

RUDOLF DEMOVIČ\*

# **DIE GEOCHEMIE SEDIMENTÄRER KARBONATGESTEINE (DIE MANTELSEKRIE DER HOHEN TATRA UND DIE MITTLERE TRIAS DES SLOWAKISCHEN KARSTES). DIE DISTRIBUTION VON Ba, Ti, Mn, Cu, Ag, Pb, Ni, Cr, B, V, Y**

(Abb. 1—11)

**Kurzfassung:** Das geochemische Studium der Elemente Ba, Ti, Mn, Cu, Ag, Pb, Ni, Cr, B, V und Y der sedimentären Karbonatgesteine der Mantelserie der Hohen Tatra und der mittleren Trias des Slowakischen Karstes zeigte, dass alle genannten Elemente (mit der möglichen Ausnahme von Ag und teilweise Mn und Y) hauptsächlich an die tonige Fraktion des unlöslichen Rückstandes des Gesteins gebunden sind, resp. an die an Tone gebundenen Bestandteile. Die gewonnenen Angaben indizieren eine klimatische Fraktionierung des Verhältnisses  $Mn/Ti$ , welches für die Fazies humiden Klimas merklich höher ist als für die ariden Klimas, und die mögliche Kontrolle der Salinität des Milieus auf Gehalte an B, das sozusagen ausnahmslos mit der Ton-Fraktion von Dolomiten des frühdiagenetischen Typs verbunden ist.

**Резюме:** Геохимическое изучение элементов Ba, Mn, Ti, Cu, Ag, Pb, Ni, Cr, B, V, Y в осадочных карбонатных породах татридной оболочки и среднего триаса Словацкого карста показало что все упомянутые элементы (с возможным исключением Ag и частично Mn и Y) связаны главным образом с глинистой фракцией нерастворимого остатка. Полученные данные показывают климатическое фракционирование соотношения  $Mn/Ti$ , которое для фашиальных типов влажного климата значительно больше, чем у аридного. На основе содержания B можно приводить контроль солености среды. Его содержание связано почти исключительно с глинистой фракцией доломитов ранне диагенетического типа.

## *Einleitung*

In diesem Artikel, der an die geochemischen Angaben des vordem veröffentlichten Beitrags J. Veizer — R. Demovič 1969 anknüpft, werden die Spurenelemente Ba, Ti, Mn, Cu, Ag, Pb, Ni, Cr, B, V und Y sedimentärer Karbonatgesteine der Mantelserie der Hohen Tatra und des Slowakischen Karstes statistisch ausgewertet und diskutiert (Sr ist Gegenstand eines separaten Beitrags J. Veizer — R. Demovič — J. Turan 1971). Diese Mikroelemente sind vornehmlich an die tonige Fraktion des unlöslichen Rückstandes, bzw. an die an Tone gebundenen Bestandteile gebunden.

Die Details über Stratigraphie, Geologie, sedimentäre Petrologie, fazielle Charakteristik und Tektonik der studierten Gebiete waren nicht Gegenstand vorliegender Arbeit und können bei anderen Autoren nachgeschlagen werden (D. Andrusov (1964), M. Mahel — T. Buday (1968), J. Kotalnski (1961), J. Veizer (1968) resp. in einem von unseren vorhergehenden Artikeln (J. Veizer — R. Demovič — J. Turan 1971). In der Mantelserie der Hohen Tatra können vier mesozoische vor-orogene Sedimentationszyklen unterschieden werden, die durch ähnliche tektonische, klimatische und fazielle Bedingungen charakterisiert sind. Zur Zeit des ersten Sedimentationszyklus (Werfen—Nor) herrschte heisses semiarides bis arides Klima, wohingegen während des zweiten Sedimentationszyklus (Rät—Lias) warmes bis leicht humides

\* RNDr. R. Demovič, CSc., Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, Obrancov mieru 41.

Klima dominierte. Der dritte (Dogger—Apt) und vierte Sedimentationszyklus (Alb—Unterturon) wird durch überwiegend warme bis leicht humide klimatische Verhältnisse charakterisiert. Das Sedimentationsgebiet des Slowakischen Karstes wird durch ähnliche klimatische Verhältnisse wie die Mantelserie der Hohen Tatra während des ersten Sedimentationszyklus typisiert, jedoch ist die fazielle Entwicklung unterschiedlich. Während das Gebiet der Hohen Tatra durch lagunare karbonatische Fazies charakterisiert wird (J. Veizer 1970), dominieren im Gebiet des Slowakischen Karstes riffdetritische Typen (M. Mišik 1966).

Die petrologische Charakteristik der faziellen Typen ist in Tabelle 1 angeführt und das System, nach welchem die jeweiligen Gesteinstypen nummeriert sind, wird in allen Abbildungen und Tabellen verwendet. Die petrologische Beschreibung der einzelnen faziellen Typen der Mantelserie der Hohen Tatra basiert auf den sedimentologischen Studien von J. Veizer (1968 und 1970) und jene des Gebietes des Slowakischen Karstes, auf den Ergebnissen und Beschreibungen von J. Bystrický (1964) und M. Mahel (in M. Mahel—T. Buday 1968). Angewendet wurde die Klassifikation nach R. L. Folk (1959 und 1962).

### *Analytische Methode und statistische Auswertung*

Die Spurenelemente wurden unter Verwendung des optischen Spektrographen PGS-2 bestimmt. Die Reproduzierbarkeit war für die einzelnen Elemente wie folgt:  $\pm 7\%$  für Mn,  $\pm 12\%$  für Ba und  $\pm 9\%$  für Ti für Konzentrationen über 100 ppm, bzw.  $\pm 12\%$  für Mn,  $\pm 11\%$  für Ba,  $\pm 7\%$  für Ti,  $\pm 8\%$  für Cr,  $\pm 10\%$  für Cu,  $\pm 6\%$  für V und  $\pm 5\%$  für Y im Konzentrationsintervall zwischen 10 und 100 ppm.

Die statistische Auswertung der Werte stützt sich auf die Bestimmung des Mittelwertes der jeweiligen Gesteinstypen. Die arithmetischen Mittel, deren 95%-ige statistische Sicherheit, die Standardabweichungen, Variationskoeffizienten, linearen Korrelationen, die Regressionslinien und deren 95%-ige statistische Sicherheit wurden nach C. A. Bennett und N. L. Franklin (1954) berechnet. Die errechneten Mittel und die 95%-ige statistische Sicherheit für das Mittel, der Variationskoeffizient und die Standardabweichung sind in Tabelle 2 angeführt. Die linearen Korrelationskoeffizienten der diskurtierten Elemente sind in Tabelle 3, bzw. in Abb. 1. Die Streudiagramme des Verhältnisses der diskurtierten Elemente zum unlöslichen Rückstand, bzw. Ti sind in den Abbildungen 2—11 veranschaulicht.

Die einzelnen statistischen Werte wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$L = \pm F \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$$

$$r_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{(N-1) \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y}$$

wobei sind:  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  = arithmetische Mittel

$L$  = 95<sup>0</sup> statistische Sicherheit der Mittel

$x_i$ ,  $y_i$  = absolute Werte der genannten Proben

$N$  = Anzahl der Proben in der genannten Gesamtheit

$F$  = Studentischer Faktor

$\sigma$  = Standardabweichung

$V$  = Variationskoeffizient

$r_{x,y}$  = lineare Korrelation von  $x$  und  $y$ .

Die Regressionsgeraden der Elemente wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$y - \bar{y} = b_{xy} (x - \bar{x})$$

$$b_{yx} = \frac{N \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x}$$

$$L = \frac{\pm F \sigma_{yx}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\sigma_{yx} = \sqrt{\frac{1}{N-2} (\sum y_i^2 - a \sum x_i - b \sum x_i y_i)}$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x}$$

Die statistische Sicherheit der Unterschiede zwischen den Durchschnittskonzentrationen der jeweiligen faziellen Typen wurde anhand des t-Testes (W. J. Youden 1951) getestet. Die Normalität, bzw. Lognormalität der Distribution der einzelnen Elemente wurde nach Z. A. Janočkina (1966) getestet:

$$a = \left| \frac{\gamma_1}{\sigma \gamma_1} \right| \leq 3$$

$$b = \left| \frac{\gamma_2}{\sigma \gamma_2} \right| \leq 3$$

wobei sind  $\gamma_1$  = die Asymmetrie

$\gamma_2$  = der Exzess

$\sigma \gamma_1$  = die Standardabweichung der Asymmetrie

$\sigma \gamma_2$  = die Standardabweichung des Exzesses.

Laut angeführter Formel wird die Normalität der Distribution berechnet. Die Berechnung des lognormalen Typs der Distribution erfolgte nach der selben Formel, jedoch durch ihr Logarithmieren.

#### *Die Distribution der in höheren Konzentrationen vertretenen Elemente (Ba, Mn, Ti)*

Auf die Bindung von Ba, Mn und Ti an den unlöslichen Rückstand verweisen viele Autoren (C. W. Correns 1941, A. P. Vinogradov et al. 1952, N. M. Strachov et al. 1956, E. D. Goldberg — G. O. S. Arrhenius 1958, I. B. Ronov — A. I. Ermiskina 1959, A. A. Migdisov 1960, J. N. Weber 1964, E. Schroll 1971) und diesen Trend bestätigen auch die hier erzielten Ergebnisse (Tab. 3, Abb. 1, 2, 3, 4). Das breitere Intervall der Daten im Falle Mn, deutet eine gewisse Komplikation in dessen Distribution an. Der Gehalt an Barium steigt in Richtung zu größeren Fraktionen des unlöslichen Rückstandes, während Mn und Ti in pelagischen Fazies und Dolomiten angereichert sind, welche sehr feinen unlöslichen Rückstand besitzen. Diese genannten Tatsachen deuten an, dass die Zusammensetzung der Fraktionen des unlöslichen Rückstandes die Konzentration dieser Elemente beein-

Tabelle 1. Petrographische Charakteristik der faziellen Gesteinstypen

Fazieller Typ	Probenanzahl	Beschreibung	Alter	Klassifikation (nach R. L. Folk 1959, 1962)	Charakter und Zusammensetzung des unlös. Rück. 1. Fraktion > 2 $\mu$ 2. Fraktion < 2 $\mu$
MANTEL-SERIE DER HOHEN TATRA					
1	10	Mergelige feinkörnige frühdiagenetische Dolomite	Trias	Dolomikrit	1 — O 2a — Illit, Chlorit c — Kaolinit
2	40	Feinkörnige Kalkstein (+ 1 Probe kaverner Dolomit)	Anis (Trias)	Mikrit	1 — O 2a — Illit b — Chlorit
3	5	Dolomitierter laminierter und rekristallisierter Kalkstein	Unter-anis (Trias)	dolomitierter korallischer (?) Biolit	1 — nicht bestimmt 2 — sehr niedrig
4	21	Variable detritische, organodetritische Kalksteine mit Lagen von Hornsteinen	Rät-Lias	überwiegend sandige Biomikrite und Oomikrite	1a — Quarz, Quarzit b — Feldspat, Muskovit, Hämatit, Limonit c — Pyrit, Zirkon, Rutil 2a — Illit b — Montmorillonit
5	25	Krinoidische Kalksteine	Bajocien-Bath (Dogger)	krinoidische Biosparite	1a — Quarz, Quarzit c — Zirkon, Rutil, Chlorit, Hämatit 2a — Illit b — Chlorit c — Kaolinit
6	6	Feinkörnige tiefseeische neritische bis pelagische Kalksteine mit hämatitischen Pisolithen	Oberbath und Callovien (Dogger)	Biomikrit	1 — O 2a — Illit b — Chlorit
7	30	Feinkörnige pelagische Kalksteine	Malm-Neokom	Biomikrite und Pel-mikrite	1 — O 2a — Illit, Chlorit
8	19	Feinkörnige helle organodetritische Kalksteine	Barremien-Apt (Urgon)	meist Mantel-biomikrite	1 — O 2 — Illit
9	6	Dunkelgraue bis schwarze feinkörnige Kalksteine mit schwarzen Hornsteinen	(Neokom) Barremien-Apt	krinoidische Biomikrite Mikrite	1a — Quarz 2a — Illit b — Kaolinit, Chlorit

(Fortsetzung Tabelle 1)

Fazieller Typ	Probenanzahl	Beschreibung	Alter	Klassifikation (nach R. L. Folk 1959, 1962)	Charakter und Zusammensetzung des unlös. Rück. 1. Fraktion > 2 $\mu$ 2. Fraktion < 2 $\mu$
SLOWAKISCHER KARST					
10	25	Hellgraue massive organodetritische Algenkalksteine	Oberanis und Ladin (Trias)	meist Algen-biomikrite	1 — 0 2 — nicht bestimmt
11	16	Feinkörnige Knollenkalke mit Hornsteinen	Oberanis (Trias)	Mikrite, Biomikrite	1 — 0 2 — nicht bestimmt

0 — nicht vorhanden, a — in Überzahl b — vorhanden, c — Spuren.

Tabelle 2. Die statistischen Werte der diskutierten Elemente

	N	$\bar{x} \pm L$	$\sigma$	V (%)
CaO	203	$40,12 \pm 0,94$	6,72	13
MgO	203	$2,16 \pm 0,25$	1,75	81
u. R.	203	$5,78 \pm 1,15$	8,18	141
Sr	228	$261 \pm 37$	284	109
Ba	228	$49 \pm 17$	132	268
Mn	228	$141 \pm 29$	226	160
Ti	228	$171 \pm 27$	204	119
Cu	228	$\sim 7,3 \pm 0,1$	1,05	14
Ag	228	$\sim 0,4 \pm 0,2$	1,79	404
Pb	228	$\sim 1,2 \pm 0,7$	5,10	439
Ni	228	$\sim 6,8 \pm 0,9$	6,79	345
B	228	$\sim 4,7 \pm 3,6$	27,65	585
Cr	228	$\sim 5,2 \pm 1,2$	8,91	172
V	228	$\sim 3,2 \pm 0,8$	5,98	188
Y	228	$\sim 9,7 \pm 2,6$	19,82	205

N — Anzahl der Analysen,  $\bar{x} \pm L$  — Mittel plus 95 %-iges Vertrauensintervall für das Mittel, V — Variationskoeffizient,  $\sigma$  — Standardabweichung.

flusst. Obzwar laut D. L. Graf (1960) Ti meistens an die gröbere und Ba an die feinere Fraktion des unlöslichen Rückstandes gebunden ist, weisen unsere Ergebnisse auf ein umgekehrtes Verhältnis hin. Der Korrelationskoeffizient von Ti und unlöslichem Rückstand ist höher als bei anderen Elementen (Tab. 3, Abb. 1). Diese Tatsache, als auch die Resultate anderer Autoren (A. A. Migdisov 1960 und E. D. Goldberg — G. O. S. Arrhenius 1958) indizieren eine sehr enge Assoziation von Titan und Aluminium. Aus diesem Grunde kann Ti als indirektes Mass der Menge an toniger Fraktion (< 2  $\mu$ ) im unlöslichen Rückstand dienen. Der Ti-Gehalt als Mass

Table 3. Die linearen Korrelationskoeffizienten der diskutierten Elemente

	CaO	MgO	u. R.	Sr	Ba	Mn	Ti	Cu	Ag	Pb	Ni	Cr	B	V
MgO	-0,754													
u. R.	-0,731	0,117												
Sr	0,259	-0,165	-0,225											
Ba	-0,263	0,033	0,365	-0,156										
Mn	-0,465	0,329	0,382	-0,173	0,137									
Ti	-0,501	0,318	0,442	-0,120	0,249	0,525								
Cu	-0,302	0,242	0,239	-0,043	0,107	-0,319	0,371							
Ag	0,083	-0,031	-0,093	-0,024	-0,086	0,135	-0,034	-0,010						
Pb	-0,099	0,027	0,052	-0,131	-0,076	0,103	0,032	-0,069	0,050					
Ni	-0,123	0,018	0,174	0,043	0,127	0,204	0,125	0,125	-0,031	0,097				
Cr	-0,268	0,121	0,279	0,150	0,130	0,383	0,688	0,251	0,131	0,007	0,061			
B	-0,455	0,493	0,213	-0,067	0,114	0,353	0,510	0,260	-0,038	-0,035	0,103	0,201		
V	-0,444	0,276	0,388	0,003	0,306	0,394	0,559	0,400	-0,032	-0,085	0,107	0,370	0,258	
Y	-0,009	-0,122	0,145	-0,227	0,241	0,156	0,179	0,059	-0,046	-0,030	0,004	-0,046	-0,016	0,015

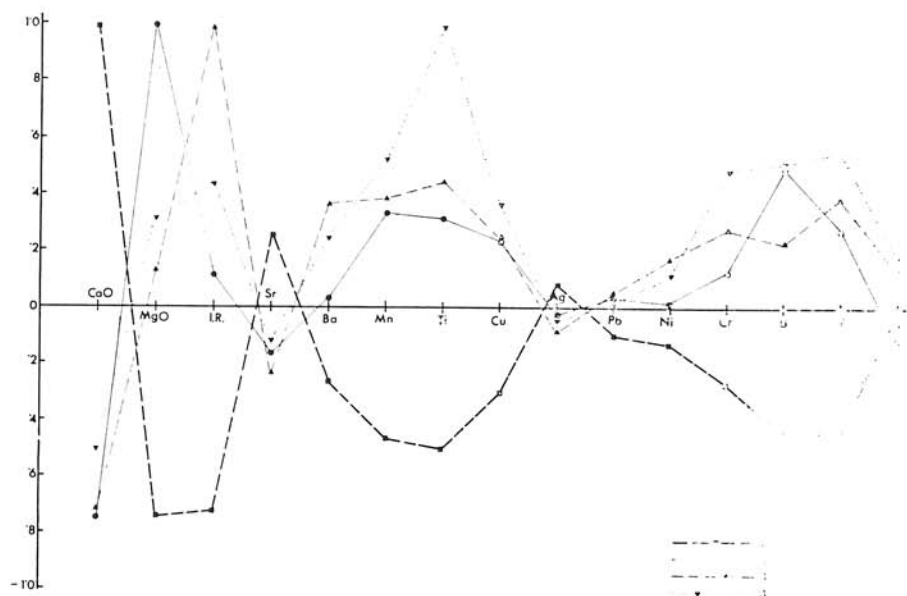


Abb. 1. Korrelationskoeffizienten der studierten Elemente. 1 — Korrelationskoeffizient mit CaO, 2 — Korrelationskoeffizient mit MgO, 3 — Korrelationskoeffizient mit dem unlöslichen Rückstand (u. R.), 4 — Korrelationskoeffizient mit Ti.

der Akkumulation der Menge feiner detritischer Fraktion in rezenten Tiefseesedimenten verwendeten auch G. O. S. Arrhenius et al. (1951).

Der Gehalt an Ba ist entgegen dem des Ti (Abb. 5) höher bei faziellen Typen mit höherem Gehalt an grobdetritischer Fraktion des unlöslichen Rückstandes. Demgegenüber beinhalten fazielle Typen mit feinkörniger Fraktion des unlöslichen Rückstandes (7 und 11) niedrigere Ba-Konzentrationen. Eine andere Erklärung wäre in der Region des Ursprungs des detritischen Materials zu suchen. Die faziellen Typen 5, 6 und 9 haben eine mehr oder weniger, von den südlich des sedimentären Gebietes der Mantelserie der Hohen Tatra gelegenen Kordillierenzonen abgeleitete detritische Fraktion, während andere Fazies meist von nördlichen Zonen beeinflusst sind (J. Veizer 1968). Die ursprünglich in Erwägung gezogene Erklärung scheint wahrscheinlicher zu sein, da die Fazies 8, welche den lateralen Äquivalenten des faziellen Typs 9 sehr nahe steht, keine extrem hohen Ba-Werte aufweist. Die Regressionsgerade wurde nur aufgrund der übrigen 9 Fazies errechnet. Der extrem hohe Gehalt an Ba des faziellen Typs 5 kann, zusammen mit dem sehr niedrigen Verhältnis Sr/Ca, die Bindung eines Teils des Ba an die karbonatische Fraktion des Gesteins indizieren, jedoch bestätigen weder das Fehlen von Ba in vielen Proben mit niedrigem Gehalt an unlöslichem Rückstand (J. Veizer — R. Demović 1969), noch die auf die diagenetische Migration des Ba hinweisenden Arbeiten diese Interpretation.

Die Distribution von Mn im Hinblick auf Ti (Abb. 6) verrät zwei Regressionsgeraden. Alle faziellen Typen der niedrigeren Regressionsgerade sind Sedimente der ariden Periode. Die litoral-neritischen faziellen Typen (4, 5, 8, 9) anhand welcher die obere Regressionsgerade errechnet wurde, stellen Sedimente der humiden Periode dar. Die viel höhere Mobilität des Mn entgegen der des Ti deutet an, dass dieser Trend eher

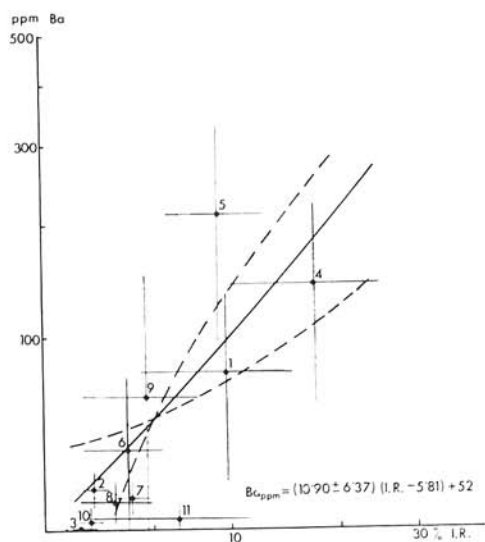


Abb. 2. Streuungsdiagramm von Ba zum unlöslichen Rückstand. Die für die einzelnen faziellen Gesteinstypen verwendeten Zahlen sind übereinstimmend mit jenen in Tab. 1. angeführten für die petrologische Charakteristik der faziellen Gesteinstypen. Die vertikalen und horizontalen Linien stellen die 95<sup>0</sup>-ige statistische Sicherheit der Mittel dar (Ba und unlöslicher Rückstand). Die voll ausgezogenen Linien repräsentieren die Regressionsgerade zweier Glieder, während die unterbrochenen Linien die 95<sup>0</sup>-ige statistische Sicherheit für die Abweichungen von der Regressionsgerade darstellen.

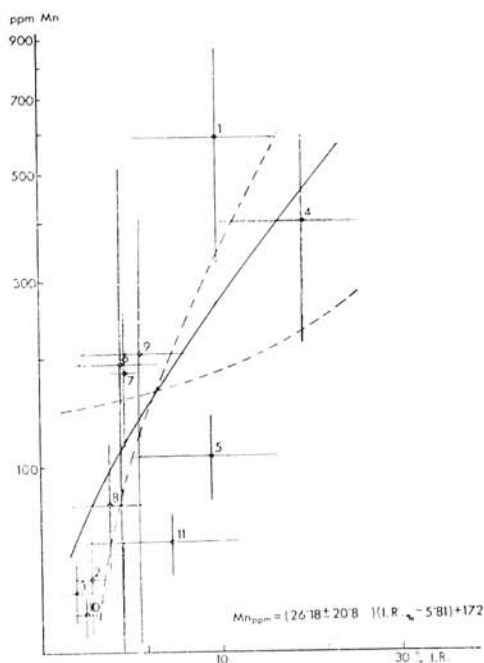


Abb. 3. Streuungsdiagramm von Mn zum unlöslichen Rückstand. Erläuterungen wie bei Abb. 2.

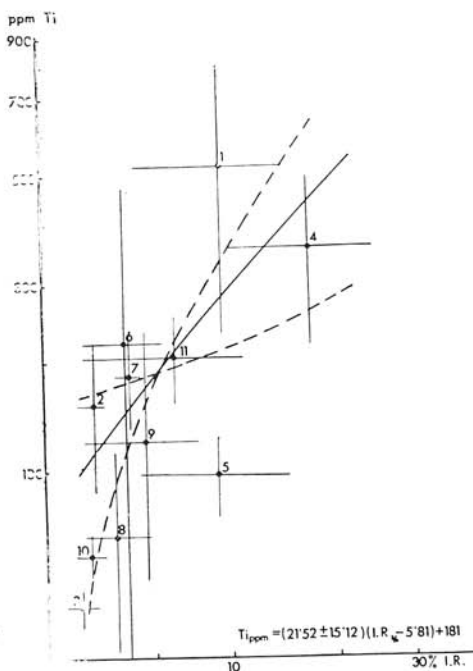


Abb. 4. Streuungsdiagramm des Ti zum unlöslichen Rückstand. Erläuterungen wie bei Abb. 2.



durch die Fraktionierung des Mn als der des Ti verursacht wird. Ähnliche Trends der Mn-Distribution können auch bei den Sedimenten der Russischen Plattform beobachtet werden (I. B. Ronov — A. I. Ermiskina 1959). Die klaren Differentiationen zwischen den Gehalten an Mn in den Karbonaten in humiden und ariden Klimas und die fast gleichen Konzentrationen an Mn in Tonen verschiedener klimatischer Typen (I. B. Ronov — A. I. Ermiskina 1959) indizieren eine Bindung des Mn an die karbonatische Fraktion. Beispiele von Mangananreicherung in Karbonaten beschreiben auch F. T. Mannheim (1961), M. Hartmann (1964) und K. H. Wedepohl (1970). Die Bindung einer erhöhten Mn-Menge an den karbonatischen Bestandteil lässt auch J. Hanáček (1969) zu.

Komplette Ca-Mn-Reihen fester, bei normaler Zimmertemperatur gefällter Karbonatlösungen nach J. R. Goldsmith — D. L. Graf (1957) sind ein Beweis dieser Interpretation. Die Ursache dieser Differentiation in der Distribution des Mn bilden höchstwahrscheinlich die Herkunft, die Zusammensetzung und der Gehalt der kontinentalen Wässer, wie dies I. B. Ronov — A. I. Ermiskina (1959) voraussetzen. Die faziellen Typen 6 und 7 sind pelagisch. Die Angaben von I. B. Ronov — A. I. Ermiskina (1959) indizieren den Einfluss des Klimas zusammen mit pelagischem Sedimentationsmilieu. Mit Ausnahme der Malm-Periode (überwiegender Teil des faziellen Typs 7), ist diese Deutung mit unseren Angaben übereinstimmend. Einen anderen möglichen Mechanismus höherer Mn-Konzentrationen könnte die niedrigere Sedimentationsgeschwindigkeit pelagischer Sedimente mit wachsenden Mn- und Fe-Konzentrationen nahe oder an der Oberfläche dieser Sedimente darstellen, wie dies die hämatitischen Pisolithe beim faziellen Typ 6 indizieren. Dieser fazielle Typ kann mit dem Typ „ammonitico rosso“ in den Alpen (J. Veizer 1968) verglichen werden, welcher eine seicht pelagische Fazies mit extrem niedriger Sedimentationsgeschwindigkeit darstellt (J. Aubouin 1965). Die sogenannten hämatitischen Pisolithe können bis zu einem gewissen Masse für ein fossiles Äquivalent rezenter ferromanganischer Konkretionen betrachtet werden (J. Veizer, mündliche Mitteilung), welche in den heutigen hemipelagischen und pelagischen Sedimentationszonen geläufig sind. Mangan und Fe könn-

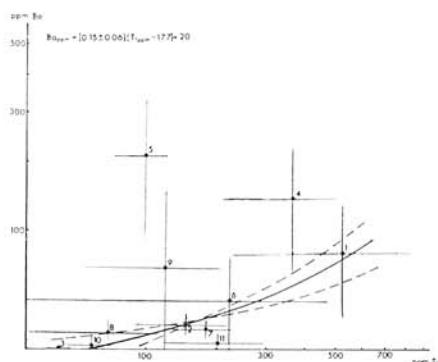


Abb. 5. Streuungsdiagramm des Ba zum Ti. Erläuterungen wie bei Abb. 2.

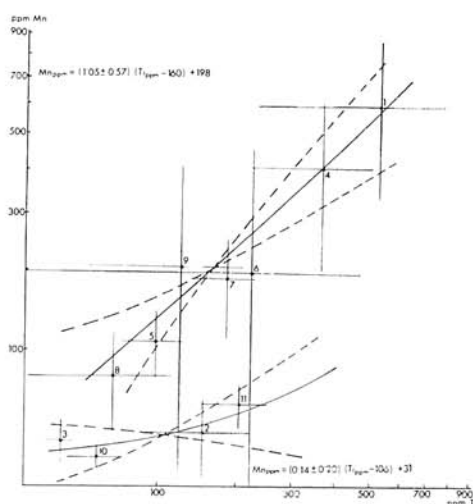


Abb. 6. Streuungsdiagramm von Mn zu Ti. Erläuterungen wie bei Abb. 2.

ten auch von externen Quellen herrühren (Verwitterung in humidem Klima oder vulkanische Tätigkeit), oder durch Migration von unten her infolge von Reduktionsbedingungen in den unteren Teilen der Sedimente (Y. H. Li et al. 1969, D. C. Lynn — E. Bonatti 1965, K. Boström et al. 1969). Die Möglichkeit der biologischen Extraktion von Mn bei pelagischen Foraminiferen, wie dies C. W. Correns (1941) und P. J. Wangersky — O. Jonescu (1964) voraussetzen, stellt für diese Gesteine einen wenig wahrscheinlichen und geeigneten Mechanismus dar.

Die frühdiagenetischen Dolomite (Fazies 1) sind andererseits zweifelsohne Sedimente der ariden Periode, ihr Verhältnis Mn/Ti liegt jedoch im Rahmen der „humiden“ Regressionsgerade. Dies wird höchstwahrscheinlich durch die teilweise Substitution des Mn für Mg und möglicherweise auch für Ca im Dolomitgitter (J. R. Goldsmith — D. L. Graf 1960, T. R. Wildeman 1970), infolge ihres ähnlichen Ionenhalbmessers bewirkt. Die Bindung des Mn mit der karbonatischen Fraktion frühdiagenetischer Dolomite ist auch durch den Typ ihrer Korrelation mit dem unlöslichen Rückstand und dem MgO für karbonatische Gesteine des ersten Sedimentationszyklus indiziert.

*Die Distribution der durch niedrigere Konzentrationen vertretenen Spurenelemente (Cu, Pb, Ni, Cr, V, Y, Ag)*

Alle vordem genannten Elemente (mit Ausnahme von Ag, welches möglicherweise an das Kalzitgitter gebunden ist), weisen positive Korrelation mit dem unlöslichen

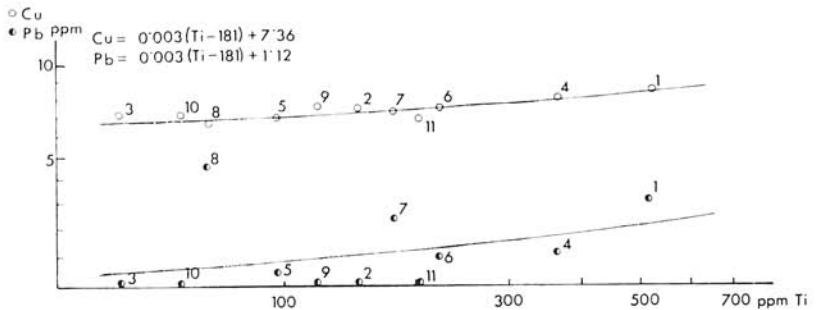


Abb. 7. Streuungsdiagramm von Cu und Pb zu Ti. Bezifferung der faziellen Gesteinstypen wie in Abb. 2.

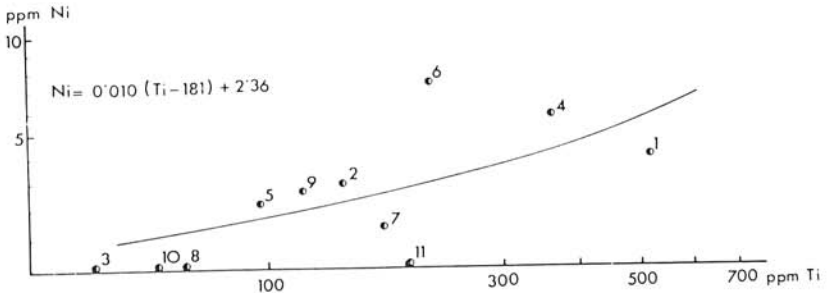


Abb. 8. Streuungsdiagramm von Ni zu Ti. Bezifferung der faziellen Gesteinstypen wie in Abb. 2.

Rückstand auf. Die Korrelationskoeffizienten mit Ti überragen allgemein die Werte der Korrelationskoeffizienten mit dem unlöslichen Rückstand, welche die Bindung der Spurenelemente mit der tonigen Fraktion indizieren (Tab. 3, Abb. 1). Aus diesem Grunde werden die Daten lieber mit Ti als mit dem unlöslichen Rückstand verglichen. Zieht man den Charakter der Angaben in Erwägung, so stimmen Cu, Pb (Abb. 7), Ni (Abb. 8) und bei Ausklammerung des faziellen Typs 9 auch Cr (Abb. 9) ziemlich gut mit den linearen regressiven Korrelationen überein und dies indiziert, dass die Menge der tonigen Fraktion (oder die organische Substanz und andere an Tone gebundene Bestandteile), entscheidender, die Distribution dieser Spurenelemente kontrollierender Faktor ist. Beim Cu kann hauptsächlich Bindung an Sedimente mit höherem Gehalt an organischer Substanz vorausgesetzt werden. Beachtenswert ist die Beziehung der Konzentrationen von Cu und Mn (D. L. Graf 1960), bzw. von Cu und Ba (R. Revelle 1955). Blei ist in erster Linie an die tonige Fraktion des unlöslichen Rückstandes gebunden (hauptsächlich an Fraktionen mit erhöhtem Si-Gehalt) und weiters an die bituminöse Substanz. Es ist jedoch auch eine biogene Konzentration möglich (K. H. Wedepohl 1956) und als isomorphe Beimengung im Aragonit. Der Gehalt an Ni ist an die feinste Fraktion gebunden und zwischen den Gehalten Mn-Ni, bzw. Fe-Ni besteht eine direkte Korrelation (D. L. Graf 1960). Die Schlussfolgerungen stimmen überein mit den Angaben von K. H. Wedepohl (1956), M. N. Strakhov et al. (1956), E. D. Goldberg — G. O. S. Arrhenius (1958), D. L. Graf (1960), P. Fenner — A. Hagner (1967), C. D. Curtis (1969) und anderen, obwohl D. L. Graf (1960) eine Bindung des Cr hauptsächlich an die grobdetritische Fraktion voraussetzte. Die Streuung von V (Abb. 10) ist etwas grösser. Dies kann den Einfluss anderer Faktoren, z. B. den pH-Wert des Sedimentationsmilieus oder den Einfluss der organischen Substanz (H. H. Le Riche 1959, B. K. Prošljakov 1958) auf dessen Distribution indizieren. Der Y-Gehalt ist wahrscheinlich an die tonige Fraktion des unlöslichen Rückstandes gebunden (D. L. Graf 1960). Z. Kukul (1964) führt jedoch an, dass sich in Tiefseesedimenten das Y im

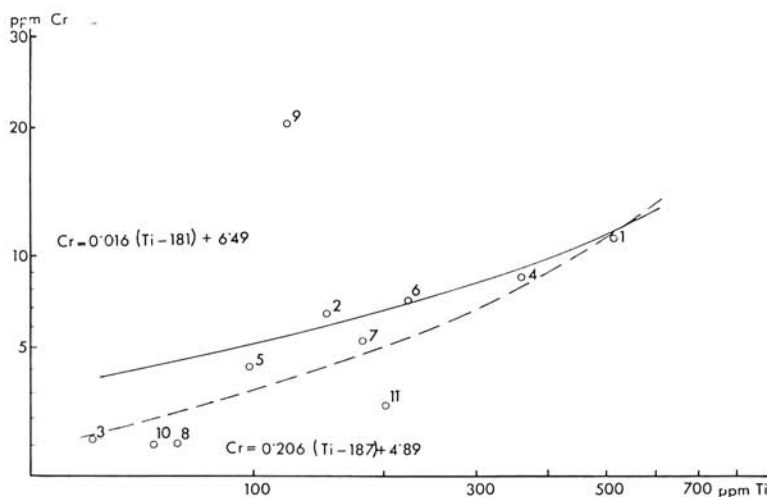


Abb. 9. Streuungsdiagramm von Cr zu Ti. Bezifferung der faziellen Gesteinstypen wie in Abb. 2.

Kalzit pelagischer Organismen konzentriert. Seine Streuung ist in den studierten faziellen Typen sehr hoch (Abb. 11). Allgemein wird eine positive Korrelation von Y und Ti mit einem leichten Ansteigen der Regressionsgerade offenkundig. Schliesst man die Dolomite (fazieller Typ 1) von den weiteren Erwägungen aus (negative Korrelation des MgO mit Y — Abb. 1), so deuten die Daten mehrere Regressionsgeraden, eine positive Korrelation von Y und Ti für alle fazielle Typen mit Ausnahme von 5 bis 7 und eine Regressionsgerade für die letztgenannten Fazies an. Im ersten Falle ist die Y-Distribution möglicherweise in Abhängigkeit von der tonigen Fraktion des unlöslichen Rückstandes, während im letzteren Falle die Anreicherung durch Substitution von Y für Ca im Kalzitgitter oder dessen höhere Konzentrationen in der tonigen Fraktion verursacht worden sein kann, wie dies E. D. Goldberg — G. O. S. Arrhenius (1958) für pelagische Tone feststellten. Diese Feststellung kann gut die höheren Y-Konzentrationen in den pelagischen faziellen Typen (6 und 7) und möglicherweise auch in den krinoidischen Kalksteinen des faziellen Typs 5 erläutern.

Der Korrelationskoeffizient des B zum unlöslichen Rückstand (oder zum Ti) ist ähnlich dem des MgO sehr hoch. In unseren Proben ist B sozusagen ausschliesslich an die tonige Fraktion der Dolomite gebunden. Dieses Element ist möglicherweise Indikator der Paläosalinität, wovon viele diskutierte Angaben aus der Literatur zeugen (D. M. Shaw — R. Buggy 1966, D. H. Porrenga 1967 und H. Harder 1970). Bor ersetzt mit grösster Wahrscheinlichkeit Al in der äusseren tetraedraren Position der Tonminerale, grösstenteils des Illits (H. Harder 1970). Seine Wichtigkeit als Indikator der Paläosalinität wurde jedoch von A. A. Levinson — J. C. Ludwick (1966) bezweifelt, und deshalb ist das Problem noch nicht abgeschlossen. Das Studium der tonigen Meeressedimente zeigte (S. Landergreen 1945, H. Harder 1958, A. F. Frederickson — R. C. Reynolds 1960), dass der B-Gehalt in direktem Verhältnis zur Salinität des Milieus und in indirektem Verhältnis zur Körnigkeit steht und voraussichtlich unabhängig vom geologischen Alter ist. Bor ist auch während der Diagenese sehr beständig und teilweise auch während der Metamorphose

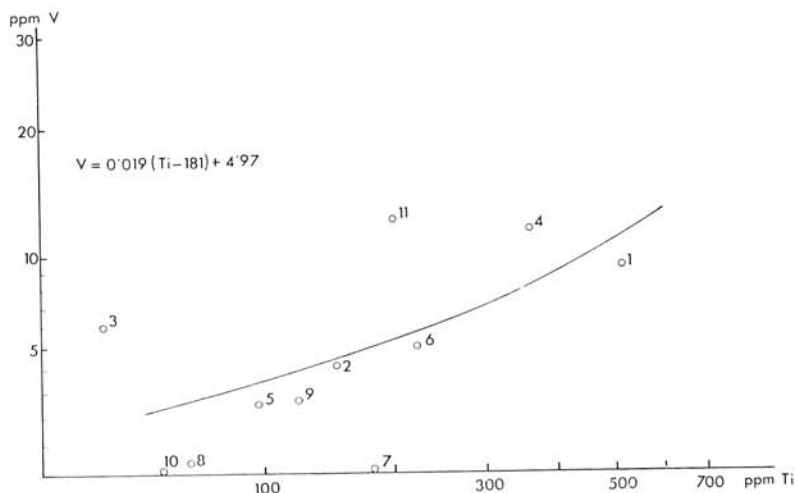


Abb. 10. Streudiagramm von V zu Ti, Bezifferung der faziellen Gesteinstypen wie bei Abb. 2.

(R. C. Reynolds 1963, 1965a, b). Die Lösungen, welche die frühdiagenetische Formation der Dolomite verursachten waren „hypersalinischen“ Typs mit hohen Ionenkonzentrationen im Vergleich mit jenen Lösungen, aus denen die Kalksteine sedimentierten (auch H. Harder 1970). Die Bindung des B an frühdiagenetische Dolomite kann die Wichtigkeit des Bors als Indikator der Paläosalinität unterstützen.

Die Angaben über die Distribution des Ag sind sehr sporadisch. D. L. Graf (1960) setzte seine Bindung an den Skelettteil der Organismen voraus, hauptsächlich falls dieser von Aragonit gebildet wird. Unsere Angaben deuten eine positive Korrelation des Ag mit dem CaO an (Abb. 1, Tab. 3), jedoch kann wegen des Unvermögens einer statistischen Bewertung (grosse Anzahl von Daten mit Nullwert, bzw. hart an der Nachweisgrenze) keine eindeutige Aussage bezüglich seiner Bindung und Distribution gemacht werden. Seine Bindung bleibt ein offenes Problem für ein weiteres Studium.

### Schluss

Das geochemische Studium der sedimentären Karbonatgesteine des Mesozoikums der Mantelserie der Hohen Tatra und des Slowakischen Karstes zeigte, dass die Distribution von Mn, Ti, Ba, Cu, Pb, Ni, B, Cr, V, Y und Ag, welche meist lognormalen Typs ist, ausser Sr, möglicherweise Ag und teilweise Mn und Y (welche teilweise vom Karbonatbestandteil des Gesteins abhängig sind), allgemein bestimmt wird durch die Menge an unlöslichem Rückstand, hauptsächlich durch dessen tonige Fraktion oder durch die an Tone gebundenen Bestandteile.

Beim Vergleich der frühdiagenetischen Dolomite mit den Kalksteinen bemerkt man eine Anreicherung des ersten Typs an Mn, B und Y. Die frühdiagenetischen Dolomite sind ohne Zweifel Sedimente der ariden Periode, ihr Verhältnis Mn/Ti liegt jedoch im Rahmen der humiden Regressionsgerade. Dies ist am wahrscheinlichsten im Hinblick auf die teilweise Substitution von Mg, bzw. Ca durch Mn im Dolomitgitter, da diese Elemente ähnliche Ionenhalbmesser haben. Die Bindung des Bors an frühdiagenetische

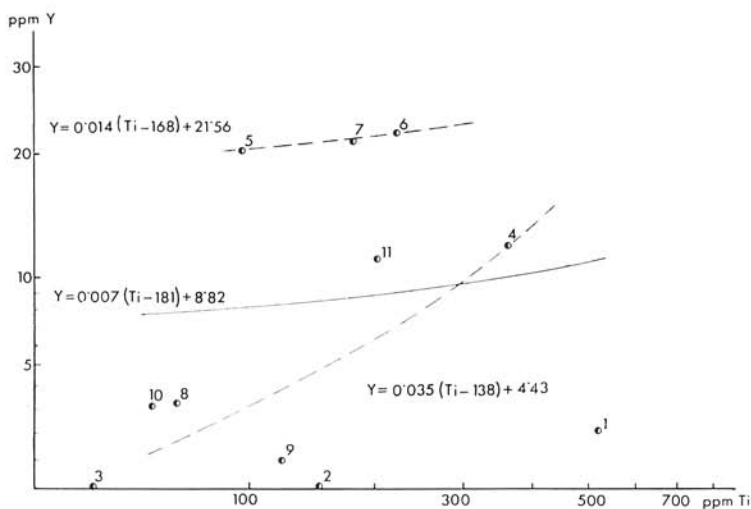


Abb. 11. Streudiagramm von Y zu Ti. Bezifferung der faziellen Gesteinstypen wie in Abb. 2.

Dolomite kann die Wichtigkeit dieses Elementes als Indikator der Paläosalinität unterstützen. Dies geht daraus hervor, dass die Lösungen, die die frühdiagenetische Formation der Dolomite verursachten „hypersalinischen“ Ursprungs mit hoher Ionenkonzentration waren. Der Grund für die Anreicherung des Y in Kalksteinen trotz seiner allgemeinen Bindung an Tonminerale ist wahrscheinlich die Folge der Diskrimination des dolomitischen Gittertyps gegenüber Y, wohingegen die Substitution des Ca durch Y im Kalzitgitter möglich ist. Die Daten veranschaulichen auch eine Anreicherung von Ti und unlöslichem Rückstand in diesen Dolomiten im Vergleich zu den Kalksteinen.

Die pelagischen Kalksteine sind im Vergleich zu den litoral-neritischen Kalksteinen angereichert durch Mn, Y, Pb und möglicherweise Ti. Diese Anreicherung kann durch langsame Ablagerung dieser Sedimente verursacht worden sein, was eine erhöhte Sorption der Elemente durch die tonige Fraktion zur Folge haben konnte. Demgegenüber besteht bei litoral-neritischen Sedimenten eine Anreicherung von Ba, V und B. Der B-Wert wird jedoch nur von einer ungenügenden Anzahl an Daten repräsentiert und es kann ihm deshalb keine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das Mg-Defizit in pelagischen Sedimenten ist allgemein bekannt. Weitere Elemente sind an die grobkörnige Fraktion des unlöslichen Rückstandes gebunden (Ba) oder aber ihre Distribution wird durch die Gegenwart organischer Substanz (N) oder durch andere Faktoren beeinflusst.

Bei den anorganischen oder biochemischen Kalksteinen (fazialer Typ 2) besteht im Vergleich zu den litoral-neritischen organodetritischen Kalksteinen eine Sr-Anreicherung. Eine Anreicherung durch andere Elemente ist im Vergleich zu deren Trägern vermutlich durch den Ursprung deren unlöslichen Rückstandes, der sehr feinkörnig ist, bedingt. Die zweite Gruppe ist durch Ba angereichert, da der unlösliche Rückstand grobkörniger ist; dies wurde vermutlich durch dessen Substitution für Ca in einigen Fazies (4 und 5) und Pb, was aber nicht ausreichend unterlegt ist, verursacht.

Beim Vergleich der litoral-neritischen organodetritischen Kalksteine der ariden und humiden Periode, ist eine Anreicherung um Ba und Mn in den Kalksteinen der humiden Periode zu bemerken. Dies wurde wahrscheinlich durch klimatische Faktoren verursacht. Sowohl die erhöhte Erosion und der Transport erodierten Materials in die Sedimentationsbassins, als auch die saurere Reaktion der Oberflächenwässer, bedingten den erhöhten Mn- und Fe-Transport. In unserem Falle war diese Erscheinung mit erhöhter tektonischer Tätigkeit und vertikaler Teilung des Gebietes verbunden. Für den Nickelgehalt bestehen wenig Beweise, bis auf die mögliche Bindung an die organische Substanz im teilweise euzinischen Sedimentationsbassin.

Übersetzt von E. WALZEL.

#### SCHRIFTTUM

- ANDRUSOV, D. 1964: Geologie der tschechoslowakischen Karpaten II. Akademie Verlag, Berlin, 443 S.  
 ARRHENIUS, G. O. S. 1963: Pelagic sediments. In: *The Sea*, v. 3 (Editor N. M. Hill), Interscience, New York-London, S. 655–727.  
 ARRHENIUS, G. O. S. — KJELLBERG, J. — LIBBY, W. F. 1951: Age determination of Pacific chalk ooze by radiocarbon and titanium content. *Tellus*, 3, S. 222–229.  
 AUBOUIN, J. 1965: *Geosynclines*, Elsevier, Amsterdam, 335 S.  
 BENNET, C. A. — FRANKLIN, N. L. 1954: *Statistical analysis in chemistry and chemical industry*, Wiley and Sons, New York, 724 S.  
 BOSTRÖM, K. — PETERSON, M. N. A. — JOENSUU, D. — FISHER, D. E. 1969: Aluminium-

- poor ferromanganese sediments on active oceanic ridges, *Jour. Geophys. Research* (Richmond, Va.), 73, S. 3261–3270.
- BYSTRICKÝ, J. 1964: Slovenský kras, Ústr. úst. geol. Bratislava, 204 S.
- GOBBENS, C. W. 1941: Beiträge zur Geochemie des Eisens und Mangans, *Akad. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. Nachr.* (Göttingen), S. 219–230.
- CURTIS, C. D. 1969: Trace element distribution in some British Carboniferous sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 33, S. 519–523.
- FENNER, P. — HAGNER, A. F. 1967: Correlation of variations in trace elements and mineralogy of the Esopus Formation, Kingston, New York, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 31, S. 237–261.
- FOLK, R. L. 1959: Practical petrographic classification of limestones, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* (Tulsa), 43, S. 1–38.
- FOLK, R. L. 1962: Spectral subdivision of limestone types, In: *Classification of carbonate rocks*, Am. Assoc. Petrol. Geol. Memoir (Tulsa), 1, S. 62–85.
- FREDERICKSON, A. F. — REYNOLDS, R. C. 1960: Geoch. method for determining paleosalinity, *Clay and Clay Minerals*, Proc. 8th Nat. Conf. London.
- GOLDBERG, E. D. — ARRIENIUS, G. O. S. 1958: Chemistry of Pacific pelagic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 13, S. 153–212.
- GOLDSMITH, J. R. — GRAF, D. L. 1957: The system  $\text{CaO-MnO-CO}_2$ : Solid solution and decomposition relations, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 11, p. 310–334.
- GOLDSMITH, J. R. — GRAF, D. L. 1960: Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ , *Jour. Geology* (Chicago), 68, S. 324–335.
- GRAF, D. L. 1960: Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonates 1–4, *Illinois State Geol. Surv. Circ.*, 297, 298, 301, 308, 250 S.
- HANÁČEK, J. 1969: K problému geochemie vápencov triasu Malých Karpát, *Geol. práce, Správy* (Bratislava), 49, S. 123–139.
- HARDER, H. 1958: Beitrag zur Geochemie des B., *Angew. Chemie Deutschlands*, 70.
- HARDER, H. 1970: Boron content of sediments as a tool in facies analysis, *Sediment. Geology* (Amsterdam), 4, S. 153–175.
- HARTMANN, M. 1964: Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee, *Meyniana* (Kiel), 14, S. 3–20.
- JANOČKINA, Z. A. 1966: Statističeskije metody izučeniya pestrocvetov, *Nedra*, Moskva, 143 S.
- KOTÁNSKI, J. 1961: Tektogeneza i rekonstrukcja paleogeografii pasma wierchowego w Tatrach, *Acta Geol. Polonica* (Warszawa), 1, 2–3.
- KUKAL, Z. 1964: Geologie recentních sedimentů, *Vydav. ČSAV*, Praha.
- LANDERGREEN, S. 1945: Contribution to the geochemistry of B. II. The distribution of B in some Swedish sediments, rocks and iron ores, The B cycle in the upper lithosphere, *Arkiv Kemi Miner. och Geol.* (Stockholm), 19.
- LE RICHE, H. H. 1959: The distribution of certain trace elements in the Lower Lias of southern England, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 16, S. 101–122.
- LEVINSON, A. A. — LUDGWICK, J. C. 1966: Speculation on the incorporation of boron into argillaceous sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 30, S. 855–861.
- LI, Y.-H. — BISCHOFF, J. — MATHIEU, G. 1969: The migration of manganese in the Arctic basin sediments, *Earth Planet. Sci. Letters* (Amsterdam), 7, S. 265–270.
- LYNN, D. C. — BOXATTI, E. 1965: Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments, *Marine Geol.* (Amsterdam), 3, S. 257–474.
- MAHEL, M. — BUDAY, T. 1968: Regional geology of Czechoslovakia 2. The West Carpathians, *Ústř. úst. geol. Praha*, 723 S.
- MANHEIN, F. T. 1961: A geochemical profile in the Baltic Sea, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 25, S. 52–70.
- MIGDISOV, A. A. 1960: On the titanium/aluminium ratio in sedimentary rocks, *Geochemistry (USSR)*, 2, S. 178–194.
- MÍŠÍK, M. 1966: Microfacies of the Mesozoic and Tertiary Limestones of the West Carpathians, *Vydav. Slov. akad. vied Bratislava*, 269 S.
- PORRENGA, D. H. 1967: Clay mineralogy and geochemistry of recent marine sediments in tropical areas, Thesis, University of Amsterdam, Stolk-Dordt, Amsterdam, 145 S.
- PROŠLIJAKOV, B. K. 1968: V v neftosoderžajuščich karbonatnych porodach paleogena S Fergany, *Dokl. AN SSSR* (Moskva), 119, S. 741–744.
- REVELLE, R. 1955: On the history of the oceans, *Jour. Marine Res.* (New Haven), 14, 4.
- REYNOLDS, R. C. 1963: K/Rb ratios and polymorphism in illites and microclines from the clay seize tractions of Proterozoic carbonate rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 27,

- REYNOLDS, R. C. 1965a: The concentration of B in Precambrian seas. *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 29, 1.
- REYNOLDS, R. C. 1965b: *Geochim. behaviour of B during metamorphism of carbonate rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 29, 9.
- RONOV, I. B. — ERMISKINA, A. I. 1959: *Rasprostranenie Mn v osadočnych porodach*. *Geochimija* (Moskva), 3, S. 254—278.
- SCHROLL, E. 1971: Beitrag zur Geochemie des Bariums in Carbonatgesteinen und klastischen Sedimenten der ostalpinen Trias. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitt.* (Wien), 15, 4, S. 258—278.
- SHAW, D. M. — BUGRY, R. 1966: A review of boron sedimentary geochemistry in relation to new analyses of some North American shales. *Canad. Journ. Earth Sci.* (Ottawa), 3, S. 49—63.
- STRAKHOV, N. N. — ZALMANZON, E. S. — GLAGOLEVA, M. A. 1956: Types of distribution of dispersed amounts of elements in sediments of the humid zones. *Geochemistry* (USSR), 6, S. 560—569.
- VEIZER, J. 1968: *Obalová séria Vysokých Tatier — slovenská časť*. Manuscript. Geol. ústav SAV, Bratislava.
- VEIZER, J. 1970: Zonal arrangements of the Triassic rocks of the Western Carpathians: a contribution to the dolomite problem. *Jour. Sediment. Petrol.* (Tulsa), 40, S. 1287—1301.
- VEIZER, J. — DEMOVIĆ, R. 1969: *Geochemistry of sedimentary carbonate rocks (Mantles Series of the High Tatra Mountains and Middle Triassic of the Slovak Karst Region)*. *Geol. zborn. Slov. akad. vied* (Bratislava), 20, 2, S. 303—332.
- VEIZER, J. — DEMOVIĆ, R. — TURAN, J. 1971: Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. *Sediment. Geology* (Amsterdam), 5, S. 5—22.
- VINOGRADOV, A. P. — RONOV, A. B. — RYTYNSKÝ, V. M. 1952: *Izmerenija chimič. sostava karbonatnych porod Russkoj platformy*. *Izv. AN SSSR, Ser. geol.* (Moskva), 1, S. 33—50.
- WANGERSKY, P. J. — IONESCU, O. 1964: Sr, Mg, Mn in fossil foraminiferal carbonates. *Jour. Geol.* (Chicago), 72, 4.
- WEBER, J. N. 1964: Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem. *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 28, S. 1817—1868.
- WEDEPOHL, K. H. 1956: Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. *Geochim. Cosmochim. Acta* (London), 10, S. 69—148.
- WEDEPOHL, K. H. 1970: Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert. *Verh. Geol. B.-A.* (Wien), 4, S. 692—705.
- WILDEMAN, T. R. 1970: The distribution of  $Mn^{2+}$  in some carbonates by electron paramagnetic resonance. *Chemical Geology* (Amsterdam), 5, S. 167—177.
- YOUNG, W. J. 1951: *Statistical methods for chemists*. Wiley and Sons, New York, 126 S.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. CAMBEL.