachtet. Sie wird durch jeweils einen anomal erhöhten Pb- und Zn-Wert sowie durch 2 über das 16 %-Niveau erhöhte Zn-Daten gekennzeichnet. Die Pb-Zn-Anomalie läßt sich mit entsprechenden Anomalien im hornsteinführenden Knollenkalk der Flexenpaß-Profile und des Profils Zugspitze N korrelieren. Im Übergangsbereich von Bankkalken und teilweise dolomitisierten Crinoidenkalken verteilen sich über ca. 25 Schichtmeter 4 über das 16 %-Niveau erhöhte Zn-Daten und 1 über das 16 %-Niveau erhöhter Pb-Wert.

Die beiden zum Vergleich herangezogenen Profile aus den Südlichen Kalkalpen lieferten keine Hinweise auf die Möglichkeit der Korrelation von hier auftretenden Pb-Zn-Anomalien mit der regional verfolgbaren stratiformen Anomalie im oberen Alpen Muschelkalk der Nördlichen Kalkalpen. Die vorgenommenen geochemischen Untersuchungen erwiesen sich daher ungeeignet als Hilfe für eine stratigraphische Parallelisierung faziell unterschiedlich ausgebildeter Ablagerungen des Alpen Muschelkalks der Nördlichen und Südlichen Kalkalpen.

Im Profil Valle Ambata / Auronzo fanden sich keine Anzeichen für anomal erhöhte Pb- und Zn-Daten.

Das Profil Topla / Mežica ließ im massigen Kalk des Srednji-Horizonts über einen Bereich von ca. 15 Schichtmeter eine Pb-Zn-Anomalie erkennen, die sich aus 3 anomal erhöhten Zn-Daten und einem anomal erhöhten Pb-Wert zusammensetzt. Dazu liegen 4 Zn-Werte und 5 Pb-Werte vor, die Gehalte über dem 16 %-Niveau aufweisen. Eine Zn-Anomalie, bestehend aus 4 Analysendaten, zeigte sich im unteren Teil des Spodnji-Horizonts. Die Zn-Anomalie ist an Kalk gebunden und erstreckt sich über ca. 15 Schichtmeter. Sie wird begleitet durch 2 über das 16 %-Niveau erhöhte Zn-Daten. Eine ca. 20 m mächtige Serie, in der 4 von 8 Analysen Pb-Werte oberhalb des 16 %-Niveaus aufweisen, unterlagert den Bereich der Zn-Anomalie. Weitere anomal erhöhte Pb-Zn-Gehalte wurden im Dolomit der oberen Partien des Srednji-Horizonts (2 Zn-Werte) sowie im oberen Teil des Spodnji-Horizonts (1 Pb-Wert) beobachtet. Im hier den oberen Alpen Muschelkalk bezeichnenden Zgornji-Horizont ergaben sich keine sichtbar über dem Background liegenden Pb-Zn-Gehalte.

6.2.2 Fluor

Aus den Pb-Zn-Vorkommen der kalkalpinen Trias ist das Begleitmineral Flußspat bekannt.

Nach SCHNEIDER (1954) tritt Flußspat vorwiegend im oberen Wettersteinkalk auf. Im Alpen Muschelkalk wurde Flußspat in den Erzvorkommen an der Heiterwand (WETZENSTEIN 1966, 1972) und an der Hohen Warte (Kartei SCHNEIDER) nachgewiesen.

Der Verteilung des Fluors galt besonderes Interesse, da bisherige Untersuchungen an Fluorit Hinweise auf syngenetisch-sedimentäre Erzbildung in der Alpen Trias lieferten.

SCHNEIDER (1954, 1964) wies anhand von Sedimenttexturen das Auftreten von Schichtgebundenheit bei Fluoriten im Wettersteinkalk nach.

Nach SCHEIDER et al. (1975) deuten Seltene Erden-Analysen (REE, Betrachtung der Tb/Ca-Tb/La Abhängigkeitsverhältnisse nach MÜLLER et al. 1976) eine syngenetische Entstehung der Fluorite im Wettersteinkalk an.

ZIMMER (1976) bzw. SCHNEIDER et al. (1977) unterstrichen durch systematische F-Bestimmungen an 7 Profilen im Wettersteinkalk die Schichtgebundenheit anomaler Fluorgehalte.

Die von FLEISCHER & ROBINSON (1969) allgemein und von ZIMMER (1976) im Alpinen Wettersteinkalk festgestellte Tendenz zu höheren F-Gehalten in Dolomit als in Kalk kann für die F-Gehalte im Alpinen Muschelkalk bestätigt werden. Ein von ZIMMER (1976) im Alpinen Wettersteinkalk gefundener regionaler Trend für F-Gehalte zeichnete sich im Alpinen Muschelkalk nicht ab.

6.2.2.1 Statistische Auswertung

Für den lokalen F-Background wurden in Kalken bei drei Profilen die Werte 80,4, 142,0 und 178,8 ppm ermittelt. Der lokale F-Background für Dolomit im Profil St.Veith-Antonstollen liegt bei 132,1 ppm. Für den regionalen F-Background wurden für Kalk 128,9 (109 Daten), für Dolomit 136,0 ppm (23 Daten) berechnet.

Aus Veröffentlichungen liegen für F-Gehalte in Karbonatgesteinen folgende Vergleichsdaten vor:

KORITNING (1951)	Kalk	350 (ppm F)
	Dolomit	180 "
TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)	Karbonatgestein	330 "
FLEISCHER & ROBINSON (1963)	Kalk	220 "
	Dolomit	260 "
TAYLOR (1964)	Clarke-Wert	625 "
HORN & ADAMS (1966)	Karbonatgestein	112 "
CHILINGAR et al. (1967)	Kalk	1 780 "
	Dolomit	250 "

Bisher in der Alpinen Trias vorgenommene Fluoranalysen aus verschiedenen Faziesbereichen des Wettersteinkalks sind bei ZIMMER (1976) bzw. SCHNEIDER et al. (1977) dokumentiert. Hierbei ergaben sich lokale Background-Werte zwischen 89 und 227 ppm bei Kalken, bei Dolomiten zwischen 87 und 738 ppm.

Die Threshold berechnungen für F ergaben bei Kalk die Werte 315,9, 402,5 und 732,5 ppm. Der F-Threshold für Dolomit wurde im Profil St.Veith-Antonstollen mit 528,2 ppm berechnet.

Den Ausführungen von ZIMMER (1976) sind zum Vergleich folgende F-Threshold-Werte zu entnehmen: für Kalk 138 bis 3 600 ppm, für Dolomit 129 bis 980 ppm.

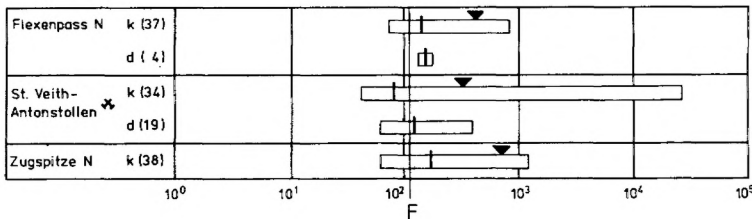


Abb. 25: Streubereiche der Fluorgehalte von Kalk und Dolomit in den einzelnen Probennahmeprofilen. k Kalk, d Dolomit, Streubereich, | geometrisches Mittel, ▼ Threshold, F allgem. geom. Mittel von Karbonatgesteinen nach HORN & ADAMS (1966), (n) Anzahl d. Werte.

6.2.2.2 Korrelationen

Fluorbestimmungen wurden lediglich bei ca. 24 % der auf andere Elemente analysierten Proben vorgenommen (Tab. 1). Daher müssen die Korrelationskoeffizienten auf höhere "kritische Werte" bezogen werden als in Tab. 6 aufgeführt (Tab. 7).

alle Proben	Kalk	Dolomit	Mergel und Tonstein	Pietra verde	Gesteinstyp
143 - 153	117 - 122	18 - 23	2	5 - 6	Σ (Rechenoperationen)
0,17 0,16	0,18 0,18	0,44 0,39	-	0,75 0,70	kritischer Wert (95 %-Signifikanz)
0,22 0,21	0,24 0,24	0,56 0,50	-	0,88 0,84	kritischer Wert (99 %-Signifikanz)

Tabelle 7: "Kritische Werte" zur Beurteilung der Signifikanz von Korrelationsbeziehungen zu Fluor bezogen auf die Anzahl der registrierten Rechenoperationen (nach graphischer Prüftafel, KOLLER 1969)

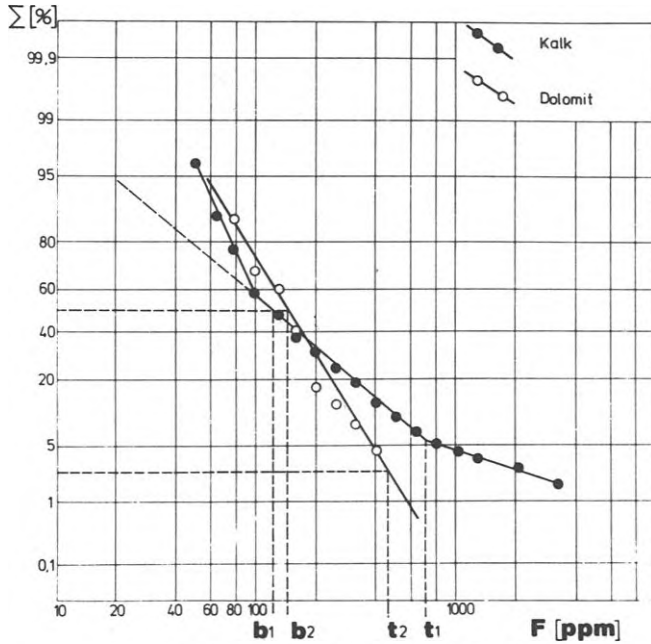


Abb. 26: Summenkurve der F-Konzentrationen von Kalk- und Dolomitproben aus den Profilen Flexenpaß N, St.Veith-Antonstollen und Zugspitze N. n(Kalk): 115, n(Dolomit): 23, log.-Intervall: 0,1, b₁ Background (Kalk), b₂ Background (Dolomit), t₁ Threshold (Kalk), t₂ Threshold (Dolomit).

alle Proben	Kalk	Dolomit	F/Zn
0,29	0,32	-	r
153	122		Σ (Rechenoperationen)

Die positiven Korrelationen im Alpinen Muschelkalk in Verbindung mit dem von ZIMMER (1976) im Wettersteinkalk erkannten stratigraphischen und räumlichen Zusammenhang von F- und Zn-Anomalien stützen die Annahme der gemeinsamen Zuführung von F und Zn (SCHNEIDER 1954) zu den Sedimenten der Alpinen Trias.

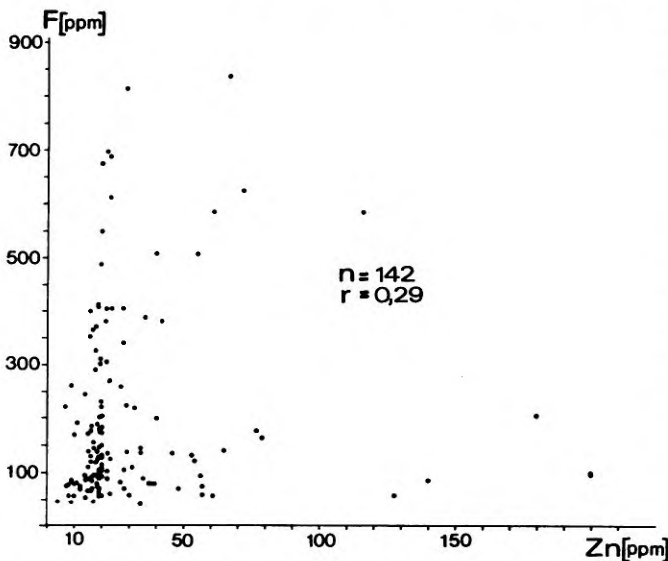


Abb. 27: Zn/F-Korrelation bei Analysen von 3 Probennahmeprofilen des Alpinen Muschelkalks

Für die Bindung von F in Karbonatgesteinen der Alpinen Trias gaben Untersuchungen von ZIMMER (1976) über die Korrelationsbeziehungen von F erste Aufschlüsse.

Nach ZIMMER (1976) kommen in Karbonatgesteinen des Wettersteinkalks sowohl dispers verteilter Flußspat im Sinne von KORITNING (1951, 1963) als auch Tonminerale (HOBNER 1969) in Betracht. ZIMMER führte den erhöhten F-Gehalt in Mergel gegenüber Kalk und Dolomit auf eine Bindung des F an Tonminerale zurück, wobei von den Tonmineralen Illit die größte Aufnahmebereitschaft aufweist (KORITNING 1963). Durch die im Mergel auftretende positive Korrelation von F/säureunlöslichen Rückstand sah ZIMMER (1976) die Bindungsmöglichkeiten von F an Tonminerale bestätigt.

Bei der Untersuchung der Korrelationen von F im Alpinen Muschelkalk ergaben sich keine primären Anzeichen für eine Bindung von F an Tonminerale. Allerdings konnten die Korrelationsrechnungen lediglich auf Kalk- und Dolomitproben angesetzt werden. Für die Betrachtung der Korrelationen von F in Mergel und Tonstein lagen zu wenig auf F untersuchte Proben vor.

U.a. leitet sich die Möglichkeit der Bindung von F an Tonminerale ähnlich wie bei Zn sekundär aus den positiven Korrelationen von F/Zn ab (Abb. 27):

Die weiteren Korrelationen von F im Alpinen Muschelkalk beschränken sich auf den Gesteinstyp Dolomit:

	Sr	Pb	Fe	Mn	
F	0,57	0,54	-0,54	-0,57	r
	23	18	23	23	Σ (Rechenoperationen)

Die positive Korrelation von F/Sr läßt vermuten, daß für F wie für Sr im CaCO₃-Gitter eine größere Aufnahmebereitschaft besteht als im (CaMg)(CO₃)₂-Gitter. Diese Vermutung wird gestützt durch die negativen Korrelationen von F/Fe und F/Mn, da für Fe und Mn die Bindung an den karbonatischen Anteil in Dolomit eine größere Rolle spielt als in Kalk.

Unter Vorbehalt der analysentechnischen Problematik für Pb liefert die positive Korrelation von F/Pb einen Hinweis auf den Zusammenhang von F, Zn, Pb (SCHNEIDER 1954) in Karbonatgesteinen der Alpinen Trias.

6.2.2.3 Anomalien

Bei der auf Proben aus 3 Profilen der Nördlichen Kalkalpen angesetzten F-Analyse traten F-Anomalien stets in Verbindung mit Pb/Zn-Anomalien bezeichnend hervor. Hierdurch bestätigt sich der von ZIMMER (1976) und SCHNEIDER et al. (1977) in Profilen des Wettersteinkalks erkannte räumliche Zusammenhang von F- und Zn-Anomalien.

ZIMMER (1976) unterschied zwischen F-Anomalien, die mit einer Zn-Anomalie zusammenfallen und F-Anomalien, die stratigraphisch versetzt im Hangenden nach 12 Schichtmeter einer Zn-Anomalie folgen.

Im Profil Flexenpaß N begleitet ein mit 813 ppm anomal hoher F-Wert die im Grenzbereich Gutensteiner Schichten/Reiflinger Schichten auftretende Zn-Anomalie bzw. die ca. 6 Schichtmeter darunter liegende Pb-Anomalie. Zusätzlich tritt ein oberhalb des 16 %-Niveaus erhöhter F-Wert auf. Faßt man die anomal erhöhten Zn-, Pb- und F-Werte zu einem sich über ca. 12 Schichtmeter erstreckenden Anomalienbereich zusammen, entsteht die stratigraphische Abfolge: Pb-Anomalie, F-Anomalie, Zn-Anomalie. Erhöhte F-Werte treten außerdem in allen zur Analyse gekommenen Tuffproben auf, die aus dem 1., 3. und 4. Pietra verde-Zyklus stammen.

Bei den an Gesteinsproben des Profils St. Veith - Antonstollen vorgenommenen F-Analysen wurden parallel zu diskordanten Pb-Zn- bzw. Zn-Anomalien auch anomal erhöhte F-Gehalte beobachtet.

Eine im Hangenden der Spatzone des Knollenkalks auftretende F-Anomalie besteht aus 2 Werten. Dazu kommt 1 F-Wert oberhalb des 16 %-Niveaus. Die anomal erhöhten F-Gehalte beziehen sich auf dieselben Gesteinsproben, in denen auch anomal erhöhte Zn-Gehalte festgestellt wurden. Die hohen F-Werte bis 2,75 % unterstreichen die hier neben ZnS und PbS bekannte CaF₂-Mineralisation (WETZENSTEIN 1966). Die an massigen Kalk gebundene Zn-Anomalie ca. 40 m im Liegenden der Spatzone des Knollenkalks ist mit einem anomal erhöhten F-Wert korrelierbar. Außerdem lassen sich die in Partnachkalk anomal erhöhten Fe- und Mn-Gehalte mit einer aus 2 Daten bestehenden F-Anomalie korrelieren.

Im Profil Zugspitze N tritt ca. 10 m im Liegenden des 1. Pietra verde-Zyklus ein anomal erhöhter F-Wert auf. Er wird ins Hangende ca. 5 Schichtmeter und ins Liegende ca. 12 Schichtmeter von F-Werten begleitet, die über dem 16 %-Niveau liegen. Die F-Anomalie fällt mit einer Pb-Zn-Anomalie zusammen. Ca. 12 m im Hangenden (!, ZIMMER 1976) der durch anomal erhöhte Pb-, Zn- und F-Werte gekennzeichneten Gesteinsserie wurde ein weiterer anomal erhöhter F-Wert beobachtet. Die F-Anomalie liegt zwischen dem 1. und dem 2. Pietra verde-Zyklus. Analysen des Gesteinstyps Pietra verde ergaben ebenso wie im Profil Flexenpaß N erhöhte F-Daten.

Die beiden im Profil Zugspitze N registrierten F-Anomalien scheinen in engem Zusammenhang zu stehen mit den im Knollenkalk des Alpenin Muschelkalks über mehrere Profile verfolgbar Pb-Zn-Anomalien.

6.2.3 Eisen und Mangan

Das Element Fe tritt häufig in Akzessorien von schichtgebundenen Pb-Zn-Vorkommen auf. Deshalb war die Fe-Verteilung insbesondere im Vergleich zur Betrachtung anomaler Pb- und Zn-Werte von Interesse. Die Mn-Verteilung fand Beachtung, da bisherige Untersuchungen Hinweise auf die gleiche Herkunft für die Elemente Fe und Mn in Karbonatgesteinen lieferten.

6.2.3.1 Statistische Auswertung

Die Ermittlung der lokalen Fe - Backgrounds ergab für Kalk Werte von 415,1 bis 2 264,0 ppm und für Dolomit Werte von 1 664,7 bis 6 552,6 ppm. Der regionale Fe-Background im Alpenin Muschelkalk wurde für Kalk (400 Daten) mit 1 073,5 ppm, für Dolomit (164 Daten) mit 3 050,7 ppm berechnet.

Die lokalen Mn-Backgrounds liegen bei Kalk zwischen 58,3 und 111,7 ppm, bei Dolomit zwischen 94,4 und 1 336,7 ppm. Der regionale Mn-Background des Alpenin Muschelkalks wird mit 87,1 ppm (Kalk, 407 Daten) bzw. 360,6 ppm (Dolomit, 163 Daten) angegeben.

Zum Vergleich einige Angaben über Fe- und Mn-Gehalte in Karbonatgesteinen aus bisherigen Veröffentlichungen:

TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)	Karbonatgestein	3 800 (ppm Fe)	1 100 (ppm Mn)
WEBER (1964)	primärer Dolomit	2 790 "	245 "
	sekund. Dolomit	1 980 "	237 "
TAYLOR (1964)	Clarke-Wert	56 300 "	950 "

HORN & ADAMS (1966)	Karbonatgestein	8 190 (ppm Fe)	842 (ppm Mn)
CHILINGAR et al. (1967)	Kalk		3 200 "
	Dolomit		4 100 "
THOMSON et al. (1970)	Kalk	1 407 "	112 "
	toniger Kalk	>2 000 "	341 "
	Dolomit	340 "	51 "

Bisher vorgenommene geochemische Analysen an triadischen Karbonaten in der Alpenen Trias lieferten folgende Background-Werte:

TAUPITZ (1954)	Nebengestein kalk-alpiner Pb-Zn-Vorkommen	1 000-5 000 (ppm Fe)	100-500 (ppm Mn)
KRANZ (1970)	Arlberg-Schichten (Gstüatalpe)	1 100 "	74 "
KRISCHE (1972)	Kalke u. Dolomite (Gorno)	1 150 "	130 "
CARDICH-LOARTE & SCHROLL (1973)	"Bleiberger Erzkalke" (Oberladin)	1 856 "	101 "
FRUTH & SCHERREIKS (1975)	Oberer Hauptdolomit (Lechtaler Alpen)		
	Kalk:	250 "	17 "
	Dolomit:	330 "	30 "

Die lokalen Threshold-Werte für Fe bewegen sich bei Kalk im Bereich von 415,1 bis 2 264,0 ppm, bei Dolomit im Bereich von 1 664,7 bis 6 552,6 ppm. Lokale Mn-Thresholds liegen zwischen 58,3 und 111,7 ppm für Kalk und zwischen 94,4 und 1336 ppm für Dolomit.

Aus den bei KRISCHE (1972) aufgeführten Summenkurven geht ein Fe-Threshold von 1 000 ppm hervor. KRANZ (1974) gibt für den Fe-Threshold 3 000 ppm, für den Mn-Threshold 500 ppm an.

6.2.3.2 Korrelationen

In bisherigen Untersuchungen über die Beziehungen der Fe- und Mn-Gehalte in Karbonatgesteinen (KRANZ 1970, 1974, DAVIES 1972, KRISCHE 1972, CARDICH-LOARTE & SCHROLL 1973, FRUTH & SCHERREIKS 1975) wurden zwischen beiden Elementen stets deutliche positive Korrelationen festgestellt. Hieraus leitet sich ab, daß Fe und Mn den Karbonatgesteinen gemeinsam zugeführt wurden.

Die für die Karbonatgesteine des Alpenen Muschelkalks ermittelten Korrelationskoeffizienten bei Fe/Mn bestätigen diese Annahme:

alle Proben	Kalk	Dolomit	Fe/Mn
0,47	0,31	0,52	r
652	434	168	Σ (Rechenoperationen)

Über die Art der Zufuhr bzw. die Art der Bindung der Elemente Fe und Mn im Sediment geben die deutlichen positiven Korrelationen von Fe/Insol bzw. die deutlichen negativen Korrelationen von Fe/Ca Aufschluß:

alle Proben	Kalk	Dolomit	Fe/Mn
0,36	0,38	-	r
650	432	-	Σ (Rechenoperationen)
			Fe/Ca
-0,47	-0,45	-	r
651	434	-	Σ (Rechenoperationen)

Entsprechende, wenn auch weniger deutliche Beziehungen treten bei Mn/Insol bzw. Mn/Ca hervor:

alle Proben	Kalk	Dolomit	Mn/Insol
-	0,17	-	r
	432		Σ (Rechenoperationen)
			Mn/Ca
-0,23	-0,18	-	r
651	434	-	Σ (Rechenoperationen)

Die positiven Korrelationen von Fe/Insol und Mn/Insol sowie die negativen Korrelationen von Fe/Ca und Mn/Ca machen die Bindung der Fe- und Mn-Gehalte an den säureunlöslichen Rückstand deutlich. Bei den analysierten Gehalten von Fe und Mn handelt es sich demnach zumindest in Kalken zum überwiegenden Teil um Bestandteile aus der Adsorptivbindung an Tonminerale.

BILLING & RAGLAND (1968) erkannten an rezenten Karbonaten aus British Honduras, daß Fe- und Mn-Gehalte vorwiegend vom Tonanteil kontrolliert werden, die Bindung an CaCO₃ dagegen von untergeordneter Bedeutung ist. KRANZ (1974) und FRUTH & SCHERREIKS (1975) kamen bei der Analyse fossiler Kalke in der Alpenen Trias zu gleichen Resultaten.

Es fällt auf, daß bei Dolomit im Gegensatz zu "alle Proben" und Kalk die bezeichnenden Korrelationen von Fe und Mn zum unlöslichen Rückstand und Ca fehlen. Dies weist darauf hin, daß die Bindung der Fe- und Mn-Gehalte an den karbonatischen Anteil bei Dolomit eine größere Rolle spielen als bei Kalk.

Das Gleiche geht aus den positiven Korrelationen von Fe/Mg und Mn/Mg hervor:

alle Proben	Kalk	Dolomit	Fe/Mg
0,26	0,34	-	r
644	426		Σ (Rechenoperationen)
			Mn/Mg
0,35	-	0,17	r
644		168	Σ (Rechenoperationen)

BISQUE & LEMISH (1959) erkannten eine positive Korrelation zwischen Fe- und Mg-Gehalten. Sie stellten fest, daß ein hoher löslicher Fe-Gehalt nie ohne einen hohen Mg-Gehalt in Erscheinung tritt.

Für den wesentlichen Mg-Anteil kommt die Herkunft aus einer Adsorptivbindung an Tonminerale nicht in Frage. Es muß daher angenommen werden, daß eine Zufuhr von Fe und Mn in Verbindung mit der Dolomitierung erfolgte, zumindest aber das (CaMg)(CO₃)₂-Gitter eine höhere Aufnahmebereitschaft für Fe und Mn zeigt als das CaCO₃-Gitter. Der Grund hierfür dürfte in der Austauschfähigkeit von Mg mit Fe im Dolomitgitter und in der Bindung von Mineralphasen (z.B. Ankerit) zu suchen sein.

6.2.3.3 Anomalien

Anomal erhöhte Fe- und Mn-Gehalte ließen sich nur bedingt mit Pb-, Zn- und F-Anomalien korrelieren. Aus den Korrelationen und den unterschiedlichen Background-Werten bei Karbonaten und dem Gesteinstyp Mergel und Tonstein ist zu ersehen, daß insbesondere Fe hauptsächlich auf detritischem Wege dem Sediment zugeführt wurde. Hierdurch läßt der Vergleich von anomal erhöhten Fe-Gehalten mit den entsprechenden Gehalten an säureunlöslichem Rückstand eine Aussage über die Güte der Fe-Anomalie zu. Eine zeitlich umgrenzte, erhöhte nichtdetritische Fe-Zufuhr kann nur dann angenommen werden, wenn erhöhte Fe-Gehalte nicht von deutlich erhöhten Insol-Gehalten begleitet werden.

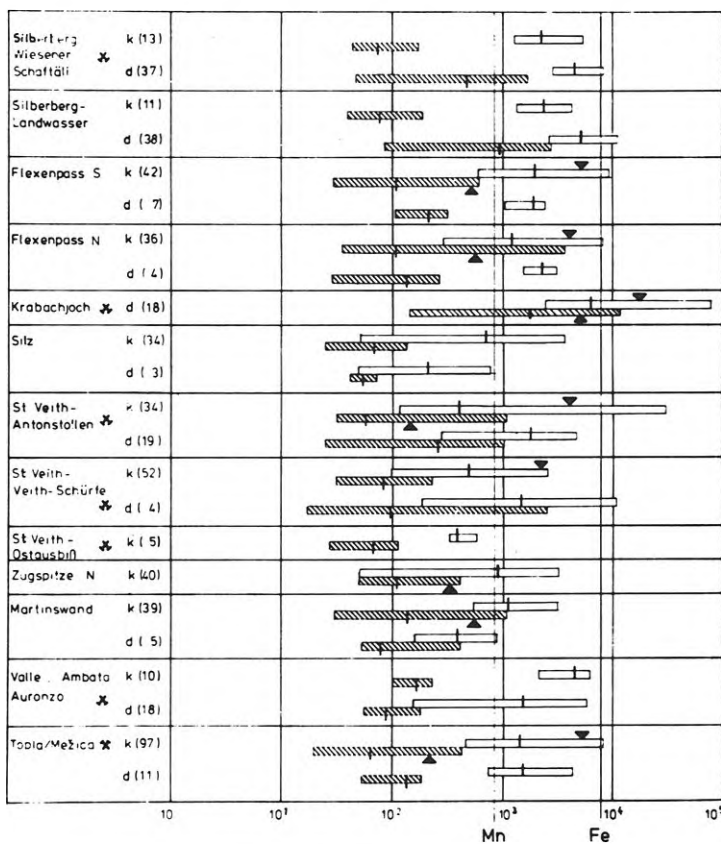


Abb. 28: Streubreite der Eisen- und Mangangehalte von Kalk u. Dolomit in den einzelnen Probennahmeprofilen.
 k Kalk, d Dolomit, Streubereich von Fe, Streubereich von Mn, geometrisches Mittel, Threshold, Fe/Mn allgem. geom. Mittel von Karbonatgesteinen nach HORN & ADAMS (1966), (n) Anzahl der Werte.

In den Profilen der Gegend um die ehemalige Grube Davos-Silberberg machten sich im erzhöflichen Trochiten-dolomit über das 16 %-Niveau erhöhte Fe- und Mn-Gehalte bemerkbar.

Beim Profil Silberberg - Wiesener Schafttäli handelt es sich hierbei um 2 erhöhte Zn-Daten und einen erhöhten Pb-Wert ca. 10 Schichtmeter unterhalb der hier beobachteten Pb-Zn-Anomalie.

Der vom Profil Silberberg - Landwässer erfaßte Trochitendolomit weist bei 7 von 33 Proben (ca. 21 %) über das 16 %-Niveau erhöhte Fe-Gehalte und bei 8 von 33 Proben (ca. 24 %) über das 16 %-Niveau erhöhte Mn-Gehalte auf. Sämtliche erhöhten Fe- und Mn-Gehalte liegen in Proben vor, die auch anomal erhöhte Cu-Gehalte aufweisen. Ähnlich wie im Profil Silberberg-Wiesener Schafttäli setzt ca. 7 m im Hangenden der erhöhten Fe- und Mn-Gehalte eine Zn-Anomalie ein.

Die bei Gesteinsproben der Flexenpaß-Profile als anomal hoch ausgeschiedenen Fe-Werte sind ausschließlich auf höhere Gehalte an säureunlöslichem Rückstand (26-30 %) zurückzuführen. Es handelt sich hierbei um "scheinbare" Fe-Anomalien.

Im Profil Flexenpaß S tritt im Knollenkalk 1 anomal erhöhter Fe-Wert ca. 3 Schichtmeter unterhalb des 1. Pietra verde-Zyklus auf. Er wird von 3 Fe-Daten und 4 Mn-Daten, die oberhalb vom 16 %-Niveau liegen, begleitet.

Das Profil Flexenpaß N zeigt anomal erhöhte Fe- und Mn-Werte über ca. 5 Schichtmeter im Bereich des 3. und 4. Pietra verde-Zyklus. Die Fe-Mn-Anomalie ist an hornsteinführenden Knollenkalk gebunden und setzt ca. 5 m im Hangenden einer Pb-Anomalie ein. Die Anomalie umfaßt 2 Fe-Werte und 3 Mn-Werte. Dazu kommen 1 Fe-Wert und 2 Mn-Daten, die über dem 16 %-Niveau liegen. Die Gesteinsproben, an die beide anomal erhöhten Fe-Gehalte gebunden sind, weisen 2 der 3 anomal erhöhten Mn-Gehalte auf. Dies deutet darauf hin, daß auch die Mn-Gehalte durch die hier nachgewiesenen hohen säureunlöslichen Rückstandsgehalte beeinflusst wurden. Der dritte anomal erhöhte Mn-Gehalt stammt dagegen aus einer Gesteinsprobe mit einem durchschnittlichen Gehalt an säureunlöslichem Rückstand (8 %). Dieser Wert deutet an, daß es sich um eine "echte" Anomalie handelt. 2 über dem 16 %-Niveau erhöhte Mn-Werte begleiten die im Profil Flexenpaß N zwischen dem 1. und 2. Pietra verde-Zyklus beobachtete Pb-Anomalie.

Im Profil Flexenpaß S wurden in dem mit zur Probennahme gekommenen Partnachkalk jeweils 2 über das 16 %-Niveau erhöhte Fe- und Mn-Gehalte registriert. Im Profil Flexenpaß N lagen lediglich 2 Mn-Werte oberhalb des 16 %-Niveaus.

Die Probennahme des Profils Krabachjoch NW erfaßte das unmittelbare Nebengestein des Erzvorkommens Krabachjoch NW. Die Nähe des Erzvorkommens sorgte für das Auftreten einer diskordanten Fe-Mn-Anomalie, die anhand der geochemischen Analysendaten ins Hangende über ca. 15 Schichtmeter und ins Liegende über ca. 30 Schichtmeter verfolgbar sind. Fe-Gehalte bis 8,1 % und Mn-Gehalte bis 1,3 % sind auf die im Erzvorkommen Krabachjoch nachgewiesenen und offensichtlich in Lösung gegangenen Minerale Siderit, Ankerit und Breunnerit zurückzuführen. Die Fe-Mn-Anomalie setzt sich aus jeweils 4 Fe- und Mn-Daten zusammen. Daneben treten 7 Fe-Werte und 8 Mn-Werte auf, die oberhalb des 16 %-Niveaus liegen.

Im Profil St. Veith - Antonstollen wurden anomal erhöhte Fe- und Mn-Gehalte in enger Bindung an den im Hangenden des Knollenkalks folgenden Partnachkalk beobachtet. Die Fe-Gehalte erreichen hier 3,2 %. Gegenüber dem Background-Wert deutlich erhöhte unlösliche Rückstandsgehalte zeigten sich im Zusammenhang mit der Fe/Mn-Anomalie nicht.

Die beim Profil St. Veith / Veith - Schürfe im Bereich der Spatzzone im Knollenkalk auftretende Pb-Zn-Anomalie wird von einem Mn-Wert begleitet, der über dem 16 %-Niveau liegt. Der erhöhte Mn-Wert stammt aus einer Gesteinsprobe mit Gehalten von 5,1 % Zn und 170 ppm Pb.

Im Profil Zugspitze N läßt sich zwischen dem 1. und dem 4. Pietra verde-Zyklus über ca. 17 Schichtmeter ein Bereich anomal hoher Mn-Gehalte erkennen. Hierbei können 3 voneinander unabhängige Mn-Anomalien ausgeschieden werden. Die obere Mn-Anomalie wird von 2 Werten repräsentiert und kann mit einer zwischen dem 3. und 4. Pietra verde-Zyklus auftretender Pb-Anomalie korreliert werden. Ca. 4 Schichtmeter darunter, zwischen dem 2. und 3. Pietra verde-Zyklus liegt die mittlere Mn-Anomalie. Sie besteht aus einem anomal erhöhten Mn-Wert und wird von 2 über dem 16 %-Niveau liegenden Mn-Werten begleitet. Die mittlere Mn-Anomalie des Profils Zugspitze N fällt mit einer Cu-Anomalie zusammen und folgt unmittelbar im Hangenden einer F-Anomalie. Ca. 7 m im Liegenden der mittleren Mn-Anomalie befindet sich zwischen dem 1. und 2. Pietra verde-Zyklus die untere Mn-Anomalie. Sie umfaßt 2 anomal erhöhte Mn-Werte und liegt zwischen einer Pb-Zn-F-Anomalie im Liegenden

und einem anomal erhöhten F-Wert im Hangenden.

Die 3 im Profil Zugspitze N beobachteten Mn-Anomalien können in Verbindung gebracht werden mit den über mehrere Profile im Alpinen Muschelkalk erkennbare stratiforme Pb-Zn-Anomalien. Die einzelnen Anomalien im Profil Zugspitze N erstrecken sich nacheinander über insgesamt 28 Schichtmeter. Sie sind alle an eine Gesteinsserie von durch Tuff-Lagen unterbrochenen hornsteinführenden Knollenkalk gebunden. Bei den einzelnen Anomalien ergab sich vom Liegenden ins Hangende die Abfolge: Pb-Zn-F-Cu-Anomalie, Mn-Anomalie, F-Anomalie, Mn-Cu-Anomalie, Pb-Mn-Cr-Anomalie.

Das Profil S i l z zeigte keine anomal erhöhten Mn-Gehalte.

Beim Profil M a r t i n s w a n d trat eine Fe-Mn-Anomalie im Grenzbereich Bankkalke/teilweise dolomitisierte Crinoidenkalk hervor. Sie besteht aus jeweils einem Fe- und Mn-Wert und kann mit 4 Zn-Werten und einem Pb-Wert, die über dem 16 %-Niveau liegen, korreliert werden.

Bei dem in den Südlichen Kalkalpen beprobten Profil V a l l e A m b a t a / A u r o n z o wurden keine anomal erhöhten Fe- oder Mn-Gehalte registriert.

Das Profil T o p l a / M e Ž i c a zeigt im Zgorњи-Horizont eine Fe-Mn-Anomalie, bestehend aus 3 Fe-Werten und 6 Mn-Werten. Dazu kommen 10 über das 16 %-Niveau erhöhte Fe-Daten. Die erhöhten Fe- und Mn-Gehalte erstrecken sich über einen Bereich von ca. 40 Schichtmeter und sind auffallend an für den Zgorњи-Horizont bezeichnende Gesteinsproben mit verhältnismäßig hohen Rückstandsgehalten (ca. 23 - 27 %) gebunden. In diesem Fall dürfte es sich um eine "scheinbare" Anomalie handeln.

6.2.4 Kupfer

Der Verteilung des Elements Cu im Alpinen Muschelkalk galt das Interesse vor allem wegen des Nachweises von Cu-Mineralisationen im Bereich der schichtgebundenen ehemaligen Pb-Zn-Lagerstätte Davos-Silberberg.

6.2.4.1. Statistische Auswertung

Lokale Cu - B a c k g r o u n d-Werte betreffen im Alpinen Muschelkalk den Bereich von 2,6 bis 17,5 ppm für Kalk und den Bereich von 2,7 bis 10,5 ppm für Dolomit. Der regionale Cu-Background liegt für Kalk (416 Daten) bei 9,3 ppm, für Dolomit (147 Daten) bei 5,7 ppm.

Über die Gehalte von Cu in Karbonatgesteinen liegen u.a. folgende Angaben vor:

TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)	Karbonatgestein	4	(ppm Cu)
WEBER (1964)	primärer Dolomit	5,7	"
	sekundärer Dolomit	6,7	"
TAYLOR (1964)	Clarke-Wert	55	"
HORN & ADAMS (1966)	Karbonatgestein	4,4	"
CHILINGAR et al. (1967)	Kalk	88	"
	Dolomit	260	"
THOMSON et al. (1970)	Kalk	7,2	"
	toniger Kalk	14	"
	Dolomit	3,0	"

In der Alpinen Trias wurden Cu-Analysen von KRISCHE (1972) in Kalken und Dolomiten aus der Umgebung der Pb-Zn-Lagerstätte Gorno vorgenommen. KRISCHE ermittelte einen Cu-Background von 15 ppm.

Bei den T h r e s h o l d - Berechnungen der einzelnen Profile ergaben sich bei Cu Werte von 10,0 bis 38,7 ppm für Kalk und Werte von 8,9 bis 20,1 ppm für Dolomit.

6.2.4.2 Korrelationen

Herkunft und Zuordnung zum Sediment des Elements Cu steht in Einklang zu den bei den Elementen Cr, Fe und Mn gefundenen Resultaten.

Die positive Korrelation von Cu/Cr in Kalk deutet die gemeinsame Zufuhr und Fixierung dieser beiden Elemente zum Sediment an:

	<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Cu/Cr</u>
	-	0,36	-	r
		433		Σ (Rechenoperationen)

Für die Beziehungen Cu/Insol und Cu/Ca ergaben sich keine linearen Trends. Dies deutet darauf hin, daß der Einbau von Cu im CaCO₃-Gitter eine größere Rolle spielt als beispielsweise der Einbau von Cr bzw. Fe im CaCO₃-Gitter. Die Herkunft von Cu aus dem CaCO₃-Gitter ist daher gleich zu wichten wie die Herkunft von Cu aus dem Adsorptivanteil der Tonminerale.

Die positiven Korrelationen von Cu/Fe und Cu/Mn drücken einen stärkeren Zusammenhang von Cu und Mn als von Cu und Fe aus:

<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Cu/Fe</u>
-	0,10	-	r
	434		Σ (Rechenoperationen)
			<u>Cu/Mn</u>
0,09	0,21	-	r
646	434		Σ (Rechenoperationen)

6.2.4.3 Anomalien

Anomal hohe Cu-Gehalte traten meist gemeinsam mit Fe-, Mn-, Pb- oder Zn-Anomalien auf. Vereinzelt wurden auch Cu-Anomalien ohne Begleitung anderer anomal erhöhter Spurenelementkonzentrationen beobachtet.

Die an den Trochitendolomit des Profils Silberberg - Wiesener Schafstäli gebundene Pb-Zn-Anomalie wird durch einen anomal erhöhten Cu-Wert begleitet.

Im Profil Silberberg - Landwasser treten im Trochitendolomit über ca. 30 Schichtmeter anomal erhöhte Cu-Gehalte auf. Die Cu-Anomalie umfaßt 12 Daten. Die hohen Cu-Gehalte (bis 0,33 %) werden als diskordante Anomalie gewertet, die in Verbindung mit makroskopisch sichtbarer Malachit- und Azurit-Mineralisation steht. Die Cu-Anomalie wird begleitet von einem Mn-Wert, 7 Fe-Daten und 8 Mn-Daten, die oberhalb des 16 %-Niveaus liegen. Sie befindet sich ca. 7 m im Liegenden der im Trochitendolomit beobachteten Zn-Anomalie.

Die sekundäre Dispersion ist hierbei auf Spießglanze zurückzuführen, die bereits ESCHER (1935) festgestellt hat und die vermutlich Cu-führend sind.

Eine im Profil Flexenpab N zwischen dem 1. und 2. Pietra verde-Zyklus an hornsteinführenden Knollenkalk gebundene Pb-Mn-Anomalie wird von 6 über das 16 %-Niveau erhöhten Cu-Daten begleitet. Ca. 6 Schichtmeter darüber tritt 1 über das 16 %-Niveau erhöhter Cu-Wert auf. In Proben aus dem Partnachkalk wurden 2 über das 16 %-Niveau erhöhte Cu-Werte festgestellt.

Im Profil Flexenpab S zeigten sich lediglich an Partnachkalk gebunden 1 anomal erhöhter Cu-Wert und 2 anomal erhöhte Cr-Werte.

Die vom Erzvorkommen Krabachjoch NW ausgehende diskordante Fe-Mn-Anomalie wird durch einen über das 16 %-Niveau erhöhten Cu-Wert ergänzt. Ca. 32 im Hangenden des Erzvorkommens wurde eine Cu-Anomalie beobachtet. Sie besteht aus einem anomal erhöhten Cu-Wert. Die Cu-Anomalie befindet sich ca. 5 Schichtmeter im Liegenden der Grenze Alpiner Muschelkalk/Partnachmergel.

Im Profil St. Veith - Antonstollen befinden sich im Partnachkalk 2 anomal erhöhte Cu-Gehalte, die in engem Zusammenhang mit einer an Partnachkalke gebundenen Fe-Mn-F-Anomalie stehen.

Das Profil St. Veith / Veith - Schürfe ließ im Knollenkalk einen anomal erhöhten Cu-Wert erkennen. Dazu kommen 8 über das 16 %-Niveau erhöhte Cu-Daten. Die erhöhten Cu-Werte erstrecken sich über einen Bereich von ca. 30 Schichtmeter und decken sich mit der in der Umgebung einer Spatzzone angetroffenen Pb-Zn-Anomalie. Die im Grenzbereich massiger Kalk/Knollenkalk beobachtete Pb-Anomalie wird durch einen über dem 16 %-Niveau liegenden Cu-Wert ergänzt. In einer Probe mit 6,2 % Zn-Gehalt, die aus der an eine Spatzzone im massigen Kalk gebundenen diskordanten Pb-Zn-Anomalie stammt, wurde 1 anomal hoher Cu-Wert ermittelt. Er wird begleitet von 3 oberhalb des 16 %-Niveaus liegenden Cu-Daten. Ca. 3 Schichtmeter über der diskordanten Pb-Zn-Anomalie tritt ein weiterer anomal hoher Cu-Wert auf.

Beim Profil Zugspitze N zeigten sich in dem im hornsteinführenden Knollenkalk an Tuff-Lagen der 4 Pietra verde-Zyklen gebundenen Anomalienbereich 2 anomal erhöhte Cu-Gehalte. Die obere Cu-Anomalie fällt mit einer Mn-Anomalie, die untere Cu-Anomalie mit der den untersten Anomalienbereich kennzeichnenden Pb-Zn-F-Anomalie zusammen. Über ca. 28 Schichtmeter des gesamten Anomalienbereichs erstrecken sich weitere 6 Cu-Daten, die oberhalb des 16 %-Niveaus liegen.

Im Profil *Martinswand* begleitet eine aus 2 Werten bestehende Cu-Anomalie die im stratigraphischen Niveau des 2. *Pietra verde*-Zyklus beobachtete Pb-Zn-Anomalie. In der Umgebung der anomal erhöhten Cu-Werte erscheinen 15 weitere Cu-Daten, die oberhalb des 16 %-Niveaus liegen. Ein anomal erhöhter Cu-Wert zeigte sich an der Basis des *Alpinen Muschelkalks*. Er wird begleitet von 3 über dem 16 %-Niveau liegenden Cu-Daten.

Im Profil *Valle Ambata / Auronzo* wurden keine anomal erhöhten Cu-Werte angetroffen.

Das Profil *Topla / Mežica* ließ, korrelierbar mit einer im *Zgornji-Horizont* auftretenden Fe-Mn-Anomalie, eine Cu-Anomalie erkennen. Die Cu-Anomalie besteht aus 2 Werten. 1 weiterer anomal erhöhter Cu-Wert, der über dem 16 %-Niveau liegt, konnte mit einer an massigen Kalk des *Srednji-Horizonts* gebundenen Pb-Zn-Anomalie korreliert werden. Ca. 15 m im Hangenden dieser Pb-Zn-Anomalie zeigte sich im *Srednji-Horizont* 1 anomal erhöhter Cu-Wert, der von 2 über das 16 %-Niveau erhöhte Fe-Daten begleitet wird.

6.2.5. Chrom

Anomale Cr-Gehalte ließen weniger Hinweise auf allgemein erhöhte Metallkonzentrationen erwarten. Die Cr-Verteilung wurde deshalb mehr in Bezug zu den im oberen *Alpinen Muschelkalk* auftretenden *Pietra verde*-Lagen betrachtet.

6.2.5.1 Statistische Auswertung

Bei der Bestimmung der lokalen *Cr-Backgrounds* kamen für Kalk Werte zwischen 0,8 und 7,1 ppm,

für Dolomit zwischen 0,9 und 3,5 ppm vor.

Als regionaler *Cr-Background* wurde für Kalk (415 Daten) 2,2 ppm, für Dolomit (145 Daten) 1,7 ppm festgestellt.

Über die Gehalte von Cr in Karbonatgesteinen liegen u.a. folgende Angaben vor:

TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)	Karbonatgest.	11 (ppmCr)
WEBER (1964)	prim. Dolomit	21,3 "
	sek. Dolomit	23,4 "
TAYLOR (1964)	Clarke-Wert	100 "
HORN & ADAMS (1966)	Karbonatgest.	7,1 "
CHILINGAR et al. (1967)	Kalk	61 "
	Dolomit	2000 "
THOMSON et al. (1970)	Kalk	<2 "
	toniger Kalk	14 "
	Dolomit	<2 "

Die lokalen *Cr-Threshold*-Werte schwanken bei Kalk zwischen 3,3 und 57,8 ppm, bei Dolomit zwischen 3,7 und 11,2 ppm.

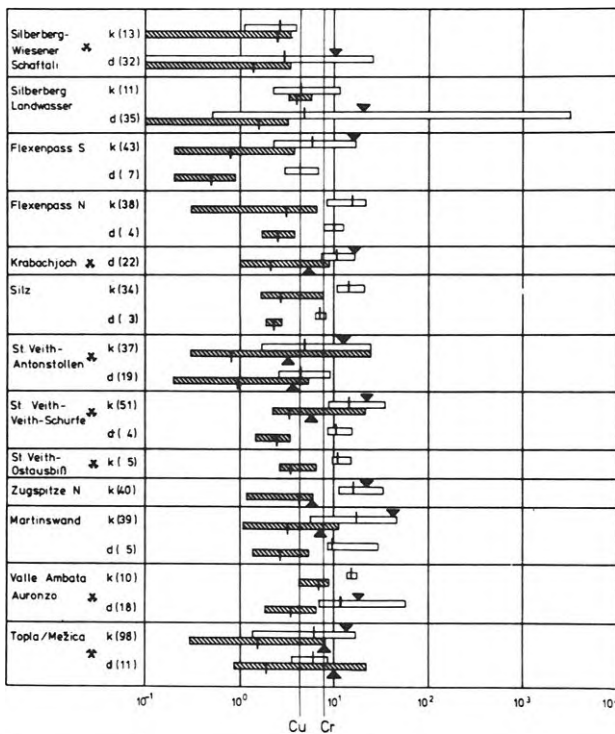


Abb. 29: Streubereiche der Kupfer- und Chromgehalte von Kalk u. Dolomit in den einzelnen Probenahmeprofilen.
 k Kalk, d Dolomit, □ Streubereich v. Cu, ▨ Streubereich v. Cr, I geom. Mittel, ▲ Threshold, Cu/Cr allgem. geom. Mittel von Karbonatgesteinen n. HORN & ADAMS(1966), (n) Anzahl der Werte.

6.2.5.2 Korrelationen

Die Beziehungen zu den Hauptkomponenten säureunlöslicher Rückstand und Ca decken sich bei Cr mit den entsprechenden Beziehungen von Fe und Mn:

<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Cr/Insol</u>
0,30	0,21	(0,14)	r
617	431	146	Σ (Rechenoperationen)
			<u>Cr/Ca</u>
-0,18	-0,26	-	r
618	433		Σ (Rechenoperationen)

Der Korrelationskoeffizient von Cr/Insol ($r = 0,14$, 146 Rechenoperationen) liegt knapp unter dem 95 %-Signifikanzniveau. Hierdurch wird angedeutet, daß im Gegensatz zu Fe und Mn bei Cr kein Hinweis für einen Einbau ins Dolomitgitter vorliegt.

Deutliche positive Korrelationen ergaben sich bei Cr/Fe. Die positive Korrelation von Cr/Mn in Kalk fällt weniger deutlich aus:

<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Cr/Fe</u>
0,45	0,67	-	r
619	433		Σ (Rechenoperationen)
			<u>Cr/Mn</u>
-	0,18	-	r
	433		Σ (Rechenoperationen)

6.2.5.3 Anomalien

Anomal erhöhte Cr-Werte traten in Verbindung mit Fe-, Mn-, Pb- oder Zn-Anomalien auf.

Im Profil *Flexenpaß S* wurden keine anomal erhöhten Cr-Werte registriert.

Das Profil *Flexenpaß N* zeigte eine aus 3 Werten bestehende Cr-Anomalie, die eine im hornsteinführenden Knollenkalk an den Bereich des 3. und 4. Pietra verde-Zyklus gebundene Fe-Mn-Anomalie begleitet. 1 weiterer Cr-Wert ist hier über das 16 %-Niveau erhöht. Außerdem wird eine zwischen dem 1. und 2. Pietra verde-Zyklus an hornsteinführenden Knollenkalk gebundene Pb-Mn-Anomalie von einem anomal erhöhten Cr-Wert begleitet. Ca. 6 Schichtmeter darüber tritt ein weiterer anomal erhöhter Cr-Wert auf. 2 Werte umfaßt eine Cr-Anomalie, die sich ca. 6 m im Hangenden der über beide Flexenpaß-Profile an der Grenze Gutensteiner Schichten/Reiflinger Schichten verfolgbaren Pb-Zn-Anomalie erkennen läßt.

Im Profil *St. Veith - Antonstollen* befinden sich im Partnachkalk 3 anomal erhöhte Cr-Gehalte. Die Cr-Anomalie steht in Verbindung mit einer an Partnachkalke gebundenen Fe-Mn-F-Anomalie sowie einer Cu-Anomalie.

Das Profil *St. Veith / Veith - Schürfe* ließ im Knollenkalk einen anomal erhöhten Cr-Wert erkennen, der zusammen mit einem anomal erhöhten Cu-Wert auftritt. Zwischen der Pb-Anomalie an der Grenze massiger Kalk/Knollenkalk und der ca. 10 Schichtmeter darüber ausgeschiedenen Pb-Zn-Anomalie wurden 2 anomal erhöhte Cr-Gehalte registriert. Die an eine Spatzzone im massigen Kalk gebundene Pb-Zn-Cu-Anomalie wird begleitet von 2 oberhalb des 16 %-Niveaus liegenden Cr-Daten.

Im Profil *Zugspitze N* kann 1 anomal erhöhter Cr-Wert mit den den obersten Anomalienbereich kennzeichnenden Pb- bzw. Mn-Anomalien parallelisiert werden. Über ca. 28 m des gesamten Anomalienbereiches erstrecken sich weitere 8 Cr-Daten, die oberhalb des 16 %-Niveaus liegen.

Die einzige im Profil *Silz* anomal erhöhte Spurenelementkonzentration wird durch eine Cr-Anomalie gebildet. Den anomal erhöhten Cr-Wert begleiten 2 über das 16 %-Niveau erhöhte Cu-Daten. Die Cr-Anomalie tritt zwischen dem 1. und 2. Pietra verde-Zyklus im Knollenkalk auf.

Im Profil *Martinswand* ist eine 2 Werte umfassende Cr-Anomalie an den Grenzbereich Bankkalk/ teilweise dolomitierter Crinoidenkalk gebunden.

Das Profil *Valle Ambata / Auronzo* zeigte keine anomal erhöhten Cr-Gehalte.

Im Profil *Topla / Mežica* ließ sich eine im Zgornji-Horizont erkennbare Fe-Mn-Cu-Anomalie mit 5 über das 16 %-Niveau erhöhten Cr-Werten korrelieren. Eine an den Srednji-Horizont gebundene Pb-Zn-Cu-Anomalie

wird von einem über das 16 %-Niveau erhöhten Cr-Wert begleitet. Im Zusammenhang mit einer im unteren Teil des Spodnji-Horizonts ausgeschiedenen Zn-Anomalie wurde 1 oberhalb des 16 %-Niveaus liegender Cr-Wert beobachtet.

6.2.6 Strontium

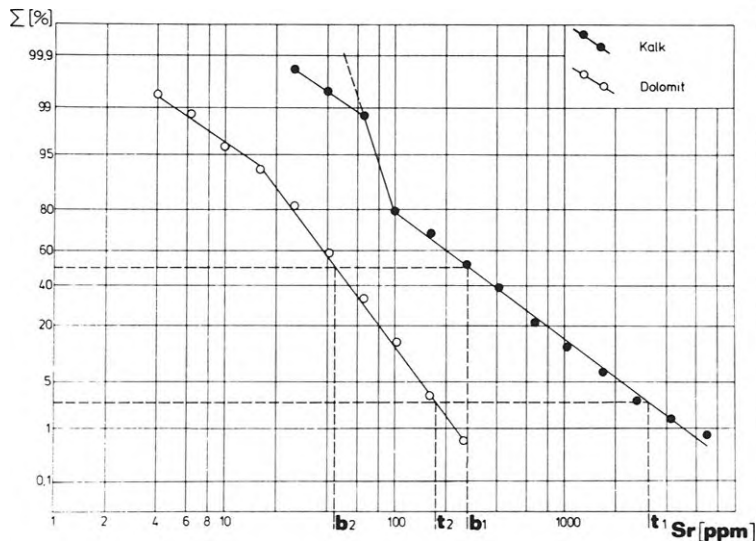


Abb. 30: Summenkurve der Sr-Konzentrationen von Kalk- und Dolomitproben aller Profile. n (Kalk): 420, n (Dolomit): 168, log.-Intervall: 0,2, b_1 : Background (Kalk), b_2 : Background (Dolomit), t_1 : Threshold (Kalk), t_2 : Threshold (Dolomit).

Aufgrund der Eigenschaften als Indikator für Faziesräume und Diagenesevorgänge ist bei einer umfassenden Spurenelementuntersuchung in Karbonatgesteinen die Verteilung von Sr zu berücksichtigen.

Grundlegende Arbeiten über Strontiumverteilungen in faziell unterschiedlichen Karbonatgesteinen gingen u.a. von G.MÖLLER (1962), FLOGEL & WEDEPOHL (1967), BAUSCH (1965, 1968), KINSMAN (1969), VEIZER & DEMOVIĆ (1971, 1974) aus. KRANZ (1974, 1976b) zeigte die Abhängigkeit der Sr-Daten von der faziellen Ausbildung der Karbonatgesteine am Beispiel des Oberen Wettersteinkalks der kalkalpinen Trias.

Aus den Background-Werten sowie aus den Summenkurven (Abb. 30) geht hervor, daß im Alpenen Muschelkalk Kalken allgemein höhere Sr-Gehalte aufweisen als Dolomite. Zum gleichen Ergebnis führten auch Sr-Untersuchungen von KRANZ (1974, 1976b) im Wettersteinkalk.

Für die geringeren Sr-Gehalte in Dolomit führte KRANZ (1976b) folgende mögliche Gründe an:

- beschränkte Aufnahmemöglichkeit für Sr im Dolomit-Gitter bei primären Dolomiten.
- Verringerung primär hoher Sr-Gehalte bei Dolomitisierung während der Frühdiagenese.
- Sr-Verarmung durch spätdiagenetische Dolomitisierung.

Im Gegensatz zu den von KRANZ (1974) im Wettersteinkalk nachgewiesenen Mineralen Coelestin und Strontianit (?) wurden im Alpenen Muschelkalk keine Sr-Mineralien beobachtet. Die geochemischen Analysendaten lieferten ebenfalls keine Hinweise auf Sr-Mineralisation. Außerdem läßt die fazielle Ausbildung des Alpenen Muschelkalks, in dem evaporitische Sedimentationsbedingungen nicht bekannt sind, ein Auftreten von Sr-Mineralien nicht erwarten.

In der Summenkurve für Sr-Gehalte in Kalken (Abb. 30) zeigt sich durch einen positiven und einen negativen Knick eine Teilung der Kurve in 3 Abschnitte, wodurch eine Oberlagerung von 2 Populationen (Bimodale Verteilung) angedeutet wird. Das größere Wertekollektiv (Background-Population) mit höheren Sr-Gehalten umfaßt ca. 80 %, das kleinere Wertekollektiv mit geringeren Sr-Gehalten entsprechend ca. 20 % des Probenvolumens.

Bimodale Sr-Verteilungen in Kalken sind auch bei FLOGEL & WEDEPOHL (1967), VEIZER et al. (1971) und VEIZER & DEMOVIĆ (1974) dokumentiert. VEIZER et al. (1971) stellten fest, daß die Sr-Verteilung in Kalken einerseits durch die ursprüngliche mineralogische Ausbildung (Aragonit- oder Calcit-Fazies), andererseits durch diagenetische Veränderungen kontrolliert werden. In VEIZER & DEMOVIĆ (1974) konnten unterschiedliche Wertekollektive in der Sr-Verteilung auf eine unterschiedliche fazielle Ausbildung der Kalken zurückgeführt werden. KRANZ (1976b) schließt aus Untersuchungen von KINSMAN & HOLLAND (1969), KINSMAN (1969) und BUTLER (1973), daß bei Kalken "eine Sr-Verarmung bei der Umkristallisation der primären, metastabilen Karbonatminerale, insbesondere während der Aragonit-Calcit-Transformation -- wegen der geringeren Sr-Aufnahmefähigkeit des Calcits -- eintritt."

Die ca. 20 % aller Kalkproben ausmachende Population mit geringeren Sr-Gehalten beschränkt sich im wesentlichen auf 3 Profile (Flexenpaß N, St.Veith/Veith-Schürfe, Martinswand). Zu den Kalkproben aus den gleichen stratigraphischen Niveaus anderer Profile, die der Population mit höheren Sr-Gehalten angehören, sind keine faziellen Unterschiede zu verzeichnen.

Aus den Beziehungen der Sr-Gehalte beider Wertekollektive zu den Gehalten an Dolomit und säureunlöslichem Rückstand läßt sich kein Zusammenhang erkennen.

Für die Kalkpopulation mit geringeren Sr-Gehalten könnte eine durch abweichende Diagenesebedingungen lokal auftretende Sr-Verarmung die Ursache sein.

6.2.6.1 Statistische Auswertung

Die lokalen Sr - B a c k g r o u n d-Werte liegen für Kalk zwischen 107,5 und 1 025,2 ppm, für Dolomit zwischen 15,7 und 77,1 ppm. Die rechnerische Ermittlung des regionalen Background-Werts ergab für Kalk 261,9ppm (413 Daten), für Dolomit 41,0 ppm (164 Daten).

Vergleichsdaten von Sr-Gehalten aus Untersuchungen anderer Autoren sind folgender Aufstellung zu entnehmen:

TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)	Karbonatgestein	610 (ppm Sr)	
WEBER (1964)	primärer Dolomit	202	"
	sekundärer Dolomit	121	"
TAYLOR (1964)	Clarke-Wert	375	"
CHESTER (1965)	Karbonatgestein	533	"
HORN & ADAMS (1966)	Karbonatgestein	617	"
CHILINGAR et al. (1967)	Kalk	1 600	"
	Dolomit	3 000	"
THOMSON et al. (1970)	Kalk	138	"
	toniger Kalk	2 000	"
	Dolomit	550	"

In Karbonatgesteinsproben verschiedener Lokalitäten und stratigraphischen Einheiten wurden beispielsweise folgende Sr-Gehalte ermittelt:

BAUSCH (1965) fand in süddeutschen Malmkalken Sr-Werte zwischen 100 und 600 ppm. Die von FLÜGEL & WEDEPOHL (1967) in Malmkalken der Nördlichen Kalkalpen durchgeführten Sr-Analysen ergaben für Riffkalke Gehalte zwischen 140 und 230 ppm, für Bankkalke Gehalte zwischen 450 und 560 ppm. WEAVER (1968) stellt in devonischen Riffkalken in Alberta/Kanada 150-500 ppm Sr fest.

Sr-Analysen in Karbonatgesteinen der Alpenen Trias lieferten folgende Background-Daten:

KRISCHE (1972)	Kalke und Dolomite (Gorno)	140 (ppm Sr)
CARDICH-LOARTE & SCHRÖLL (1972)	"Bleiberger Erzkalke"	144 "
	(oberladinische Kalke und Dolomite)	
KRANZ (1974)	pelitische Mergel und Tonschiefer	50-100 "
	Kalk/Dolomit-Wechselfolge (Lagunenfazies)	100-200 "
	Kalk mit hohem Tonanteil	350-300 "

Die lokalen Sr - T h r e s h o l d - Werte bewegen sich bei Kalk zwischen 219,6 und 6 600,9 ppm, bei Dolomit zwischen 49,4 und 240,7 ppm.

6.2.6.2 Korrelationen

Die Größenordnung der Sr-Gehalte in Karbonatgesteinen wird durch die jeweiligen Anteile der Hauptkomponenten Kalk, Dolomit und säureunlöslicher Rückstand beeinflusst. Daher waren die Beziehungen der Sr-Gehalte zu den Hauptkomponenten von primärer Bedeutung.

Über die Bindung von Sr in Karbonatgesteinen wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht:

BAUSCH (1965) beobachtete in süddeutschen Malmkalken eine Bindung der Sr-Gehalte an nichtkarbonatische Rückstände. BAUSCH entwickelte die Hypothese, daß Sr bei der Umwandlung von Aragonit in Calcit an Tonminerale adsorbiert wurde.

Nach den Untersuchungen von FLÜGEL & WEDEPOHL (1967) und VEIZER et al. (1971) ist Sr in sedimentären Karbonaten vor allem an CaCO₃ gebunden. VEIZER et al. fanden in Karbonaten der Hohen Tatra eine positive Korrelation von Sr/CaO und eine negative Korrelation von Sr/MgO.

KRISCHE (1972) bestätigte für das karbonatische Nebengestein der Pb-Zn-Lagerstätte Gorno die Hypothese von BAUSCH (1965). Aufgrund einer positiven Korrelation von Sr/säureunlöslicher Rückstand nahm KRISCHE an, daß als Sr-Träger vor allem die Tonminerale in Frage kommen. KRANZ (1974, 1976b) kam bei der Betrachtung der Beziehungen von Sr zu den Hauptkomponenten in Kalk-Dolomit-Wechselfolgen und Mergel-Folgen des Alpenen Wettersteinkalks zu den gleichen Ergebnissen wie VEIZER et al. (1971). KRANZ ordnete die Sr-Gehalte in erster Linie dem CaCO₃-Anteil zu, schloß jedoch eine mögliche Adsorptivbindung an Tonminerale nicht aus.

Die in Karbonatgesteinen des Alpenen Muschelkalks ermittelten Korrelationskoeffizienten stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von VEIZER et al. (1971) und KRANZ (1974, 1976b). Bei den Beziehungen zwischen Sr und den Hauptkomponenten ergaben sich folgende Korrelationen:

<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Sr/Ca</u>
0,24	0,11	-	r
634	430		Σ (Rechenoperationen)
			<u>Sr/Mg</u>
-0,22	-	-0,27	r
627		167	Σ (Rechenoperationen)
			<u>Sr/Insol</u>
-0,11	-0,11	-	r
633	430		Σ (Rechenoperationen)

Die insbesondere bei der Betrachtung von allen Proben deutlich ausfallenden positiven Korrelationen von Sr/Ca und negativen Korrelationen von Sr/Mg liefern einen Hinweis auf die Zuordnung der Sr-Gehalte zum Karbonat-Anteil. Die negativen Korrelationen bei Sr/Insol bestätigen diese Beobachtung. Aus den stets in Erscheinung getretenen höheren Sr-Gehalten in Kalken gegenüber den Sr-Gehalten in Dolomiten geht hervor, daß das CaCO₃-Gitter größere Aufnahmebereitschaft für Sr zeigt als das (CaMg)(CO₃)₂-Gitter. Anzeichen an eine Adsorptivbindung der Sr-Gehalte an Tonminerale sind nicht zu erkennen.

Als sekundäres Indiz für eine Bindung der Sr-Gehalte an den CaCO₃-Anteil können die bei den Beziehungen Sr/Mn sowie Sr/Cu festgestellten negativen Korrelationen gewertet werden:

<u>alle Proben</u>	<u>Kalk</u>	<u>Dolomit</u>	<u>Sr/Mn</u>
-0,09	-	-0,19	r
635		167	Σ (Rechenoperationen)
			<u>Sr/Cu</u>
-	-0,26	-	r
	432		Σ (Rechenoperationen)

Dies ergibt sich aus der Beobachtung, daß der durch positive Korrelationen von Mn/Insol und Cu/Insol ausgedrückten Adsorptivbindung von Mn und Cu an Tonminerale eine tragende Rolle zukommt.

6.2.6.3 Anomalien

Die Streubereiche der Sr-Gehalte waren innerhalb der einzelnen Gesteinstypen verhältnismäßig gering. Lokale Sr-Anomalien wurden nicht festgestellt.

6.3 Spurenelementverteilung in Mergel und Tonstein

Als Mergel werden außer verkieselter Kalk alle auftretenden Gesteine verstanden, deren säureunlöslicher Anteil zwischen 35 und 65 % ausmacht. Weist der säureunlösliche Anteil mehr als 65 % der Probe auf, so handelt es sich um Tonstein. Unter Tonstein fallen insgesamt nur 4 Proben, deren säureunlöslicher Anteil knapp über 65 % liegt. Zur Auswertung wurden Mergel und Tonstein zu einer Gruppe zusammengefaßt, welche ca. 5,5 % der ausgewerteten Proben repräsentiert.

6.3.1 Korrelationen

Die Beziehungen zwischen den Hauptkomponenten im Gesteinstyp Mergel und Tonstein stehen in Übereinstimmung zu den Korrelationen in Karbonatgesteinen. Die deutlich ausfallenden negativen Korrelationen zwischen Insol/Ca (r = -0,86, 35 Rechenoperationen) und Insol/Mg (r = -0,72, 35 Rechenoperationen) unterstreichen eindeutig die Zuordnung von Ca und Mg zum säurelöslichen Calcit- bzw. Dolomitanteil.

Die mehr oder weniger bedeutende Zuführung der Elemente Cu und Cr aus der Adsorptivbindung an Tonminerale wird bestätigt durch die Betrachtung der Korrelationen Cu/Cr, Cu/Fe, Cu/Mn, Cr/Fe, Cr/Mn im Gesteinstyp Mergel und Tonstein. Die hier festgestellten Korrelationen dieser Beziehungen sind in ihrer Art und ihrer relativen Größenordnung identisch mit den in Kalk beobachteten Korrelationen.

Ca	Mg	Sr	Zn	Pb	Fe	Mn	Cu	Cr	
-0,86	-0,72								Insol
									Ca
									Mg
									Sr
							0,49		Zn
									Pb
					0,48	0,53	0,78		Fe
							0,46		Mn
							0,71		Cu

Tabelle 8:
Korrelationen für den Gesteinstyp Mergel und Tonstein, die bei der gegebenen Zahl von Rechenoperationen noch eine Signifikanz von 95 % aufweisen.
Σ (Rechenoperationen) = 24 - 35

Die positive Korrelation zwischen Cu/Cr ($r = 0,71$, 25 Rechenoperationen) unterstreicht die gemeinsame Herkunft beider Elemente. Positive Korrelationen von Fe/Cr ($r = 0,78$, 26 Rechenoperationen) und Mn/Cr ($r = 0,46$, 26 Rechenoperationen) sowie von Fe/Cu ($r = 0,53$, 33 Rechenoperationen) bestätigten die gleiche Zuführung zum Sediment für die Elemente Fe, Mn, Cu und Cr. Zudem liegt der positive Korrelationskoeffizient von Cu/Mn ($r = 0,29$, 33 Rechenoperationen) nur knapp unterhalb der 95 %-Signifikanzschwelle (Tabelle 5).

Eine positive Korrelation liegt auch zwischen Zn und Cu vor ($r = 0,49$, 33 Rechenoperationen). Dies berechtigt zur Annahme, daß bei Zn die Herkunft aus der Adsorptivbindung an Tonminerale ebenso wie bei Fe, Mn, Cu und Cr eine Rolle spielt.

6.3.2. Statistische Auswertung

Aus den vorliegenden 35 Proben des Gesteinstyps Mergel und Tonstein wurde für jedes analysierte Element außer F der regionale Background-Wert (geometrisches Mittel) bestimmt. Für F lagen lediglich 2 Analysendaten vor (Profil Flexenpaß N: 93 ppm; Profil Zugspitze N: 3 510 ppm), zu wenig für eine sinnvolle Mittelwert-Berechnung.

Der Vergleich der Background-Werte von Mergel und Tonstein mit den Background-Werten der Karbonatgesteine lieferte zusätzliche Hinweise für die Bindung der Spurenelemente.

Der Gesteinstyp Mergel und Tonstein enthält definitionsgemäß einen wesentlich höheren säureunlöslichen Anteil als Kalk und Dolomit.

Daher war für Spurenelemente, von denen eine Bindung an den säureunlöslichen Anteil bekannt war, in Mergel und Tonstein höhere Gehalte zu erwarten als in Kalk und Dolomit.

Bei der Ermittlung der Durchschnittsgehalte von Hauptkomponenten ergaben sich in Mergel und Tonstein für den säureunlöslichen Rückstand ein geometrisches Mittel von 50,7%. Aus den Mg-Gehalten (bis zu 6,4 %) geht hervor, daß der karbonatische Anteil in Mergel z.T. über 50 % von Dolomit gebildet wird.

Die Bildung der Sr-Gehalte an den Karbonatanteil drückte sich durch den deutlich geringeren Background-Wert für Sr in Mergel und Tonstein gegenüber dem Sr-Background-Wert in Kalk aus. Für den Sr-Background-Wert in Mergel und Tonstein wurden 40,1 ppm ermittelt.

Deutlich höhere Background-Werte in Mergel und Tonstein gegenüber Kalk wurden für die Elemente Fe (726,5 ppm), Mn (375,0 ppm) und Cr (4,4 ppm) berechnet. Hierdurch zeigte sich die Bereitschaft dieser Elemente zur

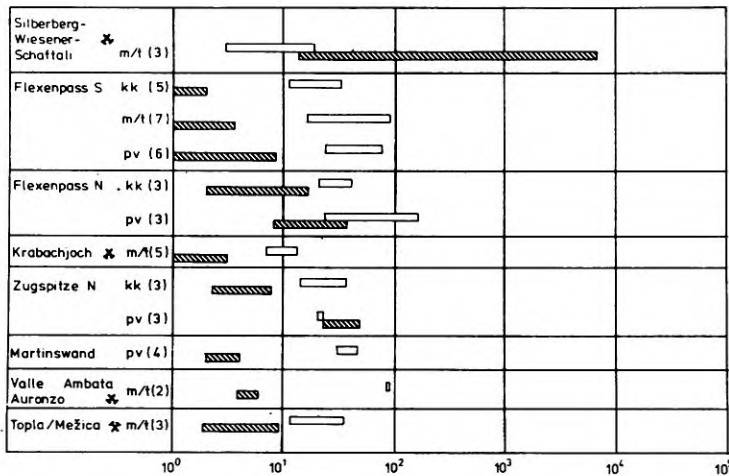


Abb. 31: Streubereiche der Zink- und Bleigehalte von verkieseltem Kalk, Mergel/Tonstein und Pietra verde.
kk verkieselter Kalk, m/t Mergel u. Tonstein, pv Pietra verde, Streubereich v. Zn, Streubereich von Pb, (n) Anzahl der Werte.

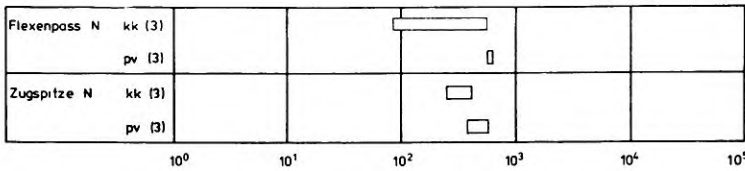


Abb. 32: Streubereiche der Fluorgehalte von verkieseltem Kalk und Pietra verde. kk verkieselter Kalk, pv Pietra verde, Streubereich, (n) Anzahl der Werte.

Adsorptivbindung an Tonminerale.

Für Zn und Cu ergaben sich bei den Background-Werten in Mergel und Tonstein nur unwesentliche Unterschiede gegenüber den Background-Werten in Kalk. Im Gesteinstyp Mergel und Tonstein wurde für Zn ein geometrisches Mittel von 20,0 ppm, für Cu ein geometrisches Mittel von 8,8 ppm festgestellt.

Der Pb-Background-Wert in Mergel und Tonstein belief sich auf 10,8 ppm.

6.4 Spurenelementverteilung in Pietra verde

Tuff-Lagen sind in den Nördlichen Kalkalpen hauptsächlich in den hornsteinführenden oberen Partien des Alpenen Muschelkalks vertreten. In den Südlichen Kalkalpen sind Pietra verde-Lagen im wesentlichen aus den dem Ladin zugeordneten Buchensteiner Schichten bekannt.

Bei der Beprobung des Alpenen Muschelkalks wurde unverwitterte Pietra verde in 4 Profilen der Nördlichen Kalkalpen erfaßt. Die Pietra verde macht ca. 2,5 % aller bearbeiteten Proben aus.

Oberanisische Pyroklastika der Nördlichen Kalkalpen wurden schon von älteren Autoren wie ROTHPLETZ (1888), AMPFERER (1932), KLEBELSBERG (1935) u.a. als "Grüne Schiefer", "Tuffe" und "Pietra-verde-ähnliche Gesteine" beschrieben.

Erste petrographische und spektralanalytische Untersuchungen an Pietra verde aus dem Wetterstein-Gebiet gehen auf VIDAL (1953) zurück. In dichten, unverwitterten Tuffen stellte VIDAL Ti-Gehalte von 0,1 % und Zn-Gehalte von 0,02 % fest. VIDAL konnte außerdem die Elemente V, Ni, Pb, Ag, Co, Cu, Ga, In, Sn, Zr nachweisen. Weitere spektralanalytische Untersuchungen an nordalpinen Tuffen sind bei FRISCH (1968) dokumentiert. FRISCH bestimmte die Spurenelementgehalte von Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mn, Ni, Sn, Sr, V, Zr.

In Anlehnung an HUMMEL (1932) und CORNELIUS (1937, 1941) führte VIDAL (1953) die Pietra verde im nordalpinen oberen Muschelkalk und in den südalpinen Buchensteiner Schichten auf zeitgleiche Eruptionen in der alpidischen Geosynklinale zurück. Er sah das Auftreten von Pietra verde als stratigraphisches Leitniveau an der Grenze Anis/Ladin an. VIDAL vermutete, daß es sich bei der nordalpinen Pietra verde um "Einwehungen oder Einschwemmungen" aus dem südalpinen Herkunftsgebiet handelt.

MILLER (1962, 1965) bezweifelte den stratigraphischen Leitwert der Pietra verde im Sinne von VIDAL, da die Pietra verde der Nördlichen Kalkalpen anisisch ist, die Pietra verde in den Buchensteiner Schichten der Südlichen Kalkalpen jedoch als ladinisch angesehen wird. MILLER hielt lediglich einen zeitlichen Zusammenhang zwischen nordalpiner Pietra verde und im südalpinen Anis spärlich auftretenden Tuffen für möglich. Obwohl bisher noch keine Anzeichen für Eruptionszentren gefunden wurden, nimmt MILLER für die nordalpine Pietra verde eine allochtone Entstehung durch vulkanische Tätigkeit in den Nördlichen Kalkalpen an.

Weitere Hinweise auf die Herkunft der Pietra verde in den Nördlichen Kalkalpen bzw. über ihren hohen stratigraphischen Leitwert lassen die Untersuchungen von LIST (in Vorbereitung) erwarten.

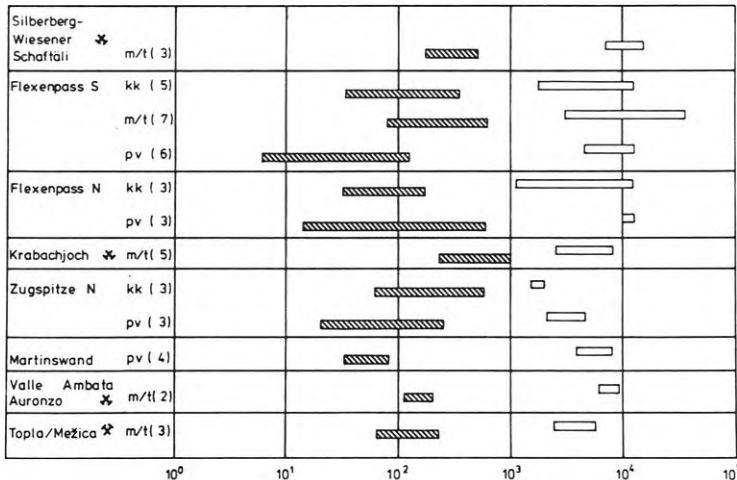


Abb. 33: Streubereiche der Eisen- und Mangangehalte von verkieseltem Kalk, Mergel/Tonstein und Pietra verde. kk verkieselter Kalk, m/t Mergel u. Tonstein, pv Pietra verde, Streubereich v. Fe, Streubereich von Mn, (n) Anzahl d. Werte.

6.4.1 Statistische Auswertung

Der Bestimmung von regionalen Background-Werten der Hauptkomponenten und Spurenelemente im Gesteinstyp Pietra verde lagen jeweils 16 Analysendaten zugrunde. Eine Ausnahme machte Fluor. Hier standen lediglich 7 Analysendaten aus Gesteinsproben der Profile Flexenpaß N und Zugspitze N zur Verfügung.

Von den Hauptelementen spielt der säureunlösliche Rückstand die größte Rolle. Für Insol wurde das geometrische Mittel mit 84,8 % bestimmt. Der Calcit- und Dolomitanteil ist dagegen von untergeordneter Bedeutung.

Durch den geringen Karbonatanteil bei Pietra verde sind die Sr-Gehalte auch gering. Der Background-Wert liegt unterhalb von 1,5 ppm. In 9 von 16 Proben lagen die Sr-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze.

Dies steht im Widerspruch zu den von FRISCH (1968) und Detl. RICHTER (1967) in FRISCH (1968) bei spektralanalytischen Untersuchungen festgestellten Sr-Gehalten. FRISCH fand bei 7 Analysen von Tuffen aus den Nördlichen Kalkalpen Sr-Gehalte zwischen 46 und 1 500 ppm. RICHTER stellte in 8 Proben von Tuffen aus den Südlichen Kalkalpen Sr-Gehalte zwischen 10 und 50 ppm fest.

Im Gesteinstyp Pietra verde ergaben sich gegenüber den anderen Gesteinstypen deutlich höhere Gehalte an Zn (geometrisches Mittel: 41,7 ppm), F (geometr. Mittel: 9772,4 ppm). Dagegen weist Pietra verde gegenüber den anderen Gesteinstypen wesentlich geringere Mn-Gehalte (geometr. Mittel: 24,6 ppm) auf.

Ähnlich wie bei Sr-Gehalten wurde bei Mn-Gehalten in Pietra verde wenig Übereinstimmung zu den Resultaten der spektralanalytischen Untersuchungen von FRISCH (1968) erzielt. FRISCH stellte Mn-Gehalte zwischen 40 und 460 ppm fest. RICHTER (1967) kam zu Mn-Gehalten zwischen 8 und 120 ppm.

Der Background-Wert von Cr (3,9 ppm) liegt in Pietra verde wie in Mergel und Tonstein etwa doppelt so hoch als in Kalk und Dolomit (Tab. 10). Hierdurch wird eine Zuordnung von Cr an den säureunlöslichen Rückstand in Pietra verde ausgedrückt.

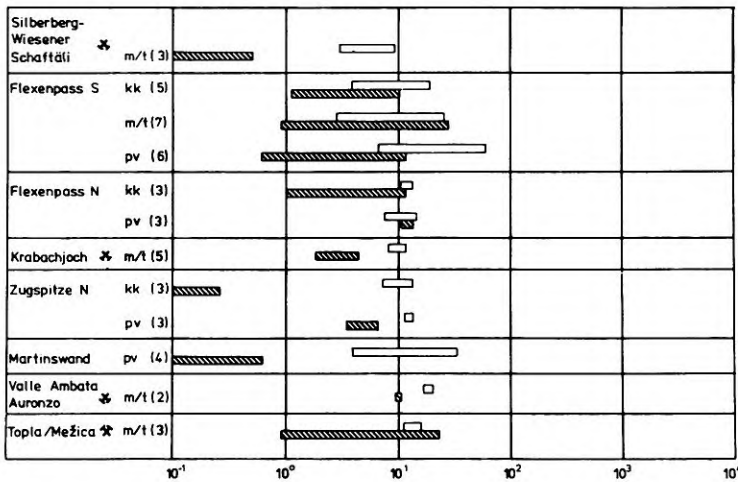


Abb. 34: Streubereiche der Kupfer- und Chromgehalte von verkieseltem Kalk, Mergel/Tonstein und Pietra verde. kk verkieselter Kalk, m/t Mergel und Tonstein, pv Pietra verde, □ Streubereich von Cu, ▨ Streubereich von Cr, (n) Anzahl der Werte.

Auch bei Cr liegen die Vergleichswerte von FRISCH (1968) (7-100 ppm) und RICHTER (1967) (46-110 ppm) wesentlich höher als die hier für Pietra verde vorliegenden Analysendaten.

Die Durchschnittsgehalte von Pb (geometrisches Mittel: 5,5 ppm) und Cu (geometrisches Mittel : 11,0 ppm) unterscheiden sich nicht wesentlich von den Durchschnittsgehalten der anderen Gesteinstypen.

Im Gegensatz zu Sr, Mn und Cr liegen die Vergleichsdaten für Cu von FRISCH (1968) (5-22 ppm) in der gleichen Größenordnung wie die hier festgestellten Cu-Gehalte.

6.4.2 Korrelationen

In den Beziehungen unter Hauptkomponenten ergab sich beim Gesteinstyp Pietra verde eine negative Korrelation von Ca/Insol ($r = -0,99$, 16 Rechenoperationen). Dies drückt wie in allen anderen Gesteinstypen die eindeutige Zuordnung von Ca zum säurelöslichen Anteil aus.

Bei Sr zeigten sich insgesamt 3 Korrelationen zu anderen Elementen. Die positive Korrelation von Sr/Mn ($r = 0,96$, 7 Rechenoperationen) bestätigt die schon aus den geringen Background-Daten von Sr und Mn gehende Bindung dieser Elemente an den Karbonatanteil. Eine positive Korrelation liegt auch für Sr/Pb ($r = 0,83$, 7 Rechenoperationen) vor. Hierdurch läßt sich unter Vorbehalt der analytischen Problematik bei Pb eine Bindung von Pb an den säurelöslichen Anteil vermuten. Aus der negativen Korrelation von Sr/Zn ($r = -0,83$, 7 Rechenoperationen) geht hervor, daß für Zn die Bindung an den säureunlöslichen Rückstand bei Pietra verde eine größere Rolle spielt als bei den anderen Gesteinstypen.

Die positiven Korrelationen Zn/Fe ($r = 0,60$, 16 Rechenoperationen) und Zn/Cr ($r = 0,49$, 15 Rechenoperat.) zeigen die gemeinsame Bindung von Zn, Fe und Cr an den säureunlöslichen Rückstand in Pietra verde.

Bei F wird aufgrund der negativen Korrelation von F/Pb ($r = -0,73$, 6 Rechenoperationen) eine Bindung an den säureunlöslichen Rückstand vermutet. Diese Vermutung wird erhärtet durch die unterhalb dem 95 %-Signifikanzniveau liegenden negativen Korrelationskoeffizienten von F/Ca ($r = -0,34$, 6 Rechenoperationen) und F/Mn ($r = -0,33$, 6 Rechenoperationen) sowie den ebenfalls unterhalb dem 95 %-Signifikanzniveau liegenden positiven Korrelationskoeffizienten von F/Fe ($r = 0,52$, 6 Rechenoperationen).

Ca	Mg	Sr	Zn	Pb	Fe	Mn	F	Cu	Cr	
-0,99										Insol
										Ca
			0,68		0,91					Mg
			-0,68	0,83		0,96				Sr
					0,60				0,49	Zn
							-0,73			Pb
										Fe
										Mn
										F
										Cu

Tabelle 9:
Korrelationen für den Gesteinstyp Pietra verde, die bei der gegebenen Zahl von Rechenoperationen noch eine Signifikanz von 95 % aufweisen.
 Σ (Rechenoperationen) = 6 - 16

Im Gegensatz zu den Gesteinstypen Kalk, Dolomit, Mergel und Tonstein, müssen bei dem Gesteinstyp Pietra verde die Mg-Gehalte mit dem säureunlöslichen Rückstand in Zusammenhang gebracht werden. Dies geht aus den deutlichen positiven Korrelationen von Mg/Fe ($r = 0,91$, 16 Rechenoperationen) und Mg/Zn ($r = 0,68$, 16 Rechenoperationen) hervor. Daneben deuten die negativen Korrelationskoeffizienten von Mg/Sr ($r = -0,54$, 7 Rechenoperationen) und Mg/Mn ($r = -0,40$, 16 Rechenoperationen), die knapp unterhalb dem 95 %-Signifikanzniveau liegen, die Gegenläufigkeit zu den an den karbonatischen Anteil gebundenen Elementen Sr und Mn an. Hierzu passen auch die deutlich positiven Korrelationskoeffizienten Mg/F ($r = 0,42$, 6 Rechenoperationen) und Mg/Cr ($r = 0,43$, 15 Rechenoperationen).

	Pietra verde		verkieselter Kalk		Kalk		Dolomit		Mergel und Tonstein	
	n	b	n	b	n	b	n	b	n	b
Zn	16	41,7	13	20,7	396	28,0	165	24,1	35	20,0
Pb	15	5,5	12	2,6	395	3,3	155	5,6	35	10,8
F	6	521,5	6	309,0	109	128,9	23	136,0	2	-
Fe	16	9 772,4	13	1 826,9	408	1 073,5	164	3 050,7	35	7 726,5
Mn	16	24,6	13	93,3	407	87,1	163	360,6	35	375,0
Cu	16	11,0	13	10,7	416	9,3	147	5,7	34	8,8
Cr	15	3,9	12	1,6	415	2,2	145	1,7	26	4,4
Sr	7	<1,5	12	88,8	413	262,9	164	41,0	32	40,1

Tabelle 10: Gegenüberstellung der regionalen Background-Werte von Spurenelementen in den Gesteinstypen Pietra verde, verkieselter Kalk, Mergel und Tonstein im Vergleich zu den berechneten geometrischen Mittelwerten im Kalk und Dolomit. n Anzahl der Daten, b Background-Wert.

6.5 Spurenelementverteilung in verkieseltem Kalk

Die Gruppe verkieselter Kalk ergibt sich aus der makroskopischen Gesteinsansprache. Es handelt sich um einen Gesteinstyp, der ausschließlich in den hornsteinführenden oberen Partien des Alpenen Muschelkalk auftritt. Auffallend ist, daß verkieselter Kalk stets eng an Pietra verde-Lagen gebunden ist. Wie Taf. 5, Fig. 1 zeigt, tritt gelegentlich verkieselter Kalk als unmittelbare Unterlagerung der Pietra verde in Form eines 3 - 5 cm mächtigen Horizonts auf. In anderen Fällen erklärt sich der erhöhte Kieselsäuregehalt dadurch, daß

bei der Probennahme zufällig hornsteinreiches Gestein erfaßt wurde.

Die Gruppe verkieselter Kalk grenzt sich gegen die Gruppe Kalk durch einen säureunlöslichen Anteil von mehr als 35 % ab. Im Gegensatz zu Mergel und Tonstein besteht der säureunlösliche Anteil fast ausschließlich aus SiO₂. Verkieselter Kalk ist am gesamten Probenvolumen mit ca. 2 % beteiligt.

Ein interessantes Resultat der aus verkieselten Kalken gewonnenen geochemischen Analysendaten waren die in diesem Gesteinstyp verhältnismäßig hohen F-Gehalte. Der F-Background-Wert in verkieseltem Kalk liegt um das 2 1/2-fache höher als der F-Background-Wert in den Gesteinstypen Kalk und Dolomit. Höhere Durchschnittsgehalte von F wurden lediglich im Gesteinstyp Pietra verde festgestellt. Dieser geochemische Befund bestätigt den von MILLER (1965) und FRISCH (1975) erkannten genetischen Zusammenhang von Tuffen und kieselsäurereichen Kalken im oberen Alpenen Muschelkalk.

MILLER (1965) stellte im Alpenen Muschelkalk der Mieminger Berge einen "Zusammenhang der Intensität der Hornsteinführung mit der Tuffentwicklung" fest. FRISCH (1975) nahm die Anreicherung von Kieselsäure zu Hornsteinknollen im Alpenen Muschelkalk als syngenetisch bis frühdiagenetisch an und sah vulkanische Exhalationen als Kieselsäurelieferant.

Darüber hinaus wurde die Zufuhr von F im Alpenen Muschelkalk in enge Beziehung gesetzt zu der Zufuhr von Pyroklastika und Kieselsäure durch submarinen Vulkanismus.

Für den Durchschnittsgehalt von säureunlöslichem Rückstand wurde in verkieseltem Kalk ein geometrisches Mittel von 67,6 % berechnet. Aus durchweg geringen Mg-Gehalten geht hervor, daß es sich beim karbonatischen Anteil von verkieseltem Kalk stets um Calcit handelt.

Die gegenüber Kalk verhältnismäßig geringen Sr-Gehalte (geometrisches Mittel: 88,8 ppm) ergeben sich aus der geringeren Menge an Karbonat in verkieseltem Kalk. Der gegenüber Kalk leicht erhöhte Fe-Gehalt erklärt sich aus der Herkunft der Proben des Gesteinstyps verkieselter Kalk aus allgemein etwas Fe-reicheren Gesteinskomplexen. Die restlichen ermittelten Background-Werte in verkieseltem Kalk (Zn: 20,7 ppm; Pb: 2,6 ppm; Mn: 93,3 ppm; Cu: 10,7 ppm, Cr: 1,6 ppm) unterscheiden sich nur unwesentlich von den entsprechenden Background-Werten in Kalk.

7. GENETISCHE ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN Pb-Zn-KONZENTRATION UND FAZIESENTWICKLUNG

Wie eingangs erwähnt werden die kalkalpinen Pb-Zn-Vorkommen nach moderner Auffassung dem "Mississippi-Valley-type" zugeordnet und ihre Entstehung syngenetisch-sedimentär gedeutet.

Die Herkunft der Metallionen in karbonatischen Sedimentgesteinen sind entweder (SCHNEIDER 1969, 1973):

- ein submariner Vulkanismus oder
- Verwitterungslösungen vom Festland oder
- Verwitterungslösungen aus benachbarten Sedimentkomplexen ("connate waters").

Für die Fällung der durch die Zufuhr von Metallionen erhöhten Metallgehalte im Meerwasser sind folgende Möglichkeiten denkbar:

- Adsorption an Tonminerale und organische Substanzen während der Sedimentation oder der Frühdiagenese (ROEDDER 1967, KRANZ 1974).
- Fällung von Metallionen gemeinsam mit der Fällung von Karbonatmineralen (Kopräzipitation). Hieraus resultiert die Einbaufähigkeit von Metallionen ins Karbonatgitter je nach Größe des Ionenradius (SKINNER et al. 1963, ROBERTS 1973, KRANZ 1974).
- Biochemisch gesteuerte Fällung von sulfidischen Erzen (PbS, ZnS, FeS₂) aus dem Meerwasser durch sulfat-reduzierende Bakterien (SHINN et al. 1969, MANHEIM 1971, HALLBERG 1972, KRANZ 1974).

Im oberen Alpenen Muschelkalk fand die für die Trias der ostalpinen Geosynklinale bezeichnende Vulkanaktivität (SCHNEIDER 1964) einen Höhepunkt. Dies drückt sich aus durch das Auftreten von Pyroklastika (Pietra verde). Eng an den stratigraphischen Bereich der Pyroklastika gebunden wurden stratiform anomal erhöhte Metall- und Fluorgehalte nachgewiesen. Daneben sind in diesem Bereich auffallend gehäuft erhöhte Kieselsäuregehalte in Kalken und verkieselten Kalken anzutreffen. In einigen Fällen werden Pietra verde-Lagen unmittelbar von verkieselten Kalkbänken unterlagert (Tafel 5, Fig. 1).

Als Ursache für das gemeinsame Auftreten von Pyroklastika, erhöhter Kieselsäurezufuhr, erhöhter Metallionenzufuhr und erhöhter F-Gehalte dürfte als primäre Metallquelle der submarine Vulkanismus in Frage kommen.

Die Bedeutung submariner Metallzufuhr zum Sediment wurde durch Untersuchungen rezenter submariner Metallogenese deutlich (DEGENS & ROSS 1969, BAUMANN 1973, PUCHELT et al. 1973, SEIBOLD 1973).

8. LITERATURVERZEICHNIS

- AHRENS, L.H. (1954): The lognormal distribution of the elements (A fundamental law of geochemistry and its subsidiary). - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 5, 49-73.
- ANGINO, E.E. & BILLINGS, G.K. (1967): *Atomic Absorption in Geology*. - 144 S., New York.
- AMPFERER, O. (1915): Über den Bau der westlichen Lechtaler Alpen. - *Jb.geol.R.-A.*, 64, 307-326.
- (1932): Erläuterungen zu den geologischen Karten der Lechtaler Alpen i.M. 1 : 25 000, 122 S., Wien (Geol. B.-A.).
- (1935): Über das Westende der Inntal- und Krabachjochdecke in den Lechtaler Alpen. - *Jb.geol. B.-A.*, 84, 41-54.
- AMPFERER, O. & HAMMER, W. (1899): Geologische Beschreibung des südlichen Theiles des Karwendel-Gebirges. - *Jb.k.k.geol.R.-A.*, 1898, 4, 289-274.
- AMPFERER, O. & OHNESORGE, T. (1924): Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte der Republik Österreich, Blatt Zirl-Nassereith (5046). - *Geol. B.-A.*
- BAUMANN, A., RICHTER, H. & SCHOELL, M. (1973): Suakin Deep: Brines and hydrothermal sediments in the deepest part of the Red Sea. - *Geol.Rdsch.*, 62, 684-697.
- BAUSCH, W.M. (1965): Strontiumgehalte in süddeutschen Malmkalken. - *Geol.Rdsch.*, 55, 86-96.
- (1968): Outline of strontium in marine limestones, - in: MOLLER, G. & FRIEDMAN, G.M.: *Recent Developments in Carbonate Sedimentology in Central Europe*. - 106-115, Berlin.
- BECHSTADT, T. & MOSTLER, H. (1974): Mikrofazies und Mikrofauna mitteltriadischer Beckensedimente der Nördlichen Kalkalpen Tirols. - *Geol.Paläont.Mitt.Innsbruck*, 4, 5/6, S. 1-74.
- (1976): Riff-Becken-Entwicklung in der Mitteltrias der westlichen Nördlichen Kalkalpen. - *Z.dt.geol.Ges.*, 127, 271-289.
- BEURLEN, K. (1944): Zum Problem der Inntal-Decke. - *Sitz.Ber.bayer.Akad.Wiss., math.naturw.Abt.*, 1943, 239-263.
- BILLINGS, G.K. & RAGLAND, P.C. (1968): Geochemistry and mineralogy of the recent reef on lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). - *Chem.Geol.*, 3, 135-153.
- BISQUE, R.E. & LEMISH, J. (1959): Insoluble residue-Magnesium content relationship of carbonate rocks from the devonian Cedar Valley Formation. - *Sedim.Petrol.*, 29, 114-137.
- BISTE, M. (1975): NE-Lagerstätten und geologischer Bau im Bereich des Bruncu Rio Molas, Sarrabus/SE-Sardinien. - 85 S., unveröff. Dipl.Arbeit, FU Berlin.
- BUTLER, G.P. (1973): Strontium geochemistry of modern and ancient calcium-sulphat-sediments, in: PURSER, B.H.: *The Persian Gulf*, 423-462.
- CADISCH, J., EUGSTER, H., LEUPOLD, H. & BRAUCHLI, R. (1919): Geologische Untersuchungen in Mittelbünden. - *Vierteljahresschr.Naturf.Ges.Zürich*, 64 (Heim-Festschrift), 80 S. - Zürich.
- CADISCH, J., LEUPOLD, W., BARTH, P., SPAENHAUER, F. & STRECKEISEN, A. (1934): *Geologischer Führer der Schweiz* - 134 S. - Zürich.
- CAMMANN, K. (1973): *Das Arbeiten mit ionenselektiven Methoden*. - 226 S., New York.
- CARDICH-LOARTE, L.A. & SCHRÖLL, E. (1972): Zur Geochemie des Strontiums in den Blei-Zink-Erzmineralisationen vom Typ Bleiberg-Kreuth und die Beziehung zu Erzgenese. - *Proc.2nd Intern.Symp.Miner.Depos. Alps/Bled*.- 423-462, Ljubljana.
- (1973): Die Verteilung und Korrelation einiger Elemente in einem Erzkalkprofil der Bleiberger Fazies (Bleiberg/Kärnten-Rudolfschacht). - *Tschermaks Min.Petr.Mitt.*, 20, 59-70.
- CHESTER, R. (1965): Geochemical criteria for differentiating reef from non-reef in carbonate rocks. - *Bull.Amer.Assoc.Petrol.Geol.*, 49, 258-276.
- CHILINGAR, G.V., BISSELL, H.J. & FAIRBRIDGE, R.W. (1967): *Carbonate Rocks - Origin, Occurrence and Classification*. - *Dev.Sedim.*, 9A, 471 S., Amsterdam.
- CLAR, E. (1929): Über die Blei-Zinklagerstätte St.Veith bei Imst (Nordtirol). - *Jb.geol.B.-A.*, 79, 3/4, 333-356.
- (1945): Ostalpine Vererzung und Metamorphose.- *Verh.geol.B.-A.*, 1945, 29-37.
- COLBERTALDO, D. di (1963): Entstehung der Blei- und Zinklagerstätten in den Ostalpen. - *Berg- u. Hüttenm.Mh.*, 108, 354-358.

- CORNELIUS, H.P. (1933): Ein albitreiches Eruptivgestein in der Untertrias bei Neuberg im Mürztal (Steiermark). - Verh.geol.B.-A., 7/8.
- (1941): Zur magmatischen Tätigkeit in der alpidischen Geosynklinale. - Ber.Reichsst.Bodenforsch., 89-94.
- CRAMER, S. (1976): Geologie der Manganlagerstätte Soloviejo Provinz Huelva/Spanien. - Unveröff. Dipl.Ar., FU Berlin.
- DAVIES, P.J. (1973): Trace element distribution in reef and subreef rocks of Jurassic age in Britain and Switzerland. - J.Sedim.Petrol., 42, 183-194.
- DEGENS, E.T. & ROSS, D.A. (1969): Hot-brines and recent heavy metal-deposits in Red Sea.- 599 S. - Berlin.
- DOERT, U. (1974): Der Gebirgsbau der südwestlichen Lechtaler Alpen östlich der Flexen-Straße (Vorarlberg/Tirol) - Unveröff. Diss., Erlangen.
- DOERT, U. & HELMCKE, D. (1976): Geologie des Flexen-Passes (Vorarlberg/Österreich). Erläuterungen zur geologischen Karte des Flexen-Passes 1 : 25 000. - Geologica et Palaeontologica, 10, 181-200, Marburg.
- ESCHER, E. (1935): Erzlagerstätten und Bergbau im Schams, in Mittelbünden und im Engadin. - Beitr.Geol.Schweiz, geotech.Ser., 18.Lfg., 120 S., Bern.
- EUGSTER, H. (1923): Geologie der Ducangruppe. - Beitr.Geol.KarteSchweiz,NF, 11.Lfg., Geologie von Mittelbünden, III. Abteilung. Geologie der Ducangruppe (Geologie zwischen Albulal und Landwasser). - 43 S. - Bern.
- FAIRBRIDGE, R.W. (1957): The dolomite question: in LEBLANC, R.J. & BREEDING, J.G.: Regional aspects of Carbonate Deposition. - Soc.Econ.Palaeont.Mineral.,Spec.Publ., 5, 125-178, Tulsa.
- FLEISCHER, M. & ROBINSON, W.O. (1969): in: WEDEPOHL, K.H.: Handbook of Geochemistry - Vol. I, 9-B-1-9-0-4 - Berlin.
- FLOGEL, H.W. & WEDEPOHL, K.H. (1967): Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der nördlichen Kalkalpen. - Contr.Mineral.Petrol., 14, 229-249.
- FRANT, M.S. & ROSS, J.W. (1966): Electrode for sensing Fluoride Ion Activity in Solution. - Science, 154, 1553-1555.
- FRIEDRICH, G. (1968): Anwendung und Ergebnisse moderner Methoden bei der geochemischen Exploration.- Schr.Ges.deutsch.Metallhütten- und Berleute e.V., 21, 58-75.
- FRISCH, J. (1968): Sedimentologische, lithofazielle und paläographische Untersuchungen in den Reichenhaller Schichten und im Alpinen Muschelkalk der Nördlichen Kalkalpen zwischen Lech und Isar. - 135 S.- Unveröff. Diss., TH München.
- (1975): Sedimentologische, lithofazielle und paläogeographische Untersuchungen in den Reichenhaller Schichten und im Alpinen Muschelkalk der Nördlichen Kalkalpen zwischen Lech und Isar. - Jb.geol.B.-A., 118, 75-117.
- FRUTH, I. & SCHERREIKS, R. (1975): Facies and Geochemical Correlations in the Upper Hauptdolomit (Norian) of the Eastern Lechtaler Alps.- Sedim.Geol., 13, 27-45.
- GERMANN, K. (1966): Ablauf und Ausmaß diagenetischer Veränderung im Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias). - 122 S. - Unveröff. Diss., Univ.München.
- GOVETT, G.J.S. & WHITEHEAD, R.E. (1973): Errors in Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Pb, Zn, Ni and Co in Geologic Materials. - J.Geochem.Expl., 2, 121-131.
- GRIM, R.E. (1968): Clay Mineralogy. - 596 S. - New York.
- GROBELŠEK, E. (1961): Uporaba geokemije pri raziskavah v rudnika Mežica.- Nova proizvodnja, 2-3, 1-7 - Ljubljana.
- GÜMBEL, C.W. (1861): Geognostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges und seines Vorlandes. - 950 S. - Gotha.
- HALLBERG, R.O. (1972): Sedimentary sulfide mineral formation - An energy circuit system approach. - Min.Deposita, 7, 189-201, Berlin.
- HAUER, F.v. (1850): Über die Gliederung des Alpen-Kalks in den Ost-Alpen. - N.Jb.Mineral.etc., 1850, 584-591 - Stuttgart.
- HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. (1962): Geochemistry in mineral exploration. - 415 S.- New York.
- HEGEMANN, F. (1949): Die Herkunft des Mo, V, As und Cr im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten. - Heidelberger Beitr.Mineral.Petrogr., 1, 690-714.
- (1958): Geochemische Untersuchungen zur Entstehung der alpinen Blei-Zink-Erzlagerstätten in triadischen Karbonatgesteinen. - Berg- u. Hüttenmänn.Mh., 102, 233-234.
- (1960): Über extrusiv-sedimentäre Erzlagerstätten der Ostalpen, II. Teil: Blei-Zinkerzlagerstätten. - Erzmetall, 13, 2, 79-84 - Stuttgart.
- HELMCKE, D. (Hrsg.) (1974): Geologie der südlichen Klostertaler Alpen (Vorarlberg/Österr.) - Erläuterungen zur geologischen Karte der südlichen Klostertaler Alpen 1 : 25 000 (mit Beiträgen von DOERT,U., KRANZ, J., OTTE, O. u. THIERBACH, J.). - Geologica et Palaeontologica, 8, 131-147, Marburg.

- HELMCKE, D. & THIERBACH, J. (1972): Die Tektonik des Südrands der Klostertaler Alpen (Vorarlberg).- Jb.geol.B.-A., 115, 187-204.
- HISSLEITHNER, G. (1933): Bericht über die Nordtiroler Pb-Zn-Erzbergbaue in der Trias. - 64 S., Gutachten der Bleiberger Bergwerks-Union, Klagenfurt, - Klagenfurt.
- HIRSCH, F. (1966): Étude stratigraphique du trias moyen de la région de l'Arlberg (alpes du Lechtal, Autriche).- Mitt.Geol.Inst.Eidgen.Techn.Hochsch.Univ.Zürich., 88 S., Zürich.
- HIRST, D.M. & NICHOLS, G.D. (1958): Techniques in sedimentary geochemistry - 1. Separation of the detrital and non-detrital fractions of limestones. - J.Sedim.Petrol., 28, 468-481.
- HOFMEISTER, E., SIMON, P. & STEIN, V. (1972): Blei und Zink im Trochitenkalk (Trias, oberer Muschelkalk) Nordwest-Deutschlands. - Geol.Jb., D1, 103 S. - Hannover.
- HOLLER, H. (1936): Die Tektonik der Bleiberger - Lagerstätte. - Carintia II, Sonderheft 7, 1-82 - Klagenfurt.
- HORN, M.K. & ADAMS, J.A.S. (1966): Computer-derived geochemical balances and element abundances. - Geoch. Cosmoch.A., 30, 279-297 - New York.
- HÜBNER, M. (1969): Untersuchung der F^-/OH^- -Austauschadsorption an Mineralen der Illit-Gruppe und an Kaolinit.- Freiburger Forschungshefte, C 244 Mineralogie-Lagerstättenlehre, 103 S. - Leipzig.
- HUMMEL, K. (1932): Zur Stratigraphie und Faziesentwicklung der südalpinen Mitteltrias. - N.Jb.Mineral.etc., Beil.-Bd., 68, B, 403-462.
- KINSMAN, D.J.J. (1969): Interpretation of Sr-concentrations in carbonate minerals and rocks.- J.Sedim.Petrol., 39, 486-508.
- KINSMAN, J.J. & HOLLAND, H.D. (1969): The co-precipitation of cations with $CaCO_3$ - IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with anagonite between 16° and 96° .- Geochim.Cosmochim.A., 33, 1-17.
- KLEBELSBERG, R.v. (1935): Geologie von Tirol. - 872 S. - Berlin.
- KOBEL, M. (1969): Lithostratigraphische und sedimentologische Untersuchungen in der kalkalpinen Mitteltrias (Anisian und Ladinian) des Rätikon (Österreich und Fürstentum Liechtenstein). - Mitt.Geol.Inst.Eidgen.Techn.Hochsch.Univ.Zürich,N.F., 18, 149 S., Zürich.
- KOCH, K.E. (1958): Die Vererzung in der Krabachmasse östlich von Zürs a.A. - Notizbl.hess.L.-A.Bodenforsch., 87, 202-207.
- (1959): Die Geologie des Gebirges östlich von Zürs (Arlberg). - 151 S. - Unveröff. Diss.,Marburg.
- (1966): Zur Tektonik der Krabachmasse und ihrer Umgebung (Lechtaler Alpen).- Z.dt.geol.Ges., 116, 620-650.
- KOLLER, S. (1969): Neue graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. - 167 S. - Darmstadt.
- KORITNING, S. (1951): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors. - Geochim.Cosmochim.A., 1, 89-116.
- (1963): Zur Geochemie des Fluors in Sedimenten.- Fortschr.Geol.Rheinld.Westf., 10, 231-138.
- KOSTELKA, L. & STIEGL, W. (1966): Der triadische Geosynkinalvulkanismus und die Blei-Zink-Vererzung in den Drau-Kalkalpen.- Atti Symp.Intern.giacim.Miner.Alpi,1, 127-134, Trient.
- KRANZ, J.R. (1970): Petrographische und geochemische Untersuchungen von Nebengestein und Vererzung der Blei-Zink-Vorkommen Gstüतालpe/Lech in Vorarlberg. - 60 S. - Unveröff. Dipl.Arb., FU Berlin.
- (1974): Geochemische Charakteristik des erzhöffigen Oberen Wettersteinkalkes (alpine Mitteltrias) der Ostalpen. - 219 S.- Unveröff. Diss., FU Berlin.
- (1976a): Stratiforme und diskordante Zink-Blei-Anomalien im erzhöffigen Oberen Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias) - Miner.Deposita, 11, 6-23.
- (1976b): Strontium - ein Fazies-Diagenese-Indikator im Oberen Wettersteinkalk (Mittel-Trias) der Ostalpen. - Geol.Rdsch., 65, 2, 593-615.
- KRAUS, O. & SCHMIDT-THOMÉ, P. (1967): Faziesentwicklung in der alpinen Trias des Heiterwand-Gebietes (östl. Lechtaler Alpen, Tirol).- N.Jb.Geol.Paläont.Mh., Jg.1967, 117-127.
- KRISCHE, E.-U. (1972): Geochemische Untersuchungen der erzhöffigen Sedimentserien im Bereich der Pb-Zn-Lagerstätte Gorno (Bergamasker Alpen) Nord-Italien. - 57 S.- Unveröff. Dipl.Arb., FU Berlin.
- KROLL, J.M. (1965): Geologische Spezial-Untersuchungen im östlichen Bereich des Heiterwand-Gebietes (Lechtaler Alpen).- Unveröff. Dipl.Arb., TU München.
- KUBANEK, F. (1969): Sedimentologie des alpinen Muschelkalks (Mitteltrias) am Kalkalpensüdrand zwischen Kufstein (Tirol) und Saalfelden (Salzburg).- 202 S.- Unveröff. Diss., TU Berlin.
- LAVERY, N.G. & BARNES, H.L. (1971): Zinc Dispersion in the Wisconsin Zinc-Lead District.- Econ.Geol., 66, 226-242.
- LEBER-RUPPRECHT-WURZINGER (1938): Die Blei-Zinkerzlagerstätten des Gaues Tirol.- 43 S., Gutachten der Bleiberger Bergwerks-Union, Klagenfurt.- Klagenfurt.
- LEHMANN, B. (1975): Die Antimon-Lagerstätte Brecca im Sarrabus-Gerrei/SE-Sardinien und ihr geologischer Rahmen. - 74 S.- Unveröff. Dipl.Arb., FU Berlin.

- LEPELTIER, C. (1969): A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation.- Econ.Geol., 64, 538-550.
- LUMSDEN, D.N. (1974): Relationship among insoluble residue, dolostone and limestone facies.- J.Sedim.Petrol., 44, 2, 450-455.
- MANHEIM, F.T. (1961): A geochemical profile from the Baltic Sea.- Geochim.Cosmochim.A., 25, 52-70.
- MARSAL, D. (1967): Statistische Methoden für Erdwissenschaftler.- 152 S.- Stuttgart.
- MAUCHER, A. (1957): Die Deutung des primären Stoffbestandes der kalkalpinen Pb-Zn-Lagerstätten als syngene-tische sedimentäre Bildung.- Berg- u. Hüttenmänn.Mh., 102, 226-229 (230-256, Diskussionstagung München 1956).
- MILLER, H. (1962): Der Bau des westlichen Wettersteingebirges.- Z.dt.geol.Ges., 113, 409-425.
- (1965): Die Mitteltrias der Mieminger Berge mit Vergleichen zum westlichen Wettersteingebirge.- Verh.Geol.B.-A., 1965, 187-212.
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P. & SCHNEIDER, H.-J. (1976): The Application of Tb/Ca-Tb/La Abundance Ratios to Problems of Fluorspar Genesis.- Miner.Deposita, 11, 111-116.
- MÜLLER, G. (1962): Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Coelestinlagerstätte von Hemmelte-West (Süd-Oldenburg).- Geologie, 11, 35, 1-90.
- ORION RESEARCH INC. (1970): Orion instruction manual fluoride, electrode model 9409. - Cambridge, Mass.
- PAGEL, H. (1975): Zur Erzführung und Geochemie in den neuerschlossenen Teilen der Blei-Zinklagerstätte Schneeberg/Monteneve in Südtirol/Alto Adige (N-Italien).- 166 S. - Unveröff.Diss., FU Berlin.
- PERKIN-ELMER (1974): Analytische Methoden der Atom-Absorptions-Spektrometrie.- Bodenseewerk Perkin Elmer & Co. GmbH, Überlingen.
- (1974): Graphitrohrküvette HGA-74. Beschreibung u. Bedienungsanleitung.- Überlingen.
- PETRASCHEK, W.E. (1957): Die Gesichtspunkte für eine hydrothermale Entstehung der alpinen Blei-Zink-Lagerstätten.- Berg- u. Hüttenmänn.Mh., 102, 229-233.
- PLÜGER, W.L. (1972): Die potentiometrische Fluoridbestimmung und ihre Anwendung bei der geochemischen Prospektion von Flußspatlagerstätten.- 108 S.- Unveröff. Diss, Aachen.
- POLL, K. (1967): Die Diskussion des Deckenbaus in den Nördlichen Kalkalpen, Literaturberichte (I) 1953-1960 und (II) 1961-1966.- Zbl.Geol.Paläont. Teil I, 1967, 889-916.
- PUCHELT, H., SCHOCK, H.H. & SCHROLL, E. (1973): Rezente marine Eisenerze auf Santorin, Griechenland.- I. Geochemie, Entstehung, Mineralogie.- Geol.Rdsch., 62, 786-812.
- RAMIREZ-MUÑOZ, J. (1968): Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry.- 493 S.-Amsterdam.
- RAY, S., GAULT, H.R. & DODD, C.G. (1957): The separation of clay minerals from carbonate rocks.- Am.Mineralogist, 42, 681-686.
- REIS, O.M. (1911): Erläuterungen zur Geologischen Karte des Wettersteingebirges, I. Teil.- Geogn.Jh., 23, 61-114.
- RICHTER, Detl. (1967): Das Plawenkristallin, seine sedimentäre Bedeckung und sein kristalliner Rahmen im Südosten des Rechenesee (Obervinschgau, Südtirol).- Dipl.Arb., TH München.
- RICHTER, D. (1974): Grundriß der Geologie der Alpen.- 213 S.- Berlin.
- RICHTER, M. & SCHÖNBERG, R. (1954): Über den Bau der Lechtaler Alpen.- Z.dt.geol.Ges., 105, 57-79.
- ROBERTS, W.M.B. (1973): Dolomitisation and the Genesis of the Woodcutters Lead-Zinc Prospect, Northern Territory, Australia.- Miner.Deposita, 8, 35-56.
- ROEDDER, E. (1968): Temperatur, salinity and origin of the oreforming fluids at Pine Point, Northwest Territories Canada, from fluid inclusion studies.- Econ.Geol., 63, 439-450.
- RÜSLER, H.J. & LANGE, H. (1972): Geochemical Tables.- 468 S.- Leipzig.
- ROTHPLETZ, A. (1888): Das Karwendelgebirge.- Z.d.Ö.A.V., 19, 401-470.
- RUPPRECHT, F. (1934): Die Blei- und Zinklagerstätten der Heiterwand (Tirol).- 38 S.- Gutachten der Bleiberger Bergwerks-Union, Klagenfurt - Klagenfurt.
- (1938): Die Blei- und Zinklagerstätten der Heiterwand (Tirol).- Montan.Rdsch., 30, 11-16.
- SARNTHEIN, M. (1965): Sedimentologische Profilreihen aus den mitteltriadischen Karbonatgesteinen der Kalkalpen nördlich und südlich von Innsbruck.- Verh.Geol.B.-A., 1965, 1/2, 119-161.
- (1966): Sedimentologische Profilreihen aus den mitteltriadischen Karbonatgesteinen der Kalkalpen nördlich und südlich von Innsbruck.- Ber.Nat.-Med.Ver., 54, 33-59.
- (1967): Versuch einer Rekonstruktion der mitteltriadischen Paläogeographie um Innsbruck, Österr.- Geol.Rdsch., 56, 116-127.

- SCHNEIDER, H.-J. (1953): Lagerstättenkundliche Untersuchungen am Oberen Wettersteinkalk der bayrischen Kalkalpen östlich der Loisach.- 131 S. - Unveröff. Diss., Univ.München.
- (1954a): Neue Ergebnisse zur Stoffkonzentration und Stoffwanderung in Blei-Zink-Lagerstätten der nördlichen Kalkalpen.- Fortschr.Mineral., 32, 26-30.
- (1954b): Die sedimentäre Bildung von Flußspat im Oberen Wettersteinkalk der nördlichen Kalkalpen.- Abh.Bayer.Akad.Wiss., math.-naturw.Kl., 66, 37 S.- München.
- (1964): Facies Differentiation and Controlling Factors for the Depositional Lead-Zinc Concentration in the Ladinian Geosyncline of the Eastern-Alps.- Dev.Sedim., 2, Amsterdam.
- (1969): The influence of connate water on more mobilization of lead-zinc deposits in carbonate sediments (Summary). Convegno Sulla Rimobilizzazione dei Minerali Metallici e Non Metallici.- 119 S.- Cagliari.
- (1973): Die schichtgebundenen Blei-Zink-Lagerstätten im karbonatischen Nebengestein - Moderne Forschungsergebnisse zur Genese und ihre Bedeutung für die Bergwirtschaft. - GDBM Erz und Nebengestein, Vorträge der Diskusstionstagung des Lagerstättenausschusses am 20./21.2.1970 in Heidelberg.- 3 S., Clausthal-Zellerfeld.
- SCHNEIDER, H.-J., MÜLLER, P. & PAREKH, P.P. (1975): Rare Earth Elements Distribution in Fluorites and Carbonate Sediments of the East-Alpine Mid-Triassic Sequences in the Nördliche Kalkalpen.- Miner.Deposita, 10, 330-344.
- SCHNEIDER, H.-J., MÜLLER, P., PAREKH, P.P., ZIMMER, E. (1977): Fluorine Contents in Carbonate Sequences and Rare Earths Distribution in Fluorites of Pb-Zn-Deposits in East-Alpine Mid-Triassic.- Miner.Deposita, 12, 22-36.
- SCHNEIDER, H.J.: Kartei über kalkalpine Erzvorkommen.- Berlin.
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1962): Erzlagerstätten (Kurzvorlesung zur Einführung u. Wiederholung).- 371 S.- Jena.
- SCHROLL, E. (1975): Analytische Geochemie, Bd. I: Meßmethodik.- 292 S.- Stuttgart.
- SCHULZ, O. (1966): Die diskordanten Erzgänge vom "Typus Bleiberg" - syndiagenetische Bildungen.- Symp.intern.Giacim.miner.d.Alpi, 1966, 149-161,- Trient.
- SEEL, F., STEIGNER, E. & BURGER, I. (1964): Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung.- Angew.Chem., 76, 532-534.
- SEIBOLD, E. (1973): Rezente submarine Metallogenese.- Geol.Rdsch., 62, 641-684.
- SKINNER, H.C.W. & B.J. & RUBIN, M (1963): Age and accumulation rate of dolomite-bearing carbonate sediments in South Australia.- Science, 139, 335-336.
- STEIDTMANN, E. (1917): Origin of dolomite as disclosed by stains and other methods.- Bull.Geol.Soc.Amer., 28, 431-450.
- STIER, K. (1942): Bericht über die Erzvorkommen von St.Veith (mit 1 geologischen Aufnahme 1 : 5000).- Gutachten der Bleiberger Bergwerks-Union, Klagenfurt.- Klagenfurt.
- ŠTRUCL, I. (1965): Some ideas on the genesis of the Karavanke lead zinc ore deposits with special regard to the Mežica ore deposit.- Rud.Met.Zbornik, 2, 155-164.
- (1971): On the Geology of the Eastern Part of the Northern Karawankes with Special Regard to the Triassic Lead-Zinc-Deposits.- Sedimentology of Parts of Central Europe-Guidebook, 285-301, 8. Int.Sedim.Congress - Heidelberg.
- (1974): Nastanek karbonatnih kamenin in cinkovo svinčeve rude v anizičnih plasteh Tople. Die Entstehungsbedingungen der Karbonatgesteine und Blei-Zink-vererzungen in den Anissschichten von Topla.- Geologija - Razprave in Poročila, 300-397,- Ljubljana.
- TAUPITZ, K.-CHR. (1954): Die Blei-, Zink- und Schwefelerzlagerstätten der nördlichen Kalkalpen westlich der Loisach.- 120 S.- Unveröff. Diss., Univ.Clausthal.
- TAYLOR, S.R. (1972): in: RÜSLER, H.J. & LANGE, H.: Geochemical Tables.- 468 S., Leipzig.
- TENNANT, C.B. & WHITE, M.L. (1959): Study of the Distribution of some Geochemical Data.- Econ.Geol., 54, 1281-1290.
- THOMSON, G., BANKSTON, D.C. & PASLEY, S.M. (1970): Trace element data for reference carbonate rocks.- Chem.Geol., 6, 165-170.
- TOLLMANN, A. (1963): Ostalpen-Synthese.- 256 S.-Wien.
- (1976): Der Bau der Nördlichen Kalkalpen.- 449 S.- Wien.
- TRÜMPY, R., NABHOLZ, W. (1967): Geologischer Führer der Schweiz.- Hrsg.Schweiz.Geol.Ges., Heft 7 Umgebung von Zürich; Zentralschweiz bis Meiringen und Altdorf; Glarnerland; Walensee-Chur, Exkursionen Nr. 31-35.- 115 S.- Basel.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the Elements in Some Major Units of The Earth's Crust.- Geol.Soc.Amer.Bull., 72, 175-191.
- VAN DEN BOOM, G. & MÜLLER, A. (1974): Methodik geochemischer Prospektion und ihre praktische Anwendung.- Bundesanst.Bodenforsch.-Ref.Metall-Rohst., 1, 26 S., Hannover.

- VEIZER, J. & DEMOVIĆ, R. (1971): Environmental and climatic controlled fractionation of elements in the Mesozoic carbonate sequences of the western Carpathians.- *J.Sedim.Petrol.*, 43, 258-271.
- (1974): Strontium as a tool in facies analysis.- *Sedim.Petrol.*, 44, 93-115.
- VEIZER, J., DEMOVIĆ, R. & TURAN, J. (1971): Possible Use of Strontium in sedimentary Carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator.- *Sedim.Geol.*, 5, 5-22.
- VIDAL, H. (1951): Bau und Struktur des nordwestlichen Wettersteinmassivs und seines nördlichen Vorlandes.- 83 S.- Unveröff. Dipl.Arb., Univ.München.
- (1953): Neue Ergebnisse zur Stratigraphie und Tektonik des nordwestlichen Wettersteingebirges und seines nördlichen Vorlandes.- *Geologica Bavarica*, 17, 56-88.
- VOHRYZKA, K. (1968): Die Erzlagerstätten von Nordtirol und ihr Verhältnis zur alpinen Tektonik.- *Jb.geol.B.-A.*, 111, 3-88.
- WEAVER, C.E. (1968): Geochemical study of a reef complex.- *Bull.Amer.Assoc.Petrol.Geol.*, 52, 2153-2159.
- WEBER, J.N. (1964): Trace element composition of dolostones and its bearing on the dolomite problem.- *Geochim.Cosmochim.A.*, 28, 1817-1868.
- WEDEPOHL, K.H. (1956): Zinc and lead in common sedimentary rocks.- *Econ.Geol.*, 66, 240-242.
- : Handbook of Geochemistry - Vol. I, 1969; Vol. II, 1970; Vol III, 1972; Vol. IV, 1974 - alle Berlin.
- WELZ, B. (1972): Atom-Absorption-Spektrographie.- 216 S.- Weinheim.
- WETZENSTEIN, W. (1966): Die Blei-Zinklagerstätte St.Veith an der Heiterwand/Tirol (östliche Lechtaler Alpen) und ihr geologischer Rahmen.- 93 S.- Unveröff. Dipl.Arb., FU Berlin.
- (1972): Die Mineralparagenesen der Blei-Zinklagerstätte St.Veith (Heiterwand-Gebiet, östliche Lechtaler Alpen, Tirol) - *Verh.Geol.B.-A.*, 1972, 2, 288-298.
- ZACHER, W. (1962): Fazies und Tektonik im Westabschnitt der Nördlichen Kalkalpen.- *Jber. u.Mitt.oberrh.geol. Ver.N.F.*, 44, 85-92.
- ZELLER, M. (1970): Tektonik, Gebirgsschläge und Vererzung im Blei-Zinkbergbau Raibl (Cave del Pedil), Italien.- Unveröff. Diss., FU Berlin.
- ZENGER, D.H. (1965): Calcite-dolomite ratios vs. insoluble content in Lockport Formation.- *J.Sedim.Petrol.*, 35, 262-265.
- ZIMMER, E. (1976): Zur Geochemie des Fluors im Oberen Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias) der Ostalpen.- 78 S.- Unveröff. Dipl.Arb., FU Berlin.

ANHANG

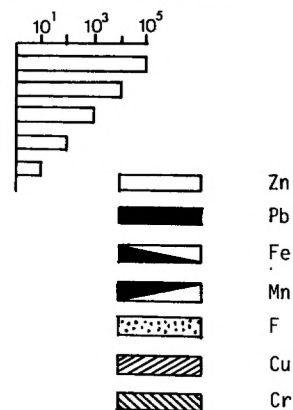
(Tafel 1-5)

Tafel 1-4: Stratigraphische Signifikanz der lokal standardisierten Anomalien von Zn, Pb, Fe, Mn, Cu, und Cr im Alpenin Muschelkalk.

Legende zu den Tafeln 1-4:

Ak	Arlbergkalk
Td	Trochitendolomit
Rk	Recoarokalk
Cs	Campiler Schichten
Pa	Partnach Schichten
Pak	Partnach-Kalk
Wk	Wettersteinkalk
Rs	Reiflinger Schichten
Gs	Gutensteiner Schichten
Mu	Alpiner Muschelkalk
oMu	Knollenkalk-Serie
mMu	Massenkalk-Serie
A	Formazione dell "Ambata"
B	Formazione di Dont
S	Serla-"Dolomit"
Zh	Zgornji-Horizont
Sh	Srednji-Horizont

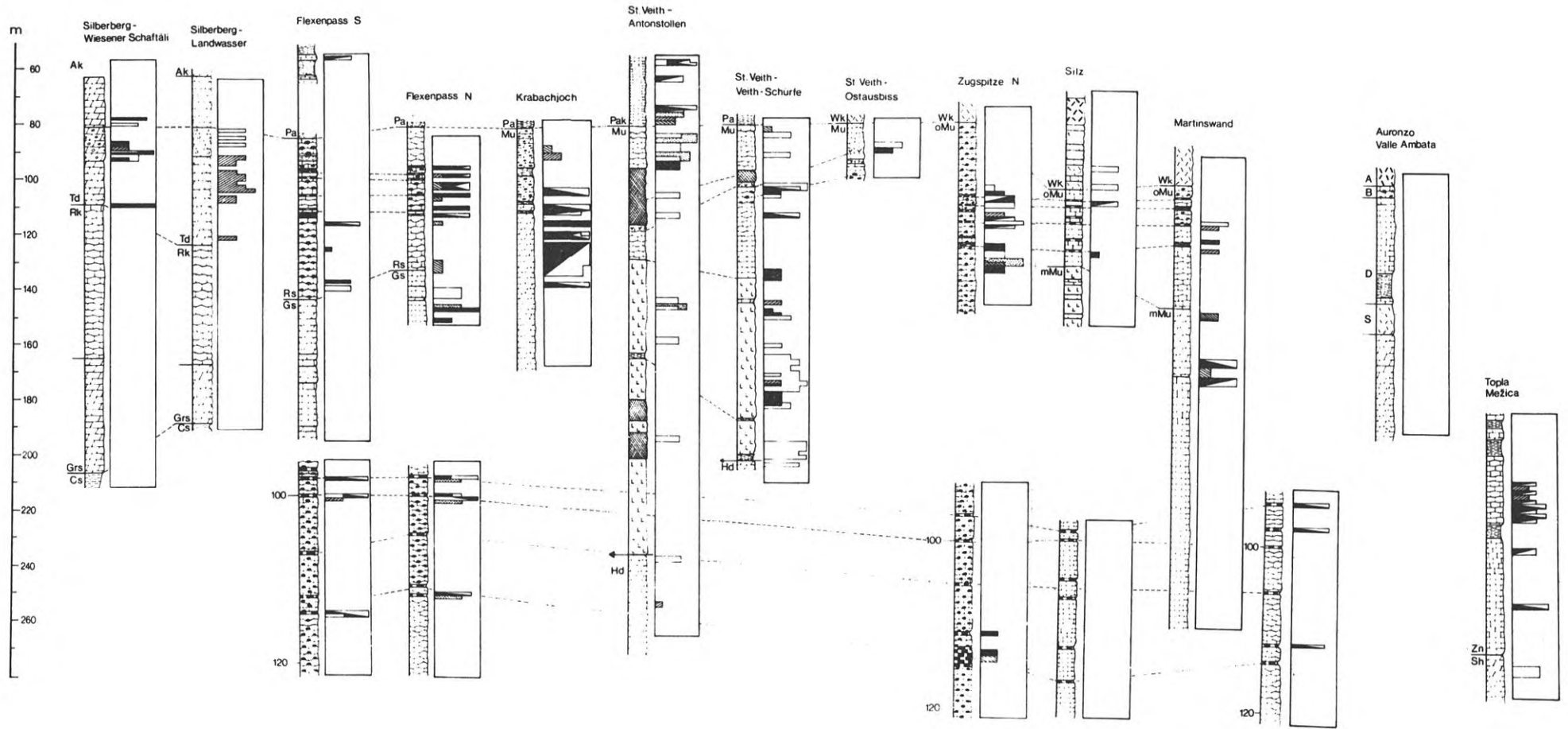
Spurenelementgehalte



	massiger Dolomit
	massiger Kalk
	dünnbankiger Kalk (Partnach-Kalk)
	Mergel und Tonstein
	umgelagerter Tuff
	Tuff-Lagen (Pietra verde)
	Spatdolomit
	Trochiten-führender gebankter Dolomit
	gebankter Dolomit
	Hornstein-führender gebankter Dolomit
	Hornstein-führender gebankter (Knollen-) Kalk/Dolomit
	gebankter Knollenkalk
	gebankter (Muschel-) Kalk
	massiger (Muschel-) Kalk
	Überschiebung

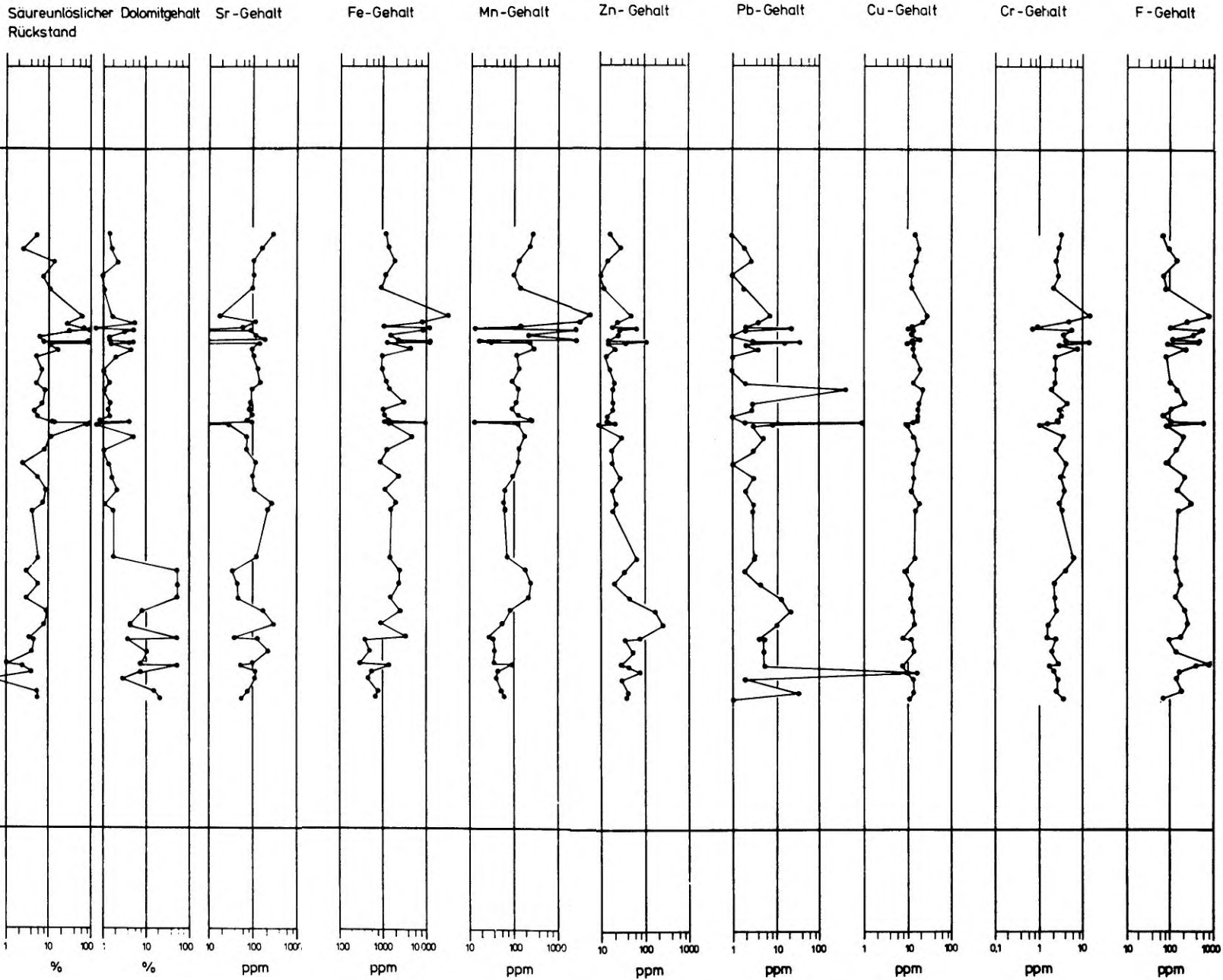
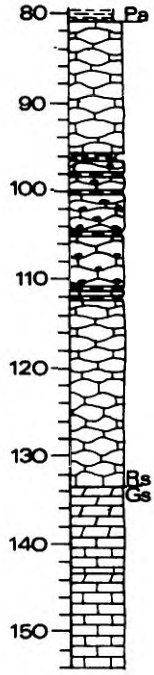
Nördliche Kalkalpen

Südliche Kalkalpen



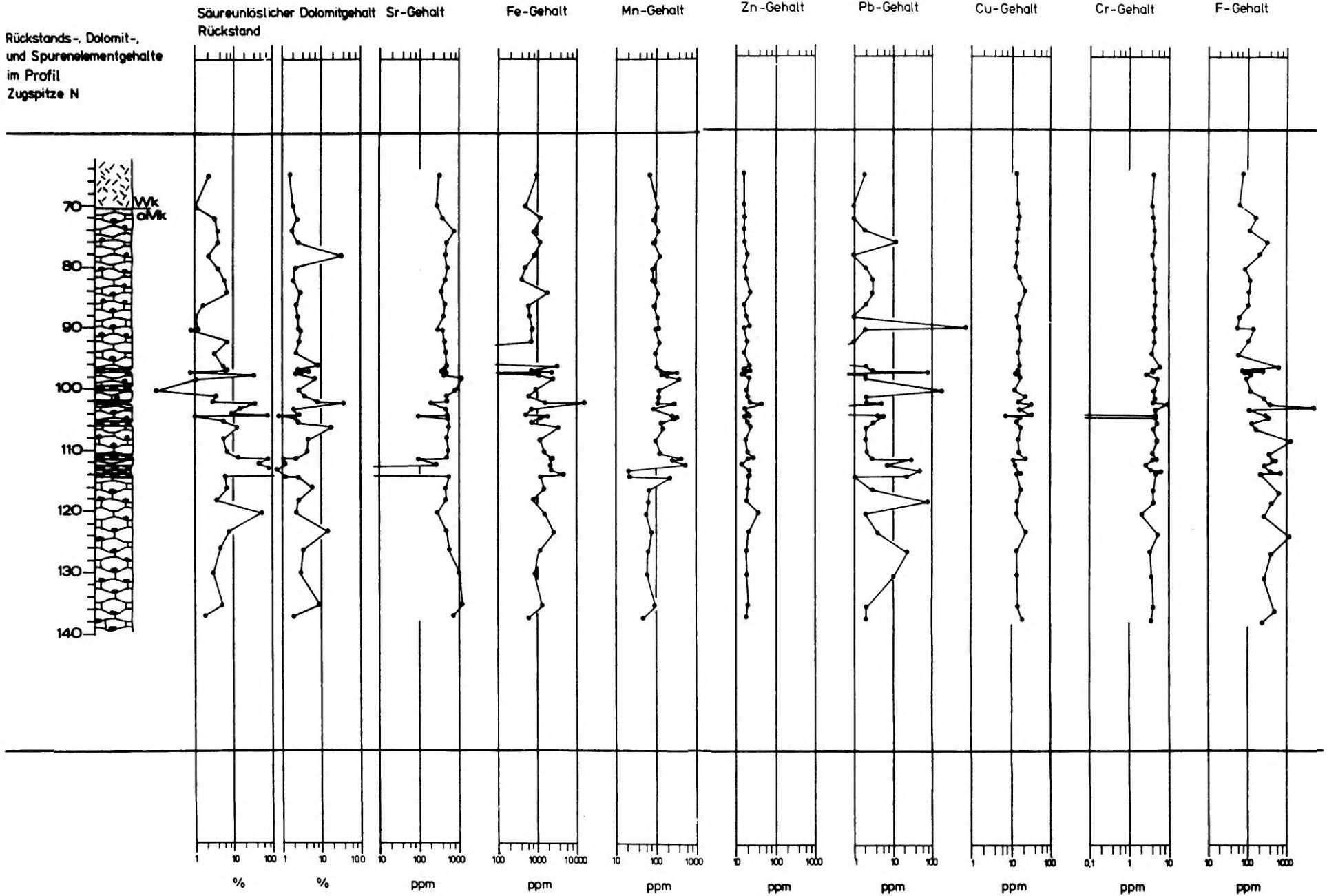
Tafel 1

Rückstands-, Dolomit-,
und Spurenelement-
gehalte im Profil
Flexenpass N



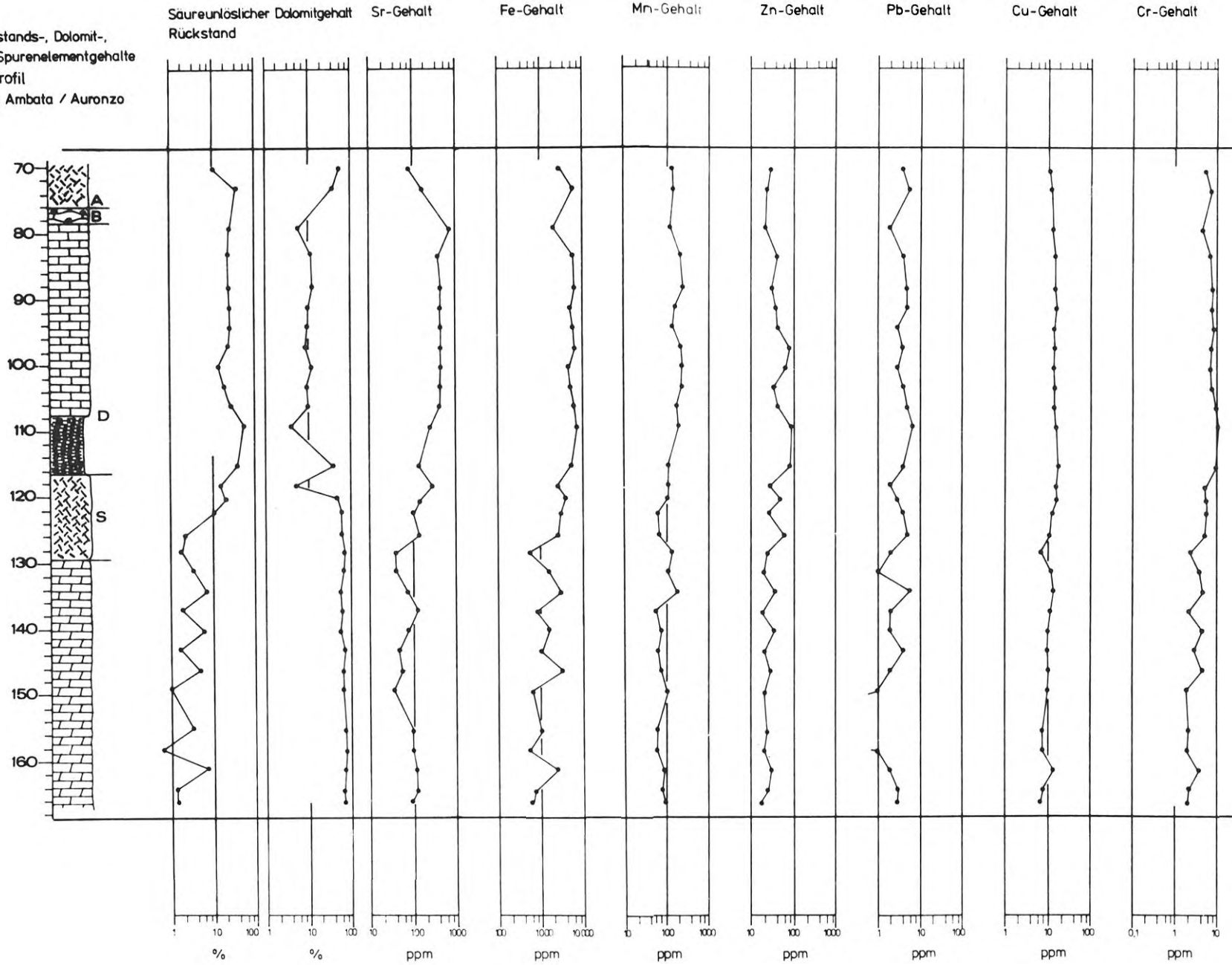
Tafel 2

Rückstands-, Dolomit-,
und Spurenelementgehalte
im Profil
Zugspitze N



Tafel 3

Rückstands-, Dolomit-,
und Spurenelementgehalte
im Profil
Valle Ambata / Auronzo



Tafel 4

Erläuterungen zu Tafel 5:

Fig. 1: Profil Flexenpaß S (100.1), Proben 100.0, 100.1, 100.2

- a mikritischer Kalk (100.0)
- b verkieselter Kalk (100.1)
- c Pietra verde (100.2)

Fig. 2: Profil Zugspitze N (501.0), Probe 120.0

Gesteinstyp: verkieselter Kalk
Hauptkomponenten: Ca 17,94 %, Mg 0,42 %, Insol 54,20 %
Spurenelemente: Zn-Anomalie, F oberhalb 16 %-Niveau
Mikrofazies: Biomikrit, Sparit in Klüften, Sulfide, Radiolarien (a)

Fig. 3: Profil St.Veith/Antonstollen (311.1), Probe 50,0

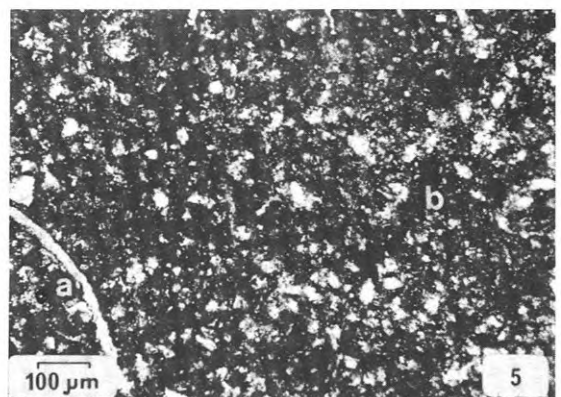
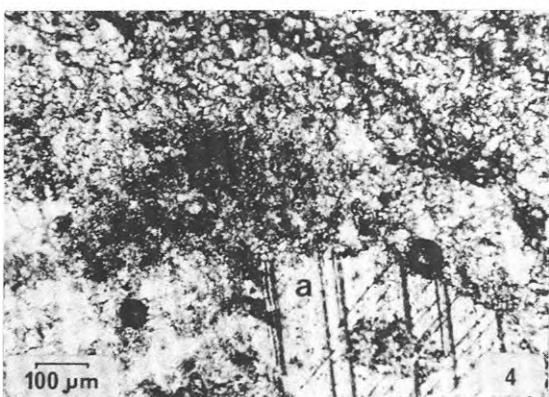
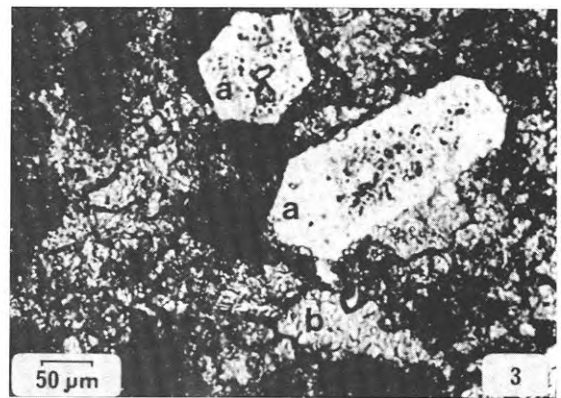
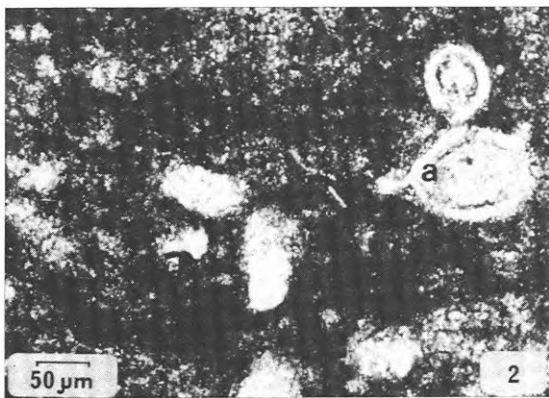
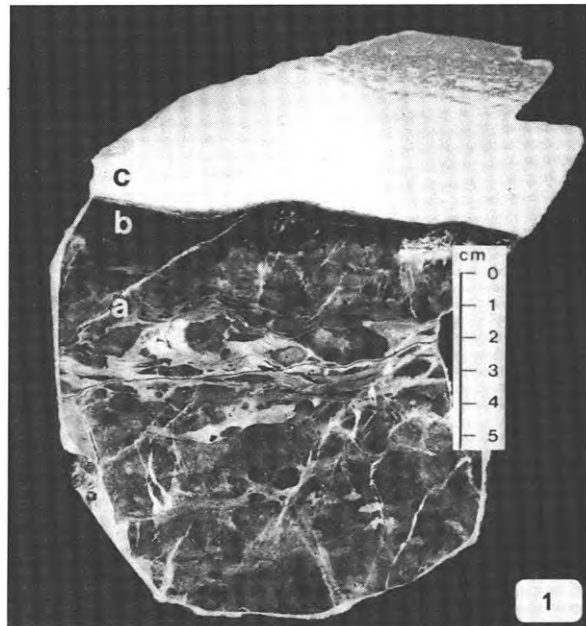
Gesteinstyp: Kalk
Hauptkomponenten: Ca 38,36 %, Mg 0,71 %, Insol 2,77 %
Spurenelemente: Zn/F-Anomalie
Mikrofazies: Sparitführender Mikrit, diffus verteilte idiomorphe Quarze (a), Fluorit (b)

Fig. 4: Profil Flexenpaß S (100.1) Probe 138.0

Gesteinstyp: Kalk
Hauptkomponenten: Ca 38,01 %, Mg 0,54 %, Insol 4,21 %
Mikrofazies: Biomikrit, Echinodermenbruchstücke (a)
Ablagerungsbedingungen: Ruhigwasser, Beckenfazies

Fig. 5: Profil Martinswand (620.0) Probe 104.0

Gesteinstyp: Kalk
Hauptkomponenten: Ca 39,61 %, Mg 0,42 %, Insol 0,68 %
Spurenelemente: Zn/Cr-Anomalie
Mikrofazies: Biomikrit, Schalenbruchstücke (a), Sulfide (b)
Ablagerungsbedingungen: turbulentes Wasser, Schwellenfazies



Berliner geowiss. Abh.	(A)	3	71-78	5 Abb., 1 Taf.	Berlin 1978
------------------------	-----	---	-------	----------------	-------------

Friedrich-Franz Helmdach
Institut für Paläontologie, FU Berlin

Nichtmarine Ostrakoden aus der spanischen Oberkreide



1978

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

NICHTMARINE OSTRAKODEN AUS DER SPANISCHEN OBERKREIDE

von

Friedrich-Franz Helmdach⁺

ZUSAMMENFASSUNG

Aus dem spanischen Kohlenrevier bei Berga (Prov. Barcelona) wird ein Profil und die darin enthaltene Mikrofauna, darunter eine nov.sp. und zwei ssp. der Gattung *Bisulcoocypris*, beschrieben. Dies ist das bisher jüngste Auftreten dieser Gattung (Mittleres bis Oberes Maastricht).

ABSTRACT

Microfauna and stratigraphy of a part of the Spanish coal mining district near Berga (Prov. Barcelona) are described. The microfauna contains a nov.sp. and two ssp. of the genus *Bisulcoocypris*. This is the youngest recorded age of this genus (Middle to Upper Maestrichtian).

RESUMEN

Se estudia la microfauna y la estratigrafía de una parte de la región carbonífera de los alrededores de Berga (Prov. de Barcelona). La microfauna contiene una nov.sp. y dos ssp. de *Bisulcoocypris*. La presentación de este género es la más reciente hasta ahora conocida.

⁺ Anschrift des Verfassers:
Priv.-Doz. Dr. F.F. HELMDACH, Institut für Paläontologie der Freien Universität, 1 Berlin 33,
Schwendenerstr. 8

1. EINLEITUNG

Die Oberkreide (Maastricht bis ?Oberpaläozän) der Umgebung von Vallcebre, Provinz Barcelona (s. Kartenskizze), enthält in den Kalken, Mergeln und Sapropeliten des Garumniens zahlreiche nichtmarine Mikrofossilien.

(Aufsammlungen von R. Aepler 1965/66 und F.F. Helmdach 1975⁺ und 1977).

Neben zahlreichen Charophyten Gyrogoniten und Arten der Gattungen *Neocyprideis* und *Cyprideis* tritt die Gattung *Bisulcoocypris* besonders in Erscheinung. Dies ist das bislang jüngste Vorkommen dieser Gattung.

In den übrigen untersuchten Gebieten (s. unten) konnte an nichtmarinen Ostrakoden nur die Gattung *Neocyprideis* nachgewiesen werden.



Abb. 1: Skizze zur Lage der Mulde von Vallcebre: Die fördernde Grube ist die Kohlengrube bei Vallcebre. Die nördliche der als aufgelassen eingezeichneten Gruben ist die Mina Tumi, südlich davon liegt die Mina Maria.

Der größte Teil des weiter unten beschriebenen Profils wird durch Aufschlüsse belegt, die im Bereich des punktiert eingezeichneten Weges anzutreffen sind.

2. STRATIGRAPHIE DES UNTERSUCHTEN GEBIETES (vgl. AEPLER, 1968)

Hangendes: marines Oberpaläozän - Untereozän

Garumnien:	250 m	Mergel, Sand und Gipsmergel Mikrofossilien: <i>Microcodium</i> sp., <i>Kosmogyra</i> sp. und weitere nicht näher bestimmbare Charophyten Gyrogonite.
	20-40 m	Süßwasserkalke mit Zwischenlagen aus Mergeln Mikrofossilien: <i>Bisulcoocypris</i> sp., <i>Microcodium</i> sp., <i>Kosmogyra</i> sp. und diverse weitere, nicht näher bestimmbare Charophyten Gyrogonite.
	100-150 m	Mergel mit Sandsteinen und Gips. Mikrofossilien: massenhaft <i>Microcodium</i> sp. wenige Charophyten Gyrogonite
	40-75 m	heller, dickbankiger Süßwasserkalk (Vallcebrekalk) mit einigen Lagen grauen Mergels. Mikrofossilien: <i>Bisulcoocypris tumiensis tumiensis</i> n.ssp., <i>Bisulcoocypris tumiensis aepleri</i> n.ssp., <i>?Limnoocypridea</i> sp., diverse Charophyten Gyrogonite, kleine Gastropodengehäuse.

⁺ Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Reisebeihilfe zu den Geländeuntersuchungen.

20 m	Konglomeratähnlicher Sandstein mit Saurierresten.
200-300 m	Rote Mergel Mikrofossilien sind selten. Es wurden nur einige Charophyten Gyrogonite gefunden.
100-250 m	Sandige Mergel mit Sandsteinlinsen und Kalken aus Cyanophyceenknollen Mikrofossilien: nicht näher bestimmbare Reste von Ostrakodenschalen. <i>Harrisichara</i> sp.
100 m	Sapropelit-, Pyrit- und Sandmergel in Wechselfolge Mikrofossilien: <i>Bisulcoocypris tumiensis tumiensis</i> n.ssp., <i>Bisulcoocypris tumiensis aepleri</i> n.ssp., <i>Darwinula</i> sp., ? <i>Candona</i> sp., nicht näher bestimmbare Vertreter der Cypridinae, <i>Harrisichara</i> div. sp., <i>Clavator</i> sp., <i>Modosochara</i> sp.
15 m	Characeenkalke mit mergeligen Zwischenlagen. Mikrofossilien: <i>Neocyprideis durocortoriensis</i> APOSTOLESCU 1956, <i>Stellatochara malladae</i> (BATALLER 1945), <i>Microcarpolithes</i> sp., div. nicht näher bestimmbare Charophyten Gyrogonite
5-10 m	Zementmergelkalke
1-1,5 m	Ostrakodenmergelkalke Mikrofossilien: <i>Neocyprideis durocortoriensis</i> A., <i>Cyprideis</i> sp.1

Liegendes: Marines Campan bis Untermaastricht

3. WEITERE UNTERSUCHTE VORKOMMEN

Sedimente nichtmariner Fazies an der Grenze Kreide-Tertiär wurden in den Provinzen Barcelona, Gerona, Lérida, Teruel, Castellon und Cuenca untersucht.

In folgenden Gebieten wurden Mikrofossilien gefunden: südlich der Sierra del Cadi (Vallcebre), Sierra de Montsech (Moro), Sierra del Rayo (Fortanete-Mosqueruela) und nördlich der Sierra de las Cuerdas (Canete). In allen diesen Gebieten ist neben meist schlecht erhaltenen Charophyten Gyrogoniten die für das Brackwasser charakteristische Art *Neocyprides durocortoriensis* APOSTOLESCU 1956 gefunden worden.

Vermutlich haben sich beim Rückzug des Oberkreidemeeres einzelne Lagunen gebildet, in denen schließlich limnische bis oligohaline Sedimente zur Ablagerung kamen. In den Pyrenäen sind dies die Becken von Isona und Berga-Vallcebre.

Der Meeresrückzug erfolgte discontinuierlich im Maastricht und Paläozän.

In fast allen diesen Becken kam es zur Bildung unterschiedlich mächtiger, meist stark verunreinigter Kohleflöze. Der Beginn der Rückzugsstadien mit dem Einsetzen mesohaliner Sedimente kann jeweils mit dem massenhaften Auftreten der vom Maastricht bis Oberpaläozän bekannten Art *Neocyprideis durocortoriensis* A. gekennzeichnet werden.

Als letzte marine Ostrakodengattung tritt nach VIALARD 1973 in der Cuenca Region zuweilen noch *Hazelina* in Erscheinung.

Lagunen, die Süßwasser enthielten, waren vermutlich selten - wie auch ihre Ausdehnung jeweils nur geringe Ausmaße gehabt haben mag.

Aus diesen limnisch-oligohalinen Ablagerungen stammen folgende Gattungen:

Bisulcoocypris, *Darwinula*, ?*Limocypridea*, Vertreter der Cypridinae und diverse Charophyten Gyrogonite.

Die Gattung *Bisulcoocypris* konnte lediglich in der Mulde von Vallcebre nachgewiesen werden. Zwei neue Unterarten dieser Gattung, deren Alter mit Mittel- bis Obermaastricht angegeben werden kann, werden weiter unten beschrieben.

4. MIKROPALÄONTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

Unterklasse	Ostracoda	LATREILLE 1806
Ordnung	Podocopida	POKORNY 1953
Unterordnung	Podocopina	SARS 1866
Familie	Cytheridae	BAIRD 1850
Unterfamilie	Limnocytherinae	SARS 1925
Genus	<i>Bisulcoocypris</i>	PINTO & SANGUINETTI

(Typus-Art *Bisulcoocypris pricei* PINTO & SANGUINETTI 1958)

Bisulcoocypris tumiensis n.sp.

Name: nach einer der Fundstellen, der Kohlengrube Mina Tumi

Holotypus: Gehäuse eines Weibchens VO 1 (Sammlung des Instituts für Paläontologie der Freien Universität Berlin)

Locus typicus: Mina Tumi (Mulde von Vallcebre)

Stratum typicum: Zone der Sapropelitmergel des unteren Garumniens

Diagnose: Eine Art der Gattung *Bisulcoocypris* deren Schalenoberflächen mit kleinen runden Warzen ornamentiert sind.

Beschreibung: siehe Nominat-Unterart

Beziehungen: *Metacypris pustulosa* GREKOFF 1957 weist bei ähnlichem Warzenmuster einen anderen Vorder- und Ventralrand auf. Alle übrigen bisher bekannten Arten der Gattung sind glatt oder zeigen ein Grubenmuster.

Bisulcoocypris tumiensis tumiensis n.ssp. Abb. 2,3 Fig. 1,2,4,6,7

Name: siehe *Bisulcoocypris tumiensis* n.sp.

Holotypus: Gehäuse eines Weibchens VO 1, Fig. 1

Paratypoide: 5 Gehäuse und 8 Einzelklappen (VO 2 und VO 3)

Locus typicus: Mina Tumi (Mulde von Vallcebre)

Stratum typicum: Zone der Sapropelitmergel des unteren Garumniens

Diagnose: Eine Unterart von *Bisulcoocypris tumiensis* n.sp. mit folgenden Besonderheiten: Beide Klappen sind - mit Ausnahme der Sulci - dicht mit kleinen, runden Warzen verziert

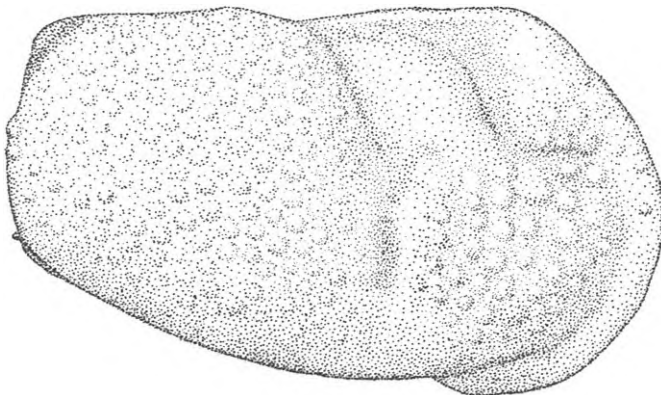


Abb. 2: *Bisulcoocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Weibchens von rechts (VO11)
Länge: 0,51 mm

Beschreibung:

Seitenansicht: Dorsal- und Ventralränder konvergieren gegen das Hinterende. RV überragt LV im gesamten Bereich des freien Randes bis auf die hintere, untere Ecke. Der Vorderrand verläuft vom vorderen Dorsalwinkel an nahezu gerade, bis zu einem leicht konkaven Teil nach ungefähr 1/8 der Schalenhöhe. Beim Zusammentreffen mit der lateroventralen Umrißlinie hat der Vorderrand fast einen Halbkreis gebildet. Der ventrale Umriß zeigt eine weit konvex gebogene Linie. Durch den fast genau senkrecht leicht nach außen gewölbten Hinterrand bildet die hintere Dorsalecke nahezu einen rechten Winkel. Der Dorsalrand ist in seiner hinteren Hälfte unregelmäßig konvex gebogen, in der vorderen Hälfte verläuft er fast gerade.

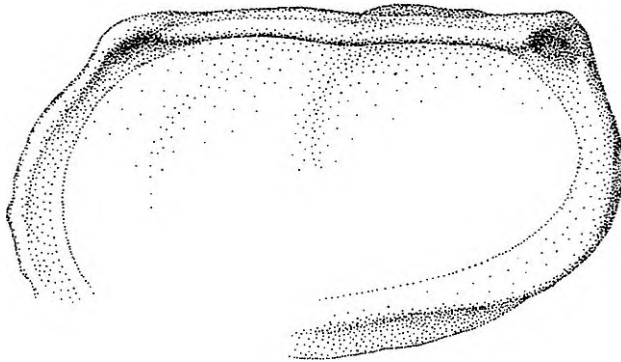


Abb. 3: *Bisulcoocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Innenansicht einer fast
adulten RV (VO 8)
Länge: 0,5 mm

Ornamentierung: Bis auf Teile des Vorderrandes, der beiden Sulci und der Loben sind die Schalenoberflächen gleichmäßig mit runden Warzen verziert. Im vorderen Schalendrittel können diese Warzen in zum Vorderrand angenähert parallel verlaufenden Reihen angeordnet sein.

Im Bereich der Umbiegungszone von Ventral- und Hinterrand kann ein kleiner, stumpfer bis spitzer Dorn auftreten, der häufig nur bei der RV anzutreffen ist.

Geschlechtsdimorphismus: Männchen sind in Dorsalansicht in der hinteren Hälfte nur wenig breiter als vorn: sie sind vorn leicht zugespitzt und hinten stumpf. Weibchen sind in Dorsalansicht hinten stark aufgebläht und sehen dadurch herzförmig aus. Ihre größte Breite liegt kurz hinter der Mitte.

Schloß: RV vorn und hinten mit Gruben, wobei die hintere Grube größer und tiefer eingesenkt ist. Dazwischen liegt eine nach hinten etwas höher werdende Rippe. LV mit Terminalzähnen: Der hintere Zahn ist etwas kräftiger und höher als das mehr längliche vordere Terminalelement. Das Medianelement besteht aus einer in der hinteren Schalenhälfte zum Schaleninneren hin offenen Furche.

Muskelfeld: 4 Narben liegen untereinander, davon sind die mittleren länglich, der obere und der untere Abdruck rundlich oval ausgebildet.

Ontogenie: Bei Jugendstadien laufen Dorsal- und Ventralränder fast parallel zueinander.

Maße: Weibchen: Länge: 0,51 - 0,56 mm
Höhe : 0,29 - 0,32 mm

Beziehungen: *B. tumiensis tumiensis* kann durch ihre auffällige Ornamentierung und durch die beinahe rechtwinklige hintere Dorsalecke von anderen Arten der Gattung unterschieden werden.

B. tumiensis aepleri n.ssp. hat einen fast geraden Hinterrand und zeigt beinahe immer einen kräftigen Stachel im Bereich zwischen Venter und Hinterrand.

Bisulcoocypris tumiensis aepleri n.ssp. Fig. 3,5,8,9

Name: Zu Ehren von R. AEPLER, dem Bearbeiter der Geologie der Mulde von Vallcebre

Holotypus: LV eines Männchens (VO 7) Fig. 3

Locus typicus: Mina Tumi (Mulde von Vallcebre)

Stratum typicum: Zone der Sapropelitmergel des unteren Garumniens

Diagnose: Eine Unterart von *Bisulcoocypris tumiensis* n.sp. mit folgenden Besonderheiten: Am unteren Teil des Hinterrandes sitzt mindestens ein, nach hinten gerichteter Stachel.

Beschreibung:

Seitenansicht: Dorsal- und Ventralränder konvergieren leicht gegen das Hinterende. Der ventrale Umriß wird im mittleren bis hinteren Bereich meist von den aufgeblähten latero-ventralen Schalentteilen gebildet.

Vom vorderen Dorsalwinkel an zieht der Vorderrand gerade bis leicht konvex bis etwas oberhalb der halben Schalenhöhe. Danach stellen der untere Bereich des Vorderrandes und der vordere Teil des Ventralrandes einen fast vollständigen Halbkreis dar.

Der Hinterrand verläuft senkrecht; fast gerade bis schwach konvex. Zwei nahezu gleich lange Sulci erstrecken sich ungefähr parallel zum Vorderrand im oberen Drittel der vorderen Schalenhälfte. Die senkrechte, länglich ovale Einsenkung des zentralen Muskelfeldes bildet meist eine direkte Verlängerung des hinteren Sulcus.

Ornamentierung: Die Schalenoberflächen sind größtenteils gleichmäßig mit halbkugelartigen Warzen bedeckt. Nichtornamentierte Flächen finden sich nur in Vorderrandnähe und im Bereich der beiden Sulci, selten auf den ventrolateralen Flächen. Vereinzelt kleine Höcker können vor dem ersten Sulcus auftreten.

Einzelne, meist stumpfe Dorne, können in der Mitte der hinteren Schalenhälfte am Dorsalrand, seitlich, kurz hinter dem unteren Teil der Einsenkung des zentralen Muskelfeldes und unten am Hinterrand liegen.

Die Dorne am unteren Hinterrand sehen meist stachelähnlich aus und können mit weiteren kleineren Stacheln, die auch im hinteren Bereich des Ventralrandes auftreten, ein kammähnliches Gebilde darstellen. Meist ist jedoch nur ein nach hinten gerichteter Stachel an beiden Klappen anzutreffen. Nur diese Dorne sind in Ausbildung und Lage nahezu konstant.

Geschlechtsdimorphismus: Weibchen sind hinten aufgeblähter als Männchen. Bei den Weibchen sind nur die Dorne an der Umbiegung Ventral-Hinterrand (reduziert) ausgebildet. Bei den Männchen wird in Seitenansicht der größte Teil des Ventralrandes nicht, wie bei den Weibchen, vom aufgeblähten ventro-lateralen Schalenbereich verdeckt. Vorn und hinten sind die Schalen seitlich meist abgeflacht.

Schloß: LV ist hinten mit einem kräftigen, hohen, ovalen Schloßzahn ausgestattet. Das vordere Terminalelement ist länglich gebogen und weniger hoch als das hintere. Dazwischen liegt eine mäßig breite Furche, die im hinteren Schalendrittel, im Bereich der stärksten Schalenwölbung, nach innen offen ist.

RV dementsprechend mit Gruben vorn und hinten, sowie einem leicht s-förmig gebogenen Medianelement.

Randzone: An wenigen (?adulten) Exemplaren war eine mäßig breite Innenlamelle mit einem kleinen Vestibulum zu erkennen.

Muskelfeld: Vier Narben liegen untereinander.

<u>Maße:</u>	Männchen:	Länge: 0,42 - 0,46 mm	Höhe: 0,25 - 0,28 mm
	Weibchen:	Länge: 0,39 - 0,44 mm	Höhe: 0,21 - 0,24 mm

Variabilität: Im Gegensatz zu *Bisulcoocypris tumiensis tumiensis* zeigen viele Individuen von *Bisulcoocypris tumiensis aepleri* eine unterschiedlich kräftige Ausbildung der Ornamentierung, der lateralen Stacheln und der Hinterrandstacheln. Die Ornamentierung kann soweit reduziert sein, daß die Schalenoberflächen fast glatt erscheinen.

Beziehungen: *Bisulcoocypris tumiensis aepleri* ist durch den nahezu geraden Hinterrand und die fast immer kräftig ausgebildeten Stacheln an der Umbiegungszone Ventralrand/Hinterrand, von ähnlichen Arten abzugrenzen.

Bemerkungen:

Die von LIEBAU 1971 aus dem Untermaastricht des Garummiens der Conca de Tremp abgebildeten "*Bisulcoocypris* (2 ssp.?)" sind ziemlich sicher zu *B. tumiensis aepleri* zu stellen.

Unterfamilie	Cytherideinae	SARS 1925
Gattung	<i>Neocyprideis</i>	APOSTOLESCU 1956
Typus-Art	<i>Cyprideis (Neocyprideis) durocortoriensis</i>	APOSTOLESCU 1956

Neocyprideis durocortoriensis (APOSTOLESCU 1956) Abb. 4

Diagnose:

Die Oberflächen sind mit mäßig vielen, nur leicht eingesenkten Gruben verziert. Vor der Schalenmitte liegt ein schwach ausgeprägter, subvertikal verlaufender Sulcus.

Beschreibung: (vergl. APOSTOLESCU 1956, S. 1337-1338)

In Seitenansicht ist am gesamten Außenrand das Übergreifen der LV über die RV zu erkennen. Die Gehäuse sind gedrungen eiförmig, der Ventralrand leicht konkav.

Alter:

N. durocortoriensis erscheint bereits im unteren Maastricht. Das jüngste Auftreten dieser Art ist aus dem

Sparnacien des Pariser Beckens bekannt.

Bemerkungen:

N. durocortoriensis ist aus dem Thanetien (im marinen Bereich) und dem Sparnacien (im brackischen Bereich) bekannt.

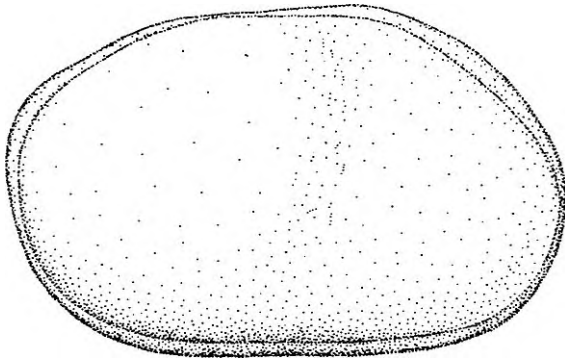


Abb. 4: *Neocyprideis durocortoriensis*
(APOSTOLESCU 1956)
Gehäuse von rechts (V01 3)
Länge: 0,65 mm

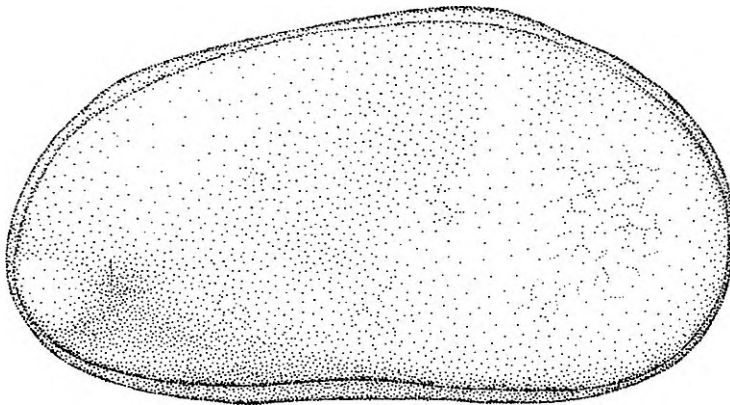


Abb. 5: *Cyprideis* sp.1 (V012)
Gehäuse von rechts
Länge: 0,87 mm

Cyprideis sp. 1 Abb.: 5

Diagnose:

Eine Art, die ziemlich sicher der Gattung *Cyprideis* angehört. Sie zeigt folgende Besonderheiten: RV trägt seitlich, nahe dem unteren Bereich des Hinterrandes, eine meist deutlich abgesetzte Aufwölbung.

Beschreibung:

Klappen länglich, mit gleichmäßig gerundetem Vorder- und Hinterrand. LV größer als RV.

Seitenansicht:

Dorsalrand fast gerade. Ventralrand leicht konkav. Größte Höhe vorn, nach 1/3 der Schalenlänge.

Vor der Schalenmitte liegt ein flacher Sulcus, der sich vom Dorsalrand bis zu ungefähr halber Schalenhöhe erstreckt. Zwischen diesem Sulcus und dem Vorderrand ist häufig eine weitere kleine, subvertikale Furche ausgebildet.

Die Schalenoberflächen sind mit einem Netzwerk dünner Rippen verziert; stellenweise sind diese Rippen derart vergrößert, daß ein Grubenmuster zu erkennen ist.

Die RV zeigt am unteren Bereich des Hinterendes eine Aufwölbung, die leicht wulstartig ungefähr parallel zum Hinterrand verläuft, aber auch höckerartig den Hinterrand überragen kann.

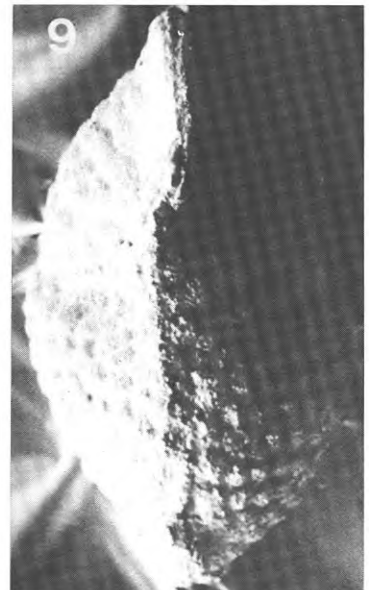
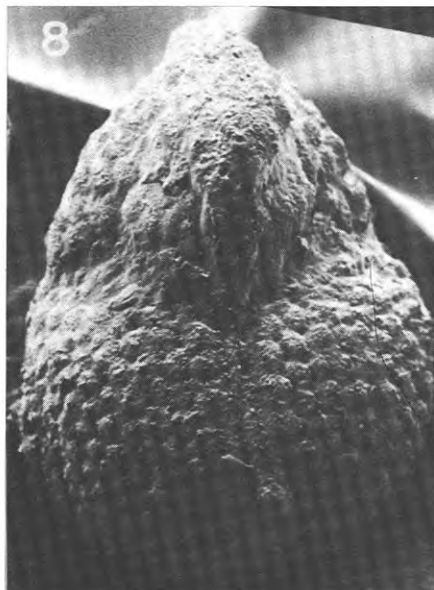
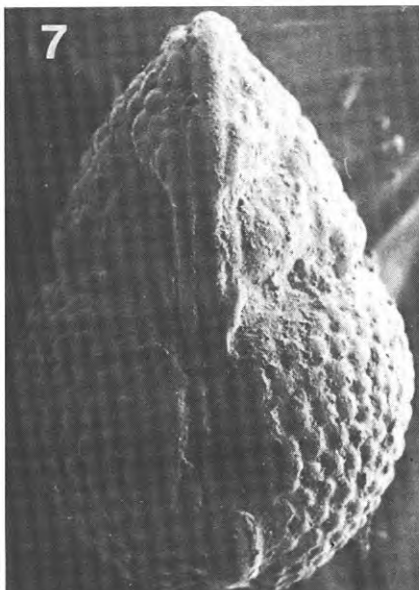
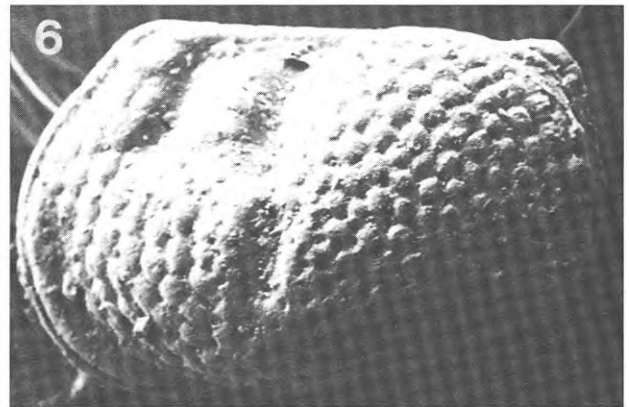
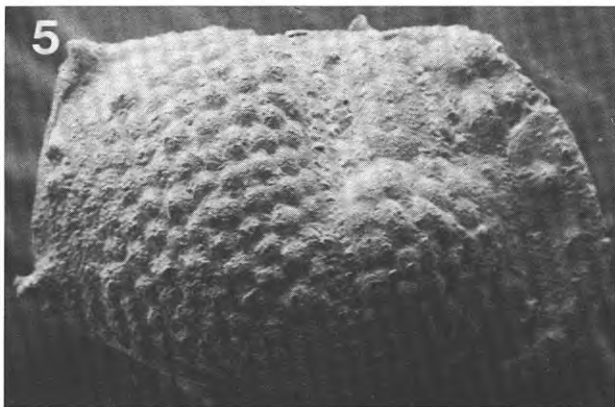
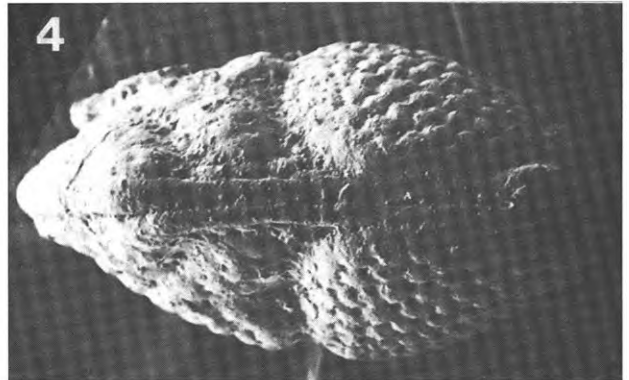
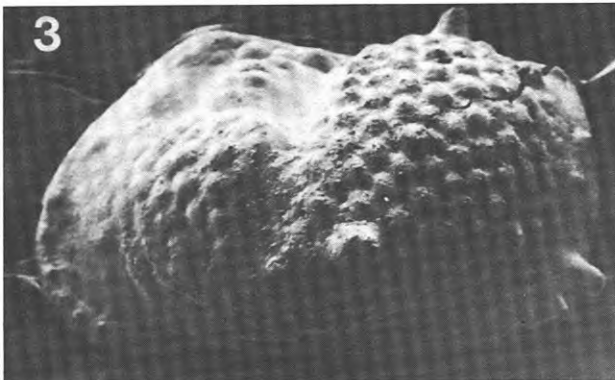
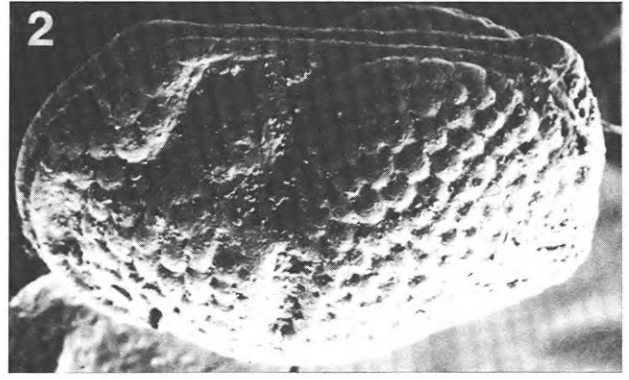
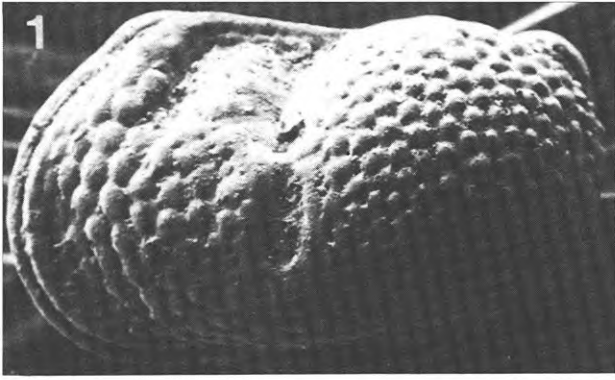
Randzone: Die Innenlamelle ist mäßig breit; am Vorderrand sind ungefähr 20 gerade Porenkanäle zu erkennen.

Schloß: LV zeigt lange, gezähnelte Gruben vorn und hinten. Das Medianelement der LV besteht aus einer gezähnelten Rippe.

Vorkommen: Bisher nur aus den Ostrakodenmergelkalken (unteres Maastricht) der Mina Tumi bei Vallcebre bekannt.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- AEPLER, R. (1968): Das Gerumnium der Mulde von Vallcebre und ihre Tektonik (Spanien, Provinz Barcelona).- Unveröff. Diplomarbeit, 1-101, Freie Universität Berlin.
- APOSTOLESCU, V. (1956): Contribution à l'étude des Ostracodes de l'Eocène inférieur (s.l.) du Bassin de Paris.- Rev.Inst.Franc.Pétrole, Vol. XI, 11, 1327-1352, Paris.
- GARRIDO-MEGIAS, A. & RIOS ARAGOES, L.M. (1972): Síntesis geológica del Secundario y Terciario entre los ríos Cinca y Segre.- Bol.Geol.y Min., LXXXIII, 1, 1-47, Madrid.
- LIEBAU, A. (1971): Die Ableitung der paläoökologischen Systematik einer oberkretazischen Lagune.- SNPA, Bull. Centre Rech., 5 suppl., 577-599, Pau.
- LIEBAU, A. (1973): El Maastrichtiense lagunar ("Garumniense") de Isona.- XIII Coloquio Europeo de Micropaleontología, ENADIMSA, 87-112, Madrid.
- MOERI, E. (1977): Oberkretazische Schelfsedimente in den Zentralpyrenäen zwischen Río Segre und Llobregat.- Eclogae geol.Helv., 70, 1, 193-235, Basel.
- MORKHOVEN, F.P.C.M. van, (1963): Post-Palaeozoic Ostracoda.- Vol. I, 1-204; Vol. II, 1-478 (Elsevier), Amsterdam-London-New York.
- PINTO, I.D. & SANGUINETTI, Y.T. (1962): A complete revision of the Genera *BISULCOCYPRIS* and *THERIOSYNOECUM* (Ostracoda) with the world geographical and stratigraphical distribution.- Esc.Geol.P. Alegre, Publ. Esp., 4, 1-165, Porto Alegre.
- VIALARD, P. (1973): Recherches sur le Cycle Alpin dans la Chaîne Iberique Sud-Occidentale.- Thèse Sciences Naturelles, 1-445, Toulouse.



Erläuterungen zur Tafel 1

- Fig. 1 *Bisulcocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Weibchens von links (V01)
Holotypus Länge: 0,53 mm
- Fig. 2 *Bisulcocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Männchens schräg von oben (V02)
Länge: 0,51 mm
- Fig. 3 *Bisulcocypris tumiensis aepleri* n.sp., n.ssp.
LV eines Männchens von außen (V05)
Holotypus Länge: 0,44 mm
- Fig. 4 *Bisulcocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Männchens von oben (V02)
Länge: 0,5 mm
- Fig. 5 *Bisulcocypris tumiensis aepleri* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Männchens von rechts (V05)
Länge: 0,42 mm
- Fig. 6 *Bisulcocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Männchens von links (V02)
Länge: 0,51 mm
- Fig. 7 *Bisulcocypris tumiensis tumiensis* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Weibchens von oben (V02)
Länge: 0,53 mm
- Fig. 8 *Bisulcocypris tumiensis aepleri* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Weibchens von oben (V05)
Länge: 0,44 mm
- Fig. 9 *Bisulcocypris tumiensis aepleri* n.sp., n.ssp.
Gehäuse eines Männchens von oben (V07)
Länge: 0,42 mm

BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Freie Universität Berlin – Technische Universität Berlin

Bisher sind erschienen:

Reihe A

Band 1 / Götz Knoche: Zur Stratigraphie und Petrographie paläozoischer Sedimente am Ostrand der Serra S. Bruno (Kalabrien, Süditalien), 67 S., 48 Abb., 3 Taf. 1977. DM 19,-.

Band 2 / Peter Eggert: Sedimentpetrographisch-stratigraphische Untersuchungen in den Unterkreide-Serien und dem Bolgenkonglomerat (Oberkreide) der Feuerstätter Decke im Allgäu und Vorarlberg. 167 S., 38 Abb., 18 Taf. 1977. DM 35,-.

Band 3 / Horst Grotjohann: Die Korrelation von Geochemie und Faziesdifferenzierung im erzhöflichen Muschelkalk (Mitteltrias) der Ostalpen. 70 S., 34 Abb., 5 Taf., 10 Tab. 1978.

Friedrich F. Helmdach: Nichtmarine Ostrakoden aus der spanischen Oberkreide. 8 S., 5 Abb., 1 Taf. 1978. DM 23,-.

Reihe B

Band 1

Heft 1: Joachim Steinbeck, Modellseismische Untersuchungen von Rayleighwellen unter besonderer Berücksichtigung einer Deckschicht von variabler Mächtigkeit. 128 S., 58 Abb. 1965. DM 25,-.

Heft 2: Peter Giese, Versuche einer Gliederung der Erdkruste im nördlichen Alpenvorland, in den Ostalpen und in Teilen der Westalpen mit Hilfe charakteristischer Refraktions-Laufzeit-Kurven sowie eine geologische Deutung. 218 S., 83 Abb. 1965. DM 40,-.

Heft 3: Joachim Meyer, Zur Modulation der erdmagnetischen Aktivität. 72 S., 26 Abb. 1973. DM 18,-.

Heft 4: Kurt Bram, Zum Aufbau der Kruste und des oberen Mantels im Bereich des westlichen Grabens des ostafrikanischen Grabensystems und im östlichen Zaire-Becken. Ergebnisse einer Untersuchung der Raumwellen von Nah-Erdbeben. 65 S., 32 Abb. 1975. DM 25,-.

Heft 5: Detlef Damaske, Der Weltzeitgang der erdmagnetischen Aktivität als magnetosphärischer Modulationseffekt. 75 S., 33 Abb. 1976. DM 20,-.

Heft 6: Michael Leppin, Modellversuche zur erdmagnetischen und magnetotellurischen Tiefensondierung mit Hilfe eines elektrolytischen Troges. 68 S., 39 Abb. 1977. DM 19,-.

Als Hefte 1–6 von Band 1 wurden die ehemaligen „Geophysikalischen Abhandlungen“ des Instituts für Geophysikalische Wissenschaften der FU Berlin übernommen.

VERLAG VON DIETRICH REIMER IN BERLIN

Berlin 45, Unter den Eichen 57