



F O R S C H U N G S G E S E L L S C H A F T J O A N N E U M

Sektion Rohstoffforschung

Roseggerstrasse 15, A - 8700 Leoben, Austria

Tel.: 03842/43053-14 Telex: 33475 FGJRF A

Leitung: a.o.Univ.Prof.Dr.mont. J. WOLFBauer



"Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme"
Mineralogische, geochemische und statistische
Detailuntersuchungen an Bachsedimenten
im alpinen Bereich

C. REIMANN

Berichte der Geologischen Bundesanstalt - Band 10

Dezember 1987

Endbericht zu den Projekten:
ÜLG 3A, Teil I (1983), Teil II (1984)
ÜLG 3B, Teil I (1983), Teil II (1985)

Finanziert aus Mitteln zum Vollzug des Lagerstättengesetzes unter der
Betreuung der Geologischen Bundesanstalt

PROJEKTORGANISATION

Wissenschaftliches Projektteam

Univ.Prof.Dipl.Ing.Dr. R. Dutter - Statistik

Dipl.Ing.Dr.mont. H. Kürzl - Projektkonzeption, multivariate Datenanalyse

Dr.phil. H. Peer - Geologie

Dipl.Min.Dr.mont. C. Reimann - Geochemie, Mineralogie

Univ.Prof.Dipl.Ing.Dr.mont. J. Wolfbauer - Projektkonzeption und -management

Dipl.Ing. F. Wurzer - Statistik

Leitende Bearbeitung

Dipl.Min.Dr.mont. C. Reimann - Planung, Koordination, Geochemie, Mineralogie

Dipl.Ing. F. Wurzer - Statistik

Datenverarbeitung, Computergrafik

K. Köck

T. Leitner

W. Kastenhofer

Kartenerstellung

Dipl.Ing. A. Gharehkhani

M. Hochreiter

G. Plaschke

Probenahme

W. Martinelli

H. Huemer

R. Temmel

D. Piel

Probenvorbereitung

Dipl.Ing. A. Gharehkhani

Sekretariat

A. Mörzl

G. Ebentheuer

H. Stopar

Analysen

Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Geotechnisches Institut

IMPRESSUM: Alle Rechte für In- und Ausland vorbehalten.

Medieninhaber, Herausgeber und Verleger: Geologische Bundesanstalt,
1030 Wien, Rasumofskygasse 23. Verlagsort: Wien, Herstellungsort: Wien.

Ziel der "Berichte der Geologischen Bundesanstalt" ist die Verbreitung
wissenschaftlicher Ergebnisse durch die Geologische Bundesanstalt.

Nicht im Buchhandel erhältlich.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Programm "geochemische Basisaufnahme des Bundesgebietes" wurde 1978 von einem Fachteam unter der Federführung der Geologischen Bundesanstalt konzipiert und war als Hauptvorhaben zur Revitalisierung der angewandten Lagerstättenforschung und der Rohstoffversorgungssicherung in Österreich ausgelegt. Die Beprobung rund des halben Bundesgebietes war im wesentlichen 1981 abgeschlossen. Erste Auswertungsberichte liegen aus 1980 und 1982 vor. Die daraus erkennbaren offenen Fragen veranlaßten 1982 die Rohstoffforschung Leoben (Dr. H. Kürzl) das Konzept eines mehrteiligen begleitenden Grundlagenuntersuchungsprogrammes zur Feststellung der statistischen Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme allgemein und der Identifizierung von Anomalieparametern im besonderen, vorzulegen.

Die Ergebnisse des nunmehr vorliegenden Forschungsberichtes zur "Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme" sollen die Basis für zukünftige Detailauswertungen und Interpretationen des vorliegenden Datenbestandes von 29717 auf je 36 Elemente analysierten Bachsedimentproben, sowie für weitere Arbeiten auf dem Gebiet der Bachsedimentgeochemie in Österreich bilden. Die Untersuchungen wurden in drei für das Gesamtgebiet der Zentralzone der Basisaufnahme als repräsentativ angesehenen Testgebieten (Westliche Grauwackenzone, Niedere Tauern und Stubalpe) durchgeführt und gliedern sich in zwei Hauptteile:

- (1) mineralogische und geochemische Untersuchungen zum besseren Verständnis des Elementverhaltens in alpinen Bachsedimenten der Kornfraktion < 0.18 mm und des Zusammenhanges zwischen der Geochemie der Herkunftslithologie und der zugehörigen Bachsedimentprobe und
- (2) statistische Untersuchungen zur Auswertbarkeit der vorliegenden Meßwerte sowie Methodenentwicklungen und -anpassungen, die eine optimale Auswertung und graphische Präsentation der Daten sicherstellen sollen.

Es zeigt sich, daß in der für die Basisaufnahme gewählten Kornfraktion < 0.18 mm Quarz und Feldspat selektiv angereichert werden. Eine durchschnittliche Bachsedimentprobe dieser Fraktion besteht im Mittel zu 70-80 % aus nur diesen beiden Mineralen. Ein wesentlicher Gehalt an Tonmineralen zur Adsorption von in Lösung transportierten Schwermetallen ist in dieser Fraktion mittels Röntgendiffraktion nicht feststellbar.

Allerdings ist ein Lösungstransport von Metallionen mit anschließender Adsorption bei den in alpinen Bächen beobachteten pH/Eh-Bedingungen nicht im maßgeblichen Umfang zu erwarten. Dies beeinträchtigt natürlich von vornherein die möglichen Transportweiten von Buntmetallanomalien da es die Ausbildung von hydromorphen Anomalien verhindert. Ein Vorteil der recht hohen und in allen drei Testgebieten überraschend einheitlichen pH-Werte (pH 7.2 - 8.3) ist jedoch, daß lokale Störeffekte wie z.B. die Kopräzipitation von Schwermetallen mit Fe und Mn oder die pH-abhängige Bindung von hohen Schwermetallgehalten an organisches Material, die sonst oft zu Falschanomalien führen, zumindest im ostalpinen Kristallin nicht zu erwarten sind. Die meisten Metalle werden vielmehr unmittelbar als Hydroxide ausfallen, wenn sich metallhaltige Lösungen mit dem Bachwasser vermischen. Solcherart entstandene Metallanreicherungen werden sich in einer feineren Kornfraktion als < 0.18 mm (z.B. < 0.064 mm) wegen ihrer sehr viel größeren spezifischen Oberfläche am ehesten nachweisen lassen. Gleichzeitig ist in einer feineren Fraktion die Verdünnung der Probe durch den für die Prospektion uninteressanten Quarz- und Feldspatanteil sehr viel geringer.

Untersuchungen zu den Elementgehalten in 5 verschiedenen Kornfraktionen zeigen, daß für die überwiegende Mehrzahl der Elemente die Elementgehalte in feineren Kornfraktionen als < 0.18 mm (z.B. < 0.064 mm) deutlich höher sind und zudem auch noch die beobachtete natürliche Variabilität der Daten größer wird. Daher eignen sich sehr feine Kornfraktionen

(z.B. < 0.064 mm) - eventuell in Verbindung mit einem Schwermineralkonzentrat - am besten für Bachsedimentuntersuchungen im alpinen Bereich. Die beobachteten großen Unterschiede im Elementgehalt der verschiedenen untersuchten Fraktionen bedeuten auch, daß der für eine Probe der Fraktion < 0.18 mm gemessene Analysenwert stark von der Korngrößenverteilung der Probe abhängt. Als weiterer Vorteil der Fraktion < 0.064 mm ergibt sich damit, daß die Proben untereinander besser vergleichbar werden, da das mögliche Korngrößenspektrum in der feineren Fraktion sehr viel enger begrenzt ist. Die Vorteile der Beprobung einer feineren Fraktion müssen natürlich gegen den Nachteil der dabei entstehenden Mehrkosten bei der Probenahme abgewogen werden. Bei einer Beprobung mit einer anderen Kornfraktion als < 0.18 mm oder mit einem anderen Probenmedium als Bachsediment sind jedenfalls weitere Hinweise auf unbekannte Vererzungen zu erwarten.

Versuche mit Teilaufschlüssen in 5 Schritten belegen, daß der Hauptteil der in den Proben beobachteten Metallgehalte erst im Vollaufschluß freigesetzt wird. Bei insgesamt 90 Proben der Fraktion < 0.18 mm konnten mit ganz wenigen Ausnahmen keine wesentlichen Metallgehalte gefunden werden, die (1) an Tonminerale adsorbiert sind, (2) in Karbonatform vorliegen, (3) an Mn-oxide/hydroxide gebunden sind, (4) an Fe-hydroxide gebunden sind und/oder (5) als Sulfide vorliegen oder an organisches Material gebunden sind. Dies bestätigt, daß die Wahl von Vollaufschlüssen für die Basisaufnahme richtig war. Die Teilaufschlüsse liefern zwar gelegentlich interessante Ergebnisse und in einigen Fällen für einzelne Elemente auch ein günstigeres Anomalie-/Untergrundverhältnis, doch ist die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse im allgemeinen schlecht und keiner der gewählten 5 Teilschritte erweist sich für mehr als 2-3 Elemente als ideal und damit als für ein größeres Prospektionsvorhaben erfolgversprechend einsetzbar.

Der Übergang vom Gestein zum Bachsediment erfolgt nach vorliegenden Untersuchungen durch direkte mechanische Aufarbeitung der Gesteine ohne wesentlichen Einfluß chemischer Vorgänge. Dabei kommt es je nach Gesteinstyp sowohl zu selektiven Anreicherungen als auch Abnahmen im Mineralbestand. Offensichtlich spielt dabei eine Reihe von Vorgängen eine Rolle, die in diesem Rahmen nicht alle geklärt werden konnten. Jedenfalls reichen auch die zusätzlich zur Kenntnis der Herkunftslithologie der Bachsedimente in die Auswertungen miteinbezogenen Daten zum physiko-/chemischen Umfeld und zur Topographie im Einzugsgebiet nicht, um den Elementgehalt einer Probe sicher vorherzusagen zu können. Vielmehr ist an eine Kombination von weiteren Einflußgrößen wie z.B. die Verwitterungsbeständigkeit und Härte der verschiedenen Gesteine im Einzugsgebiet, ihr individueller Abstand zum Probenahmepunkt, die Korngrößenverteilung jeder einzelnen Probe und die (gemessene) Strömungsgeschwindigkeit des Baches zu denken. Ihr Einfluß könnte nur in weiterführenden Projekten geklärt werden, die generelle Erhebung aller nur denkbaren möglichen Einflußgrößen im Rahmen einer Basisaufnahme verbietet sich jedoch von selbst. Jedenfalls aber wird das geochemische Signal der Herkunftslithologie im Bachsediment oft so stark verändert, daß es nur noch bei Kenntnis und Beachtung zumindest eines Teiles dieser Vorgänge erkenn- und damit eindeutig interpretierbar ist. Hier muß geologisches Fachwissen in die Auswertungen einfließen.

Die statistische Laborkontrolle zeigt, daß für umfangreichere geochemische Projekte eine externe Kontrolle der Analysenergebnisse notwendig ist. So konnten als Ergebnis der externen Laborkontrolle in diesem Projekt z.B. Maßnahmen ergriffen werden, um Folgen von Probenvertauschungen zu bereinigen. Bei einem Ringversuch zur Abschätzung der Richtigkeit der Analysenwerte über einen Bachsedimentstandard schneidet das GTI Arsenal bei der Mehrzahl der Elemente im internationalen Vergleich ausgesprochen gut ab. Für einige Elemente, speziell As, Sb, U und W, ergibt sich die für den Probentyp Bachsedimente berechnete Bestimmungsgrenze der gewählten Analysemethoden als so hoch, daß mehr als 3/4 aller Analysenergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Hier gibt es heutzutage (1986) sehr viel bessere Methoden als zu Beginn der Basisaufnahme (gerade für die 4 genannten Elemente bieten sich z.B. Neutronenaktivierungsanalysen an, die seit Mitte der 80er Jahre für Großserien in Canada äußerst kostengünstig angeboten werden). Bei zukünftigen Projekten sollten für diese Elemente die bisherigen Analysemethoden nicht mehr eingesetzt werden. Ein ein-

faches System für eine durch den Auftraggeber erfolgende externe Laborkontrolle wird vorgestellt.

Als wesentlichstes Ergebnis einer Varianzanalyse zeigt sich, daß die Probenahmedichte für die geologischen und topographischen Verhältnisse der Alpen sehr hoch (sehr viel größer als 1 Probe pro km²) sein muß, um die kleinräumigen lithologischen Unterschiede und vor allem auch Vererzungen jeweils sicher in den Daten erkennen zu können. Zusätzlich zeigt sich, daß mit den vorliegenden Daten erstellte regionale geochemische Einzelelementkarten nicht stabil sind. Der Verfahrensfehler ist zudem für die Mehrzahl der Elemente im Vergleich zur natürlichen geochemischen Variabilität hoch, so daß es von Bedeutung wird, möglichst wenige Werteklassen zu kartieren, um die übermäßige Abbildung des Verfahrensfehlers in den Karten zu vermeiden.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß mit vorliegenden Meßdaten verlässliche geochemische Karten nur bei Einsatz spezieller statistischer Methoden erstellt werden können. Diese Methoden bietet die explorative Datenanalyse; zusätzliche multivariate Auswertungen zeigten die Existenz von Multielementbeziehungen. Im Rahmen einer Hauptkomponentenanalyse konnte gezeigt werden, daß die multivariaten Methoden in der Lage sind, zur Auswertung der Daten Wesentliches beizutragen. Im Rahmen multipler Regressionen gelingt es, bereits nur unter Zuhilfenahme der vielen analysierten Haupt- und Spurenelemente ein besseres Untergrundmodell als mit der hier verwendeten digitalisierten und codierten Geologie zu berechnen. Das physiko/chemische Umfeld trägt dabei in den Alpen zu einer weiteren Varianzerklärung nichts mehr bei. Dies vereinfacht die weitere Auswertung der Daten der Basisaufnahme beträchtlich.

Es ist nicht gelungen, die meisten der von den Probenehmern im Rahmen der Feldarbeiten aufgenommenen ausführlichen Daten des eigens entworfenen Probenahmeprotokolles sinnvoll in die Auswertungen einzubeziehen. Sämtliche Schätzwerte (z.B. Fließgeschwindigkeit, Anteil an organischem Material) erweisen sich trotz guter Einarbeitung und Einsatz besonders qualifizierter Mitarbeiter als zu subjektiv, um weiter verrechnet zu werden. Sollen solche Werte später verrechnet werden, ist es notwendig, zusätzliche objektive Meßgrößen (z.B. Glühverlust, Strömungsgeschwindigkeit), die einen nicht unerheblichen Mehraufwand bei den Geländearbeiten und/oder Analysen bedingen, zu erheben.

Insgesamt erlauben die Resultate von Laborkontrolle und Varianzanalyse in gemeinsamer Betrachtung eine gute Einschätzung bei welchen Elementen im jeweiligen Arbeitsgebiet Schwierigkeiten bei der Auswertung zu erwarten sind. Da die Proben insgesamt auf 36 Elemente analysiert wurden, wird sich eine Vielzahl von Elementen jedoch immer und in jedem Gebiet auswerten lassen, schon gar, wenn in die Auswertungen geologisches Fachwissen miteinfließt. Generell große Vorsicht ist jedoch bei flächenverrechneten Karten angebracht. Als besonders hilfreich für die Interpretation der Ergebnisse der Basisaufnahme erweisen sich:

- univariate regionale Darstellungen (Gebiete > 500 km²) der Elementgehalte eingeteilt nach Boxplotgrenzen und kartiert mit EDA-Symbolen
- Multielementausreißertabellen
- die detaillierte Verfolgung der Elementgehalte im Verlauf jeweils eines Bachsystems und
- Boxplotvergleiche der Elementgehalte von Proben aus verschiedenen Gebieten oder aus verschiedenen Herkunftslithologien.

Bei Einsatz der vorgestellten Methoden können unter Berücksichtigung der Eigenheiten der Daten geochemische Karten erstellt werden, die vor allem für die weitere geologische Erforschung Österreichs von großem Wert sind. Es ergeben sich zudem deutliche Hinweise sowohl auf die altbekannten als auch auf mögliche neue Vererzungen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINFÜHRUNG	1
2. GEBIETSAUSWAHL	3
2.1 Kriterien zur Gebietsauswahl	3
2.2 Geologischer Überblick der Testgebiete und Beschreibung der bekannten Vererzungen	6
2.2.1 Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone - Erzbach, Viehhofen und Schernergraben / Gadenstättergraben	7
2.2.2 Gebiet 2: Niedere Tauern - Walchenbach, Öblarn und Sattental, Pruggern	10
2.2.3 Gebiet 3: Stubalpe - Kothbach und Stüblergraben	14
3. PROBENAHE UND VORBEREITUNG	17
3.1 Bachsedimente	17
3.2 Bodenproben	22
3.3 Gesteinsproben	23
4. ANALYSENMETHODEN	26
5. LABORKONTROLLE	27
5.1 Kontrolle auf systematische Fehler	28
5.2 Kontrolle auf Zeittrends und Vergleichbarkeit verschiedener Probeneinsendungen	29
5.2.1 Herstellung des Projektstandards	29
5.2.2 Ergebnisse	29
5.2.2.1 Probenverlauschungen	29
5.2.2.2 Zeittrends und Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse des Standards	32
5.2.2.3 "Richtigkeit" der Analysenergebnisse der für die Basisaufnahme eingesetzten Analysenmethoden	37
5.3 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse und Berechnung der Bestimmungsgrenze der Analysenmethoden	38
6. VERFAHRENSKONTROLLE	44
6.1 Einfluß der Probenvorbereitung	46
6.2 Berechnung der Varianzen	47
6.2.1 Varianzanalyse Gesamtgebiet	47

	Seite
6.2.2 Varianzanalyse Einzelgebiete	52
6.2.2.1 Varianzanalyse für Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone (Erzgraben, Schernergraben, Gadenstättergraben)	52
6.2.2.2 Varianzanalyse für Gebiet 2, Niedere Tauern (Walchen und Sattental)	58
6.2.2.3 Varianzanalyse für Gebiet 3, Stubalpe (Kothgraben und Stüblergraben)	62
6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Varianzanalysen	65
 7. SPEZIALUNTERSUCHUNGEN	 67
7.1 Messung von pH, Eh und Leitfähigkeit	67
7.1.1 Wiederholbarkeit der Messungen	67
7.1.2 Anwendung von pH und Eh in der Explorationsgeochemie	68
7.1.3 Zusammenstellung der Meßergebnisse	69
7.1.4 Ungewöhnliche Meßergebnisse	70
7.2 Überprüfung der Verwertbarkeit der Angaben des Probenahme- protokolls	71
7.2.1 Überprüfung der Zuverlässigkeit der geschätzten Werte	72
7.2.2 Abhängigkeit Datum der Probenahme / Menge an Feinfraktion und Bachordnung / Menge an Feinfraktion	74
7.2.3 Abhängigkeit der Analysenergebnisse vom geschätzten Gehalt der Proben an organischem Material	75
7.2.4 Abhängigkeit der Analysenwerte von der Hauptgesteinsart im Bachgeröll an der Probenahmestelle	76
7.2.5 Zusammenhang zwischen den Analysenwerten und den pH-, Eh- und Leitfähigkeitsmessungen am Probenahmepunkt	78
7.3 Saisonale Abhängigkeiten - Einfluß des Probenahmezeit- punktes auf das Analysenergebnis im Verlauf mehrerer Monate	79
7.4 Zusammenhänge zwischen Feinanteil der Proben und den Analysenergebnissen der Proben	83
7.5 Korngrößenuntersuchungen	84
7.6 Mineralogische Zusammensetzung der Bachsedimente	89
7.6.1 Röntgendiffraktometeraufnahmen	90
7.6.2 Normmineralberechnungen	94
7.7 Teilaufschlüsse	95
7.7.1 Qualitätskontrolle der verschiedenen Teilaufschlußschritte	96
7.7.2 Ergebnisse der Teilaufschlüsse	99

	Seite
7.7.3 Eignung der verschiedenen Aufschlußmethoden für Prospek- tionszwecke	103
8. UNIVARIATE GEOCHEMISCHE KARTIERUNG	106
8.1 Geochemische Kartierung der Testgebiete	112
8.1.1 Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone	112
8.1.2 Gebiet 2: Niedere Tauern	116
8.1.3 Gebiet 3: Stubalpe	120
8.2 Verfolgung der Elementgehalte im Bachverlauf	124
8.2.1 Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone	124
8.2.2 Gebiet 2: Niedere Tauern	129
8.2.3 Gebiet 3: Stubalpe	129
8.3 Diskussion der Ergebnisse der univariaten geochemischen Kartierung in den drei Testgebieten	130
9. GESTEINSANALYSEN	132
9.1 Vergleich der Gesteins-, Bachsediment- und Bodenanalysen in den drei Testgebieten	134
9.2 Vergleich der Gesteins-, Bachsediment- und Bodenanalysen in Einzellithologien	137
10. VERGLEICHSBEPROBUNG RAURIS	147
11. MULTIVARIATE AUSWERTUNG	150
11.1 Gruppierungen	151
11.2 Multiple Regressionen	156
11.2.1 Regressionsmodell, Vorgangsweise und Erläuterungen einiger Grundbegriffe	157
11.2.2 Ergebnisse der Regression in Gebiet 3, Stubalpe	160
11.2.2.1 Grundmodelle	162
11.2.2.2 Einbeziehung des physiko/chemischen Umfeldes	171
11.2.2.3 Stufenmodell	172
11.2.2.4 Wichtige Ergebnisse aus statistischer Sicht und Zusammen- fassung	174
11.2.3 Ergebnisse im erweiterten Testgebiet 2, Niedere Tauern	175
11.2.3.1 Grundmodelle	177
11.2.3.2 Zusätzliche Einführung der vorhandenen Umfeldvariablen in das Regressionsmodell in Gebiet 2	184

	Seite
11.2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der multiplen Regressionen in Gebiet 2	184
11.3 Untersuchungen des multivariaten Elementverhaltens in Gebiet 2, Niedere Tauern	185
12. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE	195
13. DANKSAGUNG	206
14. LITERATUR	207

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
Abb. 1: Lage der drei Testgebiete in Österreich	6
Abb. 2: Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone (nach Hinweisen von D. Garbe, Hamburg)	8
Abb. 3: Geologische Karte von Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone (nach Unger, 1973)	9
Abb. 4: Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Walchen (nach Lagerstättenarchiv von Prof. Friedrich)	11
Abb. 5: Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Sattental (nach Lagerstättenarchiv von Prof. Friedrich)	12
Abb. 6: Geologische Karte von Gebiet 2, Niedere Tauern (nach Flügel und Neubauer, 1984)	13
Abb. 7: Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 3, Stubalpe (nach Lagerstättenarchiv Prof. Friedrich)	14
Abb. 8: Geologische Karte von Gebiet 3, Stubalpe (nach Becker, 1980 A)	16
Abb. 9: Probenahmeprotokoll für die Bachsedimentbeprobung	18
Abb. 10: Vergleichbarkeit der Probenahmen: Vorgangsweise Basisaufnahme / Vorgangsweise Forschungsgesellschaft Joanneum (FGJ)	19
Abb. 11: Probenvorbereitungsschema für die Bachsedimente	19
Abb. 12: Karte der Probenahmepunkte der Bachsedimentproben in Gebiet 1	20
Abb. 13: Karte der Probenahmepunkte der Bachsedimente in Gebiet 2 A: Teilbereich Walchen, B: Teilbereich Sattental	21
Abb. 14: Karte der Probenahmepunkte der Bachsedimente in Gebiet 3	22
Abb. 15: Karte der Probenahmepunkte der Gesteinsproben in Gebiet 1	23
Abb. 16: Karte der Probenahmepunkte der Gesteinsproben in Gebiet 2, A: Teilbereich Walchen, B: Teilbereich Sattental	24
Abb. 17: Karte der Probenahmepunkte der Gesteinsproben in Gebiet 3	25
Abb. 18: Harmonische Kurven zur Ausreißererkennung in den Standardanalysen	30
Abb. 19: Analysenergebnisse des Projektstandards 2999 für Cr und Zn in Abhängigkeit vom Analysenblock (=Zeitverlauf)	36

	Seite
Abb. 20: Vergleich der Analysenergebnisse des Standards 2999 auf Pb in 7 Labors	38
Abb. 21: Berechnung der Reproduzierbarkeit im gesamten beobachteten Wertebereich und der Bestimmungsgrenze nach Reimann und Wurzer (1986) am Beispiel der Elemente As und Ca	39
Abb. 22: Mögliche Konfiguration der Laborkontrolle für ein Geochemieprojekt	40
Abb. 23: Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für das Gesamtgebiet	50
Abb. 24: Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 1	55
Abb. 25: Karten der Verteilung von Duplikatanalysen der selben Proben auf Vanadium in Gebiet 1	57
Abb. 26: Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 2	60
Abb. 27: Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 3	64
Abb. 28: Eh/pH Stabilitätsbeziehungen zwischen Eisenoxiden, -sulfiden und -karbonaten in Wasser bei 25 Grad Celsius und 1 Atmosphäre Druck	70
Abb. 29: Zusammenhang zwischen der Schätzung des organischen Materials und der schätzenden Probenehmergruppierung	72
Abb. 30: Zusammenhang zwischen der zum Sieben genommenen Probenmenge und den Probenehmergruppierungen	73
Abb. 31: Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Proben an Feinmaterial der Fraktion < 0.18 mm und den Probenehmergruppierungen	73
Abb. 32: Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Proben an Feinmaterial und dem Datum der Probenahme	74
Abb. 33: Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Proben an Feinmaterial und der Bachordnung	75
Abb. 34: Zusammenhang zwischen der Schätzung des Gehaltes an organischem Material und den Analysenergebnissen für Zn	76
Abb. 35: Zusammenhang zwischen der am Probenahmepunkt im Bachgeröll beobachteten Hauptgesteinsart und den Analyseergebnissen für Kobalt und Blei	77

	Seite
Abb. 36: Graphische Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Variablen pH, Eh, LF, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn und Zr in Form von xy-Diagrammen im "Draftman's Display"	78
Abb. 37: Abhängigkeit des Gehaltes der Proben an Feinmaterial der Fraktion < 0.18 mm vom Monat der Probenahme am Beispiel von Gebiet 1	79
Abb. 38: Änderung der Elementgehalte der Proben in den drei Testgebieten in Abhängigkeit vom Monat der Probenahme am Beispiel der Elemente Aluminium, Arsen und Kalium	82
Abb. 39: Elementgehalte von 5 verschiedenen Kornfraktionen in den drei Testgebieten am Beispiel der Elemente Arsen, Blei und Strontium	86
Abb. 40: Röntgendiffraktometeraufnahme der Probe 2001 mit Auswertung	91
Abb. 41: Detaillierte Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001	92
Abb. 42: Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001 nach dem Quellen mit Äthylenglykol	92
Abb. 43: Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001 nach dem Trocknen bei 110 Grad Celsius	93
Abb. 44: Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001 nach dem Glühen bei 500 Grad Celsius	93
Abb. 45: Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität des Quarz-peaks bei $d = 3.34 \text{ \AA}$ und dem berechneten CIPW-Normgehalt der Probe an Quarz	95
Abb. 46: Graphische Darstellung der mittleren Gehalte der Proben aus den drei Testgebieten in den verschiedenen Teilaufschlüssen	101
Abb. 47: Vergleich der Gehalte aller Proben aus Gebiet 1 in den verschiedenen Teilaufschlüssen am Beispiel der Elemente Kobalt und Kupfer	104
Abb. 48: Vergleich der Gehalte aller Proben aus Gebiet 2 in den verschiedenen Teilaufschlüssen am Beispiel der Elemente Kupfer und Blei	105
Abb. 49: Vergleich der Gehalte aller Proben aus Gebiet 3 in den verschiedenen Teilaufschlüssen am Beispiel der Elemente Kupfer und Kobalt	105

	Seite
Abb. 50: Erklärung des Boxplots in Kombination mit den für die geochemische Kartierung verwendeten EDA-Symbolen	107
Abb. 51: Geochemische Kartierung der Kalziumgehalte der Bachsedimente im erweiterten Testgebiet 2 mit Originaldaten der Basisaufnahme unter Verwendung von Boxplot-Grenzen für die Klasseneinteilung und EDA-Symbolen	110
Abb. 52: Geochemische Kartierung der Arsengehalte der Bachsedimente im erweiterten Testgebiet 2 mit Originaldaten der Basisaufnahme unter Verwendung von Boxplot-Grenzen für die Klasseneinteilung und wachsendem Ausreißersymbol	111
Abb. 53: Geochemische Kartierung der Kupfergehalte der Bachsedimente in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone	113
Abb. 54: Verteilung der Kupfergehalte in verschiedenen Kornfraktionen in Gebiet 1	114
Abb. 55: Geochemische Kartierung der Kupfergehalte der Bachsedimente in Gebiet 2, Niedere Tauern	117
Abb. 56: Geochemische Kartierung der Kupfergehalte der Bachsedimente in Gebiet 3, Stubalpe	121
Abb. 57: Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, am Beispiel der Elemente Kalzium, Aluminium, Arsen, Kobalt und Kupfer	125
Abb. 58: Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Walchen, am Beispiel der Elemente Kalzium, Aluminium, Kupfer, Blei und Zink	126
Abb. 59: Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Sattental, am Beispiel der Elemente Kalzium, Aluminium, Kupfer, Blei und Zink	127
Abb. 60: Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 3, Stubalpe, Teilbereich Kothgraben, am Beispiel der Elemente Kalzium, Natrium, Arsen, Kobalt und Kupfer	128
Abb. 61: Vergleich der Urangehalte in Bachsediment-, Boden- und Gesteinsproben in den drei Testgebieten	135
Abb. 62: Vergleich der Vanadiumgehalte in Bachsediment-, Boden- und Gesteinsproben in den drei Testgebieten	135
Abb. 63: Vergleich der Aluminiumgehalte in Gebiet 3. A: in den verschiedenen Probenmedien je Lithologie; B: in den verschiedenen Lithologien je Probenmedium	138

	Seite
Abb. 64: Multivariate Darstellung der Korrelation aller analysierten Elemente (außer Sb) in Baumform. A: in Amphiboliten; B: in Bachsedimenten, deren Einzugsgebiete von Amphiboliten aufgebaut werden	140
Abb. 65: Multivariate Darstellung der Korrelation aller analysierten Elemente (außer Sb) in Baumform, A: in Gneisen, B: in Bachsedimenten, deren Einzugsgebiete von Gneisen aufgebaut werden	141
Abb. 66: Multivariate Darstellung der Korrelation aller analysierten Elemente (außer Sb) in Baumform, A: in Glimmerschiefern, B: in Bachsedimenten, deren Einzugsgebiete von Glimmerschiefern aufgebaut werden	142
Abb. 67: Lage der Probenahmepunkte der Vergleichsbeprobung Rauris	148
Abb. 68: Ergebnisse einer Clusteranalyse mit den chemischen Analysen (alle Elemente außer Sb) für die Gesteinsproben aus Gebiet 3, Stubalpe	152
Abb. 69: Ergebnis einer Clusteranalyse mit den chemischen Elementen (alle außer Sb) für die Bachsedimente	155
Abb. 70: Gebiet 3, Stubalpe: Geologie, Bäche, Einzugsgebiete und Höhenmodell für die multiplen Regressionen	161
Abb. 71: Gebiet 3, Stubalpe: Untergrund nach multipler Regression mit den Gesteinscodes	165
Abb. 72: Gebiet 3, Stubalpe: Residuen nach multipler Regression mit den Gesteinscodes	166
Abb. 73: Gebiet 3, Stubalpe: Untergrund nach multipler Regression mit den Normmineralen	167
Abb. 74: Gebiet 3, Stubalpe: Residuen nach multipler Regression mit den Normmineralen	168
Abb. 75: Gebiet 3, Stubalpe: Untergrund nach multipler Regression mit den Hauptelementen	169
Abb. 76: Gebiet 3, Stubalpe: Residuen nach multipler Regression mit den Hauptelementen	170
Abb. 77: Erweitertes Testgebiet 2: Geologie, Bäche, Einzugsgebiete wie für die multiplen Regressionen verwendet	176
Abb. 78: Gebiet 2, Niedere Tauern: Untergrund nach multipler Regression mit den Gesteinscodes	179
Abb. 79: Residuen nach multipler Regression mit den Gesteinscodes	180

	Seite
Abb. 80: Untergrund nach multipler Regression mit den Haupt- und Spurenelementen	182
Abb. 81: Residuen nach multipler Regression mit den Haupt- und Spurenelementen	183
Abb. 82: Lage aller multivariaten Ausreißer aus einer Hauptkomponentenanalyse im erweiterten Testgebiet 2	193
Abb. 83: Lage aller bekannten Vererzungen und Mineralisationen im erweiterten Testgebiet 2	193

TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
Tab. 1: Zusammenfassung der wesentlichen Charakteristika der drei Testgebiete	7
Tab. 2: Analysen von Erz- und Schlackenproben aus Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone	10
Tab. 3: Erzanalysen aus Gebiet 2, Niedere Tauern	12
Tab. 4: Analysenergebnisse von Erz- und Schlackenproben aus Gebiet 3, Stubalpe	15
Tab. 5: Projektstandard 2999 (Bachsediment, -80 mesh ($< 0.18 \text{ mm}$)), Analysenergebnisse GTI/Arsenal. Zur Berechnung von Mittelwert, Standardabweichung und Reproduzierbarkeit (R_c) wurden alle verfügbaren Analysenergebnisse herangezogen. Die 95%-Grenzen definieren denjenigen Wertebereich, in den 95 von 100 Analysen ein und derselben Probe bei dem gegebenen Mittelwert und der beobachteten Reproduzierbarkeit R_c fallen.	34
Tab. 6: Projektstandard 2999 (Bachsediment, -80 mesh ($< 0.18 \text{ mm}$)), Analysenergebnisse GTI/Arsenal. Zur Berechnung von Mittelwert, Standardabweichung und Reproduzierbarkeit (R_c) wurden nur diejenigen Analysenergebnisse herangezogen, die innerhalb der Toleranzgrenzen lagen, die also bei einer laborunabhängigen Qualitätskontrolle auch tatsächlich akzeptiert worden wären.	35
Tab. 7: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Berechnung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeit im gesamten beobachteten Wertebereich	41
Tab. 8: Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gesamtgebiet eingehenden Analysen	48
Tab. 9: Ergebnisse der Varianzanalyse für das Gesamtgebiet	49
Tab. 10: Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse des Gesamtgebietes	51
Tab. 11: Ergebnisse der Varianzanalyse in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone	53
Tab. 12: Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, eingehenden Analysen	54
Tab. 13: Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse in Gebiet 1, Westl. Grauwackenzone	56
Tab. 14: Ergebnisse der Varianzanalyse in Gebiet 2, Niedere Tauern	58

	Seite
Tab. 15: Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gebiet 2, Niedere Tauern, eingehenden Analysen	59
Tab. 16: Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse in Gebiet 2, Niedere Tauern	61
Tab. 17: Ergebnisse der Varianzanalyse in Gebiet 3, Stubalpe	62
Tab. 18: Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gebiet 3, Stubalpe, eingehenden Analysen	63
Tab. 19: Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse in Gebiet 3, Stubalpe	65
Tab. 20: Wertebereiche der pH-, Eh- und Leitfähigkeitsmessungen in den drei Testgebieten	69
Tab. 21: Einfluß der Stollenwässer auf die pH-, Eh- und Leitfähigkeitsmeßergebnisse im Wolfegg-Graben	71
Tab. 22: Analysenergebnisse der Saisonproben am Beispiel von Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone	81
Tab. 23: Mittelwerte der Gewichte der verschiedenen ausgesiebten Fraktionen in den Testgebieten	85
Tab. 24: Analysenergebnisse in den verschiedenen Kornfraktionen am Beispiel von Gebiet 2, Niedere Tauern, Elemente Silber - Gallium	87
Tab. 25: Zusammenfassende Auswertung der Analysenergebnisse der Saisonproben am Beispiel der Elemente Silber - Barium	88
Tab. 26: Zusammenstellung der Ergebnisse zur Untersuchung auf die Höhe und Variabilität der Analysenergebnisse in den verschiedenen Kornfraktionen	89
Tab. 27: Ergebnisse der CIPW-Normberechnung der Bachsedimentproben aus den drei Testgebieten	94
Tab. 28: Analysenergebnisse des Projektstandards 2999 für die Teilaufschlüsse	97
Tab. 29: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Berechnung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeit im gesamten beobachteten Wertebereich für die Teilaufschlüsse	98
Tab. 30: Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Teilaufschlüsse in den drei Testgebieten	100
Tab. 31: Zusammenfassung aller beobachteten Ausreißer in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, in Tabellenform	115
Tab. 32: Zusammenfassung aller beobachteten Ausreißer in Gebiet 2, Niedere Tauern, in Tabellenform	118

	Seite
Tab. 33: Zusammenfassung aller beobachteten Ausreißer in Gebiet 3, Stubalpe, in Tabellenform	122
Tab. 34: Nach Elementgehalt sortierte Gesteinsanalysen am Beispiel des Elementes Kalzium von Gesteinsproben in Gebiet 2, Niedere Tauern	133
Tab. 35: Für lithologische Gruppierungen geeignete Elemente in den verschiedenen Probenmedien in Gebiet 3, Stubalpe	139
Tab. 36: Besonders geeignete Elementkombinationen zur Trennung der verschiedenen Gesteinsarten in Gebiet 3	144
Tab. 37: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Verhalten der verschiedenen Elemente zwischen den 3 Probenmedien in den Hauptlithologien in Gebiet 3, Stubalpe	145
Tab. 38: Analysenergebnisse der Vergleichsbeprobung Rauris	149
Tab. 39: Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse für die Gesteinsproben aus Gebiet 3, Stubalpe	153
Tab. 40: Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse für die Bachsedimente aus Gebiet 3, Stubalpe	154
Tab. 41: Untersuchungen zur Eignung von Gesteinscodes, Normmineralen und Hauptelementen zur Berechnung eines Untergrundmodells	163
Tab. 42: Varianzklärung und wesentliche Variable nach Einbeziehung des physiko/chemischen Umfeldes	171
Tab. 43: Variabilitätserklärung und wesentliche bestimmende Variable bei ausschließlicher Verwendung der "Umfeldvariablen"	173
Tab. 44: Zusätzliche Varianzklärung und maßgebende erklärende Variable in der zweiten Stufe des Stufenmodells	173
Tab. 45: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse mit den analysierten Elementen im erweiterten Testgebiet 2	186

1. EINFÜHRUNG

Im Rahmen der "Geochemischen Basisaufnahme Österreichs" wurden in den Jahren 1978-1981 insgesamt 29717 Bachsedimentproben genommen. Die Fraktion <0.18 mm (-80 mesh) dieser Proben wurde auf 36 Elemente analysiert. Diese Analysen sind soeben (Frühjahr 1987) abgeschlossen. Um die Auswertbarkeit und verlässliche Interpretation des zur Verfügung stehenden Datenkollektivs von 1.069.812 Einzelwerten zu gewährleisten, wurde eine grundlegende Orientierungsstudie über das Verhalten der Elemente in der analysierten Fraktion der Bachsedimente im alpinen Milieu beauftragt. Diese Studie wurde in 4 Teilprojekten durchgeführt. Den Projektteilschritten lagen jeweils folgende Ziele zugrunde:

ÜLG 3A+B: Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme

ÜLG 3A

Teil I: Bestimmung der Parameter der Verfahrensvarianz in den einzelnen Untersuchungsphasen (Probenahme, Vorbereitung und Analyse).

Teil II: Geochemische Kartierung - Standardisierung der Absolutmeßwerte: Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Bachsedimentgeochemie und Gesteinsgeochemie, Feststellung der Folgen des Übertrittes eines Baches von einer Lithologie in die nächste - Mischeffekte (wie lange paust sich die vorhergehende Lithologie noch durch). Einbeziehung von weiteren Geländeparametern wie Hydrodynamik etc. zur Abschätzung ihres Einflusses auf die Analysenwerte und ihre Standardisierung, Überprüfung der Aussagekraft der Gesteinscodes auf das geochemische Signal und Kartierung der lithologiebedingten Elementvariabilität.

ÜLG 3B

Teil I: Gebietsspezifische, statistische Eichung von Anomalieparametern in der Umgebung bekannter vererzter Bereiche.

Teil II: Übertragung der in den vorhergehenden Teilprojekten gewonnenen Erkenntnisse auf die Gegebenheiten der Basisaufnahme. Multivariate Untersuchung eines größeren Testgebietes aus der Basisaufnahme mittels der erarbeiteten Methoden. Multivariate Trennung der erarbeiteten, standardisierten Elementgehalte in lithologische und metallogenetische Faktoren.

Der vorliegende Endbericht gibt eine Gesamtübersicht der erarbeiteten Ergebnisse aller vier Teile an ausgewählten Beispielen. Die Ergebnisse für jeweils alle Elemente bzw. alle Testgebiete sind an der GBA und an der Sektion Rohstoffforschung/Leoben der Forschungsgesellschaft Joanneum dokumentiert und einsehbar.

Um den Anforderungen des Projektes gerecht zu werden, mußten in einer Reihe von Gebieten sowohl ohne als auch mit bekannter Vererzung Neubeprobungen der Bachsedimente vorgenommen werden. Hierzu wurden drei Bereiche mit unterschiedlichen Vererzungstypen, unterschiedlicher Lithologie und unterschiedlicher Topographie innerhalb der Zentralzone der Basisaufnahme ausgewählt. An jedem Probenpunkt wurden pH-, Eh- und Leitfähigkeit des Bachwassers gemessen, sowie ein ausführliches Probenahmeprotokoll ausgefüllt.

Um abschätzen zu können, welche Elemente in welchen Gehalten, von der jeweiligen Vererzung ausgehend, im Bachsediment überhaupt zu erwarten sind, wurde in jedem Gebiet zusätzlich noch eine Reihe von Erzproben und auch - soweit vorhanden - Schlackenproben von am Bach gelegenen Halden, Erzgeröllen im Bachbett oder aus dem Anstehenden genommen. Außerdem wurden Gesteinsproben von den im jeweiligen Gebiet anstehenden Hauptlithologien genommen. Über den eigentlichen Projektauftrag hinausgehend, wurde zu jeder Bachsedimentprobe auch eine Bodenprobe genommen, um beurteilen zu können, ob der Übergang Gestein - Bachsediment eher direkt durch mechanische Aufarbeitung oder mehr über die Verwitterung der Gesteine und den Boden erfolgt.

2. GEBIETSAUSWAHL

2.1 Kriterien zur Gebietsauswahl

Für die Auswahl repräsentativer Testgebiete spielen in geologisch kompliziert gebauten und topographisch unterschiedlichen Gebieten wie den Alpen viele Faktoren eine Rolle. Möglichst viele der folgenden Kriterien sollten für die Testgebiete erfüllt sein:

1. Verschiedene Lithologien
2. Unterschiede in der Topographie
3. Existenz geologischer Karten
4. Begrenzte Vielfalt in der entwässerten Lithologie
5. Lange Bäche mit möglichst vielen Seitenarmen
6. Vergleichbarkeit zweier Bäche mit und ohne Erzvorkommen in lithologischer und topographischer Hinsicht
7. Weitgehende Ausschließung von Bachläufen in Moränen und - untergeordnet - Talalluvionen
8. Repräsentation verschiedener Lagerstättentypen
9. Ausbiß von höchstens zwei Vererzungen gleichen Typs und Paragenese im Bachverlauf
10. Ausbiß der Vererzungen im Bachbett bzw. möglichst nahe am Bach
11. Vorhandensein einer beträchtlichen Transportstrecke für vererzungstypische Elementassoziationen vor Eintritt des Baches in einen Fluß
12. Weitgehende Ausschließbarkeit von Kontaminationen durch Kulturlandschaften

Nachfolgend soll auf diese zusätzlichen Punkte noch näher eingegangen werden.

zu 1.

Es ist selbstverständlich, daß bei kontrastierender Lithologie - z.B. Granitgneise im Vergleich zu Amphiboliten - ein völlig verschiedenes Elementspektrum auch in den Bachsedimenten zu erwarten ist. Das heißt aber auch, daß z.B. der Analysenfehler sich in Abhängigkeit von der Lithologie ändern kann, da der relative Analysenfehler nahe der Nachweisgrenzen beträchtlich höher ist als bei höheren Elementgehalten. Hinzu kommt, daß gleiche Ausgangsgesteine in Abhängigkeit vom Metamorphosegrad ein unterschiedliches Elementspektrum im Bachsediment aufweisen dürfen. So sind sicherlich Unterschiede zwischen einem Phyllit-, Glimmerschiefer- und Gneisgebiet zu erwarten, auch wenn alle drei Gesteinstypen aus dem gleichen Tonschlamm entstanden sind. Ein wesentlicher Punkt dabei ist sicherlich die unterschiedliche Härte der Gesteinstypen. Ein fester, zäher Amphibolit wird das Elementspektrum eines bei 0,18 mm abgesiebten Bachsedimentes anders beeinflussen, als ein Chloritschiefer, auch wenn beide Gesteine geochemisch identisch sind. Entsprechendes gilt für Quarzite im Vergleich mit Sandsteinen. Ganz wesentlich wird hiervon z.B. die Transportweite von Anomalien in Bächen beeinflußt werden bzw. die Größe des Einzugsgebietes, für das eine einzelne Probe repräsentativ ist.

zu 2.

Ein Phyllitgebiet mit Mittelgebirgscharakter, begraben unter einer Vegetations- und Bodenschicht, kann sich in seinen geochemischen Eigenschaften durchaus anders verhalten, als dieselben Phyllite in hochalpinen Regionen. Die chemische Verwitterung unter einer Pflanzendecke bedingt sicherlich ein anderes Elementspektrum in Bachsedimenten, als die gemischten physikalisch/chemischen Verwitterungsvorgänge in Gegenden, wo der Fels ständig den Umwelteinflüssen direkt ausgesetzt ist.

Ebenso könnte ein im Hochgebirge anstehender Granitpluton ein anderes geochemisches Verhalten zeigen, als ein Granit in einem bis zu seinen Wurzeln abgetragenen Gebirge, welches nun als eine ohne jegliches Landschaftsrelief entwickelte wellige Ebene vorhanden ist. Weitere reliefbedingte Faktoren sind Fließgeschwindigkeit der Bäche, Art der Strömung, Wassermenge, Sedimentationsfracht etc. die alle, z.B. auch einen Einfluß auf die Transportweite des jeweiligen Elementspektrums vom Ort seines Eintritts in den Bach haben. Daß der Einfluß von Lithologie und Topographie jeweils gemeinsam zu betrachten ist, ergibt sich bereits aus oben gewähltem Beispiel.

zu 3.

Die Testgebiete sollten so detailliert wie möglich kartiert sein, da im Rahmen der Projekte eine genaue Kenntnis aller auftretenden Gesteinstypen und ihre relative Lage im Einzugsgebiet des Baches von ausschlaggebender Bedeutung sind. Eine völlige Neukartierung wäre daher im Rahmen dieser Projekte selbst für nur einen Bach zu zeitaufwendig, schon gar, da die Geologie vor Festlegung der Probenahmepunkte bekannt sein sollte. Allein diese Voraussetzung schränkte die Auswahl der möglichen Testgebiete sehr ein. Erschwerend kommt hinzu, daß z.B. ein Phyllitgebiet im Maßstab 1:50.000 oder kleiner kartiert eine monotone und einförmige Serie darstellen kann, während dasselbe Gebiet bei einer Kartierung 1:10.000 oder größer lithologisch viel bunter zusammengesetzt wirken kann. Auch Wechsellagerungen zwischen Phyllit und Kalk auf engstem Raum, die kartenmäßig nicht mehr dargestellt werden können, beeinflussen das geochemische Verhalten der Elemente in Bachsedimenten. Sie müssen daher erkannt und dokumentiert werden. Selbst Kalkzüge, die unter Schutt verborgen sind, können durch Ausfällungsreaktionen markante Änderungen im geochemischen Verhalten von Bachsedimenten hervorrufen. Es ist daher auch sorgfältig zwischen tatsächlich monotonen pelitisch-arenitischen Phyllitkomplexen und Phyllitgebieten mit lithologisch mannigfach wechselnden, aber kartenmäßig nicht dargestellten, Gesteinslamellen zu unterscheiden. Aus diesen Beispielen geht hervor, daß es auch bei Vorliegen einer Kartierung noch aufwendiger geologischer Untersuchungen bedarf, um die oben erwähnten Probleme in den Griff zu bekommen.

zu 4.

Je enger die Wechsellagerungen zwischen Gesteinen unterschiedlicher Zusammensetzung ist, desto rascher nähert sich der Gesteinsstapel einem einheitlichen Chemismus, welcher als Pauschalchemismus aller wechsellagernden Gesteine zu betrachten ist. Die Erosion schafft ein homogenes Sediment, in welchem der Einfluß eines speziellen Gesteinstyps nicht mehr wahrnehmbar ist. Dies soll jedoch ausgeschlossen werden. Damit sich der Gesteinschemismus im Bachsediment abpausen kann, muß der Bach eine beträchtliche Strecke dasselbe Gestein erodieren. Mischeffekte bei Hauptlithologiewechseln treten auf und ihr Einfluß und die Strecke, die ein Bach in dem neuen Gesteinstyp zurücklegen muß, bevor dessen Elementspektrum im Bachsediment überwiegt, sollen im Rahmen des Projektes (Teil II) mituntersucht werden. Dabei werden sich selbstverständlich beträchtliche Unterschiede schon in Abhängigkeit davon ergeben, ob der Bach von einer weichen, leicht erodierbaren Gesteinseinheit in ein hartes, zähes Gestein übertritt oder umgekehrt.

zu 5.

Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den ersten Teil dieses Projektes. Alle in die Varianzanalyse eingehenden Proben müssen voneinander unabhängig sein. Das heißt, daß in Fließrichtung des Baches auf die erste für die Varianzanalyse verwendete Probe hin keine andere mehr Eingang in die Varianzanalyse finden darf. So kann von jedem Seitenarm, der ein bestimmtes,

eigenes Einzugsgebiet hat jeweils nur eine Probenahmestelle in der Varianzanalyse Eingang finden. Dies macht keine Probleme bei großregionalen Projekten. Es wird jedoch von beträchtlicher Bedeutung in zwangsweise viel kleiner angelegten Orientierungsstudien. Dies galt ganz speziell auch für die ÜLG-Projekte, da wegen der zahlreichen unterschiedlichen Projektziele ein Kompromiß gefunden werden mußte, bei dem alle Ziele mit derselben Beprobung zu erreichen waren.

zu 6.

Diese Forderung wird gestellt, um den Aufwand für die beiden Projekte ÜLG3A und ÜLG3B im Rahmen zu halten. Der wesentliche Vorteil ist, daß im Falle dieses Projektes alle Seitenarme des Baches mit Vererzung in der Varianzanalyse Eingang finden können, solange die Vererzung bachabwärts von den betrachteten Probenahmepunkten liegt. Damit erhöht sich die Zahl der Probenpunkte pro geologischem Gebiet in höchst wünschenswerter Weise.

zu 7.

Moränen bestehen aus mechanischen Zerreibseln unterschiedlichster Kornfraktion. Moränen können verschiedenweit transportiert worden sein und viele Gesteinstypen mit sich führen. Damit läßt sich mit fast an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit kein Zusammenhang zwischen unterlagernder Lithologie und Bachsedimentgeochemie mehr feststellen. Besonders die Grundmoräne besteht hauptsächlich aus einer bis zur Silt- und Tonfraktion (Till oder Geschiebelehm) zermahlenen Gesteinsfraktion. Eine normale, bei 0,18 mm abgesiebte Bachsedimentprobe wird dadurch so sehr verdünnt, daß sie praktisch keine Aussagekraft mehr hat. Es lassen sich zwar mit Hilfe der Glazialgeochemie eventuell anomale Gebiete im Abrasionsgebiet des Moränenmaterials feststellen, die geochemische Signatur des unmittelbar anstehenden Gesteins wird jedoch durch den Moränenschutt verdünnt und geht verloren. Entsprechendes gilt für Talalluvionen.

zu 8.

Voraussetzung für die Eichung von Anomalieparametern bekannter Vererzungen ist, daß diese Vererzungen auch wirklich bekannt sind. Das heißt zum einen, alle Ausbisse müssen zusammen mit ihrer relativen Lage zum Bach erfaßt sein. Zum anderen müssen aber auch Erzminerologie, Elementspektrum und Lagerstättentyp bzw. -genese klar sein. Eine Ganglagerstätte wird sich im Bachsediment und vor allem auch auf die Transportweiten der Elemente sowie ihr regionales Verhalten ganz anders auswirken, als eine synd sedimentär schichtgebundene Lagerstätte. Die Bedeutung der Erfassung von möglichst unterschiedlichen Elementassoziationen versteht sich von selbst. Natürlich wird aber auch bei gleicher Vererzung eine unterschiedliche Topographie oder Lithologie zu verschiedenen Ergebnissen führen.

zu 9.

Verschiedene Vorkommen an einem Bach würden Mischeffekte erzeugen, die wiederum nur schwer auseinanderzusortieren wären. Bei mehr als zwei gleichen Vorkommen an verschiedenen Stellen am Bachlauf würde die eindeutige Untersuchung der Transportweiten der anomalen Elementassoziationen zumindest außerordentlich erschwert werden.

zu 10.

Je weiter die Vererzung vom Bach entfernt ausbeißt, desto geringer wird ihr Einfluß auf die Bachsedimentgeochemie sein. Es wird dann zunehmend schwieriger Anomalien zu erkennen und damit natürlich auch "Anomalienparameter" zu eichen.

zu 11.

Liegt die Vererzung zu nahe vor dem Zusammenfluß des ausgewählten Baches mit einem großen Fluß gehen wichtige Informationen vor allem zur Transportweite von Anomalien verloren, da Flüsse normalerweise nicht beprobt werden.

zu 12.

Besiedlung verursacht Kontamination mit allen möglichen und oft unerwarteten Elementen. Blei/Zink-Anomalien in Bachsedimenten, ausgehend von Autowracks, Multielementanomalien erzeugt durch Mülldeponien und Reaktionen der Elemente mit Phosphaten und Nitraten aus Düngemitteln, seien nur als einige krasse Beispiele genannt.

Aus dieser noch immer recht unvollständigen Zusammenstellung ergibt sich leicht die große Komplexität des Problems. Viele Punkte hängen ja noch gegenseitig voneinander ab, so daß eine endgültige Lösung nur in einer Vielzahl von Einzelfallstudien möglich wäre. Um im Rahmen der Projektmittel zu bleiben, mußten klare Prioritäten gesetzt werden. Geklärt werden kann nur ein Teil der Probleme als Grundlage und Wegweiser für weitere notwendige Untersuchungen. Vor allem bei der Auswahl der Gebiete mußten Kompromisse eingegangen werden, deren wesentlichster darin bestand, die Studie auf 3 Gebiete aus dem Kernbereich der Basisaufnahme (Zentralzone) zu beschränken.

2.2 Geologischer Überblick der Testgebiete und Beschreibung der bekannten Vererzungen

Nach Absprache mit der Geologischen Bundesanstalt und einer Reihe von Geländebegehungen im Frühjahr 1984 wurden drei Gebiete, die im folgenden näher beschrieben werden, zur Durchführung der Projekte ÜLG3A und ÜLG3B ausgesucht. Zur Lage der Gebiete in Österreich siehe Abbildung 1.

Tabelle 1 gibt einen generellen Überblick der Charakteristika der drei Testgebiete.

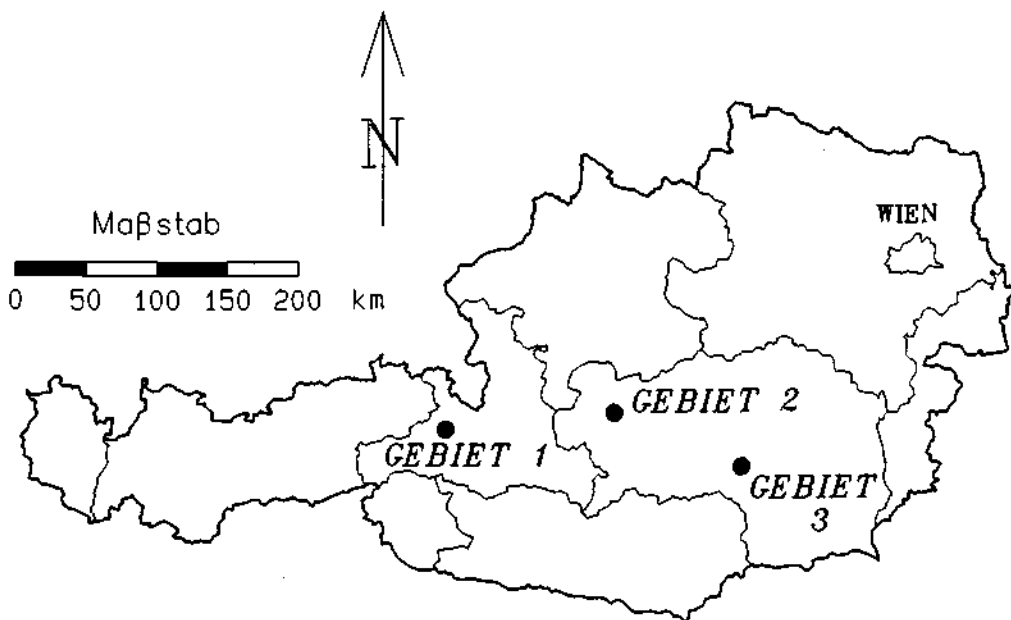


Abb. 1 Lage der drei Testgebiete in Österreich

Tab. 1 Zusammenfassung der wesentlichen Charakteristika der drei Testgebiete

	GEBIET 1	GEBIET 2	GEBIET 3
GESTEINSTYPEN	Epizonale METAPELITE und METAARENITE, mit Einlagerungen von DIABASEN	Obergangszone von mesozonalen GRANATGLIMMER-SCHIEFERN zu epizonalen METAPELITEN	Mesozonale GNEISE und AMPHIBOLITE
TOPOGRAPHIE	kurze, schmale, steile Bäche sehr steile Flanken	typisch alpine Bäche: kurze steile Seitengraben; steile mit Moränen bedeckte Flanken	stille Bäche, breite Täler Ausläufer einer Bergkette
HÖHENLAGE	850 - 1800m A.S.L.	600 - 2200m A.S.L.	850 - 1800m A.S.L.
GRÖSSE	16 km ²	75 km ²	80 km ²
PROBEN	44	90	84
PROBENAHMEDICHTE	2.8 Proben/km ²	1.2 Proben/km ²	1.1 Proben/km ²
MINERALISATION	DISSEMINIERTER Kupferkies in Diabasen	Alpine Kieslagerstätte " MASSIVE SULFIDES "	Au/Cu/As-GRÜGE
INDIKATOR- ELEMENTE	Cu	Ag, As, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn	As, Cu
BÄCHE:			
BREITE	~ 1-2m	~ 2-5m	~ 3-5m
TIEFE	~ 0.2m	~ 0.5m	~ 0.3m
FLIESSGESCHW.	reläend	schnell	mittel
LÄNGE	3 km	10 km	10 km
QUOTIENT *	0.32	0.16	0.10
*:= HÖHENDIFFERENZ/LÄNGE DES BACHES			

2.2.1 Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone - Erzbach, Viehhofen und Schernergraben / Gadenstättgraben

Dieses Gebiet erfüllt nicht alle der oben genannten Voraussetzungen in idealer Weise (besonders betreffs Bachlängen und Zahl der Seitenarme), doch handelt es sich um eines der Wunschgebiete der GBA, das alle anderen Forderungen erfüllt.

Großtektonisch gehört dieses Gebiet zur westlichen Grauwackenzone. Im Untersuchungsbereich wird diese von Serizitphylliten (Pinzgauer Phyllite), Schwarzphylliten, Quarziten, Serizitschiefern und Metadiabaszügeln aufgebaut. Während die Bäche im Schernergraben und Gadenstättgraben mit einer Gesamtlänge von nur je knapp 2 km eine aus überwiegend Metadiabaszügeln mit untergeordneten Serizitphyllit - bis Quarzittagen aufgebaute Lithologie entwässern, überwiegen im Erzbach auf einer Länge von gut 3 km die Metasedimente mit nur ganz untergeordnet auftretenden Diabaszügeln. Hinzu kommen als Besonderheiten ein Schwarzphyllitband sowie zwei mächtige Lamprophyrgänge.

Prozentuell sieht die Verteilung der Gesteine etwa folgendermaßen aus:

	Erzbach	Scherner-/Gadenstättgraben
Phyllite	60 %	20 %
Quarzite	20 %	9 %
Diabase	10 %	70 %
Ganggesteine	5 %	1 %
Schwarzschiefer	5 %	-

Das Gebiet wurde von Unger im Rahmen einer lagerstättenkundlichen Untersuchung im Maßstab 1:10.000 kartiert. Für genaue Angaben zur Lage der Vererzungen und zur Art ihres Auftretens sei auf seinen detaillierten, an der GBA aufliegenden, Aufnahmebericht hingewiesen. Gegenwärtig ist eine Neubearbeitung der Lagerstätten durch D. Garbe von der Universität Hamburg im Gange. Herrn Garbe sei an dieser Stelle für eine Reihe interessanter Hinweise gedankt.

Nach Unger handelt es sich bei den Vererzungen um "Derb- und Imprägnationserzlager, in s-s der Gesteine lagernd, mit Schwefelkiesvormacht, gebunden vorwiegend an Serizitschiefer - Serizitquarzite, Schwarzschiefer und untergeordnet an Pinzgauer Phyllite und selten an quarzilitische Zwischenlagen im Proterobasspilit. Diese Vererzung liegt in lateraler Verzahnung zum Proterobasspilitkomplex vor und gestattet die Schlußfolgerung, daß es sich um synsedimentäre, syngenetische Absätze im Randbereich des Proterobasspilites handelt". Nach Angabe von Unger besteht das Erz überwiegend aus Kupferkies mit untergeordneten Mengen an Malachit, Bleiglanz, Zinkblende (?), Arsenkies und Nickel-Kobalt-Erzen. Die Lage der Vererzungen ist - soweit bekannt - in Abbildung 2 eingetragen.

Gebiet 1: Westl. Grauwackenzone Lage der bekannten Mineralisationen

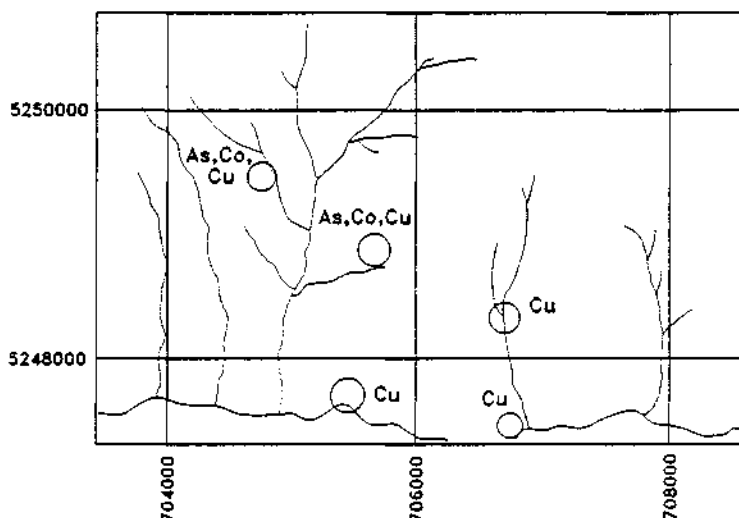


Abb. 2 Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone
(nach Hinweisen von D. Garbe, Hamburg)

Einem Hinweis von D. Garbe ist es zu verdanken, daß zusätzlich eine ganze Reihe von Kupferkiesimprägnationen in den Grüngesteinen, die bis zu 2 - 3 % des Gesteins ausmachen können, aufgefunden wurden. Nur zum Teil sind sie an Quarzmobilisate gebunden.

Da keiner der alten Schurfe und Stollen mehr zugänglich ist, wurden sowohl eine Reihe von Schlacken als auch eine Erzprobe von einer Halde am Erzbach analysiert (zu den Analysemethoden s. Kap. 4, Analysen). Zusätzlich wurden noch Proben vom vererzten Diabas aus einem kleinen Steinbruch nahe Maishofen analysiert, da dieser für das Gebiet den besten Aufschluß darstellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Von den Analyseergebnissen in Tabelle 2 ausgehend, müßten sich die Vererzungen in Form von Cu-, As- und untergeordnet Co-Anomalien im Bachsediment ausprägen. Eventuell sind noch Hinweise von Mn und Sb zu erwarten. Die relativ hohen Sn-Gehalte der Schlacken deuten darauf hin, daß sich eventuell in diesem Gebiet weitere alte Schmelzplätze in Form von Sn-Anomalien finden lassen könnten. Bei einer Reihe von Elementen deuten sich interessante Hinweise auf eine mögliche multivariate Abtrennung der Erze von den Schlacken, aber auch der beiden Vererzungstypen untereinander, an. Abb. 3 zeigt die Geologie des Untersuchungsgebietes nach Unger (1973).

FORSCHUNGSGESELLSCHAFT JOANNEUM / Rohstoffforschung Leoben

Gebiet 1 - Geologie, Bäche

Juli 1987

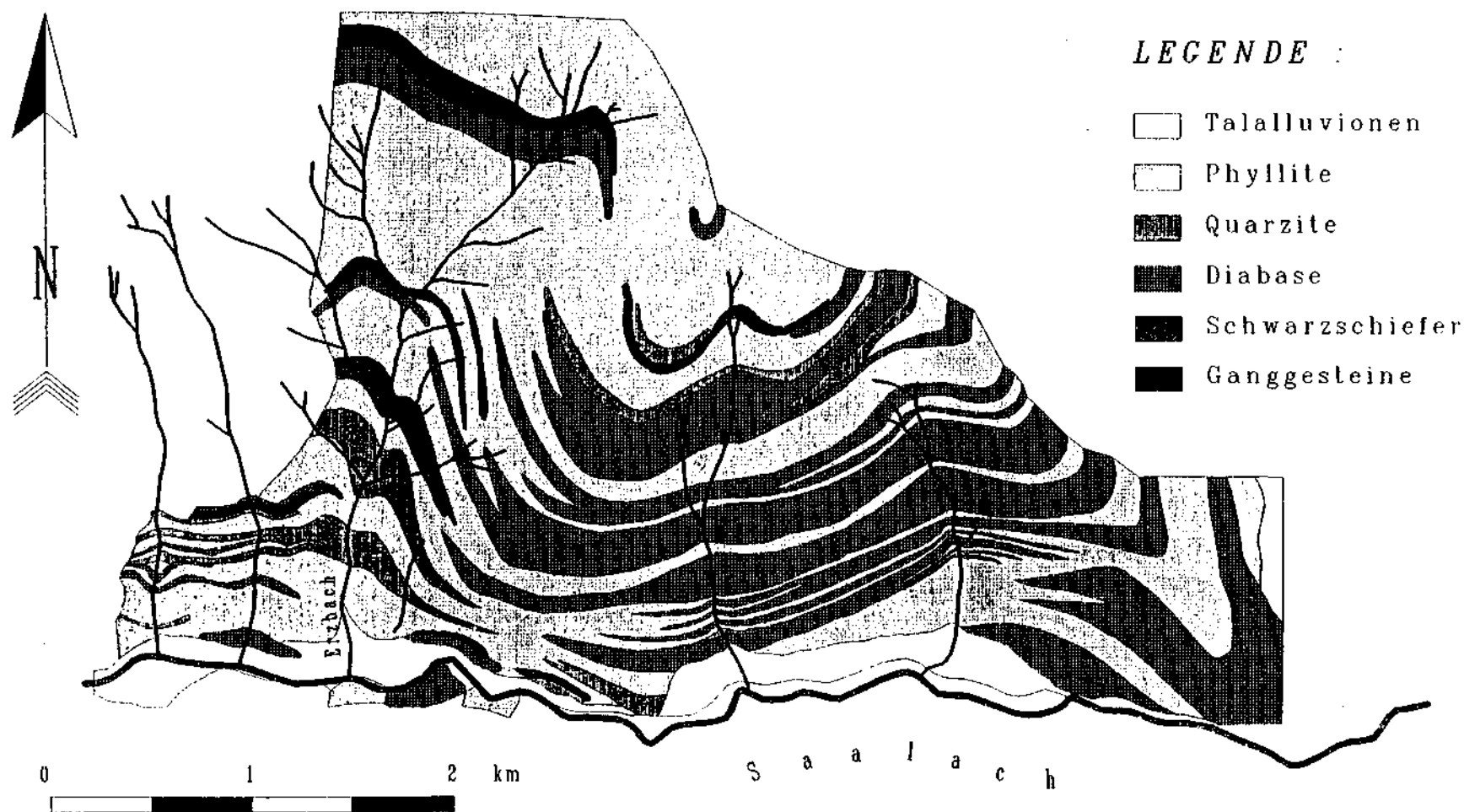


Abb. 3 Geologische Karte von Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone (nach Unger, 1973)

Tab. 2 Analysen von Erz- und Schlackenproben aus Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone

Probe No.	Analysennr.	Probenart	Hg ppm	Al %	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Ca %	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm						
1506	6027	Schlacke von Halde am Bach	2,2	2,66	24	336	1	1,32		89	246						
1528	6065	Schlacke von Halde	0,77	0,72	24	185	< 1	0,67		98	442						
1540	6144	Erzproben von Halde	1,8	0,21	0,02%	19	< 1	6,63		14	58						
1545	6105	Quarzginge mit Erzimpregnationen	0,79	1,60	0,08%	97	< 1	0,01		66	123						
	6024	Analysenduplikat von 6105	0,76	1,40	0,14%	94	< 1	0,01		61	115						
	6064	Doppelprobe zu 6105	0,58	1,51	48	75	< 1	0,26		81	41						
Cr ppm	Cu %	Fe %	Ga ppm	K %	La ppm	Li ppm	Mg %	Mn %	Mo ppm	Na %	Nb ppm	Ni ppm	P %	Pb ppm	Rb ppm	Sb ppm	Se ppm
60	0,9-1,5	26,6	7	1,00	67	8	0,65	,1308	2,2	0,51	29	110	,01	12	74	2	9
42	~1,24	40,5	4	0,56	50	3	0,19	,0559	0,98	< 0,05	14	230	,02	23	53	< 2	3
19	1,5-3,2	7,26	< 3	0,07	< 5	3	1,88	,3790	1,2	< 0,05	11	116	,01	10	13	9	19
22	1,5-3,5	6,72	3	0,60	35	2	0,09	,0148	2	< 0,05	19	300	,02	6	33	8	4
16	1-3	6,27	4	0,58	32	2	0,09	,0116	1,2	< 0,05	14	283	,01	46	28	15	4
16	0,6-1,6	3,00	3	0,54	40	< 2	0,09	,0157	1,4	< 0,05	16	144	,02	11	24	5	4
Si %	Sn ppm	Sr ppm	Tb %	Ti ppm	Tl ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppm						
23,5	9,3	57	43	,159		3	54	< 1	19	70	131						
20,5	35	33	62	,046		< 1	44	< 1	4	120	47						
29	< 1	30	31	,004		< 1	25	4	22	70	9						
38	2,4	20	28	,054		< 1	11	< 1	3	30	37						
37	1,8	20	29	,050		< 1	10	< 1	2	40	36						
42	1,9	21	25	,037		< 1	13	4	7	30	20						

Alle Probennummern von aus diesem Gebiet stammenden Proben (Bachsedimente, Böden, Gesteine, Erze) sind vierstellig und beginnen mit einer 1.

2.2.2 Gebiet 2: Niedere Tauern – Walchenbach, Öblarn und Sattental, Pruggern

Der Oberlauf des Walchenbaches (Rammertal) führt 4200 m durch Granatglimmerschiefer (3400 m mächtig), denen im Hangendanteil ein mächtiger Marmorzug eingeschaltet ist (Gumpeneckmarmor der Weißen Wand).

Im Bereich der Einmündung des Neudeggbachs gehen die Granatglimmerschiefer in Granatglimmerschieferdiaphthorite über, die ca. 340 m mächtig sind. Der Bach schneidet diese Zone spitzwinkelig. Er läuft daher in ihr 3200 m. Unmittelbar im Hangenden dieser Diaphthoritzone liegt der ehemalige Bergbau Walchen, mit Einbauen an kurzen, von E kommenden Seitenbächen (Wollegg-Graben, Neudeggbach).

Westlich des Forsthauses Walchenhof quert der Walchenbach die Grenze zu den überlagernden Ennstaler Phylliten. In dieser Phyllitgruppe mit eingelagerten Grünschieferzügen verbleibt er 3700 m bis Öblarn. Anschließend durchschneidet er bis zu seiner Mündung die Talalluvionen der Enns. Die Ennstaler Phyllite werden ca. 2800 m mächtig. Der gesamte Walchenbach durchschneidet einen 4100 m mächtigen Schichtstapel.

Er quert dabei 2 großtektonische Einheiten: Im Süden die mittelostalpinen Granatglimmerschiefer der Wölzer Tauern (Quellgebiet, Rammertal). Die Granatglimmerschieferdiaphthorite werden als Auswirkung der Überschiebung der oberostalpinen Grauwackenzone (Ennstaler Phyllite) auf die Granatglimmerschiefer interpretiert. In der Grenzzone liegt der Marmor der Weißen Wand.

Der Sattentalbach ist 10 km lang. Er entwässert ein pleistozänes Kar. Sein Quellgebiet liegt im Grenzbereich von feinkörnigen Paragneisen des Schladminger Kristallins zu auflagernden Hornblendequarzitschiefern, die in Granatglimmerschiefer eingelagert sind. Ab der Sattental Alm fließt der Bach 2200 m durch Hornblendequarzitschiefer, zwischen Bettmoer Alm und Keinreiter Alm quert er auf 1500 m Granatglimmerschiefer, anschließend 900 m Hornblende-

quarzitschiefer und wieder 2300 m lang Granatglimmerschiefer mit eingeschalteten Marmorzügen. Südlich des Gehöfts Kräutlerschlag tritt der Bach in die Ennstaler Phyllite ein, die er 1500 m lang durchschneidet, um sich anschließend noch 600 m in die Talalluvionen der Enns einzusägen.

Bei einem durchschnittlichen Gefälle von 5 Grad und einem Schichtfallen von 40 Grad ergibt dies folgende Mächtigkeiten der Gesteinsschichten:

- 1500 m Hornblendequarzitschiefer
- 1000 m Granatglimmerschiefer
- 600 m Hornblendequarzitschiefer
- 1600 m Granatglimmerschiefer mit Marmorzügen
- 1000 m Ennstaler Phyllite

Über die Kieslagerstätte Walchen bei Öblarn gibt es eine neue Bearbeitung von Schlüter (1984), sowie eine Diplomarbeit an der Universität Hamburg (1979) vom selben Autor. Für die kurze Beschreibung der Erzparagenese wird hier auf Schlüter zurückgegriffen.

Gebiet 2: Niedere Tauern/Walchen

Lage der bekannten Mineralisationen

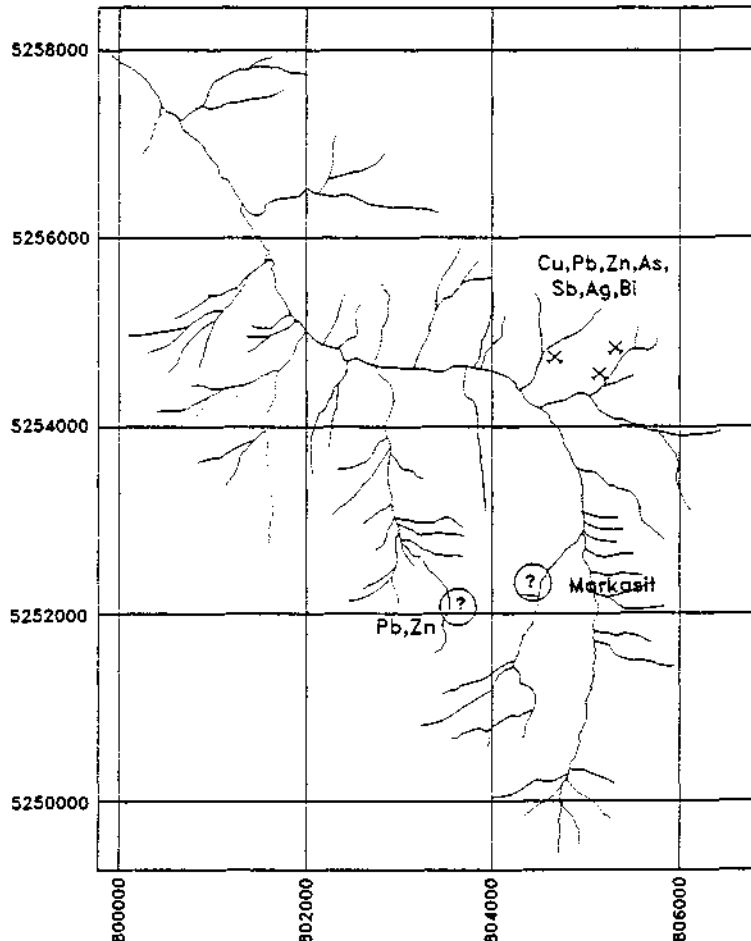


Abb. 4 Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Walchen (nach Lagerstättenarchiv von Prof. Friedrich)

Der ehemalige Bergbau Walchen liegt an kleinen, von Osten her in den Hauptbach einmündenden Nebengraben (Wolfegg-Graben, Neudeggbach) (Abb. 4). Alte Halden finden sich in diesem Bereich bis zum Hauptbach hinunter. Die Vererzung besteht zu etwa gleichen Teilen aus Magnetkies und Pyrit. Kupferkies ist in wechselnden Mengen vorhanden, daneben erscheinen untergeordnet Zink-

blende, Bleiglanz und Arsenkies sowie gelegentlich Boulangerit, Freibergit, Zinnkies und gediegen Wismut. Analysenergebnisse des Erzes faßt Tabelle 3 zusammen.

Tab. 3 Erzanalysen aus Gebiet 2, Niedere Tauern

Probe No.	Analysenr.	Probenart	Ag ppm	Al %	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Ca %	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm
2500	6058	Erz von Halde	17	1,63	0,02%	69	1	0,90		70	83	49
	6127	Analysenduplikat zu 6058	17	1,47	0,03%	66	1	0,83		67	92	50
2515	6023	Venerzte Gerölle aus Bachbett	0,29	4,39	45	217	< 1	0,47		35	72	39

Cu %	Fe %	Ga ppm	K %	La ppm	Li ppm	Mg %	Mn %	Mo ppm	Na %	Nb ppm	Ni ppm	P %	Pb ppm	Rb ppm	Sb ppm	Se ppm	Si %
~1,3	31,95	5	0,43	58	7	2,61	,3820	7,3	0,07	24	45	,01	1,15%	94	880	5	11,5
~1,5	31,45	4	0,39	65	7	2,51	,3647	5,5	0,06	20	16	,01	1,22%	77	195	5	12
~0,4	5,72	4	1,12	19	17	0,90	,0370	2,7	1,48	18	98	,08	36	64	< 2	8	34

Sn ppm	Sr ppm	Th ppm	Ti %	Tl ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppm
800	34	< 1	,021		1	131	< 1	8	1,5%	113
650	31	< 1	,020		< 1	120	< 1	8	1,1%	76
< 1	52	27	,190		< 1	46	1	13	260	78

Gebiet 2: Niedere Tauern/Sattental

Lage der bekannten Mineralisationen

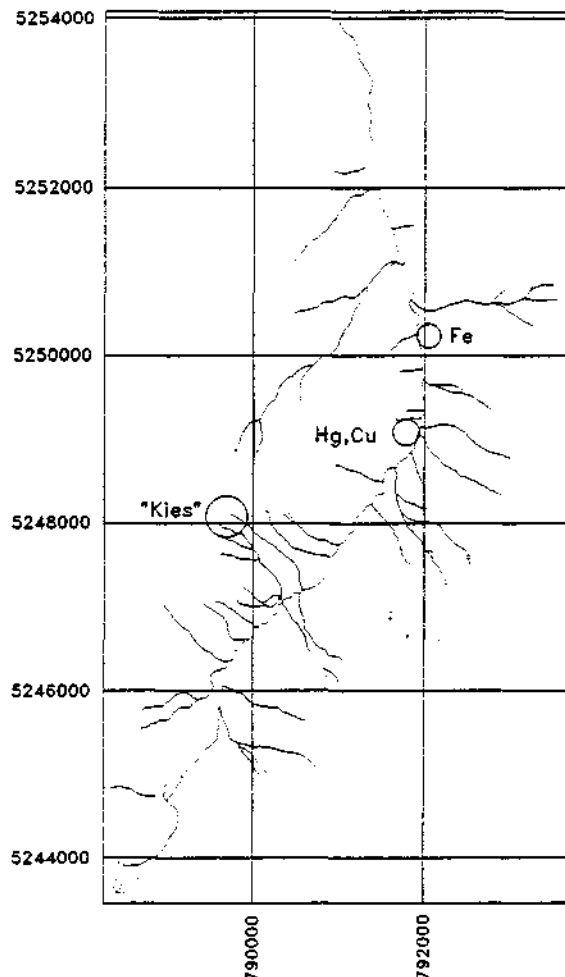


Abb. 5 Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Sattental (nach Lagerstättenarchiv von Prof. Friedrich)

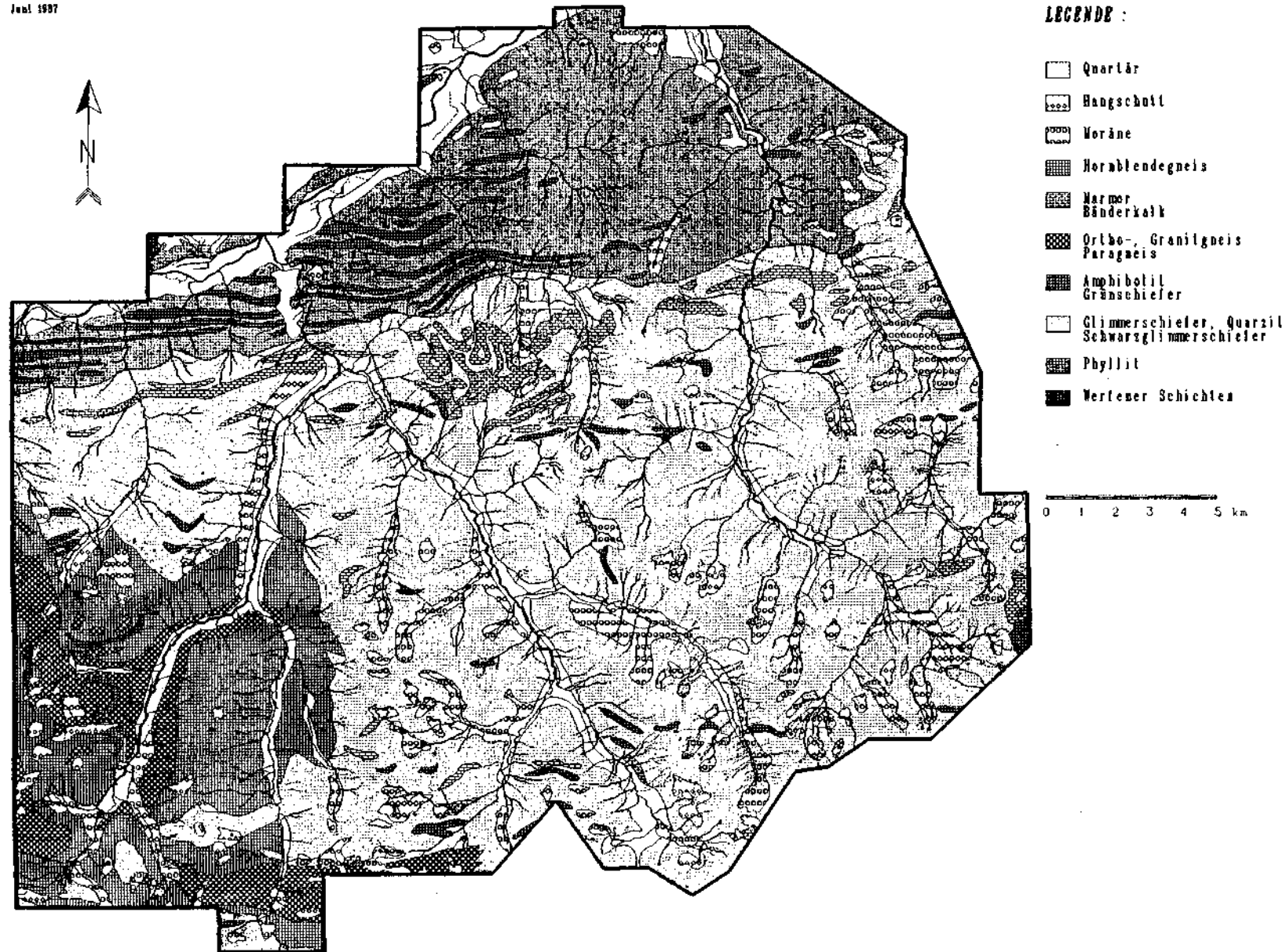


Abb. 6 Geologische Karte von Gebiet 2, Niedere Tauern (nach Flügel und Neubauer, 1984)

Nach diesen Erzanalysen sollte das Vorkommen in den Bachsedimenten als eine Ag-, As-, Cu-, Pb-, Sb-, Sn- und Zn-Anomalie wiederzufinden sein.

In Friedrichs Ostalpen-Lagerstättenarchiv ist ein weiteres Vorkommen im Einzugsgebiet des Walchenbaches verzeichnet. Am Oberlauf des Matillenbaches (Mathildenbach in der alten Kartenaufgabe) ist eine Blei/Zink-Mineralisation ohne jede nähere Angaben und ohne genaue Ortsangabe vermerkt. Die ungefähre Lage ist ebenfalls in Abbildung 4 eingetragen.

Im Sattental gab es einen alten Bergbau auf Eisen. Eine Kiesvererzung ohne genauere Angaben zur Lage und eventuelle Begleitelemente im Bereich des Pleschnitzzinken, sowie eine Hg-, Cu-, F-Mineralisation in der Nähe des Leonhardkreuzes sind außerdem im Archiv verzeichnet. Die ungefähre Lage ist in Abbildung 5 eingetragen. Diese Vorkommen konnten im Gelände nicht verifiziert werden.

Abbildung 6 zeigt die Geologie des Untersuchungsgebietes in einem Ausschnitt aus der geologischen Karte der Steiermark von Flügel und Neubauer (1984).

Alle in Gebiet 2 genommenen Proben haben 4-stellige Probennummern, die mit "2" beginnen.

2.2.3 Gebiet 3: Stubalpe – Kothbach und Stüblergraben

Der Kothbach ist bis zur Einmündung in den Stüblerbach 8 km lang. Seine Quellbäche liegen teilweise in mächtigen Zweiglimmerschiefern, denen Marmore und Amphibolite eingelagert sind, teils liegen sie in feingebänderten Amphiboliten. Die Glimmerschiefer werden von Amphiboliten und Augengneisen (metamorphe Abkömmlinge von Quarzporphyren) unterlagert. Das Hauptgestein des Bachbetts sind Plagioklasgneise. Alle von Westen kommenden Nebenbäche liegen in diesen Plagioklasgneisen. Die östlichen Bäche erodieren Amphibolite und Augengneis. Der Stüblerbach ist

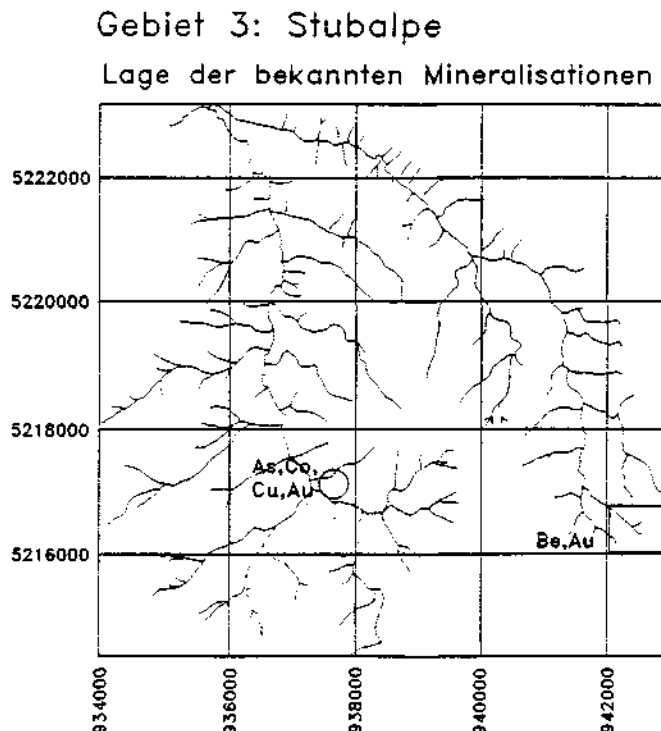


Abb. 7 Lage der bekannten Mineralisationen in Gebiet 3, Stubalpe (nach Lagerstättenarchiv von Prof. Friedrich)

bis zur Einmündung des Kothbachs ca. 10 km lang. Sein Quellgebiet liegt in Zweiglimmerschiefern, die er 2700 m lang durchfließt. Anschließend überquert er auf 850 m Länge einen Granat-amphibolit, 1500 m Disthen-Granatglimmerschiefer und wieder 350 m lang Granatamphibolit. Es folgt dann eine 3 km-Strecke aus feinkörnigen Bänderamphiboliten, in denen ein schmaler Serpentinitspan liegt. Nach einer schmalen Augengneislage quert der Bach Plagioklasgneise.

Die meisten Nebenbäche in der oberen Hälfte des Stüblergrabens liegen in Zweiglimmerschiefern, in der unteren Hälfte fließen sie durch Amphibolite.

Der Arsenkiesgang im oberen Kolthgraben wurde von Haditsch (1964) ausführlich beschrieben. An Erzmineralen beobachtete er Arsenkies, Pyrit, Gold, Kupferkies, Zinkblende und untergeordnet Kupferkies. Die von früheren Autoren erwähnten Minerale Nickelkies und Kobaltglanz wurden von Haditsch nicht bestätigt. Vom Bergbau reichen alte Halden bis an die parallel zum Bach verlaufende Straße. Schlackenhaldden der alten Aufbereitung finden sich bis an den Bach heran. Die Lage des alten Bergbaues im Kolthgraben zeigt Abbildung 7. Zur Abschätzung des vom Bergbau ausgehenden Elementangebotes wurden eine Erz- und eine Schlackenprobe analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 4 Analysenergebnisse von Erz- und Schlackenproben aus Gebiet 3, Stubalpe

Probe No.	Analysennr.	Probenart	Ag ppm	Al %	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Ca %	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm
3500	6000	Erz von Halde	16	0,79	27,5	70	< 1	1,90		75	1394	26
	6022	Analyseenduplikat zu 6000	20	1,36	27,5	72	< 1	1,62		60	1403	25
3502	6051	Schlacke von Halde am Bach	1,1	2,77	0,15	173	3	5,86		57	102	232

Cu %	Pb %	Ga ppm	K %	La ppm	Li ppm	Hg %	Mn %	Mo ppm	Na %	Nb ppm	Ni ppm	P %	Pb ppm	Pr ppm	Sb ppm	Se ppm	Si %
1-2	21,9	3	0,21	33	7	0,21	,0168	9	0,25	24	283	,01	48	44	20	7	13
1-2	20,1	4	0,36	34	7	0,21	,0165	6,7	0,27	27	289	,01	50	26	23	7	13
~ 3,5	20,7	10	0,89	30	16	1,78	,1105	7,1	0,67	19	80	,27	6,5	75	< 2	16	21,5

Sn ppm	Sr ppm	Th ppm	Ti %	Tl ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppm
< 1	33	2	,055		6	34	30	39	110	64
1	34	15	,055		< 1	31	41	20	110	61
1,5	114	34	,248		3	249	31	63	120	158

Nach den Analysenergebnissen des Erzes sollte sich die Vererzung in den Bachsedimenten als Ag-, As-, Co- und Cu-Anomalie wiederfinden lassen.

Abb. 8 ist ein Ausschnitt aus der geologischen Karte des Gebietes von Becker (1980A). Alle Probennummern von Proben aus Gebiet 3 sind vierstellig und beginnen mit einer "3".

FORSCHUNGSGESELLSCHAFT JOANNEUM / Rohstoffforschung Leoben

Gebiet 3 - Geologie, Bäche

Juli 1987

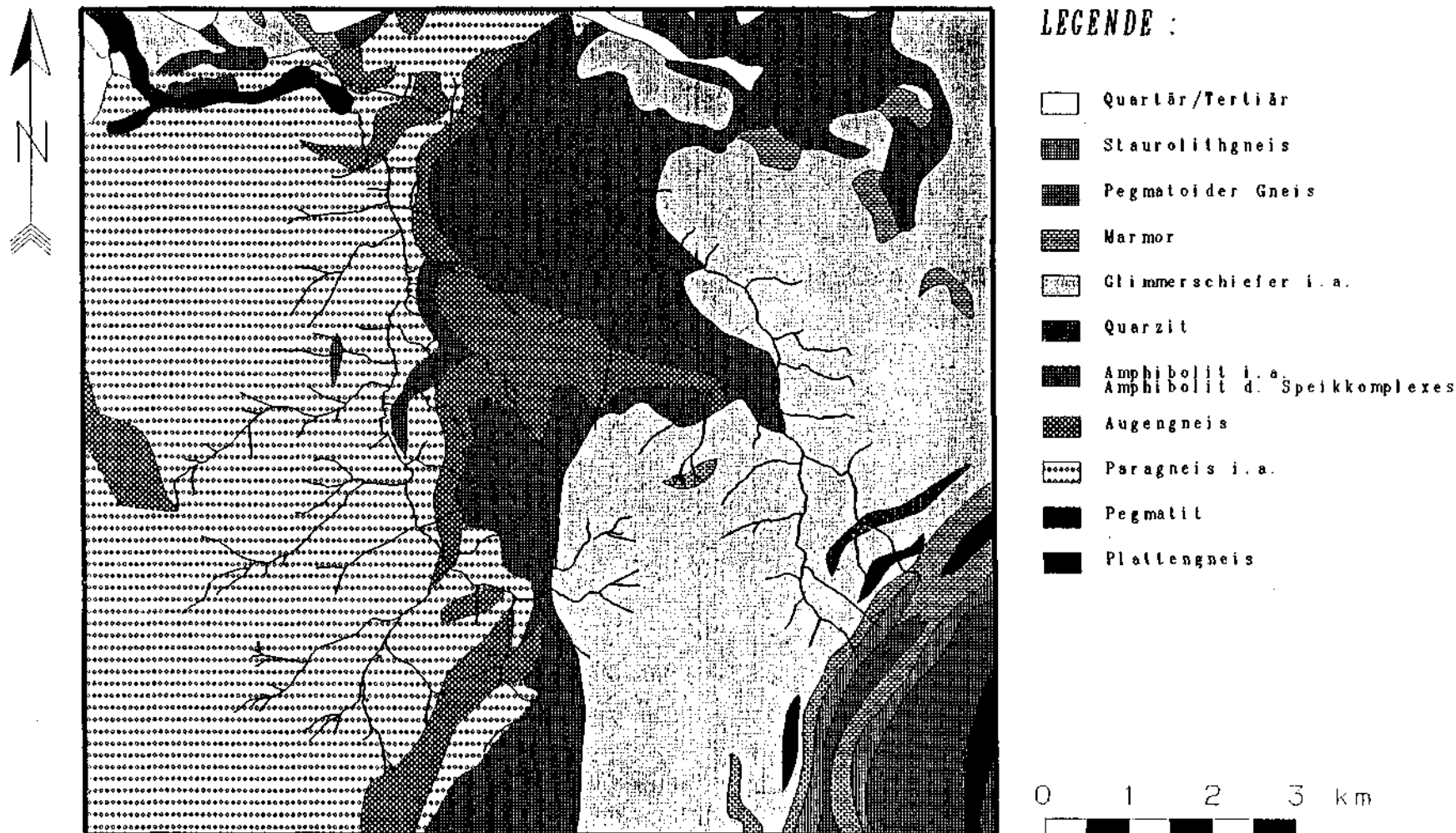


Abb. 8 Geologische Karte von Gebiet 3, Stubaalpe (nach Becker, 1980A)

3. PROBENAHME UND VORBEREITUNG

Um alle Erfordernisse der mit diesen Proben verknüpften 4 Einzelprojekte erfüllen zu können, mußte ein eigenes Konzept zur Probenahme und Probenvorbereitung erstellt werden. Damit sollte ermöglicht werden, auch nach Abschluß der Probenahme von jedem Probenahmeort die Proben entsprechend den jeweiligen Anforderungen vorbereiten und analysieren lassen zu können, ohne irgendwelche Proben im Gelände nachnehmen zu müssen.

3.1 Bachsedimente

Die Probenahmeorte wurden im Büro auf der ÖK 1:50.000 vorgeplant. Für das Gebiet Viehhofen wurde eine Ausschnittsvergrößerung 1:10.000 verwendet. Für die Probenahme wurde ein Probenahmeprotokoll entworfen (s. Abb. 9), das im Gelände am Probenahmeort auszufüllen war und dessen Inhalt nach Abschluß des Projektes EDV-mäßig aufgenommen wurde. Ein Protokoll dieser Art erwies sich als sinnvoller und weniger anfällig für schwere Fehler, als im Gelände auszufüllende kodifizierte Datenkarten, wie sie z.B. der kanadische geologische Dienst verwendet.

Alle Proben wurden grundsätzlich von 2 Probenehmern gemeinsam genommen. Als Probenehmer wurden drei Studenten des Geologischen Institutes der Universität Wien und ein Student der Montanuniversität Leoben eingestellt. Um die sinnvolle Aufnahme der Geländedaten sicherzustellen, wurden dabei Geologiestudenten, die sich bereits im 2. Studienabschnitt befinden, bevorzugt. Der Entwicklung von subjektiven Eigenheiten in der Probenahme innerhalb der Zweiergruppen wurde durch tägliche Rotation der Probenehmer vorzubeugen versucht. Da in den Protokollen zu jeder Probe die Probenehmer vermerkt sind, läßt sich die Vergleichbarkeit der Vorgangsweise auch direkt aus den Analysendaten abschätzen.

Die Probenehmer wurden über mehrere Tage hinweg sorgfältig eingeschult, vorallem wurde auch darauf geachtet, daß die in den Protokollen einzutragenden z.T. recht subjektiven Angaben, wie Fließgeschwindigkeit, Relief der Umgebung etc. vergleichbar sind. Um Fehlnumerierungen im Gelände auszuschließen, nahm die eine Gruppe nur Proben mit geraden Nummern, die andere nur solche mit ungeraden Nummern. Die Probenahmepunkte mit Probennummern waren in die jeweilige Militärnetzangabe der ÖK 1:50.000 einzutragen, die Koordinaten wurden im Probenahmeprotokoll festgehalten.

Pro Probenahmeort wurden im Abstand von wenigen Metern zwei Proben genommen, die sich durch ein der Probennummer nachgestelltes A oder B unterscheiden. Bei der Beprobung der Bachsedimente wurde von der Vorgangsweise bei der Basisaufnahme insofern abgewichen, als die Proben im Gelände bei 1 mm naß abgesiebt wurden. Dies geschah, um sicherzustellen, daß von allen Proben genügend Feinmaterial der Fraktion kleiner 0,18 mm vorhanden ist, um alle für die Varianzanalyse sowie die Analysenkontrolle notwendigen Duplikate herstellen zu können.

Gleichzeitig läßt sich durch diese Vorgangsweise, der Probenahmefehler am Ort beträchtlich senken, da die Ausgangsmenge an Bachsediment sehr viel größer ist, d.h. die Probe ist für den Probenahmeort auch wirklich repräsentativ. Damit wurde es nötig, auch eine Reihe von Proben genau konform zur Vorgangsweise der Basisaufnahme zu nehmen, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Diese Beprobungen wurden dabei in Gebiet 1 und Gebiet 2 jeweils an einem Tag von einem von der GBA selbst für die geochemische Basisaufnahme geschulten Probenehmer durchgeführt. Die gesiebten Proben (im folgenden "FGJ-Proben") wurden an denselben Probenahmestellen - zum Teil zu verschiedenen Zeitpunkten - genommen. Während die ÖNORM-

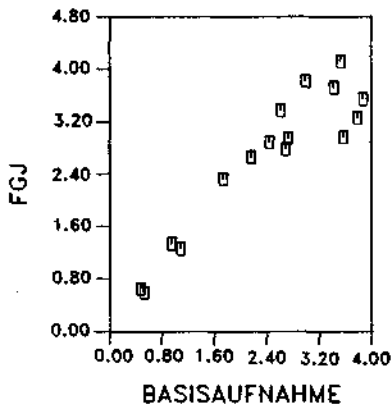
Die Proben wurden in kurzen Zeitabständen beim Probenvorbereitungslabor der FGJ in Leoben abgeliefert. Dort wurden sie bei 50-60 Grad C getrocknet. Anschließend wurden sie geordnet und der Reihenfolge der Numerierung nach weiterverarbeitet.

Vergleichbarkeit der Probenahme

Element: Ca (%)

Korrelationskoeff.: 0.93

	FGJ	Basisaufnahme
Mittelwert	2.58	2.40
Standardabw.	1.11	1.14



Element: Zn (ppm)

Korrelationskoeff.: 0.99

	FGJ	Basisaufnahme
Mittelwert	172.50	165.16
Standardabw.	205.06	185.99

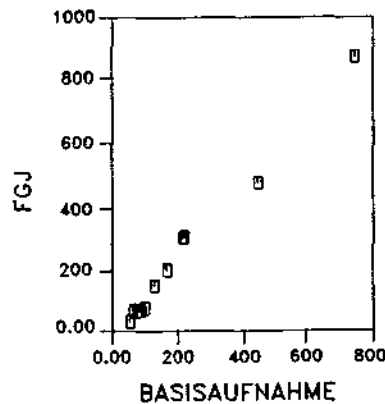


Abb. 10 Vergleichbarkeit der Probenahme: Vorgangsweise Basisaufnahme / Vorgangsweise Forschungsgesellschaft Joanneum (FGJ)

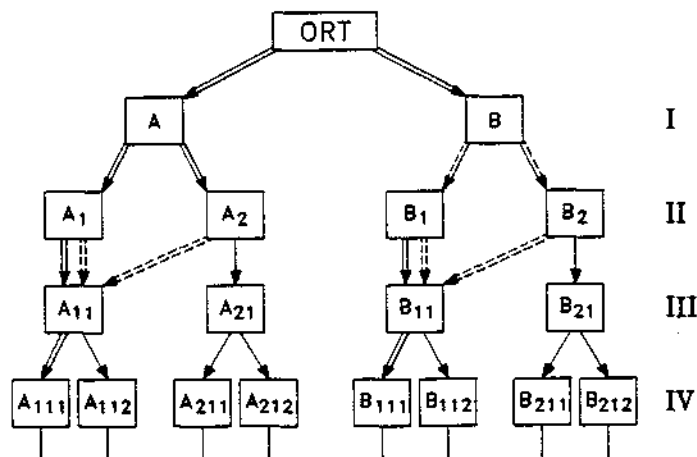


Abb. 11 Probenvorbereitungsschema für die Bachsedimente

- I: An jedem Ort wurden zwei Proben, gekennzeichnet mit A und B genommen.
- II: Diese beiden Proben werden nach dem Trocknen jeweils geteilt (B-Probe nur bei Bedarf).
- III: Nach dem Sieben wird entschieden, ob die zweite Hälfte wieder zur Probe gegeben werden muß, um ausreichend Material < 0.18 mm für die weiteren Untersuchungen zu bekommen.
- IV: Nach dem Sieben werden Analysenduplikate hergestellt (A21-Probe und B-Proben nur bei Bedarf).

Das Trockengewicht der A- und B-Probe wurde jeweils notiert. Für die Varianzanalyse, sowie die Abschätzung des Einflusses einiger Verfahrensschritte, die in der Varianzanalyse nicht gesondert beachtet wurden, war es notwendig, eine ganze Reihe von Duplikaten auf verschiedenen Stufen zu erzeugen. Das Schema hierfür ist in Abb. 11 dargestellt. Pro Probenahme-stelle sind demnach maximal 8 Analysenproben denkbar. Alle notwendigen Probeteilungen wurden

mit einem Jones Riffelleiter durchgeführt.

Da bei einem solchen voll balancierten Modell eine enorme Zahl von Analysenproben anfällt, wurde aus Kostengründen ein unbalanciertes Modell verwendet. D.h., daß je nach Bedarf bzw. je nach Stufe des Varianzmodells, in das die spezifische Probenahmestelle eingehen sollte, einzelne Beine nicht bis auf die unterste Stufe durchgezogen wurden. Lieferte z.B. die A1-Probe (Abb. 11) nicht genügend Feinmaterial, so wurde die A2-Probe wieder dazugegeben. Alle nicht zur Analyse gehenden Proben wurden gelagert. Sämtliche Gewichte wurden notiert. Die für die Analyse bestimmten Proben erhielten nach einer Zufallszahlenliste, die von 5000 bis 5500 ging, eine neue Probennummer, die ebenfalls im Protokoll notiert wurde.

Das Labor war angewiesen, sämtliche Proben genau in der Reihenfolge der aufsteigenden Numerierung zu mahlen und zu analysieren. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Proben aus den drei Gebieten sorgfältig durchmischt sind und sich Analysentrends oder Kontaminationen später noch feststellen und beheben lassen.

Gleichzeitig wird hierdurch der gesamte Vorbereitungs- und Analysenfehler gleichmäßig auf alle drei Gebiete verteilt und kann nicht mehr zu Zufallsabweichungen in kleinen geographisch zusammenhängenden Bereichen führen.

Die Probenvorbereitungsprotokolle wurden anschließend EDV-mäßig aufgenommen. Damit konnten jederzeit schnell Sortierarbeiten von Originalprobepunktnummer zu Analysennummer und umgekehrt sowie Berechnungen sämtlicher Gewichtsverhältnisse durchgeführt werden.

Eine unregelmäßige Reihe von Probennummern (1 Nummer pro 20 Proben) wurden für einen Projektstandard reserviert, der an den entsprechenden Stellen von den anderen Proben nicht unterscheidbar eingefügt wurde.

Die Abbildungen 12, 13A und B, und 14 zeigen die Bachsedimentprobenpunkte mit Probennummern für die drei Testgebiete.

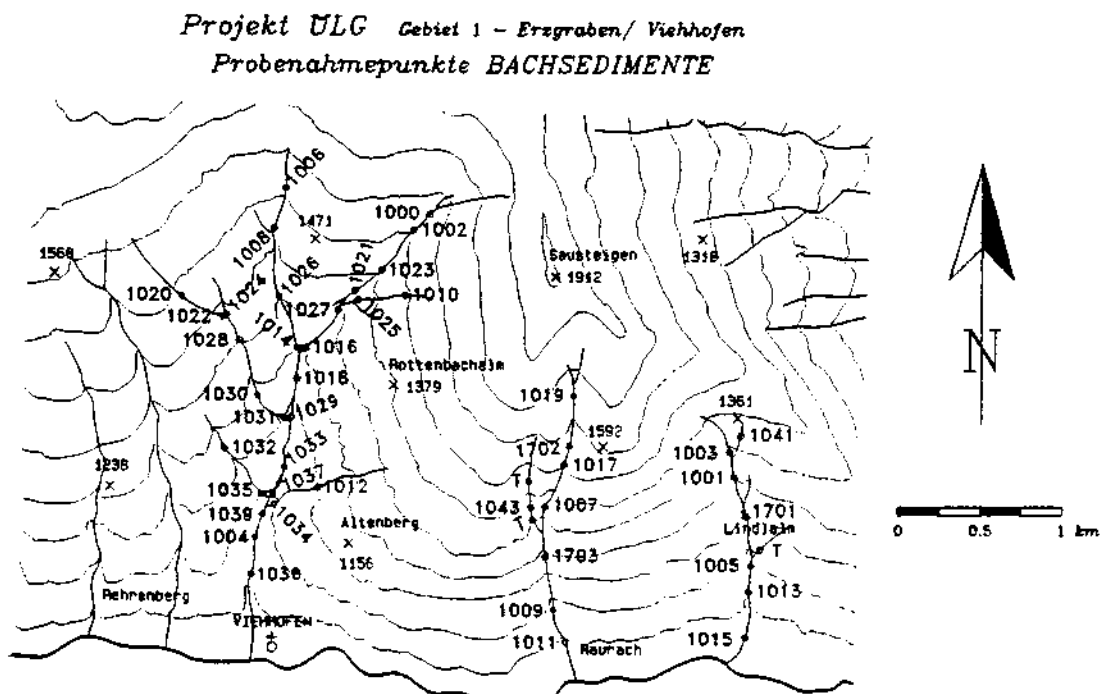
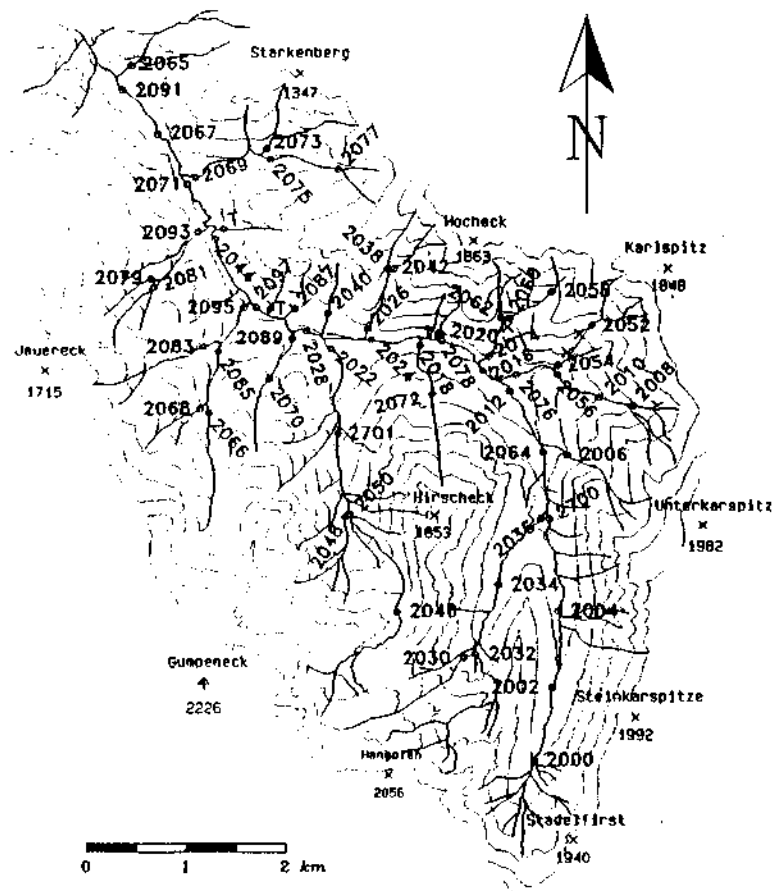


Abb. 12 Karte der Probenahmepunkte der Bachsedimentproben aus Gebiet 1

A

Projekt ULG Gebiet 2 – Niedere Tauern, Walchen
Probenahmepunkte BACHSEDIMENTE



B

Projekt ULG Gebiet 2 – Niedere Tauern, Sattental
Probenahmepunkte BACHSEDIMENTE

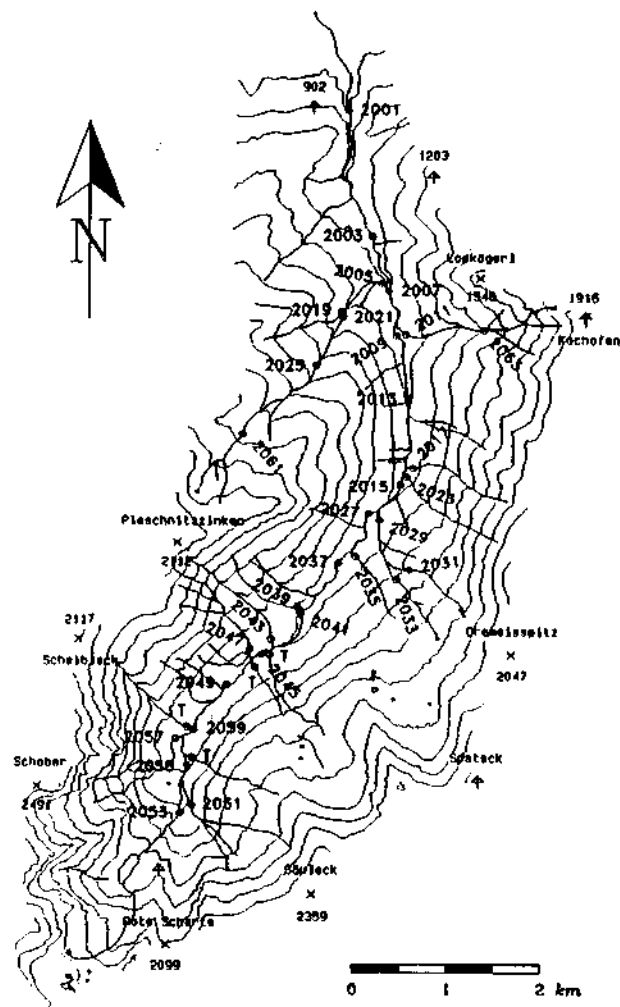


Abb. 13 Karte der Probenahmepunkte der Bachsedimente in Gebiet 2. A: Teilbereich Walchen
B: Teilbereich Sattental

Projekt ULG Gebiet 3 - Stubaipe, Kothgraben
Probenahmepunkte BACHSEDIMENTE

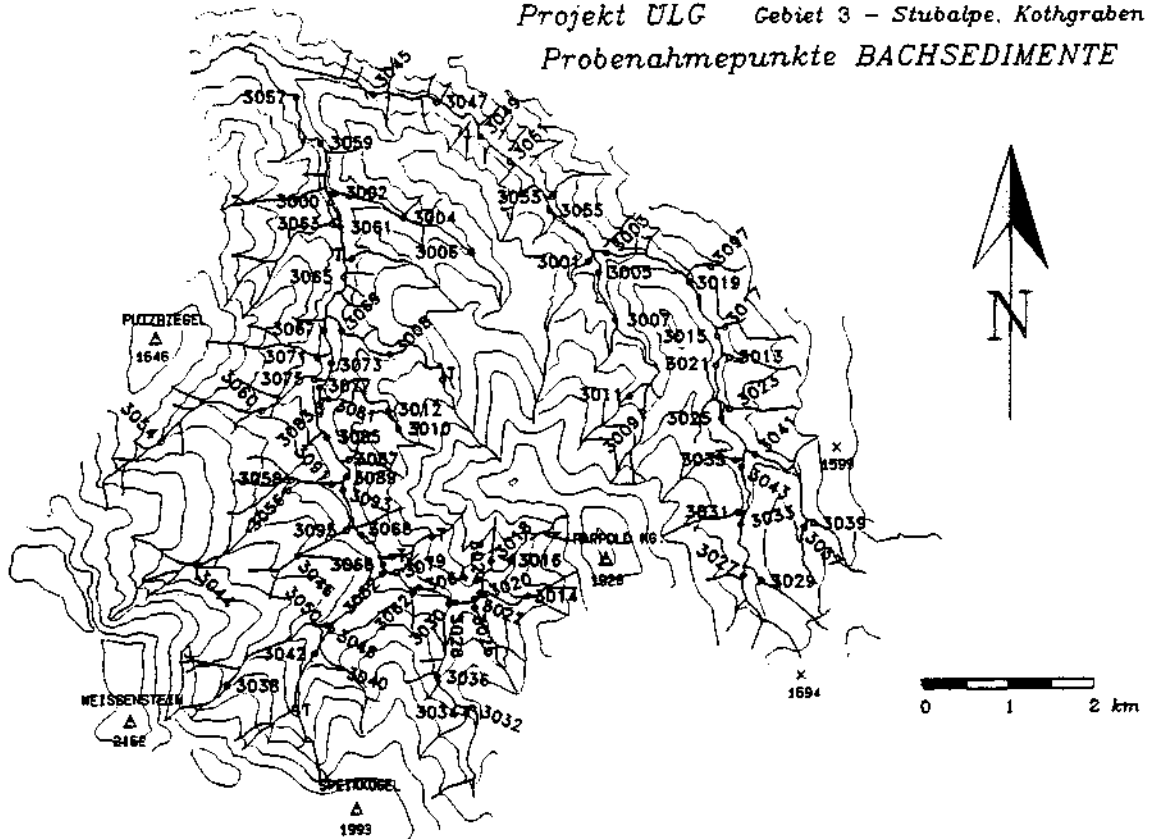


Abb. 14 Karte der Probenahmepunkte der Bachsedimente in Gebiet 3

3.2 Bodenproben

Zusätzlich zu den Bachsedimentproben wurde bei jeder Probenahmestelle auch eine Bodenprobe genommen. Die Probenehmer waren angewiesen, diese jeweils am nähergelegenen Hangfuß aus dem B-Horizont zu entnehmen. Dabei war darauf zu achten, daß keine alten Halden oder die unmittelbare Umgebung von alten Halden beprobt wurden. Einige Charakteristika der Bodenproben wie Farbe und Textur wurden im Probenahmeprotokoll vermerkt. Jede 10. Bodenprobe wurde doppelt im Abstand von 10 m genommen.

Die weitere Vorgangsweise entspricht weitgehend der bei den Bachsedimenten geschilderten mit dem einzigen Unterschied, daß es von den Bodenproben nicht grundsätzlich die A- und B-Probe gibt.

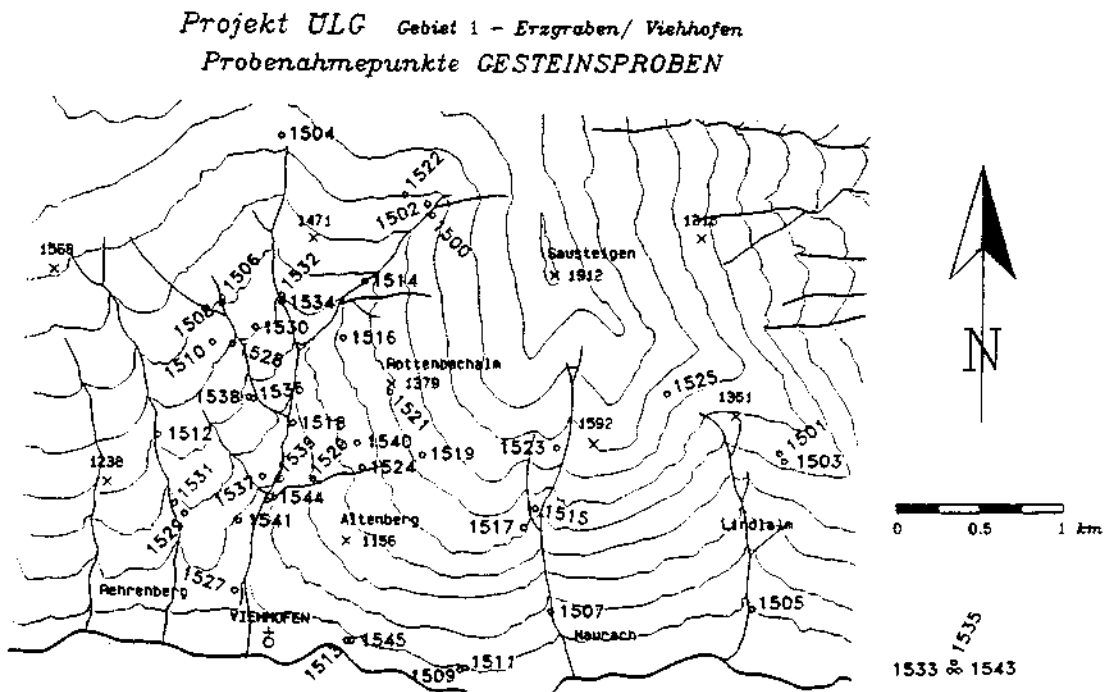
Die Probenahmeorte sind identisch zu jenen der Bachsedimente (Abb. 12, 13A und B, 14). Die Probennummern sind ebenfalls identisch mit dem Unterschied, daß sie eine 3 an der zweiten Stelle aufweisen (also z.B. statt 1003 für die Bachsedimentprobe, 1303 für die Bodenprobe).

3.3 Gesteinsproben

Die Probenahme der Gesteinsproben gestaltete sich schon von den theoretischen Überlegungen her schwierig. Ein Projektziel war ja der Vergleich zwischen Bachsedimentgeochemie und der Geochemie der Herkunftsgesteine dieser Sedimente. Nun lassen sich Gesteinsstapel von mehreren 1000 m Mächtigkeit in der Praxis nicht insgesamt beproben. Selbst in einem kleinen Einzugsgebiet von einigen hundert Quadratmetern lassen sich kaum alle Gesteine beproben. Es wurde daher entschieden, zu versuchen von jeder in der geologischen Karte ausgewiesenen Hauptlithologie einen repräsentativen Querschnitt von Gesteinsproben zu nehmen, die nicht notwendigerweise eine direkte Beziehung zu irgendeinem Bachsedimentprobenahmeort haben. Vielmehr wurden für jede Lithologie gute und große Aufschlüsse im jeweiligen Testgebiet gesucht. Der jeweilige Gesamtaufschluß wurde dann übersichtsmäßig beprobt. Jede Probe wog etwa 10–20 kg. Von jeder Gesteinsart wurden über ihr Verbreitungsgebiet verstreut mehrere unterschiedliche Aufschlüsse beprobt, um nach Möglichkeit die Variationsbreite in der chemischen Zusammensetzung zu ermitteln. Von einer Reihe von Aufschlüssen wurden Doppelproben genommen, um abschätzen zu können, wie repräsentativ die Großproben für die Aufschlüsse sind. Die Anzahl der insgesamt beprobten Aufschlüsse ist im Verhältnis zu den Bachsediment- und Bodenprobenahmestellen relativ gering. Dies ist vor allem im ungleich größeren Aufwand der gewählten Vorgangsweise begründet.

Die Gesteinsproben wurden in Leoben im Probenvorbereitungslabor mittels Backenbrecher auf < 1 mm gebrochen. Der Brecher wurde nach jeder Probe gründlich gesäubert. Die gesamte gebrochene Probe wurde mittels Jones Riffelteiler geteilt und ca. 1 kg der Probe wurde an das Labor zum Feinmahlen und zur anschließenden Analyse weitergeleitet. Die Vorgangsweise bei den Erzproben war entsprechend. Diese wurden gesondert in einem Block gebrochen. Nach jeder Erzprobe wurde zusätzlich noch mehrmals ein reiner Quarzit durch den Brecher geschickt.

Die Abbildungen 15, 16A und B, und 17 zeigen die Probenahmeorte der Gesteinsproben mit Probennummern.



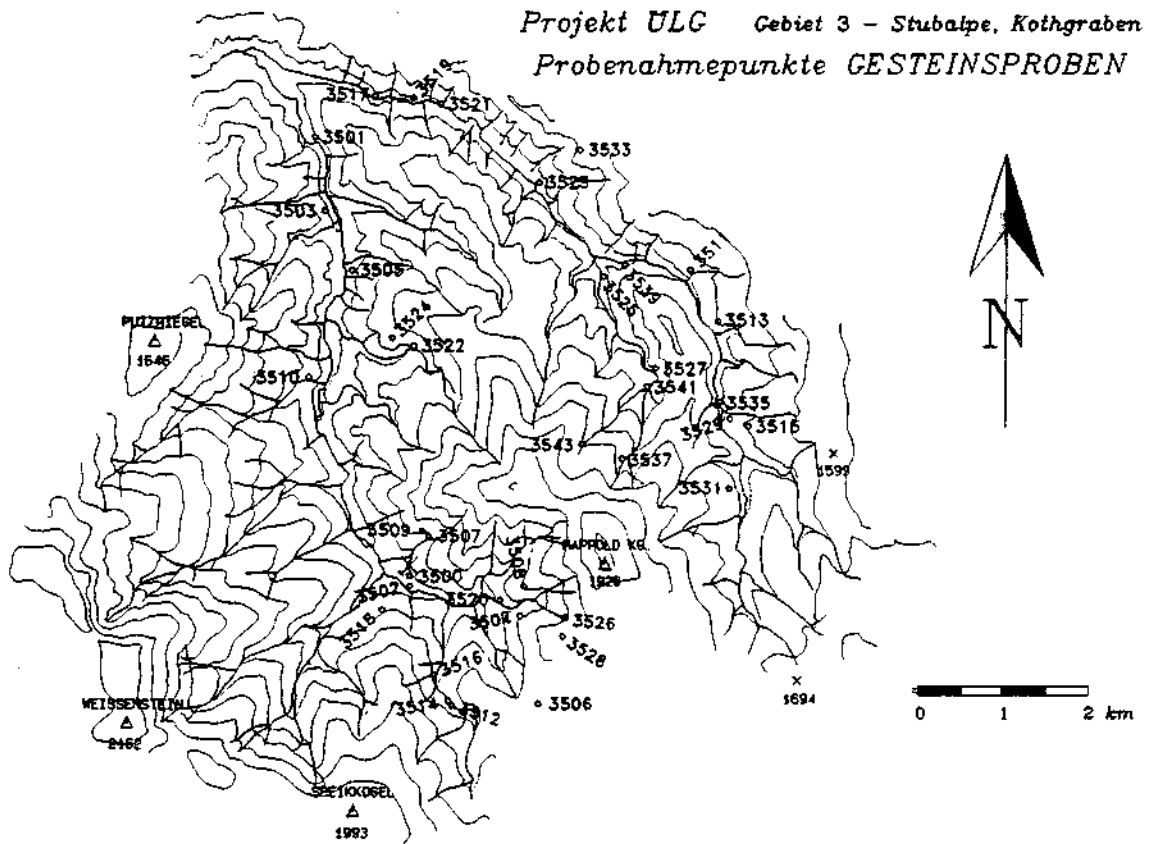


Abb. 17 Karte der Probenahmepunkte der Gesteinsproben in Gebiet 3

4. ANALYSENMETHODEN

Alle Analysen wurden von der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Geotechnisches Institut, in Wien entsprechend der Vorgangsweise bei der Basisaufnahme durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden auch die Gesteinsproben gleich behandelt.

Alle Proben wurden im Arsenal zunächst in Scheibenschwingmühlen mit Sinterkorundeinsatz feingemahlen. Insgesamt wurden die Proben auf 36 Elemente analysiert: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn und Zr.

Bei der Durchführung der Analysen kamen folgende Methoden zum Einsatz:

- a) ICP-OES nach Säureaufschluß für: Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Sr, Ti, V
- b) RFA (Pulverpreßlinge) für: Al, K, Nb, Rb, Th, U, W, Y, Zr
- c) OES für: Ag, Mo, Pb, Sn
- d) AAS nach Säureaufschluß für: Li, Zn
- e) AAS-Hydridmethode nach Säureaufschluß für: Sb
- f) Gutzeit für: As

Genauere Beschreibungen der Methoden sind in den entsprechenden Publikationen des GTI/Arsenal zu finden (z.B. Schroll und Sauer, 1985).

Zu einem späteren Zeitpunkt wurden für die Bachsedimente noch Analysen auf die Elemente Si (RFA), Cd (AAS) und Tl (AAS) nachgeliefert.

5. LABORKONTROLLE

Für dieses Projekt kam eine laborunabhängige Methode zur Laborkontrolle zum Einsatz. Diese basierte auf 3 Schritten:

- einer Zufallsnumerierung aller Proben,
- der Einfügung eines Projektstandards auf je 20 Analysenproben,
- der Einfügung von Analysenduplikaten von normalen Projektproben (diese werden auch für die Varianzanalysen (s. Kapitel 6)) benötigt.

Damit wird es möglich:

- die Analysendaten auf systematische Fehler zu kontrollieren, sowie laborunabhängige Daten zur:
- Zeitstabilität der eingesetzten Analysenmethoden über einen längeren Zeitraum,
- Reproduzierbarkeit der Analysendaten über einen großen Wertebereich und die
- tatsächlich für den speziellen Probentyp "Bachsediment" gegebenen Nachweisgrenze (hier "Bestimmungsgrenze") zu erhalten.

Diese Daten sind von großem Wert für jede spätere Detailauswertung der Ergebnisse der Basisaufnahme.

In jedem geochemischen Prospektionsprojekt, das über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden soll, ist es von Bedeutung, sicherzustellen, daß die Analysenergebnisse über diesen Zeitraum in engem Rahmen vergleichbar sind. Dabei kommt es in der Mineralprospektion normalerweise weniger auf die Absolutgenauigkeit des Analysenwertes - also die größtmögliche Annäherung an den tatsächlichen Elementgehalt - als vielmehr auf die Reproduzierbarkeit desselben Analysenwertes über die Zeit hinweg an. Bei einer regionalen geochemischen Basisaufnahme kommt hinzu, daß der gemessene Wert dem tatsächlichen Gehalt möglichst nahe kommen sollte, da als Endergebnis ein offizielles Kartenwerk herausgegeben wird, das von verschiedensten Fachdisziplinen genutzt werden kann.

Sicherzustellen, daß der gemessene Wert tatsächlich dem vorhandenen Gehalt entspricht, ist sehr schwer, da es keine offiziellen internationalen Bachsedimentstandards gibt, die internationalen Gesteinsstandards jedoch andere Matrixzusammensetzungen und Wertebereiche aufweisen. Eine Möglichkeit ist, eine Anzahl von Proben bei möglichst vielen Labors mit möglichst vielen unterschiedlichen Methoden analysieren zu lassen, um eine Annäherung an den wahrscheinlichsten Wert samt Schwankungsbereich zu erhalten. Dies lag zwar nicht in den Möglichkeiten dieses Projektes, immerhin aber war es möglich, eine Probe von mehreren Labors mehrfach analysieren zu lassen.

Das GTI/Arsenal ist auch schon einen wesentlichen Schritt weitergegangen als die meisten Labors, indem die Mehrzahl der Elemente mit mehr als nur einer Methode gemessen wurden und es damit möglich ist, die Werte direkt zu vergleichen. Zusätzlich gibt es noch die Resultate von den zum Eichen verwendeten internationalen Standards. Die Ergebnisse für die Standards sollten vom Labor den einzelnen Analysenberichten unbedingt beigelegt werden. Natürlich könnte als externe Kontrolle in jede Einsendung eine Reihe von internationalen Standards eingefügt werden.

Dagegen sprechen jedoch neben den oben genannten gleich noch mehrere Gründe: diese Standards, die als Gesteinspulver analysenfein gemahlen vorliegen, sind in einen normalen Satz von Bachsedimentproben praktisch nicht so einfügbar, daß sie vom Labor nicht unmittelbar erkannt werden. Zusätzlich gibt es die internationalen Standards nur in begrenzter Menge. Sie werden dringend zur Eichung benötigt. Internationale Standards für ständige Laborkontrollen zu verwenden ist schon daher eine Unsitte, die unbedingt unterbleiben sollte. Nachgegangenen werden sollte jedoch Fällen, wo die im GTI/Arsenal verwendeten mehreren Analysemethoden deutlich unterschiedliche Werte für ein und dieselbe Probe liefern. Dies gehört in erster Linie zu den Aufgaben des Labors.

Wichtig bleibt jedoch für eine regionale Basisaufnahme die externe Kontrolle der Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse verschiedener Einsendungen auch über mehrere Jahre hinweg. Dies ist mit sehr einfachen Methoden und bei nur geringem Mehraufwand durchführbar.

5.1 Kontrolle auf systematische Fehler

Das Zufallsnumerierungssystem ermöglicht in Verbindung mit der Anweisung an das Labor, die Proben in aufsteigender Reihenfolge zu bearbeiten, sofort nach Erhalt der Analysendaten eine Kontrolle auf systematische Fehler durchzuführen.

Systematische Fehler können durch Kontamination während der Probenvorbereitung (in diesem Fall nur noch durch Aufmahlen), durch Wechsel des Laborpersonals und durch Veränderungen in den Betriebsbedingungen der Analysengeräte eingeschleppt werden. Dabei können nur Einzelelemente (z.B. Verschleppung von hohen Metallgehalten nach dem Mahlen einer anomalen Probe) oder auch ganze Elementgruppen betroffen sein.

Werden die Proben bereits im Gelände nach einem Zufallszahlensystem numeriert, so läßt sich diese Kontrolle auch auf die laborexterne Probenvorbereitung ausdehnen. Da im Falle dieses Projektes bei der Probenvorbereitung jedoch ohnehin mit besonderer, und für ein Prospektionsvorhaben sicherlich eher ungewöhnlicher Sorgfalt vorgegangen werden mußte, wurde die Zufallsnumerierung erst nach dem Absieben eingeführt. Die größte Fehlerquelle in der Probenvorbereitung sollte bei einiger Sorgfalt ohnehin "nur" eine etwaige Probenvertauschung sein. Vertauschungen könnten mit diesem System jedoch nicht entdeckt werden.

Die Kontrolle geht in der Art vor sich, daß die Analysennummer gegen das Analyseergebnis für jedes der Elemente aufgetragen wird. Da die Proben zufallsnumeriert werden, ist jeder sich ergebende systematische Trend ein Hinweis auf Fehler. Für dieses Projekt haben sich keine wesentlichen systematischen Fehler ergeben.

5.2 Kontrolle auf Zeittrends und Vergleichbarkeit verschiedener Probeneinsendungen

Zur Analysenkontrolle innerhalb der ULG-Projekte wurde ein eigener Projektstandard erzeugt. Dieser sollte eine typische Untergrundverteilung für möglichst alle Elemente aufweisen und durfte von den anderen Bachsedimentproben in der Probeneinsendung nicht unterscheidbar sein.

5.2.1 Herstellung des Projektstandards

An leicht zugänglicher Stelle im Sattental wurde von allen 4 Probenehmern während eines Tages eine Großprobe genommen. Nach dem Absieben lieferte sie insgesamt 8,1 kg der < 0,18 mm (-80 mesh) Fraktion. Diese Menge war zu groß für den vorhandenen Laborprobenteiler und wurde daher in 5 Subproben mit den Nummern 2999, A2999, B2999, C2999 und D2999 mittels eines großen Jones Riffelteilers zerlegt. Diese Subproben wurden dann mittels eines kleinen Jones-Riffelteilers in ca. 50 g schwere Einzelproben weiterzerlegt. Die Kleinproben wurden anschließend in normale Probentüten gefüllt und so mit 5000er-Nummern aus der Zufallszahlenliste versehen, daß der gesamte Bereich von 5000 bis 5500 ungefähr gleichmäßig abgedeckt war. Damit war der Standard von den anderen Bachsedimentproben nicht mehr zu unterscheiden.

Verwendet wurde überwiegend der 2999-Teil des Standards. Um sicher zu gehen, daß die Teilung repräsentativ erfolgte, wurden aber auch eine Reihe von Subproben der A-, B-, C- und D-Teile analysiert. Die inzwischen vorliegenden Analyseergebnisse von über 60 Subproben von verschiedenen Labors und mit verschiedenen Analysemethoden zeigen, daß der Standard für alle hier analysierten Elemente homogen ist.

5.2.2 Ergebnisse

5.2.2.1 Probenvertauschungen

Gleich nach Erhalt der Analysenwerte für den ersten 500er Block von Proben wurden die Analyseergebnisse des internen Standards herausgesucht und tabelliert. Es fiel dabei sofort auf, daß bei bestimmten Elementen bei einzelnen Proben so große Unterschiede im Analyseergebnis auftraten, daß diese nicht mehr mit der normalen Variabilität der Analysen oder mit Einflüssen der Probenteilung zu erklären waren. Bei genauerer Durchsicht ergab sich, daß diese Abweichungen ganz überwiegend bei mit der ICP analysierten Elementen auftraten. Damit war sicher, daß es zu Vertauschungen von Proben im Labor selbst gekommen sein mußte (bei Vertauschungen in der Probenvorbereitung müßten sich von der Analysemethoden unabhängige Abweichungen ergeben). Diese Vertauschungen konnten vom Arsenal zufriedenstellend als einmaliges Ereignis - zurückzuführen auf einen Verfahrenswechsel - plausibel erklärt werden. Immerhin aber mußten rund 200 Proben neu analysiert werden, da im nachhinein nicht mehr sicher festzustellen war, welche Proben gegeneinander vertauscht wurden.

Abbildung 18 zeigt eine einfache multivariate Methode Datensätze auf Gruppenbildung oder Ausreißer zu untersuchen. Es handelt sich um eine Zeichnung der sogenannten "harmonischen Kurven" für die Analyseergebnisse des Standards in der ersten Einsendung. Es sind im Prin-

zip Funktionen additiver trigonometrischer Terme mit den Meßergebnissen für die Elemente des Koeffizienten, aufgetragen im Intervall $-\pi, \pi$. Der Vorteil dieser Diagramme besteht insbesondere darin, daß sich der euklidische Abstand zweier Punkte im p -dimensionalen Variablenraum (p entspricht der Anzahl der gemessenen Elemente) proportional zur L -Distanz im Funktionenraum verhält. Praktisch gesprochen bedeutet dies, daß diejenigen Datenpunkte, die Kurven gleicher Gestalt ergeben, direkt als zusammengehörige Gruppen identifiziert werden können. In Abb. 18 sieht man somit sofort, daß sich die Proben 5104 und 5227 als Ausreißer aus der Gruppe der Standardproben ergeben. Weitere Ausreißer deuten sich an, speziell die Proben 5003, 5017, 5241 und 5540.

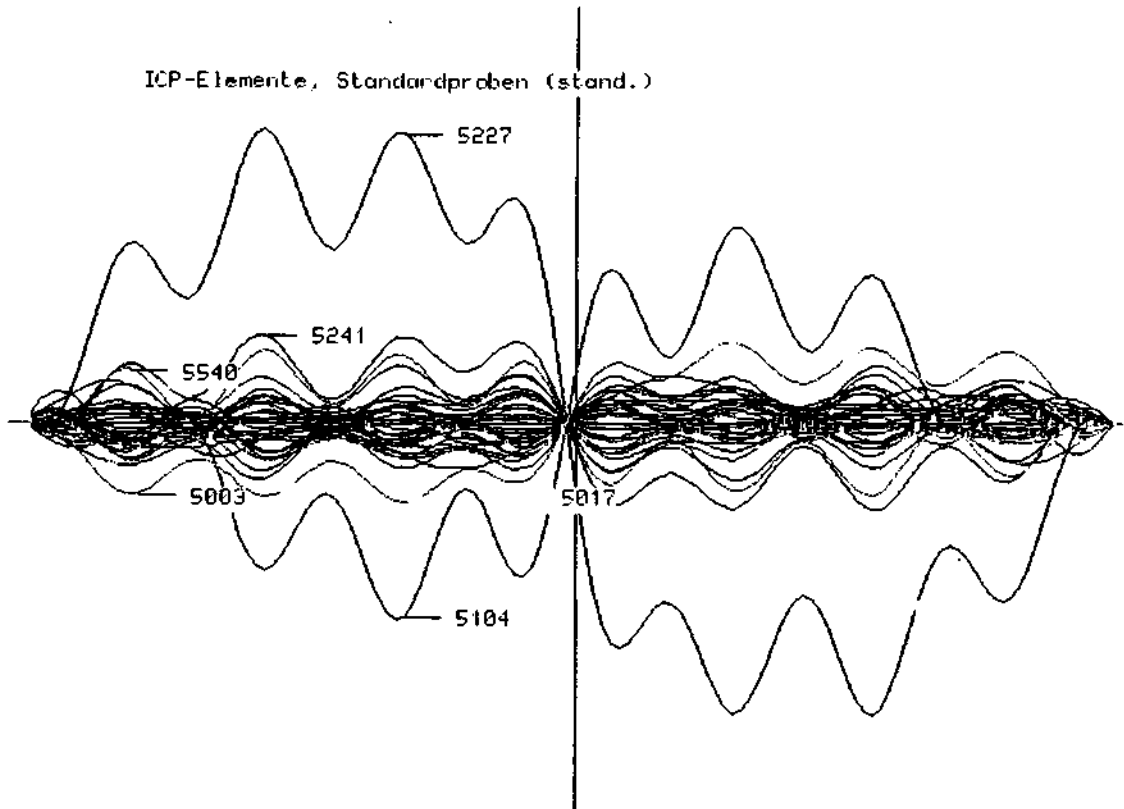


Abb. 18 Harmonische Kurven zur Ausreißererkennung in den Standardanalysen

Dieses Beispiel zeigt gleichzeitig die Funktionsweise einer Form der multivariaten Datenauswertung. Der große Vorteil gegenüber univariaten Methoden liegt darin, daß nicht mehr einzelne Analysenwerte, sondern das charakteristische Muster aller Analyseergebnisse eines Datensatzes betrachtet wird. Trotzdem bleibt jede einzelne Probe identifizierbar. Zusätzlich ist auch noch der Einfluß einzelner Analysenwerte kontrollierbar. Dies bedeutet gegenüber univariaten Betrachtungen unter anderem auch eine beträchtliche Arbeitserleichterung.

Veränderungen im multivariaten Muster werden nicht nur von hohen Absolutwerten beeinflusst. Gerade dadurch können ungewöhnliche Proben auch noch in sonst homogen erscheinenden Datensätzen ohne univariate Ausreißer erkannt werden. Verdeckte Verzerrungen – aber auch Eingriffe des Menschen in die Umwelt – können Ursache solcher Musterveränderungen sein. Sie sind nur mit multivariaten Auswertungsmethoden unter Berücksichtigung vorhandener Multi-elementbeziehungen entdeckbar.

Selbst wenn man von "nur" 3 vertauschten Standardproben ausgeht wird es wahrscheinlich, daß im Gesamtdatensatz rund 10 % aller ICP-Ergebnisse vertauscht sind (3 Proben von Standardproben sind sicher vertauscht). Damit wird es nötig, den Gesamtdatensatz auf Vertauschungen zu kontrollieren. Als erster Schritt wurden alle 5000er Probennummern ihren ursprünglichen

1000er Probennummern wieder zugeordnet und die Analysenergebnisse entsprechend gruppiert ausgedruckt. Auch eine nur schnelle Durchsicht ergibt, daß es unter den Analysenduplikaten und sonstigen Mehrfachproben von jeweils einer Probenahmestelle eine Reihe von ganz extremen Ausreißern gibt. Da sich ein Durchzählen und Überprüfen von Hand als weit zu aufwendig erweist, mußte eine Methode gefunden werden, die diese Kontrolle mit dem Computer ermöglicht. Bei mehr als zwei vorhandenen Analysen pro Ort ist dies über eine Mittelwertbildung und Aussortierung aller Ergebnisse mit einer subjektiv festzusetzenden, als zu groß angesehenen Streuung möglich. Bei Duplikaten - wie sie normalerweise in einem gut durchgeführten Explorationsprojekt, das keine Varianzanalyse zum Ziel hat, bestenfalls vorliegen - ist dies jedoch rein mathematisch nicht möglich. Daher wurde eine Clusteranalyse aller 523 Analysen der ersten Einsendung unter ausschließlicher Verwendung der mit der ICP analysierten Elemente als mögliche Methode ausprobiert.

In der Clusteranalyse werden die Ähnlichkeiten aller 19 Analysenwerte für alle Proben miteinander verglichen und die jeweils ähnlichsten Analysen werden in einem Cluster zusammengefaßt. Daher sollten sich die Proben entsprechend den drei großen Beprobungsgebieten, bzw. entsprechend den jeweils ähnlichsten Lithologien der Einzugsgebiete der jeweiligen Proben, in große Gruppen aufteilen. Innerhalb dieser Gruppen sollten jene Proben, die vom gleichen Ort stammen oder gar Analysenduplikate sind, einander am nächsten benachbart sein. Natürlich sind dieser Methode durch die Verfahrensvarianz (Probenahme, Probenvorbereitung, Analysen) Grenzen gesetzt.

Die Ergebnisse einer solchen Clusteranalyse werden gewöhnlich in Form eines Dendrogramms dargestellt, in dem engverwandte Analysenergebnisse direkt nebeneinander auftauchen und auch die Ähnlichkeiten zwischen den Gruppen dargestellt sind. Die Auswertung des Dendrogramms für alle ICP-Analysenergebnisse der 523 Proben des ersten Analysenblocks ergab folgendes Bild:

In die Clusteranalyse einbezogene Proben	523
Anzahl der ICP-Elemente	19
Anzahl der Proben mit nur 1 Analyse	69
Anzahl der Proben die clustern sollten	454
davon clustern im ersten Durchlauf	230 Proben

direkt. Das heißt, knapp über die Hälfte aller möglichen Gruppierungen werden bereits im ersten Durchgang gebildet. Das weitere Vorgehen könnte so aussehen, daß diese Proben aus dem Datensatz herausgenommen werden und mit dem so verkleinerten Datensatz eine neue Clusteranalyse durchgeführt wird. Recht erfolgreich werden in diesem ersten Durchgang auch die Gebiete 1 (Westliche Grauwackenzone), 2 (Niedere Tauern) und 3 (Stubalpe) voneinander getrennt.

Die Standardproben 2999 fallen fast alle in eine gemeinsame Untergruppe der 2000er Proben (selbes Gebiet!). Mitten unter den Standards fällt die Probe 2001/5155-1 auf, die, wie eine Kontrolle der Probenahmeprotokolle ergibt, jedoch zu einem früheren Zeitpunkt an derselben Probenahmestelle genommen wurde. Dies ist ein weiterer Beweis für das Funktionieren der Methode. Zusätzlich fällt aber noch Probe 2069/5105-3 mitten in die "Standard-Gruppe" und dürfte damit eindeutig gegen einen Standard vertauscht worden sein.

Insgesamt ergibt sich - ohne auf Vertauschungen innerhalb der drei großen Gruppen selbst zu kontrollieren, was natürlich viel schwieriger ist -, daß mindestens 9 Proben eindeutig vertauscht sind. Diese Art von Kontrolle ist übrigens auch in einem größeren Projekt, selbst wenn keine Doppelproben, Duplikate oder interne Standards eingefügt waren, möglich, solange zumindest die Proben aus lithologisch unterschiedlichen Gebieten untereinander gemischt zur Analyse verschickt wurden. Wenigstens grobe Vertauschungen lassen sich dann erkennen und durch Neuanalyse der betreffenden Proben berichtigen.

Bei Durchführung weiterer Clusteranalysen - wie oben erwähnt - bleiben stets um die 100 Proben zurück, die nicht so clustern, wie sie sollten. Ob dies an der allgemeinen Verfahrens-

varianz oder tatsächlich an Vertauschungen so großen Ausmaßes liegt, kann nicht mehr eindeutig festgestellt werden. Auf jeden Fall muß festgehalten werden, daß Probenvertauschungen an der ICP im GTI/Arsenal im Rahmen dieses Projektes eine wesentliche Rolle spielten.

Für die Daten der geochemischen Basisaufnahme läßt sich die Clusteranalyse zum Auffinden von eventuellen Probenvertauschungen nicht anwenden. Aus den Erfahrungen dieses Projektes heraus scheint es jedoch dringend notwendig zu sein, eine Methode zur Kontrolle auf Probenvertauschungen zu finden. Eine Möglichkeit bietet die Tatsache, daß bei vielen Elementen eine Parallelanalytik mit anderen Analysemethoden am Arsenal durchgeführt wurde. Zu diesen mit verschiedenen Methoden erzielten Analyseergebnissen sollte der Auftraggeber unbedingt Zugang finden. Die mit verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse sollten gegeneinander aufgetragen werden und Regressions- und Korrelationskoeffizienten sind zu rechnen. Bei Verwendung eines interaktiven Computersystems können sämtliche Ausreißer direkt identifiziert und den Analysemethoden zugeordnet werden. Dabei können vertauschte Proben, soweit die Vertauschungen am GTI/Arsenal stattfanden und nur je eine Analysenmethode betroffen haben, direkt erkannt werden.

Ein zusätzlicher Effekt ist, daß dabei wichtige Erkenntnisse über die Vergleichbarkeit verschiedener Einsendungen noch im nachhinein gewonnen werden können. Dabei sind unterschiedliche Ergebnisse bei den verschiedenen Analysemethoden sogar so lange akzeptabel, als sich nicht signifikante Unterschiede für die Werte der Regressions- und Korrelationskoeffizienten zwischen den einzelnen Einsendungen ergeben.

5.2.2.2 Zeittrends und Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse des Standards

In Tabelle 5 sind die für den Standard erhaltenen Mittelwerte der analysierten Elemente zusammengefaßt. Für den jeweiligen Wertebereich kann gleichzeitig die Reproduzierbarkeit berechnet werden:

$$R_c = \frac{2 \cdot S_c}{c} \times 100 \%$$

mit R_c = Reproduzierbarkeit im Konzentrationsbereich c , S_c = Standardabweichung und c = Konzentration (hier also der Mittelwert der Standardanalysen (Fletcher, 1981, Reimann, 1986). Ein Wert von $R_c = \pm 50 \%$ für einen Analysenwert von 66 ppm Zn bedeutet, daß im Mittel 95 von 100 Analysen dieser Probe in einen Wertebereich zwischen 33 und 99 ppm Zn fallen werden, die restlichen 5 Analysen werden aus diesem Wertebereich herausfallen.

Tabelle 5 zeigt die sich für die Projektstandardanalysen ergebende Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse. In der darauffolgenden Spalte "95 %-Grenzen" ist der daraus resultierende Wertebereich, für den der Mittelwert steht, ersichtlich. Diese Tabelle gibt damit einen ersten Hinweis auf den

rein durch das Analysenverfahren verursachten Schwankungsbereich und sollte bei Auswertungen der Basisaufnahme, z.B. bei der Klassenwahl für geochemische Kartierungen, zu Rate gezogen werden.

Tabelle 6 faßt dieselben Analysenergebnisse nochmals zusammen. Allerdings werden hier nur die Standardanalysenergebnisse zur Berechnung von R_0 und den 95 %-Grenzen herangezogen, die bei einer externen Laborkontrolle über einen Projektstandard nach Reimann und Wurzer (1986) auch tatsächlich vom Labor akzeptiert worden wären. Die Unterschiede sind z.T. gewaltig - so sinkt z.B. für Zn die Reproduzierbarkeit von ± 50 % auf nur mehr ± 22 % bei einem Mittelwert von rund 60 ppm ab.

Tabelle 6 zeigt damit jene Ergebnisse, die mit den Analysenmethoden der Basisaufnahme bei einer externen Kontrolle mittels Projektstandard erreichbar gewesen wären. Tab. 5 zeichnet ein realistisches Bild für die Bedingungen der Basisaufnahme. Der Standard ist (s.o.) einmal pro 20 Proben in Zufallsposition eingefügt. Diese 20 Proben werden im folgenden als ein Analysenblock bezeichnet. Trägt man nun das Standardanalysenergebnis gegen den Analysenblock auf, so kann man, da ja alle Analysen genau der Reihenfolge nach gemacht wurden, sofort ablesen, ob es Zeittrends oder Ausreißer gibt. Normalerweise werden für ein Projekt Toleranzgrenzen festgelegt, innerhalb welcher jedes Analysenergebnis liegen muß, damit ein Analysenblock vom Labor akzeptiert wird. Für Details wird auf die Fachliteratur verwiesen (Plant et al. 1975, Fletcher 1981, Reimann 1986).

Abb. 19 zeigt diese Zeitabhängigkeit am Beispiel der Elemente Cr und Zn. Die eingetragenen Toleranzgrenzen wurden nach den Verfahren von Reimann und Wurzer (1986) bestimmt. Bei Chrom zeigt sich - wie bei allen mit der ICP analysierten Elementen - eine klare Zeitabhängigkeit der Analysenergebnisse, beim mit der AAS analysierten Zn ist eine leichte Abnahme der Analysenwerte mit der Zeit bei gleichzeitig verbesserter Reproduzierbarkeit zu beobachten, zusätzlich gibt es jedoch zwei hohe Ausreißer.

Besonders gravierende Unterschiede ergaben sich im Verlaufe dieses Projektes zwischen verschiedenen Einsendungen an das Labor nur für die Elemente K und Nb. Allerdings gab es nur 4 Einsendungen. Für die beiden erwähnten Elemente waren die Unterschiede aber auch so kraß (K 1,4 statt 1,9 % und Nb 35 statt 22 ppm), daß die Datensätze ohne Korrektur für diese beiden Elemente nicht mehr vergleichbar waren.

Daß selbst bei so wenigen und so dicht beieinander liegenden Probeneinsendungen für einige Elemente doch so große Unterschiede, wie z.B. bei K, sowie Zeittrends und Ausreißer auftreten,

Tab. 6 Projektstandard 2999 (Bachsediment, -80 mesh ($< 0.18 \text{ mm}$)), Analysenergebnisse GTI/ Arsenal. Zur Berechnung von Mittelwert, Standardabweichung und Reproduzierbarkeit (R_c) wurden nur diejenigen Analysenergebnisse herangezogen, die innerhalb der Toleranzgrenzen lagen, die also bei einer laborunabhängigen Qualitätskontrolle auch tatsächlich akzeptiert worden wären.

! Elem. !	Einh. !	Analysen- !	Anz. !	Mittel- !	Standard- !	Rc (%) !	95% - Grenzen !	
! !	! !	meth. !	Beob. !	wert !	abw. !	! !	Min. !	Max. !
! Ag !	ppm !	OES	! 36 !	0.05 !	0.01 !	39 !	0.03 !	0.06 !
! Al !	% !	RFA	! 38 !	7.20 !	0.36 !	10 !	6.49 !	7.91 !
! As !	ppm !	SON	! 30 !	19 !	3.70 !	39 !	12 !	26 !
! Ba !	ppm !	ICP	! 39 !	353 !	27.93 !	16 !	297 !	408 !
! Be !	ppm !	ICP	! 39 !	2.4 !	0.26 !	21 !	1.9 !	2.9 !
! Ca !	% !	ICP	! 38 !	1.31 !	0.10 !	15 !	1.12 !	1.50 !
! Cd !	ppm !	SON	! 31 !	0.3 !	0.11 !	71 !	0.1 !	0.5 !
! Ce !	ppm !	ICP	! 36 !	105 !	4.55 !	9 !	96 !	114 !
! Co !	ppm !	ICP	! 38 !	13 !	1.00 !	15 !	11 !	15 !
! Cr !	ppm !	ICP	! 37 !	72 !	7.23 !	20 !	58 !	87 !
! Cu !	ppm !	ICP	! 38 !	27 !	2.95 !	22 !	21 !	33 !
! Fe !	% !	ICP	! 39 !	5.1 !	0.32 !	12 !	4.4 !	5.7 !
! Ga !	ppm !	ICP	! 38 !	18 !	3.05 !	35 !	12 !	24 !
! K !	% !	RFA	! 36 !	1.87 !	0.06 !	6 !	1.75 !	1.99 !
! La !	ppm !	ICP	! 39 !	57 !	3.91 !	14 !	49 !	65 !
! Li !	ppm !	AAS	! 37 !	22 !	1.55 !	14 !	19 !	25 !
! Mg !	% !	ICP	! 39 !	1.19 !	0.08 !	13 !	1.03 !	1.35 !
! Mn !	ppm !	ICP	! 39 !	1164 !	61.71 !	11 !	1041 !	1288 !
! Mo !	ppm !	OES	! 39 !	0.71 !	0.16 !	45 !	0.39 !	1.02 !
! Na !	% !	ICP	! 38 !	2.28 !	0.18 !	16 !	1.93 !	2.64 !
! Nb !	ppm !	RFA	! 39 !	23 !	3.18 !	28 !	17 !	29 !
! Ni !	ppm !	ICP	! 39 !	34 !	2.58 !	15 !	28 !	39 !
! P !	ppm !	ICP	! 39 !	1330 !	101.84 !	15 !	1126 !	1533 !
! Pb !	ppm !	OES	! 39 !	10 !	3.20 !	62 !	4 !	17 !
! Rb !	ppm !	RFA	! 37 !	72 !	8.50 !	24 !	55 !	89 !
! Sb !	ppm !	SON	! 35 !	< 2 !	! !	! !	! !	! !
! Sc !	ppm !	ICP	! 39 !	18 !	1.13 !	13 !	16 !	20 !
! Sn !	ppm !	OES	! 39 !	1.5 !	0.64 !	88 !	0.2 !	2.7 !
! Sr !	ppm !	ICP	! 38 !	181 !	13.79 !	15 !	154 !	209 !
! Th !	ppm !	RFA	! 38 !	21 !	1.82 !	17 !	18 !	25 !
! Ti !	% !	ICP	! 39 !	1.217 !	0.09 !	15 !	1.030 !	1.404 !
! Tl !	ppm !	SON	! 33 !	< 0.5 !	! !	! !	! !	! !
! U !	ppm !	RFA	! 39 !	4 !	2.73 !	127 !	0 !	10 !
! V !	ppm !	ICP	! 39 !	85 !	11.75 !	28 !	61 !	108 !
! W !	ppm !	RFA	! 39 !	5 !	4.55 !	170 !	< 1 !	14 !
! Y !	ppm !	RFA	! 39 !	31 !	5.95 !	38 !	19 !	43 !
! Zn !	ppm !	AAS	! 36 !	62 !	6.95 !	22 !	48 !	76 !
! Zr !	ppm !	RFA	! 39 !	258 !	43.16 !	33 !	171 !	344 !

zeigt, wie dringend notwendig diese Art der Kontrolle ist. Die Unterschiede sind bei Kalium selbst in diesem kleinen Projekt schon groß genug, um den Verfahrensfehler zumindest nahe an die geochemische Varianz herankommen zu lassen. Damit wird im Zweifelsfalle die Auswertung unmöglich. Existiert jedoch ein externes Kontrollsystem, wie hier gezeigt, können solche Abweichungen ohne Probleme erkannt und bereinigt werden. Daß dies ein externes Kontrollsystem sein muß, ist schon daraus ersichtlich, daß alle diese Beobachtungen trotz der laboreigenen Kontrollen, die ja auch erfolgten, gemacht wurden.

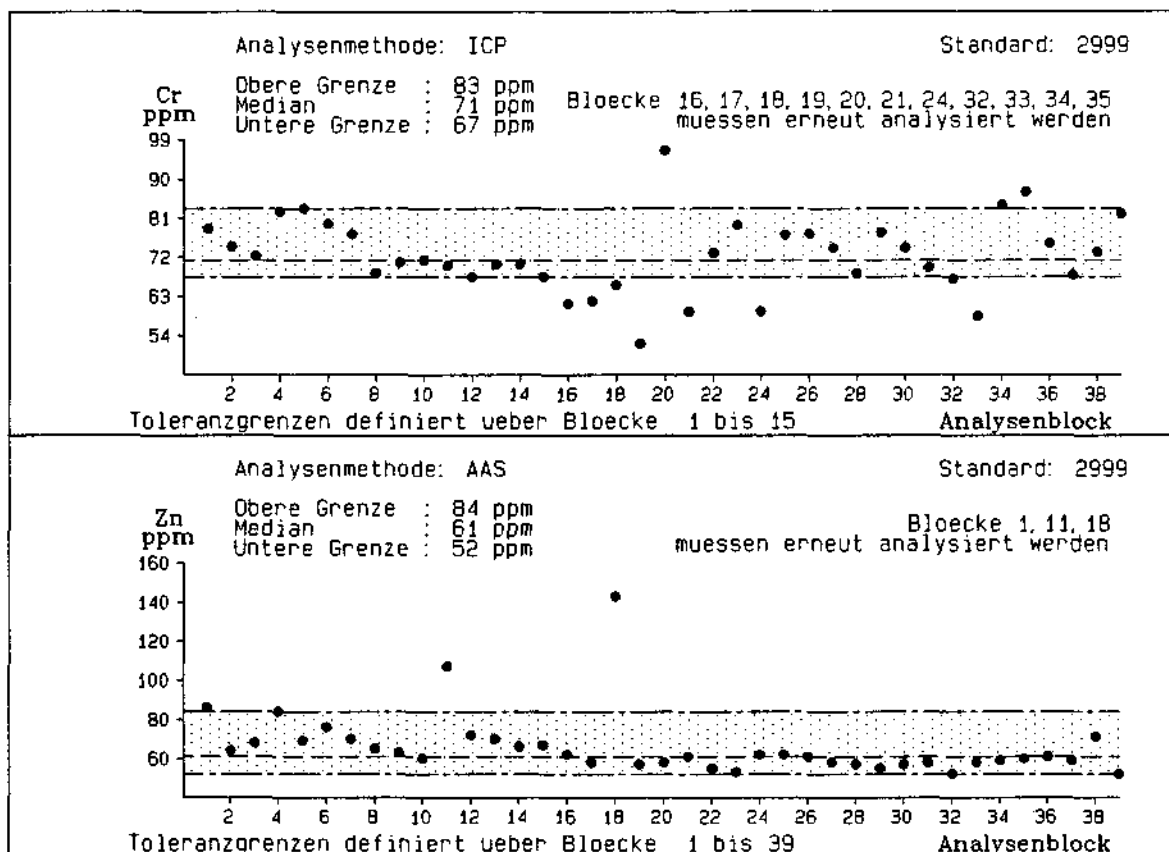


Abb. 19 Analysenergebnisse des Projektstandards 2999 für Cr und Zn in Abhängigkeit vom Analysenblock (= Zeitverlauf)

Die Vorgehensweise sollte dabei so sein, daß der Auftraggeber mit dem Labor einen klaren Vertrag hat, in dem festgelegt wird, in welchen Blöcken der Auftraggeber die Proben aniefert und analysiert haben will und ab welcher Abweichung vom erwarteten Mittelwert des/der nur dem Auftraggeber bekannten, im Probensatz verborgenen, Standards, das Labor die entsprechenden Proben neu analysieren muß. Der einzelne Probenblock sollte dabei, um die Überschaubarkeit zu gewährleisten, 100-200 Proben nicht übersteigen. Idealerweise sollte er dem ungefähren Tages- oder Wochendurchsatz der langsamsten Analysenmethode angepaßt sein.

Es ergeben sich dabei wesentliche Vorteile für beide Seiten, den Auftraggeber wie auch das Labor. Der Auftraggeber kann, wenn er etwa 10 % der gesamten Analysenkosten für Kontrollen veranschlagt, sicher gehen, daß die Analysenergebnisse auch über lange Zeiträume, ja sogar zwischen verschiedenen Projekten vergleichbar sind. Gleichzeitig hat er jederzeit die Möglichkeit dem Labor zu beweisen, das und wo Analysenfehler auftraten.

Für das Labor ergibt sich als Vorteil, daß es die interne Laborkontrolle, die nie so gut funktionieren kann wie eine externe Kontrolle, bei der niemand vom Laborpersonal die Kontrollproben kennt, einschränken kann. Es wird wesentliche Hinweise auf die Analysenqualität und

Verlässlichkeit von Gerät wie Personal von unabhängiger Seite erhalten. Zusätzlich wird es nicht mehr nötig sein, bei Unstimmigkeiten oder Verdacht auf eventuelle Fehler riesige Blöcke auf sämtliche Elemente neu zu analysieren, sondern der Auftraggeber kann genau definieren, in welchem Block welche Elemente den Anforderungen nicht entsprechen. Alleine der letzte Punkt kann in kürzester Zeit zu beträchtlichen Kosteneinsparungen führen. Sind die Qualitätsanforderungen an ein Projekt besonders hoch, wird man den prozentuellen Anteil an Kontrollproben heraufsetzen müssen. So kommen z.B. für das "national soil inventory" in England, bei dem es um Umweltfragen geht, 30 % Kontrollproben zum Einsatz (McGrath 1987).

5.2.2.3 "Richtigkeit" der Analysenergebnisse der für die Basisaufnahme eingesetzten Analysemethoden

Um einen Eindruck über die "Richtigkeit" der vorliegenden Analysenergebnisse zu gewinnen, d.h. über die Nähe der Analysenwerte zum tatsächlichen Gehalt der Proben am betreffenden Element, wurde ein kleiner Ringversuch mit dem Standard 2999 durchgeführt. Dabei wurde der Standard von folgenden Labors analysiert:

- GTI/Arsenal, Wien, eingesetzte Methoden: ICP, RFA, OES, AAS, Gutzeit
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, eingesetzte Methoden: AAS, RFA, Fluorimetrie, Gravimetrie
- Bondar-Clegg & Co, Ottawa, eingesetzte Methode: Instrumentelle Neutronenaktivierung (INAA)
- Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, eingesetzte Methode: RFA
- Institut für Mineralogie und Petrologie der Montanuniversität Leoben, eingesetzte Methode: RFA
- Bayerisches Geologisches Landesamt, München, eingesetzte Methode: ICP-MS.

Das Arsenal hatte sich dankenswerterweise bereiterklärt, für diesen Vergleich alle Analysenwerte aller eingesetzten Analysemethoden bereitzustellen, obwohl üblicherweise nur ein Wert der als "die beste" angesehene Methode herausgegeben wird. Damit stehen jetzt für viele Elemente die Analysenergebnisse von 2, für Blei sogar von 3 unterschiedlichen Analysenergebnissen derselben Standardchargen zur Verfügung. Diese Ergebnisse allein belegen bereits die Homogenität des Standards.

Da die Ergebnisse des Ringversuches in einem eigenen Bericht dokumentiert sind, soll hier nur auf die wesentlichsten Ergebnisse eingegangen werden. Die Auswertung der Analysenergebnisse der verschiedenen Labors und ihr Vergleich erfolgte graphisch über Boxplots (s.a. Abb. 50).

Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse für einen solchen Vergleich am Beispiel des Elementes Blei. Schon bei diesem "Routineelement" ergeben sich Unterschiede mit dem Faktor 3 bezogen auf die Mediane - während sich 3 Labors um den Wert 10 ppm einpendeln - der damit der wahrscheinlich "richtige" Elementgehalt für diese Probe sein dürfte, finden die anderen Labors Werte bis zu über 30 ppm Pb. Ein Labor hatte ursprünglich sogar Pb-Werte um 60 ppm bei gleichzeitig sehr guter Reproduzierbarkeit gefunden. Das Labor wurde darauf aufmerksam gemacht, daß seine Bleianalysen vermutlich nicht stimmen. Inzwischen wurden neue Analysenwerte mit einem Mittelwert von 13 ppm nachgeliefert. Die Analysen waren mit RFA durchgeführt worden. Wie das Labor erklärte, lag die große Abweichung zum ersten Ergebnis in nicht ausreichend korrigierten Störlinien (vor allem As) begründet. Ähnliche Unterschiede ergeben sich für sehr viele Elemente. Faßt man alle Ergebnisse zusammen, so läßt sich sagen, daß die bei der Basisaufnahme vom Arsenal eingesetzten Methoden im allgemeinen in diesem Vergleich, was die wahrscheinliche Richtigkeit der Analysenwerte sowie die Reproduzierbarkeit angeht, recht gut abschneiden. Als ganz überdurchschnittlich gut fallen die Ag-, Mo- und Sn-Analysen mittels OES auf. Zu wünschen übrig lassen die As-, Sb-, Ti-, U-, W- und Zr-Analysen. Von der Reproduzierbarkeit her als besonders gut fallen noch die Co-, Cu-, La- und Zn-Analysen auf. Zink ist übrigens das einzige Element bei dem alle beteiligten Labors mit allen Methoden bei einem Mittelwert um 70 ppm recht gut übereinstimmen.

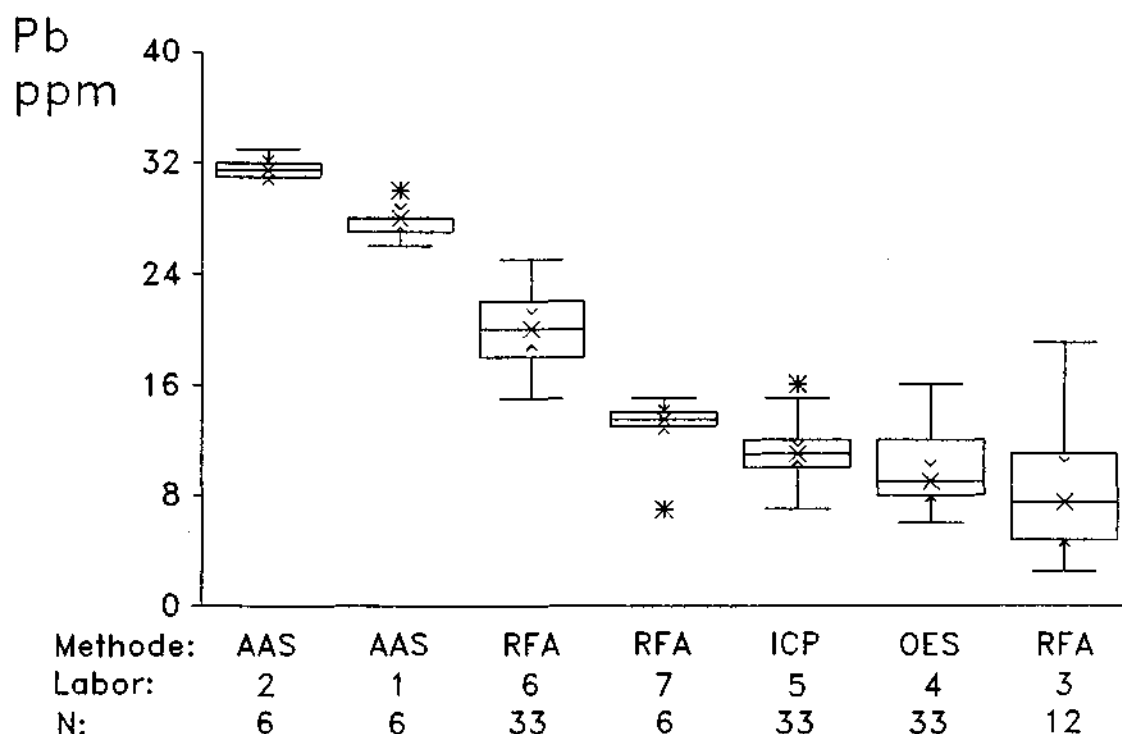


Abb. 20 Vergleich der Analysenergebnisse des Standards 2999 auf Pb in 7 Labors

5.3 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse und Berechnung der Bestimmungsgrenze der Analysenmethoden

Für die Berechnung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse über den gesamten beobachteten Wertebereich und der Bestimmungsgrenze (Wert, ab dem die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse besser als $\pm 100\%$ wird) wurden Analysenduplikate von normalen Projektproben verwendet. Das Verfahren wurde von Thompson und Howarth (1978) erstmals beschrieben, zum Einsatz kam hier eine verbesserte Version von Reimann und Wurzer (1986).

Normalerweise wird auf je 18 Proben ein Duplikat einer der vorhergehenden Proben für das Labor unkenntlich eingefügt. Für dieses Projekt kamen, wegen eines an einer Basisaufnahme gemessenen sehr geringen Umfanges, etwa doppelt so viele Duplikate zum Einsatz (1 Duplikat auf 10 Proben).

Der Zweck dieser Vorgangsweise ist, die kurzzeitigen Analysenschwankungen zu überwachen und sicherzustellen, daß örtliche Schwankungen in den Daten nicht einfach das Resultat von Probenvorbereitung und Analysenmethode sind. So differiert erfahrungsgemäß die für die Projektproben geltende Bestimmungsgrenze oft sehr erheblich von der vom Labor angegebenen Nachweisgrenze. Die weitere Verwendung von Analysenwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze - vor allem ihre Klasseneinteilung und Kartierung - führt jedoch zwangsläufig zu nicht reproduzierbaren Zufallsaussagen. Die Berechnung der Bestimmungsgrenze mit dieser Methode ist allerdings nur dann wirklich sinnvoll, wenn auch Meßwerte im niedrigen Konzentrationsbereich existieren. Andernfalls stellt die berechnete Bestimmungsgrenze nur eine ungefähre Schätzgröße dar.

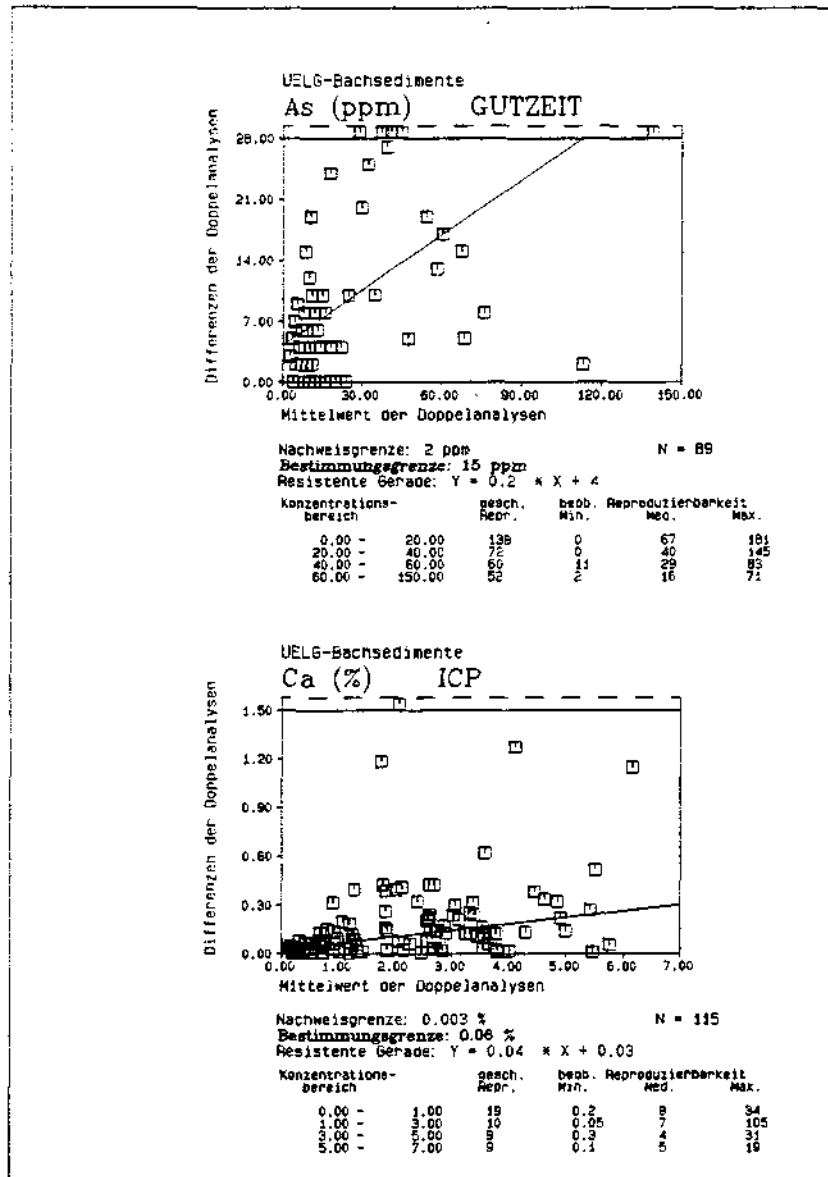


Abb. 21 Berechnung der Reproduzierbarkeit im gesamten beobachteten Wertebereich und der Bestimmungsgrenze nach Reimann und Wurzer (1986) am Beispiel der Elemente As und Ca.

Abbildung 21 zeigt das Auswertungsergebnis der Duplikatanalysen für As und Ca. Bei Arsen zeigt sich deutlich die schon für den Standard beobachtete schlechte Reproduzierbarkeit. Die vom Labor angegebene Nachweisgrenze betrug 2 ppm, als Bestimmungsgrenze werden 15 ppm berechnet. Außerdem zeigt sich über den gesamten beobachteten Wertebereich eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit.

Für Kalzium ergibt sich ein anderes Bild. Hier wird die vom Labor angegebene - sehr niedrige - Nachweisgrenze zwar ebenfalls nicht erreicht, doch die Reproduzierbarkeit ist - mit Ausnahme einiger Ausreißer - recht gut und vor allem gibt es nicht - wie bei As - sehr viele Analysenwerte, die zwischen Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze liegen. Die Existenz der Ausreißer zeigt aber gleichzeitig noch einmal die Wichtigkeit dieser Kontrolle - die betreffenden Probenblöcke hätten normalerweise erneut analysiert werden müssen. Ohne die Ausreißer wäre die Reproduzierbarkeit, wie ein Blick in die Tabelle unter dem Plot zeigt (z.B. Spalte Median), sehr gut.

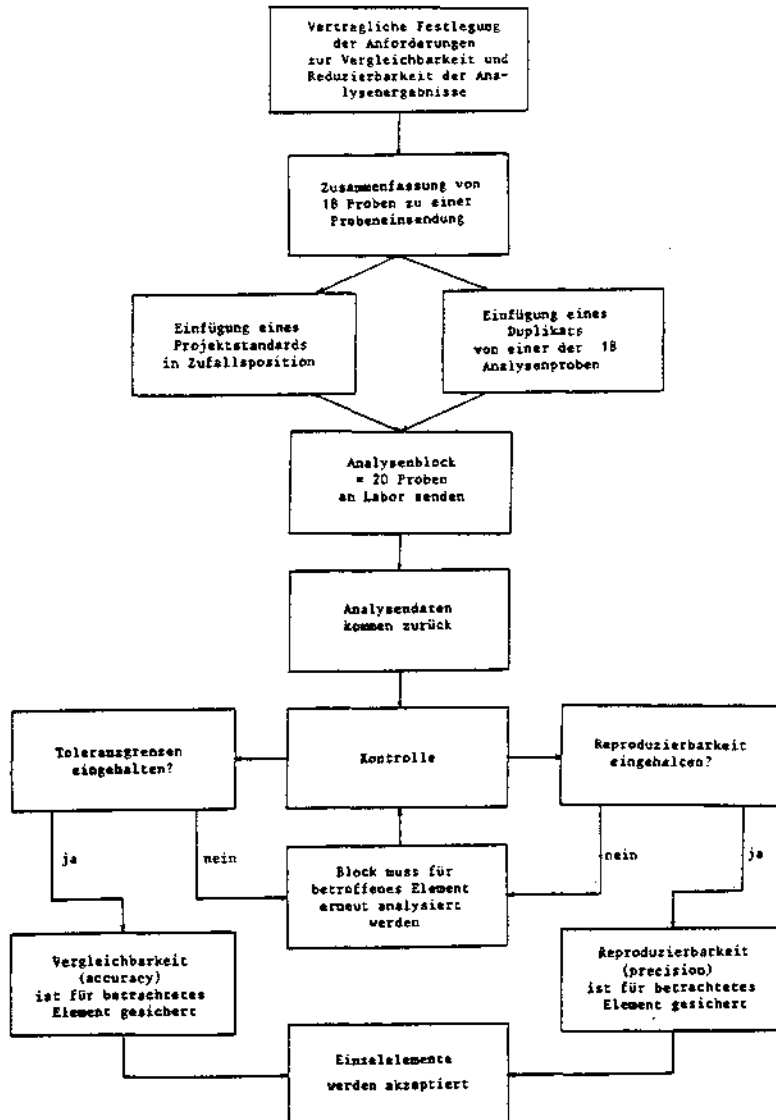


Abb. 22 Mögliche Konfiguration der Laborkontrolle für ein Geochemieprojekt

Tabelle 7 faßt die entsprechenden Ergebnisse für alle 36 Elemente zusammen. Wesentliche, eventuell die Auswertbarkeit des Elementes beeinträchtigende Unterschiede zwischen Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze ergeben sich vor allem für die Elemente As, Sb, Th, U und W.

Diese Ergebnisse sollten eine Grundlage für alle Auswertungsarbeiten im Programm "Regionale Geochemische Basisaufnahme" sein. Allgemein ist festzuhalten, daß die Reproduzierbarkeiten für die meisten Elemente recht gut sind und nur gelegentlich einzelne Ausreißer den positiven Gesamteindruck stören.

Abbildung 22 zeigt zum Abschluß in einem Flußdiagramm die Funktionsweise der gesamten externen Laborkontrolle. Bei Einsatz dieses Systems ist garantiert, daß sich die Daten vernünftig auswerten lassen und die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse über Jahre gesichert ist.

Tab. 7 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Berechnung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeit im gesamten beobachteten Wertebereich

Element	Einheit	Analysen- methode	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze	Werte- bereich	beob. Reproduzierbarkeit (%)	Min.	Max.	Med.
Ag	ppm	OES	0.02	0.01	.01 - .1	0	120	22	
					.1 - .2	0	113	18	
					.2 - .4	29	153	91	
					.4 - 1	22	91	56	
					1 - 2	11	13	12	
Al	%	XRF	0.1	0.2	6 - 8	0.1	42	3	
					8 - 10	0.3	17	3	
					10 - 13	0.09	9	2	
As	ppm	SPC	2	15	2 - 10	0	176	120	
					10 - 15	0	181	40	
					15 - 20	0	133	67	
					20 - 40	0	145	40	
					40 - 80	7	83	22	
					80 - 150	2	71	36	
Ba	ppm	ICP	10	26	10 - 200	1	21	9	
					200 - 400	0.5	29	8	
					400 - 600	0.05	47	6	
					600 - 800	0.5	32	7	
					800 - 1000	0.1	22	11	
Be	ppm	ICP	0.02	0.6	.6 - 1.5	7	7	7	
					1.5 - 3	1	37	11	
					3 - 4.5	0.9	27	8	
					4.5 - 6	0.2	15	8	
Ca	%	ICP	0.003	0.06	.01 - .5	0.3	28	8	
					.5 - 1	0.2	34	8	
					1 - 2	0.05	67	8	
					2 - 4	0.2	105	5	
					4 - 8	0.1	31	5	
Ce	ppm	ICP	0.4	0.5	10 - 40	1	34	15	
					40 - 80	0.1	40	6	
					80 - 120	0.1	31	6	
					120 - 200	0.1	21	6	
Co	ppm	ICP	0.3	2	2 - 10	0.6	6	2	
					10 - 20	0.1	30	7	
					20 - 40	0.1	41	8	
					40 - 60	2	17	11	
Cr	ppm	ICP	0.5	0.5	10 - 50	7	26	18	
					50 - 100	2	55	13	
					100 - 200	0.05	42	9	
					200 - 450	6	23	10	
Cu	ppm	ICP	0.2	3	.2 - 10	3	18	15	
					10 - 20	2	24	8	
					20 - 50	0	111	10	
					50 - 100	0.2	62	5	
					100 - 400	0.2	50	12	
Fe	%	ICP	0.004	0.8	2 - 4	4	19	9	
					4 - 6	0.05	44	6	
					6 - 8	0.02	19	6	
					8 - 10	0.5	19	3	
					10 - 12	10	15	12	

Fortsetzung Tabelle 7

Element	Einheit	Analysen- methode	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze	Werte- bereich	beob. Min.	Reproduzierbarkeit (%) Max.	Med.
Ga	ppm	ICP	0.1	0.1	9 - 15	2	44	14
					15 - 30	0.3	73	16
					30 - 50	11	69	31
K	%	XRF	0.02	0.08	.7 - 1.4	0.6	9	3
					1.4 - 2.1	0.02	32	4
					2.1 - 2.8	0.2	33	3
					2.8 - 3.5	0.08	9	3
					3.5 - 4.2	0.5	2	1
La	ppm	ICP	0.1	3	3 - 20	6	102	15
					20 - 40	2	43	7
					40 - 60	0.02	39	8
					60 - 80	0.07	35	7
					80 - 100	6	9	8
Li	ppm	AAS	1	1	10 - 20	0	18	9
					20 - 40	0	26	4
					40 - 80	0	34	7
Mg	%	ICP	0.0005	0.2	.2 - 1	5	23	16
					1 - 2	0.1	35	6
					2 - 3	0.2	25	3
					3 - 4	3	20	4
Mn	%	ICP	0.0003	0.003	.04 - .08	0.2	20	6
					.08 - .12	0.09	22	8
					.12 - .16	0	35	6
					.16 - .20	2	16	9
Mo	ppm	OES	0.1	0.1	.1 - .5	0	75	18
					.5 - 1	0	87	19
					1 - 1.5	0	58	25
					1.5 - 2	0	59	13
Na	%	ICP	0.0005	0.05	.5 - 1.5	0.3	24	10
					1.5 - 2	0.7	31	6
					2 - 2.5	0.2	28	5
					2.5 - 3	0.6	19	8
					3 - 3.5	8	19	12
Nb	ppm	XRF	0.1	0.1	5 - 20	0	46	12
					20 - 40	0	53	10
					40 - 60	1	37	12
					60 - 100	7	9	8
Ni	ppm	ICP	0.6	0.6	10 - 40	0.06	37	7
					40 - 80	0.2	47	8
					80 - 120	0.6	29	3
					120 - 200	3	7	5
P	%	ICP	0.0009	0.002	.1 - .8	0	30	7
					.08 - .16	0	30	8
					.16 - .4	0.7	26	4
Pb	ppm	OES	3	5	3 - 10	3	102	37
					10 - 20	0	98	19
					20 - 50	0	70	15
					50 - 160	1	63	24

Fortsetzung Tabelle 7

Element	Einheit	Analysen- methode	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze	Werte- bereich	beob. Reproduzierbarkeit (%)		
						Min.	Max.	Med.
Rb	ppm	XRF	0.6	7	20 - 50	2	18	5
					50 - 100	0.1	48	12
					100 - 150	0.7	56	12
					150 - 200	4	13	8
Sb	ppm	AAS	2	5	2 - 5	5	129	101
					5 - 10	6	69	55
					10 - 30	41	65	53
Sc	ppm	ICP	0.03	2	6 - 12	24	26	25
					12 - 18	0.4	48	7
					18 - 24	0	34	7
					24 - 30	0.3	19	6
					30 - 36	1	12	6
Sn	ppm	OES	1	2	1 - 2	6	139	44
					2 - 3	0	83	21
					3 - 5	3	103	34
					5 - 30	4	101	23
Sr	ppm	ICP	0.03	8	10 - 100	0.02	24	8
					100 - 200	0.3	61	7
					200 - 400	0.08	32	6
					400 - 600	2	3	3
Th	ppm	XRF	0.6	7	6 - 12	12	12	12
					12 - 18	0	41	11
					18 - 24	1	33	12
					24 - 30	0.8	29	13
					30 - 36	11	11	11
Ti	%	ICP	0.004	0.09	.1 - .6	0.4	37	10
					.6 - 1.2	0.1	43	7
					1.2 - 1.8	0.2	26	5
					1.8 - 2.4	2	22	6
					2.4 - 3.0	3	9	7
U	ppm	XRF	0.2	3	0 - 2	12	149	123
					2 - 4	0	174	58
					4 - 6	0	75	29
					6 - 8	2	67	27
					8 - 10	24	24	24
V	ppm	ICP	2	16	20 - 100	0.5	40	10
					100 - 150	0.2	56	10
					150 - 200	2	40	11
					200 - 250	4	14	5
W	ppm	XRF	0.8	26	0 - 5	3	178	143
					5 - 10	3	188	65
					10 - 25	2	176	64
Y	ppm	XRF	0.1	10	5 - 20	0	72	28
					20 - 40	0.4	82	17
					40 - 70	2	34	16
Zn	ppm	AAS	5	11	20 - 50	3	15	5
					50 - 100	0	58	10
					100 - 200	1	48	5
					200 - 1000	5	25	15
Zr	ppm	XRF	2	42	50 - 150	0.8	40	23
					150 - 250	0.6	62	14
					250 - 540	0.4	30	12

6. VERFAHRENSKONTROLLE

Für jedes naturwissenschaftliche Meß- und Untersuchungsvorhaben ist es wichtig zu überprüfen, ob mit den benutzten Methoden das Projektziel überhaupt erreichbar ist. Für eine geochemische Basisaufnahme betrifft dies sowohl die Auswahl der zu analysierenden Elemente und der jeweils bestgeeigneten Analysenmethode, als auch die Anpassung der Vorgangsweise bei Probenahme und Probenvorbereitung an die geologischen und topographischen Gegebenheiten. Dabei muß das Ziel sein, die Verfahrensfehler gegenüber der naturgegebenen geochemischen Varianz für jedes Element so klein wie möglich zu halten.

Geschieht dies nicht, besteht die Gefahr, daß lokale Unterschiede der tatsächlichen Elementkonzentrationen von den Meßfehlern überzeichnet werden und in Wirklichkeit nicht vorhandenen Ausreißern mit kostspieligen Folgearbeiten vergeblich nachgegangen wird bzw. tatsächlich auf Vererzungen hinweisende Elementschwankungen nicht mehr erkannt werden können.

Ebenso ist es nicht möglich, mit Daten, deren Variabilität zu einem großen Teil auf das Verfahren und nicht auf die Geologie zurückzuführen ist, eine sinnvolle regionale geochemische Karte zu zeichnen. Hierzu sei eine der klassischen Arbeiten von Garrett und Goss (1978) zitiert (aus dem Englischen übersetzt):

"Es ist eine allgemeine Vorbedingung für geochemische Basisaufnahmen den Datensatz auf seine Variabilität in bezug auf regionale, lokale und analytische Einflüsse zu untersuchen, bevor detaillierte Interpretationen stattfinden (wie sie z.B. ein geochemischer Atlas darstellt - Anm. des Verfassers). Nur wenn ein signifikanter Teil der Variabilität der Daten auf der regionalen Stufe auftritt kann man sicher sein, daß die beträchtliche Variabilität, die man in den Daten beobachtet, auch tatsächlich auf regionale oder großräumige geologische oder geochemische Besonderheiten zurückgeht und nicht die Konsequenz von örtlichen Werteschwankungen oder Analysenfehlern ist".

Die Gesamtvariabilität, die in einem Datensatz beobachtet wird, kann folgendermaßen beschrieben werden (s^2 = Varianz)

$$s^2 = s_{NT}^2 + s_{PN}^2 + s_{PV}^2 + s_{AN}^2$$

s_{NT}^2 = natürliche (regionale, naturgegebene) Variabilität

s_{PN}^2 = Variabilität, erzeugt durch die Probenahme

s_{PV}^2 = Variabilität, eingeschleppt durch die Probenvorbereitung

s_{AN}^2 = Variabilität des Analysenverfahrens.

s_{NT}^2 sollte mindestens $2 \times (s_{PN}^2 + s_{PV}^2 + s_{AN}^2)$ sein, um in einem Datensatz noch signifikante Merkmale (= Elementgehalte, die naturgegeben sind) erkennen zu können.

s_{NT}^2 ist für jedes Element eine Eigenschaft des Untersuchungsgebietes, die nicht geändert werden kann. Das heißt im Zweifelsfalle müssen die durch Probenahme und/oder Probenvorbereitung und/oder Analysenmethode eingebrachten Meßwertschwankungen gesenkt werden, um die einwandfreie Auswertbarkeit der Daten zu garantieren. Ist dies nicht möglich ist es sinnlos die Proben auf das betroffene Element überhaupt analysieren zu lassen.

Zur Bestimmung und Abschätzung der Fehlertypen und ihres Einflusses haben sich Varianzanalysen (Miesch, 1964; Garrett, 1969; Garrett und Goss, 1978, 1980A,B; Goss and Garrett, 1978; Goss et al., 1980) allgemein bewährt.

Eine Varianzanalyse muß also für das zu untersuchende Gesamtgebiet - oder zumindest für eine Kombination von als repräsentativ angesehenen Stichproben von Teilgebieten innerhalb des Gesamtgebietes - durchgeführt werden. Dies erfolgt für das Gesamtgebiet der geochemischen Basisaufnahme durch die Untersuchung von drei geologisch möglichst verschiedenen Teilgebieten.

Als Ergebnis einer entsprechenden Voruntersuchung wird in der Regel festgestellt, daß für eine Reihe von Elementen der Verfahrensfehler so groß ist, daß es sich nicht lohnt, sie routinemäßig mitzuanalysieren. Handelt es sich dabei um Elemente, die für den Projekterfolg als unbedingt notwendig erachtet werden, so muß das Verfahren - d.h. entweder die Analysenmethode, die Probenahme, die Probenvorbereitung oder auch alle drei Verfahrensschritte gemeinsam - so geändert werden, daß der Verfahrensfehler für die Meßwerte minimal, d.h. zumindest wesentlich kleiner als die naturgegebenen Werteschwankungen (= geochemische Varianz), wird.

Dabei sei festgehalten, daß die sich ergebenden Aussagen über Verfahrensfehler keine Aussage über die Qualität der Vorgangsweise zuläßt. Ergibt sich z.B. im Rahmen der Varianzanalyse, daß der Hauptanteil der Gesamtvarianz in den Analysen steckt, sagt dies nichts über die Qualität der Methode oder des Labors aus sondern nur, daß bei der gegebenen geochemischen Varianz das gewählte Analysenverfahren nicht genau genug ist. Das heißt, der Auftraggeber muß das Labor darauf aufmerksam machen, daß diese Methode seinen Anforderungen nicht genügt. Kann das Labor keine bessere Methode anbieten, kann er versuchen über eine geänderte Probenahmemethode (z.B. andere Korngröße) die geochemische Varianz zu vergrößern. Gelingt auch dies nicht - oder ergeben sich dabei negative Auswirkungen auf andere Elemente - wird auf das betreffende Element verzichtet werden müssen.

Als ganz wesentliches Ergebnis fallen somit Aussagen über die Auswertbarkeit der einzelnen Elemente an. Wird - wie in diesem Fall - die Varianzanalyse erst nach dem eigentlichen Projekt durchgeführt, entfällt offensichtlich einer ihrer wesentlichen Vorteile - nämlich eine Arbeits-, Zeit- und Kosteneinsparung aufgrund optimaler Elementauswahl. Im nachhinein kann aber noch vermieden werden, Elemente kartenmäßig darzustellen, bei denen die Verfahrensvarianz unverhältnismäßig hoch ist.

Nur bei Kenntnis der Größe des Verfahrensfehlers können die Daten sinnvoll ausgewertet werden. Bei einem hohen Verfahrensfehler können z.B. die Analyseergebnisse mehrerer Probenahmeorte für die Kartierung des betroffenen Elementes gemittelt werden. Dies geht aber mit einem so beträchtlichen Verlust der Auflösung einher, daß die Karten nur noch großräumige geologisch/lithologische Unterschiede zeigen aber nicht mehr unmittelbar für Prospektionszwecke verwertbar sind.

Zur Durchführung einer Varianzanalyse gibt es verschiedene Möglichkeiten, von denen aus bereits in Kap. 3.1 dargelegten Gründen ein unbalanciertes Modell gewählt wurde. Im Rahmen einer Varianzanalyse kann, bei entsprechender Planung und Probenanzahl, der Einfluß von praktisch jedem einzelnen Verfahrensschritt ermittelt werden.

Für die Zwecke des vorliegenden Projektes ist eine 4-stufige Varianzanalyse mit geschachteltem Design ausreichend. Dabei entfallen 2 Stufen auf die geochemische Varianz und 2 Stufen auf die Verfahrensfehler. Die Stufen auf denen die geochemische Varianz abgeschätzt wird, sind einmal der regionale Einfluß, d.h. der Anteil der Varianz, der zwischen den drei Testgebieten auftritt, zum anderen der Einfluß des Gebietes, d.h. der Anteil der Varianz der sich zwischen den Einzugsbereichen verschiedener Bachläufe in den einzelnen Testgebieten ergibt. An Verfahrensfehlern wurden der Einfluß der Probenahme sowie der der Variabilität der Analysen betrachtet.

Bei der Durchführung der Varianzanalyse für ein einzelnes Testgebiet ist nur mehr ein dreistufiges Modell möglich, die Stufe "regionaler Einfluß" entfällt in diesem Fall.

Auf eine Miteinbeziehung der Probenvorbereitung als fünfte Stufe wurde aus Gründen der Vereinfachung verzichtet. Dabei wird davon ausgegangen, daß erfahrungsgemäß, und speziell unter den streng kontrollierten Bedingungen des ÜLG-Projektes, die Probenvorbereitung keinen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtvariabilität haben sollte. Es wurde jedoch die Möglichkeit geschaffen, dies auch nachzuprüfen (Kap. 6.1).

6.1 Einfluß der Probenvorbereitung

Um die Frage zu beantworten, ob die Probenvorbereitung zusätzlich zur Varianz der Analysen einen weiteren Fehler ergibt, wurde aus den Differenzen aller Duplikatanalysen die Varianz der Analyse geschätzt (robuster Schätzer nach Huber). Ebenso wurde aus den Differenzen der Analyseergebnisse von vor Beginn der Probenvorbereitung (=Sieben) geteilten Proben die Varianz geschätzt (=Varianz der Probenvorbereitung). Da die Varianz der Probenvorbereitung die Varianz der Analysen mitenthält, galt es festzustellen, ob die Varianz der Vorbereitung gleich der Varianz der Analyse ist. Dies kann mit Hilfe eines F-Tests überprüft werden. Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß nur die Elemente Mo und U am 95 %-Niveau einen signifikanten Fehler aus der Probenvorbereitung zeigen. Für alle anderen Elemente ist der Einfluß der Probenvorbereitung vernachlässigbar. Für Mo hatte sich auch beim Projektstandard ein möglicher Einfluß der Probenteilung angedeutet. Der Einfluß der Probenvorbereitung bei U könnte auch damit erklärt werden, daß das Probenvorbereitungslabor unmittelbar neben dem Probenlager liegt. Zur Zeit der Abwicklung der Projekte befanden sich im Probenlager größere Mengen uranführender Proben. Es sei festgehalten, daß auch für diese beiden Elemente der festge-

stellte Einfluß der Probenvorbereitung in der Varianzanalyse nun nicht etwa unter den Tisch fällt, sondern in den Varianzanteil der Analysen eingeht.

6.2 Berechnung der Varianzen

Für die Berechnung der Varianzen wurde ein hierarchisches Modell mit unbalanciertem Design verwendet (Garrett und Goss, 1980A). Zur Durchführung der Varianzanalyse wurde ein Programm des kanadischen geologischen Dienstes an der Rohstoffforschung adaptiert und leicht modifiziert.

Ein großes Problem bei jeder Varianzanalyse stellt vor allem der Einfluß extremer Ausreißer dar. Bereits einzelne Ausreißer führen in der Varianzanalyse, in der sämtliche Mittelwert- und Varianzschätzungen nicht robust berechnet werden, zu außerordentlich drastischen Vergrößerungen der Varianzschätzungen auf jener Stufe, auf der die Ausreißerprobe eingeht. Ein gewisser Anteil der Daten von geochemischen Projekten wird immer aus unerklärlichen Ausreißern bestehen, egal wie gut das Labor auch arbeitet. Auffallendstes Beispiel für letzteren Fall waren die Phosphoranalysenergebnisse von einer Probenahmestelle an der drei Analysen vorlagen. Zwei dieser Analysenproben enthielten laut Laborbefund ca. 600 ppm P, die dritte lag unter der Nachweisgrenze.

Zusätzlich ist ja auch noch das Ziel jeder geochemischen Prospektion Ausreißer als Hinweis auf eventuelle Vererzungen zu finden. In der Varianzanalyse geht es aber nicht darum zu entscheiden, ob Ausreißer eine Aussagekraft haben oder nicht – das geschieht bereits im Rahmen der Laborkontrolle – sondern darum, ob der Hauptanteil der Daten vernünftig kartiert werden kann und in wieviele Klassen die Daten für Kartierungen unterteilt werden können ohne den Verfahrensfehler zu kartieren.

Eindeutige Ausreißer finden also keinen Eingang in die Varianzanalyse. Zusätzlich wurden die Daten, um den statistischen Annahmen einer Varianzanalyse gerecht zu werden, alle logit-transformiert (Tukey, 1977).

6.2.1 Varianzanalyse Gesamtgebiet

Tabelle 8 zeigt die Wertebereiche der in die Varianzanalyse eingehenden Elemente, Tabelle 9 faßt die Ergebnisse der Varianzanalyse für das Gesamtgebiet zusammen. Die Elemente sind alphabetisch geordnet. In Abbildung 23 sind diese Ergebnisse graphisch aufgearbeitet.

Für die Probenahme zeigt schon ein Blick in Tabelle 9, daß der Anteil des Probenahmefehlers an der Gesamtvariabilität der Daten außerordentlich gering ist. Nur für Y, Zr, Sn und untergeordnet Mo zeigt sich ein gewisser Einfluß. Dies sind Elemente, die ganz speziell in Schwermineralen auftreten und die damit besonders schwer repräsentativ zu beproben sind. Insgesamt aber zeigt sich, daß durch die abgewandelte Probenahmemethode das Ziel einer möglichst repräsentativen Beprobung erreicht werden konnte.

Tab. 8 Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gesamtgebiet eingehenden Analysen (Werte in ppm, wenn nicht anders angegeben)

Element	Mittelwert	Std.-Abw.	Minimum	Maximum
Ag	0.05	0.049	0.001	0.57
Al %	8.59	1.36	5.18	11.80
As	15	25.8	1	157
Ba	453	186.5	114	1008
Be	2.9	0.8	1.0	4.8
Ca %	2.19	1.51	0.15	6.16
Ce	90	34.5	23	177
Co	20	7.3	7	49
Cr	137	77.0	22	471
Cu	31	15.4	7	96
Fe %	5.55	1.56	2.10	9.99
Ga	24	10.5	10	62
K %	2.20	0.68	0.89	3.53
La	47	22.3	0.1	101
Li	30	11.0	0.1	76
Mg %	1.77	0.64	0.47	3.86
Mn	1056	274.4	470	1805
Mo	0.7	0.4	0.2	1.9
Na %	2.04	0.56	1.06	3.68
Nb	25	11.7	7	64
Ni	57	26.0	19	188
P	1189	607.5	502	3312
Pb	15	7.2	0.1	39
Rb	87	28.8	31	161
Sb	0.3	0.8	0.1	4.6
Sc	20	5.2	9	37
Sn	2.6	1.2	0.01	6.6
Sr	213	96.7	56	540
Th	20	4.4	10	30
Ti %	1.037	0.601	0.248	2.637
U	3	2.0	0.1	10
V	123	43.1	40	251
W	5	4.4	0.1	27
Y	25	8.4	7	70
Zn	86	27.8	35	201
Zr	207	60.6	89	406

In Abb. 23 sind die Ergebnisse der Varianzanalyse dann so sortiert, daß die Summe der geochemischen Varianz von links nach rechts abnimmt, der Verfahrensfehler also in derselben Richtung zunimmt. Je weiter links ein Element hier aufscheint, desto sicherer wird es sich auswerten lassen.

Die Grenze für den Musterwechsel der Säulen liegt bei der regionalen Varianz und bei der Varianz im Gebiet bei jeweils 66 %. So ist direkt ablesbar wo der Hauptanteil der geochemischen Varianz für die einzelnen Elemente liegt. Für die Doppelproben wechseln die Säulen bereits bei 1 % die Farbe. Auf der Stufe des Verfahrensfehlers wechseln die Säulen bei einem Anteil von 10 % an der Gesamtvarianz das Muster.

Alle die Elemente, die auf der untersten Stufe ("Regional" in Abb. 23) eine dunkle Säule zeigen, weisen über 66 % Varianzanteil auf der regionalen Stufe des Modells auf. Dies sind also die Elemente, die die geochemischen Unterschiede zwischen verschiedenen geologischen Gebieten am besten wiedergeben.

Der außerordentlich hohe Anteil an der Gesamtvarianz vieler Elemente auf der zweiten Stufe der geochemischen Varianz ("Im Gebiet") zeigt, wie lithologisch unterschiedlich und geologisch kompliziert - im

Unterschied zu vielen Gebieten in anderen Ländern, aus denen es ähnliche Untersuchungen gibt (z.B. Kanada) - die Alpen aufgebaut sind. Bei einer so hohen Variabilität schon zwischen Einzugsbereichen der Bäche in geologisch ein und demselben Gebiet wird eine Gruppierung für jede weitere Berechnung von Verteilungskenngrößen und Festlegung von Schwellenwerten für Ausreißer absolut entscheidend für einen Prospektionserfolg.

Eine bessere Abschätzung der Eignung der verschiedenen Elemente für eine regionale Kartierung als sie Tabelle 9 oder Abb. 23 bietet, ist über die statistische Berechnung der Signifikanz des auf jeder Stufe beobachteten Variabilitätsanteils möglich. Zusätzlich kann noch eine empirische Größe "v" als ein Maß für die Stabilität regionaler Karten berechnet werden (Miesch, 1976). Dabei sollte "v" sehr viel größer als 1 sein, damit die Karten stabil sind. Stabil heißt, daß das Kartenbild sich nicht wesentlich ändert, wenn dieselbe Gegend erneut beprobt wird, die Proben erneut analysiert werden oder bei flächenverrechneten Karten ein anderer Ursprung oder eine andere Anzahl von Proben pro Zelle verwendet werden. Die Maßzahl ermöglicht damit eine gute Abschätzung ob die Probennahmedichte hoch genug, das Probennahmeverfahren repräsentativ genug und die Analysen gut genug waren, um zu vertrauenswürdigen geochemischen Karten zu kommen. Tabelle 10 faßt die entsprechenden Ergebnisse für die Varianzanalyse des Gesamtgebietes zusammen. Insgesamt ergibt sich ein recht unerfreuliches Bild.

Tab. 9 Ergebnisse der Varianzanalyse für das Gesamtgebiet. Alle Angaben in %.

Element	Regional	Einzugsgebiet	Doppelproben	Analysen
Ag	20.1	26.3	0	53.6
Al	50.0	41.6	0	8.4
As	46.8	36.8	1.8	14.6
Ba	57.3	38.3	1.3	3.1
Be	31.8	52.9	4.3	11.0
Ca	73.3	26.0	0.2	0.5
Ce	52.5	42.7	0.4	4.4
Co	3.3	88.1	0	8.6
Cr	0	94.9	1.5	3.6
Cu	53.8	40.4	0	5.8
Fe	22.9	72.2	0	4.9
Ga	57.4	22.4	1.8	18.5
K	70.8	27.5	0.3	1.4
La	27.5	71.7	0	0.8
Li	10.3	88.5	0.7	0.5
Mg	0	95.9	0.6	3.3
Mn	61.2	33.0	0.7	5.1
Mo	40.4	37.6	6.5	15.6
Na	42.1	46.7	3.5	7.7
Nb	37.6	53.2	2.0	7.2
Ni	0	90.4	3.2	6.4
P	50.4	47.0	0.3	2.3
Pb	0	87.2	0	12.8
Rb	41.0	45.9	1.3	11.8
Sb	9.1	5.2	0	85.8
Sc	0	91.2	0.4	8.4
Sn	0	69.3	10.8	19.9
Sr	69.6	28.1	0	2.3
Th	47.0	28.3	1.7	23.0
Ti	69.0	29.1	0.02	1.9
U	1.8	23.0	0	75.2
V	0.01	90.4	0.9	8.7
W	5.6	12.9	0	81.5
Y	9.5	37.6	15.0	37.9
Zn	8.0	74.1	6.1	11.9
Zr	20.6	31.5	14.6	33.3

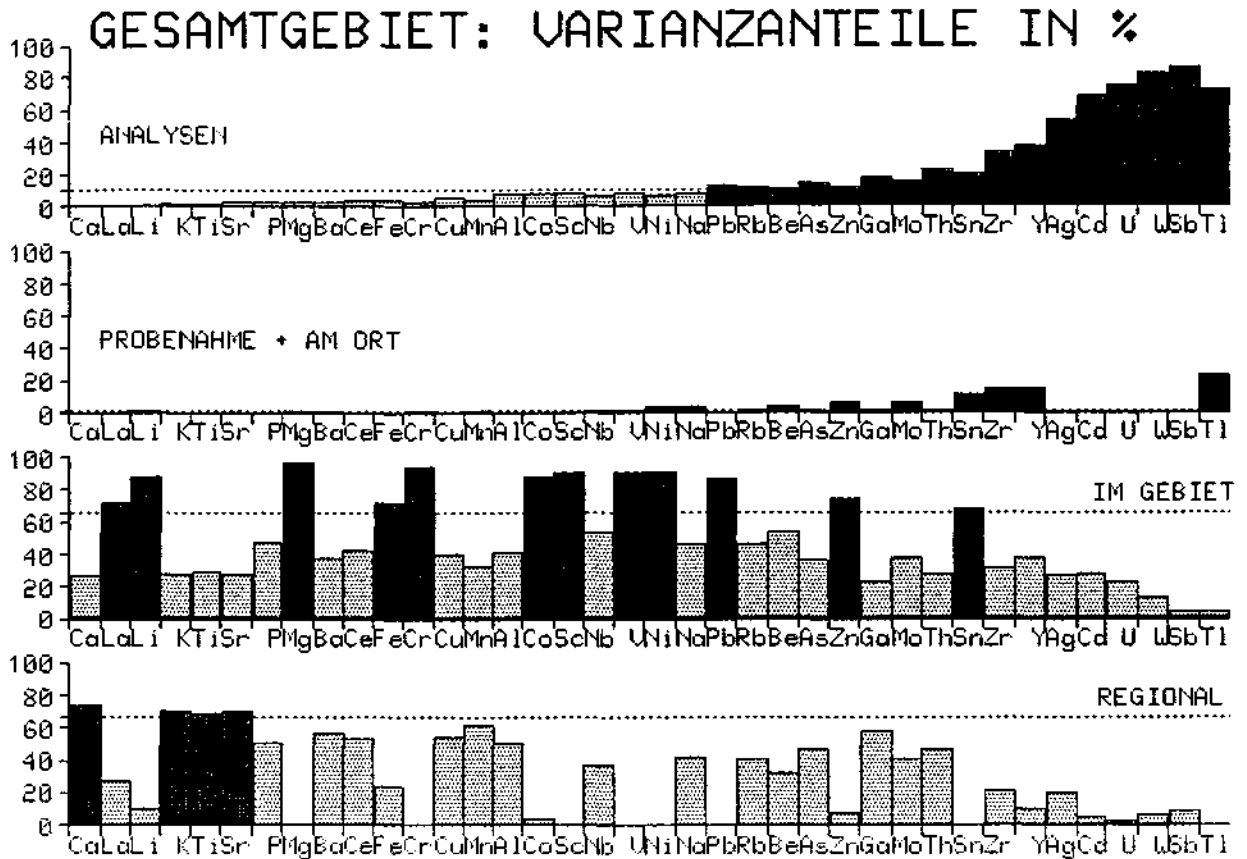


Abb. 23 Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für das Gesamtgebiet. Die vier dargestellten Spalten ergeben für jedes Element in ihrer Summe 100 % Variabilität. Die Elemente sind nach abfallender geochemischer Variabilität (zunehmendem Verfahrensfehler) sortiert.

Als besondere Problemelemente fallen U, W, Y und Sb auf. Hier sollten nur reine Ausreißerkarten der Absolutmeßwerte zur Interpretation herangezogen werden.

Als nicht zur Produktion regionaler geochemischer Karten geeignet fallen die Elemente Co, Cr, Mg, Ni, Pb, Sc, Sn, U, V und Zn auf. Für diese Elemente sind lokale, kleinräumige Unterschiede bereits so groß, daß sich keine verlässlichen regionalen Trends mehr erkennen lassen werden.

Nur sehr instabile regionale Karten mit schlechter Auflösung lassen sich mit den Elementen Ag, Al, As, Be, La, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Sb, Th, W, und Zr zeichnen. Stabile regionale Karten sind für die Elemente Ba, Ca, Ce, Cu, Ga, K, Mn, P, Sr und Ti zu erwarten. Allerdings gilt auch für diese Karten, daß die Auflösung sehr schlecht sein wird (Howarth and Thompson, 1983; McNeal, 1985).

Tab. 10 Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse des Gesamtgebietes. Die Bemerkungen beziehen sich jeweils auf die Kartierbarkeit des betreffenden Elementes.

VARIANZANALYSE GESAMTGEBIET

Element	regional	lokal	Doppel- proben	Analysen	"v"	Bemerkungen
Ag	***	**	NS	54 %	0.25	gerade, schlechte Auflösung
Al	***	***	NS	8 %	0.99	gerade, sehr schl. Auflösung
As	***	***	NS	15 %	0.88	gerade, sehr schl. Auflösung
Ba	***	***	NS	3 %	1.34	Ok, sehr schlechte Auflösung
Be	***	***	NS	11 %	0.46	gerade, sehr schl. Auflösung
Ca	***	***	NS	0.5 %	2.75	Ok, sehr schlechte Auflösung
Ce	***	***	NS	4 %	1.10	Ok, sehr schlechte Auflösung
Co	NS	***	NS	9 %	0.03	nicht für reg. Kartierung
Cr	NS	***	NS	4 %	NEGATIV	nicht für reg. Kartierung
Cu	***	***	NS	6 %	1.16	Ok, sehr schlechte Auflösung
Fe	**	***	NS	5 %	0.29	nicht für reg. Kartierung
Ga	***	***	NS	18 %	1.34	Ok, sehr schlechte Auflösung
K	***	***	NS	1 %	2.42	Ok, sehr schlechte Auflösung
La	***	***	NS	1 %	0.38	gerade, sehr schl. Auflösung
Li	*	***	***	0.5 %	0.11	gerade, extrem schl. Auflös.
Mg	NS	***	NS	3 %	NEGATIV	nicht für reg. Kartierung
Mn	***	***	NS	5 %	1.58	Ok, sehr schlechte Auflösung
Mo	***	***	NS	16 %	0.68	gerade, sehr schl. Auflösung
Na	***	***	NS	8 %	0.72	gerade, sehr schl. Auflösung
Nb	***	***	NS	7 %	0.60	gerade, sehr schl. Auflösung
Ni	NS	***	NS	6 %	NEGATIV	nicht für reg. Kartierung
P	***	***	NS	2 %	1.02	Ok, sehr schl. Auflösung
Pb	NS	***	NS	13 %	NEGATIV	nicht für reg. Kartierung
Rb	***	***	NS	12 %	0.69	gerade, sehr schl. Auflösung
Sb	**	NS	NS	86 %	0.10	gerade
Sc	NS	***	NS	8 %	NEGATIV	nicht für reg. Kartierung
Sn	NS	***	*	20 %	NEGATIV	nicht für reg. Kartierung
Sr	***	***	NS	2 %	2.29	Ok, sehr schlechte Auflösung
Th	***	***	NS	23 %	0.89	gerade, sehr schl. Auflösung
Ti	***	***	NS	2 %	2.22	Ok, sehr schlechte Auflösung
U	NS	*	NS	75 %	0.02	nicht für reg. Kartierung
V	NS	***	NS	9 %	0.01	nicht für reg. Kartierung
W	*	NS	NS	82 %	0.06	gerade
Y	*	**	NS	38 %	0.11	nicht für reg. Kartierung
Zn	NS	***	NS	12 %	0.09	nicht für reg. Kartierung
Zr	***	**	NS	33 %	0.26	gerade, schlechte Auflösung

NS : Varianzbeitrag nicht signifikant, $F < 0.95$

* : $F > 0.95$ aber < 0.99

** : $F > 0.99$ aber < 0.999

*** : $F > 0.999$, Varianzbeitrag hochsignifikant

v : empirisches Varianzverhältnis als Maßstab für die Effektivität der Bachsedimentaufnahme, v sollte $\gg 1$ sein

Außerst problematisch: U, W, Y, Sb

Nicht für regionale Karten, da kleinräumige, lokale Schwankungen einen zu großen Einfluß haben:

Regionale Karten sehr instabil: Co, Cr, Mg, Ni, Pb, Sc, Sn, U, V, Zn
Ag, Al, As, Be, La, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Sb, Th, W,

Regionale Karten, stabil, aber schlechte Auflösung:

Be, Ca, Ce, Cu, Ga, K, Mn, P, Sr, Ti

Damit gibt es kein Element, daß sich problemlos für die regionale geochemische Kartierung Österreichs eignet. Auffällig ist vor allem, daß die Maßzahl "v" für alle Elemente sehr klein ist und einen Maximalwert von nur 2.75 (für Ca) erreicht.

Dies ist eine Besonderheit des Beprobungsgebietes Alpen. Den Gründen hierfür muß noch weiter nachgegangen werden. Dieses Ergebnis besagt, daß

- a) die Fraktion $< 0.18 \text{ mm}$ (-80 mesh) von Bachsedimenten in den Alpen für geochemische Untersuchungen nur sehr bedingt geeignet ist und
- b) die Probenahmedichte auch mit 1 Probe pro km^2 noch nicht hoch genug ist, um die kleinräumigen Lithologiewechsel in den Alpen (bei Verwendung der -80 mesh Fraktion von Bachsedimenten) verlässlich bei einer geochemischen Kartierung erfassen zu können.

Um mit diesen Daten trotzdem verlässliche regionale geochemische Karten zeichnen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten:

- a) die Mittelbildung über jeweils mehrere Proben unter Verlust von umso mehr Auflösung je mehr Proben gemittelt werden (hier wäre noch rechnerisch zu ermitteln, wieviele Proben für eine stabile Karte gemittelt werden müssen - ihre Anzahl wird elementabhängig sein!),
- b) die Untersuchung von Interelementbeziehungen im Rahmen von multivariaten Auswertungen in der Hoffnung, daß sich durch die zusätzliche Information schwächere regionale Effekte erkennen lassen.

6.2.2 Varianzanalyse Einzelgebiete

Alle oben zusammengestellten Ergebnisse gelten für regionale Kartierungen und können sich für kleinere Arbeitsgebiete durchaus drastisch ändern. Daher wurde für die Einzelgebiete jeweils auch eine Varianzanalyse durchgeführt.

6.2.2.1 Varianzanalyse für Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone (Erzgraben, Schernergraben, Gadenstättgraben)

Tabelle 11 faßt die Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 1 zusammen. Bei Betrachtung von Einzelgebieten wird bei dem von uns gewählten Modell nur noch eine dreistufige Varianzanalyse durchgeführt. Der Varianzanteil im Gebiet (erste Spalte) entspricht dabei der geochemischen Varianz, die Summe der beiden anderen Spalten ergibt jeweils den Anteil des Verfahrensfehlers an der Gesamtvariabilität der Daten des entsprechenden Elementes. Tabelle 12 gibt einen Eindruck über die Wertebereiche, für die die Varianzanalyse in Gebiet 1 durchgeführt wurde.

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse aus Tabelle 11 noch einmal in leicht interpretierbarer Form. Die Grenzen für die Musterwechsel wurden dabei so gewählt, daß beim Varianzanteil im Gebiet das Muster bei 66 % wechselt, auf den anderen beiden Stufen jeweils bei 10 %. Ein Element, das weniger als 66 % Variabilität auf der Stufe "im Gebiet" aufweist, wird sich z.B. nicht zum Abgrenzen verschiedener Lithologien eignen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß natürlich für die betreffenden Elemente trotzdem hohe Ausreißer ihre Bedeutung behalten. Es sollte jedoch davon abgesehen werden, für diese Elemente z.B. flächenverrechnete Karten zu zeichnen. Die Varianzanalyse weist darauf hin, daß es hier nur zwei Möglichkeiten der Klassifizierung gibt - "Ausreißer" und "kein Ausreißer". Jede weitere Unterteilung führt zu einer kartenmäßigen

Darstellung der Verfahrensfehler. Aber auch Ausreißer können durchaus noch verfahrensbedingt sein und sind mit Vorsicht zu betrachten.

Aus den beiden anderen Stufen der Varianzanalyse läßt sich ablesen, wo bei den geologischen und topographischen Bedingungen des betreffenden Gebietes der Hauptproblembereich des Verfahrens liegt. So ergibt sich für Gebiet 1 zum Beispiel, daß es schwierig ist, eine repräsentative Feldprobe für die Analyse der Elemente Arsen und Blei (unter anderen) zu nehmen. Sind dies die Elemente, auf die man im betreffenden Gebiet prospektieren will oder von denen ein wesentlicher Hinweis auf die Existenz einer Vererzung erwartet wird, würde es sich empfehlen, die Vorgangsweise bei der Probenahme zu ändern.

Tab. 11 Ergebnisse der Varianzanalyse in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone. Alle Angaben in %.

Element	Gebiet	Doppelproben	Analysen
Ag	20.9	0.1	79.0
Al	88.3	5.1	6.6
As	22.7	57.2	20.0
Ba	63.5	0	36.5
Be	34.3	0	65.7
Ca	97.9	0.2	1.9
Ce	48.0	0	52.0
Co	76.9	0	23.1
Cr	0	25.9	74.1
Cu	65.3	0	14.7
Fe	22.2	0	77.8
Ga	29.2	16.7	54.1
K	94.5	1.0	4.5
La	51.7	0	48.4
Li	91.3	3.7	4.9
Mg	62.8	0	37.2
Mn	75.1	0	24.9
Mo	72.1	13.0	14.9
Na	37.1	0	62.9
Nb	0	36.7	61.3
Ni	0	16.2	83.8
P	39.9	0	60.1
Pb	38.3	25.1	36.6
Rb	41.0	37.9	21.1
Sb	0	0	100
Sc	0	34.1	65.9
Sn	0	56.4	43.6
Sr	82.4	0	17.6
Th	9.4	0	90.6
Ti	28.9	0	71.1
U	1.6	89.9	8.3
V	20.4	0	79.6
W	38.1	22.1	39.8
Y	11.1	67.1	21.8
Zn	57.3	0	42.7
Zr	0	70.2	29.8

Eine Vielzahl von Elementen zeigt einen hohen Varianzanteil auf der Stufe der "Analysen". Darunter sind auch eine Reihe von Elementen, denen im Kapitel 5 eine sehr hohe Analysenqualität bescheinigt wurde. Der nicht in die Thematik Eingearbeitete könnte meinen, daß diese beiden Aussagen - "sehr gute Analysenqualität" - "hoher Verfahrensfehler bedingt durch Variabilität der Analysen" - sich widersprechen. Es ist jedoch zu beachten, daß es sich um zwei völlig verschiedene Verfahren und Aussagen handelt. Auch ein Element mit sehr guter Analysenqualität - d.h. guter Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse - kann natürlich einen Großteil seiner Variabilität im Untersuchungsgebiet durch Analysenfehler erhalten, wenn der gesamte Schwankungsbereich des betreffenden Elementes im Gebiet (die Varianz) entsprechend klein ist. Wie schon oben festgestellt, macht die Varianzanalyse keine Aussagen über die Qualität der Analysen oder der Probenahme, sondern über die Eignung des gewählten Verfahrens zu interpretierbaren Ergebnissen zu gelangen. Das heißt aber, daß zwangsläufig der Anteil der Verfahrensfehler an

der Gesamtvariabilität um so größer werden wird, je geringer die geochemische Varianz ist, d.h. je geologisch eintöniger das Untersuchungsgebiet ist oder je kleinräumiger Lithologie-wechsel - und damit Vermischungen im Bachsediment auftreten.

Tab. 12 Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, eingehenden Analysen. Alle Mittelwerte, Minimum und Maximum in ppm.

Element	Mittelwert	Std.-Abw.	Minimum	Maximum
Ag	0.08	0.04	0.05	0.25
Al	102379.7	9332.7	82923.0	118036.9
As	7.7	7.2	1.0	30.0
Ba	710.9	127.2	452.4	1007.6
Be	3.3	0.6	1.4	4.7
Ca	5258.3	4088.8	1500.0	13638.0
Ce	87.9	11.1	53.7	106.4
Co	20.2	4.5	13.1	30.5
Cr	119.7	16.6	85.6	162.9
Cu	48.5	18.1	25.0	96.3
Fe	52515.2	6226.2	40900.0	65307.0
Ga	19.5	4.3	8.7	30.1
K	31211.5	3255.9	24302.6	35302.7
La	48.0	6.7	29.3	62.6
Li	37.3	7.9	23.0	51.0
Mg	17861.6	2176.3	13994.0	23005.0
Mn	674.0	108.6	470.0	970.0
Mo	1.1	0.4	0.4	1.8
Na	13894.3	1740.3	11501.0	16437.0
Nb	16.0	1.8	11.9	19.6
Ni	56.6	7.7	41.0	77.7
P	834.6	125.6	536.0	1087.0
Pb	13.2	4.7	3.2	23.0
Rb	107.9	20.6	62.8	138.0
Sb	0.6	1.0	0.1	3.2
Sc	19.4	2.1	15.9	24.8
Sn	2.8	1.1	1.2	5.7
Sr	89.8	26.8	56.0	165.4
Th	22.7	2.3	19.0	27.8
Ti	6263.3	965.2	4150.0	8298.0
U	3.1	1.7	0.1	6.7
V	128.9	20.0	82.3	168.0
W	3.4	3.8	0.1	11.9
Y	20.4	5.2	9.6	29.1
Zn	84.4	11.7	66.0	115.0
Zr	160.9	30.7	93.9	234.6

Tabelle 13 zeigt für dieses Gebiet die Ergebnisse der Signifikanzberechnungen und die Maßzahl "v". Für dieses Gebiet ergibt sich damit, daß trotz der für dieses Projekt gewählten sehr hohen Probenahmedichte von fast 3 Proben pro km² noch immer eine Vielzahl von Elementen nicht verläßlich und stabil kartierbar sind. Es handelt sich um die Elemente Ag, As, Be, Ce, Cr, Fe, Ga, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Th, Ti, U, V, W, Y und Zr. Ein Probenahmeproblem zeichnet sich für die Elemente As, Rb, Sn, U, Y und Zr ab. Immerhin aber gibt es nun auch eine ganze Reihe von Elementen, die ganz ausgezeichnet bis einwandfrei kartierbar sind. Es sind dies Al, Ca, K, Li und Cu, Mn, Mo und Sr. Gleichzeitig erreicht "v" bereits einen Maximalwert von 45 (bei Ca).

Dieses Ergebnis ist mit der besonderen geologisch/topographischen Situation in Gebiet 1 leicht zu erklären. Wegen der sehr raschen Lithologiewechsel bei gleichzeitig sehr schnell fließenden Bächen kommt es recht schnell zu allen nur möglichen Durchmischungen des Sediments. Dadurch wird die beobachtete natürliche Variabilität für eine ganze Reihe von Elementen so sehr hinabgedrückt, daß der Verfahrensfehleranteil überhand nimmt.

Daß diese berechneten Ergebnisse durchaus ihren Sinn und eine praktische Bedeutung haben, soll für dieses Gebiet anhand zweier geochemischer Verteilungskarten für das Element Vanadium gezeigt werden.

GEBIET 1: VARIANZANTEILE IN %

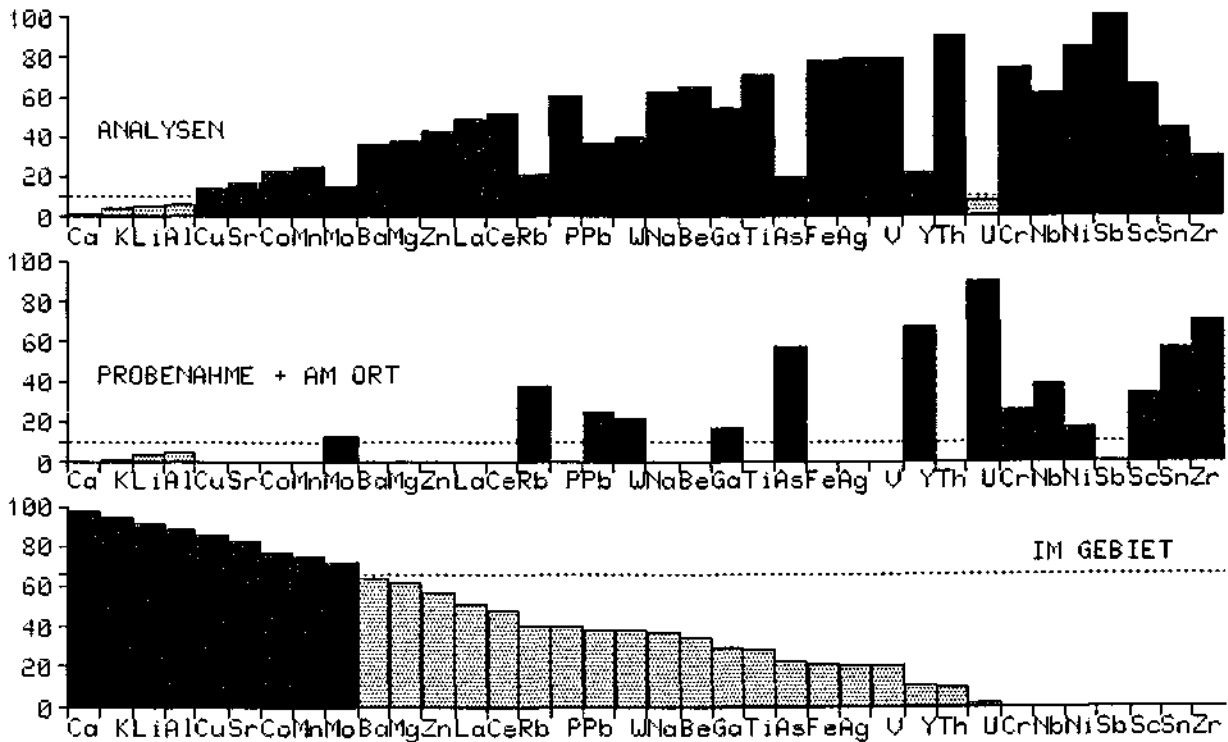


Abb. 24 Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 1.
Für Details zur Darstellung s. Abb. 23.

In der Varianzanalyse ergibt sich für das Element Vanadium, daß die geochemische Varianz nur bei rund 20 % liegt, der Anteil des analysenbedingten Verfahrensfehlers an der Gesamtvariabilität der Analysen aber fast 80 % beträgt. Die Variabilität zwischen verschiedenen Probenahmeorten wird in Tab. 12 als "nicht signifikant" ausgewiesen. Die Maßzahl "v" ist mit 0.25 sehr viel kleiner als 1 und nicht wie für stabile Karten wünschenswert sehr viel größer als 1. Die beiden Kartenbeispiele (Abb. 25) zeigen die Vanadiumverteilung in Gebiet 1 für zwei verschiedene Analysenergebnisse ein und derselben Proben (Duplikatanalysen). In diesem Falle ergeben sich nicht nur verfahrensbedingt verschiedene Untergrundverteilungen sondern es treten sogar Anomalien an verschiedenen Stellen im Gebiet auf - je nachdem welches Analysenergebnis verwendet wird. Man kann den einzelnen Daten nicht ansehen, ob der Wertebereich verfahrensbedingt schwankt oder ob die Werteschwankungen tatsächlich in der Natur auftreten. Da aber normalerweise nur eine Analyse pro Probenpunkt verfügbar ist, braucht man die Varianzanalyse, aus deren Ergebnissen man direkt ablesen kann, bei welchen Elementen solche Probleme zu erwarten sind. Ähnliche Karten lassen sich für alle Elemente, bei denen "NS" auf der Stufe Orte in Tab. 13 auftritt, produzieren. Bei Kenntnis und Beachtung der Ergebnisse der Varianzanalyse kann die Produktion solcher Karten vermieden werden und der Benutzer der Karten kann viel Zeit sparen, da er bei diesen Elementen eine Interpretation des Kartenbildes gar nicht erst zu versuchen braucht.

Tab. 13 Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone

VARIANZANALYSE GEBIET 1					
Element	Orte	Doppel- proben	Analysen- fehler	"v"	Bemerkungen
Ag	NS	NS	79 %	0.26	nicht kartierbar
Al	***	NS	6.6 %	7.56	gut kartierbar
As	NS	**	20.0 %	0.29	nicht kartierbar
Be	*	NS	37 %	1.74	gerade noch kartierbar
Be	NS	NS	66 %	0.52	nicht kartierbar
Ca	***	NS	1.9 %	45.5	ausgezeichnet
Ce	NS	NS	52 %	0.92	nicht kartierbar
Co	NS	NS	23 %	3.33	Anal. Genauigk. nicht ausreichend
Cr	NS	NS	74 %	NEGATIV	nicht kartierbar
Cu	**	NS	15 %	5.79	kartierbar
Fe	NS	NS	78 %	0.28	nicht kartierbar
Ga	NS	NS	54 %	0.41	nicht kartierbar
K	***	NS	4.5 %	17.2	ausgezeichnet
La	*	NS	48 %	1.06	gerade noch kartierbar
Li	***	NS	4.9 %	10.55	ausgezeichnet
Mg	*	NS	37 %	1.68	gerade noch kartierbar
Mn	**	NS	25 %	3.07	kartierbar
Mo	**	NS	15 %	2.59	kartierbar
Na	NS	NS	63 %	0.59	nicht kartierbar
Nb	NS	NS	61 %	NEGATIV	nicht kartierbar
Ni	NS	NS	84 %	NEGATIV	nicht kartierbar
P	NS	NS	60 %	0.66	nicht kartierbar
Pb	NS	NS	37 %	0.62	nicht kartierbar
Rb	NS	*	21 %	0.70	nicht kartierbar
Sb	NS	NS	100 %	NEGATIV	nicht kartierbar
Sc	NS	NS	66 %	NEGATIV	nicht kartierbar
Sn	NS	*	44 %	NEGATIV	nicht kartierbar
Sr	**	NS	18 %	4.68	kartierbar
Th	NS	NS	91 %	0.10	nicht kartierbar
Ti	NS	NS	71 %	0.40	nicht kartierbar
U	NS	***	8.3 %	0.02	nicht kartierbar
V	NS	NS	80 %	0.25	nicht kartierbar
W	NS	NS	40 %	0.62	nicht kartierbar
Y	NS	**	22 %	0.12	nicht kartierbar
Zn	*	NS	43 %	1.34	gerade noch kartierbar
Zr	NS	*	30 %	NEGATIV	nicht kartierbar

ausgezeichnet: Al, Ca, K, Li

kartierbar: Cu, Mn, Mo, Sr

gerade noch: Be, La, Mg, Zn

nicht kartierbar: Ag, As, Be, Co, Cr, Fe, Ga, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb,
Sc, Sn, Th, Ti, U, V, W, Y, Zr

Probenahmeproblem: As, Rb, Sn, U, Y, Zr

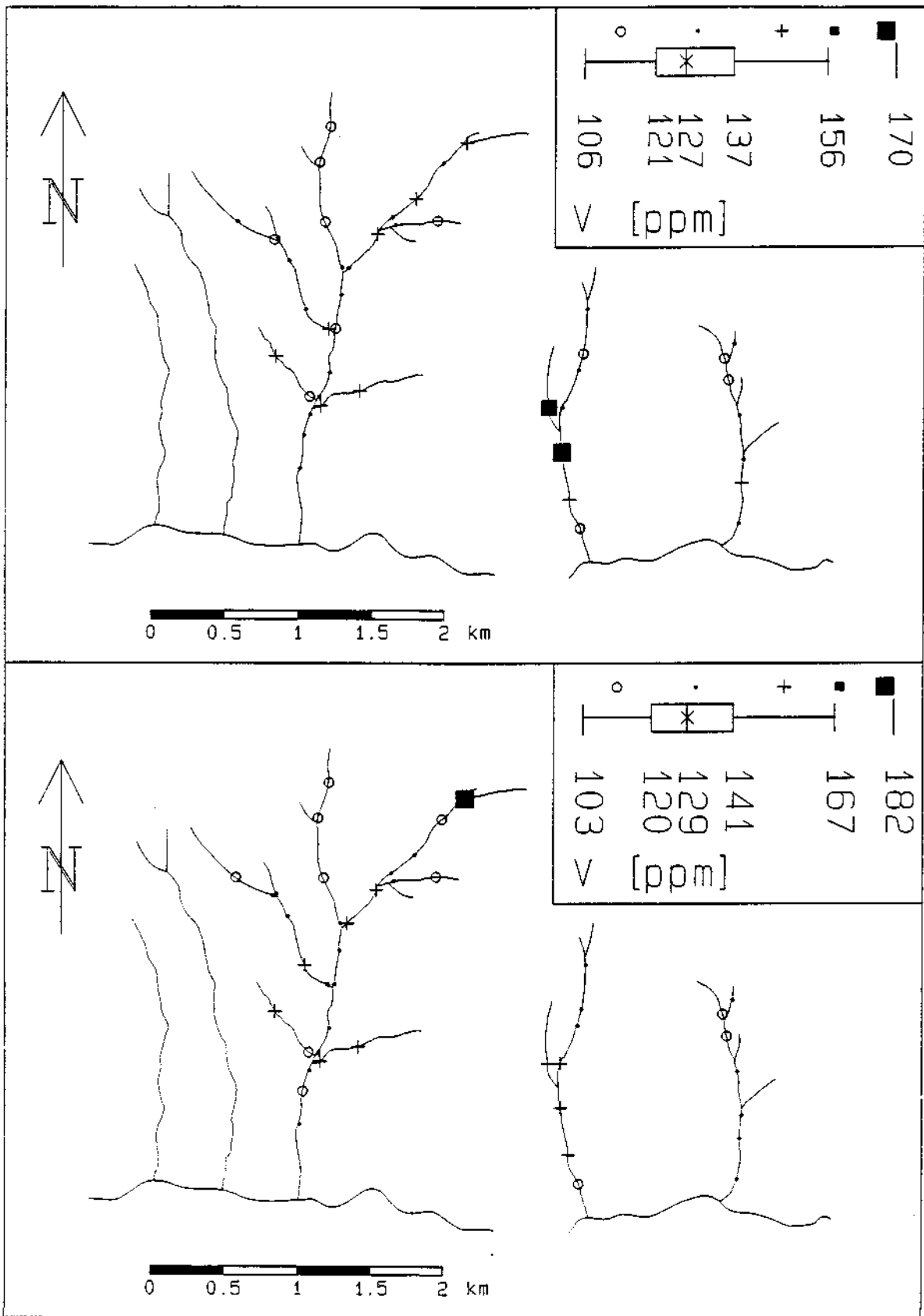


Abb. 25 Karten der Verteilung von Duplikatanalysen derselben Proben auf Vanadium in Gebiet 1

6.2.2.2 Varianzanalyse für Gebiet 2, Niedere Tauern (Walchen und Sattental)

In Gebiet 2 ist die Geologie weit abwechslungsreicher als in Gebiet 1. Damit ist auch zu erwarten, daß der Anteil der Elemente, bei denen der Verfahrensfehler einen wesentlichen Anteil an der Gesamtvariabilität hat, deutlich zurückgeht. Tabelle 14 faßt die Ergebnisse der Varianzanalyse zusammen, Tabelle 15 gibt die zugehörigen Wertebereiche der verschiedenen Elemente. In Abbildung 26 sind die Ergebnisse aus Tabelle 14 wiederum graphisch dargestellt. Die Grenzen für den Musterwechsel sind wie in Abbildung 24 gewählt. Es zeigt sich sofort, daß nur noch bei sehr wenigen Elementen der überwiegende Anteil an der Gesamtvariabilität durch den Verfahrensfehler gegeben ist. Der allgemeine Arsengehalt in dieser Gegend ist offensichtlich so hoch, daß selbst die hohe Analysenungenauigkeit, die dieses Element auszeichnet, in diesem Gebiet von den naturgegebenen Schwankungen bei weitem übertroffen wird. Tabelle 16 faßt wiederum die Ergebnisse der Signifikanzberechnungen sowie der Ermittlung der Maßzahl "v" zusammen. Wie zu erwarten, ergibt sich ein von Gebiet 1 völlig verschiedenes Bild.

Tab. 14 Ergebnisse der Varianzanalyse in Gebiet 2, Niedere Tauern. Alle Angaben in %.

Element	Gebiet	Doppel proben	Analysen
Ag	15.9	30.7	53.4
Al	79.3	0	20.7
As	86.9	0	13.1
Ba	81.0	7.5	11.5
Be	76.8	4.3	18.9
Ca	97.5	1.5	1.0
Ce	78.6	4.6	16.8
Co	87.3	3.3	9.4
Cr	96.7	0.7	2.6
Cu	92.3	0	7.7
Fe	93.4	0	6.7
Ga	49.3	6.5	44.2
K	91.5	0	8.3
La	84.8	1.2	14.0
Li	94.7	2.9	2.4
Mg	94.1	2.5	3.4
Mn	87.1	0.3	12.6
Mo	76.0	11.5	12.5
Na	80.5	5.9	13.7
Nb	69.8	0	30.2
Ni	93.3	4.7	2.0
P	94.2	0	5.8
Pb	87.4	0	12.6
Rb	70.3	0	29.7
Sb	14.4	0	85.6
Sc	85.9	0	14.1
Sn	86.5	6.3	7.2
Sr	93.3	0	6.7
Th	30.8	4.7	64.5
Ti	95.4	1.6	3.1
U	0	0	100
V	89.1	6.3	4.5
W	16.0	0	84.0
Y	25.5	0	74.5
Zn	81.5	2.1	16.4
Zr	40.1	0	59.9

Tab. 15 Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gebiet 2, Niedere Tauern, eingehenden Analysen. Mittelwert, Minimum und Maximum in ppm.

Element	Mittelwert	Std.-Abw.	Minimum	Maximum
Ag	0.05	0.067	0.001	0.57
Al	87324.5	13829.2	51849.7	114239.0
As	31.4	34.5	1.0	157.0
Ba	471.0	125.5	233.6	799.5
Be	3.3	0.7	1.5	4.8
Ca	15518.8	8867.3	2705.0	35161.0
Ce	115.5	26.3	67.1	177.2
Co	21.7	8.8	8.2	49.2
Cr	146.0	92.6	30.3	470.9
Cu	35.2	11.8	10.7	61.4
Fe	63901.1	17785.5	30212.0	99900.0
Ga	32.7	11.1	12.4	61.8
K	24042.7	4841.5	14668.1	33196.7
La	63.9	16.6	31.1	101.3
Li	30.6	7.9	14.0	47.0
Mg	16500.7	6023.3	8569.0	38624.0
Mn	1077.4	230.8	587.0	1805.0
Mo	0.7	0.3	0.3	1.9
Na	20559.2	4431.4	10553.0	29686.0
Nb	31.7	10.3	13.9	63.8
Ni	62.5	33.5	16.7	187.6
P	1623.2	579.8	713.0	3312.0
Pb	16.6	8.4	3.0	39.0
Rb	97.2	25.4	45.0	161.2
Sb	0.5	1.0	0.1	4.6
Sc	20.0	4.8	11.3	32.8
Sn	2.4	1.1	0.01	5.7
Sr	204.2	76.0	108.1	409.2
Th	22.4	3.5	15.2	30.0
Ti	16142.0	5032.4	4152.0	26369.0
U	2.8	1.6	0.1	7.1
V	125.5	46.2	56.1	233.1
W	4.9	5.1	0.1	26.7
Y	27.2	7.0	8.4	41.8
Zn	94.9	29.4	38.0	167.0
Zr	228.7	56.6	89.2	406.3

Nicht kartierbar (bzw. nur auf Maximalwerte hin auswertbar) sind hier nur noch die Elemente Ag, Sb, Th, U, W und Y. Sehr schlecht kartierbar sind Ga und Zr.

Probenahmeprobleme deuten sich für Ca, Li, Ni und V an. Erfreulich viele Elemente zeigen nun Werte größer 10 für die Maßzahl "v" (Max.: 39.5 für Ca). Hier zeigt sich ganz eindeutig, daß die "Kartierbarkeit" bzw. Verwertbarkeit der Elemente auch für Prospektionszwecke extrem gebietsabhängig ist.

Die deutlich unterschiedliche Position einiger Elemente im Verhältnis zum Gesamtsatz gibt interessante Hinweise zur Prospektion. So deutet z.B. die Tatsache, daß Sn in den Schladminger Tauern einen weit größeren geochemischen Varianzanteil aufweist als im Gesamtsatz, darauf hin, daß es Sn-führende Vererzungen - bzw. zumindest Gesteine mit deutlich erhöhten Sn-Gehalten - in diesem Gebiet zu geben scheint. Ebenso weisen die deutlich verschobenen Elemente Cr und Ni auf den bedeutenden Einfluß von Grünschieferzügen in diesem Gebiet hin. Selbst der überraschend hohe Doppelprobenvarianzanteil von Ag liefert den Hinweis, daß es Ag enthaltende Vererzungen geben muß, da nur so die offensichtlich auftretenden sporadisch hohen Silberwerte zu erklären sind.

GEBIET 2: VARIANZANTEILE IN %

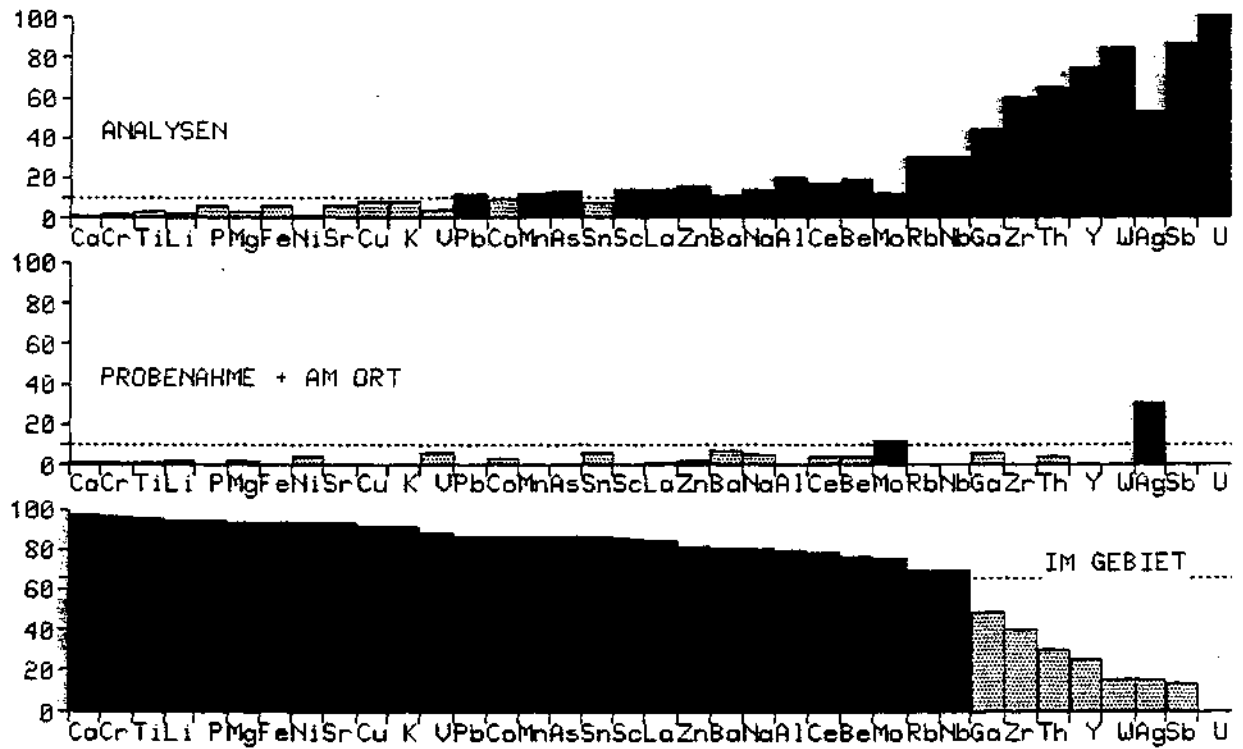


Abb. 26 Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 2.
Für Details zur Darstellung s. Abb. 23.

Tab. 16 Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse in Gebiet 2, Niedere Tauern.

VARIANZANALYSE GEBIET 2

Element	Orte	Doppel- proben	Analysen	"v"	Bemerkungen
Ag	NS	NS	53 %	0.19	nicht kartierbar
Al	***	NS	21 %	3.83	gut kartierbar
As	***	NS	13 %	8.64	gut kartierbar
Ba	***	NS	12 %	4.27	gut kartierbar
Be	***	NS	19 %	3.31	gut kartierbar
Ca	***	*	1 %	39.5	kartierbar
Ce	***	NS	17 %	3.68	gut kartierbar
Co	***	NS	9 %	6.87	gut kartierbar
Cr	***	NS	3 %	29.6	ausgezeichnet
Cu	***	NS	8 %	11.9	ausgezeichnet
Fe	***	NS	7 %	14.0	ausgezeichnet
Ga	*	NS	44 %	0.97	gerade noch kartierbar
K	***	NS	8 %	11.1	ausgezeichnet
La	***	NS	14 %	5.69	gut kartierbar
Li	***	*	2 %	17.7	kartierbar
Mg	***	NS	3 %	16.0	ausgezeichnet
Mn	***	NS	13 %	6.77	gut kartierbar
Mo	***	NS	13 %	3.17	gut kartierbar
Na	***	NS	14 %	4.12	gut kartierbar
Nb	***	NS	30 %	2.31	kartierbar
Ni	***	**	2 %	14.0	kartierbar, Probenahmefehler bedenkli.
P	***	NS	6 %	16.4	ausgezeichnet
Pb	***	NS	13 %	6.96	gut kartierbar
Rb	***	NS	30 %	2.36	kartierbar
Sb	NS	NS	86 %	0.17	nicht kartierbar
Sc	***	NS	14 %	6.12	gut kartierbar
Sn	***	NS	7 %	6.41	gut kartierbar
Sr	***	NS	7 %	13.9	ausgezeichnet
Th	NS	NS	65 %	0.45	nicht kartierbar
Ti	***	NS	3 %	20.5	ausgezeichnet
U	NS	NS	100 %	NEGATIV	nicht kartierbar
V	***	*	5 %	8.21	kartierbar
W	NS	NS	64 %	0.19	nicht kartierbar
Y	NS	NS	75 %	0.34	nicht kartierbar
Zn	***	NS	16 %	4.40	gut kartierbar
Zr	*	NS	60 %	0.67	gerade noch kartierbar

Nicht kartierbar: Ag, Sb, Th, U, W, Y

Gerade noch: Ga, Zr

Probenahmeproblem: Ca, Li, Ni, V

6.2.2.3 Varianzanalyse für Gebiet 3, Stubalpe (Kothgraben und Stüblergraben)

Tabelle 17 faßt die Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 3 zusammen, Tabelle 18 gibt die zugehörigen Wertebereiche. Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse der Varianzanalyse in derselben Form wie die Abbildungen 24 und 26. Wie schon bei Gebiet 2, gibt es auch in diesem Gebiet nur wenige Elemente bei denen die geochemische Variabilität vom Verfahrensfehler überdeckt ist. Auch hier ist dies der Einfluß einer recht vielfältigen Geologie und vor allem auch der geologisch recht unterschiedlich aufgebauten Einzugsgebiete der beiden Bäche.

Tab. 19 sind die Ergebnisse der Berechnung der Signifikanzniveaus sowie der Maßzahl "v" zu entnehmen. Auch in Gebiet 3 erweisen sich erfreulich wenige Elemente als problematisch. Es sind dies Sb und W gefolgt von Ag, As, Ga, Mo, Sn, U und Zr. Probenahme Probleme scheinen für Al, Ca, K, Li, Na, P, Sr und Zn zu bestehen. Die Maßzahl "v" ist in diesem Gebiet für viele Elemente ganz erstaunlich hoch, bei La erreicht sie den Wert 152. Die Erklärung für die große Stabilität geochemischer Karten in diesem Gebiet liefert ein Blick auf die geologische Karte (Abb. 8). Gebiet 3 ist im wesentlichen von drei Hauptlithologien aufgebaut, die zudem noch jeweils eine großflächige Verbreitung aufweisen!

Tab. 17 Ergebnisse der Varianzanalyse in Gebiet 3, Stubalpe. Alle Angaben in %.

Element	Gebiet	Doppel proben	Analysen
Ag	34.5	0	65.5
Al	74.8	17.2	8.0
As	51.7	0	48.3
Ba	94.5	2.7	2.8
Be	79.3	9.4	11.3
Ca	83.1	14.1	2.8
Ce	92.9	0	7.1
Co	90.8	0	9.2
Cr	95.5	2.0	2.5
Cu	81.5	0	18.5
Fe	95.0	1.6	3.4
Ga	56.2	0	43.8
K	94.4	3.5	2.1
La	99.3	0	0.7
Li	98.7	0.9	0.4
Mg	96.9	1.0	2.1
Mn	77.3	11.3	11.5
Mo	42.6	14.8	42.6
Na	82.6	9.4	8.1
Nb	91.6	3.5	4.9
Ni	90.9	1.0	8.1
P	95.0	3.1	1.9
Pb	89.4	0	10.8
Rb	85.1	1.0	14.0
Sc	95.9	0.7	3.4
Sn	38.7	19.0	42.3
Sr	82.1	14.8	3.1
Th	65.8	4.0	30.3
Ti	94.8	1.4	3.8
U	39.9	0	60.1
V	91.2	0.7	8.1
W	1.3	0	98.7
Y	56.8	21.0	22.2
Zn	75.0	16.3	8.7
Zr	47.9	24.3	27.8

Tab. 18 Wertebereiche der in die Varianzanalyse für das Gebiet 3, Stubalpe, eingehenden Analysen. Mittelwert, Minimum und Maximum in ppm.

Element	Mittelwert	Std.-Abw.	Minimum	Maximum
Ag	0.04	0.014	0.001	0.09
Al	77620.1	6084.3	63396.2	91781.3
As	3.7	5.5	1.0	30.0
Ba	331.5	130.3	113.8	816.1
Be	2.5	0.7	1.0	4.4
Ca	34216.9	12080.7	11807.0	61628.0
Ce	66.5	30.6	22.7	141.0
Co	18.1	6.2	6.7	31.7
Cr	137.1	74.8	22.1	392.1
Cu	21.2	8.2	7.4	62.3
Fe	48780.7	12188.2	21012.0	75202.0
Ga	17.4	4.2	10.2	27.5
K	16511.1	3688.7	8947.6	26599.5
La	30.9	18.9	0.1	72.1
Li	25.5	12.4	0.1	76.8
Mg	18761.1	7622.3	4746.0	35385.0
Mn	1182.8	214.9	724.0	1607.0
Mo	0.6	0.2	0.2	1.6
Na	22630.6	5778.3	13219.0	36767.0
Nb	21.2	11.5	7.2	49.9
Ni	52.4	21.5	18.7	114.6
P	922.8	498.9	502.0	2810.0
Pb	14.2	6.6	0.1	29.0
Rb	69.5	24.0	30.8	145.8
Sb	0.1	0.3	0.1	2.2
Sc	21.0	6.3	9.1	37.2
Sn	2.7	1.5	1.0	6.6
Sr	268.1	83.4	125.9	539.8
Th	17.2	3.9	9.7	25.0
Ti	6632.4	2922.2	2476.0	14801.0
U	2.7	2.3	0.1	10.2
V	117.5	46.5	39.9	250.5
W	5.2	3.7	0.1	12.6
Y	24.8	9.7	6.9	69.9
Zn	78.8	28.7	35.0	201.0
Zr	204.6	62.5	103.6	399.8

GEBIET 3: VARIANZANTEILE IN %

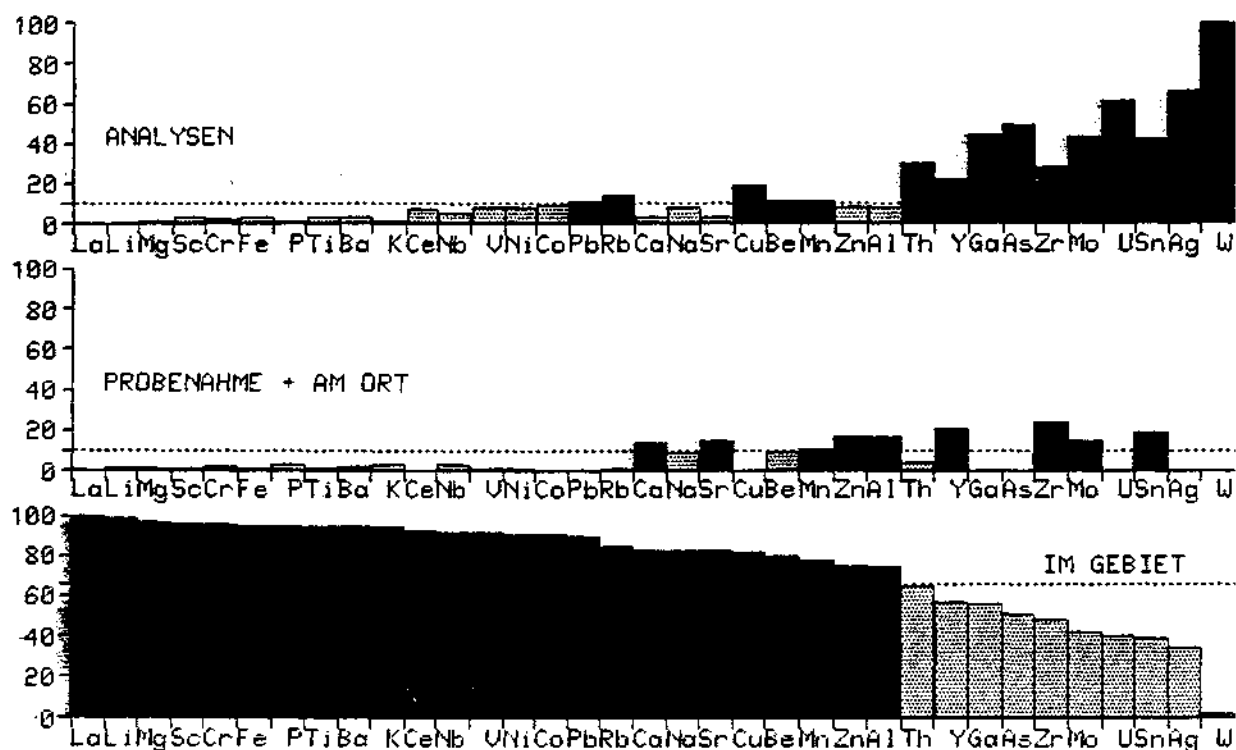


Abb. 27 Graphische Aufarbeitung der Ergebnisse der Varianzanalyse für Gebiet 3.
Für Details zur Darstellung s. Abb. 23.

Tab. 19 Signifikanzniveaus und Maßzahl "v" für die Varianzanalyse in Gebiet 3, Stubalpe

VARIANZANALYSE GEBIET 3

Element	Orte	Doppel- proben	Analysen	"v"	Bemerkungen
Ag	*	NS	66 %	0.53	gerade noch kartierbar
Al	***	**	8 %	2.96	kartierbar, Probenahme bedenklich
As	**	NS	48 %	1.07	gerade noch kartierbar
Ba	***	NS	3 %	17.3	ausgezeichnet
Be	***	NS	11 %	3.83	gut kartierbar
Ca	***	***	3 %	4.91	Probenahme bedenklich
Ce	***	NS	7 %	13.1	ausgezeichnet
Co	***	NS	9 %	9.82	gut kartierbar
Cr	***	NS	2 %	21.4	ausgezeichnet
Cu	***	NS	18 %	4.42	gut kartierbar
Fe	***	NS	3 %	19.2	ausgezeichnet
Ga	**	NS	44 %	1.28	gerade noch kartierbar
K	***	*	2 %	17.0	kartierbar
La	***	NS	1 %	152	ausgezeichnet
Li	***	**	0.4 %	77.9	kartierbar, Probenahme bedenklich
Mg	***	NS	2 %	31.1	ausgezeichnet
Mn	***	NS	11 %	3.41	gut kartierbar
Mo	*	NS	43 %	0.74	gerade noch kartierbar
Na	***	*	8 %	4.74	kartierbar
Nb	***	NS	5 %	11.0	ausgezeichnet
Ni	***	NS	8 %	9.94	gut kartierbar
P	***	*	2 %	18.8	kartierbar
Pb	***	NS	11 %	8.39	gut kartierbar
Rb	***	NS	14 %	5.70	gut kartierbar
Sb	NS	NS	100 %	NEGATIV	nicht kartierbar
Sc	***	NS	3 %	23.2	ausgezeichnet
Sn	*	NS	42 %	0.63	gerade noch kartierbar
Sr	***	***	3 %	4.58	Probenahme bedenklich
Th	***	NS	30 %	1.92	kartierbar
Ti	***	NS	4 %	18.1	ausgezeichnet
U	*	NS	60 %	0.66	gerade noch kartierbar
V	***	NS	8 %	10.4	ausgezeichnet
W	NS	NS	99 %	0.01	nicht kartierbar
Y	**	NS	22 %	1.31	kartierbar
Zn	***	**	9 %	2.99	Probenahme problematisch
Zr	*	NS	28 %	0.92	gerade noch kartierbar

Nicht kartierbar: Sb, W
gerade noch: Ag, As, Ga, Mo, Sn, U, Zr
Probenahmeproblem: Al, Ca, K, Li, Na, P, Sr, Zn

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Varianzanalysen

Für das Gesamtgebiet ergibt sich, daß sich keines der analysierten 36 Elemente für die problemlose Produktion stabiler regionaler geochemischer Karten eignet. Als besonders problematisch fallen die Elemente U, W, Y und Sb auf.

Damit erweist sich sowohl die Fraktion <0.18 mm (~80 mesh) von Bachsedimenten als auch die Probenahmedichte von 1 Probe pro km² als wenig geeignet für regionale geochemische Kartierungen in den österreichischen Alpen. Da dieses Ergebnis jedoch ganz wesentlich von einem der drei Testgebiete be-

einflußt wird, ist eine erneuerte Varianzanalyse über größere und damit repräsentativere Bereiche dringend anzuraten. Dies läßt sich mit relativ geringem Aufwand (maximal 300 Analysenproben) durchführen.

Aber auch in den Einzelgebieten treten eine Reihe von Problemen auf. Insbesondere Gebiet 1 mit einer rasch wechselnden Lithologie und kurzen, reißenden Bächen erweist sich als schwierig. Selbst bei einer Probenahmedichte von fast 3 Proben pro km² sind für die Mehrzahl der Elemente keine stabilen Karten erreichbar.

Als Problemelemente in allen drei Einzelgebieten fallen U, W und Zr auf. Weiterhin sind in jeweils mindestens zwei Gebieten Ag, As, Ga, Sb, Sn und Y sowie untergeordnet Ca, Li, Nb, Ni, P, Rb, Th und Zn kritisch zu betrachten. Bei der geochemischen Kartierung und Interpretation der Analysenergebnisse dieser Elemente ist Vorsicht anzuraten. Vor allem die Anzahl der kartierten Klassen sollte gering gehalten werden. Zum Teil scheinen nur reine Ausreißerkarten sinnvoll zu sein.

Ein ganz wichtiges Ergebnis der Varianzanalyse ist, daß bei den in Österreich gegebenen geologischen und topographischen Verhältnissen im Rahmen der Basisaufnahme durchaus nicht alle auf Vererzungen hinweisende Anomalien gefunden worden sein müssen.

7. SPEZIALUNTERSUCHUNGEN

7.1 Messung von pH-, Eh- und Leitfähigkeit

Für die Basisaufnahme wurden die pH-, Eh- und Leitfähigkeitswerte der Bachwässer nicht gemessen. Für dieses Projekt wurden die pH- und Eh-Messungen für weitere Auswertungen - vor allem die Berechnung des Einflusses des pH-Wertes im Wasser auf die im Sediment beobachteten Elementgehalte - benötigt.

An jedem Probenahmepunkt wurden direkt im Bach im Übergangsbereich Wasser/Sediment der pH-Wert, die Redoxspannung (später umgerechnet auf den korrekten Eh-Wert) sowie die Leitfähigkeit des Wassers gemessen. Die Messungen wurden mit den folgenden Instrumenten durchgeführt:

pH und Redoxpotential: WTW pH 91 (automatische Temperaturkompensation über Temperaturfühler), pH-Einstabmeßkette Typ E50 und Redox-Einstabmeßkette Typ Pt-4805 sowie Knick Portamess 651-2 mit kombiniertem pH/Pt 1000-Meßfühler mit pH-Einstabmeßkette U 456-kN2, Pt 1000-Temperaturfühler 6948 (zur automatischen Temperaturkompensation) und Redox-Einstabmeßkette Typ Pt-4805

Leitfähigkeit: mit zwei WTW LF 91 mit automatischer Temperaturkompensation.

7.1.1 Wiederholbarkeit der Messungen

Da die Messung von pH und Eh im Gelände etwas kritisch ist und vor allem Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen oft angezweifelt werden, wurde in Gebiet 1 (westl. Grauwackenzone) eine Reihe von Punkten für Tests ausgesucht. Beobachtet wurden an diesen Punkten speziell die Schwankungen im näheren Bereich eines Meßpunktes (± 10 m in jede Richtung vom Originalmeßpunkt), die Schwankungen innerhalb dreier aufeinanderfolgender Tage sowie - wie auch für die anderen beiden Testgebiete - die saisonalen Schwankungen von Juni/Juli bis September.

Es zeigte sich, daß bei aufeinanderfolgenden Messungen an bis zu 14 verschiedenen Stellen in der näheren Umgebung (± 10 m) des Originalmeßpunktes der pH-Wert um maximal 0,2 Einheiten schwankte, das Redoxpotential auf ± 20 mV übereinstimmte und die Leitfähigkeit um höchstens $0,5 \mu\text{S/cm}$ vom Originalwert abwich.

Die Schwankungen über eine Stunde Meßzeit am selben Ort ergaben folgendes Bild:

pH: $\pm 0,1$ Einheiten
Eh: ± 5 mV
LF: $\pm 0,5 \mu\text{S/cm}$

Zwischen verschiedenen Tagen am selben Ort wurden - außer für die Leitfähigkeit - eher geringere Unterschiede festgestellt, als am selben Tag zwischen verschiedenen Orten der näheren Umgebung:

pH: +/- 0,1 Einheiten
Eh: +/- 10 mV
LF: +/- 10 μ S/cm

Saisonal zeigen sich die deutlichsten Unterschiede. Pro Gebiet wurden jeweils 6 Punkte an mindestens 3, um jeweils einen Monat verschiedenen, Zeiten gemessen. Es bietet sich folgendes Bild:

	Gebiet 1 Erzgraben	Gebiet 2 Walchen	Gebiet 3 Kothgraben
pH +/- Einh.	0,4	0,8	0,4
Eh +/- mV	30	40	20
LF +/- μ S/cm	40	20	50

Die Aufstellungen zeigen dabei jeweils die maximale beobachtete Abweichung - im allgemeinen war die Reproduzierbarkeit der Werte weit besser. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, daß die Reproduzierbarkeit der Werte für Feldmessungen durchaus ausreichend ist.

Einem Hinweis von Prof. Degens (Universität Hamburg) folgend wurde dann noch einmal an einer Stelle im Walchental die Eh-Werte im Tagesverlauf gemessen. Hier stellten sich nun Unterschiede von bis zu 120 mV in Abhängigkeit von der Tageszeit zu der die Messung durchgeführt wurde, ein. Dabei wurden die niedrigsten Meßwerte morgens und die höchsten am frühen Nachmittag beobachtet. Dieses Ergebnis spricht dafür, die Eh-Werte bei weiteren Auswertungen doch nur mit gehöriger Vorsicht zu betrachten. Gleichzeitig sind die Eh-Messungen durch die lange, notwendige Wartezeit (mehr als 10 Minuten), bis sich ein halbwegs konstanter Meßwert eingepegelt auch in ihrer Erhebung schon sehr unpraktisch. Bei Routinebeprobungen und -messungen im Gelände sollten daher nur der pH-Wert und die Leitfähigkeit erhoben werden.

7.1.2 Anwendung von pH und Eh in der Explorationsgeochemie

Zum Thema der Anwendung von Eh und pH in der Geochemie gibt es eine umfangreiche Fachliteratur. Es sei insbesondere auf Garrels und Christ (1965) verwiesen. Für den Explorationsgeochemiker gibt Levinson (1974) eine gute Einführung in Bedeutung und Anwendung von Eh und pH. Daher soll hier nur ganz kurz auf einige Gründe eingegangen werden, die zeigen, daß die Kenntnis dieser beiden Parameter recht wichtig für die Auswertung der Daten von Geochemieprojekten sein kann.

Eh- und pH-Bedingungen haben einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Mobilität von Elementen. Zum Beispiel erzeugt die Oxidation (Verwitterung) von Sulfiden - z.B. Pyrit - niedrige (saure) pH-Werte. Im sauren pH-Bereich sind viele Metalle mobil, diese Mobilität nimmt mit zunehmendem pH jedoch ab, es kommt somit zur Ausfällung von Metallen. Der Eh-Wert ist ein Maß für die Tendenz einer Lösung oxidierend oder reduzierend zu wirken. Der Oxidationszustand vieler Metalle ist mitentscheidend, ob sie in Lösung bleiben oder ausfallen. So sind z.B. Fe^{2+} und Mn^{2+} normalerweise mobil. Werden sie jedoch auf 3^{+} respektive 4^{+} Wertigkeit aufoxidiert, fallen sie in Form ihrer Hydroxide aus.

Die Kenntnis von Eh und pH ist, wie schon aus diesen kurzen Beispielen hervorgeht, von besonderer Bedeutung bei der Interpretation von Bachsedimentgeochemiedaten. Im allgemeinen gilt, daß fast alle Elemente im alkalischen Milieu (pH größer 7) weit weniger mobil sind als im sauren. Die Kenntnis der pH-Eh-Bedingungen in einem Untersuchungsgebiet sollte also auch schon für die Abschätzung der notwendigen Beprobungsdichte eine Voraussetzung sein. Zudem ist die Kenntnis der pH-Werte von Bächen über große Gebiete gerade heutzutage für Umweltfragen (z.B. saurer Regen, Waldsterben) von besonderem Interesse.

Die Messung der Leitfähigkeit des Wassers ist vor allem bei hydrogeochemischen Untersuchungen eine Vorbedingung. Da sie sehr einfach und schnell zu messen ist, und in der Literatur Fälle berichtet werden, bei denen die Leitfähigkeit direkt mit von Erzvorkommen ausgehenden Metallanomalien korrelierbar ist, wurde sie im Rahmen dieser Projekte mitgemessen. Gewöhnlich ist die Leitfähigkeit annähernd proportional zum Gehalt an gelösten Feststoffen im Wasser. Sie ist vom pH-Wert abhängig und ändert sich auch schlagartig, wenn oberhalb des Meßpunktes in irgendeiner Form Ionen ins Wasser eingebracht werden (z.B. KCl). So wird die Leitfähigkeit nicht nur eventuell auf Erzvorkommen reagieren, von denen mit Metallionen angereichert Bodenwässer in einem Bach eindringen, sondern ganz sicher auch auf Umwelteinflüsse, wie wilde Mülldeponien oder Misthaufen im Einzugsgebiet eines Baches.

7.1.3 Zusammenstellung der Meßergebnisse

Alle Meßdaten sind - wie in der Einführung erwähnt - anderweitig dokumentiert (Reimann et al. 1985), um den Umfang dieses Berichtes in Grenzen zu halten. Tabelle 20 faßt daher nur die beobachteten Wertebereiche für jedes der drei Gebiete zusammen.

Tab. 20 Wertebereiche der pH-, Eh- und Leitfähigkeitsmeßwerte in den drei Testgebieten

	Gebiet 1		Gebiet 2		Gebiet 3	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
pH	7.5	8.1	7.3	8.3	7.2	8.1
Eh(Volt)	0.43	0.50	0.34	0.52	0.40	0.53
LF(S/cm)	27	172	18	234	15	230

Wie Tab. 20 zeigt, liegen die pH- und Eh-Messungen in allen drei Gebieten in einem sehr eng begrenzten und vergleichbaren Wertebereich. Die pH-Werte zeigen einheitlich ein neutrales bis schwach alkalisches Milieu an.

Diese Bereiche sind beispielhaft in ein Diagramm, das die Eh/pH-Abhängigkeiten zwischen Eisenoxiden, -sulfiden und -karbonaten in Wasser bei 25 Grad C und 1 at Druck zeigt, eingetragen. Zusätzlich wurde auch die Lage der Meßergebnisse von den Stollenwässern vom Bergbau Walchen (Kap. 7.1.4) eingetragen (Abb. 28). Das Feld, das sich für die Bachwässer der drei Testgebiete ergibt, liegt weit weg von allen Stabilitätsgrenzen im Hämatit-Feld.

Bei den gegebenen pH/Eh-Bedingungen der alpinen Bäche sind sehr viele der sonst in der Explorationsgeochemie bekannten "Störeffekte" des physiko/chemischen Umfeldes von vornherein nicht zu erwarten. Viele der anderweitig (z.B. in Kanada) zu beobachtenden Effekte, wie die Mitausfällung ("Scavenging") von Schwermetallen mit Fe- und Mn-Hydroxiden und die Bindung von Elementen an organisches Material, die sonst leicht zur Ausbildung von Falschanomalien führen, sind bei diesen pH/Eh-Bedingungen nicht möglich. Ein Nachteil ist dabei allerdings auch, daß es von vornherein nicht zum Lösungstransport der Metalle und ihre spätere Bindung an Tonminerale kommen wird. Dies aber ist eine der wesentlichen Grundannahmen für das Funktionieren eines

-80 mesh Bachsedimentsurveys in der Erzprospektion. Im oxidierenden, schwach alkalisch bis neutralen Milieu sind nur die Elemente Mo, V, U sowie Ca, Na, Sr, Mg und eventuell noch As und Cd mobil (Plant and Raiswell, 1983).

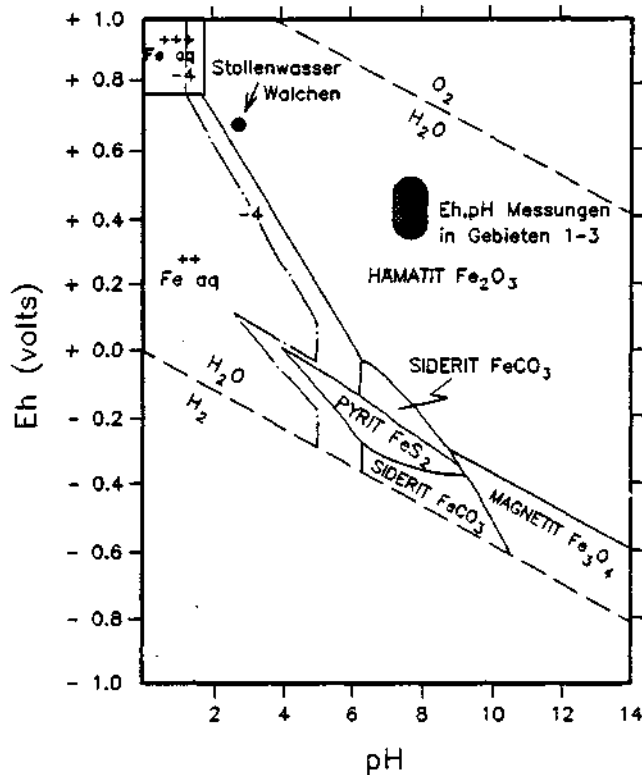


Abb. 28 Eh/pH-Stabilitätsbeziehungen zwischen Eisenoxiden, -sulfiden und -karbonaten in Wasser bei 25 Grad Celsius und 1 Atmosphäre Druck. Gelöster Schwefel = 10^{-6} mol/l (strichpunktierte Linie: 10^{-4} mol l⁻¹), gelöstes Karbonat = 10 mol/l (nach Garrels and Christ, 1965). Zusätzlich eingetragen wurde das Feld, in das alle pH/Eh-Meßergebnisse in den drei Testgebieten fallen, sowie die Meßergebnisse des Stollenwassers Walchen.

7.1.4 Ungewöhnliche Meßergebnisse

In einigen wenigen Fällen wurden sehr ungewöhnliche Meßwerte in den Testgebieten beobachtet, auf die hier kurz eingegangen werden soll.

In Gebiet 3 wurde der höchste Leitfähigkeitswert (230 μ S/cm) in einem Bach gemessen, bei dem sich später herausstellte, daß in seinem Quellgebiet ein großer Misthaufen lagert. Dieser Bach wies mit pH 8.1 auch gleichzeitig den höchsten pH-Wert auf.

In Gebiet 1 wurden im Gadenstättgraben durchgehend hohe Leitfähigkeitsmeßwerte beobachtet. Dieser Bach ist gleichzeitig stark mit Müll verunreinigt. So finden sich auch bis hinauf ins Quellgebiet im Bereich einer Alm immer wieder leere Düngemittelsäcke im Bachbett. Das Bachbett ist stark veralgelt. Nimmt man aber diese, durch "anthropogene Belastung" verursachten hohen Meßwerte aus dem Datensatz, so lassen sich alle bekannten Mineralisationen im Bereich des Erzgrabens direkt über Leitfähigkeitsanomalien wiederfinden.

In Gebiet 2 gibt es eine Stelle im Wolfegg-Graben, an der die Stollenwässer aus dem alten Bergbau Walchen in den Bach fließen. Die Meßergebnisse aus diesem Bereich sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tab. 21 Einfluß der Stollenwässer auf die pH-, Eh-, und Leitfähigkeitsmeßergebnisse im Wolfegg-Graben. Zusätzlich wurde auch der Sauerstoffgehalt der Wässer bestimmt.

Probenpunkt	pH	Eh V	LF $\mu\text{S/cm}$	Sauerstoffgehalt in mg/l
2080	7.8	0.432	70.2	10.0
2062	8.0	0.403	105.4	10.0
unmittelbar oberhalb Zufluß der Stollen- wässer	8.2	0.421	100.8	9.8
in Stollenwässern	3.4	0.713	1940.0	8.5
10 m unterhalb Zu- fluß im Wolfegg- Graben	6.9	0.605	274.0	9.4
2014	7.4	0.363	139.2	9.8

Wie sofort zu sehen ist, weichen die Meßergebnisse des Stollenwassers drastisch von denen der normalen Bachwässer ab. Die schon mehrmals beschriebene, durch die Oxidation von Sulfiden bedingte Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich ist sehr deutlich ausgeprägt. Am eindrucksvollsten ist wohl der ungeheure Anstieg der Leitfähigkeit. Auffällig ist die schnelle Verdünnung durch das Bachwasser, die die "anormalen" Werte auf eine Entfernung von nur 10 m schon fast wieder in einen für dieses Gebiet "normalen" Wertebereich zurückgehen läßt. Bei Kenntnis des Grundes ist der Einfluß der Stollenwässer allerdings auch in Probe 2014 gut 100 Höhenmeter bachabwärts noch ablesbar.

Vor allem der extrem schnelle Abfall der Leitfähigkeitsmeßergebnisse muß jedoch noch andere Gründe haben. Eine sehr rasche Ausfällung der Metallionen zusammen mit Fe- und Mn-Oxiden beim Kontakt der Stollenwässer mit dem leicht alkalischen Bachwasser dürfte eine Rolle spielen. Dies könnte zum Beispiel auch ein Grund für die schlechte Ausbildung und die beobachtete geringe Transportweite der Zink- und Arsenanomalien sein. Zink wird bevorzugt von Fe-Oxiden eingefangen, As besonders von Mn-Oxiden. Cu und Pb hingegen sind davon nur wenig betroffen, Silber und Antimon wahrscheinlich überhaupt nicht (Garrels und Christ, 1965).

7.2 Überprüfung der Verwertbarkeit der Angaben des Probenahmeprotokolls

Abbildung 9 in Kapitel 3 zeigte ein Probenahmeprotokoll wie es für jeden Probenahmeort auszufüllen war. Trotz gemeinsamen Trainings der Probenehmer vor Beginn des Projektes sind viele der geforderten Angaben doch subjektive Schätzungen. Vor einer weiteren Verarbeitung dieser Werte war deshalb eine Kontrolle, wie gut diese Daten überhaupt vergleichbar sind, unbedingt erforderlich. Außerdem ermöglichten die Protokolle es, einer ganzen Reihe von weiteren Fragestellungen nachzugehen. Dafür wurden zunächst alle Angaben im Protokoll codiert und in ein Datenfile überführt.

Alle folgenden Untersuchungen wurden beispielhaft an Proben aus Gebiet 3, Stubalpe, durchgeführt.

7.2.1 Überprüfung der Zuverlässigkeit der geschätzten Werte

Im Probenahmeprotokoll ist jeweils die Probenehmerkombination, die die betreffende Probe genommen hat, vermerkt. Damit läßt sich sehr leicht überprüfen, ob es Abhängigkeiten der Probenehmer zu den Schätzwerten gibt, aber auch, ob sich bei bestimmten Probenehmern Eigenheiten bei der Probenahme eingeschlichen haben.

Für die Auswertung dieser Fragestellungen wurden wiederum Boxplot-Vergleiche (Hoaglin et al. 1983) verwendet. Auf den Boxplot wird an anderer Stelle (Abb. 50) noch ausführlich eingegangen.

Zunächst wurden die Verteilungen der Schätzwerte der betreffenden Variablen pro Probenehmertrupp aufgetragen. Abb. 29 zeigt als Beispiel die Verteilung der Schätzwerte des Gehaltes der Proben an organischem Material gegen die Probenehmerpaarungen. Die Probenehmer sind mit ihren Initialen gekennzeichnet ("dp", "hh", "mw" und "rt"). In Abb. 29 zeigt sich sofort, daß die Schätzwerte der beiden "Chefprobenehmer" (mw und rt) nicht übereinstimmen. Dies betrifft sowohl den Mittelwert als auch die Variabilität. Ein ähnliches Bild zeigt sich für alle anderen geschätzten Variablen.

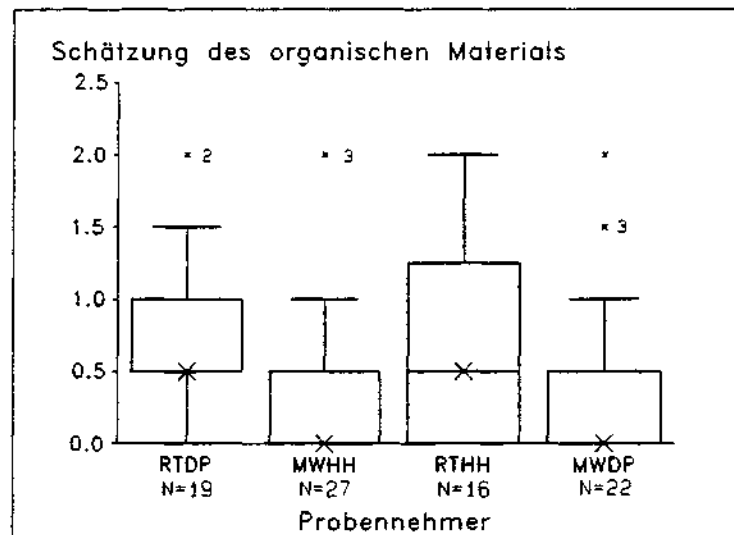


Abb. 29 Zusammenhang zwischen der Schätzung des organischen Materials und der schätzenden Probenehmergruppierung

Damit ist trotz vorherigem Training der Probenehmer und trotz Einsatz höhersemestriger Geologiestudenten keiner der geschätzten Werte für weitere Auswertungen verwendbar.

Aber auch bei der Überprüfung der von den verschiedenen Probenahmeteams genommenen Probenmenge gibt es eindeutige Unterschiede. Während "rt" offensichtlich versuchte, die Probenahmehmenge jeweils den örtlichen Gegebenheiten anzupassen, nahm die von "mw" geleitete Gruppe fast

immer dieselbe Ausgangsmenge an Probenmaterial (Abb. 30). Schaut man sich dann aber den Gehalt an Feinfraction (definiert als (Gewicht der -80mesh Fraktion)/(Gesamtgewicht der Probe)) gegen die Probenehmer an, so sieht man, daß sich diese Probenehmereigenheit glücklicherweise wieder ausgleicht (Abb. 31). Immerhin zeigt das Beispiel wie schnell Eigenheiten bei der Be-
probung auftreten.

Die Vergleichbarkeit der von verschiedenen Probenehmern genommenen Proben muß also unbedingt überprüft werden.

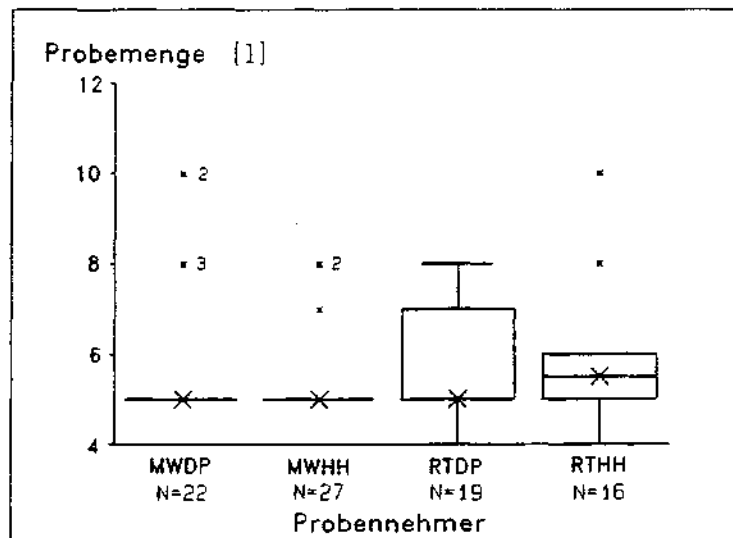


Abb. 30 Zusammenhang zwischen der zum Sieben genommenen Probenmenge und den Probenehmergruppierungen

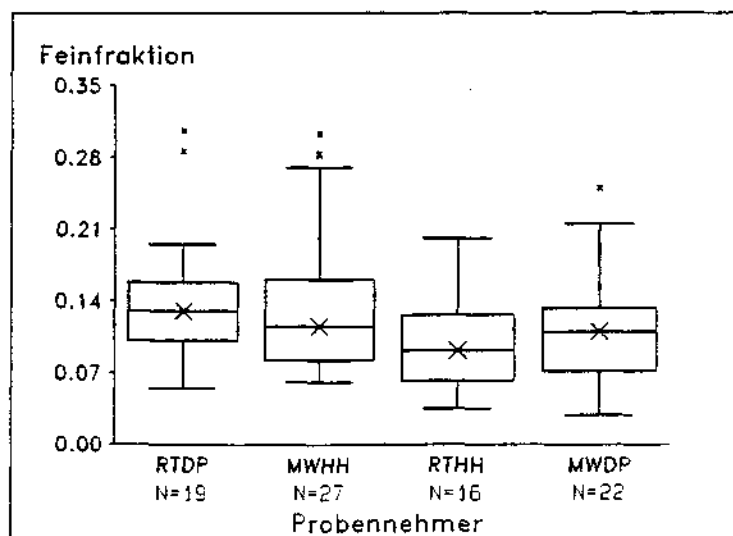


Abb. 31 Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Proben an Feinmaterial der Fraktion < 0.18 mm und den Probenehmergruppierungen

7.2.2 Abhängigkeit Datum der Probenahme / Menge an Feinfraktion und Bachordnung / Menge an Feinfraktion

Im vorhergehenden Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Menge an Feinfraktion in den genommenen Proben nicht subjektiv von den Probenehmern abhängt. Damit ist dies eine der wenigen Variablen, die für weitere Untersuchungen herangezogen werden kann. Zunächst war noch die Frage zu untersuchen, ob die Menge an Feinfraktion in den Proben vom Datum der Probenahme abhängt. Schroll und Sauer (1985) zeigen für ein Fallbeispiel die Einwirkungen von Hochwässern auf den Feinanteil und den Elementgehalt einer Bachsedimentprobe. Abbildung 32 zeigt für Gebiet 3 (Stubalpe) den Gehalt an Feinanteil von an verschiedenen Tagen genommenen Proben. Es ergibt sich eine sehr deutliche Datumsabhängigkeit. Da es in den Protokollen keine Spalte "Wetterbedingungen" gibt, ist nicht ohne weiteres nachzuvollziehen ob diese klare Abhängigkeit z.B. auf Regenfälle zurückzuführen ist. Die Schätzung des Wasserstandes erwies sich als zu subjektiv, um hieraus Rückschlüsse zu ziehen. Da die Probenehmer an bestimmten Tagen jeweils an bestimmten Bachtteilen Proben nahmen, besteht natürlich auch die Möglichkeit, daß die Abhängigkeit des Feinanteils vom Probenahmetag durch die Beprobung verschieden großer Bäche an verschiedenen Tagen nur vorgetäuscht wird.

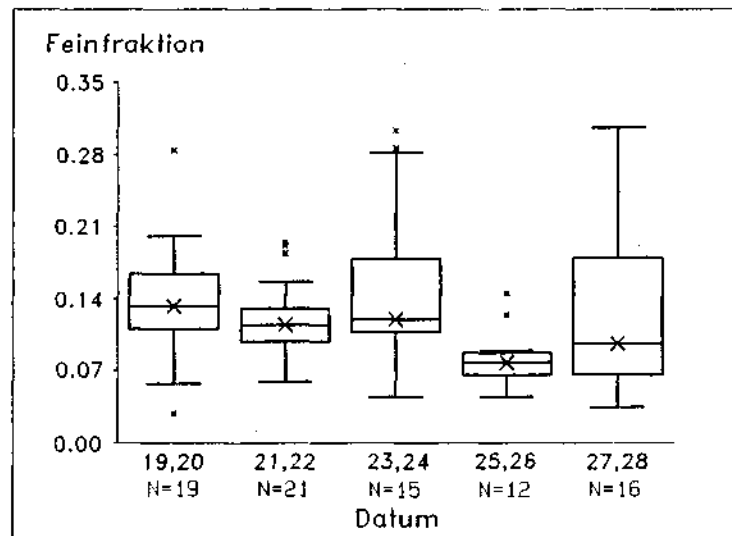


Abb. 32 Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Proben an Feinmaterial und dem Datum der Probenahme. Es wurden jeweils zwei Tage zusammengefaßt.

Abbildung 33 zeigt daher die Abhängigkeit des Gehaltes der Proben an Feinfraktion von der Bachordnung. Es zeigt sich eine leichte Abhängigkeit des Gehaltes an Feinfraktion von der Bachordnung - je größer der Bach (3. und 4. Ordnung) desto geringer der Gehalt an Feinfraktion. Diese Abhängigkeit ist aber im Verhältnis zur beobachteten Abhängigkeit Feinfraktion/Datum so gering, daß sie nicht die Erklärung sein kann.

Damit ist festzuhalten, daß eine Korrektur der Analysenwerte auf den Gehalt der Probe an Feinfraktion notwendig werden kann, wenn die Proben unter stark wechselnden Wetterbedingungen genommen wurden. Der Fragestellung des Einflusses des Gehaltes der Proben an Feinfraktion auf das Analysenergebnis wird später (Kap. 7.4) noch detaillierter nachgegangen. Für das Probenahmeprotokoll ist anzuregen, statt der subjektiven Schätzungen zu

Wasserstand, Bachbreite und -tiefe eine Spalte für die Wetterbedingungen der letzten 24 Stunden vor der Probenahme einzuführen.

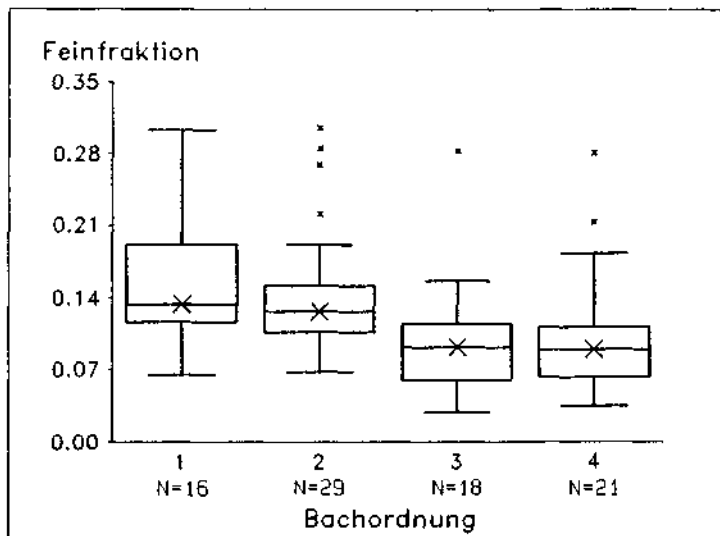


Abb. 33 Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Proben an Feinmaterial und der Bachordnung

7.2.3 Abhängigkeit der Analysenergebnisse vom geschätzten Gehalt der Proben an organischem Material

Da aus der Literatur ein beträchtlicher Einfluß des Gehaltes von Bachsedimentproben an organischem Material auf das Analysenergebnis bekannt ist, sollte trotz der Subjektivität der Schätzungen (Kap. 7.2.1) und trotz der Tatsache, daß bei den pH/Eh-Bedingungen in alpinen Bächen kein wesentlicher Einfluß zu erwarten ist, doch noch überprüft werden, ob ein solcher Einfluß feststellbar ist. Trägt man die Analysenergebnisse für Zn gegen den geschätzten Gehalt der Proben an organischem Material auf (Abb. 34), so läßt sich keinerlei Einfluß des geschätzten Gehaltes der Proben an organischem Material auf ihren Zn-Gehalt feststellen. Um diese Aussage noch etwas objektiver zu ermöglichen wurden zusätzlich noch die Schätzungen der beiden "Chefprobenehmer" getrennt ausgewertet. Auch hier zeigt sich ein identisches Ergebnis.

Will man sichergehen, daß ein solcher Einfluß weitgehend objektiv erkannt und korrigiert werden kann, ist es notwendig zumindest den Glühverlust der Proben zu bestimmen. Auch die karbonatreichen Proben werden hohe Glühverluste aufweisen. Damit werden dann aber auch beide Probenarten, die auf Grund ihrer Zusammensetzung zu ungewöhnlichen Analysenergebnissen führen können, schnell und einfach erkennbar. Außerdem bietet eine Glühverlustbestimmung eine zusätzliche Möglichkeit zur Kontrolle der Probenehmer - beprobt ein Probenehmer bevorzugt randnahe, durch Bodennachbruch kontaminierte Bereiche im Bach, werden seine Proben durch erhöhte Glühverluste auffallen.

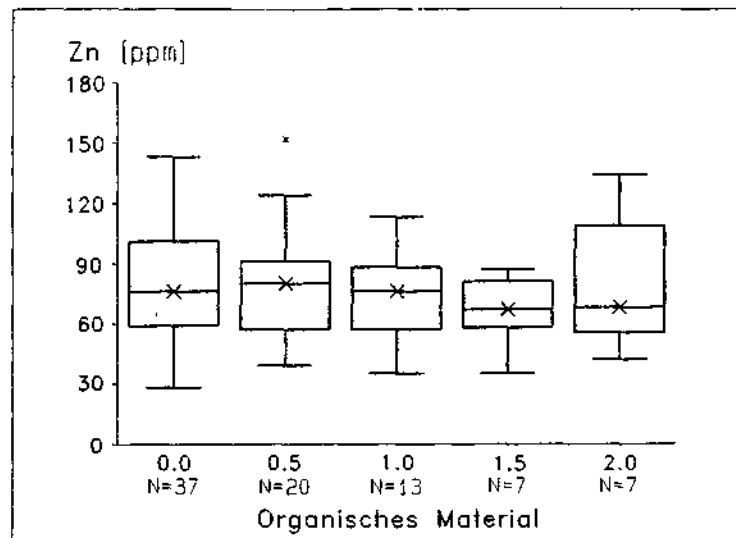


Abb. 34 Zusammenhang zwischen der Schätzung des Gehaltes an organischem Material und den Analyseergebnissen für Zink

7.2.4 Abhängigkeit der Analysenwerte von der Hauptgesteinsart im Bachgeröll an der Probenahmestelle

Um abzuschätzen inwieweit die feine, analysierte Sedimentfraktion auch das grobe Bachgeröll an jeder Probenahmestelle repräsentiert, wurde untersucht, ob es einen Zusammenhang zwischen der im Probenahmeprotokoll vermerkten Hauptgesteinsart im Bachgeröll und den Analyseergebnissen gibt. Abbildung 35 zeigt dies für die Elemente Co und Pb.

Deutlich zu sehen ist, daß ein Zusammenhang zwischen Hauptgesteinsart im Bachgeröll und Elementgehalt der Feinfraktion besteht. So zeigen die Probenahmeorte mit vorherrschend Amphibolit im Bachgeröll die höchsten Co-Gehalte in der Feinfraktion und die Orte mit überwiegend Glimmerschiefern/Granatglimmerschiefern im Geröll die höchsten Pb-Gehalte. Die Hauptgesteinsart im Bachgeröll könnte also offensichtlich anstelle der geologischen Karte für lithologische Gruppierungen der Proben herangezogen werden.

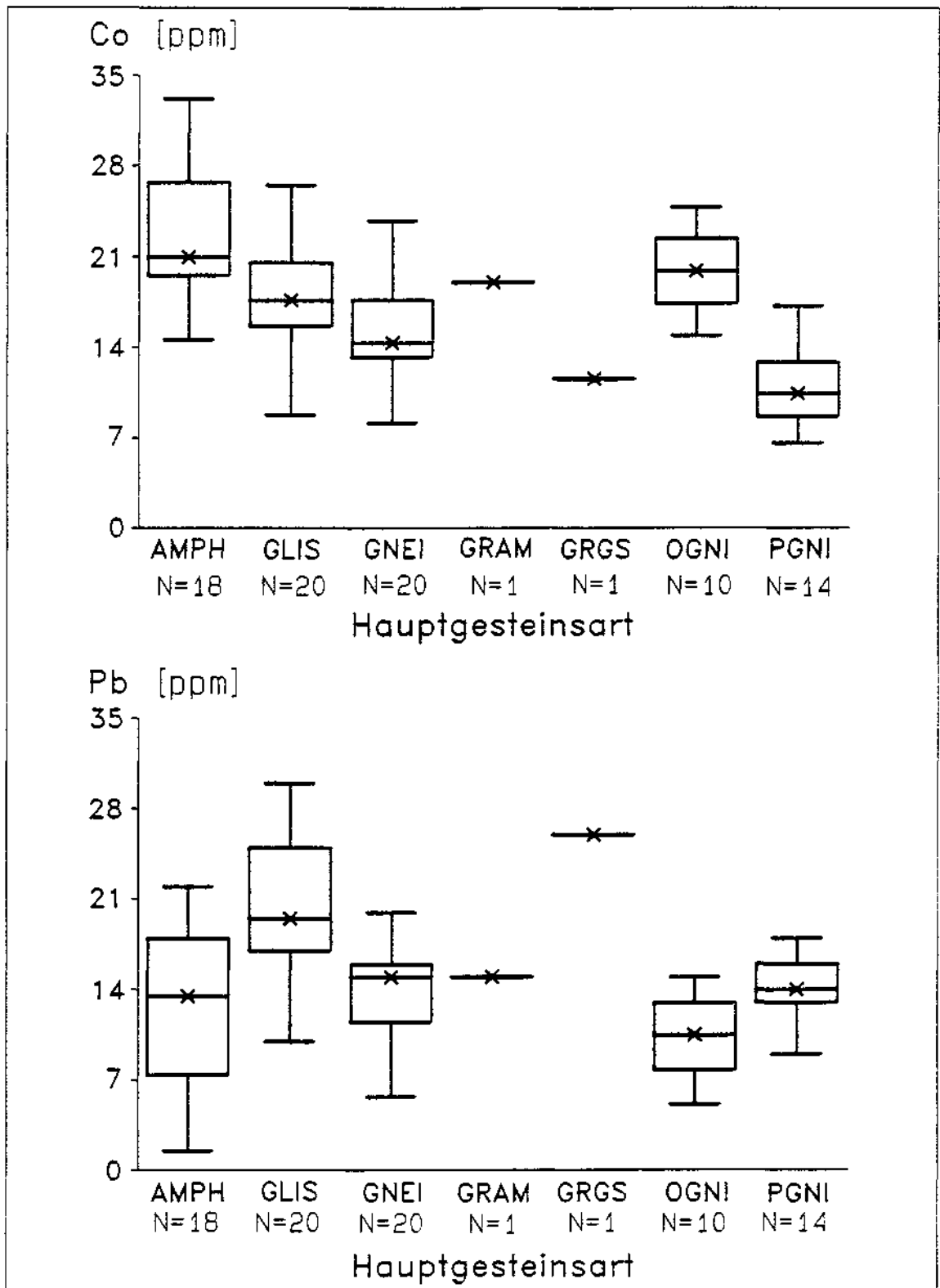


Abb. 35 Zusammenhang zwischen der am Probenahmepunkt im Bachgeröll beobachteten Hauptgesteinsart und den Analysenergebnissen für Kobalt und Blei.
AMPH = Amphibolit, GLIS = Glimmerschiefer, GNEI = Gneis, GRAM = Granatamphibolit, GRGS = Granatglimmerschiefer, OGNI = Orthogneis, PGNI = Paragneis

7.2.5 Zusammenhang zwischen den Analysenwerten und den pH-, Eh- und Leitfähigkeitsmessungen am Probenahmepunkt

Da pH-, Eh- und Leitfähigkeit am Probenahmepunkt objektiv meßbar sind, erfolgt die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen diesen Messungen und den für denselben Punkt erhaltenen Analyseergebnissen zweckmäßigerweise direkt über xy-Diagramme. Abbildung 36 zeigt als Beispiel diese Untersuchung für pH, Eh, LF, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn und Zr in Form eines "Draftman's Display", einer graphischen Darstellung der allgemein gebräuchlichen Korrelationsmatrix.

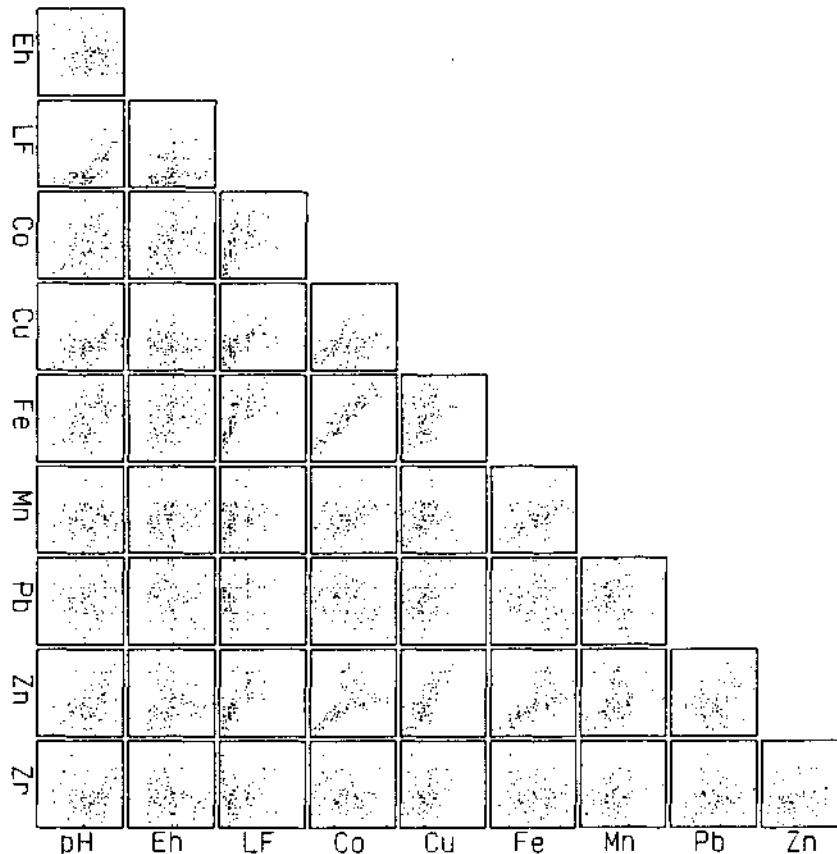


Abb. 36 Graphische Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Variablen pH, Eh, LF, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn und Zr in Form von xy-Diagrammen im "Draftman's Display".

Es ergeben sich einige schwache Zusammenhänge vor allem für Co und pH/Eh, Cu und pH und Zn und pH. Viel deutlicher sind die Korrelationen von Fe/Co, Fe/Mn, Fe/Zn, Co/Zn und Cu/Zn. Dieses Ergebnis zeigt auch, daß Fe und Mn nicht verwendet werden können, um bei fehlenden pH-, Eh-Messungen das physiko/chemische Umfeld zu simulieren. Zr zeigt – wie für ein unlösliches Schwermineral zu erwarten – keinerlei Abhängigkeit von den pH, Eh und Leitfähigkeitsmessungen am Probenahmeort.

7.3 Saisonale Abhängigkeiten – Einfluß des Probenahmezeitpunktes auf das Analysenergebnis im Verlauf mehrerer Monate

6 Probenahmepunkte pro Gebiet wurden jeweils im Abstand von 1–2 Monaten mehrfach (mindestens 3x, Gebiet 2: 4x) beprobt. Ziel war es festzustellen, ob der Zeitpunkt der Probenahme im Saisonverlauf einen wesentlichen Einfluß auf das Analysenergebnis der Proben hat.

Zunächst sollte überprüft werden, ob der Zeitpunkt der Probenahme einen Einfluß auf den Gehalt der jeweiligen Proben an Feinmaterial hat. (Der Feinanteil ist definiert als der Anteil der Fraktion kleiner 0,18 mm am Gesamtgewicht der Probe vor dem Sieben). Abbildung 37 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung beispielhaft für Gebiet 1. Aufgetragen wurde dabei zu jedem Datum der Feinanteil der einzelnen Probenahmepunkte, der Median für dieses Datum sowie der interquartile Bereich. Zusätzlich sind die zusammengehörigen Punkte für jedes Datum mit strichlierten Linien verbunden und die Punkte vom jeweils ersten und letzten Probenahmedatum mit durchgezogenen Linien.

Gebiet 1: %-Feinanteil geg. Datum der Probenahme

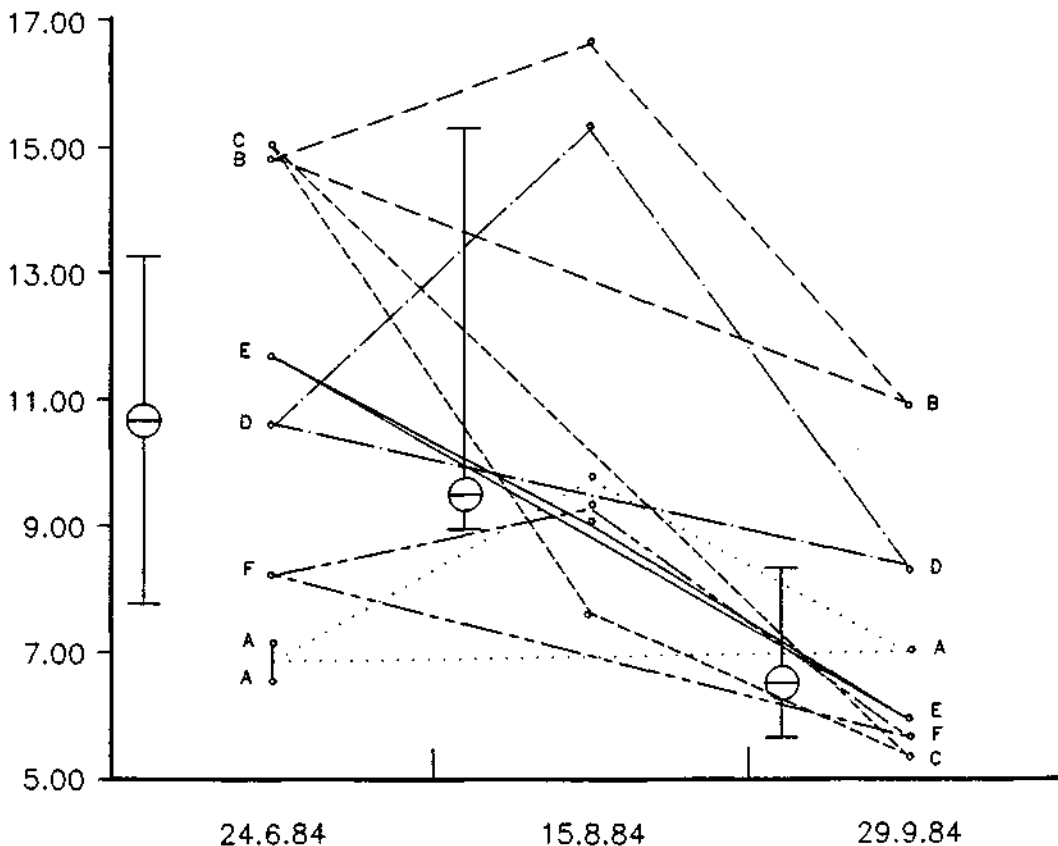


Abb. 37 Abhängigkeit des Gehaltes der Proben an Feinmaterial der Fraktion < 0,18 mm vom Monat der Probenahme am Beispiel von Gebiet 1.

Betrachtet man zunächst nur Median und interquartile Bereiche, so fällt für Gebiet 1 der deutlich niedrigere Feinanteil der Proben, die Ende September genommen wurden, auf. In Gebiet 2 zeigt sich entsprechend ein deutlich höherer Feinanteil der August-Proben, in Gebiet 3 tritt die größte Streuung im Feinanteil der Proben im Juli auf.

Insgesamt ist für alle drei Gebiete der Anteil des Feinmaterials in den Proben überraschend gut vergleichbar. Überraschend vor allem wegen der doch recht unterschiedlichen Topographie, Bachgröße und Lithologie der Testgebiete.

Bei Betrachtung der Schwankungen der Einzelproben in den Gebieten fällt ein teilweise recht unterschiedliches Verhalten der Einzelproben auf. Während in Gebiet 1 fünf von sechs Proben einen Anstieg des Feinanteils im August zeigen, zeigt eine Probe (von Punkt C) einen drastischen Abfall. Ganz allgemein aber prägt sich der Abfall zum September hin aus.

Noch schwieriger wird das Bild bei Gebiet 2. Es zeigt sich jedoch eine gute Vergleichbarkeit des Feinanteils der Juni- zu den Juli-Proben (Punkt D wurde im Juli nicht beprobt). Mit Ausnahme einer Probe, deren Feinanteil annähernd konstant bleibt, zeigt sich dann ein deutlicher Anstieg im Feinanteil der Proben für den August, gefolgt von einem erneuten Abfall zum September hin. Auf die Gesamtzeit gesehen ergibt sich kein klares Bild. Drei Proben weisen im September einen höheren Feinanteil auf als im Juni, drei einen niedrigeren.

In Gebiet 3 ergibt sich überhaupt kein allgemein gültiges Bild.

Daß es eine Abhängigkeit Feinanteil/Probenahmedatum gibt, konnte schon in Kap. 7.2.2 gezeigt werden. Diese scheint jedoch mehr vom Tagesgeschehen abzuhängen, als von langfristigen (saisonalen) Veränderungen. Tab. 22 faßt als Beispiel die Analysenergebnisse der Saisonproben aus Gebiet 1 für die Elemente Ag-Ca zusammen. Mehrere Analysenergebnisse an einem Datum und Punkt treten dann auf, wenn von diesem Ort zusätzlich Doppelproben und/oder Analysenduplikate analysiert wurden. Dies bietet eine gute Möglichkeit auch gleich den möglichen Einfluß des Probenahme- und Analysenfehlers auf die Ergebnisse mit zu beurteilen. Da es für jedes Gebiet 6 Probenahmeorte und jeweils 36 analysierte Elemente gibt, werden solche Tabellen jedoch sehr schnell unübersichtlich. Abbildung 38 zeigt eine Möglichkeit für die graphische Aufarbeitung der Analysenergebnisse der Saisonproben am Beispiel der Elemente Al, As und K für alle drei Gebiete. Dargestellt sind jeweils der Median sowie der interquartile Bereich der Analysenergebnisse zu jedem Datum für jedes Gebiet.

Im folgenden soll auf jene Elemente, bei denen sich Hinweise auf vom Probenahmedatum abhängige Unterschiede ergeben, kurz eingegangen werden.

- Al: In Gebiet 3 (Stubalpe) zeigen sich mit fortschreitendem Datum abnehmende Analysenergebnisse, wobei die September-Proben nicht mehr mit jenen der vorhergehenden Beprobungsphase vergleichbar sind. Eine gleichzeitige Abhängigkeit vom Feinanteil der Probe ist nicht feststellbar.
- As: In Gebiet 1 (Nordrand der Kitzbüheler Alpen) fallen für Arsen im September deutlich niedrigere Analysenwerte auf. Dies geht mit der in Abbildung 37 beobachteten deutlichen Abnahme des Feinanteiles in den September-Proben einher. Für Gebiet 2 gilt allerdings bereits das Gegenteil. Die August-Proben zeigten den deutlich höchsten Feinanteil, weisen hier aber die geringsten Analysenwerte auf. Zu beachten ist natürlich auch, daß in den Gebieten 1 und 3 die Analysenwerte der Saisonproben alle unterhalb der Bestimmungsgrenze von As liegen und daher mit größter Vorsicht zu interpretieren sind.
- Ca: Kalzium zeigt in Gebiet 3 für die Juni-Probenahme deutlich niedrigere Gehalte als im Juli und September.
- Co: Bei Kobalt ist die Abtrennung Juni/Juli in Gebiet 2 auffällig.
- K: In Gebiet 2 sind die Juni-Proben nicht mit den Juli/August/September-Proben vergleichbar. Letztere weisen einen deutlich niedrigeren Wertebereich auf. In Gebiet 3 sind die September-Proben durch deutlich niedrigere Werte von den Juni/Juli-Proben abgetrennt. Für Kalium war über den Projektstandard festgestellt worden, daß die Analysenergebnisse zwischen den verschiedenen Probeneinsendungen nicht vergleichbar sind. Dritte und vierte Probeneinsendung an das Labor wiesen plötzlich deutlich niedrigere Kaliumgehalte auf. Dies scheint sich hier wiederzuspiegeln, wobei diese Unvergleichbarkeit möglicherweise nur den

Wertebereich unterhalb 2.5 Gew.-% K betrifft, da in Gebiet 1 mit höheren Kaliumgehalten alle drei Probenahmezeitpunkte vergleichbar sind. Hier zeigt sich deutlich, wie wichtig die Sicherstellung der Analysengenauigkeit in bezug auf Langzeitvariationen durch Einführung mindestens eines internen Standards von Auftraggeberseite her ist.

Li: Für Lithium sind in Gebiet 2 die Juni- und Juli-Probenahme trotz des kurzen Zeitintervalles nicht vergleichbar.

Mn: Bei Mangan zeigt sich in Gebiet 3 ein deutlicher Anstieg der Werte mit der Zeit, wobei keines der drei Probenahmedaten mehr miteinander vergleichbar ist.

Mo: In Gebiet 2 zeigt sich ein mit der Zeit allgemein ansteigender Trend zu höheren Analyseergebnissen, wobei schließlich die August-Ergebnisse nicht mehr mit den Juni-Ergebnissen und die September-Ergebnisse weder mit Juni- noch Juli-Ergebnissen vergleichbar sind.

Punkt	Probe	Datum	Nummer	Ag ppm	Al %	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Ca %	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe %	Ga ppm
A	1004	24. 6. 1984	5226	0.09	10.8	16	634	3.00	0.49	90	21	75	79	4.6	22
A	1004		5129	0.11	10.6	12	618	3.76	0.66	96	23	100	104	5.6	25
A	1706	24. 6. 1984	5057	0.14	10.6	16	790	3.69	0.62	84	21	97	133	5.5	17
A	1706		5317	0.09	10.7	6	752	3.36	0.56	83	21	97	103	5.0	21
A	1714	15. 8. 1984	5567	0.09	11.0	12	746	4.00	0.91	89	22	121	80	5.3	22
A	1723	29. 9. 1984	6535	0.10	10.2	8	707	3.43	0.79	69	21	85	75	5.1	16
A	1723		6542	0.08	10.2	nd	712	3.54	0.80	67	22	100	73	5.0	16
B	1031	30. 6. 1984	5193	0.10	12.0	16	809	3.83	0.25	91	37	94	62	5.0	20
B	1031		5255	0.10	12.1	16	919	4.52	0.28	96	42	105	71	5.6	23
B	1031		5142	0.12	12.0	55	871	4.73	0.30	109	46	117	73	5.9	31
B	1031		5281	0.10	11.9	20	953	4.74	0.30	99	42	132	76	5.8	25
B	1031		5379	0.11	11.4	10	932	4.62	0.30	91	42	112	72	5.7	24
B	1031		5414	0.10	11.5	12	975	5.01	0.32	100	47	115	74	6.1	29
B	1710	15. 8. 1984	5569	0.11	12.4	20	982	5.00	0.32	103	45	120	75	6.0	30
B	1721	29. 9. 1984	6524	0.12	11.3	nd	949	4.87	0.31	89	49	138	79	5.8	26
B	1721		6500	0.13	11.3	nd	838	4.21	0.31	91	43	120	63	5.3	22
B	1721		6547	0.10	11.2	10	788	4.06	0.30	85	45	110	63	5.1	21
B	1721		6531	0.11	11.4	6	825	4.25	0.31	85	44	117	66	5.2	20
C	1025	27. 6. 1984	5312	0.09	10.6	nd	719	3.81	0.34	94	20	110	51	5.0	22
C	1708	15. 8. 1984	5571	0.09	11.6	16	829	4.00	0.32	97	21	126	49	5.5	24
C	1720	29. 9. 1984	6511	0.09	10.6	6	874	4.21	0.31	87	20	129	49	5.7	25
C	1720		6538	0.08	10.8	8	722	3.36	0.24	77	18	95	42	4.8	17
D	1034	29. 6. 1984	5061	0.07	11.1	10	708	3.94	0.73	91	25	128	96	5.8	18
D	1034		5189	0.25	10.8	20	605	3.17	0.73	96	23	102	81	5.0	20
D	1034		5346	0.05	10.5	20	785	3.49	0.90	106	25	132	85	5.6	24
D	1712	15. 8. 1984	5573	0.07	11.3	24	683	4.00	0.66	96	26	142	96	5.7	23
D	1722	29. 9. 1984	6515	0.06	10.4	8	773	4.46	0.78	85	29	156	96	6.3	22
D	1722		6551	0.06	10.4	6	709	4.06	0.82	90	28	138	89	5.9	23
E	1009	25. 6. 1984	5404	0.08	8.1	10	635	3.48	1.33	80	32	138	81	6.8	21
E	1009		5058	0.08	8.4	6	613	3.15	1.21	84	30	139	81	6.5	16
E	1009		5095	0.05	8.4	6	566	2.29	1.11	79	28	118	73	6.2	18
E	1009		5184	0.06	8.7	nd	580	2.88	1.14	79	28	115	72	6.2	16
E	1009		5357	0.06	8.0	nd	582	2.95	1.26	90	28	140	73	6.3	19
E	1707	16. 8. 1984	5568	0.06	8.7	8	627	3.00	1.34	86	25	110	69	6.3	19
E	1724	29. 9. 1984	6508	0.06	8.1	nd	581	2.82	1.19	75	25	133	66	6.2	18
F	1013	26. 6. 1984	5428	0.05	6.8	8	568	2.70	1.21	87	22	113	49	5.1	19
F	1705	15. 8. 1984	5572	0.05	9.3	8	589	3.00	1.20	83	21	128	50	5.4	19
F	1725	29. 9. 1984	6527	0.06	8.8	nd	658	3.36	1.29	88	23	145	57	6.0	26
F	1725		6554	0.05	8.6	4	586	2.97	1.18	77	22	129	50	5.4	19

Tab. 22 Analysenergebnisse der Saisonproben am Beispiel von Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, Elemente Silber bis Gallium.

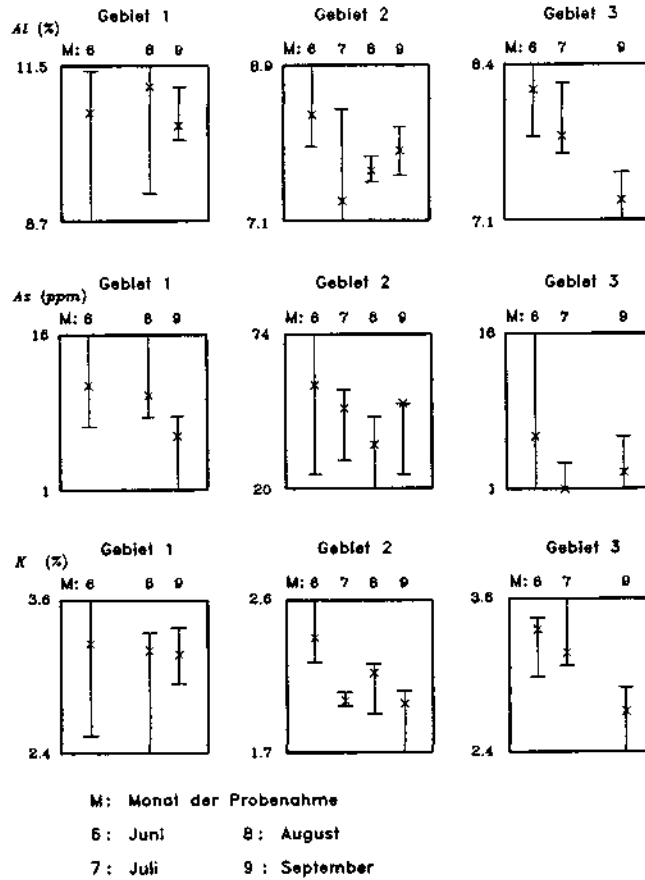


Abb. 38 Änderung der Elementgehalte der Proben in den drei Testgebieten in Abhängigkeit vom Monat der Probenahme am Beispiel der Elemente Aluminium, Arsen und Kalium. Man beachte die verschiedenen Skalierungen bei den Gebieten.

- Na: In Gebiet 1 werden im Juni die eindeutig niedrigsten Analysenergebnisse beobachtet. Sie sind mit jenen der August-Probenahme nicht mehr vergleichbar.
- Nb: Für Niob ergeben sich für alle drei Gebiete im September die eindeutig höchsten Analysenergebnisse. In Gebiet 1 liefern die drei verschiedenen Probenahmezeitpunkte sogar völlig unvergleichbare Resultate. Das höchste Analysenergebnis im September erklärt sich dabei wie beim Kalium aus der schon bei der Untersuchung des Projektstandards festgestellten Unvergleichbarkeit der Analysenergebnisse zwischen erster und vierter Probeneinsendung an das Labor.
- Sc: Für Scandium ergibt sich in Gebiet 3 zwischen Juni- und September-Probenahme ein deutlicher Unterschied. Allgemein ist in diesem Gebiet ein langsames Ansteigen der Analysenergebnisse zu beobachten.
- Sn: Bei Zinn ergibt sich eine Unvergleichbarkeit zwischen der August- und September-Probenahme in Gebiet 1.
- Th: In Gebiet 1 sind die Thoriumanalysen der Juni-Beprobung nicht mit jenen von August und September vergleichbar. In Gebiet 2 hebt sich die September-Probenahme durch höhere Werte von den anderen Zeiten ab.
- U: Bei Uran fallen in Gebiet 1 die auffallend hohen Werte im August aus dem Rahmen.
- W: Bei Wolfram ergeben sich im Juni in Gebiet 1 die eindeutig niedrigsten Werte. Auffällig ist das extrem einheitliche Analysenergebnis der September-Proben in Gebiet 1 und 3.
- Y: Für Yttrium ergibt sich in Gebiet 1 im August ein deutlich niedrigerer Wertebereich als im September.

Zusammenfassend ergeben sich also durchaus merkbare Unterschiede in den Analysenergebnissen in Abhängigkeit vom Probenahmedatum. Dabei verhält sich jedes Gebiet unterschiedlich:

In Gebiet 1 sind die Elemente As, Na, Nb, Sn, Th, U, W, Y,
in Gebiet 2 die Elemente Al, Co, K, Li, Mo, Nb, Th und
in Gebiet 3 die Elemente Al, Ca, K, Mn, Sc, W betroffen.

Für die Elemente K und Nb konnten die beobachteten Unterschiede direkt durch Analysenungenauigkeiten (Langzeitschwankungen), die über den Projektstandard festgestellt worden waren, erklärt werden. Die beobachteten Unvergleichbarkeiten bei den Elementen Uran und Wolfram (evtl. auch As) könnten ebenfalls noch durch Schwankungen im Analysenverfahren erklärt werden. Diese beiden Elemente waren ja - neben einigen anderen - in fast allen Kontrolluntersuchungen als besonders kritisch in Bezug auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse aufgefallen.

Festzuhalten ist, daß diese Abhängigkeiten nicht vom Gehalt der Proben an Feinfraktion bestimmt sind. Nur für As deutete sich eine solche Abhängigkeit an. Dies ist im Lichte der Untersuchungen von Schroll und Sauer (1985) überraschend und legt die Vermutung nahe, daß die beobachteten Unvergleichbarkeiten, direkt auf die Probenahme selbst (und den Analysenfehler) zurückzuführen sind.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die beobachteten saisonalen Unterschiede der Analysenergebnisse sehr gering sind. Viele Elemente, die in Kap. 5.3. durch eine schlechte Reproduzierbarkeit auffielen, finden sich hier wieder. Dies ist sicher eher auf den Verfahrensfehler zurückzuführen als auf tatsächliche saisonale Unterschiede. Viel wesentlicher als saisonale Veränderungen scheinen die in Abhängigkeit von der Witterung fast täglich wechselnden Verhältnisse in den Bächen zu sein. Wie sich hier nochmals zeigt, muß die Sicherstellung der langfristigen Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse gerade für problematische Elemente mit schlechter Reproduzierbarkeit über einen Projektstandard gesichert sein.

7.4 Zusammenhänge zwischen Feinanteil der Proben und den Analysenergebnissen der Proben

Da sich bei den Saisonproben keine Abhängigkeiten der Analysenergebnisse vom Feinanteil der Proben zeigen, wurde nur noch für alle Proben des Projektes die Korrelation des Analysenergebnisses aller Elemente zu den Feinanteilen - getrennt nach den 3 Gebieten - gerechnet. Es ergeben sich allgemein keinerlei Abhängigkeiten, weshalb auch darauf verzichtet wurde, die Korrelationstabelle beizufügen.

Dieses Ergebnis ist eher überraschend und ausgesprochen positiv für die Verhältnisse der Basisaufnahme. Vergleicht man nämlich die Schwankungen im Feinanteil der Bachsedimentproben von Doppelproben vom selben Probenahmeort die Basisaufnahme-konform am selben Tag ge-

nommen wurden, mit jenen der FGJ Proben, so zeigen die "Basisaufnahme"-Proben - bei vergleichbarem Mittelwert - zum Teil extreme Differenzen zwischen den Einzelproben. Gäbe es eine Abhängigkeit des Analysenergebnisses vom Feinanteil, so hätte sich hier ein enormer Verfahrensfehler bei der Probenahme einschleichen können.

Die Berechnung der entsprechenden Korrelationen für die ÖNORM-Proben ergibt allerdings Hinweise, daß der Anteil des Feinmaterials für eine Reihe von Elementen Auswirkungen auf das Analysenergebnis zu haben beginnt, wenn die Differenz des Feinanteilgehaltes zwischen den Doppelproben 30 % übersteigt. Während sich die Menge des Feinanteiles der Proben für Gebiet 2 und 3 sehr gut vergleichen läßt (3-36 % Feinanteil), nimmt Gebiet 1 mit einem viel geringeren Maximalgehalt eine deutliche Sonderstellung ein (5-17 % Feinanteil). Der Gehalt an Feinmaterial der Proben ist in diesem Gebiet insgesamt deutlich geringer als in den anderen beiden Gebieten. Eine Korrelation des Feinanteiles mit der Geologie - oder auch mit den zahlreichen Wildwasserverbauen (in Gebiet 1) - ist nicht zu beobachten. Vielmehr scheint hier die besondere Charakteristik des Gebietes 1 - sehr steile, kurze Bachläufe - zum Ausdruck zu kommen. Karten der regionalen Verteilung des Gehaltes an Feinanteil der Proben zeigen für alle drei Gebiete kein interpretierbares Bild - die beobachteten Schwankungen scheinen ganz wesentlich auf lokale Besonderheiten zurückzugehen.

7.5 Korngrößenuntersuchungen

Normalerweise ist es üblich, vor Beginn eines größeren Geochemieprojektes unter anderem auch jene Kornfraktion des Probenmediums (in diesem Fall Bachsedimente) festzulegen, die für die Erreichung der Projektziele die besten Resultate bei möglichst geringem Aufwand verspricht. Im wesentlichen sind es zwei Dinge, die eine Aussage über die Eignung einer Fraktion zulassen. Zum einen sollen hohe Analysenwerte erreicht werden, um von der jeweiligen analytischen Nachweisgrenze der Elemente möglichst weit entfernt zu sein. Nahe der Nachweisgrenze ist der Analysenfehler gewöhnlich besonders hoch. Zum zweiten ist eine möglichst große Streuung (Aufspreizung auf möglichst großen Wertebereich) der Daten erstrebenswert. Je größer die Spreizung, desto weniger Einfluß können Analysen- und Verfahrensfehler auf die Gesamtvariabilität des entsprechenden Elementes haben. Entsprechend verlässlicher und einfacher lassen sich Anomalien bestimmen.

Die für die Erreichung dieser Ziele ideale Korngröße ist jedoch von der Topographie, der Lithologie, der Art des gesuchten Erzvorkommens und vor allem auch der Hydrodynamik der zu beprobenden Bäche abhängig. Sie unterscheidet sich zudem oft auch noch von Element zu Element. Für die weltweit erste professionelle regionale geochemische Bachsedimentaufnahme, die Ende der 50er Jahre von der Firma Selco (jetzt BP Canada), in New Brunswick durchgeführt wurde, wurde die -80 mesh Fraktion (= kleiner 0,18 mm) als der für New Brunswick bestgeeignete Kompromiß zwischen Höhe der Analysenwerte, Aufspreizung des Wertebereichs sowie Komfort und Preis der Probenahme ausgesucht. Beim beprobten Gebiet handelt es sich um ein mildes, dicht bewaldetes Hügelland mit sehr ruhig fließenden, oft stagnierenden Gewässern. Ausgehend von diesem ersten regionalen Geochemieprojekt wurde die -80 mesh Fraktion trotz vieler Warnungen in der Literatur einfachheitshalber weltweit oftmals kurzerhand übernommen und

in völlig unterschiedlichen Gebieten eingesetzt, obwohl Hirst bereits 1962 eindeutig zeigen konnte, daß feinere Fraktionen generell weit besser geeignet sein sollten.

Erst seit den 70er Jahren setzte sich zunehmend die Erkenntnis durch, daß diese in New Brunswick gut geeignete Kornfraktion keinesfalls in anderen Gebieten die optimale Kornfraktion sein muß. So wurde z.B. für die regionale geochemische Landesaufnahme Englands die -100 mesh Fraktion ausgewählt. Für die geochemische Basisaufnahme Jamaikas wurde vom Kanadischen Geological Survey die -140 mesh Fraktion vorgeschrieben. In Kanada selbst wählen die Explorationsfirmen zunehmend für ihre Projekte die sehr feinen Fraktionen -200 oder -230 mesh mit großem Erfolg aus. Als besonders günstig stellte sich die gleichzeitige Entnahme der Feinstfraktion und einer Schwermineralprobe vom gleichen Ort heraus. Der Mehraufwand bei der Probenahme wird dabei gewöhnlich durch die geringere notwendige Probendichte sowie die bessere Probenqualität mehr als ausgeglichen.

Ganz generell können Bachsedimente in zwei grundsätzlich verschiedene Gruppen unterteilt werden (Raudkivi, 1976; Salomons und Förstner, 1984):

- "feine" Sedimente mit Korngrößen kleiner 0.05 mm, die überwiegend aus Tonmineralen, organischem Material und feinkörnigen Quarz-, Karbonat- und Feldspatpartikeln bestehen und
- "grobe" Sedimente mit Korngrößen größer 0.05 mm, die normalerweise fast nur aus Quarz und Feldspat bestehen.

Diese beiden Gruppen unterscheiden sich ganz grundsätzlich in ihren mineralogischen, physiko/chemischen und mechanischen Eigenschaften. Die höheren Schwermetallgehalte sind in den "feinen" Sedimenten zu erwarten, die nicht so übermäßig durch Quarz und Feldspat verdünnt sind.

In Österreich wurde für die Basisaufnahme die -80 mesh Fraktion (kleiner 0.18 mm) der Bachsedimente beprobt, da bei Auftragserteilung für diese Vorstudien keine Zeit mehr zur Verfügung stand. Für spätere Projekte ist die Kenntnis des Verhaltens der Elemente in verschiedenen Kornfraktionen von Proben aus alpinen Bächen jedoch von Bedeutung. Zusätzlich ist für die Interpretation der sich im vorliegenden Projekt ergebenden Anomalien die Kenntnis der Verteilung der Elemente in verschiedene Kornfraktionen von großer Bedeutung. Daher wurden in jedem Gebiet an jeweils 6 normalen Probenahmestellen zusätzliche Proben genommen, die nach ihrer Trocknung in insgesamt 4 verschiedene Kornfraktionen zerlegt wurden. Als Kornfraktion wurden gewählt: 1. kleiner 0.064 mm, 2. kleiner 0.18 mm, größer 0.064 mm, 3. kleiner 0.5 mm, größer 0.18 mm und 4. kleiner 1 mm und größer 0.5 mm. Zusätzlich gibt es von jedem Ort die "normale" -80 mesh Bachsedimentprobe, die in die folgenden Untersuchungen als Fraktion 5, kleiner 0.18 mm, eingeht. Tab. 23 faßt die Gewichte der verschiedenen Kornfraktionen in den drei Testgebieten zusammen.

Tab. 23 Mittelwerte der Gewichte der verschiedenen ausgesiebten Fraktionen in den Testgebieten. Die Ausgangsmenge waren jeweils 20 l aktives Bachsediment. Die Prozentzahl unter der Tabelle gibt den relativen Gehalt der "groben" -80 mesh Fraktion an "feinem" Sediment wieder.

Fraktion	Gebiet 1		Gebiet 2		Gebiet 3	
1 mm - 0.5 mm	! 1334 g !	46%	! 1393 g !	44%	! 1485 g !	47%
0.5 mm - 0.18 mm	! 1307 g !	45%	! 1495 g !	47%	! 1392 g !	44%
0.18 mm - 0.064 mm	! 236 g !	8%	! 237 g !	8%	! 254 g !	8%
< 0.064 mm	! 26 g !	1%	! 35 g !	1%	! 15 g !	0.5%
	10%		13%		6%	

Es zeigt sich für alle drei Testgebiete, daß der Gehalt der -80 mesh Fraktion (< 0.18 mm) an feinem Material (Silt- und Tonfraktion) ganz außerordentlich gering ist. Mit Abstand die geringste Menge an feinem Material weisen die Bachsedimente aus Gebiet 3 auf. An diese 6 % aus Tab. 23 werden die für die Prospektion wichtigen Metalle im wesentlichen gebunden sein - das restliche Material verdünnt die Probe.

Tab. 24 zeigt am Beispiel von Gebiet 2 die Analysenergebnisse für die Elemente Ag-Ga. Wie schon bei vorhergehenden Untersuchungen (Kap. 7.3) werden auch hier die Tabellen bei jeweils 36 analysierten Elementen schnell unübersichtlich. Eine zusammenfassende Auswertung, in welcher Kornfraktion jeweils der höchste Median sowie die größte Aufspreizung der Analysenergebnisse zu beobachten ist, gibt Tabelle 25 hier am Beispiel der Elemente Ag-Ba. Auch diese Tabelle wird sehr schnell sehr umfangreich und unübersichtlich. Die Analysenergebnisse aus Tabelle 25 können natürlich zusätzlich graphisch ausgewertet werden. Abbildung 39 zeigt dies am Beispiel der Elemente As, Pb und Sr. Für jedes der drei Testgebiete wurde für jede der 5 Fraktionen der Median als Maß für die Höhe der Analysenwerte sowie der geringste und höchste Analysenwert als Maß für die Spreizung eingetragen.

Ganz allgemein zeigt sich mit wenigen Ausnahmen, daß Fraktion 1, die mit kleiner 0.064 mm (entspricht -230 mesh) feinste Fraktion, wie zu erwarten sowohl den höchsten Median als auch die größte Spreizung aufweist. Die Ergebnisse der Tabelle 25 werden in Tabelle 26 zusammenfassend ausgewertet.

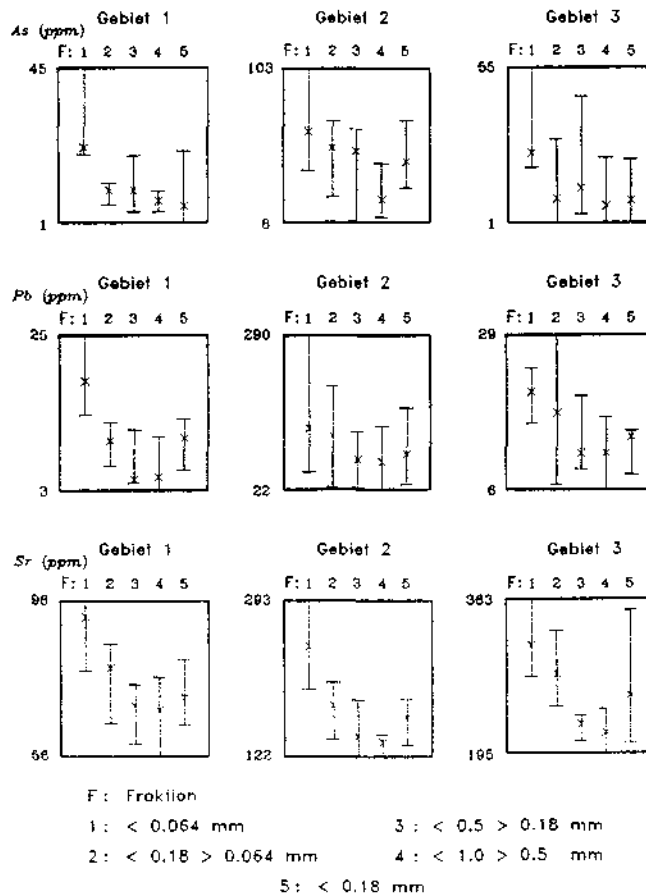


Abb. 39 Elementgehalt von 5 verschiedenen Kornfraktionen in den drei Testgebieten am Beispiel der Elemente Arsen, Blei und Strontium. Man beachte die verschiedenen Skalierungen bei den Testgebieten.

	AG ppm	AL %	AS ppm	BA ppm	BE ppm	CA %	CE ppm	CO ppm	CR ppm	CU ppm	FE %	GA ppm
2014-1	2	11.2	63	510	4.23	1.86	155	38	201	1140	9.4	49
2014-2	1.7	9.7	68	495	4.47	1.28	153	41	222	1150	11	61
2014-3	0.65	9.6	60	511	4.28	0.95	138	42	209	1010	10.8	49
2014-4	0.63	9	45	491	3.45	0.75	100	38	156	660	8.2	30
2014-5	1.93	9.1	54	455	3.83	1.27	153	39	181	332	10.6	51
2016-1	0.34	11.4	72	678	4.68	5.14	148	25	154	142	7.1	59
2016-2	0.2	7.5	45	301	2.68	3.82	118	24	105	115	8.9	45
2016-3	0.18	6.8	40	313	1.7	4.56	65	21	91	139	6.2	16
2016-4	0.17	7.6	20	375	1.9	3.86	56	19	95	141	5.5	15
2016-5	0.14	7	51	318	2.69	4.06	117	20	87	103	7.8	27
2024-1	0.9	12.2	65	631	4.48	4.36	139	28	155	600	7.6	57
2024-2	1.2	7.8	54	366	3.04	3.54	129	24	117	500	9.2	32
2024-3	1.1	7.1	52	305	1.94	4.71	81	22	104	480	8.6	16
2024-4	1.1	7.8	24	430	2.45	3.67	80	22	104	380	8	18
2024-5	0.76	7.9	71	356	2.43	3.52	108	23	93	228	6.9	32
2054-1	2.2	13.8	103	754	4.99	0.83	195	28	176	1080	8.3	47
2054-2	1.8	11.4	71	609	4.03	0.52	140	25	136	900	8	34
2054-3	2	9.9	66	586	3.68	0.35	118	26	140	1080	8.2	23
2054-4	1.2	10.6	12	603	3.56	0.31	98	23	130	950	7.2	22
2054-5	2.3	10.3	40	543	3.67	0.6	140	25	114	164	8.1	27
2067-1	0.25	11.3	40	533	3.22	3.6	108	24	164	131	5.9	26
2067-2	0.36	7.8	54	444	3.31	4.21	122	27	151	320	8.2	34
2067-3	0.28	7.2	8	553	3.65	4.4	109	30	149	520	9	31
2067-4	0.25	7.7	20	414	2.25	2.94	67	22	111	154	7.4	15
2067-5	0.55	7.6	32	343	2.65	3.87	112	25	108	217	7.9	33
2097-1	0.42	12.3	61	738	4.88	4.38	151	26	183	260	7.2	47
2097-2	0.36	8.2	24	426	2.83	3.6	101	20	109	240	6.4	23
2097-3	0.05	6.6	52	417	2.23	4.49	67	20	94	130	5.1	14
2097-4	0.12	8.4	24	456	2.38	2.7	61	19	95	112	5	14
2097-5	0.31	7.3	30	361	2.16	3.79	96	17	91	380	5.7	19

Tab. 24 Analysenergebnisse in den verschiedenen Kornfraktionen am Beispiel von Gebiet 2, Niedere Tauern
Elemente Silber - Gallium.

Korngrößen: 1: - 0.064 mm 2: + 0.064 - 0.18 mm, 3: + 0.18 - 0.5 mm 4: + 0.5 - 1 mm, 5: - 0.18 mm (- 80 mesh)

Element: AG ppm

Korngrößenverteilung des Gips																		
Korngrösse	Gebiet 1						Gebiet 2					Gebiet 3						
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Minimum:	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	1	0.25	0.20	0.05	0.12	0.14	1	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	1
Maximum:	0.16	0.11	0.09	0.10	0.10	1	2.20	1.80	2.00	1.20	2.30	1	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	1
Median:	0.11	0.08	0.08	0.08	0.08	1	0.66	0.78	0.47	0.56	0.66	1	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	1
Spannung:	0.08	0.04	0.02	0.03	0.04	1	1.95	1.60	1.95	1.08	2.16	1	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	1

Element: AL %

Tabelle: KL 2																	
Korngrösse	Gebiet 1					Gebiet 2					Gebiet 3						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Minimum:	10.7	10.7	10.1	10.0	10.3	1	11.2	7.5	6.6	7.6	7.0	1	7.6	7.5	6.4	6.5	1
Maximum:	12.0	12.4	12.1	11.3	11.8	1	13.8	11.4	9.9	10.6	10.3	1	8.2	8.2	7.1	8.3	1
Median:	11.5	11.3	11.2	10.3	10.8	1	11.8	8.0	7.1	8.1	7.7	1	7.7	8.0	6.8	6.7	1
Spannung:	1.2	1.7	2.1	1.2	1.5	1	2.6	3.9	3.3	3.0	3.4	1	0.6	0.7	0.7	0.5	1

Element: AS ppm

Eigenschaften		Gebiet 1					Gebiet 2					Gebiet 3					
Korngrösse		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
Minimum:	20		6	4	4	1	1	40	24	8	12	30	1	28	1	1	1
Maximum:	45		12	20	10	22	1	103	71	64	45	71	1	55	30	24	23
Median:	22		10	10	7	6	1	61	54	52	22	46	1	25	9	13	7
Spannung:	25		6	16	6	21	1	63	47	58	33	41	1	35	29	41	23

Element: BA ppm

Korngrößenverteilung in %																		
Korngrösse	Gebiet 1					Gebiet 2					Gebiet 3							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
Minimum:	803	791	835	728	693	1	510	301	305	375	318	1	372	329	298	342	262	1
Maximum:	1064	1008	1027	913	927	1	754	609	586	603	543	1	689	388	478	491	345	1
Median:	979	916	865	850	774	1	654	435	464	443	359	1	406	344	363	431	322	1
Spannung:	261	217	192	186	234	1	244	308	281	228	225	1	117	59	180	149	83	1

Tab. 25 Zusammenfassende Auswertung der Analysenergebnisse der Saisonproben am Beispiel der Elemente Silber - Barium

Tab. 26 Zusammenstellung der Ergebnisse zur Untersuchung auf die Höhe und Variabilität der Analysenergebnisse in den verschiedenen Kornfraktionen

Korngrößen:	1:	-0.064 mm
	2:	+0.064 -0.18mm
	3:	+0.18 -0.5 mm
	4:	+0.5 -1 mm
	5:	-0.18 mm (-80 mesh)

Anzahl der Maxima in Korngrößen:

	1	2	3	4	5
Median	88	9	6	1	4
Spreizung	50	22	20	7	9

Diese Ergebnisse belegen, daß die -80 mesh (< 0.18 mm) Fraktion sicherlich nicht die bestgeeignete Kornfraktion für eine geochemische Basisaufnahme wie auch für Prospektionsvorhaben im alpinen Bereich ist. Natürlich ergibt sich auch hier keine einzelne Kornfraktion als optimal für alle Elemente und Gebiete. Das in Tabelle 26 dargestellte Ergebnis ist jedoch überraschend eindeutig. Bei Kombination einer Feinstfraktionsprobe von -230 mesh (< 0.064 mm) mit einer Schwermineralprobe könnte keiner der in den gröberen Fraktionen beobachteten Ausreißer übersehen werden.

Dies bedeutet natürlich einen nicht unbeträchtlichen höheren Aufwand bei der Probenahme. Da aber der spätere Wert der Daten eines großen Geochemieprojektes bereits mit der Qualität der Probenahme steht und fällt, ist das Kosten/Nutzenverhältnis sorgfältig abzuwiegen. Wurde bei der Probenahme nicht optimal vorgegangen, können hinterher auch die besten und genauesten Analysen und die modernsten Auswerteverfahren die Qualität der Daten nicht mehr verbessern.

7.6 Mineralogische Zusammensetzung der Bachsedimente

In Kapitel 7.5 wurde bereits die Vermutung geäußert, daß in den Alpen die Fraktion < 0.18 mm (-80 mesh) von Bachsedimenten im wesentlichen aus - die eigentlich gewünschte Probe verdünnenden - Silikatmineralen besteht. Die Aufklärung der tatsächlichen mineralogischen Zusammensetzung der Proben ist schwierig. Eine quantitative Auszählung des Mineralbestandes unter dem Mikroskop verbietet sich aus zwei Gründen:

- die Proben sind viel zu groß, um in einer vernünftigen Zeit ausgezählt werden zu können und

- die Fraktion < 0.18 mm (-80 mesh) enthält viel zu viele unterschiedliche Korngrößen, viele Körner werden entweder zu groß oder viel zu klein sein, um identifiziert werden zu können.

7.6.1 Röntgendiffraktometeraufnahmen

Aus den vorher beschriebenen Gründen wurde zur Aufklärung der mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimentproben auf Röntgendiffraktometeraufnahmen zurückgegriffen. Diese haben natürlich den Nachteil, daß sich bei Mineralgemischen, wie die Bachsedimentproben sie darstellen, nur die wichtigsten Hauptbestandteile identifizieren lassen. Besonderer Wert wurde bei der Durchführung der Diffraktometeraufnahmen darauf gelegt, festzustellen, ob in den Proben überhaupt Tonminerale auftreten und ob sich Anzeichen für Sulfidminerale finden lassen. Da auch diese Untersuchungen noch relativ aufwendig sind, wurden sie nur exemplarisch an insgesamt 19 Proben aus Gebiet 2 (Niedere Tauern) durchgeführt. Gebiet 2 wurde aus 2 Gründen ausgewählt:

- es wies bei den Korngrößenuntersuchungen den höchsten prozentuellen Anteil an "feinem" Bachsediment in der Fraktion < 0.18 mm auf - damit sind hier die Chancen am höchsten, Tonminerale identifizieren zu können und
- es zeigt, ausgehend vom alten Bergbau Walchen, die höchsten Schwermetallgehalte in den Bachsedimenten - damit sind hier die Chancen am höchsten, Sulfidminerale identifizieren zu können.

Abb. 40 zeigt das Ergebnis der Röntgendiffraktometrie von Probe 2001 aus dem Sallental (gleicher Probenahmeort wie Projektstandard 2999). Im ersten Durchlauf konnten Quarz, Plagioklas, Muskovit, Hornblende und Chlorit als Hauptbestandteile identifiziert werden. Danach wurde der für Tonminerale interessante Bereich von 2-20 Grad (Zwei-Theta) noch detailliert untersucht (Abb. 41). Sowohl in Abb. 41, als auch in Abb. 42 derselben Aufnahme nach dem Quellen der Probe mit Äthylenglykol als auch in Abb. 43 nach Trocknung bei 110 Grad C und in Abb. 44 nach Glühen bei 500 Grad C konnten keinerlei Anzeichen für die Gegenwart von Tonmineralen gefunden werden. Damit ist ihr Gehalt - wenn überhaupt welche vorhanden sind - auf jeden Fall kleiner als 5 %. Ähnlich detailliert wurde dann noch Probe 2060, im Wolfegg-Graben, in unmittelbarer Nachbarschaft des alten Bergbaues genommen, untersucht. Auch hier gibt es keine Anzeichen für die Gegenwart von Tonmineralen. Von den restlichen 17 Proben wurden nur normale Diffraktometeraufnahmen durchgeführt. Das Bild ist immer das gleiche:

- Quarz und Feldspat geben die Hauptpeaks in den Diffraktometeraufnahmen.
- Muskovit, Hornblende und Chlorit sowie ganz gelegentlich Epidot sind ebenfalls identifizierbar.
- Es gibt keinerlei Hinweise für die Gegenwart von Tonmineralen.
- In keiner der Proben (auch nicht in den in unmittelbarer Nachbarschaft der Vererzung genommenen) konnten Sulfidminerale nachgewiesen werden. Auch ihr Anteil an der mineralogischen Zusammensetzung der Proben dürfte damit unter 5 % liegen.

Das heißt die Bachsedimentproben der Basisaufnahme werden im wesentlichen nur lithologische Gegebenheiten ihres Einzugsgebietes widerspiegeln.

Natürlich erhebt sich auch die Frage nach der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimente. Quantitative Aussagen jedoch sind bei Gemischen vieler Minerale aus Röntgendiffraktometeraufnahmen fast unmöglich. Für eine Reihe von Proben wurde versucht zumindest den Quarzgehalt quantitativ zu bestimmen. Dafür wurde einigen Proben eine bekannte Menge an reinem Quarz zugesetzt und die Intensität der wichtigsten Quarzpeaks mit und ohne Quarzzusatz wurde verglichen. Die daraus normalerweise mögliche annähernde Berechnung des quantitativen Quarzgehaltes der unbekannten Probe erwies sich jedoch bei Wiederholungsmessungen als so stark schwankend (als maximaler Quarzgehalt ergab sich $40 \pm 10 \%$), daß sich so der quantitative Quarzgehalt der Bachsedimente nicht feststellen ließ. Festzuhalten ist, daß die Bachsedimente im wesentlichen aus Quarz, Feldspat und Glimmer in wechselndem Mengenverhältnis bestehen.

Röntgendiffraktometrie: Probe 2001, (Gebiet 2, Niedere Tauern, Sattental)

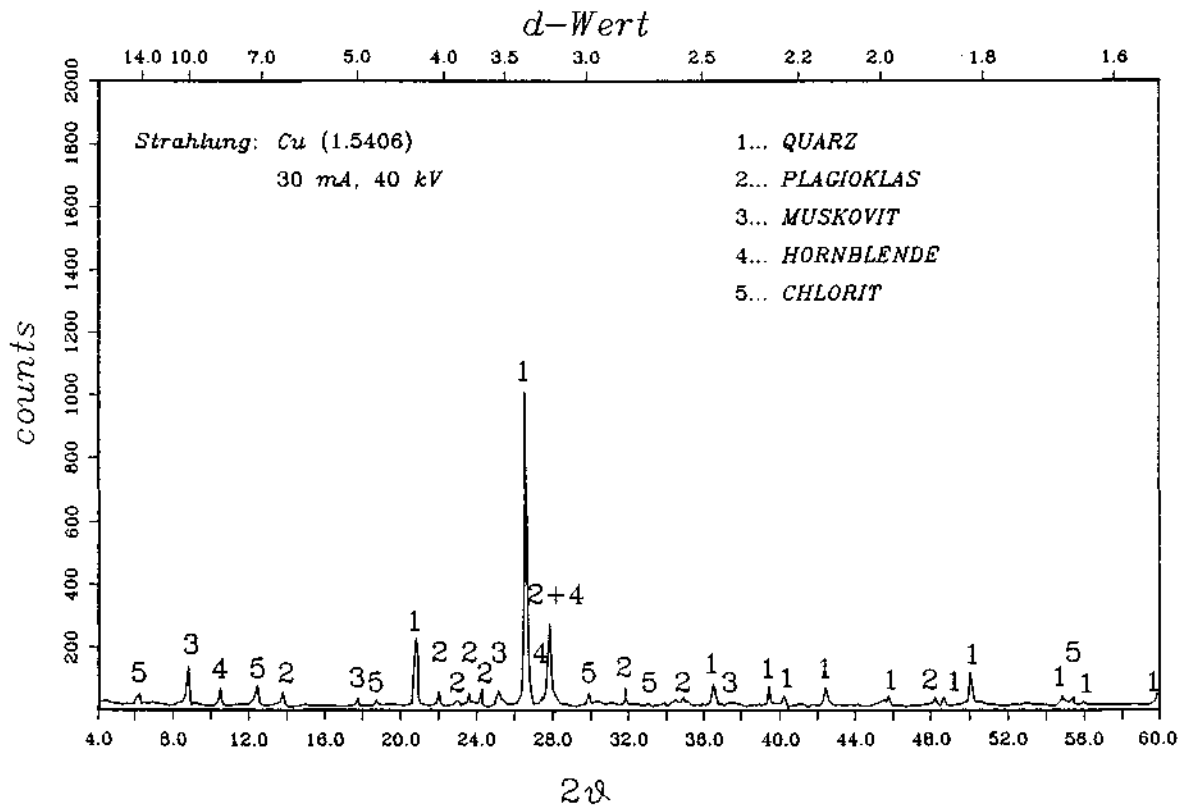


Abb. 40 Röntgendiffraktometeraufnahme der Probe 2001 mit Auswertung

Röntgendiffraktometrie: Probe 2001, Bereich 2 - 20°
d-Wert

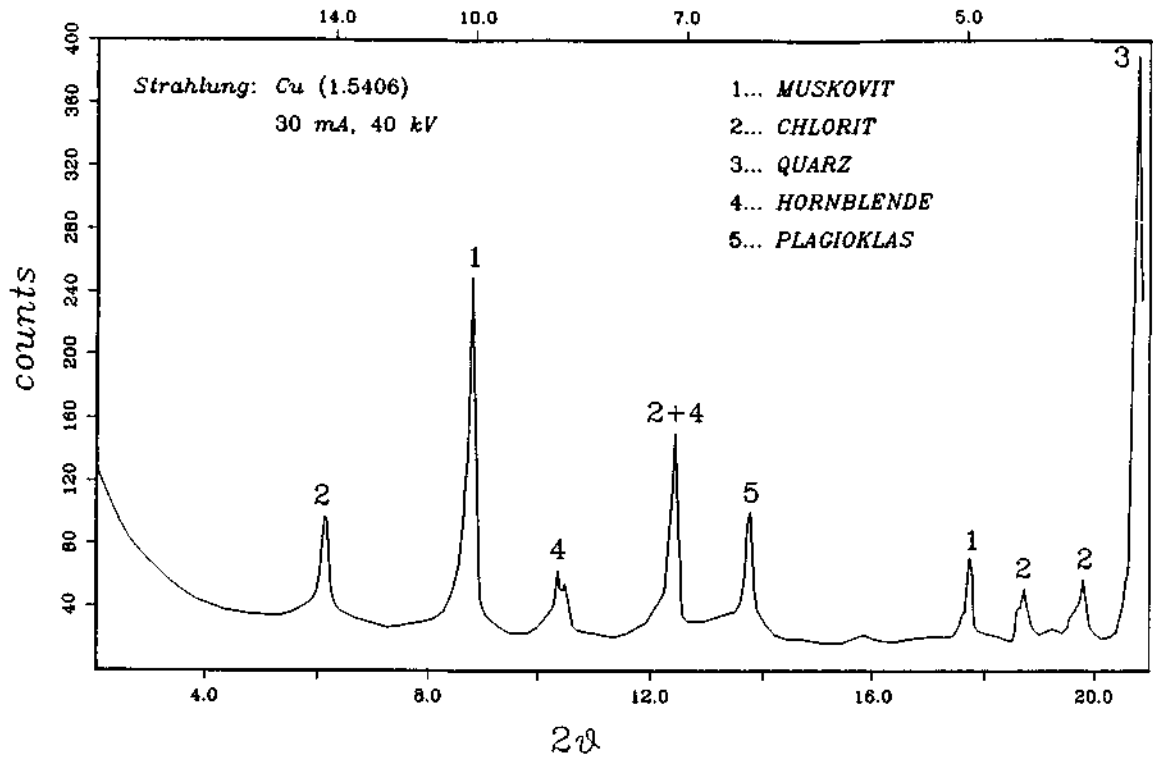


Abb. 41 Detaillierte Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001

Röntgendiffraktometrie: Probe 2001 nach Quellen mit AETHYLENGLYKOL
d-Wert

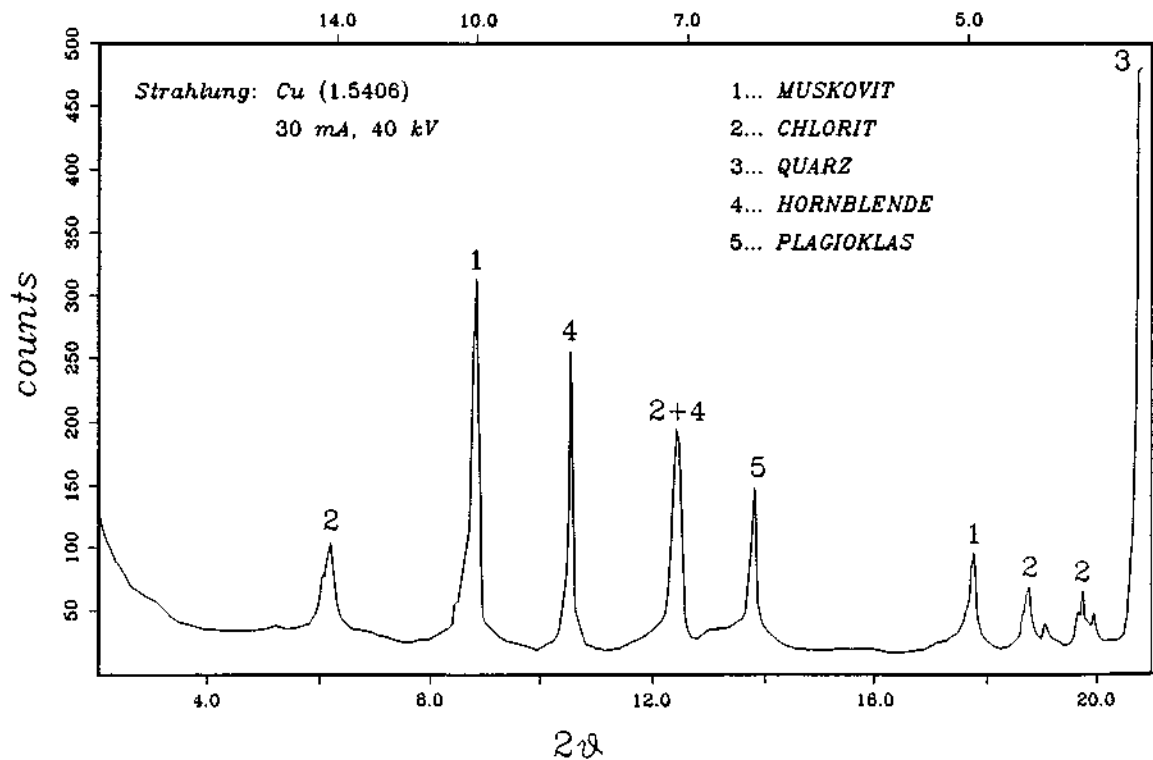


Abb. 42 Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001 nach dem Quellen mit Äthylenglykol

Röntgendiffraktometrie: Probe 2001, 110°

d-Wert

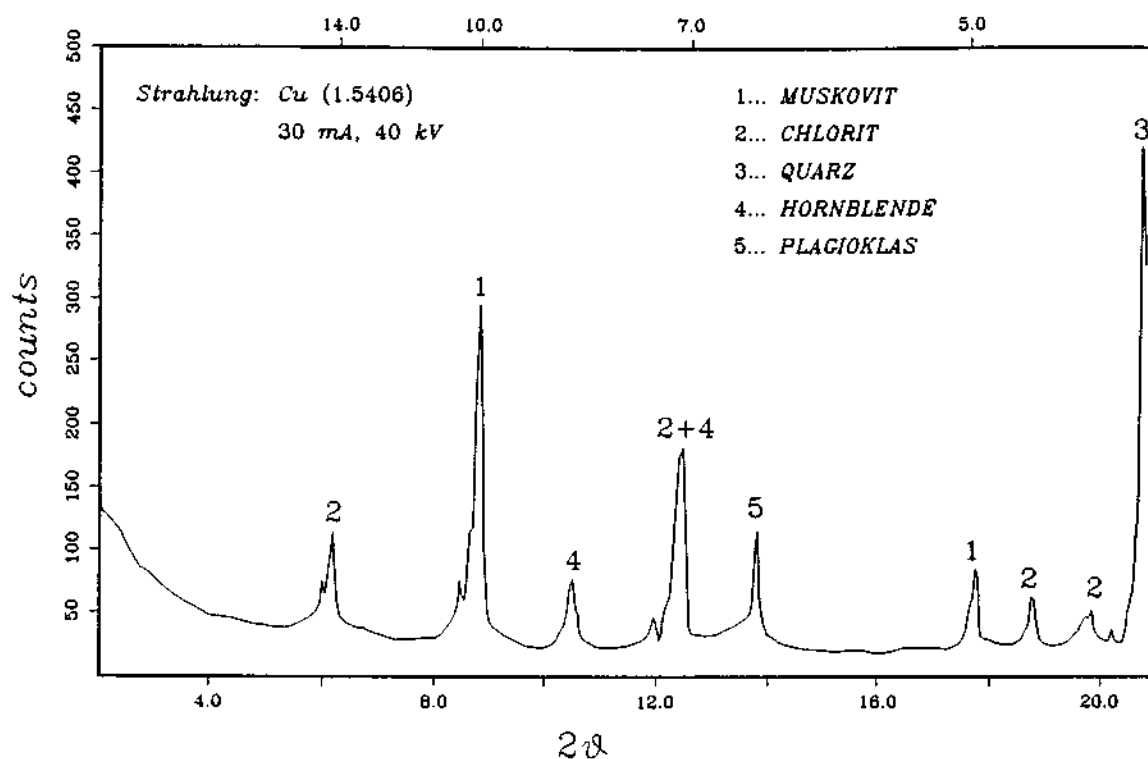


Abb. 43 Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001 nach dem Trocknen bei 110 Grad Celsius

Röntgendiffraktometrie: Probe 2001, 500°

d-Wert

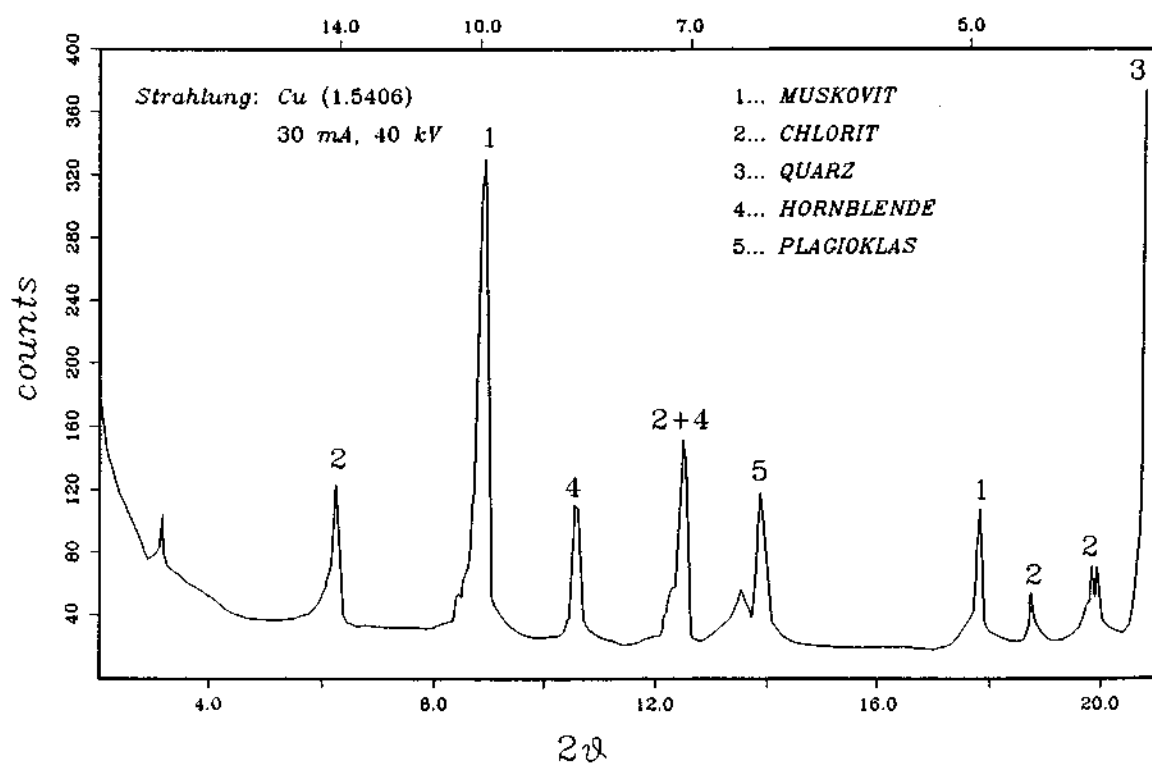


Abb. 44 Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches 2-20 Grad der Probe 2001 nach dem Glühen bei 500 Grad Celsius

7.6.2 Normmineralberechnungen

Da die Röntgendiffraktometeraufnahmen zwar einen qualitativen Eindruck der mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimente lieferten, aber keine quantitativen Aussagen möglich waren, sollte versucht werden, über Normberechnungen zumindest einen ungefähren Eindruck über die Quarz- und Feldspatgehalte der Proben zu gewinnen. Quarz und Feldspat sind die beiden wesentlichsten, die Bachsedimente verdünnenden Minerale.

Normminerale werden für magmatische Gesteine aus den Vollgesteinsanalysen berechnet. Am gebräuchlichsten ist dafür die sogenannte CIPW-Norm. Da es keine eigene Norm gibt, die auf die besonderen Gegebenheiten von Bachsedimenten Rücksicht nimmt, sollte auch hier die CIPW-Norm eingesetzt werden. Dafür fehlten zunächst einmal die Si- und Glühverlustbestimmungen für die Bachsedimente. Da Si das einzige Hauptelement ist, auf das nicht analysiert wurde, könnte man natürlich unter Nichtbeachtung eines möglichen Glühverlustes die Si-Gehalte einfach als Differenz der Summe der Oxidprozentgehalte der Hauptelemente zu 100 berechnen. Für dieses Projekt stellte das GTI/Arsenal jedoch die Si-Analysen im Austausch für die Daten der Qualitätskontrolle für dieses Element zur Verfügung. Damit stand einer Normberechnung nur noch die fehlende Glühverlustbestimmung im Wege. Um dies zu umgehen, wurden die Hauptelementdaten zunächst auf 100 % umgerechnet und daran anschließend wurde die wasserfreie CIPW-Norm berechnet. Tabelle 27 zeigt die Ergebnisse für Quarz (qz) und die Summe der Feldspäte (or+ab+an).

Diese Tabelle zeigt, daß im Mittel bereits 70-80 % einer durchschnittlichen Bachsedimentprobe nur aus Quarz und Feldspat bestehen. Diese beiden Minerale aber sind bei einer Bachsedimentprospektion gerade nicht von Interesse.

Tab. 27 Ergebnisse der CIPW-Normberechnung der Bachsedimentproben aus den drei Testgebieten

!	!	Gebiet 1			!	Gebiet 2			!	Gebiet 3			!
		Min.	Max.	Med.		Min.	Max.	Med.		Min.	Max.	Med.	
!	qz	19 %	33 %	28 %	!	11 %	41 %	24 %	!	10 %	37 %	23 %	!
!	or+ab+an	38 %	58 %	41 %	!	34 %	62 %	49 %	!	45 %	67 %	56 %	!
!	Summe	69 %			!	73 %			!	79 %			!

Um nachzuweisen, daß die Normberechnungen tatsächlich auch für Bachsedimente sinnvoll sind, wurde für Quarz der normative Gehalt an Quarz noch in Beziehung zur in den Röntgendiffraktometeraufnahmen beobachteten Intensität der drei wichtigsten Quarzpeaks gesetzt ($d = 4.24, 3.34$ und 1.82). Für alle drei Peaks ergibt sich eine eindeutige Korrelation zum normativ berechneten Quarzgehalt der betreffenden Proben. Abb. 45 zeigt dies am Beispiel des Peaks für den d -Wert 3.34 .

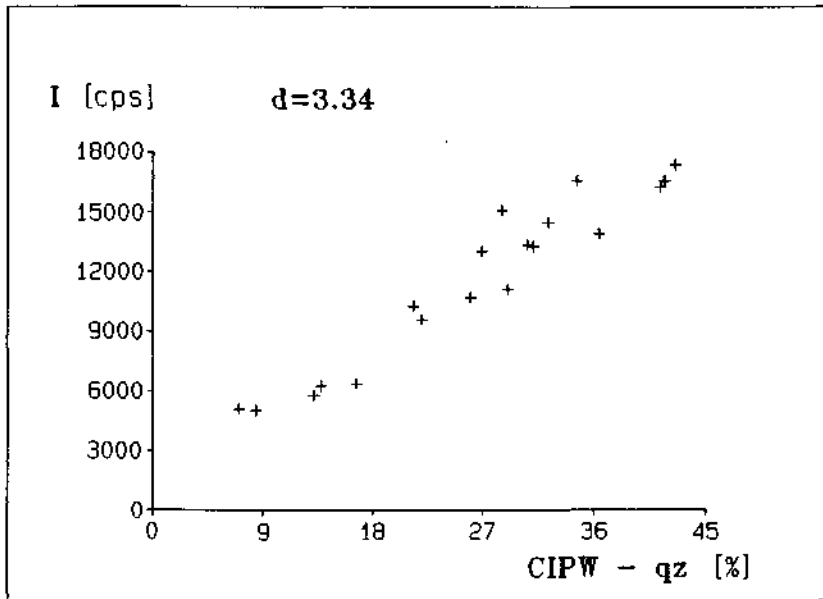


Abb. 45 Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität des Quarzpeaks bei $d = 3.34 \text{ \AA}$ und dem berechneten CIPW-Normgehalt der Probe an Quarz

7.7 Teilaufschlüsse

Aus jedem der 3 Testgebiete wurden je 30 Proben für Teilaufschlüsse ausgewählt. Geklärt werden sollten damit vor allem folgende Fragen:

- Wo sitzen die Metalle?
- Sind die Metalle umweltverfügbar und falls ja, in welchem Ausmaß?
- Bieten sich über Teilaufschlüsse Möglichkeiten Vererzungen erfolgreicher als mit Vollaufschlüssen zu finden?

Die Teilaufschlüsse wurden nach dem 6-stufigen Schema von Förstner et al. (1981), das in Salomons und Förstner (1983) sehr übersichtlich zusammengestellt ist und ausführlich diskutiert wird, vom GTI/Arsenal (Dr. Dolezel) durchgeführt. Das Schema wurde ursprünglich entwickelt, um Aussagen über die Umweltverfügbarkeit von Schwermetallen in Sedimenten treffen zu können.

In den 6 Schritten werden die Metallgehalte in folgenden Bindungsformen bestimmt:

1. austauschbare Kationen (also vor allem an Tonminerale adsorbierte Metallgehalte),
2. Karbonatfraktion,
3. leicht reduzierbare Phasen (also vor allem an Mn-Oxide gebundene Metalle),
4. mäßig reduzierbare Phasen (also vor allem an amorphe und schlecht kristallisierte Fe-Oxyhydroxide gebundene Metalle),
5. organische Fraktion + Sulfide,
6. Residuum - also im Gitter von Silikatmineralen eingebaute Metallgehalte sowie an kristalline Fe-Oxide gebundene Metalle.

Als Schritt 6 wurden hier die Ergebnisse der Vollaufschlüsse der normalen Projektproben verwendet.

Nach den Ergebnissen der vorhergehenden Untersuchungen der verschiedenen Kornfraktionen, den pH/Eh-Messungen, sowie der Röntgendiffraktometeraufnahmen sollten sich in den Fraktionen 1, 3, und 4 keine wesentlichen Metallgehalte finden und der Hauptteil der Metalle erst in Aufschluß 6 auftreten.

Um den Aufwand (und damit auch die Kosten) in Grenzen zu halten, wurden die Teilaufschlüsse nur auf die Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb und Zn analysiert. Arsen wurde nicht miteinbezogen, da dieses Element für die Basisaufnahme mit einer eigenen Methode (Gutzeit) analysiert wurde und die Analysenergebnisse mit ICP nicht vergleichbar wären.

7.7.1 Qualitätskontrolle der verschiedenen Teilaufschlußschritte

Für die Teilaufschlüsse wurde eine Qualitätskontrolle der Analysenergebnisse nach Reimann und Wurzer (1986) durchgeführt. Der Hauptvorteil dieses Systems ist, daß es auch bei kleinen Projekten mit nur wenigen analysierten Proben bereits Aussagen über die Analysenqualität zuläßt.

Tabelle 28 zeigt die Ergebnisse der Analysen des Projektstandards 2999 (s.a. Tab. 5 für die Vollaufschlüsse), Tabelle 29 faßt die Ergebnisse der Berechnung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeiten zusammen. Dabei bezieht sich die Zahl hinter dem Element jeweils auf den Aufschlußschritt 1-5. Bei einigen Elementen/Aufschlußschritten gibt es keine Aussagen, da alle Analysenwerte unter der Nachweisgrenze lagen (z.B. Cr 1-5).

Erwartungsgemäß sind die Reproduzierbarkeiten nicht besonders gut. Vor allem für die Berechnung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeit aus den Duplikatanalysen liegen oft so wenige und so stark schwankende Analysenergebnisse vor, daß das Kontrollsystem an seinen Grenzen anlangt und in Tab. 28 nur noch ungefähre Aussagen möglich sind. Eine realistischere Abschätzung der Analysenqualität dürfte daher Tab. 27 über den Standard bieten.

Schon die Qualitätskontrolle zeigt, daß keiner der Teilaufschlüsse für alle betrachteten Elemente eine ausreichende Analysenqualität aufweist, um die Vollaufschlüsse der Basisaufnahme zu ersetzen.

Tab. 28 Analysenergebnisse des Projektstandards 2999 für die Teilaufschlüsse

Elem.	Einh.	Analysen- Methode	Anz. Beob.	Mittelwert	Standard- abweichung	Rc(%)	95% - Grenzen	
							Min.	Max.
Cr1	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Cr2	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Cr3	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Cr4	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Cr5	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Mn1	ppm	ICP	5	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Mn2	ppm	ICP	6	44	14	64	16	72
Mn3	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Mn4	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Mn5	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Fe1	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Fe2	ppm	ICP	6	763	140	37	483	1044
Fe3	ppm	ICP	6	3327	594	36	2138	4515
Fe4	ppm	ICP	6	8800	584	13	7632	9967
Fe5	ppm	ICP	6	92	34	75	23	161
Co1	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Co2	ppm	ICP	6	0.5	0.3	116	< 0.1	1
Co3	ppm	ICP	6	4	0.6	31	3	5
Co4	ppm	ICP	6	1	0.2	37	0.7	2
Co5	ppm	ICP	6	2	0.7	67	0.7	3
Ni1	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Ni2	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Ni3	ppm	ICP	6	6	0.7	21	5	8
Ni4	ppm	ICP	6	4	0.7	31	3	6
Ni5	ppm	ICP	6	6	2	62	2	10
Cu1	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Cu2	ppm	ICP	6	1	0.09	15	1	1
Cu3	ppm	ICP	6	1	0.02	3	1	1
Cu4	ppm	ICP	6	4	2	93	0.3	7
Cu5	ppm	ICP	5	5	0.8	31	4	7
Zn1	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Zn2	ppm	ICP	5	6	0.2	5	6	6
Zn3	ppm	ICP	6	15	2	33	10	20
Zn4	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Zn5	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Pb1	ppm	ICP	6	0.08	0.03	62	0.03	0.1
Pb2	ppm	ICP	6	5	0.7	28	3	6
Pb3	ppm	ICP	6	1	0.2	29	0.9	2
Pb4	ppm	ICP	6	alle Meßergebnisse unter der Nachweisgrenze				
Pb5	ppm	ICP	5	3	0.3	24	2	4

Tab. 29 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Berechnung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeit im gesamten beobachteten Wertebereich für die Teilaufschlüsse

! Element !	! Einheit !	! Analysen- methode !	! Nachweis- grenze !	! Bestimmungs- grenze !	! Werte- bereich !	! beob. Reproduzierbarkeit (%) !	! Min. !	! Max. !	! Med. !
! Co2 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 0,6 !	! 0 - 5 !	! 6 !	! 156 !	! 72 !	! 72 !
! Co3 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 1 !	! 3 - 8 !	! 2 !	! 58 !	! 12 !	! 12 !
! Co4 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 2 !	! 1 - 7 !	! 4 !	! 129 !	! 30 !	! 30 !
! Co5 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 1 !	! 1 - 7 !	! 0 !	! 56 !	! 19 !	! 19 !
! Cu1 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! * !	! 0,08 - 0,7 !	! 0 !	! 45 !	! 5 !	! 5 !
! Cu2 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 1 !	! 0 - 20 !	! 2 !	! 125 !	! 29 !	! 29 !
! Cu3 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 2 !	! 0 - 100 !	! 5 !	! 85 !	! 14 !	! 14 !
! Cu4 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 31 !	! 0 - 40 !	! 0,9 !	! 164 !	! 18 !	! 18 !
! Cu5 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 6 !	! 0 - 200 !	! 0,1 !	! 160 !	! 32 !	! 32 !
! Fe2 !	! ppm !	! ICP !	! 100 !	! 501 !	! 200 - 1200 !	! 7 !	! 137 !	! 45 !	! 45 !
! Fe3 !	! ppm !	! ICP !	! 1000 !	! * !	! 2000 - 10000 !	! 1 !	! 56 !	! 19 !	! 19 !
! Fe4 !	! ppm !	! ICP !	! 1000 !	! 2129 !	! 0 - 25000 !	! 1 !	! 78 !	! 11 !	! 11 !
! Fe5 !	! ppm !	! ICP !	! 100 !	! 72 !	! 50 - 250 !	! 0 !	! 131 !	! 69 !	! 69 !
! Mn1 !	! ppm !	! ICP !	! 1 !	! 0,8 !	! 0 - 30 !	! 0 !	! 67 !	! 26 !	! 26 !
! Mn2 !	! ppm !	! ICP !	! 5 !	! 5 !	! 0 - 200 !	! 0 !	! 61 !	! 23 !	! 23 !
! Ni1 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! * !	! 0,15 - 0,21 !	! 0 !	! 67 !	! 0 !	! 0 !
! Ni2 !	! ppm !	! ICP !	! 4 !	! * !	! 4 - 6,5 ! ! 6,5 - 10 !	! 0,2 ! ! 3 !	! 27 ! ! 44 !	! 6 ! ! 19 !	! 6 ! ! 19 !
! Ni3 !	! ppm !	! ICP !	! 4 !	! * !	! 4 - 10 !	! 0,2 !	! 44 !	! 7 !	! 7 !
! Ni4 !	! ppm !	! ICP !	! 4 !	! 3 !	! 0 - 15 !	! 2 !	! 75 !	! 30 !	! 30 !
! Ni5 !	! ppm !	! ICP !	! 4 !	! 1 !	! 3 - 9 !	! 0,2 !	! 42 !	! 15 !	! 15 !
! Pb1 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 0,1 !	! 0 - 1,2 !	! 0 !	! 143 !	! 67 !	! 67 !
! Pb2 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 8 !	! 0 - 50 !	! 0 !	! 197 !	! 51 !	! 51 !
! Pb3 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 0,5 !	! 0,6 - 1,8 !	! 0,7 !	! 38 !	! 8 !	! 8 !
! Pb5 !	! ppm !	! ICP !	! 2 !	! 2 !	! 1,2 - 3,2 !	! 6 !	! 105 !	! 31 !	! 31 !
! Zn1 !	! ppm !	! ICP !	! 0,5 !	! * !	! 0,5 - 1 !	! 0 !	! 44 !	! 23 !	! 23 !
! Zn2 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 7 !	! 0 - 15 !	! 8 !	! 196 !	! 44 !	! 44 !
! Zn3 !	! ppm !	! ICP !	! 5 !	! 5 !	! 10 - 50 !	! 0,4 !	! 66 !	! 24 !	! 24 !
! Zn4 !	! ppm !	! ICP !	! 0,1 !	! 5 !	! 0 - 6 ! ! 6 - 100 !	! 8 ! ! 10 !	! 196 ! ! 82 !	! 29 ! ! 44 !	! 29 ! ! 44 !
! Zn5 !	! ppm !	! ICP !	! 5 !	! * !	! 16 - 26 !	! 8 !	! 83 !	! 46 !	! 46 !

*: kann wegen numerischer Schwierigkeiten nicht berechnet werden

Immerhin aber werden sich die eingangs gestellten Fragen doch beantworten lassen. Bei allen Diagrammen und Abbildungen, in denen Ergebnisse der Teilaufschlüsse verwendet werden, sollte jedoch die schlechte Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse nicht aus den Augen verloren werden.

7.7.2 Ergebnisse der Teilaufschlüsse

Tabelle 30 faßt die Ergebnisse der Teilaufschlußanalysen für die drei Testgebiete übersichtsmäßig zusammen. Besser auszuwerten sind die Ergebnisse jedoch graphisch. Zunächst wurde für jede Probe der Anteil jedes der 6 Aufschlüsse dem Gesamtgehalt der Probe am betrachteten Element aufgetragen. Abbildung 46a zeigt dies beispielhaft für die jeweiligen Mittelwerte in den drei Testgebieten. Hier zeigen sich sofort deutliche Unterschiede im Elementverhalten zwischen den drei Testgebieten. Durch Sortierungen nach den Gehalten in den einzelnen Aufschlüssen - Abb. 46b zeigt dies für die Mittelwerte am Beispiel von Aufschluß 2 - lassen sich zudem noch Aussagen treffen, welche Elementkombinationen in welchem Gebiet bevorzugt in welcher Bindungsform vorkommen. Die Ergebnisse für alle Proben können bei Bedarf an der GBA oder bei der Rohstofforschung eingesehen werden.

Folgende allgemeine Aussagen lassen sich treffen:

- In allen drei Testgebieten tritt der Hauptanteil (> 50 % des Gesamtgehaltes) der analysierten Elemente in Aufschluß 6 (Vollaufschluß) auf. Ausnahmen treten in den drei Testgebieten jeweils bei ganz bestimmten Elementen auf und zwar in
 - Gebiet 1 bei 5 Proben für Pb > 50 % in den Aufschlüssen 2-5
 - Gebiet 2 bei 1 Probe für Pb > 50 % in den Aufschlüssen 1-5
 - Gebiet 2 bei 2 Proben für Cu > 50 % in den Aufschlüssen 2-5
 - Gebiet 3 bei 1 Probe für Zn > 50 % in den Aufschlüssen 2-5
 - Gebiet 3 bei 1 Probe für Ni > 50 % in den Aufschlüssen 2-5

Immerhin aber befinden sich von den Elementen Co, Ni, Cu, Zn und Pb im Schnitt rund 30 % der beobachteten Gesamtgehalte des Vollaufschlusses in Bindungsformen, die bei starken Änderungen des pH-Wertes der Bäche in Lösung gehen würden und damit eine potentielle Gefahr darstellen könnten. Weitere Untersuchungen in Regionen, in denen im Rahmen der Basisaufnahme hohe Schwermetallgehalte festgestellt wurden, sind anzuraten.

Bei allen folgenden Beschreibungen wird vorausgesetzt, daß der Hauptanteil der jeweiligen Elemente in Aufschluß 6 auftritt. Die weiteren Aussagen beziehen sich daher jeweils auf die Aufschlüsse 1-5.

- In allen drei Testgebieten sind praktisch keine Elementgehalte in Aufschluß 1 (austauschbare Kationen) zu beobachten. Dies bestätigt die Ergebnisse der Röntgendiffraktometeraufnahmen. Wo keine Tonminerale vorhanden sind, können auch keine Metalle an diesen adsorbiert werden. Die wichtigste Ausnahme bei 90 Analysen ist Probe 2012 für Pb bei der 1,2 ppm Pb in diesem Aufschluß beobachtet werden. Diese Probe wurde unterhalb des Marmorsteinbruchs in der Walchen genommen. In Gebiet 2 zeigen sich überhaupt für eine Reihe von Schwermetallen - wenn auch sehr geringe - Gehalte in Aufschluß 1.

Statistiken UELG - Teilaufschlüsse, Gebiet 1

Element	Minimum	Median	Maximum
Co1	<0.10	<0.10	<0.10
Co2	<0.10	1.20	5.30
Co3	3.23	6.40	21.96
Co4	<2.00	2.59	7.97
Co5	<2.00	1.44	3.36
Co6	14.75	19.78	49.99
Cr1	<0.10	<0.10	<0.10
Cr2	<0.30	<0.30	<0.30
Cr3	<10.00	<10.00	<10.00
Cr4	<10.00	<10.00	<10.00
Cr5	<10.00	<10.00	<10.00
Cr6	69.41	102.50	146.94
Cu1	<0.10	<0.10	0.10
Cu2	0.60	2.05	17.60
Cu3	<2.00	2.03	50.70
Cu4	3.14	20.93	90.81
Cu5	<2.00	11.63	37.30
Cu6	20.55	56.35	320.00
Fe1	<100.00	<100.00	<100.00
Fe2	250.00	495.00	1490.00
Fe3	2506.00	4504.25	7422.50
Fe4	6185.00	11476.25	18084.50
Fe5	<100.00	92.00	578.00
Fe6	39141.00	51750.51	68448.96
Mn1	4.00	6.00	23.00
Mn2	42.00	96.00	213.00
Mn3	<150.00	94.00	534.00
Mn4	<150.00	<150.00	85.00
Mn5	<150.00	<150.00	110.00
Mn6	552.00	697.00	1121.00
Ni1	<0.10	<0.10	<0.10
Ni2	<0.30	<0.30	6.00
Ni3	4.16	6.90	16.25
Ni4	<4.00	5.87	12.51
Ni5	4.20	6.83	24.71
Ni6	35.57	52.86	75.00
Pb1	<0.10	<0.10	0.30
Pb2	<0.10	4.20	10.80
Pb3	0.54	1.16	1.32
Pb4	<2.00	<2.00	<2.00
Pb5	<2.00	2.35	3.47
Pb6	4.70	12.50	34.00
Zn1	<0.50	<0.50	0.50
Zn2	<0.10	5.55	18.40
Zn3	10.06	16.83	37.43
Zn4	<5.00	<5.00	11.86
Zn5	<5.00	<5.00	<5.00
Zn6	51.00	84.00	154.00

Statistiken UELG - Teilaufschlüsse, Gebiet 2

Element	Minimum	Median	Maximum
Co1	<0.10	<0.10	<0.10
Co2	<0.10	1.10	2.40
Co3	2.86	4.61	8.29
Co4	<2.00	2.23	4.61
Co5	<2.00	2.39	7.67
Co6	12.01	21.63	41.32
Cr1	<0.10	<0.10	<0.10
Cr2	<0.30	<0.30	<0.30
Cr3	<10.00	<10.00	<10.00
Cr4	<10.00	<10.00	21.58
Cr5	<10.00	<10.00	<10.00
Cr6	54.69	104.89	306.87
Cu1	<0.10	<0.10	1.02
Cu2	0.40	1.60	90.60
Cu3	<2.00	1.89	126.41
Cu4	<2.00	10.55	90.41
Cu5	<2.00	8.07	166.34
Cu6	16.68	57.13	450.00
Fe1	<100.00	<100.00	<100.00
Fe2	270.00	640.00	1580.00
Fe3	2594.50	4233.50	10367.50
Fe4	5890.50	11546.50	22932.50
Fe5	<100.00	84.00	404.00
Fe6	44497.01	65939.96	111313.00
Mn1	2.00	6.00	29.00
Mn2	30.00	58.00	189.00
Mn3	<150.00	<150.00	205.50
Mn4	<150.00	<150.00	86.00
Mn5	<150.00	<150.00	<150.00
Mn6	576.00	1196.00	1824.00
Ni1	<0.10	<0.10	0.20
Ni2	<0.30	<0.30	5.50
Ni3	4.66	7.45	11.00
Ni4	3.50	6.55	15.75
Ni5	2.88	6.63	10.58
Ni6	27.71	48.02	106.16
Pb1	<0.10	0.20	1.20
Pb2	<0.10	5.80	53.90
Pb3	0.97	1.37	2.11
Pb4	<2.00	<2.00	<2.00
Pb5	<2.00	2.71	4.10
Pb6	5.40	30.00	165.00
Zn1	<0.50	0.50	1.10
Zn2	<0.10	7.50	103.00
Zn3	9.83	24.06	303.54
Zn4	<5.00	<5.00	100.14
Zn5	<5.00	<5.00	95.35
Zn6	56.00	106.00	897.00

Statistiken UELG - Teilaufschlüsse, Gebiet 3

Element	Minimum	Median	Maximum
Co1	<0.10	<0.10	<0.01
Co2	<0.10	0.20	0.70
Co3	2.33	3.40	4.59
Co4	<2.00	<2.00	3.18
Co5	<2.00	<2.00	1.74
Co6	8.10	15.00	33.22
Cr1	<0.10	<0.10	<0.10
Cr2	<0.30	<0.30	<0.30
Cr3	<10.00	<10.00	<10.00
Cr4	<10.00	<10.00	8.60
Cr5	<10.00	<10.00	<10.00
Cr6	38.51	84.60	337.73
Cu1	<0.10	<0.10	<0.10
Cu2	0.30	0.80	2.80
Cu3	<2.00	<2.00	1.59
Cu4	3.26	5.77	11.15
Cu5	<2.00	<0.43	6.80
Cu6	12.24	19.86	34.13
Fe1	<100.00	<100.00	<100.00
Fe2	180.00	390.00	990.00
Fe3	1264.50	2415.75	4245.00
Fe4	2593.00	5289.00	8257.00
Fe5	<100.00	<23.00	211.00
Fe6	30785.00	42231.01	73426.01
Mn1	1.00	3.00	6.00
Mn2	11.00	25.50	57.00
Mn3	<150.00	<150.00	<150.00
Mn4	<150.00	<150.00	<150.00
Mn5	<150.00	<150.00	<150.00
Mn6	774.00	1239.00	1879.00
Ni1	<0.10	<0.10	<0.10
Ni2	<0.30	<0.30	246.00
Ni3	3.48	6.05	6.75
Ni4	<4.00	3.16	10.53
Ni5	<4.00	4.01	7.31
Ni6	18.40	42.56	112.82
Pb1	<0.10	<0.10	0.20
Pb2	<0.10	2.35	10.20
Pb3	0.95	1.34	1.56
Pb4	<2.00	<2.00	2.20
Pb5	<2.00	2.16	3.20
Pb6	5.10	14.00	22.00
Zn1	<0.50	<0.50	<0.50
Zn2	3.70	5.80	8.50
Zn3	7.24	14.91	27.86
Zn4	<5.00	<5.00	<5.00
Zn5	<5.00	<5.00	45.71
Zn6	28.00	64.50	113.00

Tab. 30 Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Teilaufschlüsse in den drei Testgebieten.
Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone; Gebiet 2: Niedere Tauern; Gebiet 3: Stubalpe.

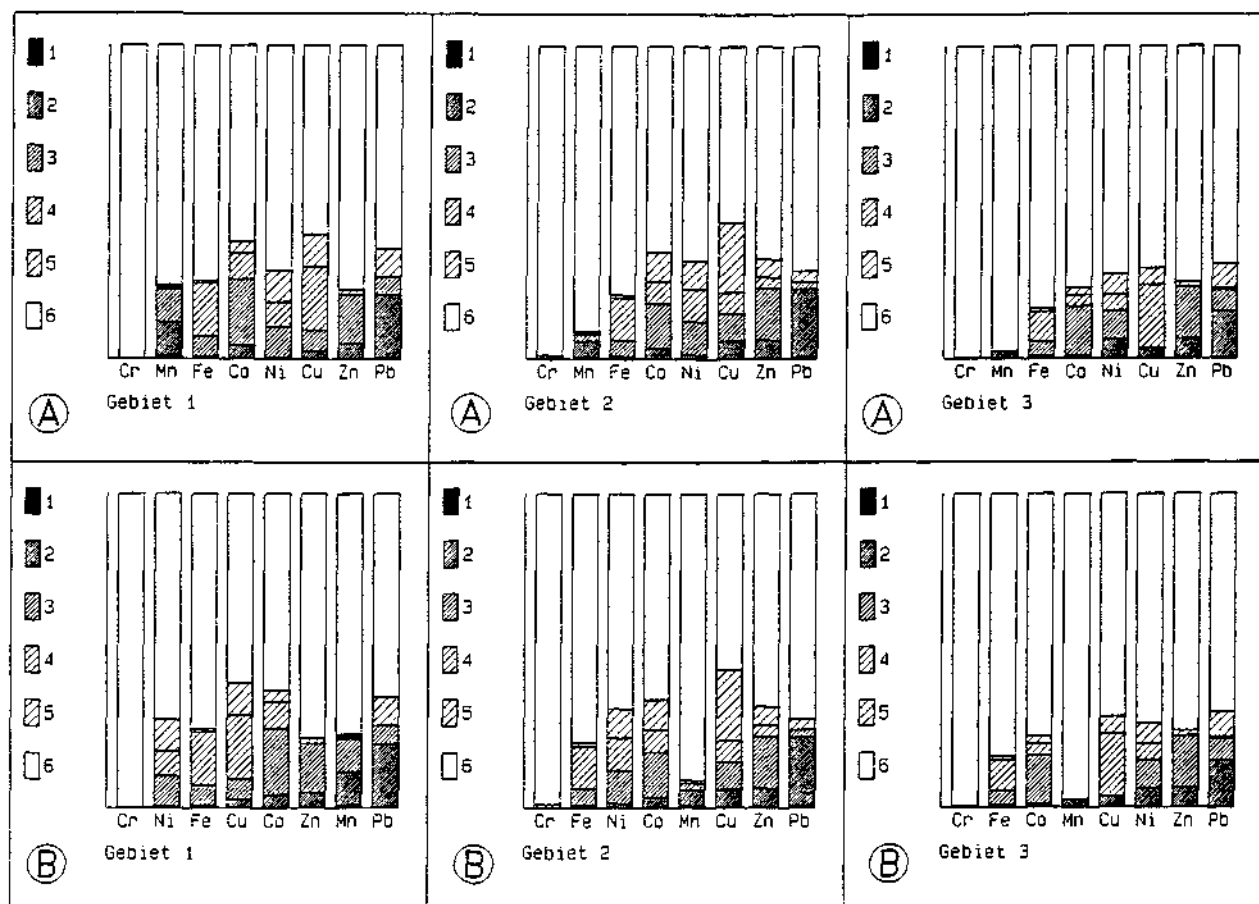


Abb. 46 Graphische Darstellung der mittleren Gehalte der Proben aus den drei Testgebieten in den verschiedenen Teilaufschlüssen.
A: mit gleicher Elementreihenfolge; B: sortiert nach den Gehalten in Aufschluß 2 (vgl. Unterschiede zwischen den Gebieten).
1: an Tonfraktion adsorbierter Elementgehalt; 2: an Karbonatfraktion gebundener Elementgehalt; 3: an leicht reduzierbare Phasen gebundener Elementgehalt (z.B. Mn-Oxide); 4: an mittelschwer reduzierbare Phasen gebundener Elementgehalt (z.B. Fe-Oxyhydroxide); 5: an die organische Fraktion und an Sulfide gebundener Elementgehalt; 6: an die Silikatfraktion gebundener Elementgehalt.
Die Höhe der Säulen entspricht 100 % des Elementgehaltes.

Dieses Ergebnis ist sehr wesentlich für die gesamte Basisaufnahme. In Aufschluß 1 - austauschbare Kationen - sind jene Schwermetallgehalte in den Bachsedimentanalysen zu erwarten, die leicht umweltverfügbar sind. Meist sind dies gleichzeitig die durch anthropogene Belastungen eingebrachten Schwermetalle. Die Tatsache, daß in diesem Aufschluß praktisch keine Schwermetalle beobachtet werden bedeutet, daß auch von den z.B. in Gebiet 2 beobachteten hohen Schwermetallgehalten im Bachsediment keine unmittelbare Umweltgefährdung ausgeht. Gleichzeitig heißt es, daß die anthropogene Belastung der österreichischen Bachsedimente mit Schwer-

metallen auf regionaler Ebene noch sehr gering ist. Natürlich kann und wird es lokal bereits Ausnahmen geben.

- Cr tritt in allen drei Testgebieten praktisch ausschließlich in Aufschluß 6 (Vollaufschluß) auf. Dies ist vom geochemischen Verhalten dieses Elementes her zu erwarten und somit eine willkommene Bestätigung der Methodik der Teilaufschlüsse.
- Mn ist außer im Vollaufschluß nur in den Aufschlüssen 2 und 3 (Karbonatfraktion und Mn-Oxide) zu beobachten. Dabei haben nur in Gebiet 1 diese beiden Bindungsformen einen merklichen Anteil am Gesamtgehalt. Dies war bereits nach den Ergebnissen der pH/Eh-Messungen zu erwarten.
- Fe tritt in allen drei Gebieten in den Aufschlüssen 3 (untergeordnet) und 4 (Fe-Oxyhydroxide) auf. Dabei ist dieses Verhalten wiederum in Gebiet 1 am deutlichsten ausgeprägt. Der Anteil am Gesamtgehalt ist jedoch stets - wie zu erwarten war - gering.
- Co tritt in den Aufschlüssen 2, 3, 4 und 5 auf. Dabei hat offensichtlich die Bindung an Mn-Oxide den deutlichsten Einfluß. Nur in Gebiet 2 ist ein deutlicher Anteil in Aufschluß 5 (organische Fraktion + Sulfide) zu beobachten.
- Ni tritt wie Co in den Aufschlüssen 2, 3, 4 und 5 auf, zeigt aber keine so deutliche Vorliebe für eine bestimmte Bindungsform. Insgesamt sind die Gehalte in den Aufschlüssen 1-5 niedriger als beim Kobalt. In Gebiet 1 tritt praktisch kein an die Karbonatfraktion gebundenes Nickel auf.
- Cu ist ebenfalls in den 4 Aufschlüssen 2, 3, 4 und 5 zu beobachten. Bei Cu tritt ein deutlicher Anteil in Fraktion 5 (organische Fraktion + Sulfide) auf. Dies ist in Gebiet 2 besonders ausgeprägt. In den Gebieten 1 und 3 sind merkliche Mengen Cu an Fe-Oxyhydroxide gebunden.
- Zn ist im wesentlichen an Mn-Oxide gebunden. Geringe Anteile treten auch in Aufschluß 2 und 4 auf. In Gebiet 2 sind auch deutliche Gehalte in Aufschluß 5 zu beobachten.
- Pb tritt ganz wesentlich an die Karbonatfraktion gebunden auf. Untergeordnete Gehalte sind noch für Aufschluß 3 und 5 zu beobachten.

Zusammenfassend läßt sich für Bachsedimente aus alpinen Bächen folgendes festhalten:

- die Hauptanteile der analysierten Elemente werden erst im Vollaufschluß freigesetzt;
- an Tonminerale adsorbierte Metallgehalte sind für die beprobte Fraktion (< 0.18 mm) praktisch nicht nachweisbar, gelegentlich sind minimale Pb-Gehalte zu beobachten;
- an die Karbonatfraktion gebunden tritt ganz bevorzugt Pb auf, untergeordnet sind Mn und Zn zu beobachten;
- an Mn-Oxide gebunden treten Zn und Co auf;
- an Fe-Oxyhydroxide gebunden tritt Cu auf;
- in der organischen Fraktion bzw. an Sulfide gebunden tritt ebenfalls Cu auf, gefolgt von Ni, Pb und Zn.

Überraschend ist der sehr hohe Anteil sämtlicher Elementgehalte im Residuum. Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungen zur mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimente eindrucksvoll. Es bedeutet aber auch, daß Bachsedimente der Fraktion < 0.18 mm (-80 mesh) aus alpinen Bächen

im wesentlichen lithologische Verhältnisse des Einzugsgebietes widerspiegeln werden, Vererzungen aber sehr leicht übersehen werden können.

7.7.3 Eignung der verschiedenen Aufschlußmethoden für Prospektionszwecke

Für reine Prospektionszwecke wäre es wünschenswert eine Aufschlußmethode zu haben, bei der nur die direkt vererzungsbezogenen Metallgehalte als klare und hohe Ausreißer auftreten, alle anderen Einflüsse (z.B. Lithologieeinflüsse) aber automatisch ausgeglichen werden. Gleichzeitig sollte das Verhältnis Anomalie/Untergrund so groß wie nur möglich sein, um vererzungsbezogene Elementanreicherungen sicher erkennen und vererzungsindikative von uninteressanten Proben abgrenzen zu können.

Um der Frage nachgehen zu können, ob sich einer der Aufschlußschritte für die Erzprospektion in alpinen Gebieten besonders eignet, wurde schon bei der Auswahl der Proben für die Teilaufschlüsse darauf geachtet, jeweils mindestens ein Drittel der Proben aus der Nachbarschaft der bekannten Vererzungen in diese Untersuchungen miteinzubeziehen. Zu beachten ist, daß alle hier vorliegenden Resultate nur für die Fraktion < 0.18 mm (~ 80 mesh) der Bachsedimente gelten und diese in anderen Fraktionen völlig unterschiedlich ausfallen können.

Für diese Untersuchungen wurden die Ergebnisse aller Aufschlußmethoden wiederum graphisch aufbereitet. Die Abbildungen 47, 48 und 49 zeigen die Ergebnisse für jedes der drei Testgebiete jeweils am Beispiel zweier Elemente. Dargestellt sind elementweise die Analyseergebnisse aller 6 Aufschlußmethoden für jede der 30 analysierten Proben. Bei Gehalten unter der Nachweisgrenze wurde für die entsprechende Aufschlußmethode bei der betroffenen Probe nichts eingetragen und die Verbindung zu den Nachbarproben ist nicht hergestellt. Da die einzelnen Aufschlußmethoden z.T. sehr stark unterschiedliche Elementgehalte liefern, wurde die Achse, die den Elementgehalt angibt, logarithmisch skaliert. Die Probennummern entsprechen den Probennummern in Abb. 12, 13A und 8 und 14.

In Gebiet 1 ergibt sich, daß mit Aufschlußmethode 3 für Kupfer ein deutlich besseres Anomalie/Untergrundverhältnis zu erreichen ist. Der Vollaufschluß (6) zeigt eindeutige Einflüsse durch lithologische Effekte. Alle Teilaufschlußmethoden zeigen durch die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Analysen bedingte, starke Schwankungen. Insgesamt zeigt sich die Notwendigkeit einer sehr dichten Beprobung, um Vererzungen zuverlässig finden zu können.

In Gebiet 2 zeigen sich - vor allem bei Kupfer - bei fast allen Aufschlußmethoden klare Hinweise auf die bekannten Vererzungen. Auch in Aufschluß 1 (austauschbare Kationen) treten in diesem Gebiet, wenn auch sehr geringe, Metallgehalte auf. Bei Kupfer könnten die Aufschlüsse 2, 3, 5 und 6 für die Prospektion eingesetzt werden, wobei die Aufschlüsse 2, 3 und 5 ein deutlich besseres Anomalie/Untergrundverhältnis aufweisen als der Vollaufschluß 6. Für Blei wird die Trennung Anomalie/Untergrund schon deutlich schwieriger - als geeignet erweisen sich nur noch die Aufschlüsse 2 und 6, wobei - auch im Anomalienbereich - noch sehr starke Schwankungen zu beobachten sind. Bei Zink erweist sich Aufschluß 5 als besonders gut geeignet.

In Gebiet 3 zeigt sich ein gänzlich anderes Bild. Die Metallgehalte sind allgemein so niedrig, daß für die meisten Teilaufschlüsse nur noch sehr absätzig Kurven gezeichnet werden können, da die Gehalte oft unter der Nachweisgrenze liegen. Gebiet 3 ist gleichzeitig das Gebiet, in dem bei den Untersuchungen zur mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimente festgestellt wurde, daß die Fraktion < 0.18 mm am stärksten mit Quarz und Feldspat verdünnt ist. Weder für Kupfer noch für Kobalt zeigt sich eine deutliche Anomalie in Vererzungsnähe. Bei beiden Elementen zeigen sich - vor allem im Vollaufschluß - im Untergrundbereich sehr starke Beeinflussungen durch die Lithologie. Nur bei Kobalt zeigt sich im Vollaufschluß ein leichter Anstieg in unmittelbarer Vererzungsnähe, der aber bei Unkenntnis der Vererzung im "Untergrund-

rauschen" der Lithologie unterginge und nicht erkannt werden könnte. Bei Kobalt deutet sich auch an, daß bei verbesserter Reproduzierbarkeit Ausschluß 4 möglicherweise direkte Hinweise auf die Vererzung liefern könnte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß von den 6 getesteten Aufschlußschritten keiner die ideale Lösung ist. Der Vollaufschluß ist aber sicher der beste Kompromiß und war für die Basisaufnahme zweifellos die geeignete Wahl. In allen drei Testgebieten zeigt sich aber auch, daß für einzelne Elemente Aufschlußmethoden existieren, die einen Prospektionserfolg wahrscheinlicher machen würden. Leider aber ist die jeweils beste Aufschlußmethode elementabhängig und damit nur für Detailuntersuchungen oder in der Prospektion auf ein ganz gestimmtes Element einsetzbar. Aufschlüsse 2 (Karbonatfraktion), 3 (leicht reduzierbare Phasen) und 5 (organische Fraktion + Sulfide) scheinen dabei am erfolgversprechendsten. Die Reproduzierbarkeit der Analysen der Teilaufschlüsse ist jedoch noch sehr verbesserungsbedürftig.

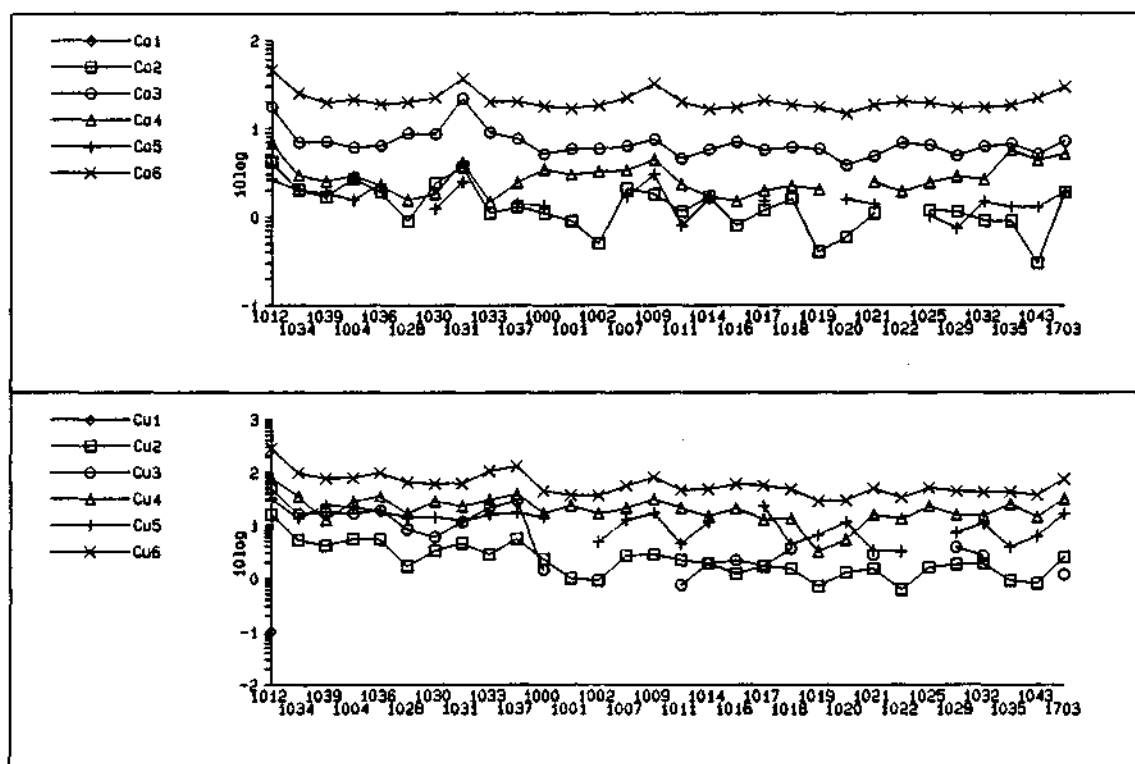


Abb. 47 Vergleich der Gehalte aller Proben aus Gebiet 1 in den verschiedenen Teilaufschlüssen am Beispiel der Elemente Kobalt und Kupfer. Bis einschließlich Probe 1037 sind die Proben von Mineralisationen beeinflusst (von links), von Probe 1037 nach rechts folgen "Untergrundproben".

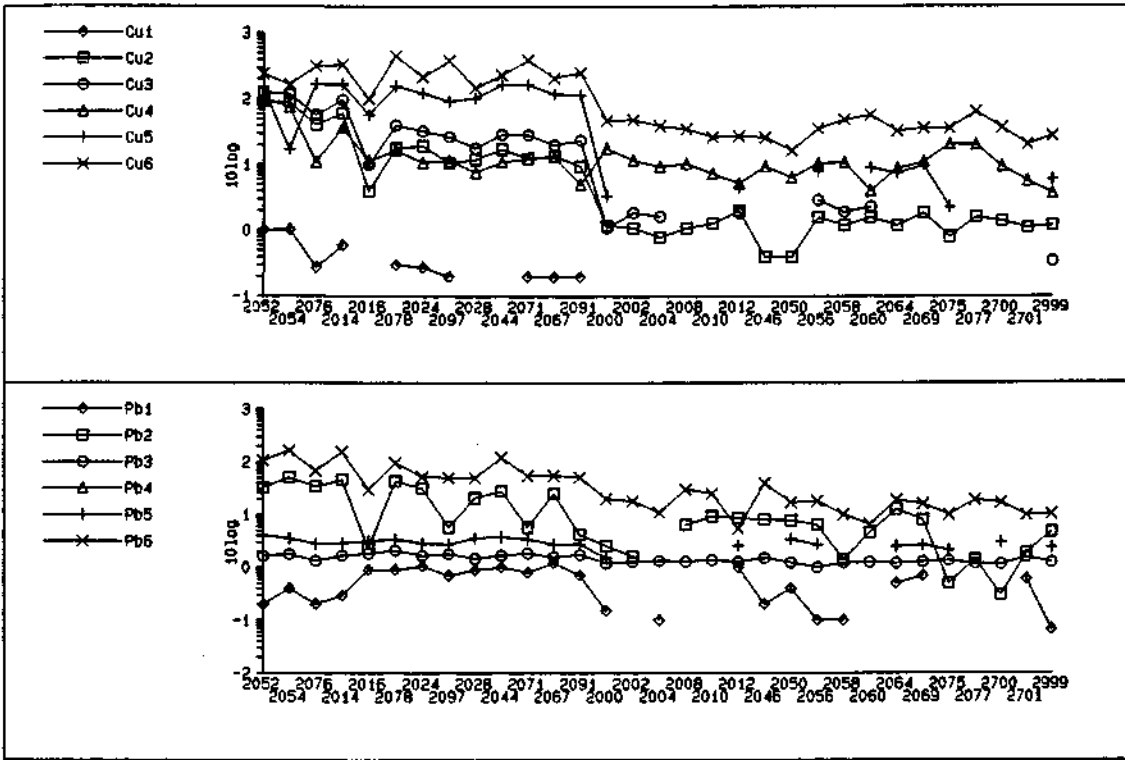


Abb. 48 Vergleich der Gehalte aller Proben aus Gebiet 2 in den verschiedenen Teilaufschlüssen am Beispiel der Elemente Kupfer und Blei. Von Probe 2052 bis einschließlich Probe 2091 sind die Proben von Vererzungen beeinflusst, der Rest sind "Untergrundproben".

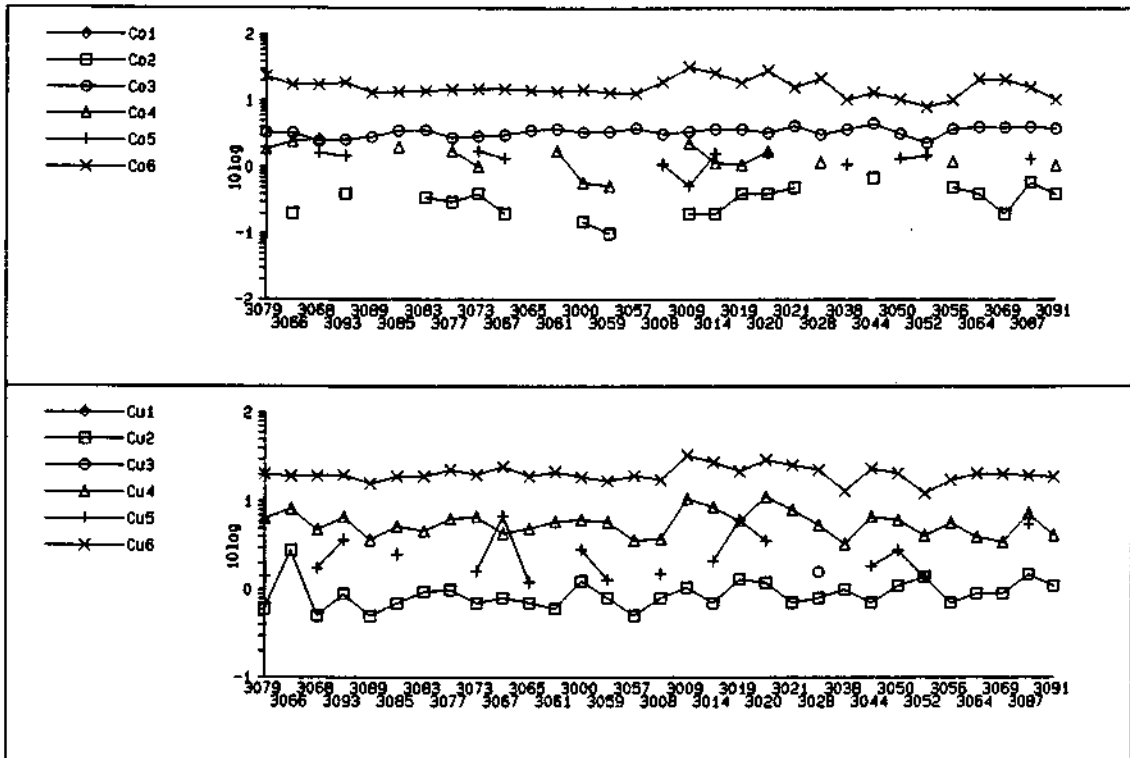


Abb. 49 Vergleich der Gehalte aller Proben aus Gebiet 3 in den verschiedenen Teilaufschlüssen am Beispiel der Elemente Kobalt und Kupfer. Von Probe 3079 bis einschließlich Probe 3057 könnten die Proben von der bekannten Vererzung beeinflusst sein, der Rest sind "Untergrundproben".

8. UNIVARIATE GEOCHEMISCHE KARTIERUNG

Die Datenanalyse und die geochemische Kartierung wurde für dieses Projekt unter Benutzung von Techniken der "Explorativen-Daten-Analyse" (EDA) nach Tukey (1977) durchgeführt.

Die Vorteile von EDA gegenüber den herkömmlichen, klassischen Statistiken sind bei Kürzl et al. (1985) ausführlich diskutiert und dokumentiert. Daher soll hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden.

Die in der Explorationsgeochemie üblicherweise verwendeten Methoden der klassischen Statistik bauen alle auf der Modellvorstellung (log-)normal verteilter Daten auf. Da aber geochemische Meßwerte in der Regel nicht (log-)normal verteilt sind, liefern diese Statistiken fast zwangsläufig irreführende Ergebnisse. Im Gegensatz zur klassischen Statistik werden in der explorativen Datenanalyse zunächst keine Modellannahmen gemacht. Stattdessen schaut man sich das Verhalten der Daten in verschiedenen graphischen Darstellungen an und entscheidet dabei die weitere Vorgangsweise. Ein Beispiel wäre die Kombination aus Verteilungsdichte, Boxplot, eindimensionalem Punktediagramm und Quantile-Diagramm (s. Kürzl et al. 1985). In der Kombination dieser Diagramme findet der Benutzer eine Fülle von Informationen über das Datenverhalten. Das Histogramm ist dabei überflüssig und wird nur noch wegen seiner weiten Verbreitung als Orientierungshilfe ebenfalls gezeichnet.

Für die univariate kartographische Darstellung geochemischer Meßwerte ist es notwendig die Daten in Klassen zu unterteilen. Eine Möglichkeit ist die Einteilung der Daten nach Histogrammklassen. Eine solche Klasseneinteilung ist jedoch subjektiv und läßt keine Vergleiche zwischen Verteilungen zu, die unterschiedliche Wertebereiche aufweisen. Um solche Vergleiche zu ermöglichen, müßte man die selten verwendete Methode der Klasseneinteilung nach Perzentilen verwenden. Ein Nachteil beider Methoden ist jedoch, daß keine explizite Anomaliendefinition vorliegt. In der höchsten Klasse werden immer Werte auftreten, es ist aber nicht gesagt, daß es sich bei diesen Werten tatsächlich auch um Ausreißer handelt. Zudem werden diese Methoden gerade aufgrund ihrer Subjektivität oft so eingesetzt, daß die "hohen" Analysenwerte in möglichst viele Klassen unterteilt werden, daß für die niedrigen und mittleren Wertebereiche aber nur 1-2 Klassen zur Verfügung gestellt werden und die Möglichkeit

- die sogenannten "Vierer" ("hinges"), die die "Box" begrenzen und
- der Median.

Der Median hat gegenüber dem Mittelwert den Vorteil, daß er unempfindlich gegen Ausreißer ist. Er teilt den Datensatz in zwei gleichgroße Hälften. Die beiden "Vierer" sind dann diejenigen Werte, die die verbleibenden Datenhälften wiederum genau halbieren. Somit gibt die Box genau jenen Bereich an, in dem 50 % der Analysenwerte liegen. Mit Hilfe der Breite der "Box" (hinge-spread) definiert man dann Grenzen für Ausreißer. Nach Tukey (1977) werden sie folgendermaßen über die Definition von "inneren Zäunen" festgelegt:

unterer Vierer - $(1.5 \times \text{hinge-spread})$,
oberer Vierer + $(1.5 \times \text{hinge-spread})$.

Daten außerhalb der Zaungrenzen werden als Ausreißer betrachtet. Die sogenannten angrenzenden Werte sind diejenigen Werte, die gerade noch in die Zaungrenzen fallen. Sie entsprechen in der Zeichnung den äußeren Grenzen des Boxplots. Bei Verwendung des Boxplots kann man mit den sich ergebenden "Grenzwerten" auch nie über den gegebenen Wertebereich hinauskommen, wie es bei Verwendung von Mittelwert und Standardabweichung durchaus passieren kann. Da die angrenzenden Werte bei einem entsprechend kompakten Datensatz mit Minimum oder Maximum zusammenfallen können, werden nicht künstlich Ausreißer erzeugt. Zusätzlich gibt die relative Lage der dargestellten Werte sofort einen Eindruck über die Gestalt der Verteilung (für eine genauere Beschreibung siehe Kürzl et al. 1985).

Die Wahl der Klassen für die Kartierung erfolgte für dieses Projekt derart, daß die mittleren 50 % der Daten (die Box) nur ein Symbol erhalten (s. Abb. 50). Die nächsten beiden Klassen liegen außerhalb der Box, repräsentieren aber noch keine Ausreißer. Zusätzlich werden noch untere und obere Ausreißer dargestellt.

Will man nun möglichst "objektive" Karten produzieren, in denen keine der Klassen übermäßig betont wird, kommt der Symbolwahl für die Repräsentation der Klassen in der Karte noch besondere Bedeutung zu.

Auch hierfür gibt es in der explorativen Datenanalyse Lösungen. Die sogenannten EDA-Symbole (Abb. 50) sind so konzipiert, daß sie in einer

Karte ein ausgewogenes Bild ergeben. Gleichzeitig werden bei Verwendung dieser Symbole maximal 5 Klassen kartiert: 3 Klassen um den Hauptdatenkörper abzüglich der Ausreißer darzustellen, und 2 optionale Klassen für die Ausreißer. Damit wird nicht nur für eine erste Datenanalyse die Interpretation der resultierenden Karten wesentlich erleichtert, sondern auch die Kartierung des Verfahrensfehlers durch die Auswahl zu vieler Klassen vermieden. Abbildung 51 zeigt als Beispiel eine solche Karte für die Daten der Basisaufnahme aus den Niederen Tauern (erweitertes Gebiet 2) verwendet wurden.

Will man aber die Karte so konzipieren, daß die für die Prospektion besonders interessanten oberen Ausreißer mehr betont werden, so besteht die Möglichkeit das letzte Symbol für die oberen Ausreißer (großes Kreuz in Abbildung 51) durch ein auffälligeres Symbol zu ersetzen und dieses zudem noch proportional zum Datenwert wachsen zu lassen. Dadurch wird in dieser Klasse dann noch als zusätzliche Information eine Aussage über den Absolutwert des Ausreißers gemacht. Dieses zeigt Abbildung 52 zusammen mit einem weiteren Vorteil des Boxplots: für As ergab die Laborkontrolle (Kap. 5.3), daß die Datenqualität (die Reproduzierbarkeit) sehr schlecht ist, daß also möglichst wenige Klassen kartiert werden sollten. Diese Entscheidung fällt beim Boxplot automatisch, bedingt durch die Datenstruktur. In Abbildung 52 werden nur mehr 3 Klassen ausgewiesen, ohne daß irgendein subjektiver Eingriff in die Daten erfolgte.

Auch bei dieser Methode stellen jedoch Werte, die vom Labor als "unterhalb der Nachweisgrenze" angegeben werden, ein Problem dar. Das GTI/Arsenal liefert diese Werte als negative Zahlen, wobei der Zahlenwert die Nachweisgrenze für das entsprechende Element ist.

Die Methode ist zwar problemlos in der Lage auch solche negativen Zahlen zu verarbeiten und ist natürlich auch gegen negative Ausreißer resistent. Es kann sich jedoch die Breite der Box beträchtlich verändern, wenn viele Werte unter der Nachweisgrenze liegen und damit als negative Zahlen eingehen. Dies führt dann auch zu einer größeren Aufspreizung der Zäune und damit zwangsläufig zu weniger Ausreißern. Zudem sind negative Elementgehalte in der Geochemie völlig sinnlos - der tatsächliche Gehalt der Proben an dem entsprechenden Element wird irgendwo zwischen 0 und der Nachweisgrenze liegen. Daher wurden alle diese Werte für unsere Betrachtungen grundsätzlich auf die halbe Nachweisgrenze gesetzt und gehen mit diesem Wert in die Berechnungen ein.

Bei der Varianzanalyse für die Einzelgebiete (Kap. 6.2.2) hatte sich ergeben, daß speziell in Gebiet 1 der Anteil der Verfahrensfehler an der Gesamtvariabilität für sehr viele Elemente so groß ist (über 50 %), daß sie sich nicht mehr sinnvoll interpretieren lassen werden (außer einer - eventuell auch schon zweifelhaften - Einteilung in hoch-niedrig und der stets möglichen Definition von Ausreißern). Insbesondere wird sich für diese Elemente kein eindeutiger Zusammenhang mit der Geologie mehr herstellen lassen. Gerade die Herstellung dieses Zusammenhanges ist für die vorliegenden Projekte jedoch besonders wichtig. Um den Verfahrensfehler auszugleichen, könnte man natürlich die Analysenergebnisse mehrerer Punkte mitteln -

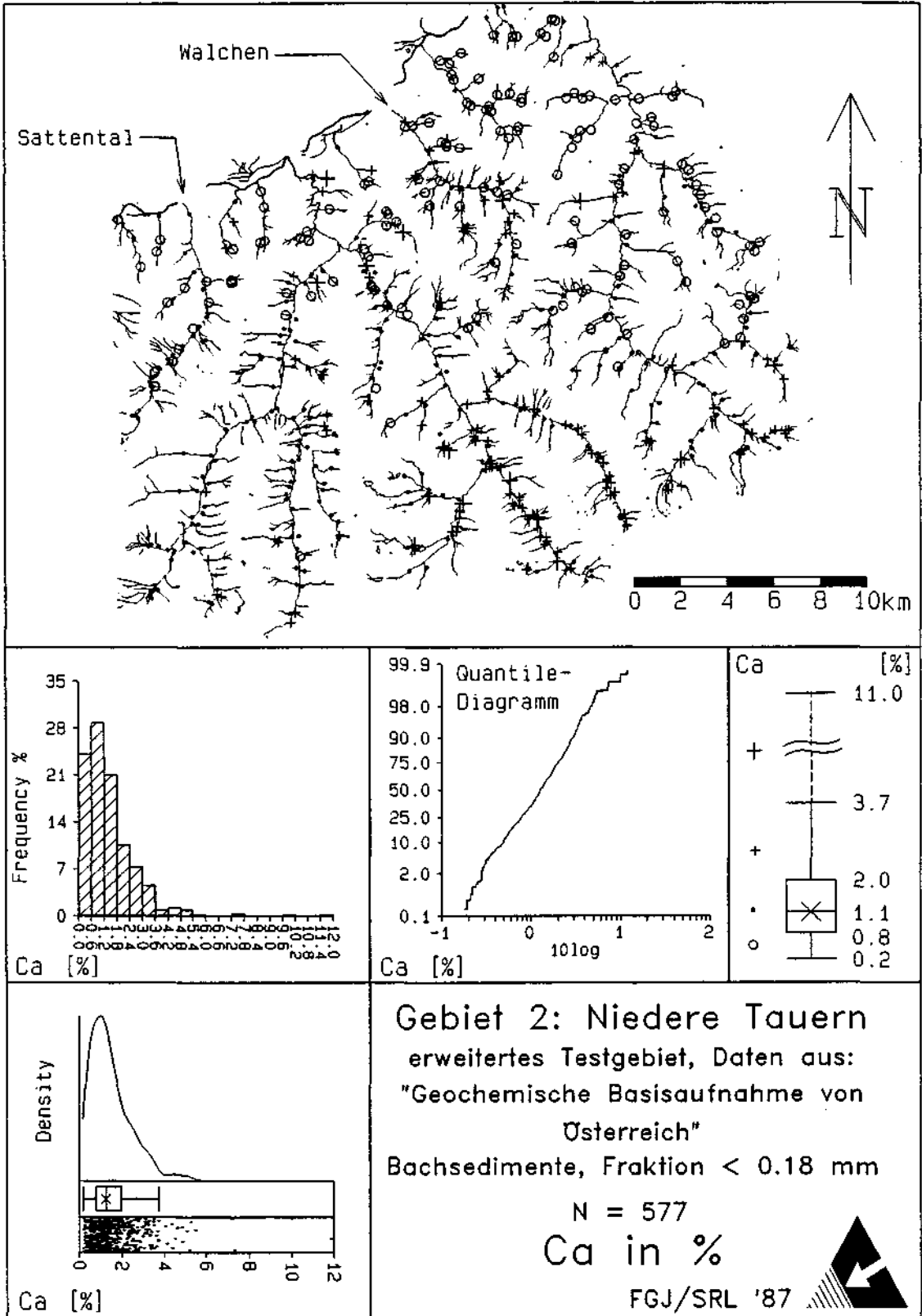


Abb. 51 Geochemische Kartierung der Kalziumgehalte der Bachsedimente im erweiterten Testgebiet 2 mit Originaldaten der Basisaufnahme unter Verwendung von Boxplot-Grenzen für die Klasseneinteilungen und EDA-Symbolen. Die Größe des erweiterten Testgebietes beträgt knapp 600 km². Der Maßstab obiger Karte entspricht etwa 1:350.000, trotzdem ist jeder einzelne Probenahmepunkt noch erkennbar. Man beachte die regionalen Unterschiede.

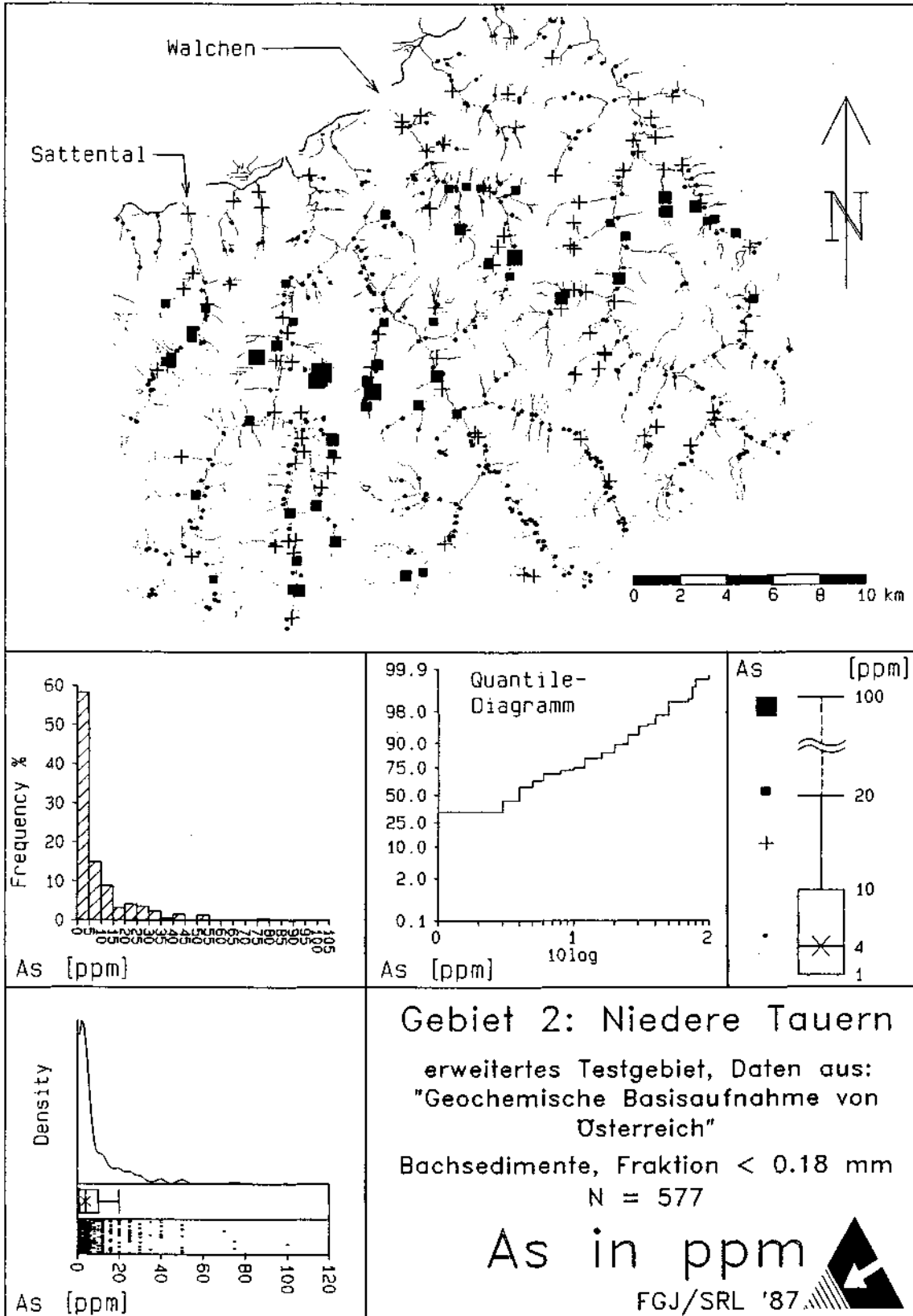


Abb. 52 Geochemische Kartierung der Arsengehalte der Bachsedimente im erweiterten Testgebiet 2 mit Originaldaten der Basisaufnahme unter Verwendung von Boxplot-Grenzen für die Klasseneinteilungen und wachsendem Ausreißersymbol zur Betonung der hohen Werte für die konventionelle Prospektion.

dies bedeutet jedoch einen beträchtlichen Verlust der Auflösung und wäre für das vorliegende Projekt mit seiner relativ kleinen Anzahl von Probenahmeorten auch nicht sehr sinnvoll. Im Gegensatz zu den Gegebenheiten der Basisaufnahme liegen für dieses Projekt für eine Vielzahl von Orten Analysen von Doppelproben oder doch zumindest Duplikatanalysen vor.

Daher kann durch Verwendung der Mittelwerte aller von einem Ort vorliegenden Analysenergebnisse der Verfahrensfehler teilweise ausgeglichen werden. Um die Karten auch für jene Elemente möglichst gut interpretierbar zu halten, die in den Varianzanalysen einen hohen Anteil der Verfahrensfehler an ihrer Gesamtvariabilität aufweisen, wurden für dieses Projekt grundsätzlich für alle Kartendarstellungen nur diese Mittelwerte verwendet. Damit ergibt sich ein etwas optimistischeres Bild zur Auswertbarkeit der Daten, als es für die Gegebenheiten der Basisaufnahme zutrifft. Schon in Abb. 25 wurde gezeigt, was passiert, wenn man Einzelanalysen von Elementen mit einem hohen Verfahrensfehler kartiert.

Zum Abschluß seien die Hauptvorteile der Klasseneinteilung nach Boxplot-Grenzen für geochemische Kartierungen noch einmal kurz zusammengefaßt:

- bis zu 25 % "wilder" (abweichender) Daten können auftreten, ohne daß die Wahl der Klassengrenzen beeinflusst wird;
- Ausreißer werden über eine objektive Methode, die auf der Datenstruktur basiert, definiert;
- die tatsächlich vorliegende Datenstruktur wird kartiert;
- die Kartierung des Verfahrensfehlers kann weitgehend vermieden werden;
- die resultierende geochemische Karte ist eine echte Dokumentation der Rohdaten und ist damit für Benutzer verschiedenster Fachdisziplinen verwendbar.

8.1 Geochemische Kartierung der Testgebiete

Für die geochemische Kartierung der Testgebiete wurden auf einem A4-Blatt die eigentliche Karte mit Histogramm, Quantile-Diagramm, Dichteschätzung, eindimensionalem Punktediagramm und Boxplot kombiniert (Abb. 51, 52). Für die Kartierung wurde die oben erwähnte Kombination aus EDA-Symbolen und wachsendem Ausreißersymbol verwendet (vgl. Abbildung 52).

8.1.1 Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone

Für Gebiet 1 hatte bereits die Varianzanalyse ergeben, daß eine Vielzahl von Elementen wegen des zu hohen Verfahrensfehlers besser nicht kartiert werden sollte (siehe Kap. 6.2.2.1). Dies wurde mit den gerade in diesem Gebiet sehr kleinräumig wechselnden Lithologien und den besonders steilen und reißenden Bächen erklärt.

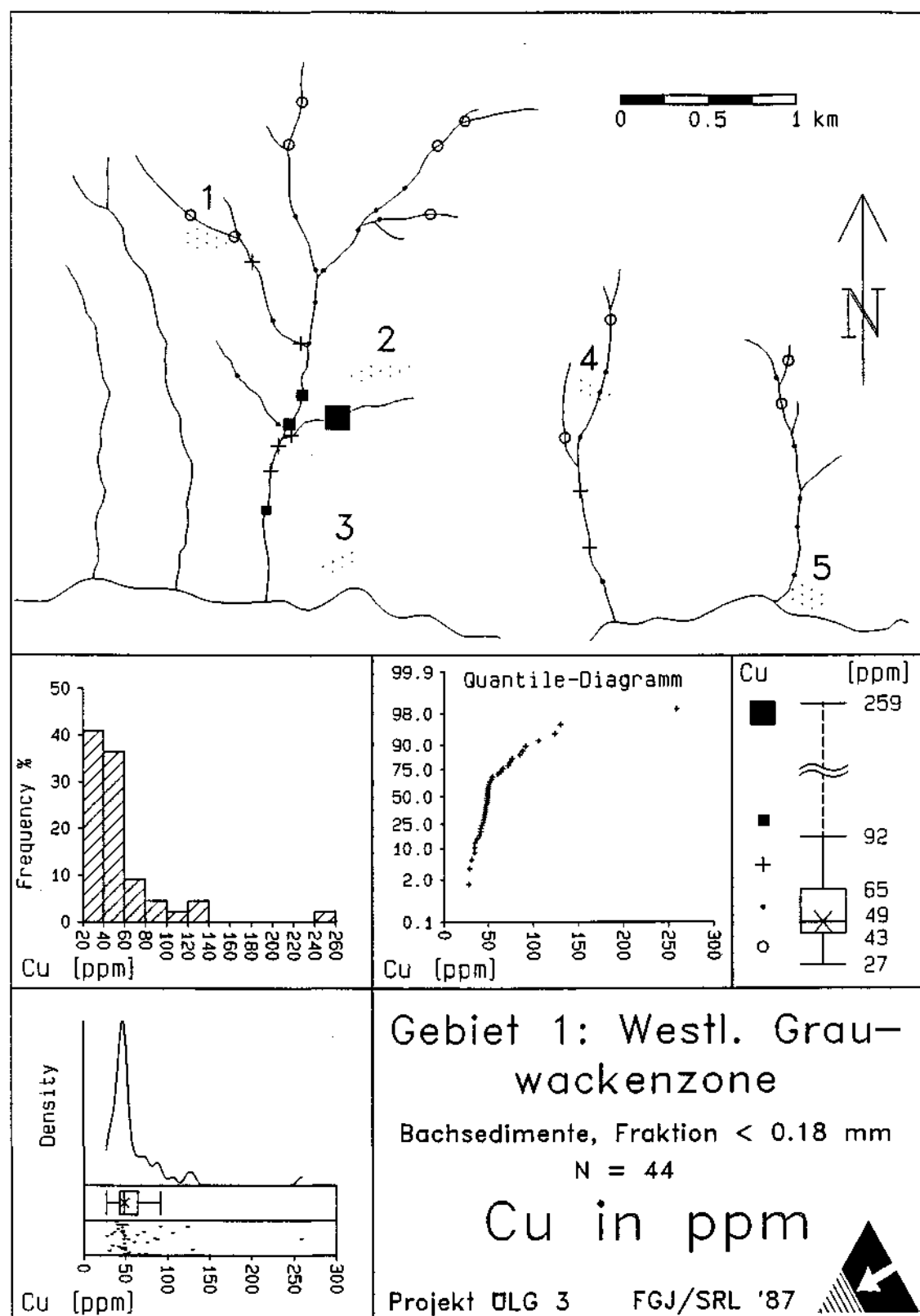


Abb. 53 Geochemische Kartierung der Kupfergehalte der Bachsedimente in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone. Die Klasseneinteilung erfolgte nach dem Boxplot. Die punktierten, nummerierten Bereiche markieren die Lage der bekannten Mineralisationen.

Kartiert man die wichtigsten vererzungsindikativen Elemente (siehe Tab. 2), so zeigt sich zudem, daß von 5 bekannten Mineralisationen in diesem Gebiet in den Bachsedimenten nur eine klar und eindeutig indiziert ist. Abbildung 53 zeigt dies am Beispiel Cu, dem wichtigsten Indikatorelement. In dieser Abbildung wurden die wichtigsten bekannten Mineralisationen von 1 - 5 durchnummeriert. Nur Vererzungsbereich 2 ist durch eine klare und eindeutige Anomalie gekennzeichnet. Bei Bereich 1 reichen alte Halden bis fast in den Bach und doch zeigt sich kein Ausreißer in den Bachsedimenten. In einer Bodenprobe aus diesem Bereich wurden immerhin über 2000 ppm Cu beobachtet. Unterhalb Bereich 4 wurden blaue Kupferhydroxidüberzüge auf Felsen im Bachbett beobachtet - im Bachsediment aber ergibt sich keine klare Anomalie. Bereich 3 und 5 konnten wegen ihrer Lage im Einzugsgebiet eines großen Flusses (Saalach) schon von vornherein nicht gefunden werden (im Rahmen der Basisaufnahme wurden fast ausschließlich Bäche 1. und 2. Ordnung beprobt, nicht jedoch die Hauptbäche und Flüsse).

Zudem ist auch noch die Transportweite der Anomalien außerordentlich gering. Wenige hundert Meter Bachlauf genügen, um den Elementgehalt von einem klaren Ausreißer zurück in den Untergrund abfallen zu lassen. Dabei läßt sich die schlechte Anomalienausbildung nicht durch die Wildwasserverbaue im Bachbett erklären. Auch oberhalb der Wildwasserverbaue werden die erwarteten Ausreißer nicht gefunden, während die wenigen Ausreißer im Hauptbach über mehrere Wildwasserverbaue hinweg zu beobachten sind. Auch die Beprobungsdichte ist mit 2,8 Proben/km² mehr als doppelt so hoch wie bei der Basisaufnahme und zumindest für regionale Projekte ist eine weitere Verdichtung der Probenahme nicht mehr mit vertretbarem Aufwand realisierbar.

Auch die Teilaufschlüsse (siehe Kap. 7.7) liefern keine Lösung. Viel mehr zeigt sich, daß bei relativ kleinen Vererzungen die Bachsedimentgeochemie - zumindest bei Verwendung der Fraktion < 0.18 mm - im alpinen Raum nicht die gewünschten Ergebnisse liefert.

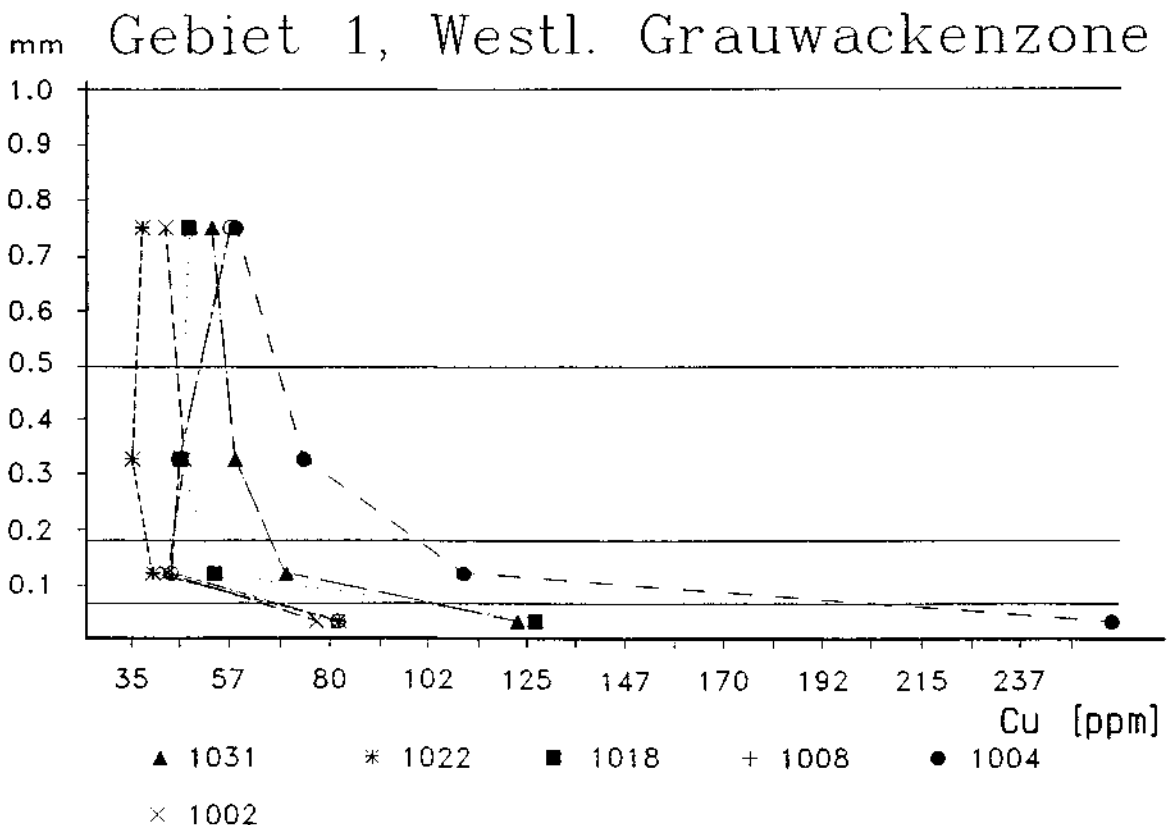


Abb. 54 Verteilung der Kupfergehalte in verschiedenen Kornfraktionen in Gebiet 1. Geschlossene Symbole: Proben aus der Nähe bekannter Mineralisationen; offene Symbole: "Untergrundproben".

Eine Lösung könnte natürlich die Verwendung einer anderen Kornfraktion sein. Abbildung 54 zeigt noch einmal die schon im Kapitel 7.5 diskutierten Resultate am Beispiel des Elementes Cu in diesem Gebiet. Deutlich zeigt sich für die 6 untersuchten Proben, daß nicht nur die Cu-Absolutwerte in der Fraktion < 0.064 mm bei weitem am höchsten sind, sondern außerdem auch noch das Verhältnis Anomalien/Untergrund viel besser wird.

Tab. 31 Zusammenfassung aller beobachteten Ausreißer in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, in Tabellenform. "-" kennzeichnet untere Ausreißer.

1001	Zr (ppm)						
	223						
1006	Fe- (%)						
	4.2						
1007	Mn (ppm)						
	992						
1008	Fe- (%)	Mn-(ppm)					
	4.2	474					
1009	Co (ppm)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)		
	29	6.4	2.2	1010.2	65		
1011	Zn (ppm)						
	132						
1012	As (ppm)	Ca (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	P (ppm)	LF
	52	114	47	259	944.8	1203	190.5
1013	Y -(ppm)						
	13						
1015	Ag-(ppm)	Ca (%)	Mg (%)	Pb (ppm)	Zr (ppm)		
	0.01	3.31	2.7	44	257		
1016	As (ppm)						
	21						
1017	Zr (ppm)						
	228						
1019	Zn (ppm)						
	152						
1025	Mo (ppm)	Sn (ppm)					
	2.5	5.3					
1031	As (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Sb (ppm)		
	22	42	1244.2	87	3		
1032	Cd (ppm)						
	1						
1033	Cu (ppm)						
	124						
1034	LF						
	187						
1035	Sb (ppm)	Zn-(ppm)					
	5	51					
1036	Cu (ppm)						
	106						
1037	Cu (ppm)						
	130						
1041	Cr (ppm)						
	138						
1043	Nb-(ppm)	U (ppm)	Y (ppm)				
	13	9	167				
1703	Co (ppm)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Y (ppm)	W (ppm)
	29	6.4	2.2	936.7	65	170	8

Ein weiteres, sich schon für dieses kleine Testgebiet ergebende Problem, ist die Vielzahl der Einzelementkarten, von denen gerade in diesem Gebiet viele zudem noch unzuverlässig sind. Einer sinnvollen Interpretation steht diese Kartenflut eher im Weg. Eine sehr einfache erste

Art der Informationsverdichtung stellt Tabelle 31 dar. In dieser Tabelle ist jeder Punkt, für den sich für eines der 36 analysierten Elemente über den Boxplot definierte Ausreißer finden, mit den entsprechenden Elementen unter Angabe der Absolutwerte angeführt. So lassen sich sehr leicht lithologiebezogene und möglicherweise vererzungsbedingte Multielementanomalien finden und interpretieren.

8.1.2 Gebiet 2: Niedere Tauern

In Gebiet 2 liegen die Dinge gänzlich anders als in Gebiet 1. Zum einen zeigt die Varianzanalyse (siehe Kapitel 6.2.2.2), daß sich fast alle Elemente sinnvoll auswerten lassen sollten. Zum anderen ist die bekannte Vererzung in diesem Bereich ein großer Bergbau mit riesigen Halden.

Wie aus den Elementverteilungskarten (als Beispiel siehe Abb. 55, Cu) ersichtlich, hätte für dieses Entwässerungsgebiet eine einzige Probe im Walchenbach gleich oberhalb Öblarn genommen ausgereicht, um den alten Bergbau wiederzufinden. Alle weiteren Anomalien führen dann nur noch näher an die Ursache der Anomalien - den Bergbau - heran, liefern aber sonst keine wesentlichen zusätzlichen Informationen. Die einzelnen Elemente zeigen dabei recht unterschiedliche Verhaltensweisen. Nur Ag, Cu, Pb und Sb zeigen einen durchgehenden, vom Bergbau ausgehenden rund 5 km langen Anomalienzug, wobei dieser sich bei Kupfer am deutlichsten von der Untergrundpopulation abhebt (Abb. 55). Als "nächstbestes" Element zeigt Zinn einen sehr deutlichen Anomalienzug, die Analysenwerte gehen jedoch sehr schnell auf nur schwach anomal zurück und es treten im Walchenbach vereinzelt Probenahmestellen auf, die in die oberste Untergrundklasse der Zinnverteilung fallen. Örtlich extrem begrenzte Anomalien weist Zink auf. Die Anomalien lassen sich nach Einmündung von Wolfegg-Graben und Neudeggbach in den Hauptbach nur noch über 2 Probenahmestellen (etwas mehr als 1 km) hinweg eindeutig feststellen, danach fallen die Werte bereits in die oberste Untergrundklasse der Zinkpopulation zurück. Arsen schließlich zeigt überhaupt keine eindeutige Anomalie im Zusammenhang mit dem Bergbau. Die Arsenwerte sind allerdings in der gesamten Gegend recht hoch, die Einbeziehung weiterer Analysenwerte aus umliegenden Bächen in die statistischen Berechnungen könnte eventuell zu Veränderungen (s. Abb. 52) führen. Auch eine multivariate Gruppierung mit anschließender Ausreißerberechnung für jede Gruppe könnte ein anderes Ergebnis zeigen. Eine wesentliche Rolle spielt aber sicher auch die große Ungenauigkeit der Arsenanalysen selbst in hohen Wertebereichen (Reproduzierbarkeit um +/- 50 %).

Es zeigt sich in diesem Gebiet sehr deutlich, welchen großen Einfluß die von alten Bergbauen, Schürfen und Halden ausgehende "Kontamination" der Bachsedimente mit Metallen hat. Es besteht kaum eine Hoffnung mit einfachen statistischen Methoden diese Einflüsse wegzufiltern. Nur wenn dies gelingt, bestehen Aussichten auch neue, unverritzte Vererzungen, die zudem für gewöhnlich kaum im Bach ausbeissen werden, zu finden. Diese werden sich sicherlich nicht gegen die hohen Ausreißer, die von den ehemaligen Bergbauen ausgehen, absetzen. Die von ihnen ausgehenden Veränderungen der Bachsedimentgeochemie werden sehr subtil sein und sich nur in der Kombination mehrerer Elemente erkennen lassen. Eine wirkliche Erfolgsaussicht neue Vererzungen und Fortsetzungen von bekannten Vererzungen zu finden, besteht dabei voraussichtlich sogar nur, wenn es gelingt von den klassischen Erzelementen wegzukommen.

Auch die Herausnahme der eindeutig von alten Bergbauen ausgehenden Anomalien aus den Datensätzen wird in den meisten Fällen nicht weiterhelfen, da dann die Daten zu homogen werden, und sich keine weiteren Ausreißer mehr abtrennen. Gerade Bachsedimente weisen in Gegenden, in denen Kontamination zu erwarten ist, einen weiteren schwerwiegenden Nachteil auf. Durch die Verschleppung dieser "Kontamination" über mehrere Probestellen hinweg, beeinflussen zunächst weil mehr höhere Werte den Datensatz als in diesem Falle wünschenswert ist. Zudem ist es nicht mehr möglich, im Verlauf des Baches, der einmal von einem bekannten Bergbau ausgehend anomale Metallkonzentrationen in seinem Sediment mit sich führt, noch neue, z.B. von unbe-

kannten Fortsetzungen der bekannten Vererzungen ausgehende Anomalien zu erkennen, selbst wenn es sich um hohe Ausreißer handelt. Auch hier können bestenfalls multivariate Auswertungen noch weiterhelfen.

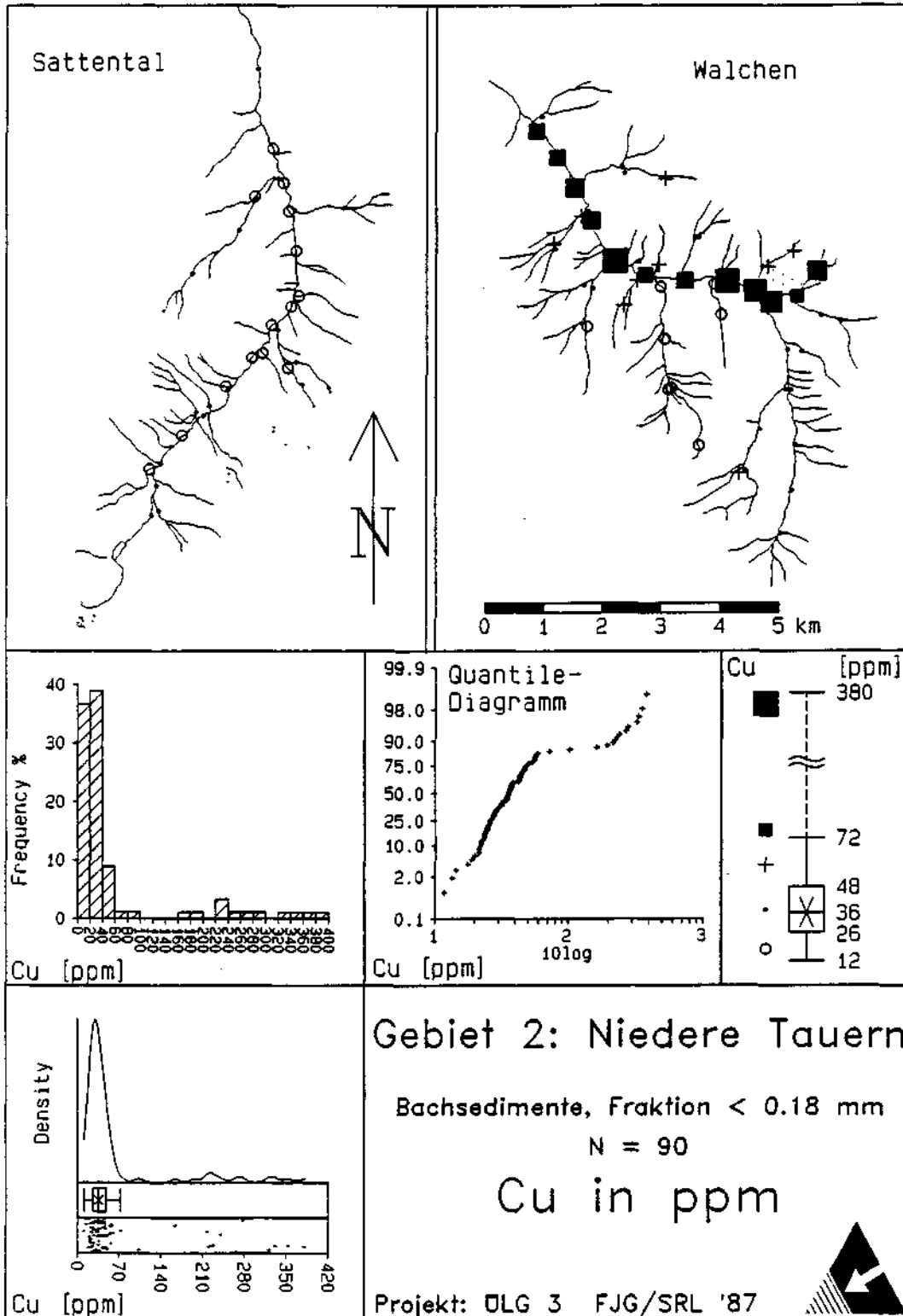


Abb. 55 Geochemische Kartierung der Kupfergehalte der Bachsedimente in Gebiet 2, Niedere Tauern

Tab. 32 Zusammenfassung aller beobachteten Ausreißer in Gebiet 2, Niedere Tauern, in Tabellenform. "-" kennzeichnet untere Ausreißer.

2000	Cd (ppm)								
	1								
2002	Sb (ppm)								
	4								
2009	Mn (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)						
	1779	53	444						
2014	Ag (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Sn (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	
	1.93	39	332	153	25	23.67	829	1.04	
2016	Ag (ppm)	Cu (ppm)	Sb (ppm)						
	0.14	103	3						
2017	Mo (ppm)								
	1.7								
2020	P (ppm)	Sr (ppm)							
	3277	348							
2021	Ce (ppm)	La (ppm)							
	177	181							
2023	Mn (ppm)	Zr (ppm)							
	1805	406							
2024	Ag (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Sn (ppm)	Zn (ppm)			
	0.76	228	95	7	10.37	288			
2026	Co (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)						
	37	372	164						
2027	Ag (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)						
	0.22	46	469						
2028	Ag (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)					
	0.28	196	50	5					
2030	Ag (ppm)	As (ppm)	Sb (ppm)						
	0.57	157	5						
2033	As (ppm)	Tl (ppm)							
	167	1.2							
2038	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)					
	251	90	316	204					
2040	Co (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)				
	38	278	114	336	221				
2041	Zr (ppm)								
	411								
2042	Co (ppm)	Cr (ppm)	Mg (‰)	Ni (ppm)	Y (ppm)				
	43	504	42468	182	205				
2044	Ag (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Sn (ppm)	Zn (ppm)		
	0.59	240	1886	92	4	9.15	183		
2045	Y (ppm)	Zr (ppm)							
	10	101							
2047	W (ppm)								
	22								
2048	Sr (ppm)								
	360								

Fortsetzung Tabelle 32

2052	Ag (ppm) 1.6	As (ppm) 121	Cu (ppm) 276	Pb (ppm) 135	Rb (ppm) 164	Sb (ppm) 24	Sn (ppm) 26.33	Th (ppm) 34	Zn (ppm) 490	Ti (ppm) 1.01
2053	Mo (ppm) 1.6	Sb (ppm) 4								
2054	Ag (ppm) 2.3	Cu (ppm) 164	Mo (ppm) 9.3	Pb (ppm) 165	Rb (ppm) 166	Sb (ppm) 27	Sn (ppm) 38	Zn (ppm) 416	Cd (ppm) 2.71	Ti (ppm) 1.2
2057	Sr (ppm) 399									
2058	Cr (ppm) 264	Ni (ppm) 103	Y (ppm) 191							
2060	Co (ppm) 37	Cr (ppm) 307	Ga (ppm) 71	Ni (ppm) 95	Sb (ppm) 3	Y (ppm) 235				
2062	Ce (ppm) 168									
2065	LF 326									
2067	Ag (ppm) 0.55	Cu (ppm) 217	Pb (ppm) 70	Sb (ppm) 4	Sn (ppm) 9.95					
2070	Y (ppm) 11	Zr (ppm) 95								
2071	Ag (ppm) 0.51	Cu (ppm) 265	Pb (ppm) 66	Sb (ppm) 7	Sn (ppm) 6.97					
2076	Ag (ppm) 1.4	Cu (ppm) 321	Pb (ppm) 74	Sb (ppm) 8	Sn (ppm) 14.5	Zn (ppm) 285	Cd (ppm) 1.31			
2077	Ba (ppm) 934									
2078	Ag (ppm) 0.42	Cu (ppm) 353	Mn (ppm) 1787.5	Pb (ppm) 84	Sb (ppm) 6	Sn (ppm) 9.35	Zn (ppm) 276	Cd (ppm) 1.5		
2079	Co (ppm) 47	Cr (ppm) 438	Ni (ppm) 180	Y (ppm) 218						
2081	Cr (ppm) 249	Ni (ppm) 89								
2083	Ce (ppm) 174									
2087	Nb (ppm) 64	Y (ppm) 190	W (ppm) 17							
2089	As (ppm) 529									
2091	Ag (ppm) 0.3	Cu (ppm) 221	Pb (ppm) 58	Sb (ppm) 6						
2093	Co (ppm) 42	Cr (ppm) 323	Ni (ppm) 136	Y (ppm) 207						
2097	Ag (ppm) 0.31	Cu (ppm) 380	Pb (ppm) 50	Sb (ppm) 6	Sn (ppm) 7.2					

Für die Basisaufnahme wurde, wie oben erwähnt, insofern ein etwas anderes Beprobungsmuster gewählt, als große Bäche kaum beprobt wurden. Dadurch ist der Einfluß von Kontaminationen auf die Statistiken von vornherein geringer. Allerdings entfällt damit auch die sofortige Bestätigung von Einzelpunktanomalien durch weitere erhöhte Werte bachabwärts.

Als lithologische Besonderheit fallen die Grünschieferzüge im Hangenden der Walchener-Vererzung in den Karten als Co-, Cr-, Mg-, Ni- und V-Anomalien auf.

Je größer das Untersuchungsgebiet wird, desto schwieriger ist bei 36 analysierten Elementen die manuelle Überprüfung auf Interelementbeziehungen und Multielementanomalien. Dies müßte ja durch Vergleich von 36 Karten für jeden einzelnen Probenahmepunkt erfolgen. Tab. 32 zeigt die schon in Kapitel 8.1.1 beschriebene Ausreißerdokumentation. Wie erwähnt, sollte vom alten Bergbau eine Ag-, As-, Cu-, Pb-, Sb-, Sn- und Zn-Multielementanomalie ausgehen. Diese Multielementanomalie - oder zumindest eindeutige Teile davon (Arsen fehlt grundsätzlich) - ist in dieser Tabelle recht häufig erkennbar. Gleichzeitig gibt diese Art der Zusammenfassung noch wichtige Hinweise auf mögliche weitere Begleitelemente. Die eindeutig vom Bergbau ausgehenden Anomalien können schon durch ihre Elementkombination sehr schnell von anderen Anomalien unterschieden werden. Ebenso deutlich zeigen sich die von den Grünschieferzügen ausgehenden Co-, Cr-, Ni- und V-Anomalien, wobei jedoch nicht immer alle vier Elemente zusammen auftreten, sondern oft nur eine Dreierkombination dieser Elemente zu beobachten ist. Nur eine der erhaltenen Multielementanomalien weist jedoch auf ein neues Hoffungsgebiet hin. Es handelt sich um Probe 2030 aus dem oberen Englitztal. Die vom Bergbau ausgehenden hohen Anomalien würden aber auch praktisch alle eventuell noch in den Daten verborgenen, kleineren Hinweise wirkungsvoll maskieren.

8.1.3 Gebiet 3: Stubalpe

Auch für dieses Gebiet ergab die Varianzanalyse, daß sich die Mehrzahl der Elemente sinnvoll kartieren läßt. Bei der Vererzung handelt es sich jedoch um ein kleineres Gangvorkommen. Große Bergbauhalden reichen allerdings bis an den Bach heran und bei einer Prospektion lassen sich auch im Bachgeröll mit Kupferkies durchsetzte Erzbrocken finden.

Umso erstaunlicher ist, daß sich keinerlei Anomalien in der Umgebung der bekannten Vererzung bei der geochemischen Kartierung finden lassen. Abbildung 56 zeigt dies am Beispiel Kupfer. Die einzige wesentliche Kupferanomalie tritt im Stüblergraben in mehreren Kilometern Entfernung zum bekannten Bergbau auf. Nur für Arsen zeigen sich einige absätzigte Anomalien im Kolthgraben. Diese dürften im Zusammenhang mit dem alten Bergbau stehen, würden aber kaum dazu führen sich dieses Gebiet genauer anzusehen oder es gar als prospektionswürdig auszuweisen. Die erste As-Anomalie tritt überhaupt erst 700 m bachaufwärts von der bekannten Vererzung auf. Da die dann folgenden 5 weiteren "anormalen" Probenahmepunkte nur 5 von 13 beprobten Punkten repräsentieren, an denen sich ein Vererzungseinfluß zeigen sollte, hinge hier ein Prospektionserfolg auch noch sehr stark vom Zufall ab, da es offensichtlich darauf ankommt, welcher Punkt im Bachverlauf beprobt wird.

Ein Grund für die schlechte Ausreißererkenntnis in diesem Gebiet ist sicherlich die mineralogische Zusammensetzung der Bachsedimente. Die entsprechenden Untersuchungen hatten ergeben, daß in Gebiet 3 die Verdünnung durch Quarz und Feldspat am größten ist. Betrachtet man die Untersuchungen zur Verteilung der Metallgehalte in den verschiedenen Kornfraktionen, so zeigt sich gerade in diesem Gebiet, daß die Proben aus der Umgebung der Vererzung sich erst bei Verwendung der Fraktion < 0.064 mm klar vom Untergrund abheben. Interessanterweise zeigen sich in diesem Gebiet für die meisten Proben auch in den gröberen Fraktionen deutlich höhere Metallgehalte als in der verwendeten Fraktion < 0.18 mm, so daß hier möglicherweise die Verwendung von Schwermineralkonzentraten zu einem Prospektionserfolg geführt hätte.

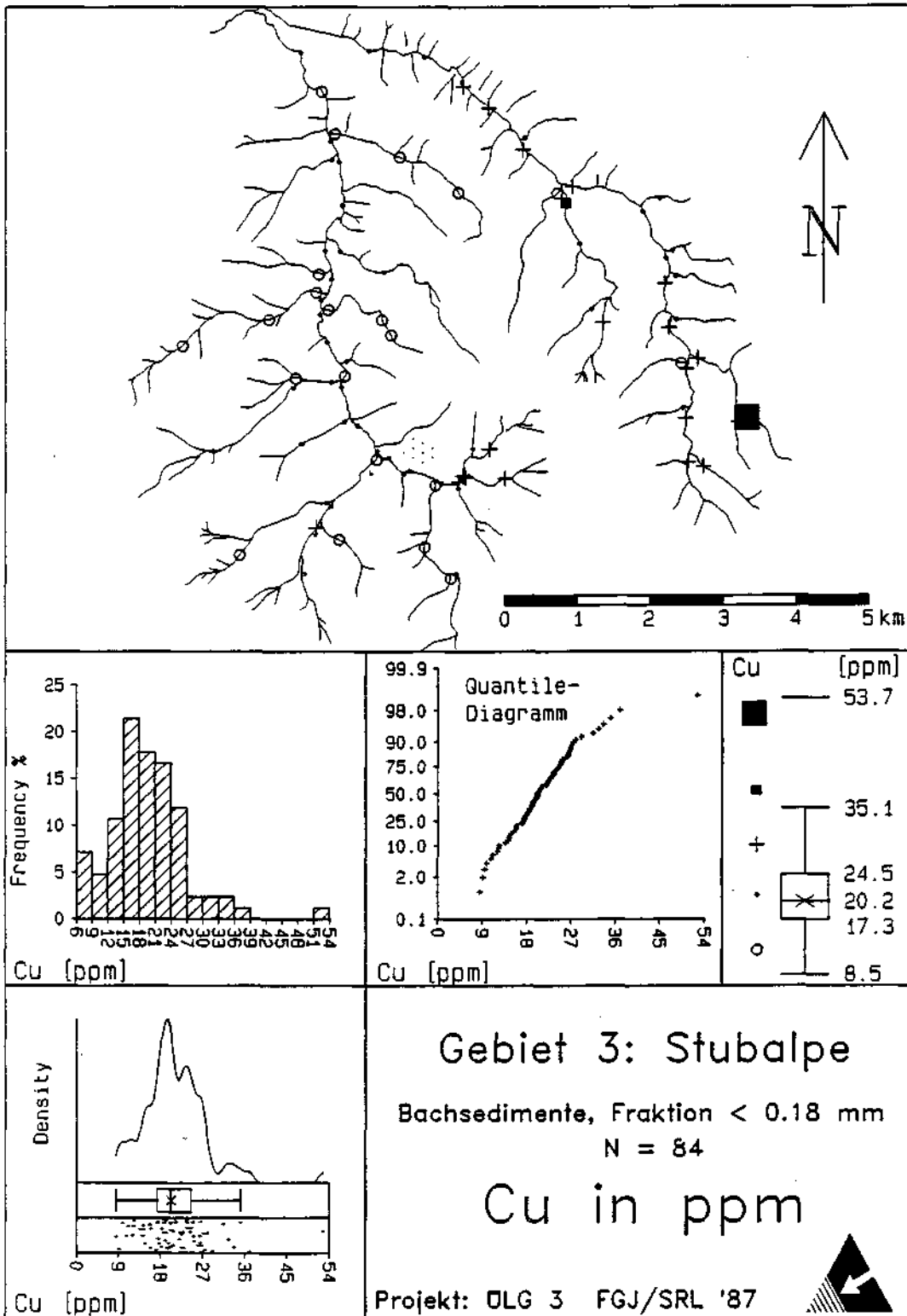


Abb. 56 Geochemische Kartierung der Kupfergehalte der Bachsedimente in Gebiet 3, Stubalpe

Tab. 33 Zusammenfassung aller beobachteten Ausreißer im Gebiet 3, Stubalpe, in Tabellenform.

[illegible]

Fortsetzung Tabelle 33

3034	U (ppm) 8	Y (ppm) 64	Zr (ppm) 347			
3036	Ca (%) 5.76	Y (ppm) 41				
3037	Ag (ppm) 0.09	Ba (ppm) 686	K (%) 2.4	P (ppm) 1617		
3038	Ba (ppm) 648	Cu (ppm) 53	K (%) 2.5	Mo (ppm) 1.13	Sb (ppm) 2	Zn (ppm) 156
3040	Zr (ppm) 311					
3041	Cd (ppm) 0.79					
3043	Ba (ppm) 692	Cd (ppm) 0.97	Tl (ppm) 0.38			
3044	Mo (ppm) 1.1					
3058	Y (ppm) 9					
3059	As (ppm) 16					
3068	As (ppm) 20					
3069	Cr (ppm) 271	Ni (ppm) 95				
3071	Cd (ppm) 0.65					
3073	As (ppm) 16					
3079	Al- (%) 6.5					
3083	As (ppm) 18					
3089	As (ppm) 20					
3093	As (ppm) 23					
3095	Mo (ppm) 0.97					
3097	LF 265					

Da schon bei den Einzelementkarten keine Anomalien im Bereich der Vererzung auftreten, ist natürlich auch bei Betrachtung der "univariaten" Multielementanomalien (Tab. 33) nicht zu erwarten, daß die Vererzung nun plötzlich gefunden wird.

Die sich ergebenden Multielementanomalien sind ganz überwiegend lithologiebedingt. Punkt 3039 mit einer Ba-, Cu-, K-, Mo-, Sb- und Zn-Anomalie liegt im Bereich der bei Friedrich im Lagerstättenarchiv aufgeführten Be-, Au-Mineralisation. Ob hier ein Zusammenhang besteht, muß dahingestellt bleiben. Auf jeden Fall häufen sich im oberen Teil des Stüblergrabens eine ganze Reihe von Ausreißern.

Insgesamt deutet sich für Gebiet 3 an, daß es sich bei Einsatz multivariater Methoden sehr gut über die Geochemie lithologisch kartieren lassen müßte. Die univariate Auswertung versagt weitgehend, wenn es darum geht die bekannte Vererzung zu finden. Ohne Kenntnis der Existenz und Lage des alten Bergbaues würden wohl auch die nur schwach ausgeprägten Arsenausreißer in einem regionalen Explorationsprojekt kaum weitere Beachtung finden.

8.2 Verfolgung der Elementgehalte im Bachverlauf

Dadurch, daß für diese Projekte die Beprobung nicht nur auf Bäche 1. und 2. Ordnung beschränkt blieb, sondern auch die Hauptbäche jeweils oberhalb des Zuflusses eines Nebenbaches beprobt wurden, ergibt sich eine zusätzliche Möglichkeit der Auswertung. Es läßt sich das Elementverhalten entlang eines Baches verfolgen. Für dieses Projekt wird dabei jeweils das Verhalten entlang des Hauptbaches betrachtet, wobei die zufließenden Nebenbäche noch mit einem gesondertem Symbol, je nach dem, ob sie orographisch links oder rechts des Hauptbaches zufließen, in die betreffenden Diagramme eingetragen und gekennzeichnet wurden. Damit läßt sich genau verfolgen, welchen Einfluß ein Lithologiewechsel oder auch der Zufluß eines Nebenbaches mit Vererzungen oder einer anderen Lithologie in seinem Einzugsgebiet auf das Verhalten der Elemente im Sediment der Hauptbäche hat. Ein weiterer großer Vorteil bei dieser Vorgangsweise ist, daß man sich das Rohdatenverhalten unabhängig von irgendwelchen Statistiken anschauen kann. Um verfahrensbedingte Schwankungen möglichst gering zu halten wurden für die Auswertungen in allen drei Testgebieten jeweils die Mittelwerte aller Analysen von jedem Probenahmeort verwendet.

8.2.1 Gebiet 1: Westliche Grauwackenzone

Abbildung 57 zeigt das Ergebnis der oben beschriebenen Vorgangsweise für Gebiet 1. Da das Gebiet sehr klein ist, konnten gleich alle Bäche in die Untersuchung miteinbezogen werden. Hier sind nur die Ergebnisse für Cu sowie einige der Hauptelemente dargestellt. Für Cu ist im Erzgraben (Hauptsymbol: Quadrat) deutlich der Einfluß der bekannten Vererzungen (s. Abb. 53) zu erkennen. Probe 1031 steigt als erste im Profilverlauf etwas an. Ganz auffällig sind die beiden

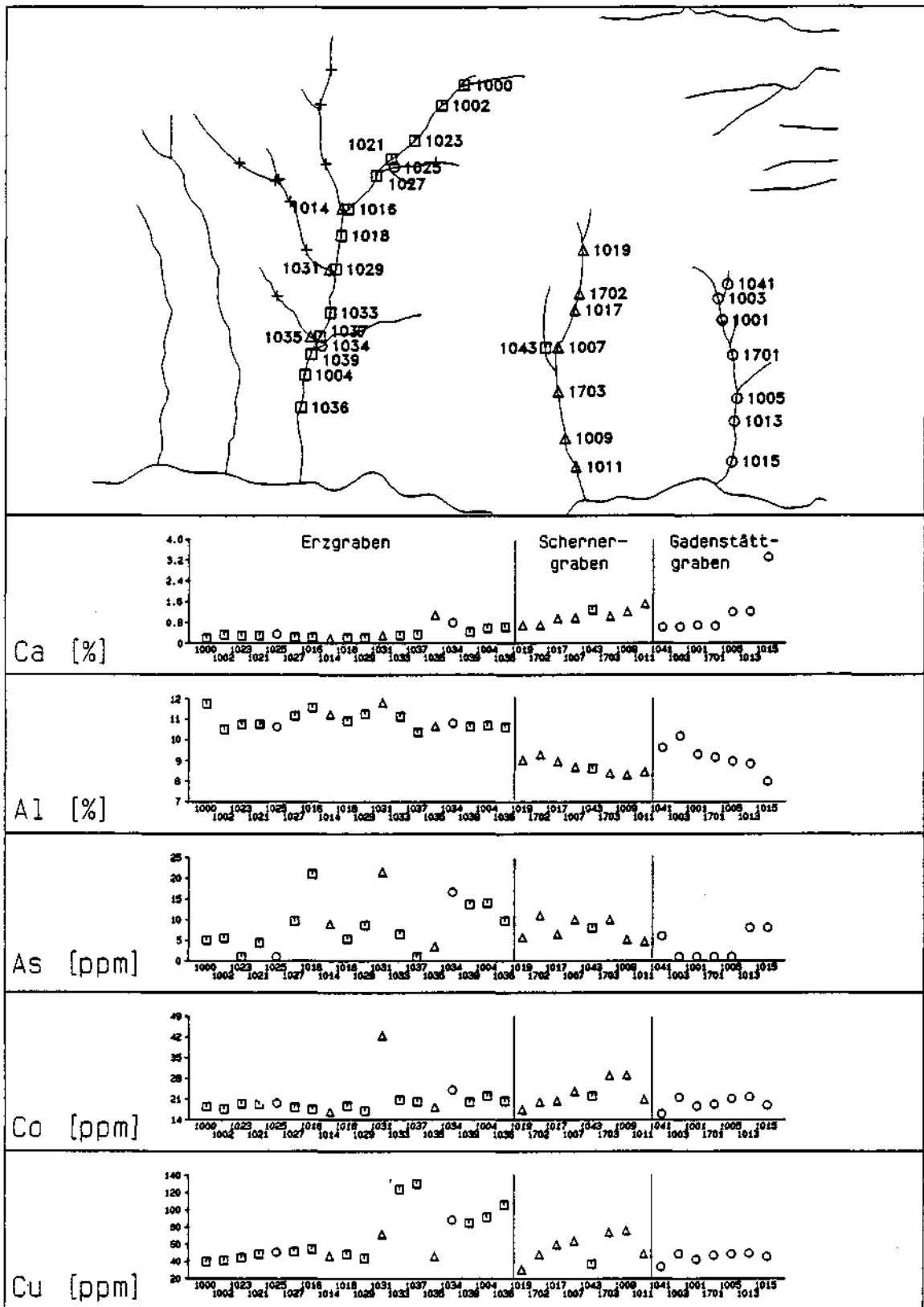


Abb. 57 Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 1, Westliche Grauwackenzone, am Beispiel der Elemente Kalzium, Aluminium, Arsen, Kobalt und Kupfer.

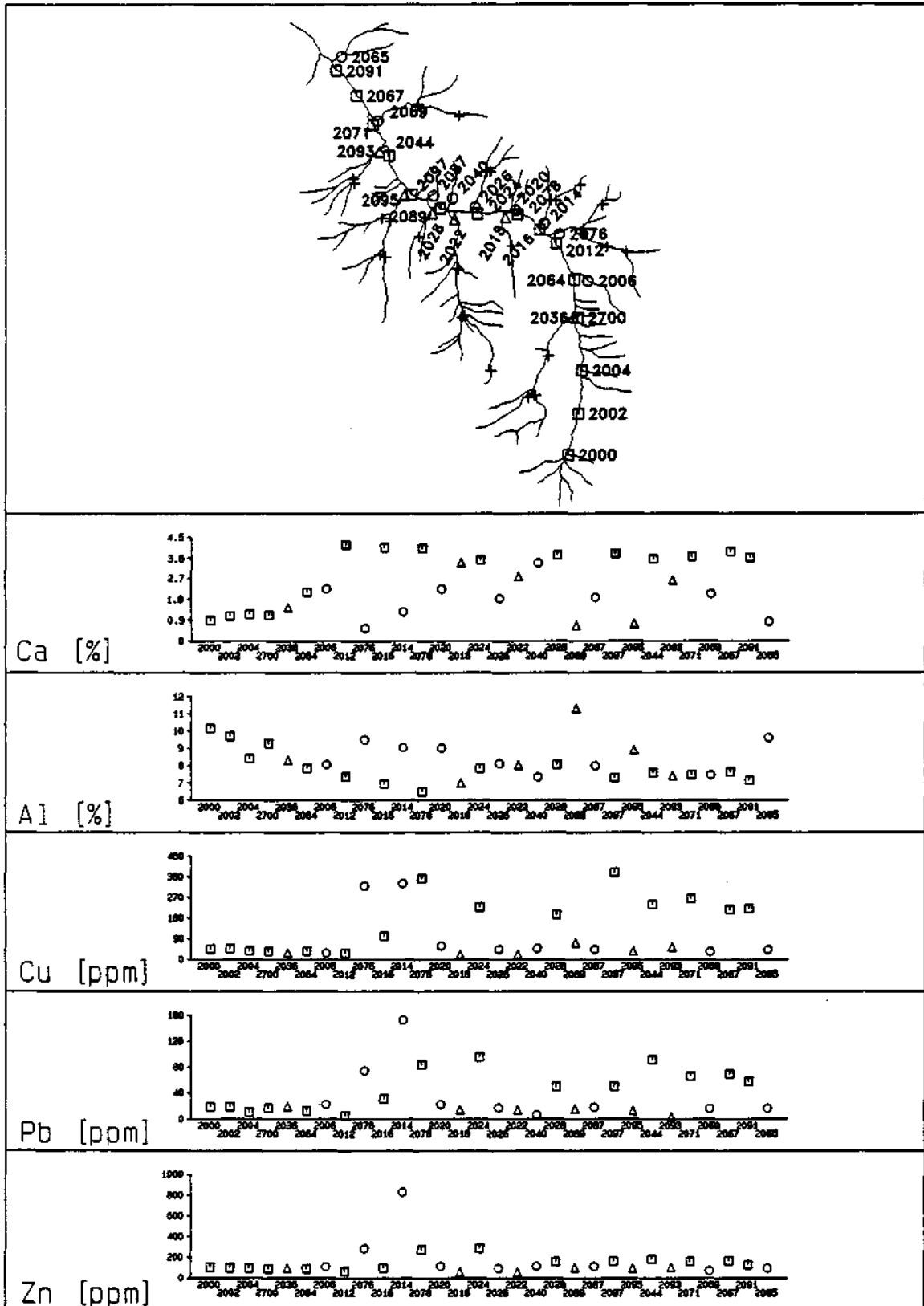


Abb. 58 Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Walchen am Beispiel der Elemente Kalzium, Aluminium, Kupfer, Blei und Zink.

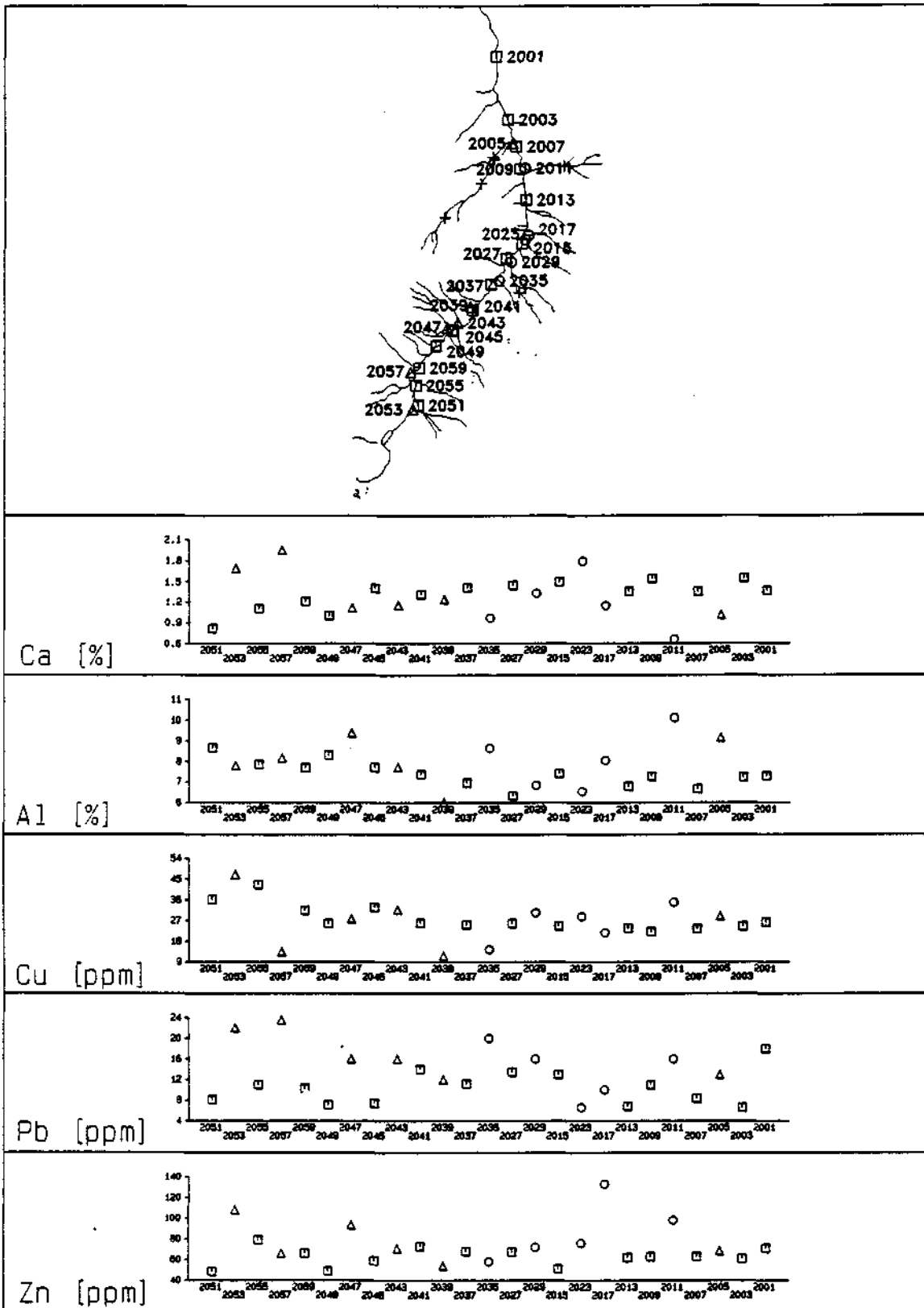


Abb. 59 Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 2, Niedere Tauern, Teilbereich Sattental am Beispiel der Elemente Kalzium, Aluminium, Kupfer, Blei und Zink.

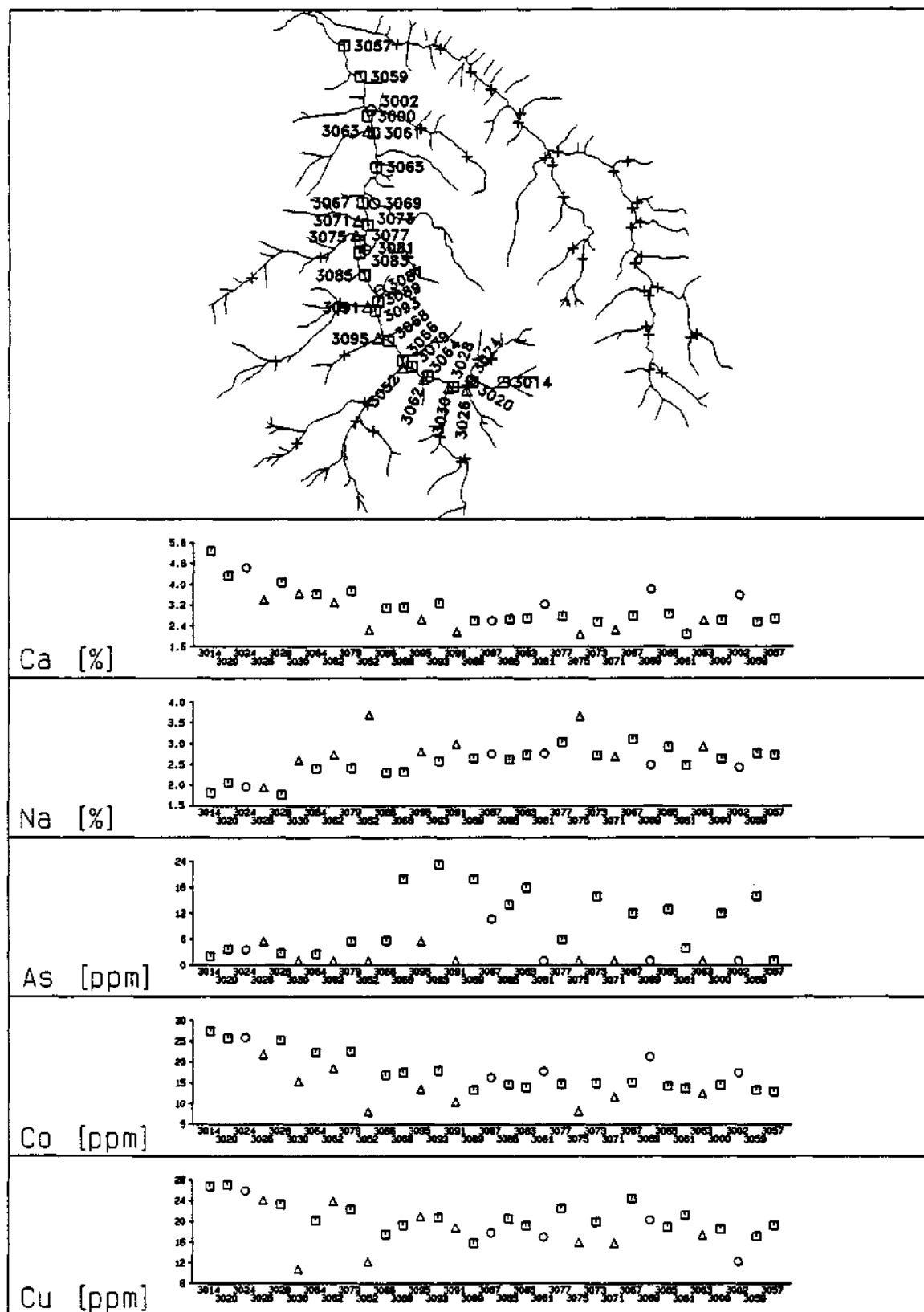


Abb. 60 Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts in Gebiet 3, Stubalpe, Kothgraben am Beispiel der Elemente Kalzium, Natrium, Arsen, Kobalt und Kupfer.

hohen Ausreißer 1033 und 1037 im Hauptbach, die nicht von oberhalb zu kommen sondern bereits Vererzungsbereich 2 zu indizieren scheinen, der auch in Probe 1034 angezeigt wird. Alle Kupfergehalte im Hauptbach bleiben dann bis zur letzten Probenahmestelle leicht erhöht.

Für den Schernergraben wurden als Hauptsymbol Dreiecke verwendet. Es zeigt sich, daß ab Probe 1702 durch den Einfluß eines generell hohen Cu-Gehaltes der Diabase (im Vergleich zu den Phylliten) die Cu-Gehalte im Bachsediment bereits lithologiebedingt ansteigen. Dadurch ist Vererzung 3 im Bereich von Probe 1007 nicht mehr klar als Anomalie erkennbar. Immerhin aber ist am Profilverlauf im Schernergraben vor allem im Vergleich zu den Ergebnissen im Gadenstättgraben (Symbol: Kreise) klar erkennbar, daß es auch hier einen Bereich mit erhöhten Kupfergehalten gibt. Auch bei den Hauptelementen zeigen sich im Profilverlauf im wesentlichen lithologische Effekte (vgl. geologische Karte, Abb. 3), die aber im Bachverlauf immer wieder schnell ausgeglichen werden. Immerhin zeigen sich für die meisten Elemente klare Unterschiede zwischen den hauptsächlich von Diabasen beeinflussten Proben im Schernergraben und den überwiegend von Phylliten beeinflussten Proben im Erzgraben. Insgesamt erleichtert diese Art der Kartierung bei der Bearbeitung von Detailfragen in kleinen Gebieten die Interpretation der Analysenergebnisse ganz beträchtlich.

8.2.2 Gebiet 2: Niedere Tauern

Dieses Gebiet muß für diese Untersuchungen in zwei Bereiche - nämlich Walchen und Sattental getrennt werden. Abb. 58 zeigt als Beispiel die Ergebnisse für einige Erz- und Hauptelemente in der Walchen, Abb. 59 das Verhalten derselben Elemente im Sattental. Für die Hauptelemente ist der starke Einfluß des Marmorsteinbruchs im Walchtal (Probe 2012) auf das Elementverhalten im Hauptbach am auffälligsten. Dasselben Marmor ohne Steinbruch im Sattental zeigen keinen erkennbaren Einfluß auf das Elementverhalten. Im Walchtal bleibt hingegen der Ca-Gehalt der Bachsedimente über den gesamten weiteren Verlauf des Hauptbaches stark erhöht, obwohl die Nebenbäche ganz überwiegend Sediment mit deutlich niedrigeren Ca-Gehalten anliefern.

Für die Erzelemente haben in der Walchen erwartungsgemäß die beiden Nebengräben, an denen der alte Bergbau liegt, einen wesentlichen Einfluß auf das Elementniveau im Hauptbach - allerdings braucht es die zweite Zulieferung bei Probe 2014 um das Elementniveau wirkungsvoll zu erhöhen. Bei Zn sind im Hauptbach überhaupt nur noch die beiden nächstgelegenen Proben eindeutig vom Untergrund zu unterscheiden, für As zeigt sich auch hier kein Einfluß der Vererzung. Im Sattental war für die Erzelemente in den normalen geochemischen Karten kaum etwas zu beobachten. Dies ändert sich bei diesen Detailuntersuchungen - es lassen sich nunmehr einzelne Proben (z.B. 2011, 2017) mit ungewöhnlichem Elementverhalten erkennen. Auch in diesem Gebiet erweist sich die Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts als wertvolle Hilfe bei der Interpretation der Bachsedimentgeochemie. Allerdings treten auch hier sehr bald Probleme auf, wenn man die 36 Abbildungen der analysierten Elemente bearbeiten und interpretieren soll.

8.2.3 Gebiet 3: Stubalpe

In Gebiet 3 sollen die Ergebnisse der Verfolgung der Elementgehalte im Bachverlauf nur am Beispiel des Kothgrabens gezeigt werden. Abbildung 60 zeigt die Resultate für die Elemente Ca, Na, As, Co und Cu. Deutlich ist der lithologische Einfluß (Amphibolite) im oberen Teil des Kothgrabens für Ca, Na, Co und Cu zu sehen. Bei Co fällt auf, daß die lithologiebedingt hohen Co-Gehalte am Bachursprung die restlichen Co-Gehalte im Bach weit übertreffen - damit läßt sich aber auch nicht mehr entscheiden, ob der leichte Wiederanstieg der Co-Gehalte bei

Probe 3079 (Lage der Vererzung) nun auf die Co-Gehalte im Erz oder doch auf lithologische Ursachen zurückgeht. Einzig für As zeigen sich - wie auch bei der geochemischen Kartierung - klare aber absätzig auftretende Ausreißer.

8.3 Diskussion der Ergebnisse der univariaten geochemischen Kartierung in den drei Testgebieten

Folgende Ergebnisse der univariaten Kartierung in den drei Testgebieten werden als besonders wichtig angesehen:

- Große, abgebaute Vererzungen sind leicht und sicher zu finden, kleinere Vererzungen sind bereits weit schwerer auffindbar. Auch für lithologische Einheiten gilt dies. Sind sie relativ klein, wie z.B. die Marmore in Gebiet 2, wirken sie sich nur dann wesentlich auf die Elementgehalte der Bachsedimente aus, wenn sie entweder abgebaut werden (Marmorsteinbruch Walchen) oder die Probe durch Zufall genau in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft genommen wurde.
- Es zeigt sich auch, daß gerade die Erzelementanomalien in den Bächen oft erst in einigem Abstand von den Vererzungen selbst ihr Maximum erreichen oder aber überhaupt erst einige hundert Meter bachabwärts von der bekannten Vererzung eine Anomalie auftritt (Kothgraben-As). Da unter den pH/Eh-Bedingungen in den alpinen Bächen chemische Vorgänge kaum eine Rolle bei der Ausbildung der Anomalien spielen, ist offenbar noch eine gewisse mechanische Aufbereitungszeit notwendig, bevor das Erz klein genug ist, um in genügender Menge zur Anomalienausbildung in den Bachsedimenten der Fraktion < 0.18 mm vorzuliegen. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Probenahmeschema der Basisaufnahme mit Auslassung aller größeren Bäche nicht optimal, obwohl die Grundidee, übermäßige Kontaminationen durch alte Bergbaue zu vermeiden, sehr gut war.
- Die Handhabung von 36 Einzelementkarten und ihre Interpretation gestaltet sich auch schon in den - verglichen mit ganzen Kartenblättern - sehr kleinen Testgebieten außerordentlich schwierig. Gleichzeitig zeigt sich, daß pro Gebiet nur relativ wenige Karten auch tatsächlich eine klare Aussage beinhalten und sich interpretieren lassen.
- Robust resistente Statistiken bewähren sich außerordentlich für die Auswertung von Bachsedimentgeochemiedaten. Bei Klasseneinteilungen

nach dem Boxplot ergeben sich ausgezeichnete Karten zur Rohdatendokumentation, die nur auf der Datenstruktur beruhen und damit einen direkten Bezug zum zugrunde liegenden geochemischen Prozeß haben. Vor allem bei der Kartierung der Erzelemente erspart man sich die sonst übliche und oft auch notwendige subjektive Entfernung von Ausreißern für die Berechnung von Mittelwerten und Standardabweichungen.

- Multielementausreißertabellen (s. Tab. 31-33) und die Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts, ohne jede statistische Bearbeitung, erweisen sich als sehr wirkungsvolle und einfache Interpretationshilfen bei der Auswertung.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß in zwei von drei Testgebieten die bekannten Vererzungen nur sehr schlecht (Erzgraben) bis gar nicht (Kothgraben) über Betrachtung von Einzelelementen aus der Bachsedimentgeochemie gefunden werden. Das bedeutet, daß sich neue, unbekannte Vererzungen im günstigsten Fall nur als sehr lokale univariate Anomalien in den Karten abbilden werden. Selbst wenn diese "neuen" Vererzungen größer und bedeutender sein sollten als die bekannten, wird die Erkennung ihres Einflusses auf die Bachsedimente sicher nicht einfacher sein, da sie ja noch unverritz wären. Die von ihnen ausgehenden subtilen Veränderungen der Analyseergebnisse können aber eventuell im Rahmen multivariater Datenauswertungen gefunden werden.

Als besonders geeignet zum Erkennen lokaler Abweichungen im Elementgehalt auch in nicht als "anomal" ausgewiesenen Wertebereichen sowie regionaler geochemischer Strukturen erweisen sich Rohdatendokumentationen im Maßstab 1:200.000 - 1:500.000 bei Verwendung von Boxplotklasseneinteilungen und EDA-Symbolen.

9. GESTEINSANALYSEN

Die Analysenergebnisse der Gesteinsproben aus den drei Testgebieten wurden zunächst jeweils nach aufsteigenden Elementgehalten sortiert und zusammen mit Probennummern und Gesteinsnamen in Tabellenform ausgedruckt. Tabelle 34 gibt dafür ein Beispiel. Die vollständigen Tabellen liegen bei der GBA und der Rohstoffforschung auf. Sie ermöglichen bereits einen ersten Überblick, mit welchen Elementkombinationen sich die verschiedenen Lithologien im Bachsediment durchprägen sollten. Bereits eine einfache Durchsicht dieser Tabellen zeigt aber auch, daß die Streubreiche der verschiedenen Lithologien sehr groß sind und sich bei den meisten Elementen keine klaren Trennungen der Einzellithologien ergeben.

So haben zum Beispiel Marmore in Gebiet 2 natürlich grundsätzlich die höchsten Ca-Gehalte und lassen sich nur damit schon klar von den übrigen Gesteinstypen unterscheiden (Tab. 34). Schon bei Mg aber sieht das Bild ganz anders aus - hier streuen die Marmore in der Tabelle über den gesamten beobachteten Wertebereich - sowohl die Proben mit den höchsten Mg-Gehalten als auch einige der Proben mit den niedrigsten Mg-Gehalten sind Marmore. Für alle anderen Gesteinstypen gestaltet sich eine eindeutige Abtrennung nach dem Einzelementverhalten noch schwieriger. Dies muß also mit Hilfe von multivariaten Methoden erfolgen.

Tab. 34 Nach Elementgehalt sortierte Gesteinsanalysen am Beispiel des Elementes Kalzium von Gesteinsproben in Gebiet 2, Niedere Tauern. Gnei = Gneis; Gglischi = Granatglimmerschiefer; Hbgarschi = Hornblendegarbenschiefer; Qzschi = Quarzschiefer; Phyll = Phyllit; cc = Calcit; cl = Chlorit; gr = Granat; mu = Muskovit; bi = Biotit; q, qz = Quarz; ka = Karbonat; hbl = Hornblende; p = Paragneis; o = Orthogneis; e, ep = Ennstaler Phyllit Formation; w, wg = Wölzer Glimmerschiefer Formation

Analysen Nr.	ID	Ca [%]	Gestein
6054	2524	0.21	Gglischi,ep ?
6015	2526	0.21	ep,Gglischi
6138	2533	0.22	Gglischi,ep ?
6102	2521	0.26	Gglischi,wg ?
6055	2544	0.30	ep,Phyllit
6084	2538	0.30	Graphitquarzit,e
6083	2528	0.36	ep,Gglischi
6033	2519	0.35	wg,Gglischi
6142	2520	0.37	Gglischi,wg ?
6155	2537	0.47	wg,Gglischi
6023	2516	0.47	Erz
6120	2502	0.51	wg,Gglischi
6017	2502	0.52	wg,Gglischi
6077	2513	0.55	Gneis,gr,mu,bi
6085	2548	0.60	ep,Phyllit
6154	2529	0.62	Gglischi,wg ?
6068	2532	0.64	Gglischi,ep ?
6002	2506	0.67	Gneis,p
6046	2530	0.73	Senzitquarzit,e
6151	2506	0.77	wg,Gglischi
6030	2503	0.78	Gneis,p
6127	2500	0.83	Erz
6058	2500	0.90	Erz
6122	2509	0.96	Gneis,cl,gra,o
6145	2508	1.07	wg,Gglischi
6070	2527	1.07	Gglischi,wg ?
6097	2525	1.09	wg,Gglischi,hbl
6156	2517	1.32	Gneis,gr,mu,bi
6131	2542	1.48	Phyllit,cc,qz,e
6021	2512	1.72	Qzschi,mu,cl,wg
6082	2541	1.73	ep,Phyllit
6108	2507	1.76	Gneis,p
6076	2546	2.07	ep,Phyllit
6133	2511	2.29	Gnei,gr,mu,bi,o
6060	2511	2.34	Gnei,gr,mu,bi,o
6146	2540	2.84	Grünschiefer,e
6009	2540	2.98	Grünschiefer,e
6014	2523	3.04	Amphibolit,wg
6109	2510	4.18	Hbgarschi,wg
6096	2539	4.32	Grünschiefer,e
6013	2510	4.35	Hbgarschi,wg
6016	2543	4.79	Phyll,cc,q,c,ep
6081	2543	5.10	Phyll,cc,q,c,ep
6141	2536	5.43	Grünschiefer,e
6049	2534	6.82	Grünschiefer,e
6038	2504	6.87	Quarzit,ka,gr,w
6048	2522	24.10	Marmor,wg
6158	2531	30.30	Marmor,wg
6130	2518	34.61	Marmor,wg
6036	2535	36.52	Marmor,wg
6037	2514	37.91	Marmor,wg
6041	2516	38.60	Marmor,wg
6149	2501	38.72	Marmor,wg

9.1 Vergleich der Gesteins-, Bachsediment- und Bodenanalysen in den drei Testgebieten

Um die Analysen der drei vorhandenen Probentypen direkt vergleichen zu können, mußten die Gesteinsanalysen zunächst nach Häufigkeit des Auftretens einer Lithologie pro Gebiet gewichtet werden. Dies geschah durch Bestimmung des prozentuellen Anteiles jeder Lithologie in den Einzugsgebieten der Bachsedimente. Für die Vergleiche wurden dann Boxplots gewählt.

Zusätzlich zu den Ergebnissen der Gesteins-, Boden- und Bachanalysen wurden für jedes Element noch die Ergebnisse der Standardanalysen aufgetragen. Der Boxplot der Standardanalysen gibt eine direkte Möglichkeit sich ein Bild über die Auswertbarkeit der jeweiligen Analyseergebnisse in den verschiedenen Medien zu machen. Die Ausbreitung des Standardboxplots repräsentiert den erwartbaren Analysenfehler – ist dieser Boxplot im Verhältnis zu den Boxplots der verschiedenen Probentypen sehr groß, ist es um die Auswertbarkeit des jeweiligen Elementes im betreffenden Probenmedium schlecht bestellt. Ein Beispiel gibt Abb. 61 mit den Analyseergebnissen für Uran. In Abb. 61 sieht man zunächst einmal, daß in allen drei Testgebieten die Urangehalte in den Bodenproben mit Abstand am höchsten sind. Dies ist vom geochemischen Verhalten des Urans her auch zu erwarten. Der Standard-Boxplot hat eine größere Ausbreitung als irgendeiner der Bachsediment- oder Gesteinsboxplots und eine in etwa gleichgroße Ausbreitung wie die Boxplots der Bodenproben. Das heißt aber, daß die durch das Analysenverfahren verursachte Variabilität gleichgroß (oder größer) ist, als die gesamte beobachtete natürliche Variabilität. Damit sollte eine Auswertung von Einzelanalysen (also z.B. auch die Kartierung) besser vermieden werden. In diesen Abbildungen werden die Ergebnisse der Varianzanalyse damit direkt graphisch bestätigt.

Betrachtet man als zweites Beispiel noch die Ergebnisse für das Element Vanadium (Abb. 62), so fällt sofort auf, daß hier nur Schwierigkeiten bei den Bachsedimenten in Gebiet 1 zu erwarten sind. Genau dies war aber auch das Ergebnis der Varianzanalyse. Zusätzlich fällt hier auf, daß die größte Variabilität in den Vanadiumgehalten in allen drei Gebieten für die Gesteinsproben zu beobachten ist. In den Bodenproben treten die höchsten Mediane bei etwas geringerer Variabilität auf. Bei den Bachsedimenten sind die Mediane der Gesteinsproben und Bachsedimente direkt vergleichbar, die Variabilität ist aber in den Bachsedimenten viel geringer. Hier zeichnen sich bereits die Mischeffekte in den Bächen ab.

Die gesamten entsprechenden Abbildungen wurden dann zunächst nach folgenden Gesichtspunkten ausgewertet:

- I Welche Elemente weisen gegenüber den Gesteinsproben erhöhte Gehalte im Bachsediment auf? (Ag, As, Be, Ca, Ce, Cu, Li, Mn, Pb, Sb, Sr, Ti, U, W, Y, Zn, Zr)
- II Welche Elemente weisen gegenüber den Gesteinsproben niedrigere Gehalte im Bachsediment auf? (Al, Ba, Co, Cr, Ga, K, Na, Rb, Sn, Th)
- III Welche Elemente weisen gegenüber den Bodenproben erhöhte Gehalte im Bachsediment auf? (Ca, Mn, Na, Nb, Sr, Ti, W, Y, Zr)
- IV Welche Elemente weisen gegenüber den Bodenproben niedrigere Gehalte im Bachsediment auf? (Ag, Al, As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Th, U, V)
- V Welche Elemente weisen gegenüber den Gesteinsproben erhöhte Gehalte in den Bodenproben auf? (Ag, Al, As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr)
- VI Welche Elemente weisen gegenüber den Gesteinsproben niedrigere Gehalte in den Bodenproben auf? (Ca, Na, Nb, Th)

In einer weiteren Stufe wurde dann noch das Verhalten der Variabilität betrachtet.

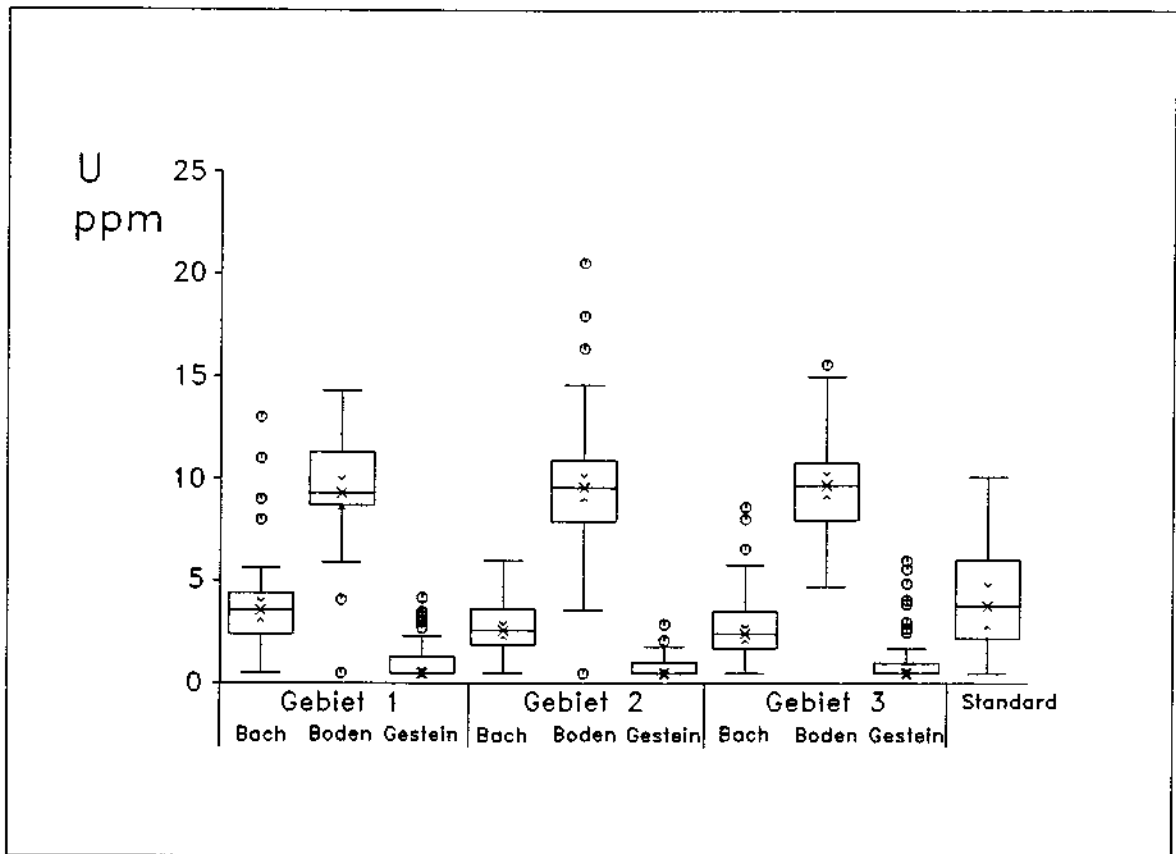


Abb. 61 Vergleich der Urangelhalte in Bachsediment-, Boden- und Gesteinsproben in den drei Testgebieten. Zusätzlich eingetragen ist die für den Standard 2999 beobachtete Analysenvariabilität.

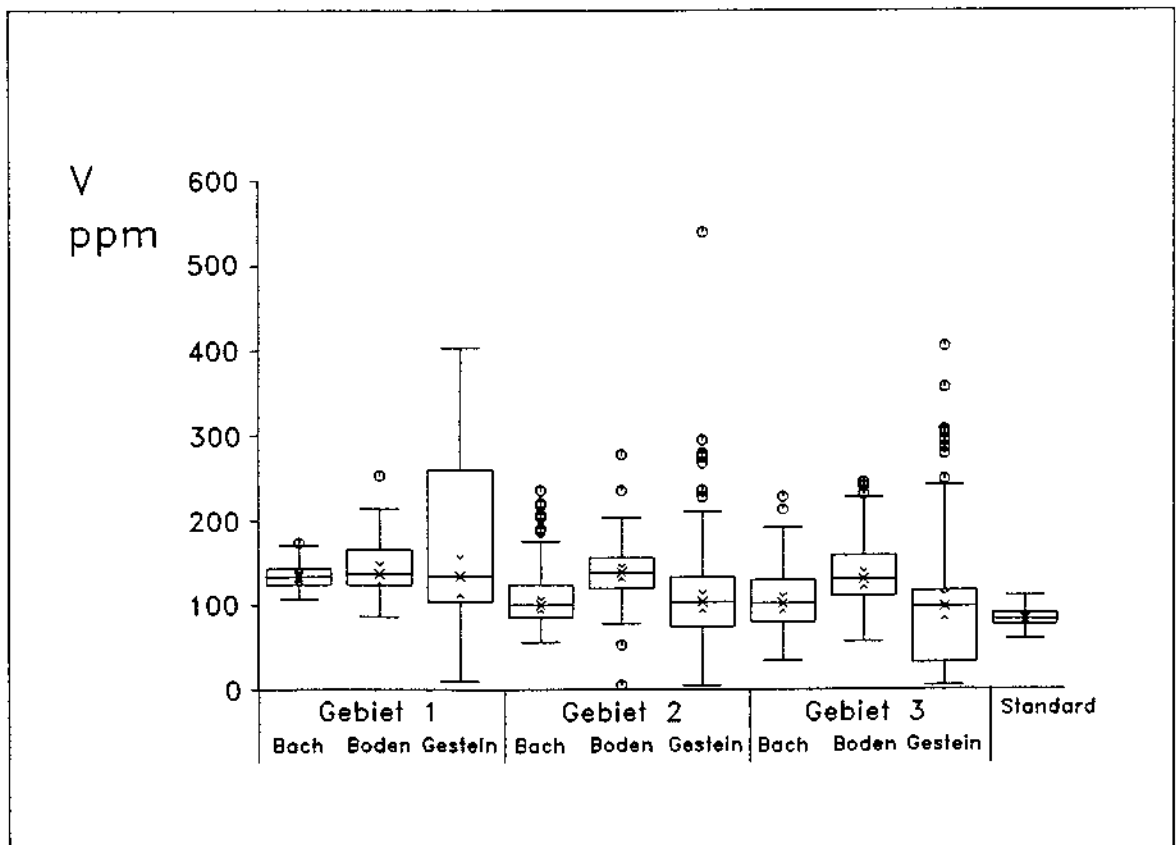


Abb. 62 Vergleich der Vanadiumgehalte in Bachsediment-, Boden- und Gesteinsproben in den drei Testgebieten. Zusätzlich eingetragen ist die für den Standard 2999 beobachtete Analysenvariabilität.

Aus diesen Untersuchungen ließen sich folgende Schlüsse ziehen, die viele Erwartungen und ungesicherte Annahmen bestätigen:

- A) Eine Vielzahl von Elementen ist in den Böden im Verhältnis zum Gestein und zu den Bachsedimenten deutlich angereichert. Die beobachteten Elementkombinationen sprechen dabei im wesentlichen dafür, daß in den Böden sehr viel weniger Feldspat und Quarz und deutlich mehr Glimmer und Tonminerale auftreten. Besonders interessant ist, daß alle Schwermetalle in den Bodenproben deutlich höhere Gehalte aufweisen als in den Bachsedimenten. Für die Mehrzahl der Elemente ist auch noch die Variabilität der Analysen bei den Bodenproben deutlich höher.
- B) Die Variabilität ist für fast alle Elemente in den Bachsedimenten sehr viel geringer als in den Gesteinsproben. Dies beruht auf den Durchmischungseffekten in den Bächen. Es macht die Bachsedimente sehr viel empfindlicher gegen Verfahrensfehler als Gesteinsproben. Gleichzeitig kann dies die Zuordnung von Bachsedimentanalysen zu bestimmten Lithologien erschweren.
- C) Die Böden verhalten sich, wie zu erwarten war, generell ganz anders als die Bachsedimente. Die Bachsedimente können in ihrer Zusammensetzung direkt von den Gesteinen abgeleitet werden. Die Genese der Bachsedimente in alpinen Bächen beruht auf der mechanischen Aufarbeitung der Gesteine. Einbrechender Boden wird nicht wesentlich im Sediment abgelagert, sondern zunächst einmal ausgespült. Gegenüber den Gesteinen reichern sich Schwerminerale (Granat, Zirkon, Epidot) und bevorzugt auch Plagioklase im Bachsediment an.
- D) Die Elementverhältnisse ändern sich zum Großteil beim Übergang vom Gestein zum Bachsediment ganz wesentlich. Damit aber ist für Bachsedimentanalysen eine Interpretation, die auf dem bekannten geochemischen Verhalten der Elemente in Gesteinen beruht, nur mehr begrenzt möglich. Es ergeben sich jedoch wichtige Randbedingungen, die bei multivariaten Auswertungen beachtet werden sollten.

9.2 Vergleich der Gesteins-, Boden- und Bachsedimentanalysen in Einzel-lithologien

Von den drei Testgebieten ist Gebiet 3, Stubalpe, geologisch am einfachsten aufgebaut. Die Hauptlithologien - Amphibolite, Glimmerschiefer und Ortho- und Paragneise - treten großflächig auf. Damit war es auch möglich Einzugsgebiete der Bachsedimentproben zu finden, die fast ausschließlich aus einer Lithologie aufgebaut sind.

Im folgenden wird das Elementverhalten zwischen Gesteins-, Boden- und Bachsedimentproben am Beispiel von Gebiet 3 in Einzellithologien untersucht. Für diesen Zweck werden wieder Boxplotvergleiche herangezogen. Pro Element wurden zwei Abbildungen mit verschiedenen sortierter Reihenfolge der Analyseergebnisse zur Auswertung herangezogen. Abb. 63 zeigt dies am Beispiel des Elementes Aluminium. Die erste Gruppierung (A) erfolgte nach Probenmedium, um die Unterschiede zwischen den Lithologien in den Medien schnell erfassen zu können. Die zweite Gruppierung (B) erfolgte nach den drei Hauptlithologien, Amphibolit - Glimmerschiefer - Gneis, um die Unterschiede in den Medien innerhalb einer Lithologie einfacher zu überblicken.

Am Beispiel Aluminium zeigt sich in Abb. 63A, daß sich die drei Gesteinstypen - wie zu erwarten - ganz klar und eindeutig in ihren Analyseergebnissen unterscheiden. Die vielen unteren Ausreißer bei den Gneisen deuten darauf hin, daß sich auch Para- und Orthogneise in ihrem Elementverhalten noch deutlich unterscheiden und sich hier voneinander abtrennen. Para- und Orthogneise sind gemeinsam in die Gruppe Gneise einbezogen worden, weil es für die Orthogneise keine "reinen" Einzugsgebiete gab. Immerhin zeigt sich, daß sich die wesentlichen Lithologien schon nur über Aluminiumanalysen eindeutig trennen lassen.

Das "gesteinstypische" Muster zeigt sich bei den Bodenproben wieder - für Böden über Amphiboliten und über Gneisen jedoch auf einem anderen, höheren Elementniveau. Gleichzeitig ist die Auftrennung, da es für Böden über Glimmerschiefern nicht zu einer entsprechenden Aluminiumanreicherung kommt, lange nicht mehr so eindeutig wie bei den Gesteinen.

Bei den Bachsedimenten schließlich ist das gesteinstypische Muster völlig verwischt. Die Aluminiumgehalte pendeln sich auf einem einheitlichen Niveau mit geringer Variabilität ein - eine Unterscheidung der Lithologien im Einzugsgebiet ist aus den Bachsedimentanalysen mittels dieses Elementes nicht mehr möglich.

In Abb. 63B zeigt sich innerhalb der Lithologien zwischen den verschiedenen Probenarten jeweils wieder ein ganz eigenes Verhalten. In den Amphibolitgebieten kommt es zu einer starken Aluminiumanreicherung in den Böden. Auch die Bachsedimente sind im Verhältnis zu den Gesteinsproben noch an Al angereichert, allerdings nicht so stark wie die Böden. Gleichzeitig ist in den Bächen die Variabilität am geringsten.

In den Glimmerschiefergebieten sind die höchsten Al-Gehalte bei gleichzeitig größter Variabilität bei den Gesteinsproben zu beobachten. Die Bodenproben weisen nur geringfügig niedrigere Gehalte und eine etwas geringere Variabilität auf. Die Al-Gehalte in den Bachsedimenten aus Glimmerschiefergebieten aber sind ganz bedeutend (etwa 4 %) niedriger als die der Gesteine. Gleichzeitig nimmt auch die beobachtete Variabilität stark ab.

Bei den Gneisen schließlich ähneln sich am ehesten noch die Al-Gehalte der Gesteine und der Bachsedimente. Die Bodenproben weisen deutlich erhöhte Al-Gehalte auf. Bei den Bachsedimenten ist der schon oben erwähnte Hinweis auf die Auftrennung von Para- und Orthogneisen in den Gesteinsanalysen nicht mehr sichtbar. Gleichzeitig sind die Al-Gehalte der Bachsedimente geringfügig niedriger als jene der Gesteine in den Einzugsgebieten.

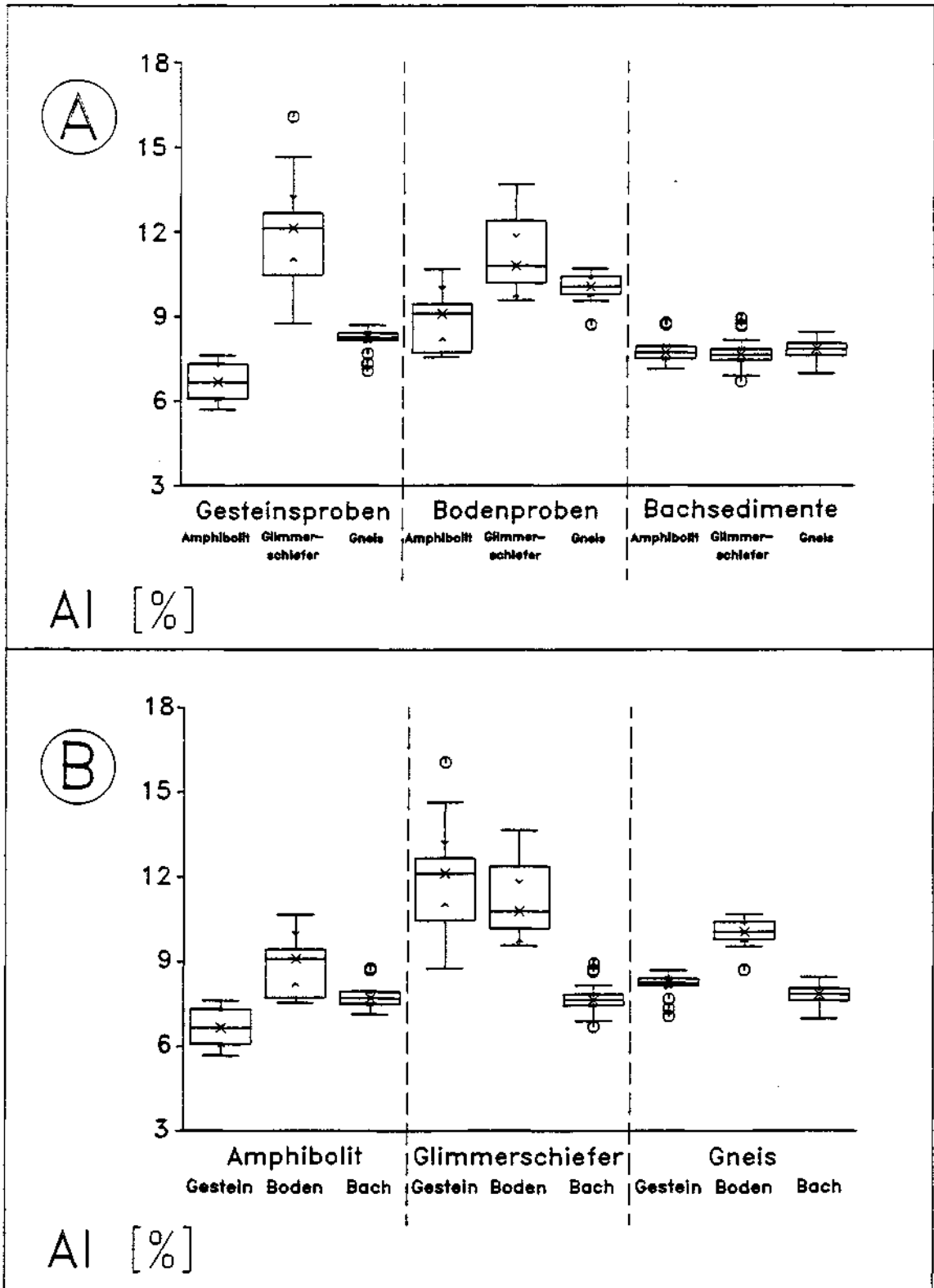


Abb. 63 Vergleich der Aluminiumgehalte in Gebiet 3, Stubalpe. A: in den verschiedenen Probenmedien zwischen Lithologien; B: in den verschiedenen Lithologien zwischen den Probenmedien.

Schon bei diesem einen Element zeigt sich, daß zwischen Gesteinsgeochemie und Bachsedimentgeochemie keine klaren und einfachen Zusammenhänge zu erwarten sind. Die verschiedenen Lithologien werden sich - wie sich ja schon im vorhergehenden Kapitel zeigte - nicht immer durch die erwarteten, sondern oft durch andere, unvorhergesehene Elementkombinationen zu erkennen geben.

Führt man entsprechende Untersuchungen für alle 36 analysierten Elemente durch, so gelangt man zu den im folgenden kurz zusammengefaßten Ergebnissen.

Tabelle 35 zeigt die Elemente, für die sich, für die verschiedenen Lithologien, je nach Probenart die klarsten geochemischen Unterschiede ergeben. Wie man sofort sieht, ist die Unterscheidung bei den Gesteinstypen selbst am einfachsten und sehr eindeutig durchführbar. Für die Bachsedimente ist sie lange nicht mehr so eindeutig. Vor allem aber muß eine andere Elementkombination als bei den Gesteinen eingesetzt werden. Für die Bodenproben ist die Zuordnung zu den verschiedenen Lithologien im Einzugsgebiet noch einfacher herstellbar, jedoch auch hierfür erweist sich wieder eine eigene, neue Elementkombination als am geeignetsten.

Tab. 35 Für lithologische Gruppierungen geeignete Elemente in den verschiedenen Probenmedien in Gebiet 3, Stubalpe.

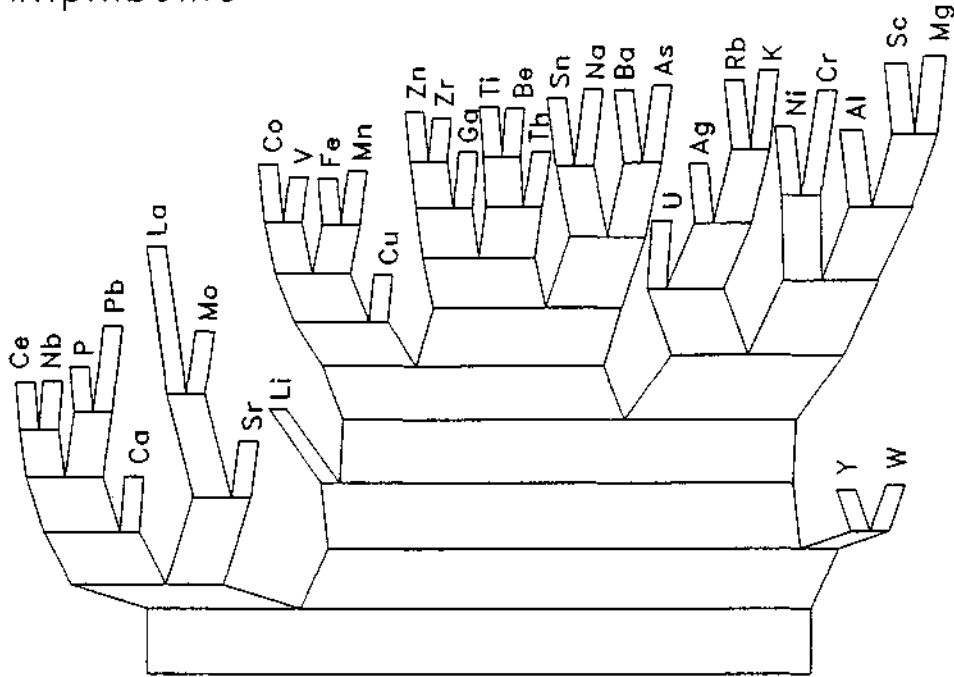
++++ trennt die Lithologien bereits vollständig,

+++ , ++ , + trennt sehr gut, gut, mäßig, keine Angabe: keine Trennung möglich.

GRUPPIERUNGEN NACH AMPHIBOLIT-GNEIS-GLIMMERSCHIEFER

	GESTEIN	BODEN	BACH
Ag			
Al	++++	+	
As			
Ba	+++	+	+
Be	+++	++	+
Ca	+++	+	+
Ce	+++	+++	+
Co	+++		+
Cr			+
Cu	+++	+	
Fe	+++		+
Ga			
K	++	+	+
La	+	++	+
Li	+	++	+
Mg	+		+
Mn	+		
Mo			
Na	+	+	+
Nb		+	+
Ni			+
P		+	+
Pb	+		
Rb	+	+	
Sb			
Sc	+		+
Sn			+
Sr			+
Th	+	++	
Ti			+
U			
V	+		+
W			
Y			
Zn		+	+
Zr		+	

Gesteinsproben, Gebiet 3: Stubalpe
Amphibolite



Bachsedimente, Gebiet 3: Stubalpe
Einzugsgebiete: Amphibolite

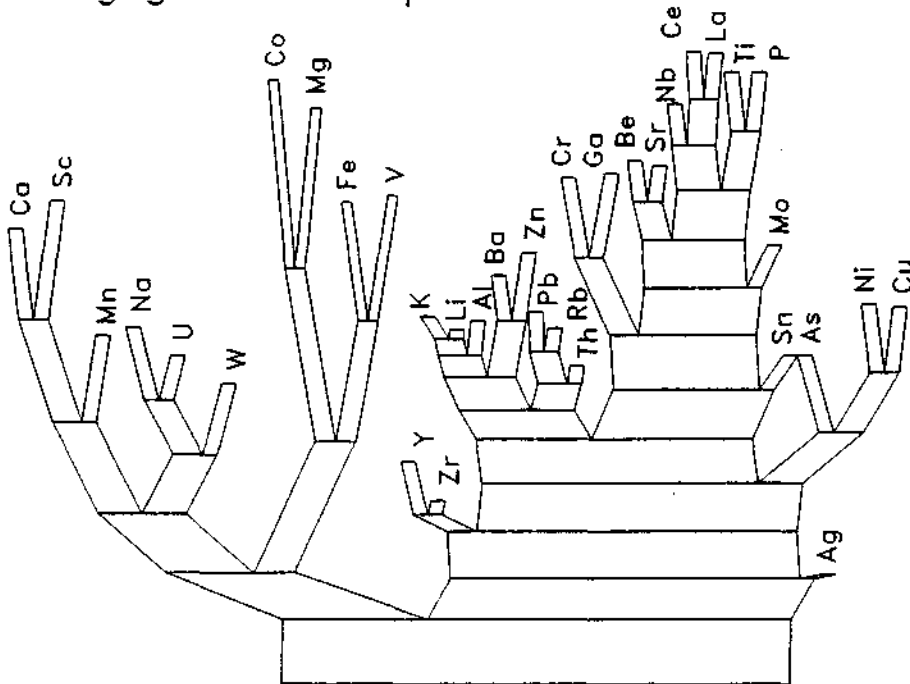
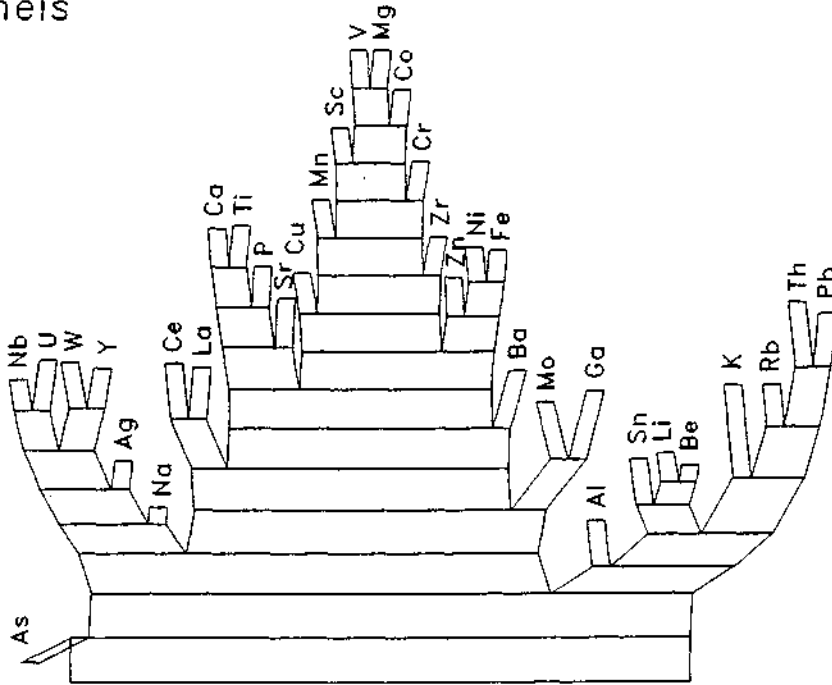


Abb. 64 Multivariate Darstellung der Korrelation aller analysierten Elemente (außer Sb) in Baumform. Oben: in Amphiboliten; Unten: in Bachsedimenten, deren Einzugsgebiete von Amphiboliten aufgebaut werden.

Gesteinsproben, Gebiet 3: Stubalpe Gneis



Bachsedimente, Gebiet 3: Stubalpe Einzugsgebiete: Gneis

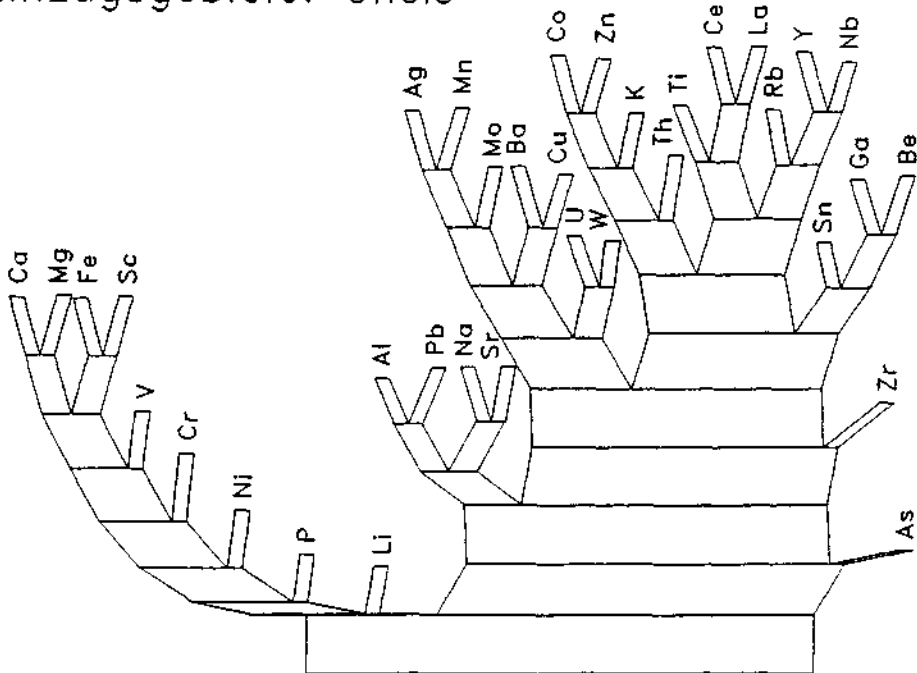
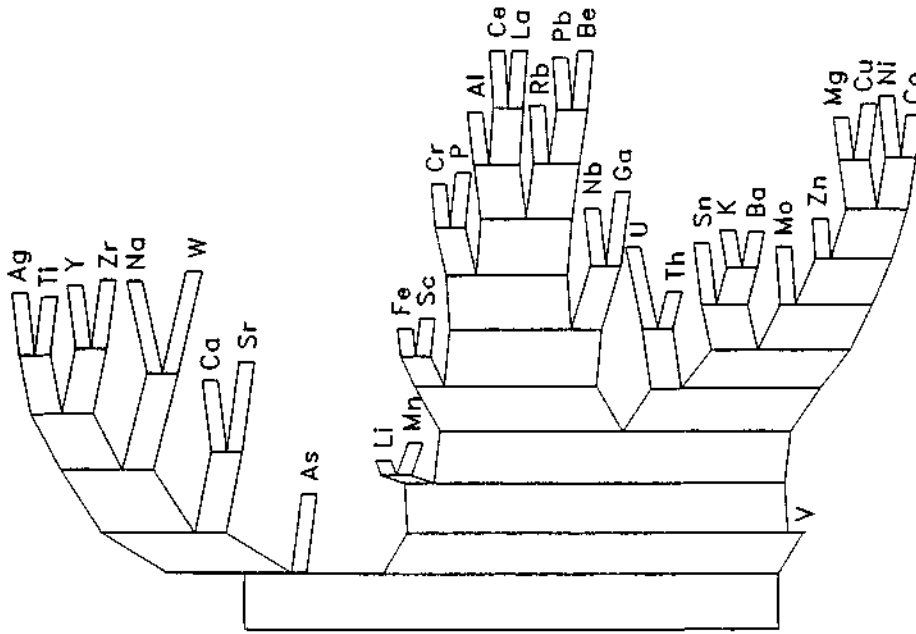


Abb. 65 Multivariate Darstellung der Korrelation aller analysierten Elemente (außer Sb) in Baumform. Oben: in Gneisen; Unten: in Bachsedimenten, deren Einzugsgebiete von Gneisen aufgebaut werden.

Gesteinsproben, Gebiet 3: Stubalpe Glimmerschiefer



Bachsedimente, Gebiet 3: Stubalpe Einzugsgebiete: Glimmerschiefer

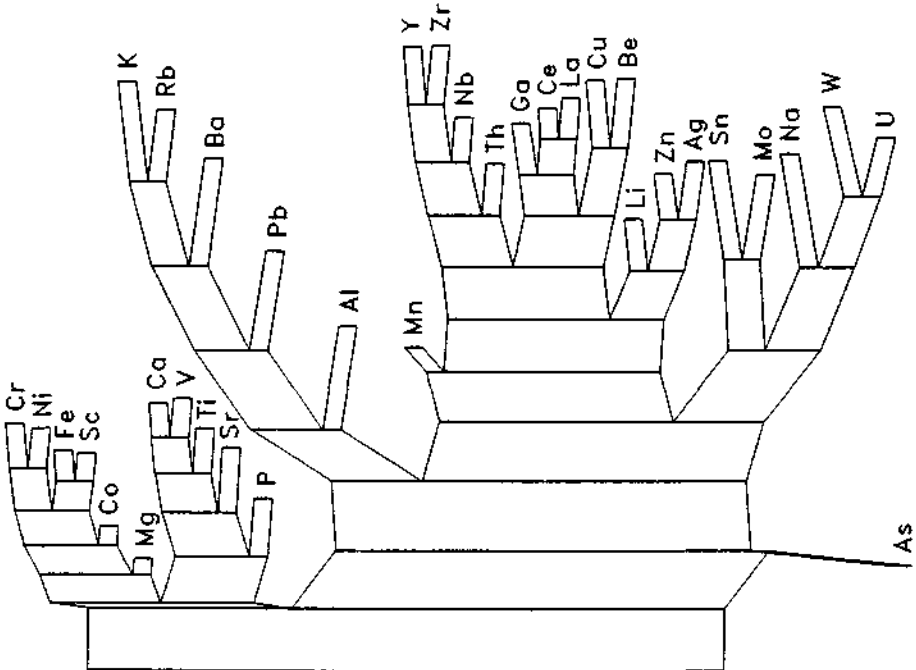


Abb. 66 Multivariate Darstellung der Korrelation aller analysierten Elemente (außer Sb) in Baumform. Oben: in Glimmerschiefern; Unten: in Bachsedimenten, deren Einzugsgebiete von Glimmerschiefern aufgebaut werden.

Eine einfache multivariate Graphik - nämlich die Darstellung der Ergebnisse einer Clusteranalyse auf zusammengehörige Elemente in Baumform zeigt Abb. 64 für die Amphibolitdaten (oben) und für die Bachsedimente aus von Amphiboliten aufgebauten Einzugsgebieten (unten). In der gemeinsamen Betrachtung des Verhaltens aller 36 Elemente zeigt sich der große Unterschied zwischen den Analysen einer Herkunftslithologie und ihrer Abbildung im Bachsediment auf einen Blick. Die gesamte Baumform und die Cluster der am engsten miteinander korrelierten Elemente (Besetzung der Äste) ändern sich. Die Höhe und Breite der Äste ist dabei für diese Untersuchung unwesentlich - wesentlich sind nur die Verteilung der Äste und die Clusterung der Elemente. Die Abbildungen 65 und 66 zeigen die entsprechenden Bäume für Glimmerschiefer und Gneise.

Tabelle 36 faßt für Gesteins- und Bachsedimentanalysen die Elementkombinationen zusammen, mit denen sich jeweils bestimmte Gesteinsarten voneinander trennen lassen. Es fällt auch hier sofort wieder auf, daß sich die Kombinationen bei Gesteinsproben und Bachsedimentproben oft grundlegend unterscheiden. Für die Auftrennung Amphibolit-Glimmerschiefer und Amphibolit-Gneis eignen sich bei den Bachsedimenten jeweils weit weniger Elemente als bei den Gesteinen. Bei der Auftrennung Glimmerschiefer-Gneis kehrt sich dies um, sie ist über die Bachsedimentanalysen einfacher als mit den Gesteinsanalysen.

Weitere Detailuntersuchungen ergeben schließlich für die einzelnen Lithologien das in Tab. 37 zusammengefaßte Bild.

Aus diesen Elementverhältnissen läßt sich unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Teilaufschlüsse ableiten, daß in aus Amphiboliten aufgebauten Einzugsgebieten im Bachsediment eine relative Anreicherung von Muskovit und Feldspat stattfindet, während Hornblende und Biotit verlorengehen. Im Bachsediment nehmen die mafischen Komponenten ab, die sialischen aber zu. Verstehen läßt sich dies wohl so, daß der relativ harte Amphibolit nicht nur rein mechanisch aufbereitet wird, sondern Verwitterungsprozesse auch eine Rolle spielen. Dabei zerfallen die mafischen Minerale bevorzugt, die entsprechenden Elemente werden ausgeschwemmt oder reichern sich in feineren Kornfraktionen an, während sich Plagioklas und Muskovit (der zum Teil wohl auch aus Glimmerschieferlinsen in den Amphibolit-dominierten Einzugsgebieten stammen mag) stark in der Kornfraktion < 0.18 mm anreichern.

In den aus Glimmerschiefern aufgebauten Gebieten laufen andere Prozesse ab. Relativ zum Gestein nehmen Muskovit und wahrscheinlich auch Biotit ab und Plagioklas zu. Von der Elementkombination her kommt es zu einer Anreicherung der mafischen Komponenten im Bachsediment, während die sialischen abnehmen (also genau umgekehrt, wie in den aus Amphiboliten aufgebauten Einzugsgebieten). Vorzustellen hat man sich das wohl so, daß der sehr weiche Glimmerschiefer auch ohne große Verwitterungseinwirkung leicht zerfällt und speziell die Muskovitblättchen ausgeschwemmt werden, während Plagioklas zurückbleibt und sich relativ anreichert.

In den aus Gneisen aufgebauten Einzugsgebieten kommt es ebenfalls zu einer relativen Anreicherung von Plagioklas (und Quarz) im Bachsediment, während Muskovit abnimmt. Auch hier ist dies wohl so zu erklären, daß beim Zerfallen des Gesteins die Glimmerschüppchen bevorzugt ausgeschwemmt bzw. in einer anderen Kornfraktion angereichert werden.

Die Elementgehalte im Bachsediment werden also nicht nur durch die mechanische Durchmischung, der von den verschiedenen Lithologien im Einzugsgebiet einer Probe angelieferten Gesteinsbruchstücke, vereinheitlicht, sondern auch noch durch lithologiespezifische Prozesse (Kombination aus Härte des Gesteins, Widerstandsfähigkeit der gesteinsbildenden Minerale gegen Verwitterung, spezifisches Gewicht der

Minerale, Kornformen etc.) beim Übergang vom Gestein zum Bachsediment stark beeinflußt. Diese bewirken, daß für die Gesteine zum Teil andere Elementkombinationen lithologiebestimmend sind, als in den von diesen Gesteinen herzuleitenden Bachsedimenten. Vor allem aber kommt es zu einer beträchtlichen Verwischung der Unterschiede zwischen den einzelnen Lithologien. Eine sinnvolle, über Vermutungen hinausgehende, Interpretation von auf Bachsedimentanalysen beruhenden geochemischen Karten ist ohne genaue Kenntnis dieser Vorgänge für viele Elemente sehr schwierig.

Tab. 36 Besonders geeignete Elementkombinationen zur Trennung der verschiedenen Gesteinsarten in Gebiet 3, Stubalpe.

Trennung nach Lithologie						
	Amphibolit- Glimmerschiefer		Amphibolit- Gneis		Glimmerschiefer Gneis	
	Gestein	Bachsed.	Gestein	Bachsed.	Gestein	Bachsed.
Ag						
Al	+		+		+	
As						
Ba	+		+			
Be	+				+	+
Ca	+		+	+		
Ce	+		+			+
Co	+		+	+		
Cr				+		
Cu	+		+			
Fe	+		+	+		+
Ga						
K	+		+			+
La	+	+	+			+
Li	+				+	+
Mg	+		+	+		
Mn	+		+			
Mo						
Na	+			+	+	+
Nb		+				+
Ni				+		
P						+
Pb	+		+			
Rb	+		+			
Sb						
Sc	+	+	+	+		+
Sn						
Sr		+		+		
Th	+					
Ti						+
U						
V	+		+	+		+
W						
Y						
Zn			+			
Zr						
	N = 19	N = 4	N = 16	N = 10	N = 4	N = 12

Tab. 37 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Verhalten der verschiedenen Elemente zwischen den drei Probenmedien in den Hauptlithologien in Gebiet 3, Stubalpe. (+), +, ++, +++ und (-), -, --, ---: gering, mäßig, stark, sehr stark höhere bzw. niedrigere Elementgehalte beim Vergleich Gesteinsproben zu Bodenproben, Gesteinsproben zu Bachsedimenten und Bodenproben zu Bachsedimenten für die drei Hauptgesteinsarten.

	AMPHIBOLIT			GLIMMERSCHIEFER			GNEIS		
	Gestein	Gestein	Boden	Gestein	Gestein	Boden	Gestein	Gestein	Boden
	Boden Zu/Ab	Bach Zu/Ab	Bach Zu/Ab	Boden Zu/Ab	Bach Zu/Ab	Bach Zu/Ab	Boden Zu/Ab	Bach Zu/Ab	Bach Zu/Ab
Ag				+		-	(-)	-	(-)
Al	+	+	-		--	--	++	(-)	--
As				+		-	+	(+)	-
Ba	+	(+)	(-)	(+)	-	-		(-)	--
Be				+		-	+	(+)	-
Ca	-	-		+	++	+		+	+
Ce	+	+	(+)	++	(+)	-	+	-	-
Co	-	-		+	(+)	-	+		-
Cr	+	+		++	(+)	(-)	++		-
Cu	-	-	-	++		--	+		-
Fe	(-)	-		+		-	+		-
Ga		(-)	(-)	+	(-)	-	+	(-)	-
K	++	++		-	--	(-)		--	-
La				+	(+)	-	+	-	--
Li	+	+	+	+	(-)	-	(+)	(-)	-
Mg		(-)		++	++		+		-
Mn	-	(-)			+	+		+	+
Mo	-	-		(+)	(-)	-		(-)	
Na	(-)	-		(+)	+	+		(+)	
Nb	-		+		+		-	--	(-)
Ni				++	+	(-)	+		-
P			-	+++	+	-	+		-
Pb	+	+			(-)				
Rb	++	++	(+)		(-)	-		(-)	-
Sb									
Sc		-		(+)	(+)		+		-
Sn	++		--	+		-		(-)	-
Sr	-		+	+	+++	+		+	
Th	--	--			--	--	--	--	--
Ti				+	+				
U	++	+	--	+	+	--	++	++	-
V	-	--		+	+	-	+		-
W		++		+	+	-	+	+	+
Y		++	+			+	+	+	
Zn				++	+	-	+		
Zr		(+)	+	+	+		+	++	

Erschwerend hinzu kommt natürlich noch, daß in großen Teilen Österreichs kaum je viele Einzugsgebiete aus nur einer Lithologie aufgebaut sind, so daß sich noch mehrere dieser Effekte überlagern. Der Zweck einer Bachsedimentbeprobung ist es, für jedes Einzugsgebiet einen repräsentativen Mittelwert zu erhalten - dabei geht naturgemäß eine gewisse Variabilität verloren. Die Bachsedimente < 0.18 mm geben nun einen durch vielfältige Prozesse veränderten Mittelwert wieder, der in vielen Fällen keine unmittelbar erkennbare Beziehung vom Gesteinsmittelwert bzw. zum Mittelwert

der verschiedenen Lithologien mehr hat. Der Variabilitätsverlust und die Verschiebung der Mittelwerte unterdrücken jedoch leicht das erhoffte verzerrungsspezifische Signal, erkennbar ist noch ein neues, lithologiespezifisches Signal wechselnder Intensität. Für Prospektionszwecke wäre die Verwendung einer Fraktion, in der der Variabilitätsverlust geringer ist wünschenswert. Dies wäre nach den Ergebnissen der Untersuchungen zu den Elementgehalten in verschiedenen Kornfraktionen z.B. die Fraktion < 0.064 mm.

Die Ergebnisse bei den Bodenproben werden hier nicht weiter verfolgt, da dies nicht im Projektauftrag enthalten ist. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang jedoch, daß bei den Bodenproben sowohl der direkte Lithologiebezug besser gewahrt, als auch die Variabilität der Daten bedeutend größer ist, als bei den Bachsedimenten. Die Vermutung, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß eine bei < 0.18 mm (-80 mesh) abgesiebte Bodenprobe im Verhältnis sehr viel mehr Material der Silt- und Tonfraktion als eine bei der gleichen Korngröße abgesiebte Bachsedimentprobe enthält, liegt nahe. Interessant wäre eine Untersuchung der Veränderung des Lithologiebezuges von bei verschiedenen Korngrößen abgesiebten Bachsediment- und Bodenproben.

10. VERGLEICHSBEPROBUNG RAURIS

Die vorhergehenden Untersuchungen weisen alle darauf hin, daß bei Verwendung der Fraktion < 0.18 mm für die Bachsedimentprospektion in alpinen Gebieten beträchtliche Probleme zu erwarten sind. Vor allem auch die Varianzanalyse (Kap. 6) ergab, daß für viele Elemente keine stabilen geochemischen Karten gezeichnet werden können. Das heißt, bei Nachanalysen und/oder einer erneuten Beprobung können völlig andere Ergebnisse auftreten.

Als eines der besonderen Problemelemente im Rahmen der Basisaufnahme erwies sich Arsen. Gerade dieses Element ist sowohl in der Prospektion als auch für umweltbezogene Fragestellungen von besonderer Bedeutung. Deshalb sollte für dieses Element getestet werden, was passiert, wenn man einen kleinen Detailbereich aus dem Gesamtgebiet der Basisaufnahme erneut beprobt und diese Proben mit einer besonders guten und verlässlichen Methode analysieren läßt.

Als Testgebiet wurde die Rauris ausgewählt. Hier wurden arsenkiesführende Goldquarzgänge abgebaut. Trotzdem ist in der Arsenkarte des geochemischen Atlases der Republik Österreich im M 1:1.000.000 in diesem Bereich keine Anomalie festzustellen. Ist diese Karte stabil, dürfte sich hier auch im Rahmen einer Neubeprobung keine Anomalie finden lassen.

Für die Vergleichsbeprobung wurden insgesamt 26 Proben in vier verschiedenen Bereichen genommen (Abb. 67). Dabei wurden sowohl eine Reihe von Originalprobenahmepunkten der Basisaufnahme so genau wie nur möglich wieder aufgesucht und beprobt, als auch einige neue Punkte im selben Gebiet beprobt.

Die Proben wurden entsprechend ÖNORM G 1031 von zwei Geologiestudenten im Spätsommer 1985, also 5 Jahre nach der Originalbeprobung, genommen. Sie wurden im Probenvorbereitungslabor der Rohstofforschung Leoben bei 60 Grad Celsius getrocknet und anschließend auf < 0.18 mm (~ 80 mesh) abgesiebt (Siebgewebe: Nylon). Die Proben wurden von Bondar-Clegg & Co, in Ottawa, Ontario, Canada, mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse auf Arsen analysiert. Dies ist die derzeit anerkannt beste und genaueste Analysenmethode für Arsen. Das Mindestgewicht jeder Analysenprobe betrug 10 g. Diese hohe Probeneinwaage garantiert eine exzellente Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse. Als zusätzliche Kontrolle wurden zusammen mit diesen Proben einige Chargen des Projektstandards 2999 analysiert. Für den Standard sind die Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalysen (MW 21 ppm) mit den Ergebnissen der Gutzeit-Analysen (MW 16 ppm) im Rahmen des Erwartbaren durchaus vergleichbar. Der Ringversuch mit dem Projektstandard hat als wahrscheinlich "wahren" As-Gehalt des Standards 22 ppm ergeben.

In Tabelle 38 sind die Analysenergebnisse der Vergleichsbeprobung in Beziehung zu den Ergebnissen der Basisaufnahme gesetzt. Es ergeben sich bereits gravierende Unterschiede für die Originalprobenahmepunkte der Basisaufnahme. Bei der Nachbeprobung treten plötzlich eine ganze Reihe von stark anomalen Arsengehalten auf. Selbst der Untergrund des gesamten Beprobungsgebietes ist bei der Vergleichsbeprobung so deutlich höher, daß dieses angehobene Untergrundniveau glatt ausreichen würde, um den gesamten Bereich in der Arsenkarte um

mindestens 2 Farbklassen anzuheben. Der beobachtete höchste Ausreißer ist gleichzeitig um den Faktor 6 höher als der höchste im Rahmen der gesamten Basisaufnahme beobachtete Einzelwert.

Die höchsten Arsenwerte stammen zum Großteil von Probenahmestellen, die im Rahmen der Basisaufnahme nicht beprobt wurden, in deren naher Umgebung (± 500 m) es aber an denselben Bächen auch Originalprobenahmepunkte gibt. Bei der Planung der Beprobung wurde in diesem Gebiet vermutlich versucht, Kontaminationen durch alte, bekannte Bergbaue zu vermeiden. Da dies jedoch nicht grundsätzlich geschah, kommt damit eine Inkonsistenz in die gesamte Basisaufnahme.

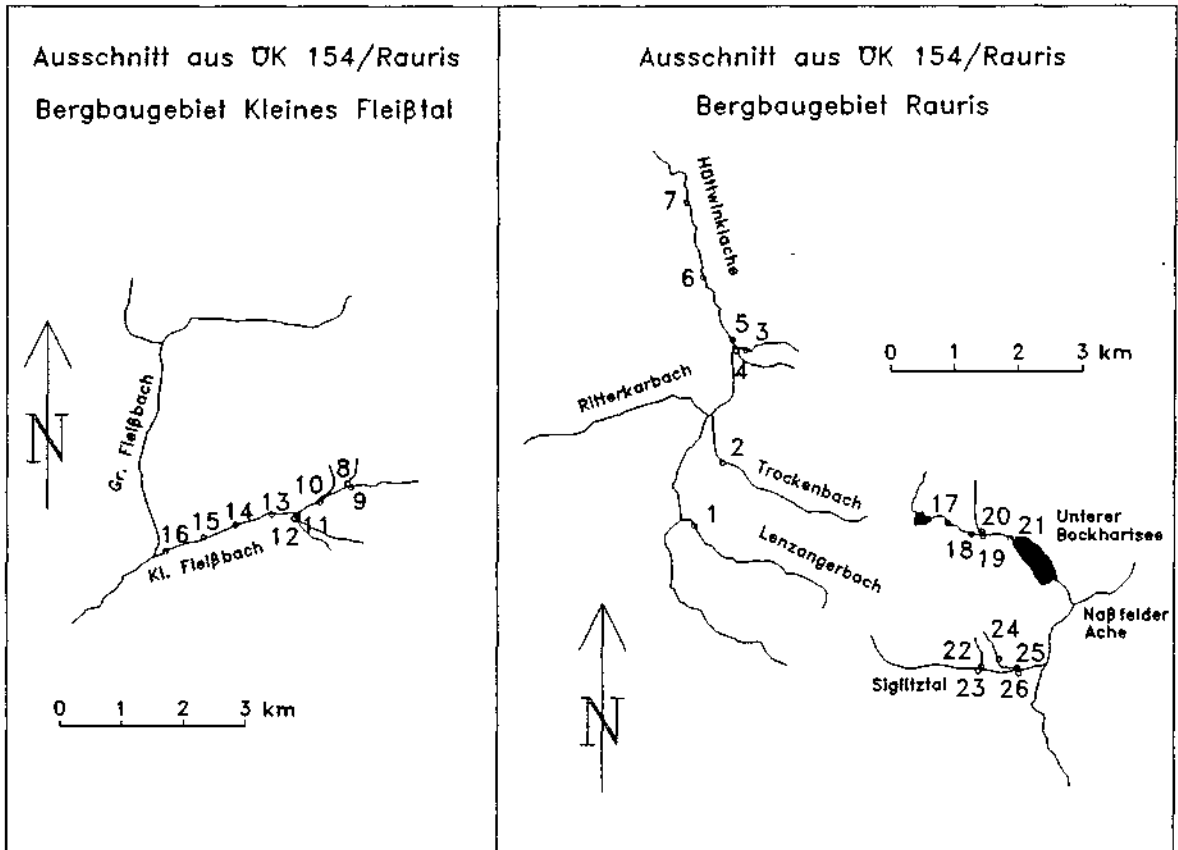


Abb. 67 Lage der Probenahmepunkte der Vergleichsbeprobung Rauris

Insgesamt zeigt diese Vergleichsbeprobung eindeutig, daß die As-Karte wie vorhergesehen nicht stabil ist und bei einer Neubeprobung eine völlig unterschiedliche geochemische Karte resultieren könnte. Im Siglitztal zeigt sich, auf wie kleine Entfernungen enorme Unterschiede im As-Gehalt der Bachsedimente auftreten können, wie eng also eine Beprobung sein müßte, um zuverlässig alle Anomalien zu finden.

Tab. 38 Analysenergebnisse der Vergleichsbeprobung Rauris

Probe Nr.	VERGLEICHSBEPROBUNG		BASISAUFNAHME	
	Bereich	As ppm INAA	Originalpunkt	Umgebung (+/-500 m)
Rau 1	Hütt- winklache	130	3	
Rau 2	Hütt- winklache	32	4	
Rau 3	Hütt- winklache	21	35	
Rau 4	Hütt- winklache	21	2	
Rau 5	Hütt- winklache	15	2	
Rau 6	Hütt- winklache	31	2	
Rau 7	Hütt- winklache	25	2	
Rau 8	kleines Fleißtal	94	30	
Rau 9	kleines Fleißtal	18	8	
Rau 10	kleines Fleißtal	26	4	
Rau 11	kleines Fleißtal	26	6	
Rau 12	kleines Fleißtal	38	2	
Rau 13	kleines Fleißtal	27	16	
Rau 14	kleines Fleißtal	19	200	
Rau 15	kleines Fleißtal	19		
Rau 16	kleines Fleißtal	19	16	
Rau 17	Bockhart- see	8180		
Rau 18	Bockhart- see	6380	1000	
Rau 19	Bockhart- see	3450		
Rau 20	Bockhart- see	882		
Rau 21	Bockhart- see	3130	2	
Rau 22	Siglitz- tal	25		3
Rau 23	Siglitz- tal	80		10
Rau 24	Siglitz- tal	22		25
Rau 25	Siglitz- tal	1210		8
Rau 26	Siglitz- tal	100		

11. MULTIVARIATE AUSWERTUNG

Die vorhergehenden Untersuchungen zeigten, daß man mit 36 analysierten Elementen bei ausschließlich univariater Betrachtung sehr schnell in Schwierigkeiten gerät, wenn man Interelementbeziehungen untersuchen will oder eine, über die reine Ausreißersuche bei Einzelementen hinausgehende, Auswertung vor hat. Dabei ist festzuhalten, daß multivariate Auswertungen univariate Auswertungen nicht ersetzen, sondern vielmehr auf ihnen aufbauen, um weitere, in den Daten enthaltene, Informationen zu finden. Die in den Daten enthaltenen Multielementbeziehungen sind meist unbekannt, multivariate Methoden können ihre Existenz aufzeigen und Proben mit ungewöhnlichem Verhalten ausweisen. Die Interpretation dieser multivariaten Ausreißer liegt beim Bearbeiter und ist oft sehr schwierig.

Ein weiteres Ziel multivariater Untersuchungen ist oft die Reduktion des vorhandenen Datensatzes auf wenige, leicht handhabbare und kartierbare Faktoren. Dies geschieht durch die gemeinsame Kartierung mehrere Elemente mit gleichem Verhalten (Kartierung von Multielementfaktoren).

Ein Beispiel hierfür wären die Untersuchungen von Tidball (1984), die er für eine regionale Bodenuntersuchung durchführte. Die Proben wurden auf 22 Elemente analysiert. Mittels Faktoranalyse gelang es Tidball (1984) 4 Faktoren zu extrahieren, die das gesamte geochemische Verhalten der Bodenproben zusammenfassen. Statt 22 Karten mußten also nur noch 4 Karten gezeichnet werden. Die Grundvoraussetzung dabei ist allerdings, daß es gelingt die innewohnende Bedeutung der Faktoren zu erkennen und sie damit auch interpretieren zu können. Das heißt, der geochemische Prozeß, der zu der Elementassoziation eines jeden Faktors führte, muß zunächst einmal klar sein. Wenn dies gelingt, bedeutet die Tatsache, daß nur noch wenige Karten zu zeichnen sind, nicht nur eine wesentliche Kosteneinsparung. Hinzu kommt, daß die Interpretation auch noch viel leichter wird, da in jeder Karte sofort der zugrunde liegende geochemische Prozeß erkannt werden kann.

Im Rahmen dieses Projektes werden eine Reihe von multivariaten Techniken beispielhaft in den Gebieten 2 (Niedere Tauern) und 3 (Stubalpe) durchgeführt. Mit Ausnahme der multiplen Regressionen findet sich eine ausführlichere Diskussion und Beschreibung der eingesetzten Methoden bei Kürz et al. (1985). Gebiet 1 (Westliche Grauwackenzone) mußte von diesen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Gründe hierfür waren die außergewöhnlich ungünstigen Resultate der Varianzanalyse, sowie die Tatsache, daß sich die vorhandene geologische Karte im nachhinein als ungenügend erwies. Dies geht darauf zurück, daß in diesem Gebiet die Gesteine im Gelände ohne eine mikroskopische Dünnschliffuntersuchung nicht eindeutig angesprochen

werden können. So ergaben Gesteinsbeprobungen für vorliegendes Projekt, daß die geologische Karte nur ein ungefähres Bild der mengenmäßigen Verbreitung der Gesteine gibt, ihre in der Karte eingetragene Lage aber oft nicht stimmt.

11.1 Gruppierungen

Wie in Kapitel 9 festgestellt, macht univariat bereits die noch relativ einfache Gruppierung der Gesteinsanalysen nach der Lithologie Schwierigkeiten. Um solche Gruppierungen sichtbar zu machen, wurden als multivariate Techniken eine Clusternalyse und eine Hauptkomponentenanalyse verwendet. Am Beispiel der Gesteinsbeprobung aus Gebiet 3 zeigt sich der Wert dieser Methoden. Sowohl die Clusteranalyse (Abbildung 68) als auch die Hauptkomponentenanalyse (Tabelle 39) zeigen als Ergebnis eine ausgezeichnete Gruppenaufteilung. Es gibt kaum Fehlklassifizierungen und sogar die Ortho- und Paragneise, die vom Gesteinsnamen her nicht unterschieden wurden, sind getrennt worden. Allerdings lassen sich die Paragneise im ersten Faktor der Hauptkomponentenanalyse nicht eindeutig von den Glimmerschiefern trennen. Dies gelingt aber im dritten Faktor.

Für die Lithologie der Einzugsgebiete ist also eine geochemische Gruppierung ohne größere Probleme und mit sehr hoher Sicherheit gegen Fehlklassifikationen durchführbar. Versucht man dasselbe mit den Bachsedimenten, so erweist sich dies als schwieriger - zumindest was die direkte Zuordnung zu den die Einzugsgebiete aufbauenden Lithologien betrifft. Zwar ergeben sich durchaus Gruppierungen (Tab. 40, Abb. 69), doch steigt die Zahl der lithologischen Fehlklassifikationen im hier vorliegenden detaillierten Auflösungs-niveau beträchtlich an. Die beste "lithologische" Gruppierung ergibt sich bei Verwendung der Clusteranalyse (Abb. 69). Fehlklassifizierte Proben können bei weiteren Auswertungen leicht zu unerklärlichen Ausreißern führen. Rein objektiv sind diese Gruppierungen also nicht möglich. Eine große Hilfe bei solchen Gruppierungen ist natürlich die Betrachtung der großräumigen geographischen Verteilung der Ergebnisse, wie bei Kürzt et al. (1985) durchgeführt. Die Entscheidung, ob eine Gruppierung gut oder schlecht ist, kann dann nach dem subjektiven Eindruck des jeweiligen Bearbeiters, der ja die ungefähre Geologie des Arbeitsgebietes kennt, fallen.

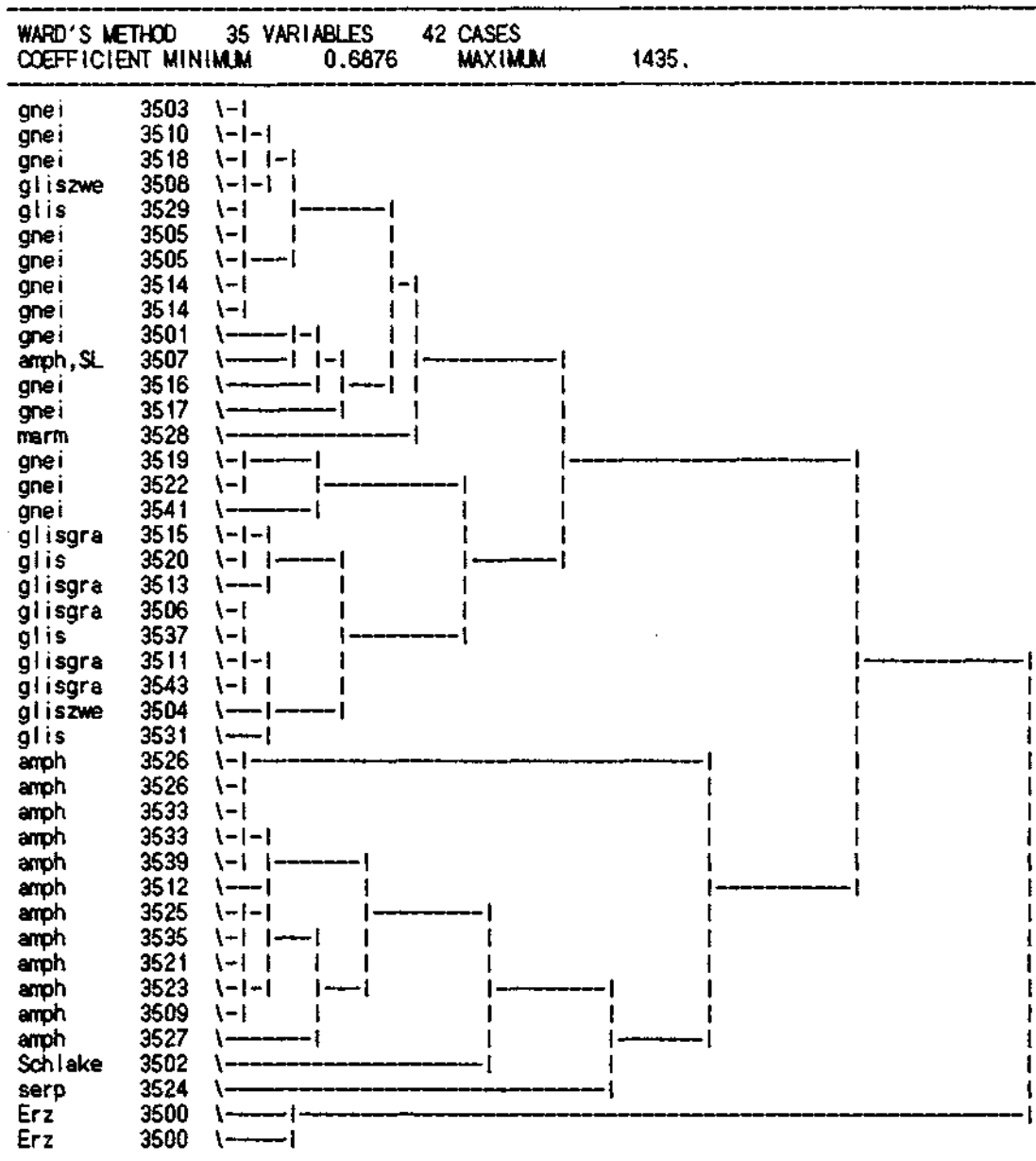


Abb. 68 Ergebnisse einer Clusteranalyse mit den chemischen Analysen (alle Elemente außer Sb) für die Gesteinsproben aus Gebiet 3, Stubalpe. Gnei = Gnei (Ortho- und Paragneise), glis = Glimmerschiefer, gliszwe = Zweiglimmerschiefer, amph, SL = saure Lagen in Amphibolit, marm = Marmor, glisgra = Granatglimmerschiefer, amph = Amphibolit, Serp = Serpentin.

Natürlich kann man von rein lithologiebezogenen Gruppierungen weg hin zu geochemischen Gruppierungen gehen, die dann zu detaillierteren Auflösungs-niveaus führen und für die Prospektion durchaus hilfreich sein können.

Tab. 39 Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse für die Gesteinsproben aus Gebiet 3, Stubalpe. Dargestellt ist nur der erste Faktor. Geo-Code gibt die Nummer der Lithologie in der geologischen Karte. Abkürzungen der Gesteinstypen wie bei Abb. 68.

ID	PC1	Geo-Code	Gesteinstyp
3501	-6.183	54	GNEI
3522	-5.885	54	GNEI
3517	-5.633	54	GNEI
3541	-5.220	54	GNEI
3519	-5.115	54	GNEI
3516	-5.001	54	GNEI
3507	-3.772		AMPH, SL
3528	-2.628		MARM
3529	-2.461	43	GLIS
3511	-1.499	44	GLISGRA
3508	-1.140	43	GLISZWE
3543	-0.931	43	GLISGRA
3506	-0.924	44	GLISGRA
3520	-0.803	44	GLIS
3531	-0.798	43	GLIS
3513	-0.691	44	GLISGRA
3503	-0.560	55	GNEI
3504	-0.466	43	GLISZWE
3515	-0.415	44	GLISGRA
3510	-0.408	55	GNEI
3537	-0.242	43	GLIS
3518	-0.236	55	GNEI
3500	-0.030		ERZ
3505	0.105	55	GNEI
3514	0.652	55	GNEI
3527	1.455	50	AMPH
3521	1.898	50	AMPH
3509	2.449	50	AMPH
3523	2.599	50	AMPH
3525	2.839	50	AMPH
3535	3.194	49	AMPH
3502	3.489		SCHLAKE
3526	3.754	62	AMPH
3512	3.972	50	AMPH
3533	4.185	49	AMPH
3539	5.046	49	AMPH
3524	6.024	51	SERP

Tab. 40 Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse für die Bachsedimente aus Gebiet 3, Stubalpe. Die Gesteinscodes stammen aus der digitalisierten geologischen Karte, die Sterne geben die Flächenanteile des Einzugsgebietes jeder Probe am betreffenden Gesteinstyp wieder. gc6 = Marmor, gc10 = Orthogneis, gc12 = Paragneis, gc7/8 = Glimmerschiefer, gc9/11 = Amphibolite.

ID	PC1	gc6	gc10	gc12	gc7/8	gc9/11
3058	-9.119			***		
3054	-5.626		*	***		
3056	-5.538			***		
3060	-5.245			***		
3052	-5.036		*	***		
3075	-4.647			***		*
3091	-4.562			***		
3046	-4.081			***		
3050	-3.986			***		
3038	-3.887			***		
3040	-3.576		**	**		
3061	-3.516		**	*		*
3034	-3.110			**		**
3089	-3.045		*	***		*
3071	-3.013			***		*
3044	-2.686			***		
3083	-2.475			***		*
3030	-2.407		***	*		*
3031	-2.300				***	
3073	-2.272			***		*
3095	-2.216			***		
3042	-2.210		*	***		
3048	-2.115			***		
3059	-1.940		*	***		*
3057	-1.720		**	***		
3085	-1.555			***		*
3067	-1.432			***		*
3002	-1.423		*	*		***
3000	-1.412		*	***		
3065	-1.383		*	***		*
3077	-1.378			***		
3063	-1.367			***		
3068	-0.867		*	**		**
3010	-0.646		*			***
3066	-0.607		**	**		
3012	-0.549		**			**
3006	-0.482		**			**
3004	-0.385					***
3093	-0.326		*	**		*
3087	-0.272		*	**		**
3036	-0.212		**	**		*
3081	-0.083		*	**		**
3045	0.020		*	*		**
3035	0.132				***	
3023	0.366				***	
3064	0.640		*	**		**
3001	0.791		**		*	**
3018	0.813				**	**
3015	0.861				**	**
3041	1.012	*			***	
3079	1.113		*	***		
3032	1.245				*	***
3021	1.345				**	**
3008	1.403		**		*	**
3026	1.587		*		**	**
3017	1.676				***	
3043	1.750				***	
3025	1.764				***	*
3003	1.966				***	*
3029	2.006	*			**	
3062	2.014		**	**		
3037	2.094	*			***	
3047	2.121					***
3069	2.144		**	*		**
3028	2.255			**		**
3039	2.417	**			**	
3055	2.704				**	***
3049	3.001				***	***
3033	3.021				***	
3097	3.086				***	
3019	3.216				***	*
3016	3.352				***	
3024	3.353				**	**
3005	3.407		*		*	***
3027	3.430	*			***	**
3053	3.531				**	**
3013	3.606				***	
3022	3.645				**	**
3011	3.948				***	*
3007	4.070		*		*	**
3051	4.101					***
3020	4.551				***	*
3014	7.057				***	
3009	8.084	*			***	*

Gesteinscodes: Blank ... Anteil = 0.%
 * ... < 33.%
 ** ... < 66.%
 *** ... > 66.%

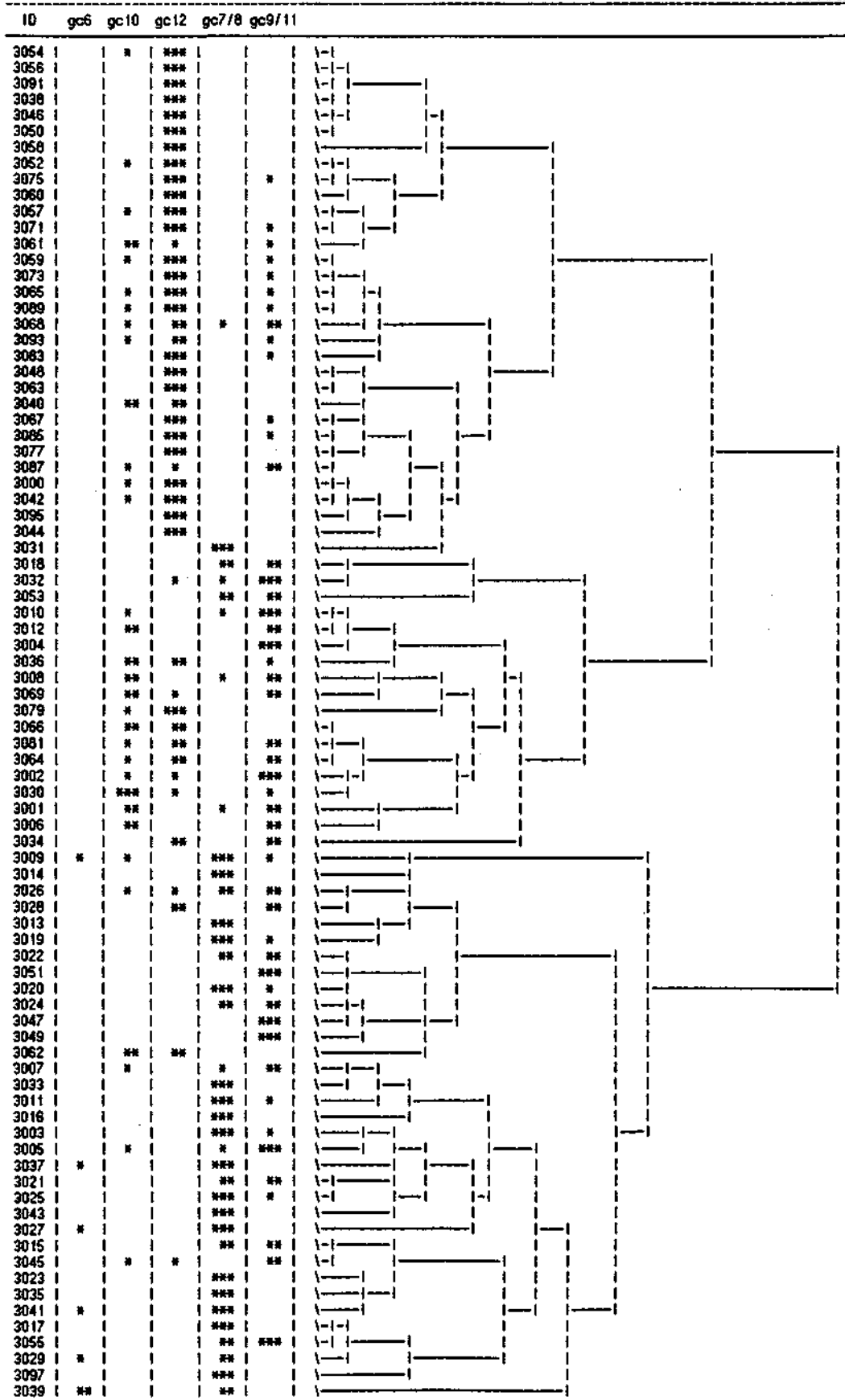


Abb. 69 Ergebnis einer Clusteranalyse mit den chemischen Elementen (alle außer Sb) für die Bachsedimente. Die Gruppierungen sind zum Anteil der jeweiligen Lithologie im Einzugsgebiet in Beziehung gesetzt. Für Erklärungen zur Bedeutung der gc's und der Sterne siehe Tab. 40.

11.2 Multiple Regressionen

Einer der Hauptvorteile der Bachsedimentgeochemie ist, daß man mit relativ wenigen Proben Informationen über ein relativ großes Einzugsgebiet erhält. Dabei wird davon ausgegangen, daß am Probenahmeort, durch die Durchmischungsvorgänge im Bach bedingt, eine Probe vorliegt, die einen Mittelwert über alle im Einzugsgebiet des Probenahmepunktes liegenden Lithologien darstellt. Die vorhergehenden Untersuchungen haben bereits gezeigt, daß dies zumindest in alpinen Gebieten nicht immer so ist.

In Gebieten mit kleinräumig wechselnden Lithologien wird zudem – selbst wenn diese erhoffte Durchmischung tatsächlich perfekt stattfindet – die Definition von Ausreißern und die klare Abgrenzung eines lithologiebedingten Untergrundes sehr schwierig. Das Ziel ist, prospektionswürdige Ausreißer sicher erkennen und von lithologiebedingten Prozessen abgrenzen zu können. Erzvorkommen sind aber nur einer von sehr vielen geologischen, hydrologischen und physiko/chemischen Faktoren, die das Elementverhalten einer Bachsedimentprobe beeinflussen. Erst eine Methode, die möglichst viele dieser Faktoren berücksichtigt, bietet Hoffnung auch kleine, verzerrungsbezogene Ausreißer sicher zu erkennen.

Erste Versuche, dieses Problem durch die Schätzung der verschiedenen geologischen Einflußfaktoren in den Griff zu bekommen, gibt es schon lange (Rose et al., 1970). In den letzten Jahren wurde die damals eingesetzte Methode der multiplen Regression vermehrt wieder aufgegriffen und für die Auswertung von Bachsedimentgeochemiedaten eingesetzt (Bonham-Carter and Goodfellow, 1986; Bonham-Carter et al., 1987). Sie beruht darauf, daß über den prozentuellen Anteil der verschiedenen Lithologien im Einzugsgebiet jeder Probe und den Analysenwerten aller Proben für jeden Probenahmepunkt ein Elementgehalt vorhergesagt wird. Anschließend wird die Differenz zwischen dem tatsächlichen Analysenwert und dem berechneten Erwartungswert dieses Probenahmepunktes, das Residuum, betrachtet.

Die Autoren benutzten dabei bisher alle die Geologie als den wesentlichen Faktor für ihre Vorhersage. Dies setzt aber voraus, daß am Probenahmepunkt tatsächlich ein perfekt durchmisches Sediment aus allen Lithologien des Einzugsgebietes vorliegt. Dabei darf die Entfernung einer bestimmten Lithologie zum Probenahmepunkt, aber auch eine unterschiedliche Gesteinshärte keine zusätzliche Rolle spielen. Außerdem müssen die Proben alle als voneinander unabhängig angesehen werden, der Elementwert einer weiter bachab-

wärts genommenen Probe muß also als unabhängig von allen anderen bachaufwärts genommenen Proben angenommen werden, da sonst das statistische Modell nicht mehr zutrifft.

Für dieses Projekt sollte nun zunächst untersucht werden, ob sich die codierte Geologie, die berechneten Normminerale oder die vielen analysierten, nicht direkt vererzungsbezogenen Haupt- und Spurenelemente besser zur Berechnung eines Untergrundmodells eignen. Außerdem sollte festgestellt werden, ob in den Alpen das sogenannte physiko/chemische Umfeld (also pH, Eh der Bachwässer am Probenahmeort, die Steilheit des Einzugsgebietes, die Höhenlage des Probenahmepunktes, die Bachordnung, der Gehalt der Proben an Feinmaterial etc.) einen wesentlichen Einfluß auf den Elementgehalt der Proben hat.

Da diese Untersuchungen sehr rechenaufwendig sind, mußten sie von vorneherein gebietsmäßig eingegrenzt werden. Für die Haupttests wurde Gebiet 3, Stubalpe, ausgewählt. Die Ergebnisse wurden dann auf ein erweitertes Testgebiet 2, Niedere Tauern, und Daten der Basisaufnahme übertragen. Dabei mußten natürlich die Untersuchungen zum Einfluß von pH und Eh unterbleiben, da diese im Rahmen der Basisaufnahme nicht gemessen wurden. Für die beiden Testgebiete wurden für alle Probenahmepunkte auf den betreffenden ÖK 1:50.000 Blättern die Einzugsgebiete definiert und dann digitalisiert. Zusätzlich wurde die Geologie digitalisiert. Pro Einzugsgebiet konnten dann die flächenmäßigen Anteile jeder Lithologie berechnet werden. Für Gebiet 3, Stubalpe, wurden die Höhenlinien des Untersuchungsgebietes abdigitalisiert und daraus ein Höhenmodell berechnet, für Gebiet 2 wurde das Höhenmodell der Republik Österreich von Prof. Kraus (Institut für Photogrammetrie an der TU Wien), Rasterweite 250 m, verwendet.

11.2.1 Regressionsmodell, Vorgangsweise und Erläuterung einiger Grundbegriffe

Das Ziel einer multiplen Regressionsanalyse ist die Erstellung eines Modells zur Beschreibung der Abhängigkeit eines analysierten chemischen Elementes (z.B. Co, Cu, Pb oder Zn etc.) von einer Gruppe deterministischer Meßgrößen, z.B.

- den Prozentanteilen der verschiedenen Lithologien im Einzugsgebiet einer Probe,

- den für jede Probe berechenbaren Gehalt an Normmineralen (siehe Kap. 7),
- allen anderen analysierten chemischen Elementen,
- "Umfeldmeßgrößen" wie pH-, Eh-Wert, Gehalt der Probe an Feinfraktion, mittlere Hangneigung im Einzugsgebiet, Bachordnung am Probenahmepunkt etc..

Mittels eines mathematisch-statistischen Modells soll unter Zuhilfenahme möglichst geeigneter, "erklärender" Variablen der erwartbare Elementgehalt jedes Probenahmepunktes geschätzt, also für jeden einzelnen Punkt ein eigener Untergrundwert (Background) festgelegt werden. Die Differenz zwischen diesem geschätzten Wert an einem Probenahmepunkt und dem tatsächlich gemessenen Wert wird als Residuum bezeichnet.

Die Basis für die detaillierte Modellsuche bildeten die folgenden grundsätzlichen Überlegungen:

- Alle Analysenwerte der chemischen Elemente werden logit-transformiert um einer symmetrischen Verteilung nahezukommen,

$$\text{logit}(x) = \ln(x/p-x)$$

wobei $\ln$ den natürlichen Logarithmus und p die entsprechende Einheitskonstante für Verhältnisdaten bezeichnet, z.B. $p = 100$ für Meßwerte in Prozent, $p = 1.000.000$ für Meßwerte in ppm (Tukey, 1977).

- Ziel der Regressionsanalyse ist die Schätzung eines regionalen geochemischen Untergrundes (Background). Nimmt man an, daß innerhalb des wesentlichen Einzugsgebietes einer Sedimentprobe eine Durchmischung auftritt, so liegt es nahe, Meßpunkte bzw. Meßergebnisse mit einem Einzugsgebiet größerer Fläche stärker in die Schätzung der Modellparameter eingehen zu lassen. In statistischen Termen ausgedrückt heißt dies, daß nicht alle Beobachtungen der betrachteten abhängigen Variablen dieselbe Varianz aufweisen. Es erfolgte somit in allen Regressionsrechnungen eine Gewichtung der Probenahmepunkte durch die Fläche des Einzugsgebietes. Im wesentlichen werden dabei für die Modellbildung alle Meßwerte mit der Wurzel der Fläche multipliziert.
- Alle betrachteten Einflüsse auf eine abhängige Variable werden als additiv, ohne Wechselwirkung und im ersten Ansatz als linear angenommen.

- Parallel zur üblichen Schätzmethode der kleinsten Quadrate wird eine robuste Schätzmethode nach Huber (1981) durchgeführt (siehe auch Dutler, 1983). Allerdings ist der eingesetzte Huberschätzer auch nicht robust in bezug auf Punkte mit Hebelwirkung ("leverage points", siehe unten), so daß solche Punkte aus der Modellsuche ausgeschlossen werden müssen.

Folgende Begriffe sollen wegen ihrer häufigen Verwendung und ihrer Wichtigkeit für das Verständnis der Vorgangsweise noch kurz erläutert werden, für Details wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen (z.B. Draper and Smith, 1986):

- Punkte mit Hebelwirkung oder "leverage points":

Technisch werden in der Berechnung die Punkte des Meßraumes auf einen p -dimensionalen Unterraum durch Multiplikation mit einer Projektionsmatrix projiziert. Das Diagonalelement $h(i,i)$ dieser Projektionsmatrix H bestimmt, wie groß die Projektion eines bestimmten multivariaten Meßpunktes $x(i)$ ist. Im Durchschnitt ist das gleich p/n , wobei p die Anzahl der zu schätzenden Modellparameter und n die Anzahl der vorhandenen Beobachtungen (Messungen) bezeichnet. Punkte mit besonders großem Diagonalelement der Matrix H üben eine Art Hebelwirkung auf die zu schätzende Regressionsfunktion aus, ist $h(i,i) > 2p/n$, so nennt man den dazugehörigen Meßwert mit Index i einen "leverage point". Damit das Ergebnis einer Analyse nicht fast ausschließlich von wenigen solchen Punkten bestimmt ist, werden diese aus den Berechnungen ausgeschlossen.

- T-Werte:

Der T-Wert wird als Maß für den Beitrag der Variablen i zur Varianzklärung angesehen, damit ist er ein Maß für die Wichtigkeit einer Variablen im Modell. Generell sollte der T-Wert einer Variablen größer als 2 sein. Definiert ist er über die folgende Gleichung

$$T\text{-Wert}(i) = |b(i)| / s(b(i)),$$

wobei $b(i)$ den geschätzten Regressionskoeffizienten der Variablen mit Index i und $s(b(i))$ dessen geschätzte Standardabweichung bezeichnet.

- Multipler quadrierter Korrelationskoeffizient R^2 (Bestimmtheitsgrad): Der Bestimmtheitsgrad wird als Maß der durch das berechnete Modell erklärten Variation in den Daten interpretiert und meist in % angegeben. Er gibt somit eine Maßzahl für die Güte einer Anpassung. Definiert ist er als die (einfache!) Korrelation zwischen den geschätzten und den beobachteten Werten der abhängigen Variablen im Modell (siehe Draper and Smith, 1986).

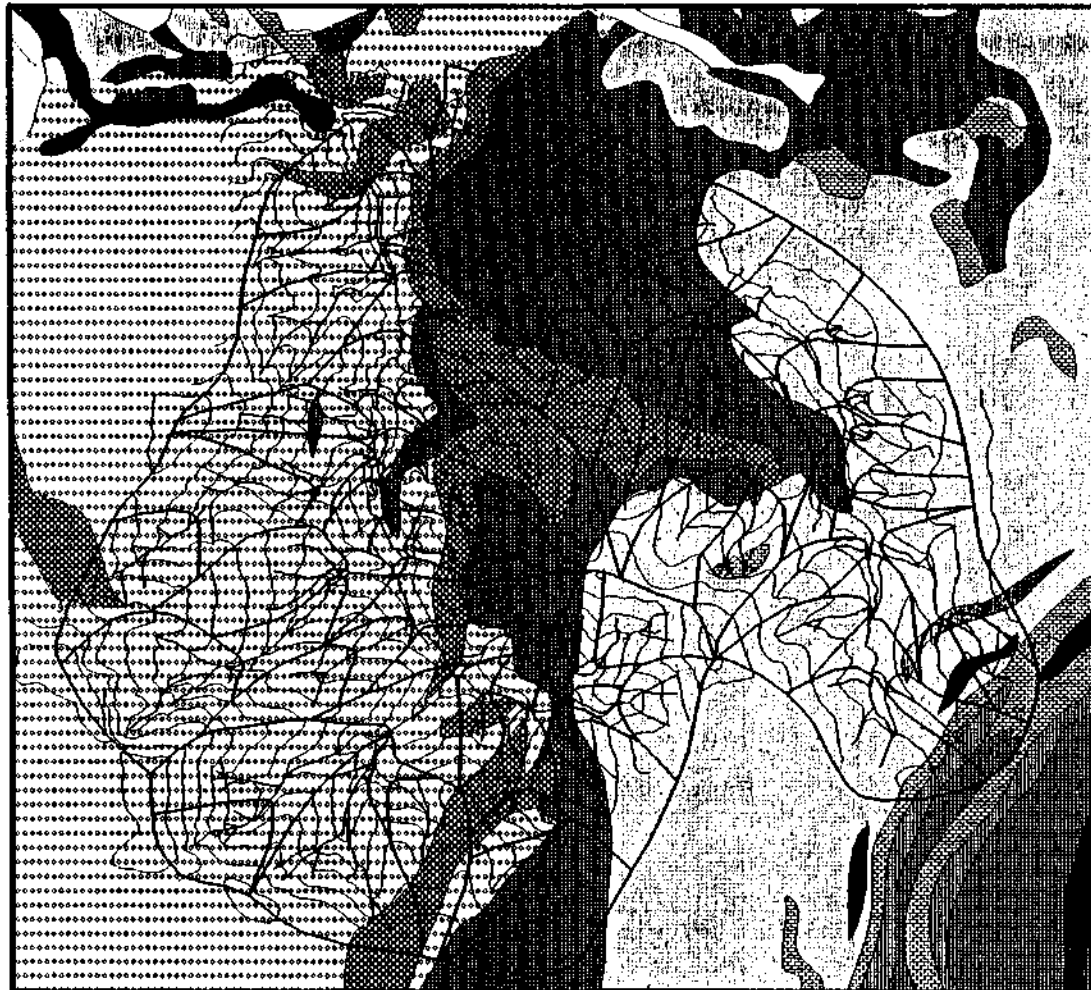
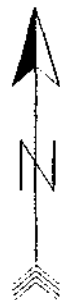
11.2.2 Ergebnisse der Regression in Gebiet 3, Stubalpe

Abb. 70 zeigt die Geologie des Untersuchungsgebietes zusammen mit den Bächen, Einzugsgebieten und dem verwendeten Höhenmodell. In diesem Gebiet wurden die ausführlichsten Berechnungen durchgeführt, die zugehörigen Computerausdrucke füllen mehrere tausend Seiten. Diese Ausdrucke und zusätzlich noch zwei ausführliche Berichte der Statistiker, die die Berechnungen durchführten, liegen bei der GBA und im Archiv der Rohstoffforschung für Interessierte zur Einsichtnahme auf. Hier soll nur zusammenfassend und allgemein verständlich auf die vom Standpunkt des Geochemikers wesentlichen Ergebnisse eingegangen werden.

FORSCHUNGSGESELLSCHAFT JOANNEUM / Rohstofforschung Leoben

Gebiet 3 - Geologie, Bäche, Probenpunkte, Höhenmodell, Einzugsgebiete

Juli 1987



LEGENDE :

-  Quartär/Tertiär
-  Staurolithgneis
-  Pegmatoider Gneis
-  Marmor
-  Glimmerschiefer i. a.
-  Quarzit
-  Amphibolit i. a.
Amphibolit d. Speikkomplexes
-  Augengneis
-  Paragneis i. o.
-  Pegmatit
-  Plattengneis

0 1 2 3 km



Abb. 70 Gebiet 3, Stubaalpe: Geologie, Bäche, Einzugsgebiete und Höhenmodell für die multiplen Regressionen

11.2.2.1 Grundmodelle

Als erstes wurde für die Elemente Kobalt, Kupfer, Zink und Zirkon untersucht, ob sich mit den Gesteinscodes, den Normmineralen (s. Kap. 7) oder den Hauptelementen die beste Modellanpassung durchführen läßt. Zirkon wurde mit Absicht als ein Element, das nur in eigenen Mineralen (Zirkon) auftritt und zudem noch ein typisches Schwermineral ist, in diese Untersuchungen miteinbezogen. Für dieses Element dürfte sich, wenn die Ergebnisse sinnvoll sind, nur jeweils eine sehr schlechte Modellanpassung finden lassen, da es ein ganz eigenes Verhalten aufweist. Es werden also folgende drei Modelle untersucht:

$EI = f(\text{Gesteinscodes})$

$EI = f(\text{Normminerale})$

$EI = f(\text{Hauptelemente})$

mit $EI = \text{Co, Cu, Zn, Zr}$ (logit-transformierte Daten)

und Gesteinscodes = gc 7 (Glimmerschiefer)
 gc 9 + 11 (Amphibolite)
 gc 10 (Orthogneis)
 gc 12 (Paragneis)

in Flächenanteilen pro Einzugsgebiet,

Normminerale = qz (normativer Quarzgehalt)
 or (normativer Orthoklasgehalt)
 ab (normativer Albitgehalt)
 an (normativer Anorthitgehalt)
 co (normativer Korundgehalt)

jeder Probe (CIPW-Norm, wasserfrei) und

Hauptelemente = Al

Ca

Fe

K

Mg

Mn

Na

P

Ti

Gehalt jeder Probe in ppm (logit-transformiert).

Vorhergehende Untersuchungen hatten gezeigt, daß es nicht sinnvoll ist, alle Gesteinsarten, die in den Einzugsgebieten auftreten können, in diese Modelle miteinzubeziehen. Manche Gesteinsarten (z.B. Marmor und Pegmatit) treten nur in 3 oder 4 Einzugsgebieten untergeordnet auf. Beläßt man sie im Modell, so führt dies zu numerischen Problemen. Dies liegt zum Teil daran, daß Gebiet 3, Stubalpe, sich im Verlauf der Bearbeitung als fast zu klein für die Durchführung der multiplen Regressionen erwies. Zusätzlich aber gibt es auch einen Hinweis auf das mögliche Auflösungs-niveau der Basisaufnahme - sehr kleinräumig auftretende Lithologien, die in keinem Einzugsgebiet zumindest gelegentlich der Hauptge-

steinstyp sind, können nicht mehr erfaßt werden. Sie können damit zu nicht vererzungsbezogenen "lithologischen" Ausreißern führen.

Bei den Normmineralen wurden nur die oben erwähnten 5 Hauptkomponenten verwendet, da die CIPW-Norm eigentlich für magmatische Gesteine entwickelt wurde, nicht aber für Bachsedimente. Die Normminerale, wie sie hier vorliegen, können damit nur einen sehr ungefähren Eindruck der tatsächlichen mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimente geben. Dies vor allem, da die Glimmer, die in Bachsedimenten eine wesentliche Rolle spielen, nicht entsprechend beachtet werden. Immerhin aber spiegeln die Normminerale nach den Untersuchungen in Kapitel 7 recht gut die "Verdünnung" der Bachsedimente durch Quarz und Feldspat wieder. Da nach den Untersuchungen in Kapitel 9 spezielle mineralogische Vorgänge die wesentliche Rolle in der Bachsedimentgeochemie spielen, wäre zu erwägen, eine eigene "Bachsedimentnorm" zur Vorhersage der Mineralgehalte pro Probenahmepunkt aus den analysierten Hauptelementgehalten, zu berechnen.

Für die chemischen Analysen hatte sich in vorhergehenden Untersuchungen gezeigt, daß wegen der geringen Größe des Testgebietes nur die Haupt- nicht aber die Spurenelemente zur Modellbildung herangezogen werden dürfen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefaßt. Die Ergebnisse dieser Tabelle beruhen auf dem Endergebnis zahlreicher Modellrechnungen nach jeweiliger Ausschließung der "leverage points" und Ausreißer.

Tab. 41 Untersuchungen zur Eignung von Gesteinscodes, Normmineralen und Hauptelementen zur Berechnung eines Untergrundmodells. Angegeben sind die einzelnen Variablen geordnet nach Abnahme ihres T-Wertes, Variable in Klammern weisen einen T-Wert kleiner 2 auf. R^2 = erklärte Variabilität. Ergebnisse des Endmodells nach Ausschließung von Ausreißern und "leverage points".

! Elem. !	Gesteinscodes !	R^2 !	Normminerale !	R^2 !	Hauptelemente !	R^2 !
! Co	! gc 12,7,9+11,10	! 56 %	! ab,qz,an,or	! 65 %	! Mg,K,Al,Na,Ti	! 95 %
! Cu	! gc 12,7,9+11,10	! 43 %	! qz,or,(ab)	! 58 %	! P,Ca,Mg,(Mn)	! 81 %
! Zn	! gc 12,7,9+11,10	! 65 %	! ab,qz,or,(co)	! 58 %	! P,Na,Mn,Ti	! 73 %
! Zr	! gc 12,7,9+11,10	! 6 %	+	!	! Fe,Na,Mn,Ti	! 27 %

+ = keine Modellerstellung möglich

Tab. 41 zeigt, daß für alle vier Fälle die Modellanpassung am besten mit den Hauptelementen gelingt. Erwartungsgemäß läßt sich für Zr kein gutes Modell erstellen. Normminerale und Gesteinscodes eignen sich in etwa gleich gut (schlecht) zur Modellanpassung. Die Abbildungen 71-76 zeigen für das Element Co die sich für jedes der drei Modelle ergebenden Untergrundkarten, sowie die zugehörigen Residuenkarten. Für alle drei Untergrundkarten zeigt sich, daß die Modellanpassung im großen und ganzen gelungen ist. Sie spiegeln deutlich die Verbreitung der drei Hauptlithologien (Gneis, Amphibolit, Glimmerschiefer) im Untersuchungsgebiet wieder. Bei Verwendung der Gesteinscodes mußten

allerdings 4 Proben entfernt werden. Für diese 4 Proben konnte kein sinnvolles Modell erstellt werden, da in ihren Einzugsgebieten spezielle Lithologien vorkommen. Bei den Normmineralen ergeben sich unrealistisch hohe Untergrundwerte. In den Residuenkarten kommt die bekannte Vererzung, außer bei der Modellanpassung durch die Normminerale, als Ausreißer zum Vorschein.

Zusammenfassend ergibt sich schon für das Grundmodell ein sehr positives Ergebnis. Es besagt, daß die ganze mühselige Digitalisierung und Codierung der Gesteinseinheiten nicht notwendig ist, da bereits nur über die mitanalysierten Hauptelemente eine bessere Modellanpassung möglich ist. Die Spurenelemente konnten hierbei in diesem Fall noch nicht einmal mitverwendet werden, da das Untersuchungsgebiet zu klein ist (zu viele Elemente im Verhältnis zur Probenanzahl). Das vorliegende Ergebnis war insofern zu erwarten, als die Verwendung der Hauptelemente keine perfekten Durchmischungen der Bachsedimente voraussetzt, sondern nur auf den tatsächlichen Gegebenheiten jedes Probenahmepunktes basiert.

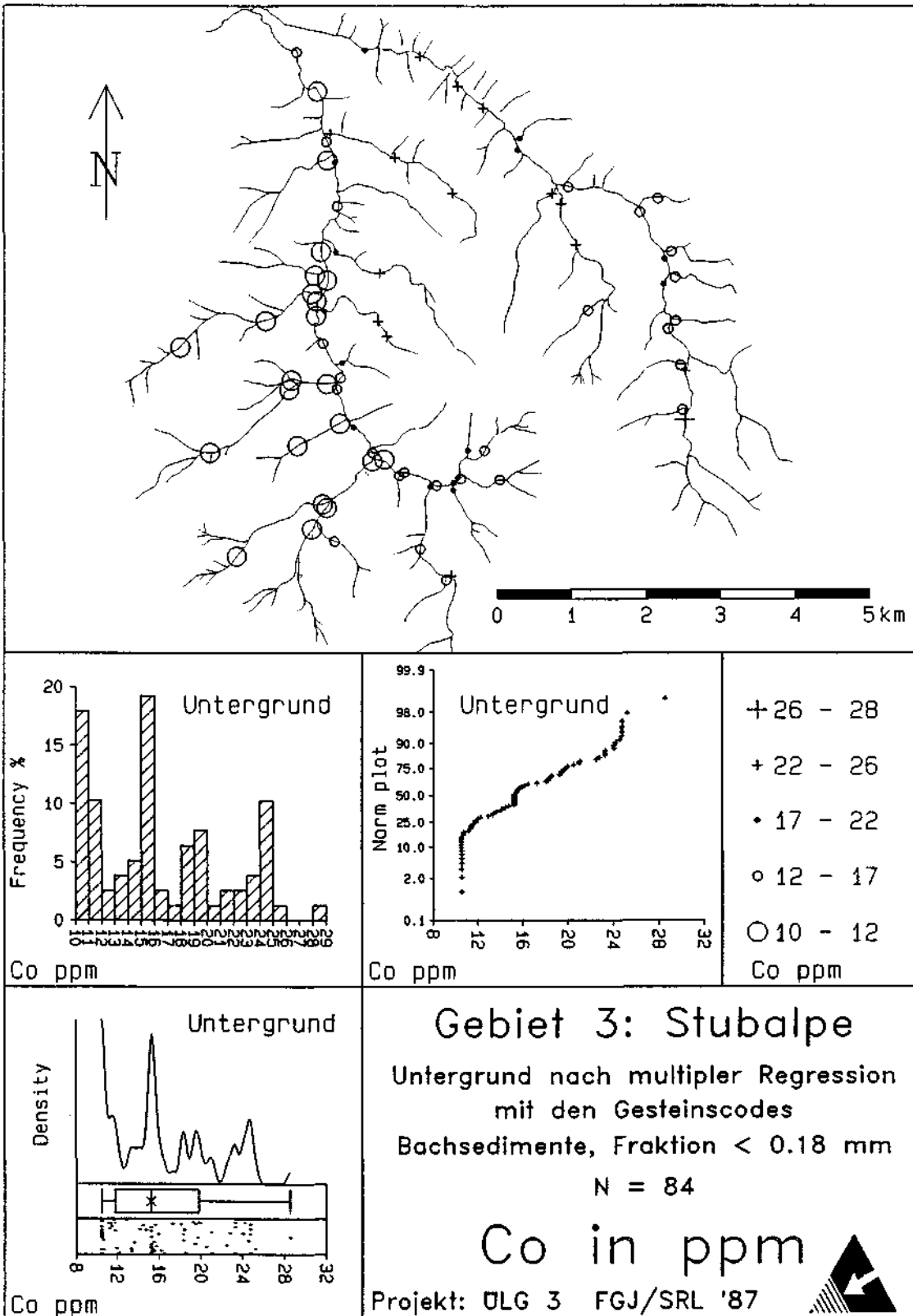


Abb. 71 Gebiet 3, Stubalpe: Untergrund nach multipler Regression mit den Gesteinscodes

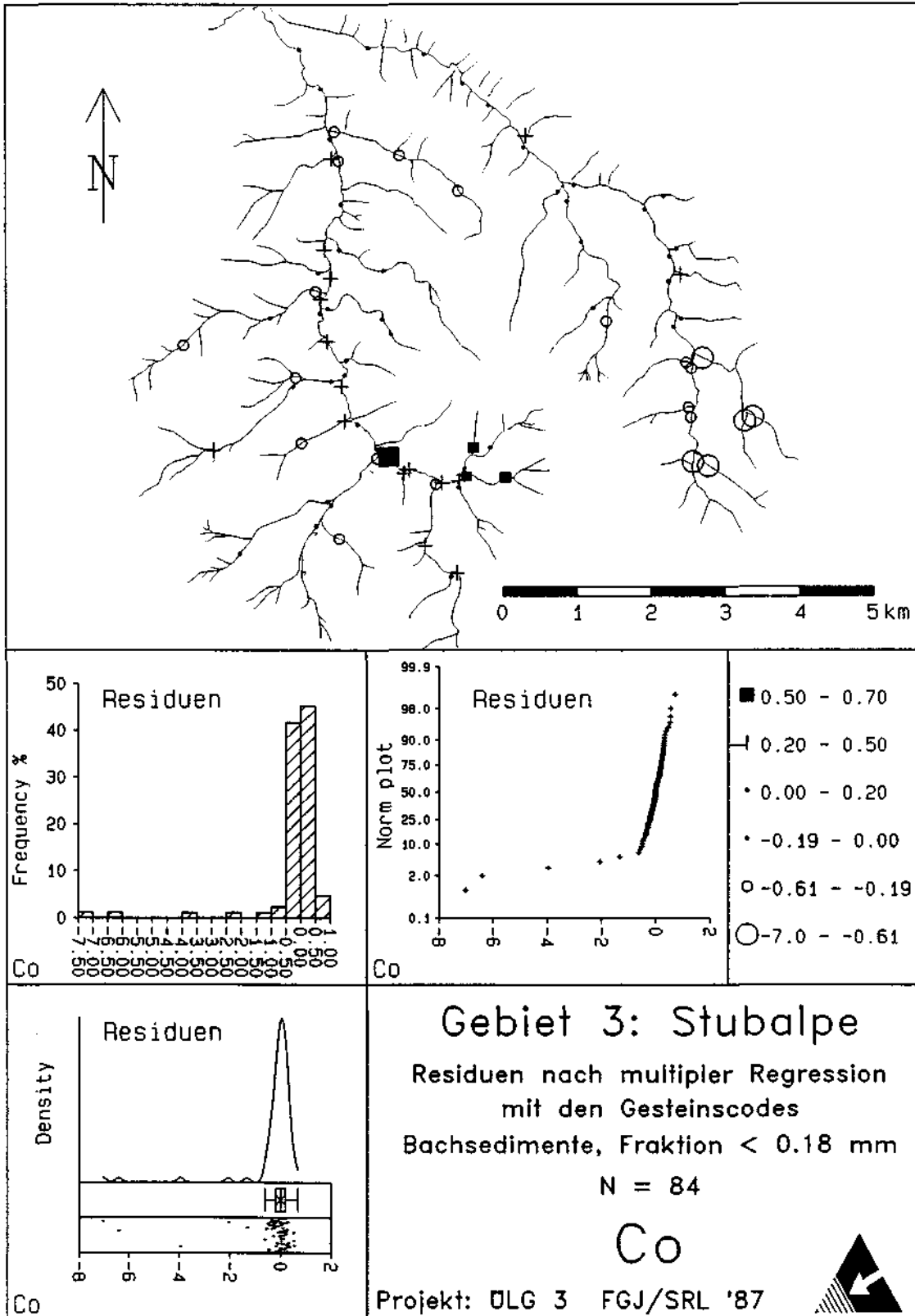


Abb. 72 Gebiet 3, Stubalpe: Residuen nach multipler Regression mit den Gesteinscodes

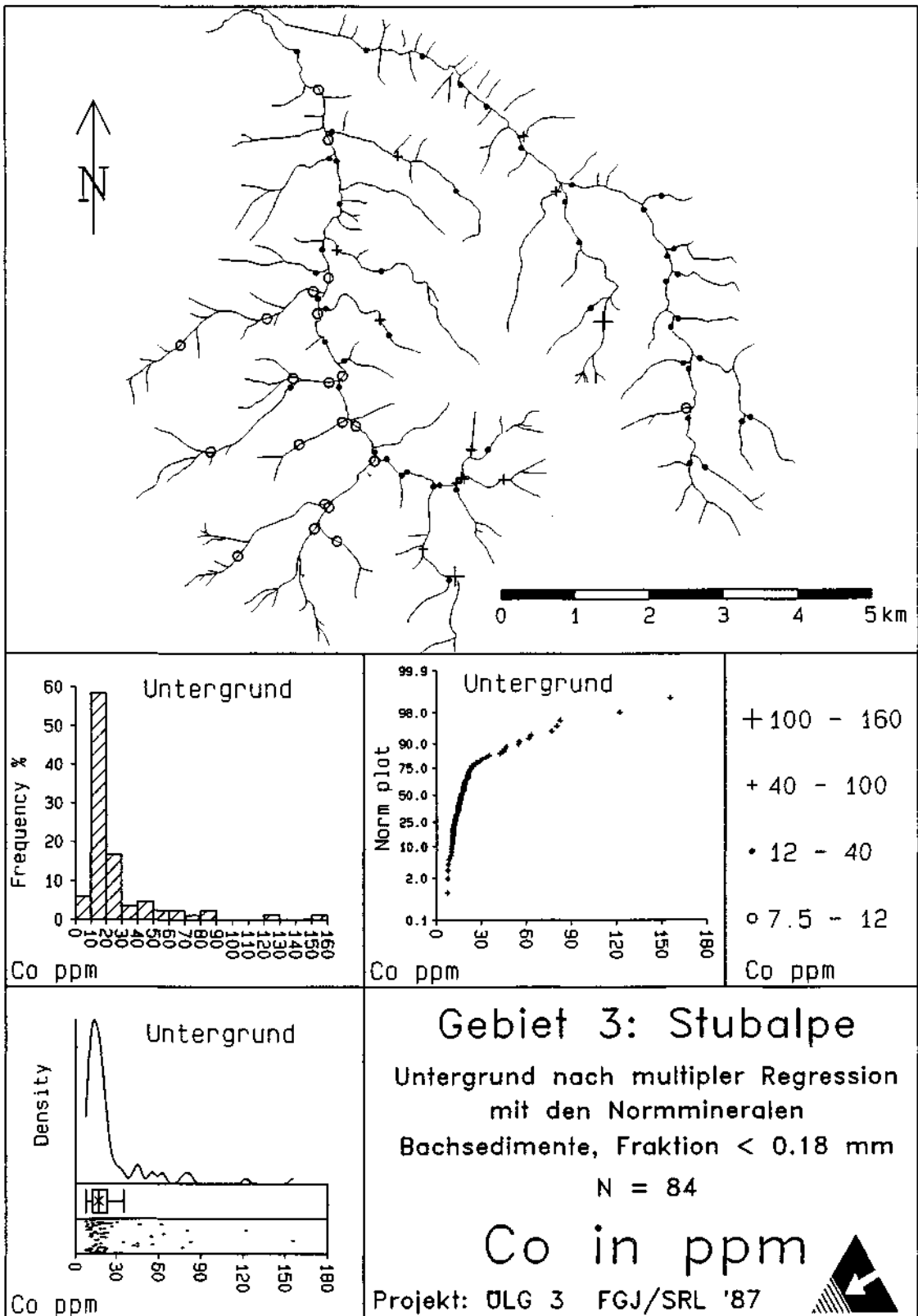


Abb. 73 Gebiet 3, Stubalpe: Untergrund nach multipler Regression mit den Normmineralen

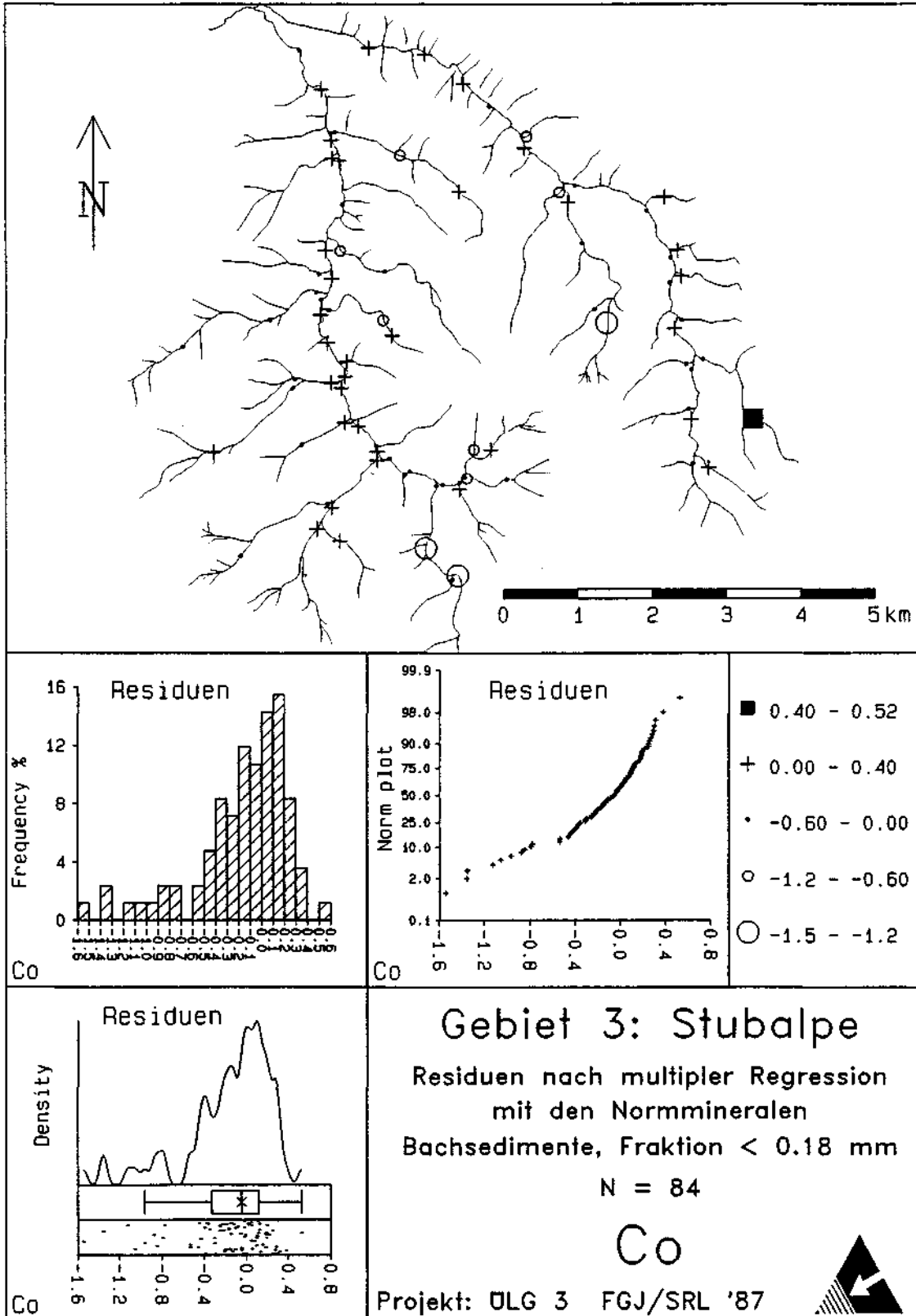


Abb. 74 Gebiet 3, Stubalpe: Residuen nach multipler Regression mit den Normmineralen

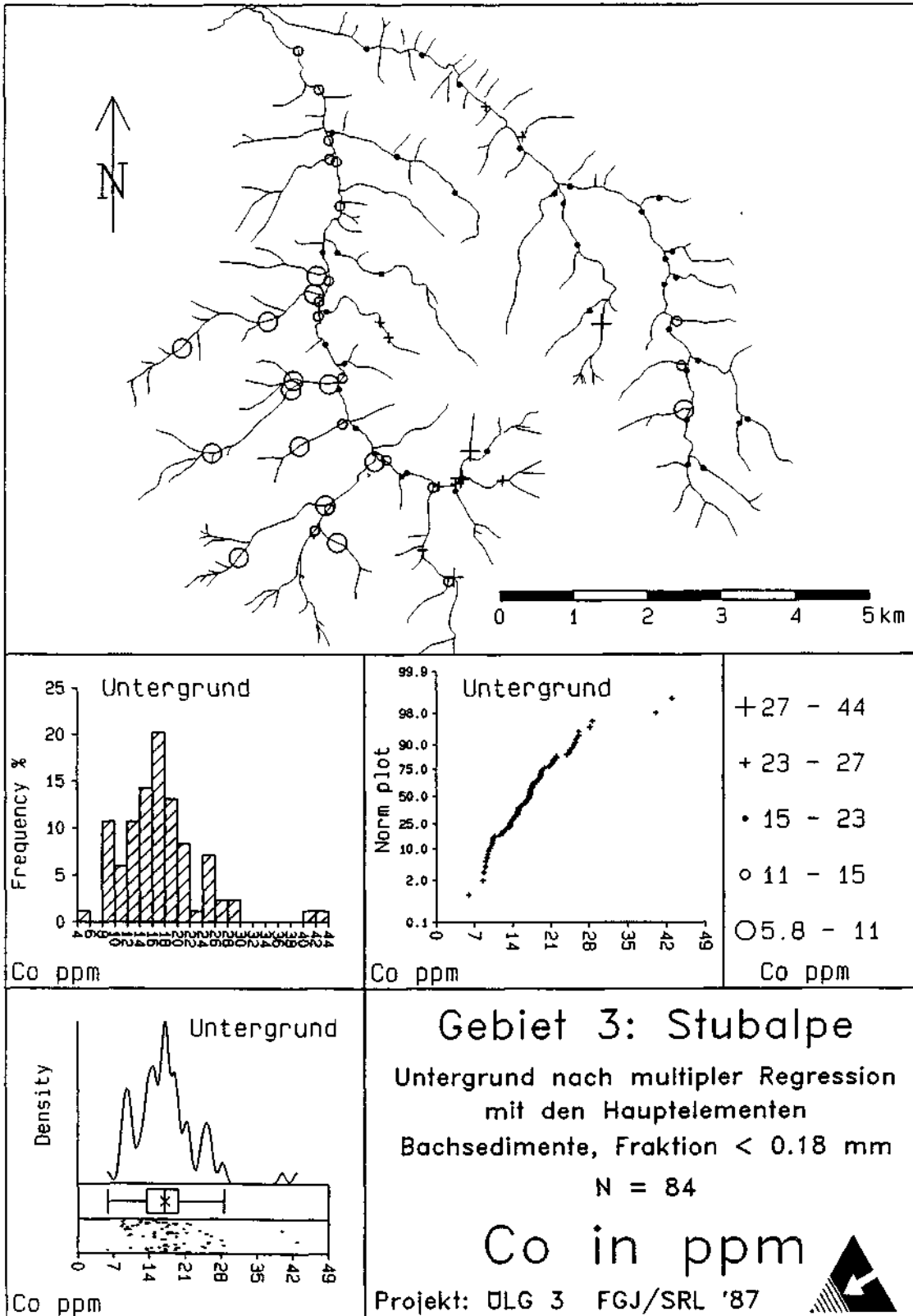


Abb. 75 Gebiet 3, Stubalpe: Untergrund nach multipler Regression mit den Hauptelementen

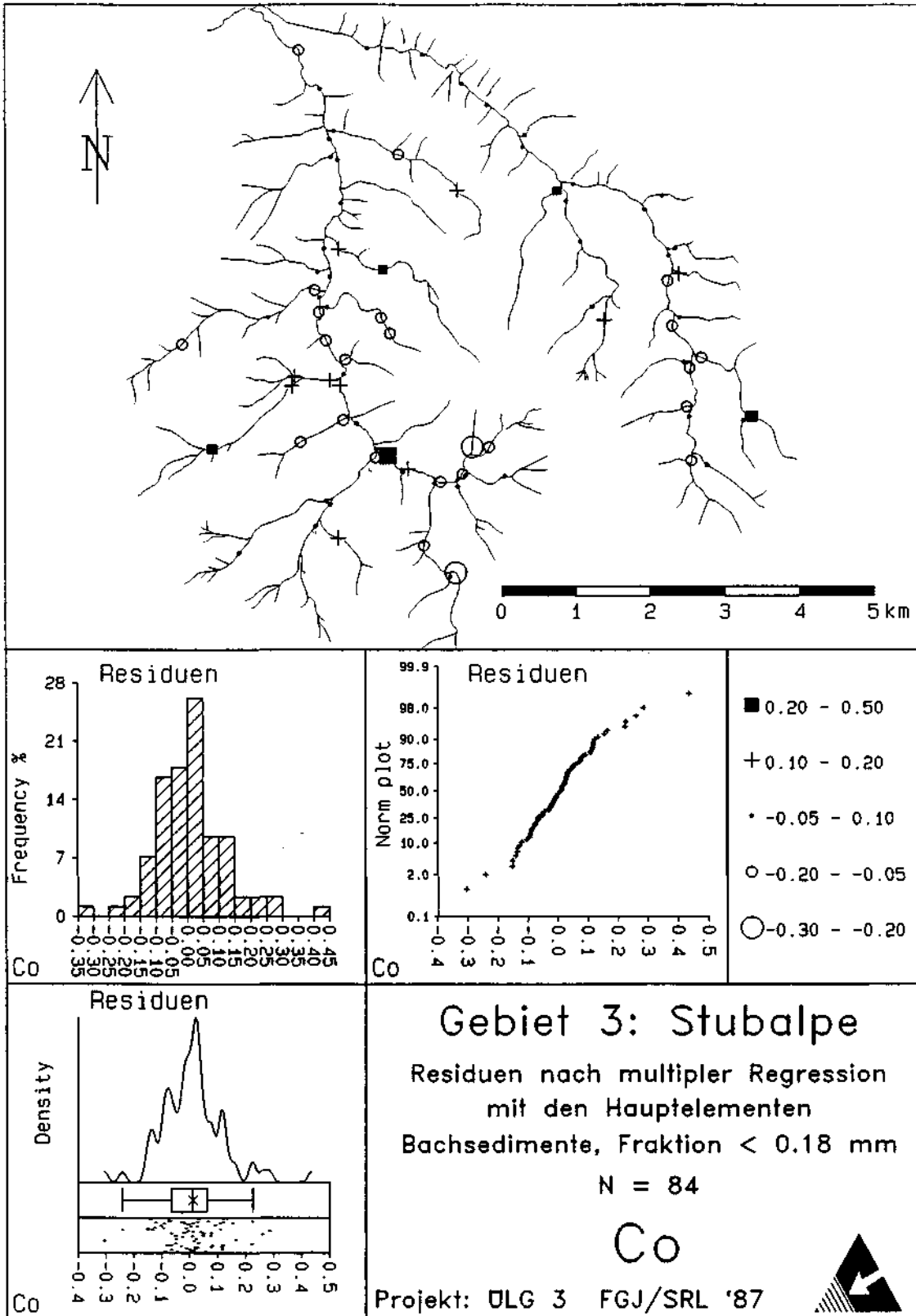


Abb. 76 Gebiet 3, Stubalpe: Residuen nach multipler Regression mit den Hauptelementen

11.2.2.2 Einbeziehung des physiko/chemischen Umfeldes

Im nächsten Schritt wurde nun versucht, zusätzlich zu den Gesteinscodes, Normmineralen und Hauptelementen, das physiko/chemische Umfeld bestimmende Meßgrößen in die Untersuchungen miteinzubeziehen. Hierfür standen als zusätzliche Variable zur Verfügung:

- pH- und Eh-Meßwerte für jeden Probenahmepunkt (pH, Eh),
- die Höhenlage des Probenahmepunktes (HL),
- die Bachordnung am Probenahmepunkt (BO), als ungefähres Maß der "Größe" des Baches
- der Gehalt jeder Probe an Feinmaterial (FF)
- die mittlere Steilheit des Einzugsgebietes (ST)
- die mittlere Rauheit des Reliefs im Einzugsgebiet (RO)
- die Höhendifferenz im Einzugsgebiet (HD).

Die Untersuchungen in Kapitel 7 hatten gezeigt, daß die zusätzlich erhobenen Daten zu Bachbreite, Wasserstand und -tiefe, Menge an organischem Material etc. zu subjektive Schätzgrößen sind, um in diese Berechnungen Eingang zu finden. Das Modell lautet nunmehr:

$$EI = f(\text{Gesteinscodes, pH, Eh, HL, BO, FF, ST, RO, HD})$$

$$EI = f(\text{Normminerale, pH, Eh, HL, BO, FF, ST, RO, HD})$$

$$EI = f(\text{Hauptelemente, pH, Eh, HL, BO, FF, ST, RO, HD})$$

Tabelle 42 faßt die Ergebnisse der Einbeziehung obiger Parameter in die Berechnungen zusammen.

Tab. 42 Varianzerklärung und wesentliche Variable nach Einbeziehung des physiko/chemischen Umfeldes (Erklärung s. Tab. 41). k. Lösung = keine rechnerische Lösung des Regressionsproblems möglich.

! Element !	Gesteinscodes !	R	!! Normminerale !	R	Hauptelem. !	R !
! Co	! RO,HD,(pH),	! 64 %	!! k. Lösung	! -	! k. Lösung	! -
!	! (gc12),(Eh)	!	!!	!	!	!
! Zn	! BO,Eh	! 55 %	!! qz,ab,HD,(RO),	! 71 %	! k. Lösung	! -
!	!	!	!! (BO)	!	!	!
! Zr	! ST,RO,pH	! 32 %	!! RO,ST,ab,or,	! 40 %	! k. Lösung	! -
!	!	!	!! Eh,qz,an,FF	!	!	!

Es ergibt sich, daß in vielen Fällen keine numerische Lösung des Problems mehr möglich ist. In den Fällen, in denen eine Lösung gegeben ist, zeigt sich, daß im wesentlichen keine deutlich größere Varianzerklärung als im Grundmodell möglich ist, vor allem aber werden einige Geländeeigenheiten, wie Steilheit, Höhendifferenz und Rauheit gegenüber den lithologischen Variablen so dominierend, daß die Lösungen mit Ausnahme einiger Ergebnisse beim Zirkon (für welches Element wiederum der Einfluß des pH-Wertes beim "Gesteinscodes-Modell" nicht erklärt werden kann) nicht mehr sinnvoll erscheinen. In einer ersten Berechnung hatte sich so z.B. die Höhenlage als dominierende erklärende Variable herausgestellt. Genauere Überlegungen warum dies so ist, führten schließlich zu einer einfachen und überraschenden Lösung - die verschiedenen Gesteinstypen treten bevorzugt in verschiedenen Höhenlagen auf, sodaß die Höhenlage hier eine vorgetäuschte Erklärung lieferte. Sie mußte daher von den Untersuchungen ausgeschlossen werden. Ähnliche Effekte spielen vermutlich auch bei den anderen Geländeeigenschaften eine Rolle.

Festzuhalten bleibt daher, daß die Einbeziehung der Variablen des sogenannten physiko/chemischen Umfeldes keine wesentliche Verbesserung des Modells erbrachten. Ihr genauer Einfluß soll in einem Stufenmodell weiter untersucht werden. Nur für Schwerminerale, wie z.B. Zirkon, kann die Einbeziehung der Geländeeigenschaften zu einer wesentlichen Verbesserung der Varianzerklärung führen.

11.2.2.3 Stufenmodell

Nachdem sich der Einfluß des physiko/chemischen Umfeldes auf die Modellanpassung und vor allem die Varianzerklärung bei den Grundmodellen z.T. aus rechnerischen Schwierigkeiten nicht einschätzen ließ, sollte nunmehr in einer stufenweisen Vorgangsweise dieser Einfluß untersucht werden. Dabei sollte in einer ersten Stufe ein Modell nur mit den Umfeldvariablen gerechnet werden und in einer zweiten Stufe mit den Residuen dieser ersten Stufe mit den Gesteinscodes, Normmineralen und Hauptelementen weitergerechnet werden.

Tabelle 43 zeigt die Ergebnisse des ersten Teilschrittes für eine Reihe von Elementen. Das Modell ist

$EL = f(pH, Eh, FF, VO, ST, HD, RO),$

$EL = Co, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Zr$ (logit-transformierte Daten).

Tab. 43 Variabilitätserklärung und wesentliche bestimmende Variable bei ausschließlicher Verwendung der "Umfeldvariablen"

! Element	! erklärende Variable	! R	!
! Co	! pH, Eh	! 44 %	!
! Cu	! pH	! 41 %	!
! Pb	! Eh, pH	! 41 %	!
! Zn	! pH, FF	! 51 %	!
! Fe	! pH, Eh, BO	! 56 %	!
! Mn	! BO, FF, Eh, pH	! 27 %	!
! Zr	! BO	! 24 %	!

Auf den ersten Blick sehen die Ergebnisse in dieser Tabelle recht sinnvoll aus. Bei genauerem Hinsehen fällt jedoch auf, daß die Varianzerklärung für alle Elemente ganz auffällig hoch ist. Weiters fällt auf, daß gerade bei Mn, welches besonders empfindlich auf die pH/Eh-Bedingungen reagiert, nur eine im Vergleich sehr geringe Varianzerklärung gelingt und zudem noch pH und Eh nur untergeordnet eingehen.

Im zweiten Schritt sieht das Modell nun folgendermaßen aus:

$$r(EI) = f(gc7, gc9+11, gc10, gc12),$$

$$r(EI) = f(qz, or, ab, an, co),$$

$$r(EI) = f(Ba, Be, Ca, Ce, co, Cr, Fe, K, La, Li, Mg, Na, Nb, Ni, \\ P, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn) \\ \text{(die Elemente die erklärt werden sollen, müssen natürlich jeweils als erklärende Variable entfernt werden),}$$

$$r(EI) = \text{Co-, Zn-, Zr-Residuen aus dem vorhergehenden Modell.}$$

Die Ergebnisse faßt Tabelle 44 zusammen.

Tab. 44 Zusätzliche Varianzerklärung und maßgebende erklärende Variable in der zweiten Stufe des Stufenmodells. Erklärungen siehe Tab. 41, keine Angabe bei den erklärenden Variablen bedeutet, daß alle T-Werte kleiner 1 sind.

! Element	! Gesteinscodes	! R	!! Normmin.	! R	!! Elemente	! R	!
! Co	!	! 17 %	!! ab, qz, or	! 54 %	!! Mg, Li, Na,	! 76 %	!
!	!	!	!!	!	!! Sc, Ca, Zn, Fe	!	!
! Zn	! (gc12), (gc10)	! 27 %	!! ab, (qz),	! 71 %	!! Ca, Li, Ce, K,	! 65 %	!
!	! (gc7), (gc9+11)	!	!! (or)	!	!! Nb, Co, La, Na	!	!
! Zr	!	! 17 %	!! (co)	! 17 %	!! Ba, K, Nb, Sn	! 51 %	!

Dies zeigt nun in Verbindung mit den bisherigen Ergebnissen, daß in Stufe 1 des Stufenmodells eine Überbestimmung stattfindet. Die pH- und Eh-Meßwerte, die hier den größten Einfluß haben, sind ebenfalls bereits von vorneherein lithologieabhängig. Dies führt zu einer unverhältnismäßig hohen Variabilitätsklärung in der ersten Stufe.

Schaut man sich die Ergebnisse der zweiten Stufe an, so ergibt sich, daß - wie schon beim Grundmodell - die chemischen Elemente, gefolgt von den Normmineralen die beste Variabilitätsklärung bieten. Die insgesamt im Stufenmodell erklärte Variabilität ist aber nicht besser als im Grundmodell. Nur bei den Normmineralen ist ein leichter Anstieg der erklärten Variabilität vorhanden. Insgesamt ist festzustellen, daß unter alpinen Bedingungen die untersuchten "Umfeldvariablen" keinen wesentlichen Einfluß auf die Bachsedimentgeochemie haben. Ihr eventueller Einfluß wird z.B. bereits nur bei Verwendung der Hauptelemente problemlos mit im Modell berücksichtigt. Auch dieses Ergebnis war im Rahmen der in diesem Projekt durchgeführten sonstigen Untersuchungen zu erwarten. Die Verwendung eines Stufenmodells für die multiplen Regressionen ist damit nicht erforderlich.

11.2.2.4 Wichtige Ergebnisse aus statistischer Sicht und Zusammenfassung

Als wesentlichstes Ergebnis der multiplen Regressionen in Gebiet 3 ergibt sich, daß die beste Modellanpassung (höchste Varianzerklärung) bereits im Grundmodell bei Verwendung der Hauptelemente als erklärende Variable gelingt. Die Einbeziehung der "Umfeldvariablen" (z.B. pH, Eh, Steilheit, Feinfraktion) bringt keine zusätzliche Varianzerklärung - gleichgültig, ob diese Variablen im nachhinein oder als erste in einem Stufenmodell berücksichtigt werden.

Aus statistischer Sicht sind noch folgende Punkte besonders bemerkenswert:

- In Gebiet 3 gibt es wegen der geringen Größe des Testgebietes zuwenig Daten pro Gesteinstyp. Daraus resultieren instabile Modelle, eine scheinbare Linksschiefe der logit-transformierten Daten und Schwierigkeiten bei der Betrachtung von "leverage points" und Ausreißern.
- Trotz der erwähnten Schwierigkeiten gelingt eine sehr hohe Varianzerklärung (für die Gesteinscodes bei Kobalt, z.B. 65 %).

- 10 Beobachtungen (von 84) müssen vor der endgültigen Modellerstellung als "leverage points" und Ausreißer entfernt werden.

Über Gebiet 3, Stubalpe, hinausgehend kommt noch hinzu:

- Die Tatsache der Existenz von Ausreißern (zu erwarten und wünschenswert) und von "leverage points" (unangenehm aber zu berücksichtigen) muß bei allen Berechnungen berücksichtigt werden.
- Die Gewichtung der Proben nach der Größe ihres Einzugsgebietes hat auf die Resultate einen wesentlichen Einfluß.
- Die Hubersche Verlustfunktion bringt ähnliche Resultate wie der hier verwendete LS-Schätzer, sie sollte trotzdem immer mitberücksichtigt werden, sind die Ergebnisse nicht ähnlich, ist dies ein Hinweis, daß weitere Untersuchungen notwendig sind.

11.2.3 Ergebnisse im erweiterten Testgebiet 2, Niedere Tauern

Nachdem die multiple Regression in einem gut bekannten, kleinen und überschaubaren Gebiet erfolgreich getestet wurde, sollen die Ergebnisse nunmehr auf ein größeres Testgebiet und auf die Daten der Basisaufnahme übertragen werden. Ausgewählt wurde das Gebiet der Niederen Tauern, es enthält die beiden Testbereiche der bisherigen Untersuchungen in Gebiet 2 (Walchen und Sattental) und wurde auf einen Bereich von insgesamt 577 Probenahmepunkten aus der Basisaufnahme ausgedehnt. Für jeden Probenahmepunkt wurde das zugehörige Einzugsgebiet digitalisiert. Abbildung 77 zeigt die geologische Karte des erweiterten Testgebietes mit Bächen und Einzugsgebieten der Probenahmepunkte. Den Ergebnissen aus Gebiet 3 folgend, soll in diesem Gebiet das Grundmodell für die Gesteinscodes und die Haupt- und Spurenelemente gerechnet werden. Normmineralberechnungen existieren für dieses Gebiet nicht. Ebenso gibt es keine pH/Eh-Messungen. Daher kann als zweiter Schritt nur untersucht werden, ob die Geländeparameter und der Gehalt der Proben an Feinmaterial zu einer weiteren Varianzerklärung in diesem Gebiet beitragen.

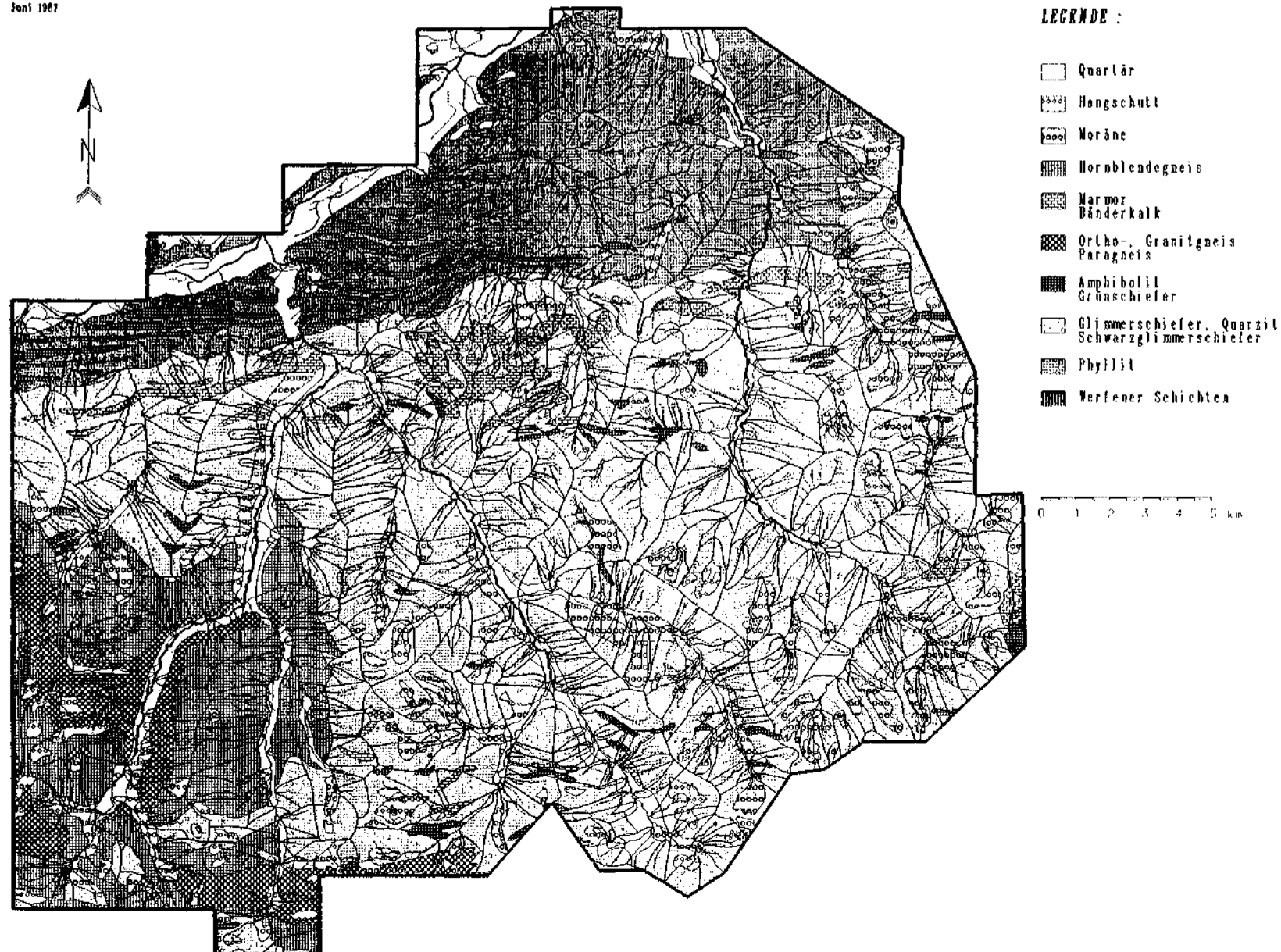


Abb. 77 Erweitertes Testgebiet 2: Geologie, Bäche, Einzugsgebiet, wie für die multiplen Regressionen verwendet.

11.2.3.1 Grundmodelle

Die Untersuchungen zu den multiplen Regressionen mittels den Gesteinscodes und den Elementen als erklärende Variable wurden am Beispiel des Elementes Kupfer durchgeführt. Kupfer ist in diesem Gebiet ein Element, das laut Varianzanalyse eine hohe geochemische Variabilität aufweist. Gleichzeitig ist die größte innerhalb des Testgebietes liegende Vererzung ein ehemaliger Kupferbergbau.

Als erstes zeigt sich, daß die Gewichtung mit der Fläche des Einzugsgebietes auch in diesem Gebiet einen sehr großen Einfluß hat. Gleichzeitig weisen die Einzugsgebiete für die nun verwendeten Originalproben der Basisaufnahme sehr beträchtliche Größenunterschiede auf, die natürlich die Gewichtung stark beeinflussen. Aus diesem Grund mußten 4 Proben mit Einzugsgebieten, die größer als 10 km^2 waren, aus dem Datensatz entfernt werden.

Bei Verwendung der Gesteinscodes als erklärende Variablen fällt folgendes auf. Bei der Untersuchung auf "leverage points" geht nach und nach bei der Weglassung von "leverage points" der Einfluß bestimmter Gesteinstypen im Modell verloren. Als erstes verliert man gc2 und gc9 (Hangschutt und Gneise), in weiterer Folge gc8 (Hornblendegneis), gc4 (Marmor und Bänderkalk), gc1 (Quartär), gc3 (Moräne) und schließlich gc5 (Grünschiefer und Amphibolite). Damit bleiben dann als erklärende Variablen nur noch die beiden Hauptgesteinsarten gc6 (Phyllit) und gc7 (Glimmerschiefer) übrig. Insgesamt bleiben nach 19 Modellanpassungsversuchen von den 573 Messungen, die zu Beginn in die Berechnungen Eingang fanden (4 Proben von insgesamt 577 Proben wurden wegen zu großer Einzugsgebiete entfernt, s.o.) nur noch knapp 100 übrig. Dies zeigt die große Instabilität des Problems, schon gar, da in den übriggebliebenen 105 Proben immer noch "leverage points" enthalten sind. An dieser Stelle wurden die Berechnungen jedoch abgebrochen, da es nicht sinnvoll erscheint, wenn über 80 % der Proben entfernt werden müssen, bevor ein stabiles Modell erreicht wird. Zusammenfassend kann zu diesem Teil der Untersuchungen geschlossen werden, daß eine Vorgruppierung des Datenmaterials nach der Geologie oder nach dem geochemischen Verhalten vor Beginn der Modellberechnungen notwendig zu sein scheint. Allerdings ist dann bei der Verwendung der Gesteinscodes als erklärende Variable eine weit detailliertere Kartengrundlage als die hier verwendete "Geologische Karte der Steiermark M 1:200.000" erforderlich. Die entsprechenden geologischen Karten

für sinnvolle Modellrechnungen gibt es aber nicht für das gesamte Beprobungsgebiet der Basisaufnahme.

Um nun trotzdem zu einem annehmbaren Modell für das gesamte Gebiet zu kommen, das auch den Einfluß seltener vorkommender Gesteinstypen mitberücksichtigt, wurde in einem weiteren Schritt auf eine andere robuste Schätzmethode, den Schweppe-Schätzer mit Hampel/Krasker-Gewichten, zurückgegriffen. Dieser Schätzer zeichnet sich dadurch aus, daß er den Einfluß von "leverage points" für die Modellanpassung abschwächt (Huber 1981, Hampel et al. 1986). Da die praktischen Erfahrungen mit dem Einsatz dieser Schätzmethoden weltweit noch sehr gering sind, konnte der Schweppe-Schätzer für unsere Berechnungen nicht routinemäßig verwendet werden. Nur aufgrund der vorliegenden detaillierten Voruntersuchungen auf "leverage points" können hier die Ergebnisse dieser robusten Modellanpassung interpretiert werden.

Zusammengefaßt ist das mit dem Schweppe-Schätzer für das Modell

$$\text{logit}(Q_u) = f(\text{Gesteinscodes in \% Flächenanteil})$$

gewichtet nach der Größe des Einzugsgebietes folgendes:

- T-Werte:	gc7 (Glimmerschiefer):	> 1000
	gc6 (Phyllit):	500
	gc8 (Hornblendegneis):	476
	gc3 (Moräne):	222
	gc1 (Quartär):	195
	gc2 (Hangschutt):	182
	gc5 (Grünschiefer, Amphibolit):	131
	gc4 (Marmor, Bänderkalk):	124
	gc9 (Para-, Ortho-, Granitgneis):	84

- R : 18 %

Die Abstufung der T-Werte entspricht dabei genau den Erfahrungen, die zuvor bei den 19 Einzelrechnungen gemacht wurden. Auffallend für die geschätzten Untergrundwerte ist die deutliche Gruppentrennung (Abb. 78). In Abb. 78 sieht man außerdem die geographische Verbreitung dieser Gruppen. Sie korrespondieren recht gut mit der bekannten Geologie (Abb. 77). Abb. 79 zeigt schließlich die Verteilung der Residuen. Die höchsten Residuen kennzeichnen die bekannte Vererzung in der Walchen. Zusätzlich ergeben sich eine Reihe weiterer Ausreißer.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit dem neuen Schweppe-Schätzer für diese Daten eine überraschend gute Modellanpassung gelungen ist.

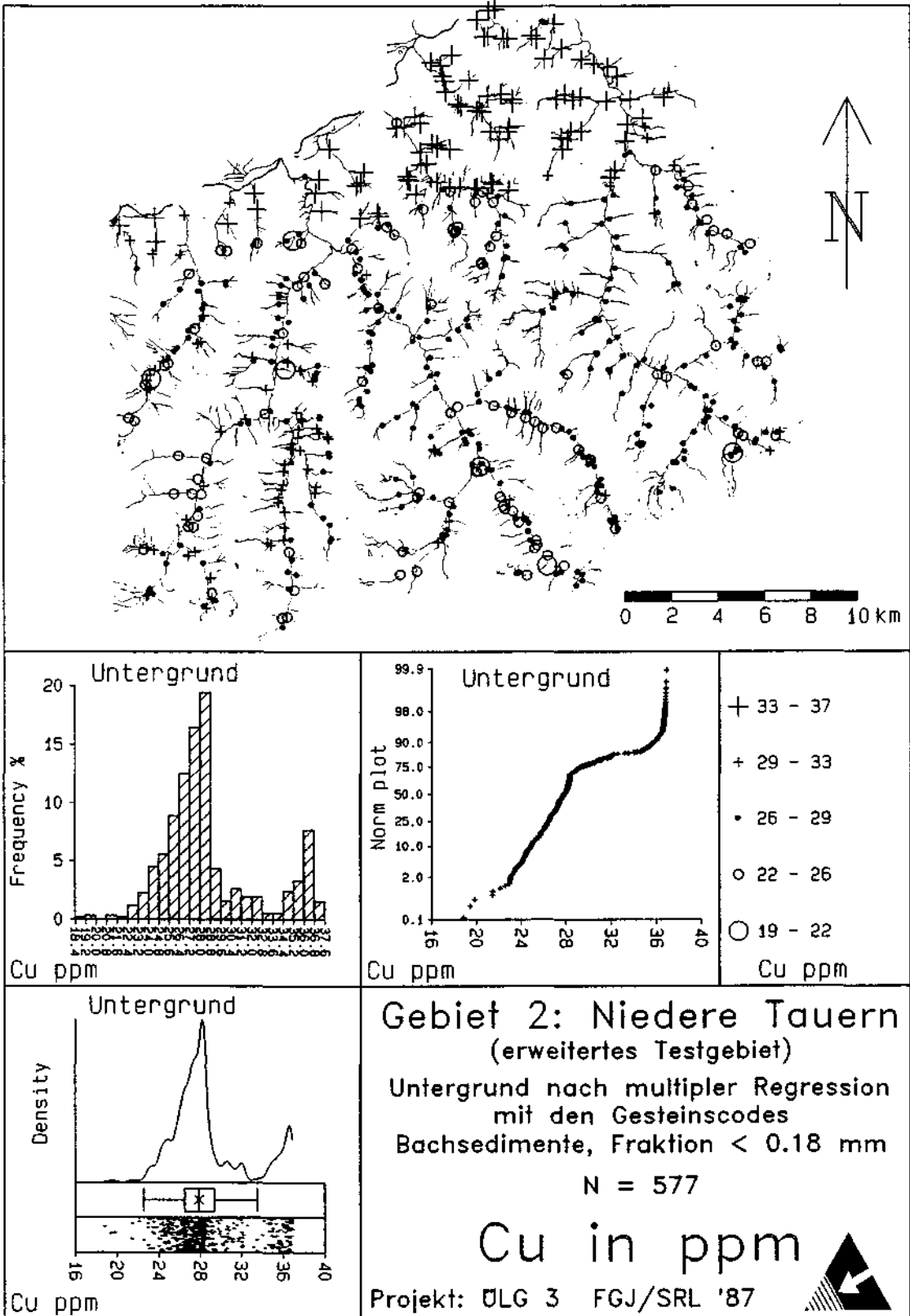


Abb. 78 Gebiet 2, Niedere Tauern: Untergrund nach multipler Regression mit den Gesteinscodes.

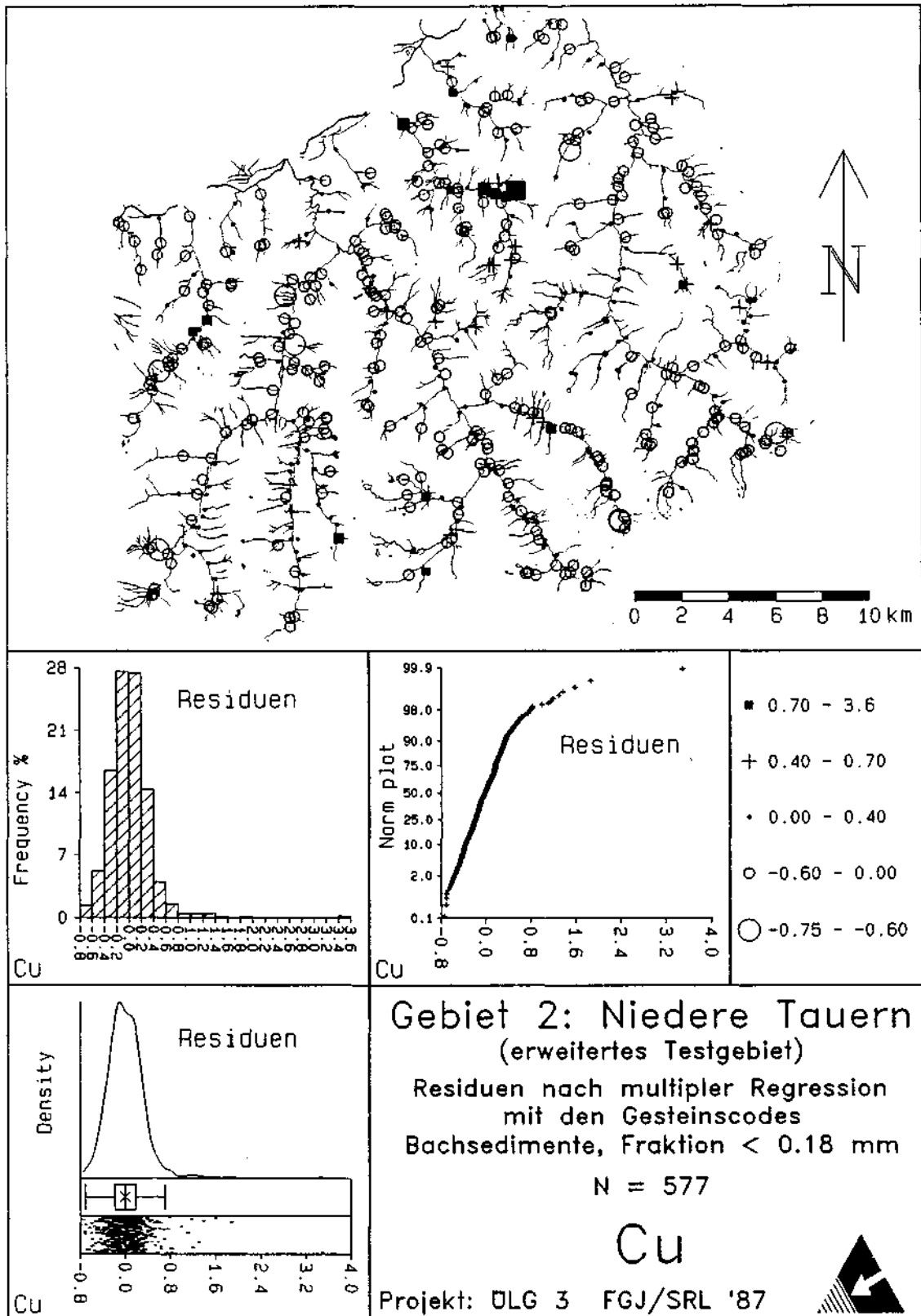


Abb. 79 Residuen nach multipler Regression mit den Gesteinscodes

Bei Verwendung der Elemente als erklärende Variable treten weit weniger Probleme auf als mit den Gesteinscodes. Wegen der Größe des Gebietes konnten hier alle Elemente, mit Ausnahme der direkt vererzungsbezogenen Elemente Kupfer, Blei, Zink und Zinn, für die Modellanpassung verwendet werden. Das Endmodell wird schon im 7. Schritt erreicht. Insgesamt müssen nur 41 Punkte als "leverage points" oder Ausreißer ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend ist das Resultat für das Modell

$$\text{logit (Cu)} = f (\text{Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sc, Sr, Th, Ti, V}),$$

gewichtet nach der Größe des Einzugsgebietes, folgendes:

- T-Werte: Ca: 5.0
P : 3.5
Be: 3.3
La: 2.3
Ce: 2.1
Co: 2.1
- R^2 : 63 %

Die Verteilung des geschätzten Untergrundes zeigt Abb. 80. In dieser Abbildung korrespondiert der Untergrund nicht mehr so gut mit der Lithologie wie in Abb. 78 nach der Schweppe-Schätzung mit den Gesteinscodes. Allerdings ist dies auch nicht zu erwarten, da die Schätzung mit den Elementen sehr viel mehr die lokalen Einflüsse jeder Probe berücksichtigen. Abb. 81 zeigt die Verteilung der Residuen nach der multiplen Regression mit den Elementen als erklärende Variable. Die Verteilung der Ausreißer ist sehr ähnlich der in Abb. 79 beobachteten Lage der Ausreißer für die Residuen nach multipler Regression mit den Gesteinscodes. In Abb. 81 werden jedoch einige Bereiche, vor allem im oberen Sölketal, sehr viel klarer als Anomalien ausgewiesen, als in Abb. 79. Damit hat sich die multiple Regression mit den Elementen auch in Gebiet 2 mit den Originaldaten der Basisaufnahme sehr bewährt.

Die sich im oberen Sölketal ergebenden Anomalien sind dabei die einzigen, die nicht auch bei einer univariaten Auswertung der Cu-Analysen aufscheinen.

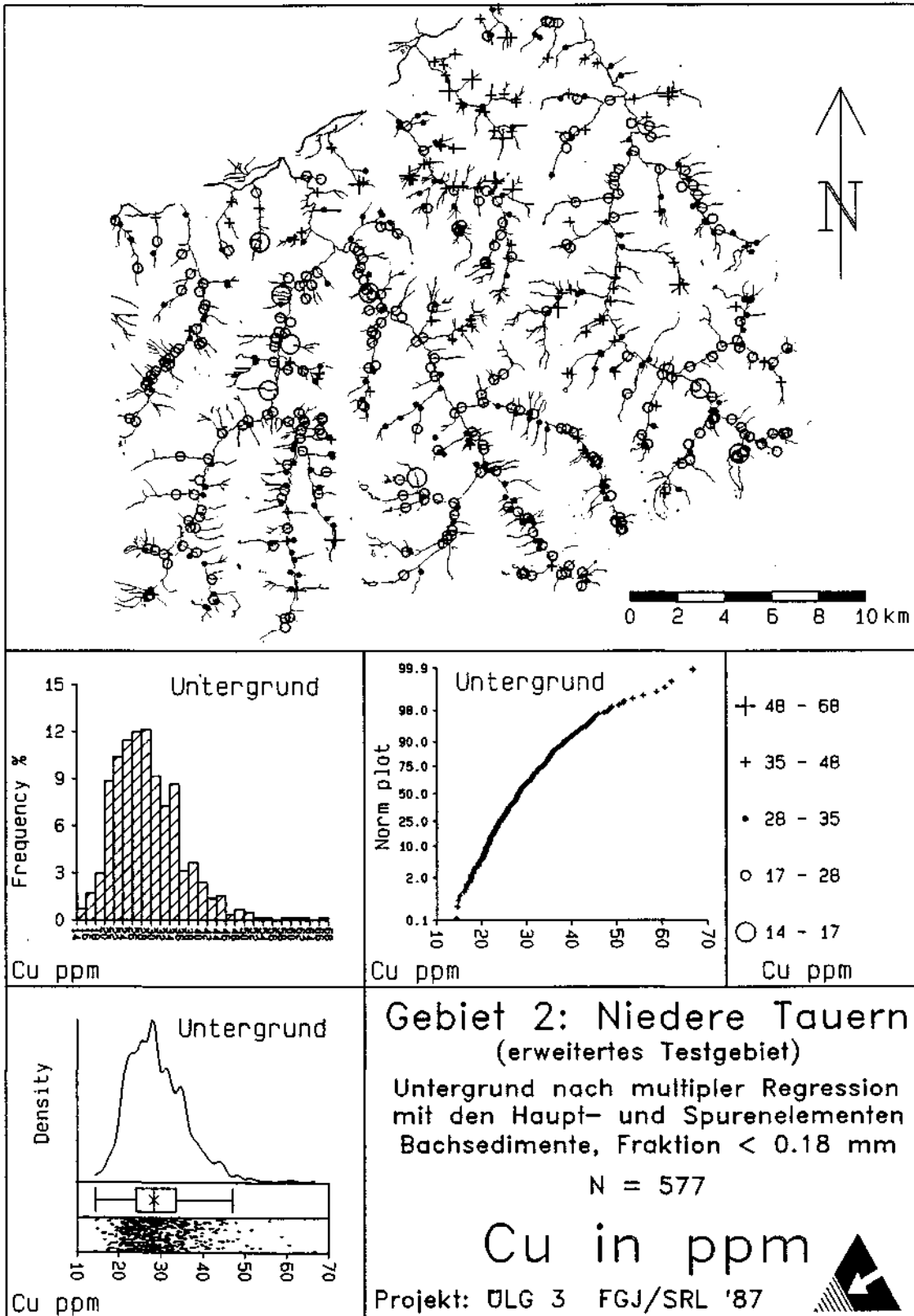


Abb. 80 Untergrund nach multipler Regression mit den Haupt- und Spurenelementen

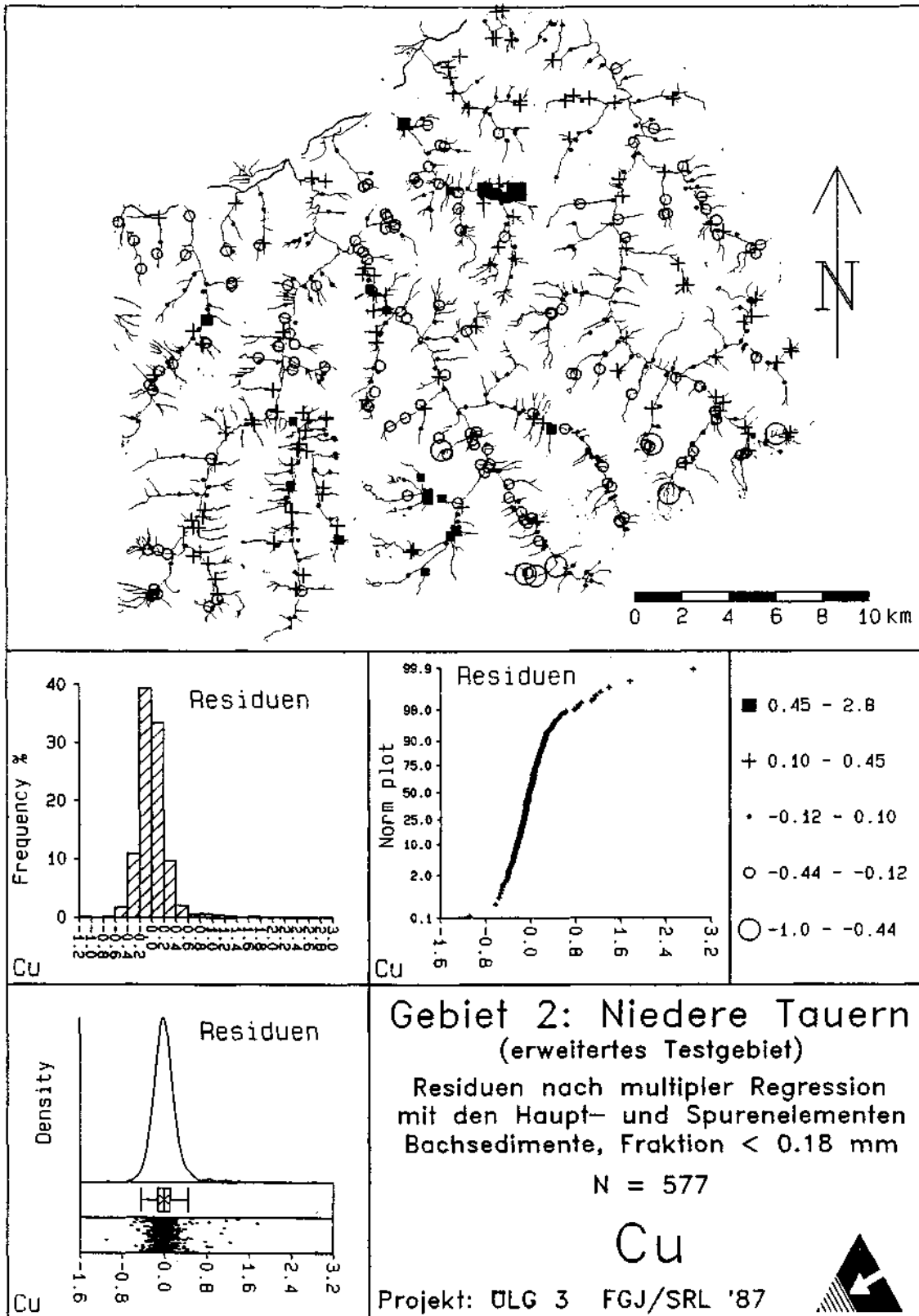


Abb. 81 Residuen nach multipler Regression mit den Haupt- und Spurenelementen

11.2.3.2 Zusätzliche Einführung der vorhandenen Umfeldvariablen in das Regressionsmodell in Gebiet 2

In Gebiet 2 stehen, da der pH- und Eh-Wert der Bachwässer im Rahmen der Basisaufnahme nicht gemessen wurde, nur noch folgende Umfeldvariable zur Verfügung:

FF - Gehalt der Proben an der "Feinfraktion" < 0.18 mm

HL - Höhenlage des Probenahmeortes

HD - Höhendifferenz im Einzugsgebiet

RO - Rauheit im Einzugsgebiet

SL - Steilheit im Einzugsgebiet

Dabei mußte die Höhenlage des Probenpunktes, wie in Gebiet 3, gleich wieder entfernt werden, da es auch in diesem Gebiet klare Abhängigkeiten zwischen der Höhenlage und einigen Lithologien gibt. Damit bleiben nur 4 Umfeldvariablen übrig.

Es ergibt sich, daß bei Einbeziehung dieser Umfeldvariablen für beide Modelle keine Verbesserung der Varianzerklärung möglich ist. Die Umfeldvariablen gehen zudem nahezu alle mit T-Werten < 2 in die Modelle ein, sind also praktisch bedeutungslos.

11.2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der multiplen Regressionen in Gebiet 2

Auch im erweiterten Testgebiet 2 und bei Verwendung von Originaldaten der Basisaufnahme ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Gebiet 3. Die Durchführung der multiplen Regressionen erweist sich mit den vielen zusätzlich und nicht direkt vererzungsbezogenen Elementen als sehr viel einfacher und erfolgreicher als mit den Gesteinscodes. Die Varianzerklärung ist bei Verwendung der Elemente als erklärende Variable grundsätzlich besser.

Die Regressionen mit den Gesteinscodes sind in Gebiet 2 zudem überhaupt nur bei Verwendung eines neuen und noch wenig ausgetesteten Schätzers (Schweppe-Schätzer) möglich.

Dieses Ergebnis bestätigt nochmals, daß die Codierung der Gesteinstypen im Einzugsgebiet jeder Probe, sowie die Digitalisierung der Einzugsgebiete, der

Bäche, des Höhenmodells und der Geologie für eine sinnvolle Auswertung der Basisaufnahme nicht notwendig sind. Geologie und Umfeld können bei geeigneter Vorgangsweise über die zahlreichen analysierten Elemente für jeden Punkt modelliert werden. Dies ist eine Bestätigung der Vorgangsweise bei der Primärauswertung durch Kürzl et al. (1985).

Grobe Vorgruppierungen nach der Geologie oder nach ähnlichem geochemischen Verhalten würden für detaillierte Auswertungen die Durchführung der multiplen Regressionen sehr erleichtern.

Im Testgebiet ergibt sich für Kupfer ein neuer Anomalienbereich, der bei univariaten Auswertungen nicht auffällt.

11.3 Untersuchungen des multivariaten Elementverhaltens in Gebiet 2, Niedere Tauern

Für die Untersuchungen, die die Existenz von Multielementbeziehungen und deren möglichen Einsatz in der Prospektion zeigen sollen, wurde wiederum auf das erweiterte Testgebiet 2, Niedere Tauern, mit den Originaldaten der Basisaufnahme zurückgegriffen. Zunächst wurde eine Hauptkomponentenanalyse mit allen Elementen gerechnet (Tab. 45). Zusätzlich wurde noch eine zweite Hauptkomponentenanalyse gerechnet, in die Elementverhältnisse (z.B. K/Na, Mg/Ca, Rb/Sr), die laut Literatur (Govett, 1983) erfolgreich zum Auffinden von Vererzungen in der Lithogeochemie eingesetzt wurden, eingingen.

Für die Hauptkomponentenanalyse ist generell festzuhalten, daß sie nur Hypothesen hervorbringen kann. Ihr Ausgangspunkt sind die Korrelationen der Variablen untereinander. Auch hohe Korrelationskoeffizienten zwischen Variablen müssen aber nicht unbedingt auf das Vorhandensein kausaler Zusammenhänge zwischen ihnen zurückzuführen sein (Spickermann und Stork, 1986). Die Interpretation der sich ergebenden Faktoren (Tab. 45) ist damit oft nicht einfach. Ganz wesentlich hängt sie von der Fragestellung des Bearbeiters ab. So ergeben sich im vorliegenden Beispiel eine Reihe von Faktoren, die von Erzelementen dominiert werden und die damit auch die Vererzung zeigen. Es ergeben sich aber auch Faktoren, die keinerlei Erzelemente enthalten und doch die bekannte Vererzung Walchen eindeutig als Ausreißer abbilden. Ein Beispiel dafür ist in vorliegender Hauptkomponentenanalyse der 32. Eigenvektor, in den Al, Ni, P, Sc, Ti und V positiv und Co, Fe, Nb, Rb und Sr negativ eingehen.

Tab. 45 Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse mit den analysierten Elementen im erweiterten Testgebiet 2

HAUPTKOMPONENTENANALYSE

=====

E I G E N V E K T O R E N

VAR.	1.EV	2.EV	3.EV	4.EV	5.EV	6.EV	7.EV	8.EV	9.EV	10.EV
Ag	-0.022	0.130	0.264	0.090	0.225	-0.341	-0.116	0.025	-0.217	0.168
Al	0.059	0.347	0.119	-0.068	-0.194	0.055	-0.166	0.084	0.113	-0.005
As	-0.010	0.118	-0.019	0.214	0.322	-0.006	0.001	-0.081	0.038	0.328
Ba	0.062	0.326	0.141	-0.092	0.008	0.101	-0.194	0.073	-0.096	-0.026
Be	0.203	0.101	0.191	0.038	-0.024	0.082	-0.274	0.066	0.018	0.203
Ca	0.101	-0.326	0.075	0.044	-0.184	0.096	0.063	-0.123	-0.056	-0.014
Ce	0.245	0.064	-0.002	-0.086	-0.218	-0.249	0.027	-0.118	-0.167	0.109
Co	0.292	0.050	-0.134	0.050	0.077	0.006	0.018	0.005	0.027	0.008
Cr	0.217	0.013	-0.035	0.178	0.017	0.156	0.178	0.412	0.039	-0.186
Cu	0.136	0.089	0.189	0.177	0.241	-0.352	0.127	-0.001	-0.092	-0.215
Fe	0.305	-0.022	0.002	-0.089	0.023	0.034	0.007	0.001	0.083	0.048
Ga	0.179	0.092	-0.225	0.073	0.052	0.090	-0.054	-0.162	0.052	0.142
K	0.001	0.387	0.071	0.051	-0.201	-0.028	-0.081	0.046	0.041	0.020
La	0.250	-0.045	0.054	-0.038	-0.267	-0.189	0.009	-0.195	-0.180	0.160
Li	0.241	0.103	-0.291	0.001	0.152	0.055	0.009	-0.143	0.032	0.064
Mg	0.156	-0.228	0.054	0.277	-0.145	-0.039	0.017	0.134	-0.059	-0.116
Mn	0.186	-0.180	0.058	-0.245	0.137	0.002	0.086	-0.098	0.157	0.257
Mo	0.001	-0.071	0.387	-0.175	0.226	-0.026	-0.161	0.162	-0.070	0.020
Na	0.028	-0.094	-0.044	0.062	0.456	0.070	-0.453	0.035	0.272	-0.100
Nb	0.196	0.191	-0.087	-0.230	-0.031	0.176	0.057	-0.077	-0.035	-0.034
Ni	0.239	0.005	0.019	0.265	0.024	0.047	0.053	0.329	-0.071	-0.135
P	0.260	0.045	-0.077	0.131	0.061	-0.185	0.002	-0.056	-0.110	-0.144
Pb	-0.027	0.120	0.352	-0.095	0.072	0.243	0.239	-0.222	0.237	0.090
Rb	0.005	0.379	0.065	0.041	-0.151	0.006	-0.023	0.053	0.048	0.056
Sb	-0.009	0.072	0.200	0.117	0.254	-0.096	0.329	-0.402	-0.066	-0.141
Sc	0.243	-0.150	0.107	-0.191	-0.057	-0.003	-0.046	0.011	0.133	0.079
Sn	0.078	0.107	0.229	-0.111	0.034	0.291	0.350	0.042	0.131	-0.305
Sr	0.141	-0.250	0.214	-0.056	-0.051	0.144	-0.235	-0.111	0.063	-0.029
Th	-0.012	-0.043	0.069	-0.064	0.024	0.300	-0.121	-0.145	-0.492	-0.023
Ti	0.204	0.125	-0.337	-0.018	0.178	0.097	0.062	-0.128	-0.002	0.008
U	-0.015	-0.039	0.039	0.108	0.127	0.206	0.348	0.356	-0.161	0.592
V	0.258	-0.132	0.146	0.109	-0.046	0.093	-0.144	0.042	0.040	0.015
W	0.007	-0.025	0.011	-0.018	-0.116	-0.348	0.113	0.079	0.562	0.097
Y	0.069	-0.060	-0.036	-0.463	0.064	-0.268	0.113	0.283	-0.120	0.049
Zn	0.230	0.000	0.239	0.129	-0.019	-0.011	0.069	-0.128	0.058	-0.028
Zr	0.097	0.050	-0.082	-0.438	0.228	-0.067	0.047	0.149	-0.116	-0.227

VAR.	11.EV	12.EV	13.EV	14.EV	15.EV	16.EV	17.EV	18.EV	19.EV	20.EV
Ag	-0.189	-0.326	0.096	0.061	0.260	0.057	0.138	0.364	0.098	0.347
Al	0.016	0.178	-0.103	0.107	-0.103	0.076	0.121	0.077	-0.041	0.047
As	0.591	0.287	0.080	-0.337	0.216	-0.169	0.104	0.095	-0.075	0.032
Ba	0.027	-0.091	-0.144	-0.290	-0.062	0.136	-0.001	-0.111	0.184	-0.115
Be	-0.237	-0.186	-0.022	0.078	-0.022	-0.369	-0.100	0.249	-0.086	-0.149
Ca	0.075	-0.104	-0.240	-0.198	0.204	0.171	0.085	0.111	0.089	0.004
Ce	0.094	0.098	0.049	0.115	0.054	-0.311	-0.201	-0.197	-0.055	0.002
Co	-0.042	-0.014	0.185	0.039	-0.046	-0.033	-0.117	0.002	0.010	-0.065
Cr	-0.002	0.121	0.158	0.001	-0.077	-0.033	0.094	0.037	-0.250	0.169
Cu	0.012	0.141	0.073	0.101	-0.113	0.437	-0.175	-0.225	0.062	0.140
Fe	-0.014	0.041	0.090	0.006	-0.181	0.048	0.083	0.062	0.111	0.066
Ga	-0.246	-0.118	0.023	0.173	0.348	0.171	0.415	-0.315	-0.421	0.066
K	0.038	0.120	-0.142	0.029	0.012	0.077	0.086	0.020	0.063	-0.114
La	0.093	0.048	-0.076	0.060	0.140	-0.173	-0.145	-0.181	-0.011	0.019
Li	-0.053	-0.103	0.061	-0.025	0.019	0.013	-0.047	-0.060	0.137	-0.099
Mg	0.060	-0.051	-0.155	-0.086	0.222	0.153	0.315	0.061	0.073	-0.376

Fortsetzung Tabelle 45

Mn	-0.003	0.009	0.114	0.045	-0.207	0.114	0.183	0.200	0.192	-0.041
Mo	0.012	-0.200	0.246	-0.220	-0.049	-0.094	0.162	-0.544	0.040	-0.224
Na	-0.033	0.230	-0.281	0.268	0.124	-0.054	-0.114	0.003	0.105	-0.115
Nb	0.065	-0.187	-0.109	-0.281	-0.058	0.130	0.051	0.150	0.068	0.135
Ni	-0.017	-0.021	0.103	-0.113	-0.079	-0.192	-0.034	0.119	-0.154	0.108
P	0.025	0.051	-0.155	-0.032	0.146	0.043	-0.115	0.037	0.245	0.074
Pb	0.077	-0.030	0.179	0.041	0.197	0.207	-0.258	0.077	-0.280	-0.002
Rb	0.043	0.135	-0.118	0.064	0.012	0.101	0.157	-0.094	0.018	0.022
Sb	-0.172	0.086	-0.365	-0.031	-0.352	-0.319	0.337	0.011	-0.148	-0.058
Sc	0.085	0.136	0.049	0.085	-0.225	0.056	0.196	0.022	0.054	0.194
Sn	0.012	-0.019	0.032	0.212	0.419	-0.309	0.062	-0.079	0.409	0.081
Sr	0.050	0.090	-0.245	0.040	0.034	0.068	-0.089	-0.130	-0.110	0.397
Th	-0.403	0.565	0.235	-0.200	0.123	0.057	0.001	0.096	0.047	-0.020
Ti	-0.070	-0.086	0.060	-0.050	-0.028	0.029	-0.036	-0.078	0.172	-0.056
U	-0.165	0.030	-0.383	0.099	-0.053	0.101	-0.191	-0.173	0.110	0.009
V	0.078	-0.018	-0.059	-0.141	-0.061	-0.033	0.027	-0.085	-0.048	0.085
W	-0.446	0.225	-0.004	-0.460	0.178	-0.058	-0.066	-0.050	0.057	0.032
Y	0.105	0.251	-0.008	0.226	0.173	0.030	0.231	0.143	-0.074	-0.206
Zn	-0.014	-0.007	0.053	0.089	-0.018	0.200	-0.223	0.196	-0.168	-0.505
Zr	-0.002	-0.094	-0.335	-0.237	0.129	-0.012	-0.212	0.068	-0.377	-0.006
VAR.	21.EV	22.EV	23.EV	24.EV	25.EV	26.EV	27.EV	28.EV	29.EV	30.EV
Ag	0.018	0.096	0.292	-0.170	0.021	0.079	0.026	0.051	-0.076	0.007
Al	0.161	0.095	0.105	-0.008	-0.172	-0.093	0.289	0.256	0.375	0.204
As	0.184	-0.063	-0.080	0.002	-0.035	0.085	0.021	-0.039	0.093	0.012
Ba	-0.180	0.001	-0.168	0.010	0.538	0.382	0.123	0.081	-0.108	-0.102
Be	0.088	-0.035	-0.288	0.389	-0.055	0.021	-0.211	-0.267	0.207	0.041
Ca	-0.165	0.035	-0.053	0.131	-0.209	0.152	0.050	-0.017	-0.144	0.615
Ce	-0.094	-0.098	0.107	-0.186	0.160	-0.113	-0.004	0.077	-0.003	0.060
Co	0.028	0.150	0.077	0.154	-0.095	0.061	0.164	0.255	0.028	0.107
Cr	-0.286	0.162	0.152	-0.175	0.045	0.320	-0.079	-0.418	0.180	0.070
Cu	0.192	-0.153	-0.176	0.249	0.099	-0.032	-0.247	-0.048	0.169	0.223
Fe	0.126	0.004	0.105	0.034	0.014	-0.106	0.120	-0.072	0.006	-0.161
Ga	0.057	-0.154	-0.255	-0.045	0.103	-0.009	0.137	-0.015	-0.041	0.011
K	-0.140	-0.049	0.087	0.039	-0.052	0.055	0.101	0.027	0.032	0.162
La	-0.147	-0.019	0.141	-0.101	0.142	0.037	-0.130	-0.110	0.112	0.100
Li	0.018	0.132	0.161	0.145	-0.083	0.116	-0.037	0.013	0.000	0.114
Mg	0.029	-0.055	0.294	0.088	0.173	-0.228	-0.110	0.076	0.336	-0.265
Mn	-0.336	-0.519	-0.069	-0.040	-0.040	0.122	-0.082	0.113	0.159	-0.064
Mo	-0.095	0.101	0.032	-0.125	-0.314	-0.117	0.064	-0.040	0.074	0.088
Na	-0.187	0.009	0.110	-0.205	0.154	-0.193	-0.086	-0.047	-0.084	0.210
Nb	0.107	0.182	-0.226	-0.373	0.070	-0.436	-0.334	-0.118	0.104	0.107
Ni	-0.175	-0.211	-0.193	-0.093	-0.006	-0.222	-0.007	0.513	-0.218	0.101
P	-0.301	0.111	-0.311	0.047	-0.295	-0.169	0.416	-0.240	-0.013	-0.353
Pb	-0.367	0.188	0.134	0.222	0.125	-0.256	0.036	0.052	0.008	-0.080
Rb	-0.126	-0.205	0.162	0.046	-0.403	-0.027	-0.400	-0.110	-0.391	-0.163
Sb	-0.071	0.152	0.022	0.015	0.033	0.019	0.009	0.049	-0.010	0.013
Sc	0.190	-0.028	0.144	0.016	0.154	-0.103	0.290	-0.249	-0.229	0.085
Sn	0.237	-0.153	-0.051	-0.014	0.037	0.092	0.010	0.021	-0.012	0.012
Sr	0.043	0.144	-0.092	-0.114	-0.194	0.305	-0.173	0.286	0.217	-0.295
Th	0.024	-0.059	0.059	0.008	-0.015	-0.060	-0.011	-0.023	-0.009	0.002
Ti	-0.011	0.167	0.245	0.019	-0.106	0.152	-0.199	0.179	0.032	-0.051
U	0.085	0.037	0.017	-0.060	-0.001	-0.072	0.088	0.010	0.014	-0.002
V	0.184	0.131	0.137	0.304	0.122	-0.070	-0.096	0.040	-0.411	-0.121
W	0.044	0.057	-0.020	-0.055	0.026	0.021	-0.042	0.024	0.002	-0.001
Y	-0.044	0.394	-0.241	0.124	0.025	0.069	-0.169	0.161	-0.129	-0.019
Zn	0.291	-0.002	-0.077	-0.453	-0.138	0.227	0.059	-0.042	-0.205	-0.060
Zr	0.119	-0.352	0.263	0.115	-0.102	0.031	0.130	-0.062	0.032	-0.034

Fortsetzung Tabelle 45

VAR.	31.EV	32.EV	33.EV	34.EV	35.EV	36.EV
Ag	-0.030	-0.022	-0.001	0.007	0.005	0.022
Al	-0.199	0.246	0.323	-0.155	0.175	0.007
As	0.041	0.003	0.017	0.011	-0.034	-0.005
Ba	0.125	-0.037	0.209	-0.047	0.022	0.015
Be	0.146	0.082	0.026	0.090	-0.043	0.037
Ca	0.056	0.017	0.169	-0.021	-0.179	0.128
Ce	-0.046	-0.038	0.155	0.206	-0.118	0.594
Co	-0.017	-0.649	0.191	0.332	-0.004	-0.297
Cr	-0.128	-0.006	0.041	0.018	0.019	0.074
Cu	0.011	0.041	-0.004	0.016	-0.019	0.029
Fe	0.087	-0.147	0.009	-0.528	-0.648	0.052
Ga	-0.050	0.018	0.010	0.013	-0.059	-0.015
K	-0.081	-0.079	-0.731	0.208	-0.239	-0.007
La	-0.010	0.085	-0.051	-0.281	0.106	-0.615
Li	0.114	-0.096	-0.275	-0.418	0.507	0.336
Mg	0.153	-0.062	0.033	0.087	0.071	0.066
Mn	-0.297	0.010	-0.005	0.068	0.116	0.003
Mo	0.011	0.020	-0.052	0.002	-0.013	-0.011
Na	-0.026	-0.041	0.057	-0.025	-0.051	-0.029
Nb	-0.084	-0.145	-0.046	0.109	0.054	-0.023
Ni	0.229	0.162	-0.127	-0.146	0.057	-0.076
P	-0.079	0.109	0.027	0.058	0.076	-0.004
Pb	0.100	0.061	0.003	-0.009	-0.002	0.033
Rb	0.176	-0.153	0.277	-0.033	0.064	-0.015
Sb	0.013	-0.051	0.014	-0.005	0.011	-0.004
Sc	0.456	0.136	-0.083	0.291	0.231	-0.058
Sn	-0.050	-0.009	-0.016	0.001	0.017	-0.026
Sr	0.172	-0.106	-0.161	0.052	0.013	0.100
Th	-0.013	-0.011	-0.028	0.015	0.028	0.010
Ti	0.109	0.564	0.065	0.304	-0.269	-0.106
U	-0.007	-0.016	-0.002	0.021	0.007	0.016
V	-0.629	0.108	-0.067	0.041	0.068	0.010
W	0.018	0.007	0.013	0.005	0.015	-0.003
Y	0.004	0.036	-0.035	-0.050	-0.007	0.003
Zn	-0.028	0.075	-0.016	-0.012	0.031	-0.004
Zr	-0.008	-0.012	-0.028	0.013	-0.009	-0.035

	Eigenwerte	Erklärte Variation (%)	kumul. Erklärung (%)
1. EV.	9.5552	26.542	26.542
2. EV.	5.4168	15.047	41.589
3. EV.	2.9329	8.147	49.736
4. EV.	2.0670	5.742	55.478
5. EV.	1.5934	4.426	59.904
6. EV.	1.5634	4.343	64.247
7. EV.	1.3101	3.639	67.886
8. EV.	1.1405	3.168	71.054
9. EV.	1.0900	3.028	74.082
10. EV.	0.9508	2.641	76.723
11. EV.	0.9146	2.540	79.263
12. EV.	0.8634	2.398	81.661
13. EV.	0.8387	2.330	83.991
14. EV.	0.7221	2.006	85.997
15. EV.	0.6152	1.709	87.706
16. EV.	0.5793	1.609	89.315
17. EV.	0.5099	1.416	90.731
18. EV.	0.4312	1.198	91.929
19. EV.	0.4059	1.127	93.056
20. EV.	0.3575	0.993	94.049
21. EV.	0.3021	0.839	94.889
22. EV.	0.2641	0.734	95.622
23. EV.	0.2528	0.702	96.324

Fortsetzung Tabelle 45

24. EV.	0.2035	0.565	96.890
25. EV.	0.1903	0.529	97.418
26. EV.	0.1705	0.474	97.892
27. EV.	0.1386	0.385	98.277
28. EV.	0.1310	0.364	98.641
29. EV.	0.1173	0.326	98.966
30. EV.	0.0927	0.257	99.224
31. EV.	0.0869	0.241	99.465
32. EV.	0.0616	0.171	99.636
33. EV.	0.0481	0.134	99.770
34. EV.	0.0318	0.088	99.858
35. EV.	0.0298	0.083	99.941
36. EV.	0.0212	0.059	100.000

Variablen mit Faktorladungen absolut größer 0.1

=====

1.EV : Pos.	Be Ga P	Ca La Sc	Ce Li Sr	Co Mg Ti	Cr Mn V	Cu Nb Zn	Fe Ni
2.EV : Pos.	Ag Nb	Al Pb	As Rb	Ba Sn	Be Ti	K	Li
2.EV : Neg.	Ca	Mg	Mn	Sc	Sr	V	
3.EV : Pos.	Ag Sb	Al Sc	Ba Sn	Be Sr	Cu V	Mo Zn	Pb
3.EV : Neg.	Co	Ga	Li	Ti			
4.EV : Pos.	As U	Cr V	Cu Zn	Mg	Ni	P	Sb
4.EV : Neg.	Mn	Mo	Nb	Sc	Sn	Y	Zr
5.EV : Pos.	Ag Sb	As Ti	Cu U	Li Zr	Mn	Mo	Na
5.EV : Neg.	Al W	Ca	Ce	K	La	Mg	Rb
6.EV : Pos.	Ba U	Cr	Nb	Pb	Sn	Sr	Th
6.EV : Neg.	Ag	Ce	Cu	La	P	W	Y
7.EV : Pos.	Cr Y	Cu	Pb	Sb	Sn	U	W
7.EV : Neg.	Ag Th	Al V	Ba	Be	Mo	Na	Sr
8.EV : Pos.	Cr	Mg	Mo	Ni	U	Y	Zr
8.EV : Neg.	Ca Sr	Ce Th	Ga Ti	La Zn	Li	Pb	Sb
9.EV : Pos.	Al	Mn	Na	Pb	Sc	Sn	W
9.EV : Neg.	Ag Zr	Ce	La	P	Th	U	Y
10.EV : Pos.	Ag U	As	Be	Ce	Ga	La	Mn
10.EV : Neg.	Cr Sn	Cu Zr	Mg	Na	Ni	P	Sb
11.EV : Pos.	As	Y					
11.EV : Neg.	Ag	Be	Ga	Sb	Th	U	W
12.EV : Pos.	Al Sc	As Th	Cr W	Cu Y	K	Na	Rb
12.EV : Neg.	Ag	Be	Ca	Ga	Li	Mo	Nb

Fortsetzung Tabelle 45

13.EV : Pos.	Co	Cr	Mn	Mo	Ni	Pb	Th
13.EV : Neg.	Al P	Ba Rb	Ca Sb	K Sr	Mg U	Na Zr	Nb
14.EV : Pos.	Al	Ce	Cu	Ga	Na	Sn	Y
14.EV : Neg.	As V	Ba W	Ca Zr	Mo	Nb	Ni	Th
15.EV : Pos.	Ag	As	Ca	Ga	La	Mg	Na
15.EV : Neg.	P Al	Pb Cu	Sn Fe	Th Mn	W Sb	Y Sc	Zr
16.EV : Pos.	Ba	Ca	Cu	Ga	Mg	Mn	Nb
16.EV : Neg.	Pb As	Rb Be	U Ce	Zn La	Ni	Sb	Sn
17.EV : Pos.	Ag	Al	As	Ga	Mg	Mn	Mo
17.EV : Neg.	Rb Be Pb	Sb Ce U	Sc Co Zn	Y Cu Zr	La	Na	P
18.EV : Pos.	Ag	Be	Ca	Mn	Nb	Ni	Y
18.EV : Neg.	Zn Ba U	Ce	Cu	Ga	La	Mo	Sr
19.EV : Pos.	Ba	Fe	Li	Mn	Na	P	Sn
19.EV : Neg.	Ti Cr Zr	U Ga	Ni	Pb	Sb	Sr	Zn
20.EV : Pos.	Ag	Cr	Cu	Nb	Ni	Sc	Sr
20.EV : Neg.	Ba Zn	Be	K	Mg	Mo	Na	Y
21.EV : Pos.	Al	As	Cu	Fe	Nb	Sc	Sn
21.EV : Neg.	V Ba Ni	Zn Ca P	Zr Cr Pb	K Rb	La	Mn	Na
22.EV : Pos.	Co	Cr	Li	Mo	Nb	P	Pb
22.EV : Neg.	Sb Cu	Sr Ga	Ti Mn	V Ni	Y Rb	Sn	Zr
23.EV : Pos.	Ag	Al	Ce	Cr	Fe	La	Li
23.EV : Neg.	Mg Zr Ba Y	Na Be	Pb Cu	Rb Ga	Sc Nb	Ti Ni	V P
24.EV : Pos.	Be	Ca	Co	Cu	Li	Pb	V
24.EV : Neg.	Y Ag Sr	Zr Ce Zn	Cr	La	Mo	Na	Nb
25.EV : Pos.	Ba	Ce	Ga	La	Mg	Na	Pb
25.EV : Neg.	Sc Al Zn	V Ca Zr	Mo	P	Rb	Sr	Ti
26.EV : Pos.	Ba	Ca	Cr	Li	Mn	Sr	Ti
26.EV : Neg.	Zn Ce P	Fe Pb	Mg Sc	Mo	Na	Nb	Ni

Fortsetzung Tabelle 45

27.EV : Pos.	Al	Ba	Co	Fe	Ga	K	P
	Sc	Zr					
27.EV : Neg.	Be	Cu	La	Mg	Nb	Rb	Sr
	Ti	Y					
28.EV : Pos.	Al	Co	Mn	Ni	Sr	Ti	Y
28.EV : Neg.	Be	Cr	La	Nb	P	Rb	Sc
29.EV : Pos.	Al	Be	Cr	Cu	La	Mg	Mn
	Nb	Sr					
29.EV : Neg.	Ba	Ca	Ni	Rb	Sc	V	Y
	Zn						
30.EV : Pos.	Al	Ca	Co	Cu	K	La	Li
	Na	Nb	Ni				
30.EV : Neg.	Ba	Fe	Mg	P	Rb	Sr	V
31.EV : Pos.	Ba	Be	Li	Mg	Ni	Rb	Sc
	Sr	Ti					
31.EV : Neg.	Al	Cr	Mn	V			
32.EV : Pos.	Al	Ni	P	Sc	Ti	V	
32.EV : Neg.	Co	Fe	Nb	Rb	Sr		
33.EV : Pos.	Al	Ba	Ca	Ce	Co	Rb	
33.EV : Neg.	K	Li	Ni	Sr			
34.EV : Pos.	Ce	Co	K	Nb	Sc	Ti	
34.EV : Neg.	Al	Fe	La	Li	Ni		
35.EV : Pos.	Al	La	Li	Mn	Sc		
35.EV : Neg.	Ca	Ce	Fe	K	Ti		
36.EV : Pos.	Ca	Ce	Li				
36.EV : Neg.	Co	La	Ti				

In einer Karte der geographischen Verteilung des 32. Eigenvektors fällt die Walchen als einziges Gebiet mit mehreren positiven Ausreißern auf. Eine mögliche Hypothese dazu ist, daß es im Rahmen des Vererzungsvorganges zu einer Anreicherung von Al-hältigen Mineralen (z.B. Serizit) und zu einer starken Anreicherung von Ilmenit kam. Beides sind in der Literatur oftmals beschriebene Alterationserscheinungen in der Umgebung von Sulfidmineralisationen. Schon dieses eine Beispiel zeigt, daß die multivariaten Auswertungen am ehesten Denkanstöße für eine weitere Bearbeitung liefern. Diese aber ist von den Ideen und Vorstellungen des jeweiligen Sachbearbeiters abhängig und geschieht daher am sinnvollsten interaktiv am Graphikterminal. Im Rahmen einer umfassenden Bearbeitung kann aber sehr wohl aufgezeigt werden, daß und wo ungewöhnliche Multielementbeziehungen bestehen.

Im Rahmen dieses Berichtes geschieht dies in einer einzigen Karte. Diese Karte faßt oben erwähnte Hauptkomponentenanalysen zusammen. Durch Einbeziehung der "umwandlungszonentypischen" Elementverhältnisse wurde versucht, die Auswertung in Richtung vererzungsbezogene Faktoren zu gewichten. In Abbildung 82 sind alle jene Probenahmepunkte mit einem offenen Kreis markiert, an denen sich für mindestens einen der betrachteten 51 Eigenvektoren entweder ein negativer oder ein positiver Ausreißer ergibt. Die Größe des offenen Kreises wächst dabei kontinuierlich mit der Zahl der multivariaten Ausreißer an diesem Punkt. Als Maximum ergeben sich 16 multivariate Ausreißer an einem Probenpunkt. Die Karte ist derart zu lesen, daß sowohl sehr große offene Kreise von besonderem Interesse sind, als auch eine punktuelle Anhäufung von Kreisen. Ein Vergleich mit den in Abbildung 83 eingetragenen Positionen bekannter Mineralisationen im Testgebiet zeigt, daß sie alle durch multivariate Ausreißer indiziert sind. Besonders auffällig ist der Bereich des alten Bergbaues Walchen, wo sich eine Anhäufung von zum Teil großen mit vielen kleineren Kreisen findet. Es deutet sich eine Fortsetzung der Vererzung über den Karlsplatz in Richtung Moseralmbach und Fuchsberg an. Interessant erscheint auch der Talschluß des Großen Sölktales, wo keine bekannten Mineralisation in Abbildung 82 eingetragen ist. Außerdem ergibt sich noch eine ganze Reihe von Bereichen, in denen eine weitere Bearbeitung notwendig erscheint. Festzuhalten ist außerdem, daß nur an 25 % aller Probenahmepunkte überhaupt multivariate Ausreißer auftreten, 75 % aller Punkte also bereits in diesem ersten Durchgang von einer weiteren Bearbeitung ausgeschlossen werden können.

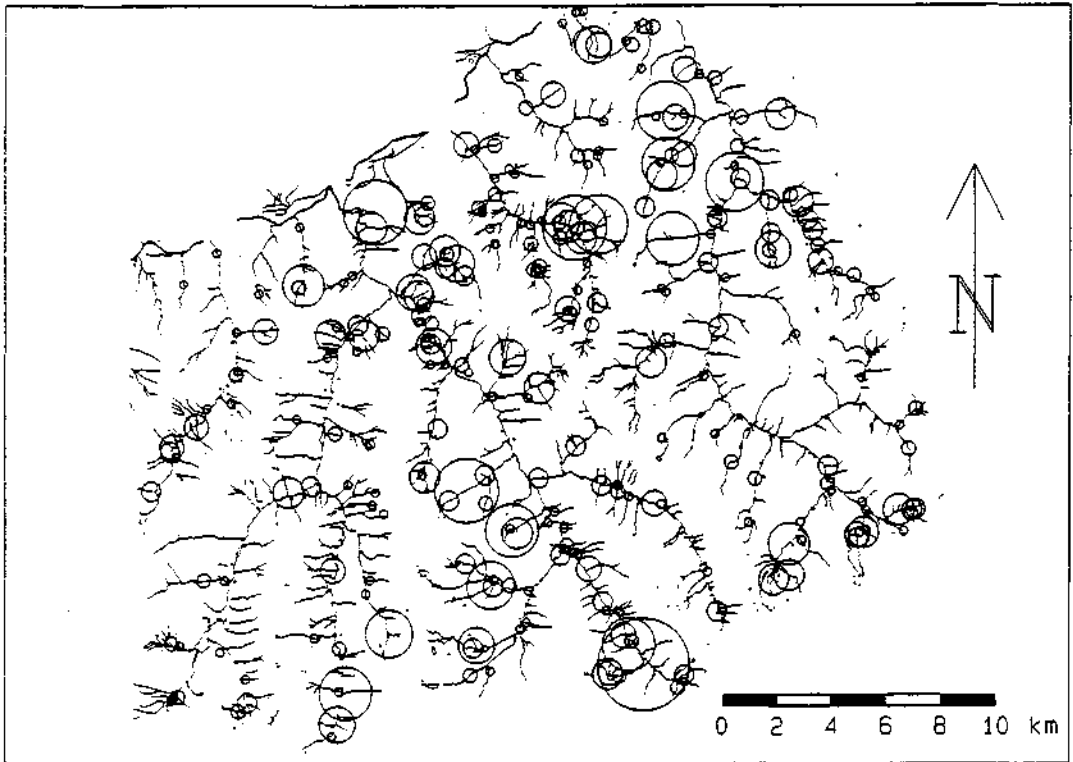


Abb. 82 Lage aller multivariaten Ausreißer aus einer Hauptkomponentenanalyse im erweiterten Testgebiet 2. Die Größe des offenen Kreises wächst kontinuierlich mit der Anzahl der multivariaten Ausreißer an diesem Probenpunkt ($N = 1-16$). Der Probennahmepunkt liegt jeweils im Zentrum des offenen Kreises.

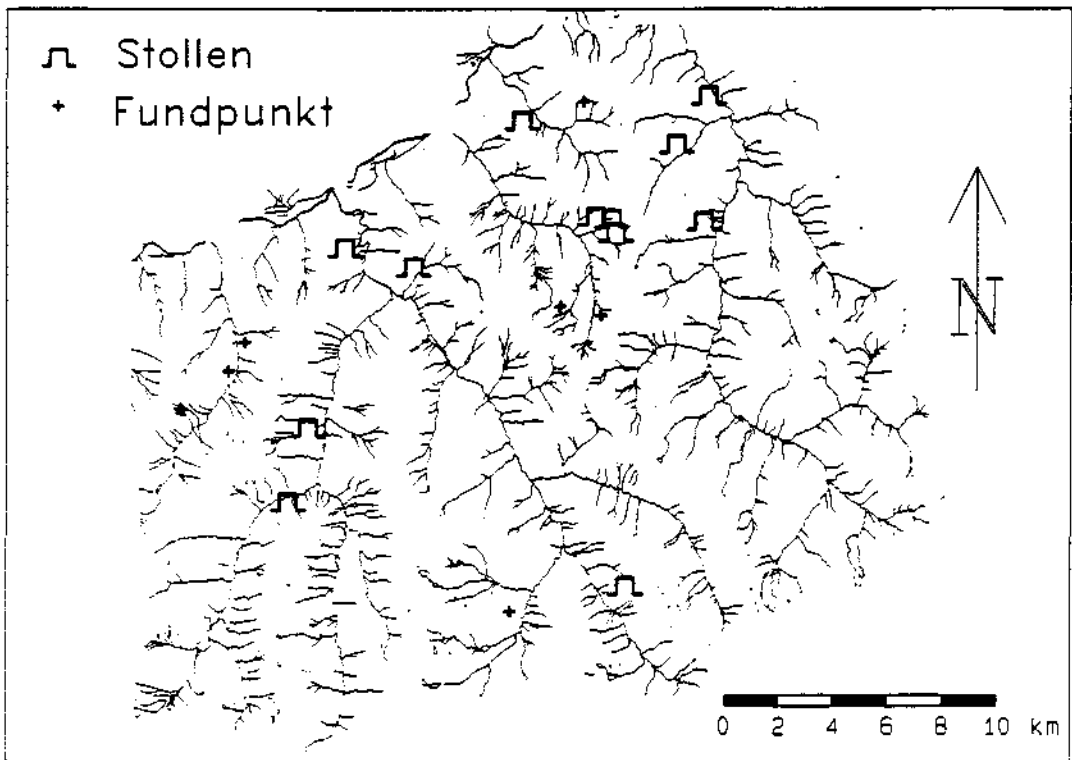


Abb. 83 Lage aller bekannten Vererzungen und Mineralisationen im erweiterten Testgebiet 2.

Interessant ist, daß hier - unter anderem - auch wieder derselbe Bereich im oberen SölktaI als deutliche multivariate Anomalie ausgewiesen wird, der nach den multiplen Regressionen mit den Elementen für Kupfer als neue Anomalie aufschien.

In einem weiteren Schritt könnte beispielsweise versucht werden, den einzelnen multivariaten Ausreißern in den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalyse weiter nachzuforschen. Eine ganze Reihe kleinerer Kreise kann dabei sicher als lithologiebedingt erkannt und ausgeschieden werden. Das bedeutet aber einen Informationsverlust für den geologisch interessierten Bearbeiter, der vielleicht lieber die vererzungsbedingten Ausreißer ausgeschlossen haben möchte. Abbildung 82 wird daher als der beste Kompromiß einer für möglichst viele Benutzer verwertbaren multivariaten Karte angesehen.

Eine andere Möglichkeit wäre natürlich auch mit den Residuen aus multiplen Regressionsmodellen weiterzuarbeiten und diese einer Hauptkomponentenanalyse zu unterziehen. Dies alles aber würde den Rahmen dieses Berichtes sprengen.

12. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde versucht, einer Vielzahl von Fragestellungen zum Verhalten von Bachsedimenten in alpinen Bächen unter der generellen Themenstellung "Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme" nachzugehen. Ziel war es, das geochemische Verhalten der Bachsedimente besser zu verstehen und damit die Grundlagen für eine sinnvolle Auswertung und Interpretation der Daten der Basisaufnahme (29717 Bachsedimentproben analysiert auf je 36 Elemente) zu schaffen. Dafür waren eine Vielzahl von einzelnen, zunächst voneinander unabhängigen, geochemischen, mineralogischen und statistischen Fragestellungen zu bearbeiten.

Diese Untersuchungen wurden beispielhaft für die Zentralzone der Basisaufnahme in drei ausgewählten, für das Gesamtgebiet als repräsentativ angesehenen, Testgebieten durchgeführt. Die Ergebnisse sind jedoch wegen der gänzlich anderen topographischen und geologischen Bedingungen nicht auf die Böhmisches Masse übertragbar. Hier müßten ähnliche Untersuchungen erst noch durchgeführt werden.

Um allen Anforderungen des Projektes mit möglichst wenigen, jeweils eigens zu nehmenden Proben gerecht werden zu können, mußte von der Vorgangsweise der Beprobung bei der Basisaufnahme abgewichen werden. Beide Vorgangsweisen sind ÖNORM-konform. Es konnte gezeigt werden, daß die bei der Beprobung letztendlich für die Probenahmestelle erzielten Analysenergebnisse für beide Probenahmemethoden vergleichbar sind. Damit sind alle Ergebnisse dieses Projektes direkt auf die Basisaufnahme übertragbar.

Für dieses Projekt wurde eine auf der Einfügung eines Projektstandards und von Duplikaten von Projektproben beruhende Laborkontrolle nach dem Muster des Kanadischen Geologischen Dienstes durchgeführt. Damit wurde es möglich Aussagen zur Analysenqualität - d.h. zur Langzeitstabilität der Analysenergebnisse, zur Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse im gesamten beobachteten Wertebereich, zur Nähe der Analysenergebnisse zum tatsächlichen, "wahren" Gehalt der Proben an jedem der analysierten Elemente, sowie zur für Bachsedimentanalysen geltenden Bestimmungsgrenze der verschiedenen Analysenverfahren - zu machen.

Zunächst einmal ergibt sich, daß die Analysen des GTI/Arsenal - auch im internationalen Vergleich - für die Mehrzahl der Elemente sehr gut sind. Als

problematisch fallen hier im wesentlichen nur die Elemente Arsen, Uran, Antimon und Wolfram auf, bei denen entweder die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse zu wünschen übrig läßt oder die Bestimmungsgrenze (Reproduzierbarkeit wird besser als $\pm 100\%$) für Bachsedimente so hoch ist, daß ein Großteil der erhaltenen Analyseergebnisse ($> 75\%$) unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Im Verlaufe des Projektes zeigten sich jedoch noch einige weitere Schwierigkeiten:

- Es kam zu Probenvertauschungen im Labor.
- Es wurden für einige Analysemethoden einzelne, unerklärte, gelegentlich auftretende methodenbedingte Ausreißer beobachtet.
- Es konnten Zeittrends für die verschiedenen Analysemethoden festgestellt werden.
- Für einige Elemente waren die Wertebereiche der Analyseergebnisse des Standards bei zu verschiedenen Zeiten erfolgten Probeneinsendungen nicht vergleichbar.

Nur durch die eigene, externe Laborkontrolle konnten diese Probleme erkannt und die Daten entsprechend berichtigt werden. Ohne Laborkontrolle sind analysenbedingte Brüche zwischen verschiedenen Beprobungsgebieten bzw. Analysenserien sowohl den Elementgehalt als auch die Variabilität der Daten betreffend zu erwarten. Außerdem kann es zu verfahrensbedingten falschen Ausreißern und falsch lokalisierten echten Ausreißern kommen. Da es zu oben erwähnten Problemen trotz der ebenfalls erfolgten laborinternen Kontrolle kam, sollte für jedes zukünftige geochemische Projekt eine eigene, laborunabhängige Kontrolle vorgesehen und durchgeführt werden. Eine geeignete Vorgangsweise wird im Bericht vorgestellt. Eine solche Kontrolle würde gleichzeitig die Verwertbarkeit der erhaltenen Daten für umweltbezogene Fragestellungen ermöglichen, da damit zumindest die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse auch über lange Zeiträume hinweg garantiert werden kann.

Im Rahmen einer Varianzanalyse wurde ermittelt, welchen Anteil an der für jedes Element beobachteten Variabilität der Daten der Verfahrensfehler hat und wie groß der Anteil der naturgegebenen, geochemischen Variabilität ist. Daraus ergeben sich wichtige Grundlagendaten für jegliche weitere Auswertung der Daten. Vor allem kann ausgesagt werden, welche Elemente verläßlich kartiert werden können, ohne daß der Verfahrensfehler dargestellt wird. Es ergibt sich, wieviele Klassen für jedes Element zur Kartierung gewählt werden dürfen. Wesentliche Aussagen zur Stabilität der geochemischen Karten sowie zur Frage, ob die Probenahmedichte zur Erreichung

des vorgegebenen Projektzieles hoch genug war, sind ebenfalls möglich.

Für Bachsedimente der Kornfraktion < 0.18 mm ergibt sich für alpine Gebiete folgendes Bild:

- Viele Elemente weisen einen relativ hohen Anteil von durch die Analyse-methode eingebrachter Variabilität an der Gesamtvariabilität der Daten auf. Das bedeutet, daß für die verlässliche Kartierung nur wenige Klassen (4 bis maximal 8) gewählt werden dürfen, da sonst zunehmend der Verfahrensfehler in den Karten abgebildet wird.
- Einige wenige Elemente (Sb, U, W) weisen einen so hohen Verfahrensfehler auf, daß nur noch eine rein ausreißerbezogene Auswertung sinnvoll erscheint.
- Der Probenahmefehler ist generell sehr gering. Dies war wegen der oben erwähnten, von der Basisaufnahme abweichenden Beprobungsweise zu erwarten, ist jedoch als Ergebnis nicht unbedingt auf die Basisaufnahme übertragbar.
- Sehr viele Elemente weisen einen ausgesprochen hohen Varianzanteil innerhalb des Beprobungsgebietes zwischen benachbarten Probenahmestellen auf. Die lokale Auflösung ist schlecht, die Beprobungsdichte für die alpinen Gegebenheiten nicht hoch genug. Dies ist auf den geologisch komplizierten Bau der Alpen mit auf kleinstem Raum wechselnden Lithologien zurückzuführen (im Gegensatz z.B. zu Kanada und den USA, aus denen ähnliche Untersuchungen vorliegen) und war von daher fast erwartbar. Die Proben sind in vielen Fällen nicht wirklich repräsentativ für ihr gesamtes Einzugsgebiet. Es heißt auch, daß für Karten, die regionale geochemische Trends und Unterschiede zeigen sollen, relativ großräumige Mittelwertbildungen erforderlich werden.
- Für das Gesamtgebiet ist die Maßzahl "v" (Miesch, 1976) der Kartenstabilität für alle analysierten Elemente sehr klein. Das heißt, die Karten lassen sich bei erneuter Beprobung oder eventuell auch schon bei einer Neu-analyse derselben Proben nicht reproduzieren.

Diese Ergebnisse der Varianzanalyse begründen folgende Empfehlungen:

- Um auch wirklich alle Hinweise auf mögliche Vererzungen verlässlich zu finden, sollte die Probenahmefichte in alpinen Gebieten für ein Prospektionsprojekt höher als 1 Probe/km^2 angesetzt sein.
- Für eine verlässliche regionale geochemische Kartierung muß eine Mittelung über mehrere Probenahmepunkte erfolgen. Dabei ist zu beachten, daß die Anzahl der Proben, die für eine verlässliche Mittelbildung erforderlich ist, elementabhängig ist und sich von Element zu Element stark unterscheiden kann. Zusätzlich sollte die räumliche Struktur der Daten untersucht und beachtet werden.
- Eine flächenmäßige Darstellung der Rohdaten birgt die Gefahr der übermäßigen Betonung des Verfahrensfehlers in den Karten.

- Wegen des relativ hohen Verfahrensfehleranteils sollten für Mittelbildungen aus mehreren Analysenwerten keinesfalls gewichtende Methoden eingesetzt werden. Da hierbei der den Einzelpunkten eigene Verfahrensfehler verringert werden soll, ist vielmehr die Verwendung einer robusten Mittelung anzuraten.

Die praktische Bedeutung der Aussagen der Varianzanalyse konnte an einigen realen Beispielen (z.B. Vergleichsbeprobung Rauris, Kartierung von Duplikatanalysen in Gebiet 1) direkt gezeigt werden. Einige der durchgeführten Spezialuntersuchungen zur mineralogischen Zusammensetzung und zum geochemischen Verhalten von Bachsedimenten im alpinen Bereich erklären die Gründe für diese recht ungünstigen Ergebnisse der Varianzanalyse.

Die Messung der pH/Eh-Werte der Bachwässer ergab in allen drei Gebieten pH-Werte zwischen 7.2 und 8.3, die Eh-Werte liegen zwischen 0.34 und 0.53 Volt. Bei diesen pH/Eh-Bedingungen sind viele der sonst aus der Explorationsgeochemie bekannten Störeffekte des physiko/chemischen Umfeldes wie z.B. die Mitausfällung von Schwermetallen mit Fe- und Mn-Hydroxiden und die Bindung von Elementen an organisches Material, die sonst leicht zur Ausbildung von falschen Anomalien führen, von vornherein nicht zu erwarten. Allerdings wird auch die Bindung von in Lösung transportierten Metallionen an Tonminerale verhindert, da praktisch alle interessanten Metalle bei diesen pH/Eh-Bedingungen, auch wenn sie in Lösung in den Bach geraten, praktisch augenblicklich ausfallen werden. Dies schränkt die mögliche Transportweite von allen vererzungsbezogenen Anomalien von vornherein beträchtlich ein. Gleichzeitig erschwert es das Auffinden von hydromorphen Anomalien, die von verdeckten Vererzungen ausgehen könnten.

Die Untersuchungen zur mineralogischen Zusammensetzung zeigen dann noch zusätzlich, daß in der Fraktion < 0.18 mm der Bachsedimente zumindest röntgendiffraktometrisch keine Tonminerale nachweisbar sind. Damit kann es - auch unabhängig von den hierfür ungünstigen pH/Eh-Bedingungen in den Bächen - zumindest in der beprobten Fraktion von vornherein nicht zu bemerkbaren Anreicherungen von Schwermetallen durch die Adsorption von Metallionen an Tonminerale kommen. Vielmehr besteht die beprobte Fraktion der Bachsedimente im Mittel zu 70-80 % aus Quarz und Feldspat, die beide die eigentlich gewünschte Probe verdünnen.

Dieses Ergebnis wird nochmals durch die Teilaufschlüsse bestätigt. In einem 6-Schritt-Verfahren wurde untersucht, welcher Anteil am Gesamtelementgehalt der Proben

- an Tonminerale adsorbiert ist (austauschbare Kationen),
- in der Karbonatfraktion auftritt,
- an leicht reduzierbare Phasen (also vor allem Mn-Oxide) gebunden ist,
- an mäßig reduzierbare Phasen (also vor allem Fe-Oxyhydroxide) gebunden ist,
- in der organischen Fraktion bzw. als Sulfidmineral auftritt und
- im Residuum (also vor allem in den Silikatmineralen) sitzt.

Es zeigt sich - wie nach den vorhergehenden Untersuchungen ja auch zu erwarten ist - daß die Hauptanteile der Elementgehalte erst im letzten Schritt, im Vollaufschluß, freigesetzt werden. Dies besagt, ein großer Teil der beobachteten Schwermetallgehalte sitzt in Silikatmineralen und liefert damit keinen direkten Hinweis auf Vererzungen. Auffällig ist auch, daß im ersten Aufschlußschritt fast keine und wenn dann nur äußerst geringe Metallgehalte zu beobachten sind. Das bedeutet, daß praktisch keine Metalle an Tonminerale gebunden sind. Dies kann nach den Ergebnissen der pH/Eh-Messungen und der Untersuchungen zur mineralogischen Zusammensetzung der Bachsedimentproben der Fraktion < 0.18 mm nicht überraschen. Außerdem ergibt sich, daß für Explorationszwecke für Bachsedimentproben dieser Korngröße der Vollaufschluß - wie auch für die Basisaufnahme gewählt - am besten geeignet ist.

Untersuchungen zum Elementgehalt und zur Variabilität der Analysenergebnisse in verschiedenen Kornfraktionen von Bachsedimenten zeigen dann, daß sowohl die Elementgehalte als auch die Variabilität betreffend in der Fraktion < 0.18 mm ein Minimum auftritt. In dieser Fraktion ist offensichtlich gerade die Verdünnung der Proben mit Quarz und Feldspat am stärksten ausgeprägt. Weit höhere Elementgehalte und vor allem auch eine deutlich größere Variabilität der Analysendaten sind in der feinsten untersuchten Fraktion, der Fraktion < 0.064 mm zu beobachten. Diese Fraktion wäre also für jegliche auf Bachsedimenten beruhende Untersuchungen in alpinen Gebieten am ehesten erfolgversprechend. Eine relativ einfach durchführbare Varianzanalyse für eine regionale Beprobung mit dieser Fraktion ist zur weiteren Abschätzung ihrer Eignung anzuregen.

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der Geochemie der Herkunftslithologie im Einzugsgebiet einer Bachsedimentprobe und der Geochemie der Bachsedimentprobe liefern dann weitere interessante Ergebnisse, die das Ergebnis der Varianzanalyse erklären helfen. Es ergibt sich, daß die Bachsedimente direkt von den Gesteinen im Herkunftsgebiet abzuleiten sind, die

Böden verhalten sich geochemisch deutlich anders. Die Bachsedimente entstehen also in den Alpen im wesentlichen direkt durch die mechanische Aufarbeitung der Gesteine. Dabei verändern sich für die beprobte Fraktion < 0.18 mm der Bachsedimente die Elementverhältnisse ganz wesentlich beim Übergang Gestein - Bachsediment. Es zeigt sich, daß die Elementgehalte der Bachsedimente nicht nur durch die mechanische Durchmischung der von den verschiedenen Lithologien im Einzugsgebiet einer Probe angelieferten Gesteinsbruchstücke, sondern auch noch durch lithologiespezifische Prozesse beim Übergang vom Gestein zum Bachsediment stark beeinflußt werden. Diese bewirken, daß für die Gesteine zum Teil ganz andere Elementkombinationen lithologiebestimmend sind, als in den von diesen Gesteinen herzuleitenden Bachsedimenten. Vor allem aber kommt es generell zu einer beträchtlichen Verwischung der Unterschiede zwischen den einzelnen Lithologien und zu einem Variabilitätsverlust (daher auch die ungünstigen Ergebnisse der Varianzanalyse!).

Eine sinnvolle, über Vermutungen hinausgehende, lithologiebezogene Interpretation von auf Bachsedimentanalysen beruhenden geochemischen Karten ist damit, wenn nicht umfangreiche und genaue zusätzliche geologische Informationen zur Verfügung stehen, ohne Kenntnis der Vorgänge beim Übergang vom Gestein zum Bachsediment praktisch nicht möglich. Hier wären noch viele weitere Grundlagenuntersuchungen notwendig. Interessant zu verfolgen wäre auch die Frage, ob für andere Kornfraktionen noch ein direkterer Bezug der Elementverhältnisse zur Herkunftslithologie festzustellen ist, wie er sich z.B. bei Bodenproben zeigt.

Weitere Detailuntersuchungen zeigen dann noch, daß der Zeitpunkt der Probenahme im Jahresverlauf keinen erkennbaren Einfluß auf das Analyseergebnis der Probe hat. Wesentlicher als die Jahreszeit der Probenahme scheinen hier momentane Wetterschwankungen (Wolkenbrüche, allgemeine Witterungsbedingungen) zu sein. Zusätzlich ergibt sich, daß die saisonalen Unterschiede, wenn sie existieren, so gering sind, daß sie von den analytischen Zeitabhängigkeiten bei weitem übertroffen werden.

Außerdem wurde untersucht, ob die von den Probenehmern geschätzten Angaben zur Bachbreite, Fließgeschwindigkeit, Relief der Umgebung etc. im Probenahmeprotokoll für weitere Verrechnungen verwendbar sind. Es ergibt sich jedoch, daß alle diese Schätzwerte trotz gründlichem Trainings der Probenehmer zu subjektiv ausgefallen sind, um weitere Auswertungen zuzulassen. Das

Protokoll hat damit mehr Referenzcharakter für den Probenahmepunkt, seine Angaben brauchen nicht EDV-verfügbar zu sein. Es wäre jedoch zu überlegen, welche einfach zu messenden Parameter in das Protokoll anstelle der Schätzungen aufgenommen werden könnten.

Aus der Gesamtheit der vorhergehenden Untersuchungen folgt, daß eine sinnvolle geochemische Kartierung der vorliegenden Bachsedimentdaten nicht einfach sein wird. Eines der Hauptziele muß sein, in den Karten die Abbildung des Verfahrensfehlers und der vielen den Daten innewohnenden Zufälligkeiten weitestgehend zu vermeiden. Gleichzeitig sollen die Karten nach Möglichkeit für die Verwendung durch Spezialisten der verschiedensten Fachdisziplinen, wie auch durch Laien, geeignet sein.

Das erste Ziel ist eine möglichst aussagekräftige Dokumentation der Rohdaten. Für die Umsetzung der Analysendaten in Karten werden klassische Statistiken mit ihren starren Modellen nicht geeignet sein. Für diesen Zweck werden hier statt dessen Methoden der explorativen Datenanalyse (EDA) vorgeschlagen. Die Klasseneinteilung der Daten für die Kartierung erfolgt dabei nach dem Boxplot. Die Hauptvorteile sind, daß

- bis zu 25 % "wilder" (abweichender) Daten auftreten können, ohne daß die Wahl der Klassengrenzen beeinflusst wird,
- Ausreißer über eine objektive Methode, die auf der Datenstruktur beruht, definiert werden,
- nur die tatsächlich vorliegende Datenstruktur kartiert wird,
- die Kartierung des Verfahrensfehlers durch die Wahl weniger Klassen weitgehend vermieden werden kann und daß
- die resultierende geochemische Karte eine echte Dokumentation des Rohdatenverhaltens und damit für jedermann sinnvoll benutzbar ist.

Für solche "objektiven" Rohdatenkarten ist auch die Wahl der Symbole für die Repräsentation der Klassen von besonderer Bedeutung. Schließlich soll keine der Klassen optisch überbetont werden. Hierfür wurden eigene spezielle Symbole, die ebenfalls aus der explorativen Datenanalyse stammen, eingesetzt. Sie ermöglichen die Kartierung von maximal 5 Klassen: 3 Klassen, um den Hauptdatenkörper abzüglich der Ausreißer darzustellen, und 2 optionale Klassen für die Ausreißer.

Zusätzlich hatte sich bei der Varianzanalyse und den Detailuntersuchungen gezeigt, daß die Daten noch sehr starke lokale Abhängigkeiten enthalten,

die das Erkennen regionaler Strukturen sehr stark erschweren. Die Ergebnisse der Varianzanalyse legten nahe, daß dies erst nach einer Mittelung unter beträchtlichem Auflösungsverlust möglich sein wird. Bei Verwendung von robusten Klasseneinteilungen nach dem Boxplot und EDA-Symbolen ist es jedoch statt dessen möglich, den Maßstab der Karten so weit zu reduzieren, daß er dem tatsächlichen Aussagewert der Daten entspricht. Trotzdem ist noch jeder einzelne Analysenpunkt erkennbar und zusätzlich wird die in den Daten enthaltene regionale geochemische Struktur ohne Mittelbildung sichtbar. Dies erfordert allerdings die Rohdatenkartierung im Maßstab 1:200.000 bis 1:500.000 statt 1:50.000. In diesen Karten lassen sich dann auf einen Blick regionale Bereiche mit z.B. hohen, mittleren oder niedrigen aber auch stark schwankenden Elementgehalten voneinander abtrennen. Zusätzlich kann in solchen "geochemischen Regionen" noch jeder einzelne Punkt mit ungewöhnlichem Elementverhalten erkannt werden. Ein ganz wesentlicher, sich zusätzlich ergebender Vorteil ist der sehr viel geringere Papierbedarf für die Kartierung des Gesamtgebietes und die leichte Handhabbarkeit der resultierenden Karten (im Maßstab 1:200.000 passen rund 4 OK 1:50.000 Blätter auf ein DIN-A4 Blatt!).

Für die rein prospektionsbezogene, konventionelle Auswertung der Daten erwies sich die Kombination der EDA-Symbole mit einem in Abhängigkeit vom Analysenwert kontinuierlich wachsenden, betonten oberen Ausreißersymbol als sehr geeignet. In gemeinsamer Auswertung mit der gesondert erfolgten Untersuchung des Verhaltens der Elementgehalte im Bachverlauf ohne jede Klasseneinteilung ergibt sich folgendes Bild:

- Große, abgebaute Vererzungen sind leicht und sicher zu finden, kleinere Vererzungen sind bereits weit schwerer auffindbar. Auch für lithologische Einheiten gilt dies. Sind sie relativ klein, wie z.B. die Marmore in Gebiet 2, wirken sie sich nur dann eindeutig erkennbar auf die Elementgehalte der Bachsedimente aus, wenn sie entweder abgebaut werden (Marmorsteinbruch Walchen) oder die Probe durch Zufall genau in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft genommen wurde.
- Es zeigt sich auch, daß gerade die Erzelementanomalien in den Bächen oft erst in einem Abstand von den Vererzungen selbst ihr Maximum erreichen oder aber überhaupt erst einige hundert Meter bachabwärts von der bekannten Vererzung eine Anomalie auftritt (z.B. Kothgraben-As). Da unter den pH/Eh-Bedingungen in den alpinen Bächen chemische Vorgänge

kaum eine Rolle bei der Ausbildung der Anomalien spielen, ist offenbar noch eine gewisse mechanische Aufbereitung notwendig, bevor das Erz klein genug ist, um in genügender Menge zur Anomalienausbildung in den Bachsedimenten der Fraktion < 0.18 mm vorzuliegen. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Probenahmeschema der Basisaufnahme mit Auslassung aller größeren Bäche nicht optimal, obwohl die Grundidee, übermäßige Kontaminationen durch alte Bergbaue zu vermeiden, sehr gut war.

- Die Handhabung von 36 Einzelementkarten und ihre Interpretation gestaltet sich auch schon in den - verglichen mit ganzen Kartenblättern - sehr kleinen Testgebieten außerordentlich schwierig. Gleichzeitig zeigt sich, daß pro Gebiet nur relativ wenige Karten auch tatsächlich eine klare Aussage beinhalten und sich interpretieren lassen.
- Multielementausreißertabellen (s. Tab. 31-33) und die Verfolgung der Elementgehalte bachabwärts, ohne jede statistische Bearbeitung, erweisen sich als sehr wirkungsvolle und einfache Interpretationshilfen bei der Auswertung.

In zwei von drei Testgebieten werden die bekannten Vererzungen nur sehr schlecht (Erzgraben) bis gar nicht (Kothgraben) über Betrachtung von Einzelementen aus der Bachsedimentgeochemie gefunden. Das bedeutet, daß sich neue, unbekannte Vererzungen im günstigsten Fall nur als sehr lokale univariate Anomalien in den Karten abbilden werden. Selbst wenn diese "neuen" Vererzungen größer und bedeutender sein sollten als die hier nicht gefundenen bekannten, wird die Erkennung ihres Einflusses auf die Bachsedimente sicher nicht einfacher sein, da sie ja noch unverritzten wären. Es besteht die Möglichkeit von ihnen ausgehende subtile Veränderungen der Analysenergebnisse im Rahmen multivariater Datenauswertungen zu finden.

Bei der Bearbeitung dieses Projektes zeigte sich immer wieder, daß man mit 36 analysierten Elementen sehr schnell in Schwierigkeiten gerät, wenn man Interelementbeziehungen untersuchen will oder eine über die reine Ausreißersuche hinausgehende Auswertung vor hat. Deshalb liegt es nahe, hier multivariate Methoden einzusetzen, um auf den univariaten Auswertungen aufbauend weitere in den Daten enthaltene Informationen zu finden.

Zunächst wurde untersucht, inwieweit und mit welcher Methode sich sinnvoll erscheinende Gruppierungen über die geochemischen Analysen durchführen lassen. Für die Gesteine ist dies sehr erfolgreich und problemlos, sowohl über

eine Clusteranalyse als auch mittels Hauptkomponentenanalyse, möglich. Beide Methoden trennen die verschiedenen Gesteinstypen mit sehr hoher Sicherheit voneinander. Für die Bachsedimente ist dies jedoch nicht mehr so einfach. Gruppierungen bei denen die Lithologie des Einzugsgebietes jeder Probe als Erfolgskriterium benutzt werden gelingen am ehesten noch bei direkter Clusterung der chemischen Analysen, es kommt aber zu einer deutlichen Anzahl von Fehlklassifizierungen. Dies ist nach den Ergebnissen der vorhergehenden Untersuchungen zum mineralogischen und geochemischen Verhalten der Bachsedimente in alpinen Bächen auch nicht anders zu erwarten. Natürlich ist es trotzdem gerechtfertigt, die sich hier ergebenden Gruppen geochemisch ähnlicher Proben weiteren Detailuntersuchungen zu unterziehen. Der direkte Lithologiebezug ist dabei jedoch nicht mehr unbedingt gewahrt.

Die multiplen Regressionen zeigen, daß es bereits nur mit den Hauptelementgehalten der Proben möglich ist, ein sehr gutes Untergrundmodell zu berechnen. Dies erklärt die Variabilität der Daten besser als es mit der bisher allgemein üblichen Vorgangsweise der Einbeziehung der Geologie der Einzugsgebiete möglich ist. Dieses Ergebnis ist sehr positiv, da es die sonst notwendige sehr aufwendige Digitalisierung der Einzugsgebiete und ihrer Geologie erspart. Auch dieses Ergebnis läßt sich direkt aus den Voruntersuchungen heraus erklären. Da diese zeigten, daß das Bachsediment am Probenahmepunkt nicht notwendigerweise repräsentativ für das gesamte mögliche Einzugsgebiet ist, muß die Modellberechnung mit den Elementen besser funktionieren als mit der codierten Lithologie, da für letztere eine perfekte Durchmischung des Bachsedimentes und ein unmittelbarer Bezug zu den Herkunftslithologien Voraussetzung ist. Außerdem zeigt sich, daß - wie ebenfalls nach den Voruntersuchungen zu erwarten - das physiko/chemische Umfeld im alpinen Bereich nicht in der Lage ist, zur Varianzerklärung über das für die Hauptelemente erzielte Ergebnis hinaus, noch etwas beizutragen. Das heißt, auch auf die Einbeziehung dieser Daten (z.B. pH/Eh-Messungen, Steilheit im Einzugsgebiet, Bachordnung etc.) in die Auswertungen kann ohne Aussageverlust verzichtet werden. Dieses Ergebnis bestätigt insgesamt die für die Primärauswertung gewählte Vorgangsweise von Kürzl et al. (1985).

In Gebiet 3, Stubalpe, gelingt es für Kobalt nach den multiplen Regressionen die bekannte Vererzung über die Residuen zu finden. Der höchste Residualwert fällt auf den der Vererzung direkt benachbarten Probenahmepunkt. Univariat hatte sich für Kobalt keinerlei Anomalie finden lassen, obwohl die Erzanalysen sehr hohe Kobaltgehalte aufwiesen.

In einem erweiterten Testgebiet um die beiden Bäche in Gebiet 2, Niedere Tauern, herum konnten die Ergebnisse direkt auf Daten und damit die Bedingungen der Basisaufnahme übertragen werden.

Zum Abschluß der multivariaten Untersuchungen wurde noch eine Hauptkomponentenanalyse eingesetzt, um die Existenz von Multielementbeziehungen und ihren möglichen Einsatz in der Prospektion zu zeigen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in einer einzigen Karte festgehalten, die im erweiterten Testgebiet 2 alle Bereiche aufzeigt, für die ein ungewöhnliches Multielementverhalten zu beobachten ist. Dies ist bei nur 25 % aller Probenahmepunkte der Fall, so daß sich bereits nach diesem ersten Durchgang die weitere Bearbeitung von 75 % aller Probenahmepunkte erübrigt. Zum Vergleich ergibt sich bei rein univariater Betrachtung an 75 % aller Probenahmepunkte zumindest ein univariater Ausreißer. Der Vergleich der Lage der multivariaten Ausreißer mit der Lage bekannter Vererzungen im Untersuchungsgebiet zeigt, daß diese alle klar indiziert sind. Es ergeben sich aber auch deutlich neue Bereiche ohne bekannte Vererzungen aber mit multivariaten Ausreißern.

Es zeigt sich insgesamt, daß man bei der Wahl geeigneter Auswertungsmethoden sehr viele Informationen aus den vorliegenden Bachsedimentgeochemiedaten extrahieren kann, obwohl die für die Beprobung gewählte Kornfraktion < 0.18 mm für alpine Bedingungen ungünstige Voraussetzungen schafft. Festzuhalten ist aber auch, daß die gewählte Probenahmedichte bei Verwendung dieser Kornfraktion für eine detaillierte Prospektion auf Vererzungen bei weitem nicht hoch genug ist. Spezifische Primärauswertungen der Daten der Basisaufnahme geben einen guten Überblick vor allem über die regionale Geochemie Österreichs und können Gebiete ausweisen, in denen weitere Untersuchungen erfolgen sollten.

13. DANKSAGUNG

Den Herren Dr. PirkI, Dr. Klein, Dr. Malecki und Dr. Schermann von der Geologischen Bundesanstalt, Wien, wird für interessante fachliche Diskussionen und Hinweise gedankt.

Herr Dr. R. Garrett, Geological Survey of Canada, lieferte wichtige Hinweise vor allem zur Durchführung der Varianzanalyse. Durch die Diskussion ihrer Ergebnisse trug er wesentlich zur Interpretation bei.

14. LITERATUR

- BECKER, L.P., 1980A: Geologische Karte zu OK 162, Köflach.- Geol.B.-A., Wien.
- BECKER, L.P., 1980B: Erläuterungen zur geologischen Karte von Blatt 162, Köflach.- Geol.B.-A., Wien.
- BONHAM-CARTER, G.F. and GOODFELLOW, W.D., 1986: Background corrections to stream geochemical data using digitized drainage and geological maps: application to Selwam Basin, Yukon and Northwest Territories.- J. Geochem. Explor., Vol. 25, No. 1/2, 139-155.
- BONHAM-CARTER, G.F., ROGERS, P.J. and ELLWOOD, D.J., 1987: Catchment Basin Analysis of surficial Geochemical Data, Cobequid Highlands, Nova Scotia.- J. Geochem. Explor., Vol. 29, 259-278.
- DRAPER, N.R. and SMITH, H., 1986: Applied Regression Analyses.- 2nd Edition. Wiley, New York.
- DUTTER, R., 1983: Computer Program BLINWDR for Robust and Bounded Influence Regression.- Research Report No. 8 (Version 2), Institute for Statistics, Technical University, Graz.
- FLETCHER, W.K., 1981: Analytical Methods in Geochemical Prospecting.- In: G.J.S. Govett (ed.): Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 1, 1-251, Elsevier, Amsterdam.
- FLÜGEL, H.W. und NEUBAUER, F.R., 1984: Geologische Karte der Steiermark.- M 1:200.000.- Geol.B.-A., Wien.
- FÖRSTNER, U., CALMANDO, W., CONRADT, K., SATISCH, H., SCHIMKUS, C. and SCHOER, J. 1981: Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction.- Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Amsterdam, 698-704.
- FÖRSTNER, U. and WITTMANN, G.T.W., 1983: Metal Pollution in the Aquatic Environment.- 2nd Edition, Springer, Berlin.

- FRITSCH, W., 1953: Die Grenze zwischen den Ennstaler Phylliten und den Wölzer Glimmerschiefern.- Mitt. Mus. Bergb. Joanneum, 10, 1-19, mit 1 geol. Karte M 1:25.000.
- GARRALS, R.M. and CHRIST, C.L., 1965: Solutions, Minerals and Equilibria.- Harper & Row, New York.
- GARRETT, R.G. and GOSS, T.I., 1978: The evaluation of sampling and analytical variation in regional geochemical surveys.- In: Watterson, S.R. and Theobald, P.K. (ed.): Geochemical Exploration; Ass. Expl. Geochemists, Toronto, 371-383.
- GARRETT, R.G. and GOSS, T.I., 1980A: UANOVA: A Fortran IV program for unbalanced nested analysis of variance.- Computers and Geosciences, Vol. 6, 35-60.
- GARRETT, R.G. and GOSS, T.I., 1980B: The statistical appraisal of survey effectiveness in regional geochemical surveys for Canada's Uranium reconnaissance program.- Mathematical Geology, Vol. 12, No. 5.
- GARRETT, R.G., KANE, V.E. and ZEIGLER, R.K., 1980: The management and analysis of regional geochemical data.- J. Geochem. Explor., Vol. 13, 115-152.
- GOVETT, G.J.S., 1983: Rock Geochemistry in Mineral Exploration.- In: G.J.S. Govett (ed.): Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 3, 1-461, Elsevier, Amsterdam.
- HAMPEL, F.R., RONCHETT, E.M., ROUSSEUW, P.J. and STAKEL, W.A., 1986: Robust Statistics, The Approach Based on Influence Functions.- Wiley, New York.
- HIRST, D.M., 1962: The geochemistry of modern marine sediments from the gulf of Paria: I. The relationship between the mineralogy and the distribution of the minor elements.- Geochim. Cosmochim. Acta 26, 309-334.
- HOAGLIN, D.C., MOSTELLER, F. and TUKEY, J.W., 1983: Understanding Robust and Exploratory Data Analysis.- Wiley, New York.
- HUBER, P.J., 1981: Robust Statistics.- Wiley, New York.

- KÜRZL, H., DUTTER, R., PEER, H., REIMANN, C., VINZENZ, M., WASSERMANN, W. und WURZER, F., 1985: Geochemische Basisaufnahme des Bundesgebietes: EDV-gestützte Primärauswertung, Band 1: Datenanalyse für regionale geochemische Untersuchungen - eingesetzte statistische Methoden und Auswertungssystem.- Verträge BMWF, Bibl.d.Geol.B.-A., Wiss. Archiv.
- LEVINSON, A.A., 1974: Introduction to Exploration Geochemistry - Applied Publishing, Wilmette, Illinois.
- McGRATH, S.P. 1987: Computerized quality control, statistics and regional mapping of the concentrations of trace and major elements in the soil of England and Wales.- Soil Use and Management, Vol. 3, No. 1, 31-38.
- McNEAL, J.M. 1985: Regional-scale geochemical mapping in the United States.- In: Thornton, I. (ed.) Proceedings of the 1st International Symposium on Geochemistry and Health.- Science Reviews Ltd, Northwood, 16-30.
- MIESCH, A.T., 1976: Geochemical survey of Missouri - methods of sampling, laboratory analysis and statistical reduction of data.- U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 954-A.
- PLANT, J., JEFFERY, K., GILL, E. and FAGE, C., 1975: The systematic determination of accuracy and precision in geochemical exploration data.- J. Geochem. Explor., Vol. 4., 467-486.
- PLANT, J.A. and RAISWELL, R. 1983: Principles of Environmental Geochemistry.- In: Thornton, I. (ed.) Applied Environmental Geochemistry.- Academic Press Geology Series, London, 1-39.
- RAUDKIVI, A.J. 1976: Loose boundary hydraulics.- Pergamon Press, Oxford.
- REIMANN, C., DUTTER, R., KÜRZL, H., PEER, H. und WURZER, F., 1985A: Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme, Teil 1: Parameter der geochemischen Varianz sowie der Verfahrensvarianz.- Projekt ÜLG3A, Vertrag BMHGI/BMWf im Wege GBA, Bibl.d.Geol.B.-A., Wiss. Archiv.

- REIMANN, C., DUTTER, R., KÜRZL, H., PEER, H. und WURZER, F., 1985A: Aussagekraft der geochemischen Basisaufnahme, Teil 1: Eichung Anomalienparameter bekannter Vererzungen.- Projekt ÜLG3B, 2 Bände, Vertrag BMHGI/BMWF im Wege GBA, Bibl.d.Geol.B.-A., Wiss. Archiv.
- REIMANN, C., 1986: Externe Laborkontrolle für umweltbezogene Geochemieprojekte - Notwendigkeit oder übertriebener Aufwand?- Mitteilungen der Österr. Geologischen Gesellschaft, 79, Sonderband Umwelt und Geowissenschaften, 175-191.
- REIMANN, C. and WURZER, F. 1986: Monitoring Accuracy and Precision - Improvements by Introducing Robust and Resistant Statistics.- Mikrochim. Acta 1986 II, 31-42.
- ROSE, A.W., DAHLBERG, E.C. and KEITH, M.L., 1970: A Multiple Regression Technique for Adjusting Background Values in Stream Sediment Geochemistry.- Economic Geology, Vol. 65, 156-165.
- SALOMONS, W. and FÖRSTNER, U. 1984: Metals in the Hydrocycle.- Springer, Berlin.
- SPICKERMANN, W. und STORK, G., 1986: Untersuchungen an Lahnsedimenten - 2. Chemometrische Auswertung.- Fresenius Z. Anal. Chemie, 323, 38-43.
- SCHROLL, E. und SAUER, D. 1985: Kombinierte Anwendung spektrochemischer Analysenmethoden bei der Multielementanalyse geologischen Materials an Großserien.- In: Sansoni, C. (ed.) Instrumentelle Multielementanalyse, Verlag Chemie, Weinheim.
- THOMPSON, M. and HOWARTH, S.R., 1978: A new approach to the estimation of analytical precision.- J. Geochem. Explor., Vol. 9, 23-30.
- TIDBALL, R.R., 1984: Geochemical classification by factor analysis of Missouri agricultural soils.- U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 954-I.
- TUKEY, J.W., 1977: Exploratory Data Analysis.- Addison Wesley, Reading, Mass.
- UNGER, H.J., 1968: Der Schwefel- und Kupferkiesbergbau in der Walchen bei Öblarn im Ennstal.- Archiv f. Lagerstättenforsch. Ostalpen, 7, 2-52, Leoben.

UNGER, H.J., 1973: Lagerstättenraum Zell am See. VII Viehhofen im Saalachtal.- Aufnahmsbericht. Bibl.d.Geol.B.-A., Wien.

WEISS, E.H., 1958: Zur Petrographie der Hohen Wildstelle (Schladminger Tauern).- Min. Mitteilungsbl. Joanneum, 1958/2, 69-109, Graz.