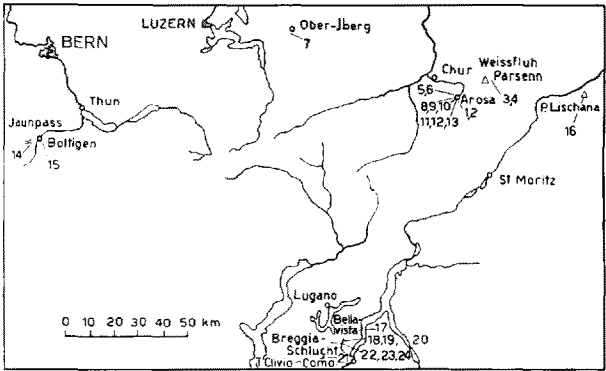


Brèves communications - Kurze Mitteilungen
Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Spurenelemente einiger schweizerischer
Ophiolithe, Radiolarite und Mergel

1. *Einleitung.* Die Untersuchungen eines der Verfasser (GRUNAU¹) über Probleme der Farbschichtung ergaben, dass die Grünfärbung alpiner Radiolarite in gewissen Fällen durch ein feinverteiltes Pigment ophiolithischer Herkunft bedingt ist. Zur weiteren Abklärung dieser Frage wurde die Bestimmung des Spurenelementgehaltes (HÜGI) von 24 Gesteinsproben (siehe Fig. und Tab. I-III) veranlasst. Dabei liess sich vermuten, der Spurenelementgehalt grüngefärbter Radiolarite müsse qualitativ analog sein wie in gleichaltrigen oder älteren Ophiolithen, quantitativ jedoch infolge starker «Verdünnung» bedeutend geringer, wenn der Grünfärbung Serpentin- oder Peridotit-Partikel zugrunde liegen.



Fundortskizze der analysierten Proben. Die Nummern beziehen sich auf Tabellen I-III.

2. *Methodisches.* Von den Handstücken wurden Durchschnittsproben entnommen und mittels eines Zeiss-Quarzspektrographen (Modell Q 24) nach der Glimmschichtmethode im Gleichstromkohlbogen analysiert (9 A, 80 V). Die Auswertung der Spektrogramme ergab die auf Tabellen I-III dargestellten Spuren-Elemente. In grösseren Mengen (meist als Hauptbestandteil) waren Elemente wie Al, Ca, Fe und Si vorhanden. Die Elemente Ag, Cd, Sc, Sn und W sind entweder nicht anwesend oder treten bloss in Mengen auf, die unterhalb der Nachweisempfindlichkeitsgrenze liegen. Die Nachweisempfindlichkeitsgrenze liegt für Ba bei 5 p.p.m., Cr 1, Cu 10, Ga 1, Mn 1, Ni 3, Pb 10, Sr 3, V 1.

3. *Ergebnisse.* Tabelle I zeigt den Spurenelementgehalt einiger Ophiolithe. In Serpentin, Peridotiten und Spiliten verhalten sich die Werte für Cu und Cr ziemlich konstant (0,01 bis höchstens 1%). Gewissen Schwankungen ist der Mn-Gehalt unterworfen, der allerdings wegen des zu geringen Auflösungsvermögens des Spektrographen und Eisenreichtums zum Teil nicht erfassbar ist. Ni ist in Serpentin und Peridotit im Ver-

gleich zu Spilit relativ angereichert, Spilite hingegen zeigen hohen Ti-Gehalt.

Tabelle I. Spurenelemente einiger Ophiolithe.

	1	2	3	4	5	6	7
Ba	st	m-st	m	m	m	s-m	m
Cr	m	m	m (+)	m (+)	m	s-m	m
Cu	m-st	m (+)	m	m	m	m	m
Ga	-	-	-	-	s	s	s
Mn	m	m	?	?	? ¹	m ²	s-m
Ni	m	s-m	s-m	s-m	s	s	s
Sr	m	s-m	s-m	s-m	s-m ³	s ⁴	s
Ti	m	m	s-m	s-m	st ⁵	st ⁶	st
V	s	s	s?	s?	s?	- (?)	s?

- ¹ MnO = 0,19%

² MnO = 0,28%

GRUNAU²
- ³ 220 p.p.m. Sr

⁴ 94 p.p.m. Sr

TUREKIAN u. KULP³
- ⁵ TiO₂ = 2,05%

⁶ TiO₂ = 4,27%

GRUNAU²
- 1 Serpentin, Arosa

2 Serpentin, Arosa

3 Peridotit, Parsennfurka

4 Peridotit, Weissfluh-Parsenn
- 5 Spilit (intersertal), Hörnli bei Arosa

6 Spilit (variolitisch), Hörnli bei Arosa

7 Spilit, Ober-Iberg (Kt. Schwyz).

Richtwerte: ss < 0,001-0,01%; s ≤ 0,01%; m ≤ 0,01%; st/stst um 1% und mehr.

In Serpentin und Peridotiten ist Cr an Picotit, untergeordnet auch an Olivin und Pyroxen, Cu an Kupferkies und Titan an Titanit, Leukoxen und Rutil gebunden (GRUNAU², GEES⁴). Dünnschliffe von Spiliten zeigen folgende Titanminerale: Titanit, Ilmenit, Leukoxen, Rutil und Anatas (GRUNAU²). Cr- und Cu-Mineralien wurden mikroskopisch nicht erkannt. Cr ist vermutlich an Pyroxen gebunden.

Ein deutlicher Unterschied im Spurenelementgehalt zwischen Serpentin und Peridotiten einerseits und Spiliten andererseits zeigt sich bloss beim Titan und, viel schwächer, beim Nickel.

Der Spurenelementgehalt einiger Radiolarite ist auf Tabelle II ersichtlich. Einen schwachen Cr-Prozentsatz besitzen bloss Radiolarite aus der Aroser Zone, aus dem Simmental und aus dem Unterengadin (Piz Lischana), während die Südtessiner Radiolarite Cr-frei sind. Mn ist sowohl in den ost- wie in den südalpinen Hornsteinen vertreten (es wurden bloss Proben untersucht, die makroskopisch keine Mn-Erze erkennen lassen). In ost-alpinen Radiolariten ist der Ti-Gehalt im Vergleich zu südalpinen Hornsteinen relativ bedeutender. Der Cu-Wert ist überall ziemlich konstant, der Ba-Gehalt (m bis st) auffallend hoch. Eine Ausnahmestellung nimmt der grüngaue Radiolarit von Rothried bei Boltigen

² H. GRUNAU, Diss. Bern 1947, p. 63.

³ K. K. TUREKIAN und J. L. KULP, Geochim. cosmochim. Acta 10, 248 (1956).

⁴ R. GEES, Schweiz. min. petrogr. Mitt. 36, 457 (1956).

¹ H. GRUNAU, Eclogae geol. Helv. 49, 505 (1957).

Tabelle II. Spurenelemente einiger Radiolarite.

	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Ba	st	m-st	m	m-st	m	m	st	st	st	st-stst	m	st	m	st
Cr	—	s	—	—	—	s-m	ss	s	s-m	—	—	ss?	—	—
Cu	m	m	m	m	s-m	m	s-m	m-st	m	s	s-m	s-m	s-m	m
Ga	—	ss	—	ss	—	ss	ss	ss-s	ss-s	ss?	ss	ss?	—	—
Mg	st	st	stst	stst	stst	stst	st-stst	stst	stst	stst	stst	stst	stst	st
Mn	s-m	s-m	m	s-m	s	m	m	m	m	m	s	m	m	s-m
Ni	—	s	ss?	—	—	—	ss-s	s-m	s	ss	—	ss?	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	ss	s	—	ss	—	—	—	—
Sr	m	s-m	s	s-m	m	s	m	st	m	m	m	m	s	m
Ti	s	s-m	s	—	—	m	m	m	m (+)	—	—	s	s	s
V	—	—	—	—	—	—	s	s	—	—	—	—	—	—

- 8 grüngrauer und rotbrauner Radiolarit, Arosa;

9 grüngrauer und grauroter Radiolarit, Arosa;

10 grüngrauer Radiolarit, Arosa;

11 grüngrauer Radiolarit, Arosa;

12 grüngrauer Radiolarit, Arosa;

13 rotbrauner Kiesel­schiefer, Arosa;

14 grüngrauer und rotbrauner Radiolarit, Jaunpass (Kt. Bern);

15 grüngrauer Radiolarit, Rothried bei Boltigen, Simmental (Kanton Bern);

16 grüngrauer Radiolarit, P. Lischana (Unterengadin, Graubünden);

17 lichtgrauer Radiolarit, Bellavista (Süd-Tessin);

18 grüngrauer Radiolarit, Breggiaschlucht (Süd-Tessin);

19 rotbrauner Radiolarit, Breggiaschlucht (Süd-Tessin);

20 rotbrauner Radiolarit, Breggiaschlucht (Süd-Tessin);

21 rotbrauner Radiolarit, T. Clivio (Oberitalien nahe Schweizer Grenze bei Arzo).

(Simmen-Decke) ein. Verglichen mit Radiolariten aus anderen tektonischen Einheiten sind in ihm Cu, Pb und Sr angereichert. Ein ähnliches gilt, wenn auch in etwas schwächerem Masse, für den Radiolarit der Jaunpass-Strasse (Simmen-Decke).

Auf Grund des Spurenelementgehaltes lassen sich drei Bezirke ausscheiden, die gleichzeitig auch mit tektonischen Einheiten zusammenfallen: 1. Der ostalpine Radiolaritbezirk (Cr und Ti relativ angereichert). 2. Der süd­alpine Radiolaritbezirk (Cr-frei und Ti-arm). 3. Der Radiolaritbezirk der Simmen-Decke im Gebiete des Simmentals (Cu, Pb und Sr relativ angereichert).

Tabelle III. Spurenelemente einiger Mergel.

	22	23	24
Ba	st	st	st-stst
Cr	s-m	—(ss?)	ss-s
Cu	m-st	m	s
Fe	stst	st-stst	stst
Ga	—	s	ss
Mg	stst	stst	stst
Mn	m ¹	m ²	m ³
Ni	m	—	s
Pb	—	s	s
Sr	m	m	m
Ti	m	m	m
V	m	—	s

¹ MnO = 0,18% ² MnO = 0,18% ³ MnO = 0,16%

- 22 dunkelgrauer, bituminöser Fische­schiefer aus der Bunten Scaglia (Breggiaschlucht, Süd-Tessin);

23 graugrüner Mergel aus der Bunten Scaglia (Breggiaschlucht, Süd-Tessin);

24 rotbrauner Mergel aus der Bunten Scaglia (Breggiaschlucht, Süd-Tessin).

Als neutrale Vergleichsbasis liegen die Spurenelementgehalte von 3 oberkretazischen Mergelproben aus der Bunten Scaglia der Breggia-Schlucht im Süd-Tessin vor (Tab. III). Eine Ausnahmestellung nimmt der dunkelgraue, bituminöse Mergel (sog. Fische­schiefer, VONDERSCHMITT⁵) ein, in dem Cr, Cu, Ni und V relativ angereichert sind. Bei dem hohen Schwefelgehalt dieses Mergels (S = 1,93%) ist die Konzentration bestimmter Schwermetallsulfide durchaus verständlich. Alle drei Proben weisen einen konstanten Mn- und Ti-Gehalt auf.

Vergleich der erhaltenen Werte. Zunächst interessiert das Verhältnis von Ophiolithen zu Radiolariten. Wie erwartet, zeigt sich beim Cr-Gehalt qualitativ eine gute Übereinstimmung zwischen Ophiolithen und Radiolariten des Ostalpins und der Simmen-Decke. Quantitativ lässt sich in den Radiolariten, bei denen die ophiolithischen Farbpartikel bloss wenige Prozente des Gesamtgesteinsvolumens ausmachen, eine «Verdünnung» und somit ein niedriger Cr-Gehalt erkennen. Dünnschliffbeobachtungen zeigen zudem, dass Picotitpartikel sehr regellos und in geringer Häufigkeit in Radiolariten auftreten. Ein gleiches wie für Cr gilt für Ti, in schwächerem Ausmass auch für Ni. Eine Sonderstellung nehmen hingegen die Cr-freien und Ti-armen Süd­tessiner Radiolarite ein.

Der Mn- und Sr-Gehalt der analysierten Radiolarite und Ophiolithe ist ziemlich konstant.

Die Spurenelementgehalte der Radiolarite sowie des grün­grauen und roten Mergels der Bunten Scaglia verhalten sich, mit Ausnahme des Cr-Wertes, überraschend ähnlich. Eine Sonderstellung kommt bloss dem bituminösen Mergel zu.

4. Geologische Deutung. Spurenelement- und Dünnschliffuntersuchungen alpiner Radiolarite und Ophiolithe ergeben folgende Gesichtspunkte:

a) Im oberjurassischen Sedimentationstrog der Arosar Zone Graubündens ist die Grünfärbung der Radiolarite und begleitenden Kiesel­schiefer auf ein feinverteil-

⁵ L. VONDERSCHMITT, Eclogae geol. Helv. 33, 212 (1941).

tes Pigment ophiolithischer Herkunft zurückzuführen. Als Materialspender fallen Serpentine und Peridotite in Betracht, deren Förderung syn- oder prae-oberjurassisch erfolgte (GRUNAU⁶, GEES⁴).

b) Die oberjurassischen Südtessiner Radiolarite zeichnen sich aus durch das Fehlen typisch lauchgrüner Farbtöne, durch einen Cr-freien und Ti-armen Spurenelementbezirk und einen beträchtlichen Karbonatanteil. Ein direkter oder indirekter Ophiolitheinfluss hat sich hier nicht bemerkbar gemacht.

c) Die Grünfärbung einiger oberjurassischer Radiolarite der Simmen-Decke ist durch ein Farbpigment unbekannter Herkunft bedingt. Es wäre vielleicht zu denken an ein prae-triasisches, kristallines Liefergebiet oder an einen jurassischen Ophiolith-Anteil der Simmen-Decke, der allerdings heute vollständig wegerodiert ist. Die spärlichen Reste von Albit-Diabasen sind bekanntlich jünger als Cenoman und älter als Priabon (ARBENZ⁷, GRUNAU⁸) und stehen somit in keiner Beziehung zur Grünfärbung.

H. R. GRUNAU und Th. HÜGI

Geologisches Institut und Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern, den 2. Mai 1957.

Summary

The trace element content of a few Swiss ophiolites, radiolarian cherts and marls has been determined by means of spectrographic methods.

Field observations, microscopical and spectrographical data lead to the conclusion that the colour of green cherts in certain areas is due to the supply of clastic peridotite- and serpentine-particles originating from a syn-temporaneous ultrabasic igneous body.

⁶ H. GRUNAU, *Eclogae geol. Helv.* 39, 258 (1947).

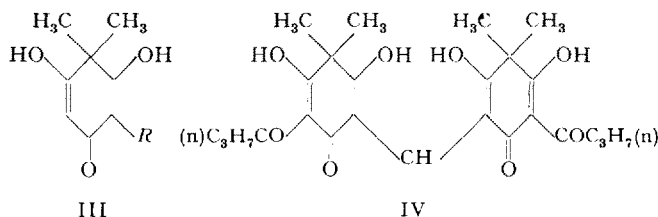
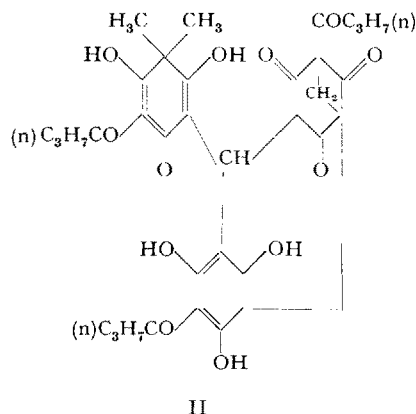
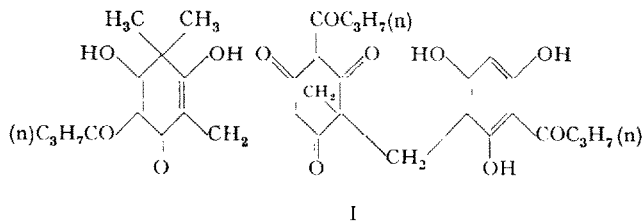
⁷ K. ARBENZ, *Beitr. geol. Karte Schweiz [N.F.]* 89, 41 (1947).

⁸ H. GRUNAU, *Schweiz. min. petrogr. Mitt.* 25, 325 (1945).

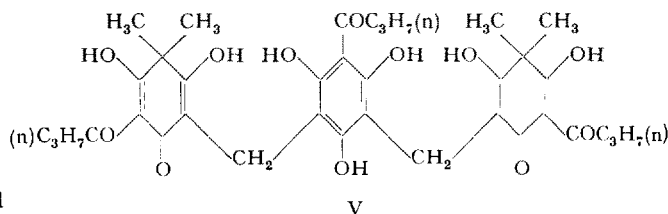
The Constitution of Filixic Acid

BOEHM¹ has proposed the alternative structures I and II for filixic acid, a major, biologically-active constituent of the resin of *Aspidium Filix mas*. These structures were based largely on the fact that filixic acid is hydrolysed by zinc dust and alkali to a mixture of butyric acid, filicinic acid (III, $R = H$) 1:3:5-trimethylphloroglucinol and *n*-butanoylfilicinic acid (III, $R = -COCH_2CH_2CH_3$). The yields of the filicinic acids produced on hydrolysis indicated that at least two filicinic acid moieties were present in the filixic acid molecule.

Also, albaspidin (IV) was obtained when filixic acid was refluxed for a prolonged time with ethanol. *Bis*-benzene-azophlorobutyrophenone was formed when filixic acid was treated with diazoaminobenzene. These degradation experiments suggested that filixic acid contained two *n*-butanoylfilicinic acid units, as in albaspidin, combined with a single phlorobutyrophenone unit. In order to account for the formation of 1:3:5-trimethylphloroglucinol in the reductive hydrolysis, structures were proposed in which more than one methylene bridge connected particular nuclei.



We suggest the alternative structure V for filixic acid.



This indicates a molecular formula $C_{36}H_{44}O_{12}$ (required: C, 64.6; H, 6.63; O, 28.71) which agrees well with our experimental results (found: C, 64.6; H, 6.50; O, 29.00) and those of BOEHM, but cannot be distinguished with certainty by this means from the formulae $C_{35}H_{40}O_{12}$ (required: C, 64.4; H, 6.14; O, 29.46) proposed by BOEHM. On the basis of the structure V the formation of 1:3:5-trimethylphloroglucinol is to be attributed to a disproportionation reaction² similar to that which leads to the formation of 1:3:5-trimethylphloroglucinol from flavaspidic acid³. Similarly, it has been shown that albaspidin may be formed from flavaspidic acid by disproportionation in mild alkaline conditions³. This provides an explanation for the formation of albaspidin from filixic acid that does not require that the two butanoylfilicinic acid units in filixic acid should be in adjacent positions.

² A. J. BIRCH, *J. chem. Soc.* 1951, 3026.

³ A. MCGOOKIN, A. ROBERTSON, and T. H. SIMPSON, *J. chem. Soc.* 1953, 1828.

¹ R. BOEHM, *Liebigs Ann. Chem.* 318, 253 (1901).