

# Spurenelemente in einigen metamorphen Gesteinen des Aarmassivs

Autor(en): **Eugster, Hans P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Eclogae Geologicae Helvetiae**

Band (Jahr): **52 (1959)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-162574>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Spurenelemente in einigen metamorphen Gesteinen des Aarmassivs

Von **Hans P. Eugster**

The Johns Hopkins University  
Baltimore, Maryland

Mit 6 Figuren und 6 Tabellen im Text.

## ABSTRACT

The concentrations of 18 elements (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ga, Pb, Ag, Tl, Ti, Zr, Ni, V, Sc, Cr, Sr, B) have been determined spectrographically in 33 metamorphic rocks from the Aarmassiv in Switzerland. The rocks are of Upper Carboniferous age and consist of phyllites, biotite-amphibole schists, graphitic schists and quartzites containing varying amounts of coal. Preliminary results have been published earlier in English (EUGSTER, 1953).

The clearest differences in the trace element associations were found between the rocks with organic influences and the inorganic rocks. Rb/K, Cu, Pb and often also V and B are higher in the graphitic schists and coals. In the B-Li and B-Ga diagrams (KEITH & DEGENS, 1959) most rocks fall into the regions of non-marine shales. Average values for Sr, Ni and Cr are clearly higher in schists than in phyllites. Effects of metamorphism are not noticeable, except for higher B and Li values in hornfels and lower V values in some coals.

## EINLEITUNG

Die Bedeutung der Spurenelementanalyse von Mineralien und Gesteinen für die Lösung geologischer Probleme muss nicht mehr speziell betont werden. Während die Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und seiner Mitarbeiter (siehe Z. B. GOLDSCHMIDT 1954) sich vor allem mit dem geochemischen Verhalten bestimmter Elemente befassten, sind während der letzten Jahre spezifische geologische Fragestellungen mehr und mehr in den Vordergrund gerückt. Man muss dabei nur z. B. an die neueren Arbeiten von KRAUSKOPF über Meerwasser (KRAUSKOPF 1956), von KEITH & DEGENS (1959) über Sedimente, von SHAW (1954) über metamorphe Pelite, von WAGER & MITCHELL (1951) und von NOCKOLDS & ALLEN (1953, 1954) über Eruptivgesteine, von HEIER & TAYLOR (1959) über Feldspäte denken.

Bei petrographischen Fragestellungen ist die Spurenelementanalyse umso wertvoller, je genauer die Probleme formuliert werden können. Die möglichen Variationen der Konzentrationen der Spurenelemente sind so gross, und die Faktoren, welche die Verteilung der Spurenelemente bestimmen, sind so zahlreich, dass im allgemeinen nur eine statistische Behandlung erfolgreich sein kann. Dabei wird natürlich die geplante Sammlung der Handstücke zu einer wichtigen Voraussetzung.

Im Winter 1951–1952 hat der Autor die Konzentrationen von 18 Elementen (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ga, Pb, Ag, Tl, Ti, Zr, Ni, V, Sc, Cr, Sr, B) in 33 metamorphen Gesteinen des östlichen Aarmassivs mit dem optischen Spektrographen bestimmt. Die Bestimmungen wurden im Cabot Spectrographic Laboratory des Dept. of Geology des Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massa-

chusetts, unter der Leitung von Prof. L. H. AHRENS durchgeführt. Die Handstücke wurden während der Kartierung im Ostende des Aarmassivs gesammelt und sind früher beschrieben worden (EUGSTER 1951). Die Gesteine gehören zu sehr verschiedenen petrographischen Gruppen und wurden nicht speziell im Hinblick auf Spurenelementanalysen gesammelt. Stratigraphisch gehören sie zu einem Paragesteinskomplex von wahrscheinlich oberkarbonischem Alter, der während der herzynischen Gebirgsbildung in die älteren Gesteine eingefaltet wurde. Statistisch haben die Resultate wenig Gewicht; doch treten mehrere geochemische Beziehungen sehr schön hervor, besonders wenn man die Phyllite und Schiefer einerseits mit den graphitreichen Phylliten und kohligten Gesteinen andererseits vergleicht.

#### EXPERIMENTELLE METHODEN

Ein Gitterspektrograph (Prototyp des Jarrel-Ash, 30000 Linien per inch) und ein Prismenspektrograph (Hilger-Watts) standen zur Verfügung. Die Messverfahren sind von AHRENS (1954) im Detail beschrieben worden. Eastman 103-0 Platten wurden verwendet und für  $4\frac{1}{2}$  Minuten mit Kodak D-19 entwickelt ( $20^{\circ}$  C). Schwärzungskurven wurden mit einem fünffachen Sektor bestimmt. Ein interner Standard wurde in fast allen Fällen beigemischt. Alle Bestimmungen wurden zweimal durchgeführt.

Vom Standpunkt der experimentellen Methoden zerfallen die Elemente in vier Gruppen:

Alkalien: Li, Na, K, Rb, Cs

Volatile Elemente: Cu, Ga, Pb, Ag, Tl

Involatile Elemente: Ti, Zr, Ni, V, Sc, Cr, Sr

Spezielle Elemente: B

#### *Alkalien*

*Natrium* wurde mit Spodumen als internem Standard (Na 5682, Li 4972 Linien) bestimmt für den Bereich  $\text{Na}_2\text{O}$  0.25–7.0%. Für kleinere Werte wurde kein interner Standard verwendet (Linien 5890 und 5896). Zwei Platten wurden belichtet: Zuerst ein Gemisch Gestein + Spodumen ( $\frac{3}{8}$  inch Anode, 7 amps.), dann das Gestein allein ( $\frac{1}{8}$  inch Anode, 3 amps.). *Kalium* wurde mit Spodumenstandard bestimmt, wenn  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 3$  (K 6911 und 6939, Li 4972), und mit Natrium als variabler interner Standard, wenn  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 3$ . *Rubidium* wurde von der zweiten Platte mit Natrium als internem Standard bestimmt für  $\text{Rb}_2\text{O} > 0.01\%$ . Für kleinere Werte wurde es ohne internen Standard bestimmt (Rb 7800 und 7948). Für *Lithium* wurde Kalium von der zweiten Platte als variabler interner Standard verwendet, wenn  $\text{Li}_2\text{O} > 0.001\%$ , und ohne Standard, wenn  $\text{Li}_2\text{O} < 0.001\%$  (Li 4972, 6103, 6708 und 8126). Cäsium wurde in allen Fällen ohne internen Standard bestimmt (Cs 8521).

#### *Volatile Elemente*

Kupfer (3247, 3273), Gallium (4172), Blei (4057), Silber (3280) und Thallium (3775) wurden mit Indium als internem Standard bestimmt mit dem Verfahren, das von AHRENS (1954) bereits beschrieben wurde.

*Involatile Elemente*

Titan (3241, 3642, 3653), Zirkon (3391), Nickel (3414), Vanadium (4379, 4389), Scandium (3911, 4023, 4246), Chromium (4520, 4252) und Strontium (3905, 4077, 4607) wurden in bestimmbareren Mengen angetroffen. Palladium (3242, 3421, 3634) wurde als interner Standard verwendet ( $\frac{3}{16}$  inch Anode, 7 amps.). Einige Resultate des Autors mit Titan wurden bereits von AHRENS (1954, p. 90) publiziert.

*Spezielle Elemente*

Bor wurde separat bestimmt mit Beryllium als internem Standard. Ein brauchbares Verfahren, das vom Autor ausgearbeitet wurde, ist von AHRENS (1954, p. 91) bereits beschrieben worden.

## RESULTATE

## Gruppierung der Gesteine

26 der analysierten Gesteine gehören zum «südlichen Paragesteinskomplex» (EUGSTER 1951, pp. 67) von wahrscheinlich oberkarbonischem Alter, 4 wurden am Bifertengrätli gesammelt (BG1a, BG1b, BG2, BG3, NE des Tödi, siehe WIDMER 1949), und 3 stammen von den Phylliten der Karbonmulde am Rossbodenstock (R1, R2, R3, zwischen Etzli- und Fellital, siehe PFLUGSHAUPT 1927).

Petrographisch können die Gesteine folgendermassen gegliedert werden:

*a. Phyllite.* Quarz, Serizit und Chlorit sind Hauptbestandteile (Petrographische Beschreibung in EUGSTER 1951, pp. 85). Gesteinsproben 19, 284, 343, 714, 989, 1073, 1232.

*b. Biotit- und Hornblendeschiefer* mit Quarz, Biotit, Serizit und strahlsteinartiger Hornblende als Hauptbestandteilen (EUGSTER 1951, pp. 90–94). Proben 208, 236, 250, 260, 1072, 1203, 1210.

*c. Hornfelse* der Alp Cavrein (EUGSTER 1951, pp. 103–108). Proben 512, 1002, 1098.

*d. Graphitreiche Schiefer und Phyllite* mit Quarz, Serizit, Chlorit und Graphit als Hauptgemengteilen (EUGSTER 1951, p. 86). Proben 524, 838, 1085.

*e. Kohlige Quarzite und Schiefer* enthalten von 10–60% Kohle (EUGSTER 1951, pp. 114–115). Proben 544, 545, 552, 1034, 1052, 1234, BG1a, BG1b.

*f. Phyllite* vom Verband der kohligen Linsen. Diese Gruppe enthält nur Gesteine vom Bifertengrätli und Rossbodenstock. Proben BG2, BG3, R1, R2, R3.

## ANALYSENRESULTATE

Tabelle I enthält die Mittelwerte der Doppelbestimmungen für die Alkalien, in Gewichtsprozenten für Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O und in ppm für Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O und Cs<sub>2</sub>O. Die Gesteinsnummern beziehen sich auf die Handstücke, welche am Min.-Petr. Inst. der ETH in Zürich deponiert sind.

TABELLE I

Gesteinsgruppe	Nr.	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	Li <sub>2</sub> O ppm.	Rb <sub>2</sub> O ppm.	Cs <sub>2</sub> O ppm.
<i>Gruppe a:</i> Phyllite (×)	19	0.78	5.1	140	840	3
	284	1.3	3.9	15	2300	430
	343	3.75	2.65	97	390	3
	714	2.7	5.1	77	820	3.5
	989	4.3	1.16	120	120	3
	1073	4.3	3.15	109	340	3
	1232	7.3	3.05	91	300	2.5
<i>Gruppe b:</i> Biotit- und Horn- blendeschiefer (○)	208	4.2	2.35	100	240	3
	236	3.7	3.2	78	520	4
	250	3.4	4.75	92	630	4.5
	260	2.5	4.2	58	350	2
	1072	3.05	2.7	92	310	2.5
	1203	3.75	2.5	63	410	3
	1210	2.25	5.1	45	710	2.5
<i>Gruppe c:</i> Hornfelse (●)	512	2.7	3.45	140	580	4
	1002	2.9	3.0	92	370	3
	1098	3.0	4.3	150	950	10
<i>Gruppe d:</i> Graphitreiche Schiefer (▲)	524	0.026	0.30	71	110	2.5
	838	0.239	0.51	50	130	1.5
	1085	0.130	1.4	11	440	44
<i>Gruppe e:</i> Kohlige Gesteine (△)	544	0.026	0.027	3	—	—
	545	0.046	0.104	10	30	—
	552	0.073	0.19	11	50	—
	1034	0.054	0.25	23	70	—
	1052	0.036	0.026	2	10	—
	1234	0.005	0.007	0.4	—	—
	BG1a	0.008	0.009	0.5	—	—
BG1b	0.031	0.138	8	30	—	
<i>Gruppe f:</i> Andere Phyllite (+)	BG2	1.5	6.85	66	1130	9
	BG3	1.7	5.65	64	1070	8
	R1	2.8	4.05	120	500	3
	R2	2.1	3.7	52	780	2.5
	R3	2.7	8.55	56	1720	3.5

Die Abweichungen zwischen den Doppelbestimmungen sind meist weniger als 10%. Sie sind etwas grösser bei sehr hohen oder sehr niedrigen Gehalten. Tabelle II gibt einige typische und nicht speziell ausgewählte Mehrfachbestimmungen wieder.

TABELLE II

Nr.	% Na <sub>2</sub> O	Nr.	% K <sub>2</sub> O
1,052	0.039, 0.033	524	0.28, 0.32
19	0.72, 0.80, 0.83	19	4.9, 5.3
250	3.3, 3.2, 3.8	R3	8.4, 8.7
1,232	7.9, 7.3, 6.6		

TABELLE III

Gesteinsgruppe	Nr.	Cu ppm.	Ga ppm.	Pb ppm.	Ag ppm.	Tl ppm.	B ppm.
<i>Gruppe a:</i> Phyllite (×)	19	9.2	22	—	0.9	1.6	14.4
	284	15	20	—	1.1	2.6	32
	343	16	27	—	0.8	1.6	180
	714	21	18	—	—	2.2	15.2
	989	54	19	14	0.5	1	13.4
	1073	30	19	9	0.5	1	35.4
	1232	2.2	17	—	0.5	1.3	8.0
<i>Gruppe b:</i> Biotit- und Horn- blendeschiefer (○)	208	12	14	10	0.5	1.3	14.2
	236	36	21	9	0.7	1.7	3.0
	250	53	18	16	0.6	1.2	3.0
	260	28	15	5	0.6	2.2	21.4
	1072	16	16	15	0.6	1.6	24.0
	1203	1.5	20	15	—	1.8	25.1
	1210	7.2	14	—	0.6	1.2	19.4
<i>Gruppe c:</i> Hornfelse (●)	512	32	23	11	0.7	1.6	31
	1002	5.9	15	—	0.7	1.5	86
	1098	38	30	20	0.8	2.1	38.4
<i>Gruppe d:</i> Graphitreiche Schiefer (▲)	524	70	12	9	—	—	24.6
	838	7.2	12	5	0.6	—	114
	1085	76	30	—	—	4.6	34.5
<i>Gruppe e:</i> Kohlige Gesteine (△)	544	59	3	30	—	2.1	15.6
	545	130	4.5	42	—	—	15.2
	552	27	3	97	0.6	—	6.2
	1034	92	11	17	—	—	27.2
	1052	2.5	3	—	0.5	—	2.4
	1234	46	8	33	0.6	—	21.4
	BG1a	47	19	11	7.7	—	84
	BG1b	162	12	75	12	—	72
<i>Gruppe f:</i> Andere Phyllite (+)	BG2	13	36	—	—	—	41.1
	BG3	15	33	—	—	1.3	37.1
	R1	22	22	—	0.9	1.8	47.6
	R2	3.0	22	14	1.0	1.8	5.8
	R3	16	40	16	—	2.6	3.6

TABELLE IV

Nr.	Cu ppm.	Ga ppm.	Pb ppm.	Ag ppm.	Tl ppm.	B ppm.
R2	3.4	23	13	0.8	1.6	5.2
	2.6	21	16	1.1	2.0	6.4
236	39	20	10	0.7	1.9	2.4
	32	22	8	0.7	1.6	3.6
BG1b	162	12	70	13	—	68
	162	12	80	11	—	76

Tabelle III enthält die Mittelwerte für die Elemente der volatilen Gruppe, sowie auch jene für Bor. Typische Doppelbestimmungen sind in Tabelle IV wiedergegeben. Blei, Silber und Thallium liegen in manchen Gesteinen sehr nahe der Bestimmungsgrenze und konnten öfters nicht mehr nachgewiesen werden. Bor bereitete keine besonderen Schwierigkeiten. Die Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 2.5 ppm.

Tabelle V gibt die Mittelwerte für die Gruppe der Elemente, welche mit Palladium als internem Standard bestimmt wurden, und Tabelle VI wiederum entsprechende Doppelbestimmungen.

TABELLE V

Gesteinsgruppe	Nr.	Ti ppm.	Zr ppm.	Ni ppm.	V ppm.	Sc ppm.	Cr ppm.	Sr ppm.
<i>Gruppe a:</i> Phyllite (×)	19	1320	67	87	840	2.7	93	123
	284	7850	122	77	200	30	72	83
	343	6600	175	190	150	31	270	121
	714	3100	158	5	53	62	6.5	55
	989	5800	206	260	140	21	280	450
	1073	6500	202	400	185	26	480	225
	1232	5200	185	95	115	15	190	980
<i>Gruppe b:</i> Biotit- und Horn- blendeschiefer (○)	208	4900	200	170	98	18	240	360
	236	5400	189	350	110	22	430	270
	250	6600	173	360	200	37	620	270
	260	6100	176	580	113	24	580	260
	1072	5100	140	250	112	20	400	90
	1203	5400	151	130	125	14	160	400
	1210	5400	118	450	135	30	480	350
<i>Gruppe c:</i> Hornfelse (●)	512	8150	191	120	250	45	400	151
	1002	5600	155	175	170	23	310	200
	1098	6800	161	160	240	35	177	91
<i>Gruppe d:</i> Graphitreiche Schiefer (▲)	524	4000	119	94	210	12	132	33
	838	5700	261	32	140	11	79	28
	1085	9400	168	110	330	53	630	30
<i>Gruppe e:</i> Kohlige Gesteine (△)	544	580	31	54	590	2	49	154
	545	1160	51	106	700	3.8	73	144
	552	940	45	38	160	2.8	25	270
	1034	2600	116	7	1,600	10	295	109
	1052	510	71	8	180	2	25	5
	1234	1130	67	21	1,020	6.1	92	51
	BG1a	1010	78	6	45	6.7	12	8.9
	BG1b	1350	83	6	31	5.4	13	7
<i>Gruppe f:</i> Andere Phyllite (+)	BG2	1130	113	5	33	6.0	6	33
	BG3	3500	179	7	45	6.2	27	59
	R1	4900	113	118	190	38	200	158
	R2	2300	171	5	44	5.9	11	34
	R3	4900	290	6	140	24	155	64



TABELLE VI

Nr.	Ti ppm.	Zr ppm.	Ni ppm.	V ppm.	Sc ppm.	Cr ppm.	Sr ppm.
R2	2160	182	5	37	4.7	12.3	35
	2400	160	4	51	7.2	11.5	33
236	5500	198	410	119	21	410	240
	5300	180	280	100	23	450	300
BG1b	1200	79	5.5	27	5.4	11	9
	1500	86	6	34	5.3	14.5	5

## INTERPRETATIONEN

*Natrium und Kalium*

Figur 1 gibt die Werte für  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  graphisch wieder. Gruppen a, b, c und f sind kaum unterscheidbar. Natrium und Kalium verhalten sich mehr oder weniger invers: Eine Zunahme von  $\text{Na}_2\text{O}$  geht mit einer Abnahme von  $\text{K}_2\text{O}$  Hand in Hand. Dies trifft nicht zu für die graphitreichen Schiefer und Kohlen (Gruppen d und e), die sehr viel ärmer in Alkalien sind. Hier führt eine Anreicherung in  $\text{K}_2\text{O}$  auch gleichzeitig zu einer Anreicherung in  $\text{Na}_2\text{O}$ , wobei Kalium jedoch deutlich vorzuwiegen scheint.

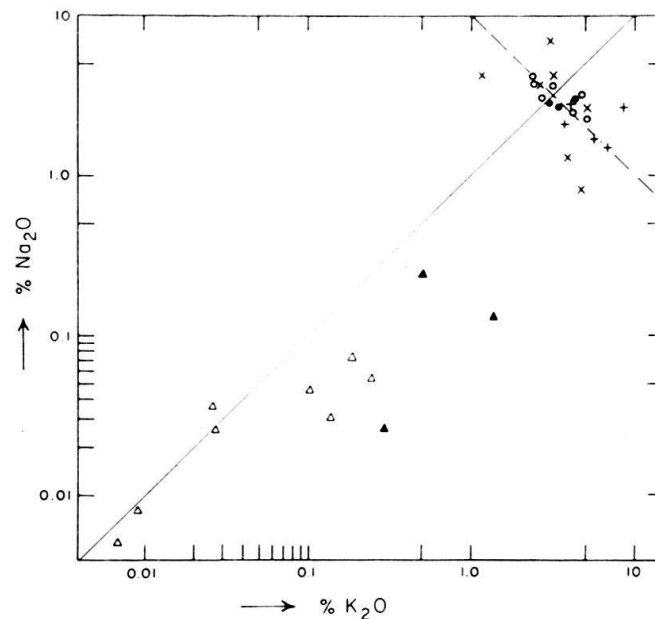


Fig. 1. Natrium-Kalium-Diagramm in Gewichts-%.

× : Phyllite; ○ : Biotit- und Hornblendeschiefer; • : Hornfelse; ▲ : graphitreiche Schiefer; △ : kohlige Gesteine; + : andere Phyllite.

*Rubidium*

AHRENS, PINSON & KEARNS (1952) haben bereits auf die enge Assoziation zwischen Rubidium und Kalium hingewiesen.  $\text{K/Rb}$  ist oft um 90 über grosse Konzentrationsbereiche. HEIER & TAYLOR (1959) haben systematische Abweichun-



gen in Feldspäten von Pegmatiten und von Charnokiten gefunden. BOROVİK, SOSEDKO & SAVINOVA (1958) haben ähnliche Resultate an Glimmern und Feldspäten von Pegmatiten erhalten. Figur 2 zeigt die Verhältnisse in den Aarmassivgesteinen sehr schön. Die Phyllite und Schiefer liegen sehr nahe einer Geraden mit K/Rb-Werten von 90 bis 45 (niedrige  $\rightarrow$  hohe Konzentration). Die Kohlen und graphitreichen Gesteine liegen auf einer anderen Geraden mit K/Rb-Werten von 45 bis 23. Die Gesteine mit organischen Einflüssen sind demnach deutlich in Rubidium angereichert verglichen mit Kalium. Die einzige Ausnahme ist der Phyllit 284, der einen ungewöhnlich hohen Rubidiumgehalt aufweist.

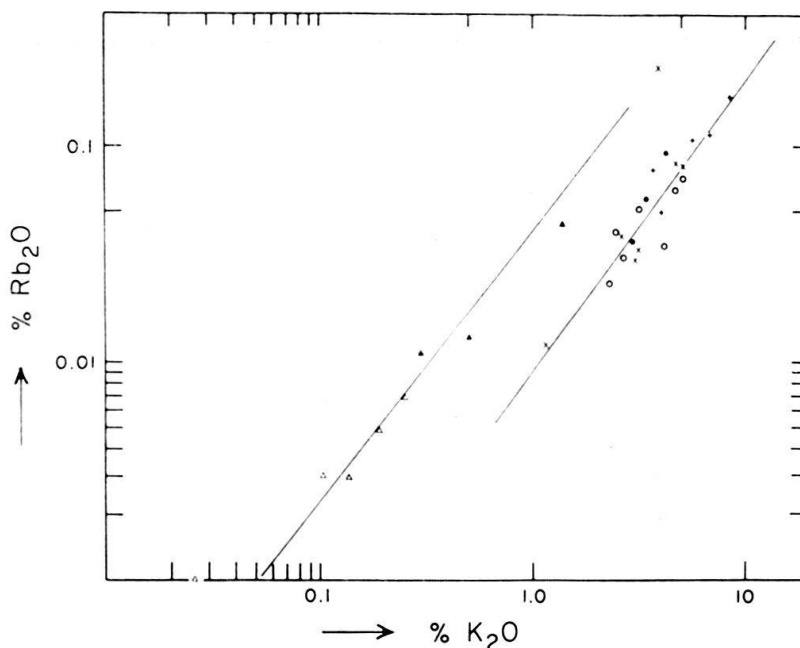


Fig. 2. Rubidium-Kalium-Diagramm in Gewichts-%.

× : Phyllite; ○ : Biotit- und Hornblendeschiefer; ● : Hornfelse; ▲ : graphitreiche Schiefer; Δ : kohlige Gesteine; + : andere Phyllite.

### Cäsium

Die Cäsiumwerte liegen nahe der Bestimmungsgrenze (etwa 1.5 ppm.) und sind in den meisten Fällen recht konstant. Im Durchschnitt ist 1 Cäsiumatom vorhanden je 100000 Alkali Atomen. Eine Ausnahme bildet wiederum Phyllit 284, in welchem Cäsium sehr stark angereichert ist (430 ppm.). Der Konzentrationsbereich ist ähnlich wie jener, welcher von HEIER & TAYLOR (1959) in Feldspäten gefunden wurde. Das Cäsium ist in den vorliegenden Gesteinen wahrscheinlich vor allem in den Glimmern enthalten. Die experimentellen Arbeiten über die Kalium-Cäsium-Verteilungsgesetze (EUGSTER 1955, siehe auch in BARTH 1956) können deshalb hier nicht angewendet werden.

### Lithium

Die höchsten Werte für Lithium wurden in den Hornfelsen (512, 1098) und in Phylliten von der Umgebung der Hornfelse (19 und 989, Alp Cavrein) angetroffen. Die Kontaktmetamorphose ist auf Granite zurückgeführt worden (EUGSTER 1951), die möglicherweise auch für die höheren Lithiumgehalte verantwortlich sind.

In den Kohlen und graphitreichen Phylliten sind die  $\text{Li}/\text{Na} + \text{K}$ -Werte sichtlich höher als in den andern Phylliten und Schiefen. Verglichen mit den Lithiumwerten, welche KEITH & BYSTROM (1959) in Tonschiefern des Pennsylvanian-Alters fanden, sind die Phyllite und Schiefer des östlichen Aarmassivs viel ärmer in Li. KEITH & BYSTROMS Streubereich ist 60 ppm. bis 160 ppm. Li. Die hier analysierten Gesteine variieren von 0.2 bis 70 ppm. Li und liegen im Bor-Lithiumdiagramm (siehe KEITH & DEGENS 1959, p. 46) stark auf der nichtmarinen Seite. Dieses Resultat stimmt auch sehr gut mit geologischen Beobachtungen überein (EUGSTER 1951, pp. 121).

### Kupfer

Der Streubereich für Kupfer liegt zwischen 2.2 und 162 ppm., ohne ausgeprägtes Maximum. Der Kupfergehalt der Kohlen und graphitreichen Schiefer ist deutlich höher als jener der Phyllite, Biotit- und Hornblendeschiefer und Hornfelse. Der Mittelwert für Gruppen (d+e) liegt bei 65.34 ppm., jener für Gruppen (a+b+c+f) bei 20.27 ppm. Cu. Die stärksten Abweichungen kommen vom Graphitschiefer 838 und dem kohligen Quarzit 1052, die beide sehr arm an Kupfer sind. Es ist jedoch gut möglich, dass manche der Schiefer und Quarzite die Kohle als Fragmente enthalten und dass während des Transportes teilweise Auswaschung stattgefunden haben kann. Auch kann die spätere Metamorphose dafür verantwortlich sein. Trotz dieser Komplikationen ist ein Diagramm Kupfer vs. Kalium/Rubidium (Fig. 3) für das vorliegende Beispiel sehr nützlich zur Unterscheidung von Sedi-

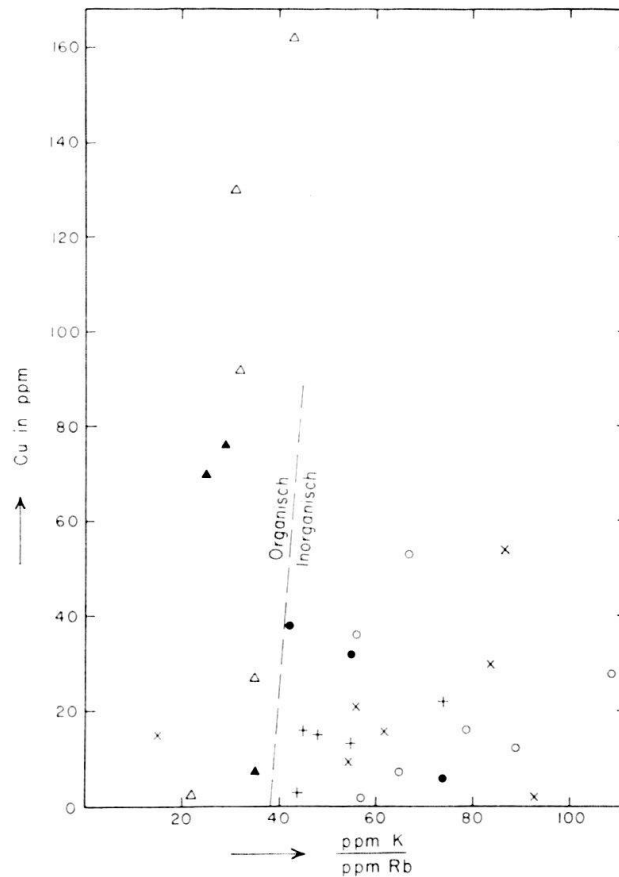


Fig. 3. Kalium/Rubidium-Kupfer-Diagramm

× : Phyllite; ○ : Biotit- und Hornblendeschiefer; ● : Hornfelse; ▲ : graphitreiche Schiefer; Δ : kohlige Gesteine; + : andere Phyllite

menten mit organischem Einfluss von inorganischen Sedimenten. Eine Ausnahme bildet wiederum der abnorm hohe Rubidiumgehalt von Phyllit 284.

Kupferanreicherungen in organogenen Gesteinen sind schon oft festgestellt worden (für gute Zusammenfassungen siehe z. B. GIBSON & SELVIG 1944, MASON 1958). Die hier angetroffenen Mengen sind eher niedrig.

### *Gallium*

Gallium tritt in sehr gleichmässigen Mengen auf (3 ppm.–40 ppm.), was mit dem allgemeinen geochemischen Verhalten dieses Elements gut übereinstimmt. Es ist in den kohligen Quarziten eher spärlicher vorhanden als in den Phylliten und Schiefen, im Gegensatz zu manchen Kohleaschen, in welchen Gallium deutlich angereichert ist (siehe z. B. GIBSON & SELVIG 1944).

### *Bor*

Bor ist ebenfalls ein Element, das in Kohleaschen oft stark angereichert ist. Die Werte hier variieren zwischen 2.4 und 180 ppm., und wenig sichtbare Gesetzmässigkeiten sind vorhanden. Die drei Hornfelse liegen höher als die Mittelwerte für Phyllite und Biotit- und Hornblendeschiefer, was vielleicht wiederum mit der Kontaktmetamorphose zusammenhängt. Die kohligen Gesteine sind arm an Bor, ausgenommen die Proben vom Bifertengrätli. Unterschiede im Grad der Metamorphose mögen dafür verantwortlich sein.

KEITH & DEGENS (1959) benützen das Paar Gallium-Bor zur Unterscheidung von marinen und nichtmarinen Tonschiefen. Mit Ausnahme von fünf Gesteinen (343, 1002, 838, BG1a, BG1b) liegen alle Werte im Gebiete der Süsswasserablagerungen.

### *Strontium*

Werte für Strontium schwanken zwischen 5 ppm. und 980 ppm., ohne ausgeprägtes Maximum. Der Mittelwert für Biotit- und Hornblendeschiefer beträgt 286 ppm., jener für Phyllite (a+c+f) 189 ppm. und für graphitreiche Phyllite und kohlige Gesteine 76 ppm. Diese Unterschiede hängen wahrscheinlich mit verschiedenen Kalziumgehalten zusammen.

### *Blei*

Blei liegt in den Phylliten, Biotit- und Hornblendeschiefen, Hornfelsen und graphitreichen Schiefen unterhalb oder wenig oberhalb der Bestimmungsgrenze (etwa 5 ppm.). Hingegen in den kohligen Gesteinen liegen die Werte deutlich höher (Mittelwert etwa 38 ppm.). Blei zeigt daher ähnliche Verhältnisse wie Kupfer, mit Ausnahme der graphitreichen Schiefer.

Bleiglanz und Zinkblende wird in vielen kleinen Kohlenlagerstätten in Missouri angetroffen (HINDS 1912). Diese Lagerstätten treten in isolierten Taschen und Depressionen auf. Blei ist in Kohleaschen auch anderswo deutlich angereichert.

### *Silber und Thallium*

Beide Elemente liegen zu nahe der Bestimmungsgrenzen, um Schlussfolgerungen zu ziehen.

*Titan und Scandium*

Titan kommt in Mengen von 500 bis 9400 ppm. vor. Es ist am spärlichsten in den kohlehaltigen Gesteinen. Eine recht gute Korrelation wurde mit Scandium gefunden (Fig. 4). Da Scandium typisch in Silikaten auftritt, könnte man daraus schliessen, dass das Titan ebenfalls in Silikaten vorhanden ist und nicht in Oxyden. Die Sc/Ti-Werte sind etwas höher in kohligten Gesteinen als in Phylliten und Schieferen.

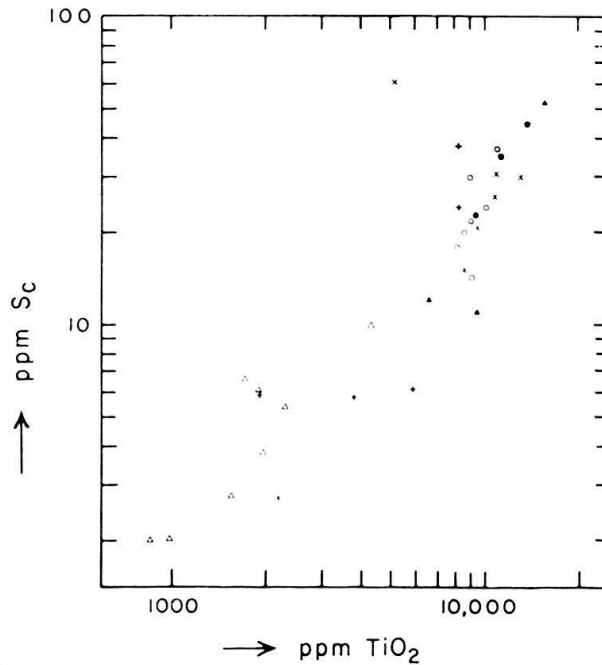


Fig. 4. Scandium-Titan-Diagramm in part per Million

× : Phyllite; ○ : Biotit- und Hornblendeschiefer; ● : Hornfelse; ▲ : graphitreiche Schiefer;  
△ : kohlige Gesteine; + : andere Phyllite

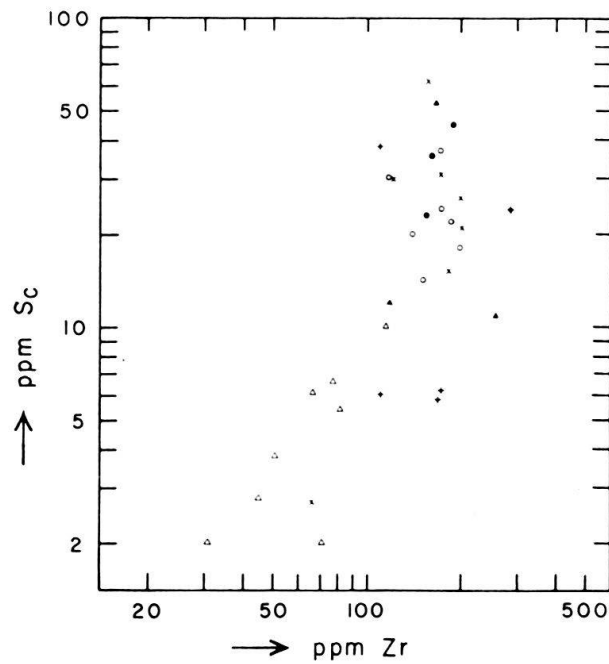


Fig. 5. Scandium-Zirkon-Diagramm in part per Million

× : Phyllite; ○ : Biotit- und Hornblendeschiefer; ● : Hornfelse; ▲ : graphitreiche Schiefer;  
△ : kohlige Gesteine; + : andere Phyllite

### Zirkon

Zirkon ist in Phylliten und Schiefen sehr konstant (100 bis 300 ppm.). In den kohligen Gesteinen sind die Werte deutlich niedriger und steigen gleichzeitig mit Sc und Ti an. Figur 5 zeigt diese Verhältnisse sehr schön.

### Nickel und Chrom

Nickel und Chrom können recht gut miteinander korreliert werden. Beide Elemente streuen stark zwischen 10 und 1000 ppm. und kommen wahrscheinlich in denselben Mineralien vor. Mit andern Elementen, insbesondere Sc, Ti und Cu, scheint wenig Beziehung zu bestehen. Daraus kann man schliessen, dass Ni und Cr in Sulfiden oder Oxyden enthalten sind und nicht in den Silikaten, welche für Sc und Ti verantwortlich sind.

Mittelwerte für Nickel und Chrom sind am höchsten für die Biotit- und Hornblendeschiefer und am niedrigsten für die kohlehaltigen Gesteine und die Phyllite vom Bifertengrätli und vom Rossbodenstock. Nickel ist in den vorliegenden Kohleaschen gar nicht angereichert.

### Vanadium

Vanadium zeigt ein starkes Maximum bei 100 bis 200 ppm. In den Phylliten und Schiefen ohne organische Einflüsse ist die Korrelation mit Scandium und Titan sehr gut (Fig. 6). In den kohlehaltigen Gesteinen ist Vanadium stark angereichert, mit Ausnahme der Kohlen vom Bifertengrätli (BG1a, BG1b). Kohleaschen im allgemeinen sind oft sehr reich an Vanadium (siehe z. B. GIBSON & SELVIG 1944). Hingegen hat LEUTWEIN (1941) Verlust von Vanadium während der Metamorphose festgestellt. Die grosse Variation der Vanadiumgehalte der kohlehaltigen Gesteine ist deshalb gut verständlich.

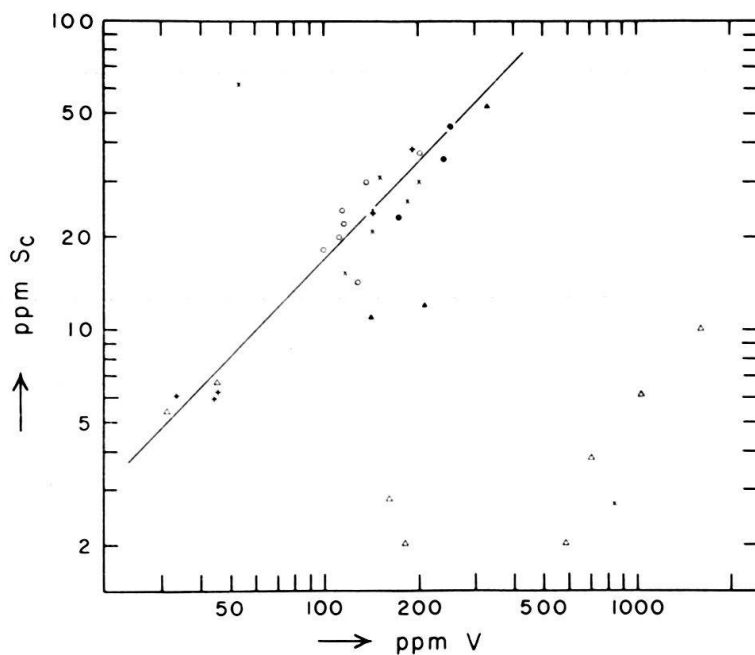


Fig. 6. Scandium-Vanadium-Diagramm in part per Million

× : Phyllite; ○ : Biotit- und Hornblendeschiefer; ● : Hornfelse; ▲ : graphitreiche Schiefer; Δ : kohlige Gesteine; + : andere Phyllite

## ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl viel zu wenig statistisches Material vorhanden ist, können doch einige Schlussfolgerungen gezogen werden.

1. Am deutlichsten kommen in den Spurenelementassoziationen die Unterschiede zwischen organogenen und inorganischen Gesteinen zutage. Kohlige und graphitreiche Gesteine haben höhere Rb/K-Werte, höhere Gehalte an Kupfer, Blei und teilweise auch Vanadium und Bor.

2. Im Bor-Lithiumdiagramm fallen alle und im Bor-Galliumdiagramm fallen fast alle Gesteine in das Gebiet der Süsswasserablagerungen.

3. Unterschiede zwischen Phylliten und Schieferen sind nicht ausgeprägt, können aber bei Strontium, Nickel und Chrom festgestellt werden. Höhere Strontiumgehalte gehen mit höheren Kalziumgehalten (Hornblende!) Hand in Hand, während Nickel und Chrom wohl stark vom Schwermineralgehalt abhängen.

4. Effekte der Metamorphose können nur undeutlich wahrgenommen werden. Lithium und Bor sind in den Hornfelsen und ihren Begleitgesteinen höher, während Vanadium möglicherweise in einigen Kohlen während der Metamorphose verlorengegangen ist.

5. Scandium mit Titan einerseits und Nickel mit Chrom andererseits zeigen gute positive Korrelationen. Das erste Paar ist wahrscheinlich in Silikaten vorhanden, während das andere wohl in Sulfiden und Oxyden vorkommt.

## ZITIERTE LITERATUR

- AHRENS, L. H. (1954): *Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates*. Pergamon Press, London, 1954.
- AHRENS, L. H., PINSON, W. H., & KEARNS, M. M. (1952): *Association of rubidium and potassium and their abundance in common igneous rocks and meteorites*. Geoch. Cosmoch. Acta 2, 229–242.
- BARTH, T. F. W. (1956): *Studies in gneiss and granite*. Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi 1, No. 1, Oslo.
- BOROVIK-ROMANOVA, T. F., SOSEDKO, A. F., & SAVINOVA, E. N. (1958): *The potassium-rubidium ratio in minerals from pegmatites of the Kola Peninsula, as shown by spectrographic analysis*. Geochemistry 4, pp. 420–429.
- EUGSTER, H. P. (1951): *Petrographische Untersuchungen im Gebiete der Val Russein (Aarmassiv-Ostende)*. Schweiz. min.-petr. Mitt. 31, pp. 1–131.
- (1953): *Application of Trace Elements*. In: Carnegie Institution of Washington Yearbook No. 52, pp. 75–78.
- (1955): *Distribution of trace elements*. In: Carnegie Institution of Washington Yearbook No. 54, pp. 112–114.
- GIBSON, F. H., & SELVIG, W. A. (1944): *Rare and uncommon chemical elements in coal*. U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper 669.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954): *Geochemistry* (Ed. A. Muir). Oxford Univ. Press.
- HEIER, K. S., & TAYLOR, S. R. (1959): *Distribution of Li, Na, K, Rb, Cs, Pb and Tl in Southern Norwegian pre-Cambrian alkali feldspars*. Geoch. Cosmoch. Acta 15, pp. 284–304.
- HINDS, H. (1912): *The coal deposits of Missouri*. Missouri Bureau of Geology and Mines 11, 1912.
- KEITH, M. L., & BYSTROM, A. M. (1959): *Comparative analyses of marine and fresh-water shales*. Penn. State Univ. Mineral Inds. Expt. Sta. Bull.
- KEITH, M. L., & DEGENS, E. T. (1959): *Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments*. In: Researches in Geochemistry, Abelson Ed., Wilcy, pp. 38–61.
- KRAUSKOPF, K. B. (1956): *Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea water*. Geoch. Cosmoch. Acta 9, 1–32.
- LEUTWEIN, F. (1941): *Geochemie und Vorkommen des Vanadiums*. Ber. Freiburger geol. Ges. 18, p. 73.

- MASON, B. (1958): *Principles of Geochemistry*. 2nd ed., New York.
- NOCKOLDS, S. R., & ALLEN, R. (1953): *The geochemistry of some igneous rock series: Part I*, Geoch. Cosmoch. Acta 4, 105-142.
- (1954): *The geochemistry of some igneous rock series: Part II*, Geoch. Cosmoch. Acta 5, pp. 245-285.
- PFLUGSHAUPT, P. (1927): *Beiträge zur Petrographie des östlichen Aaremassivs*. Schweiz. min.-petr. Mitt. 7, pp. 321-378.
- RANKAMA, K., & SAHAMA, TH. G. (1949): *Geochemistry*, Chicago.
- SHAW, D. M. (1954): *Trace elements in pelitic rocks, I: Variation during Metamorphism*. Bull. G. S. A. 65, 1151-1166.
- WAGER, L. R., & MITCHELL, R. L. (1951): *The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma - a further study of the Skaergaard intrusion, east Greenland*. Geoch. Cosmoch. Acta 1, 129-208.
- WIDMER, H. (1949): *Zur Geologie der Tödigruppe*. Diss. Univ. Zürich.
-