



## Geochemische Analyse von Karbonatgesteins-Sequenzen

Von WALTER. M. BAUSCH\*)

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle

*Karbonate  
Geochemie  
Zweistoff-Diagramm*

### Contents

Zusammenfassung .....	25
Abstract .....	25
1. Einleitung .....	25
2. Geochemische Befunde und ihre Darstellung .....	26
2.1. Die Zweistoff-Diagramme .....	26
2.2. Vergleich von Profilen .....	27
2.3. Element-Gruppierungen .....	28
3. Diskussion .....	29
Dank .....	29
Literatur .....	29

### Zusammenfassung

- Die geochemische Analyse von Kalken läßt sich verbessern, wenn sie
- nach der Schicht-für-Schicht-Methode arbeitet,
  - dabei auch die Mergel-Zwischenlagen erfaßt,
  - Spurenelementgehalte auf dem Hintergrund der Gesamt-Nichtkarbonat-Gehalte bewertet, wie es zwingend notwendig ist.
- Bei der Auswertung bewähren sich Zweistoff-Korrelationsdiagramme, wobei „klastische“, „semiklastische“ und „diagenetische“ Elemente unterschieden werden müssen. Als Analysenmethode ist die RFA an Gesamtgesteins-Preßtabletten am geeignetsten.

### Geochemical Analyses of Carbonatic Rock Sequences

#### Abstract

- The geochemical analysis of limestones can be improved, by
- sampling bed by bed,
  - analyzing also intercalated marls,
  - evaluation of trace elements on the background of overall none-carbonate contents.
- On the base of two-component-diagrams there are distinguished clastic, semi-clastic and diagenetic elements. RFA on whole-rock tablets is the most suitable method for analysis.

#### 1. Einleitung

Geschichtete Karbonatgesteine bestehen in der Regel aus Abfolgen unterschiedlich starker Bänke, Bänkchen oder dünner Schichten. Sie können durch Mergellagen oder Lagen mergeliger Kalke voneinander getrennt sein. Es sei an dieser Stelle dahingestellt, ob diese trennenden Mergellagen sedimentären oder diagenetischen Ursprungs sind, oder etwa sedimentär angelegt und diagenetisch überprägt wurden. Jedenfalls gehören die trennenden Mergellagen ebenfalls integral zur Karbonatgesteinsabfolge.

Jede Karbonatgesteins-Sequenz ist folglich inhomogen. Wird eine geochemische Analyse durchgeführt, so ist die Analyse einer Kalkprobe aus nur einer Bank jedenfalls unzureichend. Die Analyse kann dem Mittelwert des Profils einigermaßen entsprechen, muß es aber keineswegs.

Die bisherige eigene Erfahrung hat gezeigt, daß eine Schicht-für-Schicht-Analyse am geeignetsten ist, eine Karbonatgesteinssequenz geochemisch zu charakterisieren. Es ist dabei aber offensichtlich nicht notwendig, die gesamte Abfolge komplett zu erfassen. Ein nach ma-

\*) Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. WALTER M. BAUSCH, Mineralogisches Institut, Universität Erlangen-Nürnberg, Schloßgarten 5 a, D-91054 Erlangen.

kroskopischem Augenschein ausgewählter Abschnitt, der ca. 50 bis 100 Einzelproben umfaßt, erbringt die vollständige Information.

## 2. Geochemische Befunde und ihre Darstellung

### 2.1. Die Zweistoff-Diagramme

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Analyse können in Karbonatgesteinen die Elemente Si, Al, Fe, K, Ca, Mg, Ti, Sr, Rb, Mn, Zn, Ba, S und P ohne Schwierigkeiten gemessen werden.

Selbstverständlich ist es unumgänglich, die Analysendaten in Tabellen niederzulegen. Darüber hinaus erwies sich die Darstellung der analytischen Ergebnisse in Zweistoff-Diagrammen erfahrungsgemäß als besonders anschaulich. In allen bisher untersuchten Profilen zeigte es sich, daß die meisten Elementpaare (gebildet aus den genannten Elementen) gute bis sehr gute Korrelationsgeraden ergeben, wie Abb. 1 veranschaulichen soll (im Abschnitt 2.3 wird diskutiert, welche Elementpaare dies verwirklichen, welche andere aber nicht).

Aus der Abb. 1 wird deutlich, daß nicht der einzelne Analysenwert (bzw. der Einzelpunkt im Zweistoff-Diagramm) von Bedeutung ist. Vielmehr ist es ganze gesamte Punkte-Kollektiv, welches durch die Steigung der Korrelationsgeraden charakterisiert wird. Diese Darstellung von

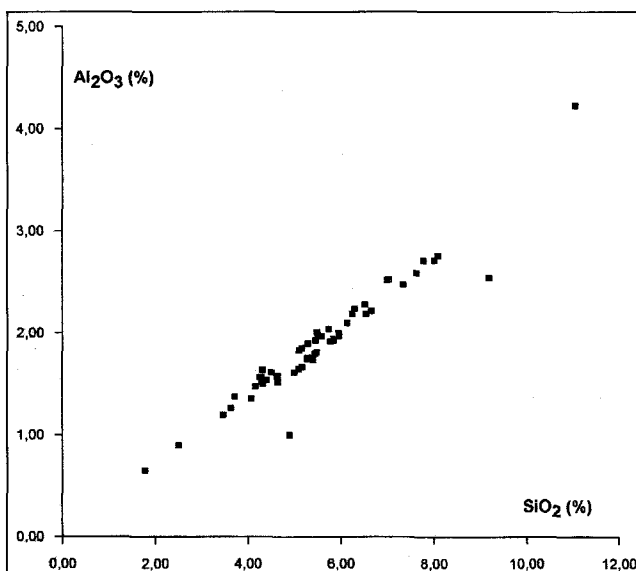


Abb. 1. Al/Si-Diagramm des Profils Weltenburg (Malm Zeta 3, Südliche Frankenalb; Daten nach BAUSCH 1992). Die Analysenpunkte spannen eine gute Korrelationsgerade auf; Beispiel für ein Paar „klastischer“ Elemente.

Korrelationsgeraden ist anschaulicher (wie noch gezeigt werden wird), als eine Tabellierung von Mittelwerten.

Konsequenterweise kann die gesamte geochemische Information einer Karbonatgesteins-Sequenz in einer Ma-

Tabelle 1.

Matrix der Steigungen von Korrelationsgeraden, am Beispiel des Profils Wintershof (Malm Zeta 2, Südliche Frankenalb).

Die Matrix erpart es, alle aus den möglichen Elementpaarungen (hier 28) resultierenden Zweistoff-Diagramme abzubilden (hier ist nur das Beispiel von Abb. 1 gegeben).

Daten aus BAUSCH et al. (im Druck).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Rb	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SiO <sub>2</sub>	_____	0,3433 0,9971	0,08728 0,9982	0,2029 0,9836	0,0162 0,9968	4,604 0,8629	28,12 0,8530	0,005580 0,9670
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		_____	0,2538 0,9984	0,5929 0,9872	0,04722 0,9978	13,55 0,8729	84,06 0,8704	0,06374 0,9659
K <sub>2</sub> O			_____	2,330 0,9872	0,1857 0,9991	53,27 0,8729	326,4 0,8658	0,06374 0,9659
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				_____	0,07772 0,9870	20,97 0,8112	147,3 0,9219	0,02689 0,9620
TiO <sub>2</sub>					_____	286,9 0,8739	1760,8 0,8681	0,3431 0,9663
Rb						_____	3,838 0,6213	0,000891 0,8242
Ba							_____	0,000149 0,8528
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								_____

Oberer Wert = Steigung der Korrelationsgeraden

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Gesamteisen

Unterer Wert = Korrelationskoeffizient

trix niedergelegt werden, welche alle Steigungen der Korrelationsgeraden aller möglichen Element-Paarungen dokumentiert. Tab. 1 gibt ein Beispiel dafür.

Abb. 1 zeigt ein Profil, das aus wenigen Kalken und überwiegenden Mergelkalken aufgebaut ist. Die Punkte verteilen sich vollkommen gleichmäßig über die Korrelationsgerade. – Nicht selten finden sich aber auf der Korrelationsgeraden zwei Populationen von Punkten, die durch einen Hiatus getrennt sind. Abb. 2 soll dies verdeutlichen. Dabei bilden sich die Gruppen der Kalke (dicht am Nullpunkt) sowie die Population der Mergel (weiter außen auf

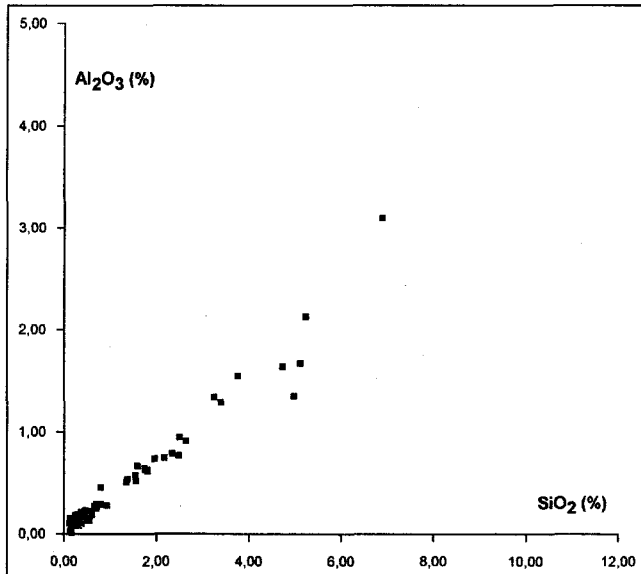


Abb. 2. Al/Si-Diagramm des Profils Cerin (Tithon, Savoyen; Daten nach BAUSCH et al., im Druck). Gleiche Maßstäbe wie in Abb. 1. Im Gegensatz zu Abb. 1 ist hier ein Hiatus zwischen den reinen Kalken (Punktwolke nahe am Ursprung) und Mergelkalken bzw. Mergeln (restliche Korrelationsgerade) zu erkennen.

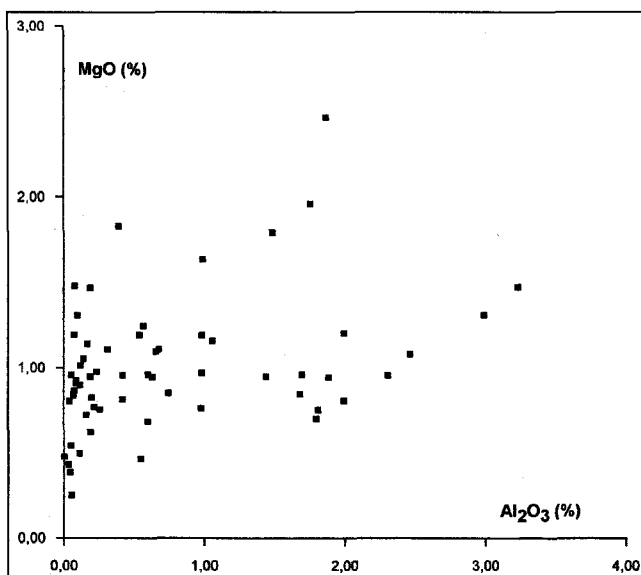


Abb. 3. Mg/Al-Diagramm des Profils „Frankenschotter“ (Malm Delta, Südliche Frankenalb; unpubl. Daten). Am Achsenabschnitt der Ordinate ist der Mg-Gehalt der reinen Karbonatphase ablesbar: ca. 0,9 %. Die darüber hinaus gehenden Mg-Gehalte sind offensichtlich an die Nichtkarbonatphasen gebunden. Beispiel für die wesentlich schlechtere Korrelation eines „klastischen“ Elements mit einem „diagenetischen“.

der Korrelationsgeraden) ab. – Man kann unschwer erkennen, daß sich auf diese Weise „natürliche“ Gehaltsgrenzen zwischen Kalken und Mergeln finden lassen, die nicht unbedingt den willkürlich an fixen Prozentwerten orientierten „Grenzen“ der in der Literatur festgelegten Begriffe „Kalk“ und „Mergel“ entsprechen müssen.

Meist liegen Kalke und Mergel gemeinsam auf einer Korrelationsgeraden, die durch den Nullpunkt geht. Weisen jedoch, was (selten) ebenfalls vorkommen kann, Kalke und Mergel unterschiedliche Steigungen auf, so ist damit der Nachweis erbracht, daß diese Kalke und diese Mergel nicht streng kogenetisch sind (oder eine der Gruppen diagenetisch überprägt ist). Die jeweiligen Gründe sind dann speziell zu untersuchen.

Die Korrelationsgeraden sollten durch den Nullpunkt der Zweistoffdiagramme laufen. Daran läßt sich die Güte der analytischen Methode kontrollieren. – Gibt es, wie beim Mg/Al-Diagramm der Abb. 3, einen Achsenabschnitt auf der Ordinate, so beweist dies Mg-Einbau in die Karbonatphase. Es kann anhand des Diagramms quantitativ getrennt werden, wieviel Mg im Karbonat, und wieviel im Nichtkarbonat (Tonminerale) gebunden ist.

Ebenso ist sekundäre Verkieselung erkennbar und quantifizierbar: fallen Analysenpunkte neben die Korrelationsgerade (wie in Abb. 6), so kann dies nur sekundär-diagenetisch verursacht worden sein.

Jedes Abweichen von der Korrelationsgeraden ist genetisch aussagekräftig. Fallen Punkte so deutlich heraus wie die beiden (theoretischen) Beispiele auf Abb. 6, so muß zunächst auf Analysefehler geprüft werden. Bestätigt sich die abweichende Lage der Punkte, so sind diese Proben in der Tat genetisch anomal, und ihre hohen Werte müssen interpretiert werden. Die – absolut gesehen – gleichhohen Werte auf dem rechten oberen Ende der Korrelationsgeraden sind hingegen „normal“, und lassen keine besonderen genetischen Schlüsse zu.

Die Korrelationsgeraden müssen theoretisch einen Endpunkt haben, auf welchen sie zielen. Diesen Endpunkt liefern die Analysenwerte der isolierten, reinen nichtkarbonatischen Rückstände (vgl. Abschn. 3: Diskussion).

## 2.2. Vergleich von Profilen

Geochemischer Vergleich von Karbonatgesteinssequenzen erfolgt am zweckmäßigsten über den Vergleich von Zweistoff-Diagrammen. Die Abb. 5 zeigt einen Vergleich verschiedener Profile, wobei deutlich wird, daß sich die Korrelationsgeraden in ihren Steigungen spezifisch unterscheiden.

Die Frage, ob ein Profil (also eine Karbonatgesteinssequenz) mehr von einem bestimmten Element enthält als ein anderes Profil, kann mittels Durchschnittswerten absolut entschieden, anhand Zweistoff-Diagramm-Vergleichs aber relativ bewertet werden. Die Abb. 5 gibt hierfür ein theoretisches Beispiel:

Das Profil A ist insgesamt unreiner (also rückstandsreicher), was an der allgemein weiter vom Nullpunkt entfernten Punktwolke sichtbar ist. Es enthält deswegen absolut mehr Kalium als das Profil B. Profil B hat geringere Rückstandsgehalte (seine Punktwolke liegt näher am Nullpunkt), weist aber im Zweistoffsystem gegen Silizium eine stärkere Steigung auf. Relativiert auf gleiche Siliziumgehalte, ist folglich Profil B zwar absolut ärmer, aber relativ reicher an Kalium, als Profil A. Zugleich ist es, bezogen auf gleiche Kaliumgehalte, relativ ärmer an Silizium. – Derartige Gesichtspunkte können bei der Beurteilung der Ver-

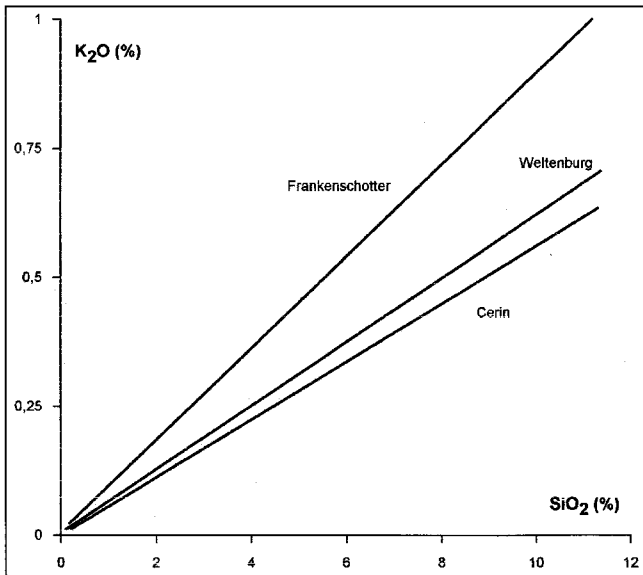


Abb. 4. Vergleich der unterschiedlichen Steigungen empirisch gefundener Korrelationsgeraden beim gleichen, „klastischen“ Elementpaar (K/Si). Geographische und stratigraphische Position der Profile: vgl. Unterschriften der Abb. 1, 2 und 3. – Während Weltenburg und Cerin sehr ähnliche Steigungen aufweisen (jedoch bei kraß unterschiedlichen Absolutgehalten!), zeigt Frankenschotter eine deutlich andersartige Steigung: es ist relativ Kali-reicher als die beiden anderen Profile (vgl. Abb. 5).

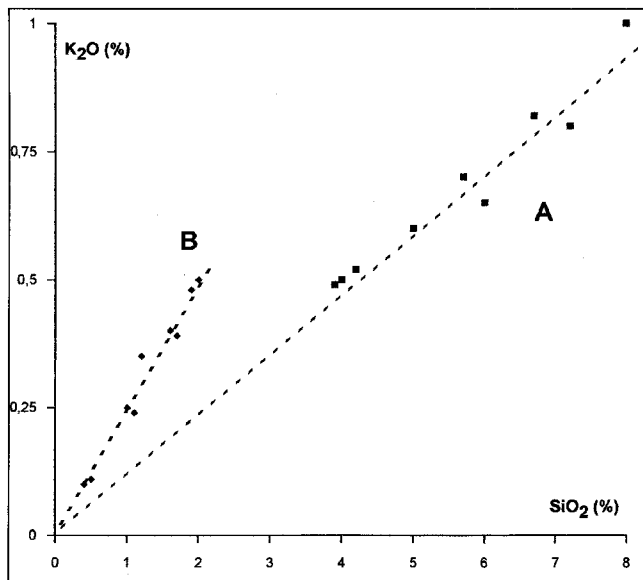


Abb. 5. Theoretischer Vergleich eines Profiles „A“ (rechts und flach) mit einem Profil „B“ (links, steiler und kürzer). Erläuterungen siehe Text.

witterungsreife eines Detritus-liefernden Hinterlandes eine wichtige Rolle spielen.

Es läßt sich verallgemeinern, daß Spurenelement-Gehalte in Kalken nur relativiert vor dem Hintergrund des allgemeinen Verunreinigungsgrades interpretiert werden dürfen. Diese Aussage muß jedoch – im nächsten Abschnitt – noch präzisiert werden.

### 2.3. Element-Gruppierungen

Die – teilweise vorzüglichen – Korrelationsgeraden ergeben sich verständlicherweise nur deshalb, weil beispiels-

weise die Elemente Si, Al oder K sämtlich an die nichtkarbonatischen Detritus-Phasen gebunden sind. Verdünnung durch die Karbonatphase ergibt die guten Korrelationen. Unterschiedliche Mischungen aus Quarz, verschiedenen Tonmineralen, Feldspäten, Pyrit und eventuell weiteren Phasen bedingen die unterschiedlichen Steigungen der Geraden. – Die Probenpunkte ergeben nur dann eine gute Korrelationsgerade, solange die nichtkarbonatische Detritus-Mischung im Profil homogen bleibt. Oben war vorausgesetzt worden, die Probenahme innerhalb einer als lithologisch gleichartig angesehenen Formation zu wählen. Hätte sich jedoch – ohne daß dies makroskopisch erkennbar wäre – die Zusammensetzung der Detritus-Schüttung innerhalb des betrachteten Profilausschnitts geändert, so würde dies durch Störungen in der Korrelationsgeraden erkennbar werden.

Detaillierte Untersuchungen an lithographischen Plattenkalken aus Franken und Savoyen ergaben, daß sich die Gruppe Si, Al, K, Fe und Ti als die Gruppe der „klastischen“ Elemente zusammenfassen läßt. Sie korrelieren untereinander stets ausgezeichnet. – Sehr ähnlich, aber quantitativ nicht identisch verhalten sich Rb, Ba, Mn und P, die deswegen als „semiklastische Gruppe“ beschrieben wurden (BAUSCH et al., im Druck). Zweistoff-Diagramme von Elementen dieser Gruppe gegen solche der klastischen Gruppe ergeben immer noch positive Korrelationen, aber bereits mit erheblich stärkerer Streuung. Ähnliches gilt für Zweistoffdiagramme von Elementen der semiklastischen Gruppe untereinander.

Keine positive Korrelation zu den klastischen Elementen zeigen dagegen die Elemente Mg, S und Sr (vgl. Abb. 3). Ihr Verhalten, welches hier nicht näher zu diskutieren ist, wird durch diagenetische Faktoren so stark geprägt, daß sie als „diagenetische Gruppe“ ausgehalten werden sollten. – Immerhin ist zum Strontium noch zu bemerken, daß es zwar innerhalb einer Karbonatgesteins-Sequenz an die Karbonatphase gebunden ist, aber im Vergleich unterschiedlich stark verunreinigter Karbonatgesteinsserien eine unübersehbare positive Korrela-

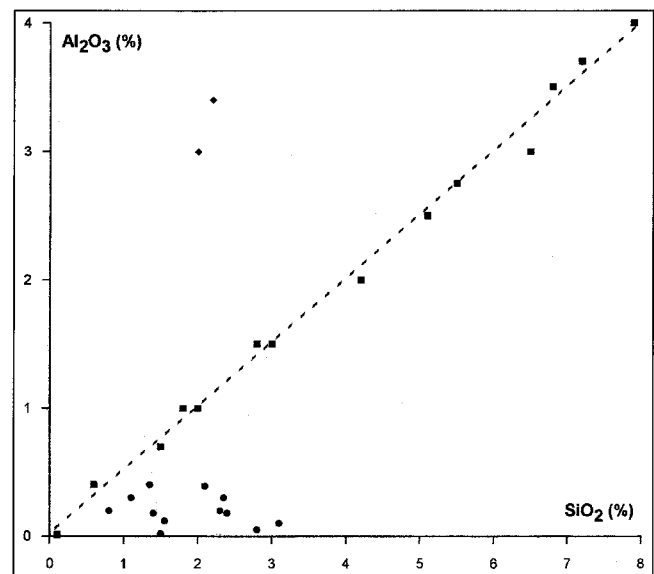


Abb. 6. Schematisches Al/Si-Diagramm mit Abweichungen von der Korrelationsgeraden. Die beiden isolierten Punkte links oben im Diagramm sind theoretisch (vgl. Text). – Die Punktwolke rechts unterhalb der Geraden entspricht empirischen Befunden: die Proben mit Kreis-Signatur stellen sekundär verkieselte Kalke dar (typischerweise sind nur besonders reine Kalke verkieselt).

tion zu den unlöslichen Rückständen aufweist (BAUSCH, 1965).

Somit ist nochmals festzuhalten, daß die Gehalte an den Elementen Si, Al, K, Fe, Ti, Rb, Ba, Mn, P und Sr (im übrigen auch weniger häufiger Spurenelemente, sowie der Seltenen Erden, vgl. PAREKH et al., 1977) in Kalksteinen stets nur relativiert, nicht absolut, bewertet werden sollten.

### 3. Diskussion

Die Erkenntnis, daß viele „Spuren“elemente in Karbonatgesteinen an die nichtkarbonatischen Rückstände gebunden sind, ist nicht neu (VINOGRADOV & RONO, 1958; GOLDBERG & ARRHENIUS, 1958; u.a.). Trotzdem werden fast nie Spurenelementgehalte auch auf dem Hintergrund der Nichtkarbonatanteile bewertet (wie es zwingend notwendig wäre), aber gleichwohl weitreichende Schlüsse über Bildungsmilieu und Diagenesegegeschichte gezogen (z.B. VEIZER & DEMOVIC, 1973, oder BRAND & VEIZER, 1980).

Die nichtkarbonatischen Anteile werden häufig als „unlösliche Rückstände“ bezeichnet. Diese Kennzeichnung geht darauf zurück, daß meist mit Salzsäure (oder anderen, schwächeren Säuren) der Karbonatanteil gelöst und dann die geochemischen Daten bestimmt werden. Dabei werden drei Fakten nicht berücksichtigt:

- Je nach Stärke des Säure-Angriffs kann jeder Nichtkarbonat-Anteil in Lösung gebracht werden; nichts ist letztlich „unlöslich“.
- Die Nichtkarbonatanteile sind sehr heterogen (Quarz, Feldspäte, unterschiedlich stabile bzw. desorbierbare Tonminerale, Pyrit etc).
- Bei jeder Lösung des Karbonatanteils, bei jedem Säure-Angriff, kann der Spurenelement-Inhalt eines Gesteins fraktioniert werden (KOCH & BAUSCH 1989), wie auch die Spurenelementgehalte schon im Gestein auf unterschiedliche Mineralphasen fraktioniert gewesen sein konnten.

Diese pauschal nicht lösbare Frage der „Unlöslichkeit“ von Rückständen führt zur Diskussion der Analysemethoden.

Gemäß dem obengenannten Punkt c) enthalten alle Methoden, die einen Säureaufschluß voraussetzen, potentielle Fehlerquellen. Beispielsweise kann es nicht zu zuverlässigen Werten führen, wenn man – wie etwa BRAND & VEIZER (1980) – Karbonatgesteine in Salzsäure löst, und dann in dieser Lösung Aluminium bestimmt. Aus diesem Grund können AAS und ICP nicht optimal sein. Geeignet hingegen erscheint die RFA, wenn sie mit Gesamtgesteins-Preßtabletten arbeitet.

Auflösung (in schwachen Säuren) ist dagegen dann sinnvoll, wenn Elemente gemessen werden sollen, die unter der Erfassungsgrenze der oben vorgeschlagenen Methode liegen, wie etwa Zr, V oder Ga. Dann empfiehlt es sich, die nichtkarbonatischen Rückstände in hinreichender Menge zu isolieren, und erneut die RFA anzuwenden. Die dabei an den reinen Rückstandsproben für jene Elemente, die schon am Gesamtgestein gemessen worden waren, bestimmbar Werte (zumindest für wenig lösliche Elemente, wie etwa Si und Al) sollten dann den Zielpunkten der Korrelationsgeraden entsprechen, was eine sehr präzise Kontrollmöglichkeit bedeutet.

#### Dank

Herrn Dipl.Geol. A. UTMANN sei hiermit für technische Hilfe gedankt.

#### Literatur

- BAUSCH, W.M.: Strontiumgehalte in süddeutschen Malmkalken. – Geol.Rdsch., **55/1**, 86–96, 9 Abb., 1965.
- BAUSCH, W.M.: Geochemische Kennzeichnung des Profils Weltenburg. – Erl. Beitr. Petr. Min., **2**, 1–14, 7 Abb., 3 Tab., 1992.
- BAUSCH, W.M., VIOHL, G., BERNIER, P., BARALE, G., BOURSEAU, J.-P., BUFFETAUT, E., GAILLARD, C., GALL, J.-C. & WENZ, S.: Eichstätt and Cerin: Geochemical comparison and definition of two different plattenkalk-types. – Geobios, im Druck.
- BRAND, U. & VEIZER, J.: Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system – 1: Trace elements. – J. Sed. Pet., **50**, 1219–1236, 13 figs., 5 tabs., 1980.
- GOLDBERG, E.D. & ARRHENIUS, G.O.S.: Chemistry of Pacific pelagic sediments. – Geochim. Cosmochim. Acta, **13**, 153–212, 10 figs., 21 tabl., 1958.
- KOCH, R. & BAUSCH, W.M.: Überblick über die stratigraphisch-palynologischen, sedimentologisch-mikrofaziellen und mineralogisch-geochemischen Untersuchungen am Kernmaterial der Bohrung Saulgau GB 3. – Abh. geol. LA Bad.-Württ., **13**, 181–198, 5 Abb., 2 Tab., 1989.
- PAREKH, P.P., MÖLLER, P., DULSKI, P. & BAUSCH, W.M.: Distribution of Trace Elements between Carbonate and Non-carbonate Phases of Limestone. – Earth Planet. Sc. Lett., **34**, 39–50, 9 figs., 1977.
- VEIZER, J. & DEMOVIC, R.: Environmental and climatic controlled fractionation of elements in the Mesozoic carbonate sequences of the western Carpathians. – J. Sed. Pet., **43**, 258–271, 10 figs., 4 tabs., 1973.
- VINOGRADOV, A.P. & RONO, A.B.: Composition of the sedimentary rocks of the Russian platform in relation to the history of its tectonic movements. – Geochemistry, **6**, 533–559, 11 figs., 4 tabl., 1956.