7.2 Die Auswertung geochemischer Analysen von Bachsedimenten mit statistischen Methoden für Kompositionsdaten am Beispiel des Weinsberger Granits

(HEINZ REITNER, PETER FILZMOSER, MANFRED LINNER & HERBERT PIRKL)

Die Daten geochemischer Analysen (Angaben in Gewichtsprozent und mg/kg bzw. ppm) werden in der Statistik als Kompositionsdaten betrachtet und mit speziellen, für diese Art von Daten entwickelten Methoden ausgewertet (AIT-CHISON, 1986, 2003). Die Verhältnisse der Elementgehalte werden dabei als relevante Information betrachtet. Diese können unter Anwendung geeigneter Transformationen mit speziellen Methoden der multivariaten Statistik ausgewertet werden (PAWLOWSKY-GLAHN et al., 2015). An einem Teildatensatz der Bachsedimentanalysen soll im folgenden Beitrag beispielhaft eine Auswertung mittels der Methoden für Kompositionsdaten dargestellt werden (REITNER et al., 2014). Für die zugrundeliegenden mathematischen Methoden bzw. für deren Beweisführung und Diskussion wird auf die oben genannte Literatur verwiesen.

Für das Beispiel der Auswertung mit statistischen Methoden für Kompositionsdaten wurden geochemische Analysen der Bachsedimente (THALMANN et al., 1989a, b) in der Böhmischen Masse, im Gebiet des Weinsberger Granits ausgewählt. Der Weinsberger Granit ist Teil des Südböhmischen Batholiths und wird als ein früher Bestandteil in der zeitlichen Abfolge der Granitoide betrachtet (FIN-GER & HÖCK, 1986; BREITER, 2010), die im Zuge der variszischen Gebirgsbildung im Moldanubikum intrudierten (LIN-NER et al., 2011). Der Weinsberger Granit besitzt verbreitet I-Typ-Eigenschaften, zeigt aber auch S-Typ-Einfluss (LIEW et al., 1989) und wird als Biotitgranit mit sehr grob porphyrischem Kalifeldspat beschrieben, der Mineralbestand umfasst durchschnittlich 33 % Kalifeldspat, 33 % Plagioklas, 20 % Quarz sowie 8-12 % Biotit (KURAT, 1965). Zusätzlich treten die Akzessorien Apatit, Ilmenit, Monazit, Orthit/Allanit, Xenotim und Zirkon auf (VELLMER & WEDEPOHL, 1994). Im Verbreitungsgebiet des Weinsberger Granits sind häufig Ganggesteine (Aplit, Pegmatit, Lamprophyr) sowie Alterationen an Störungszonen und im Kontakt zu Nebengesteinen zu beobachten (FRASL & FINGER, 1991), wobei der Volumsanteil dieser Lithologien äußerst gering ist. Für die interne Gliederung des Weinsberger Granits (FINGER & HAUNSCHMID, 1988) wurde das Auftreten unterschiedlicher Zirkontrachten (STÖBICH, 1992) sowie Sr-Isotope (GERDES, 2001) herangezogen.

Die statistischen Kennwerte ausgewählter Elemente von 19 gesteinsgeochemischen Analysen des Weinsberger Granits (Quelle: GERDES, 2001) zeigt Tabelle 15. Der für die Auswertung gewählte Datensatz der Bachsedimente (< 180 µm) besteht aus 1.607 Analysen der Hauptelemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P und Ti, sowie ausgewählter Spurenelemente (Ba, Ce, Cr, Ga, La, Nb, Ni, Rb, Sr, V, und Zr). Die statistischen Kennwerte der Analysenergebnisse sind in Tabelle 16 enthalten.

	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (%)	Na (%)	P (%)	Ti (%)
Maximum	9,21	3,29	5,35	4,65	1,51	0,085	2,63	0,49	0,83
Median	8,15	1,49	2,43	4,28	0,51	0,039	2,28	0,11	0,38
Minimum	7,25	0,79	1,58	2,78	0,26	0,023	1,96	0,06	0,17
Spannweite	1,96	2,5	3,77	1,87	1,25	0,06	0,68	0,43	0,67
	Ba (ppm)	Ce (ppm)	La (ppm)	Nb (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	V (ppm)	Zr (ppm)	
Maximum	2.650	221	106	29	304	947	103	670	
Median	951	122	58	19	199	197	35,5	298	
Minimum	431	60	31	13	157	75	17	139	
Spannweite	2.219	161	75	16	147	872	86	531	
T 1 45									

Statistische Kennwerte ausgewählter Haupt- und Spurenelemente gesteinschemischer Analysen des Weinsberger Granits (Quelle: GERDES, 2001), N = 19.

	Al (%)	Ca (%)		Fe %)	K (%)	Mg (%)	Mn (%)	N (%	a 6)	P (%)	Ti (%)
Maximum	12,21	5,75	5 8	,92	4,95	3,02	0,445	4,0	03	0,97	2,98
Median	8,88	1,29) 2	,48	2,31	0,36	0,077	1,7	76	0,16	0,668
Minimum	4,14	0,03	3 0	,01	0,05	0,05	0,015	0,	1	0,05	0,05
Spannweite	8,07	5,72	2 8	,91	4,9	2,97	0,43	3,9	93	0,92	2,93
	Ba (ppm)	Ce (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm	La 1) (ppm)	Nb (ppm)	Ni (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppr	·V m)(ppm	Zr) (ppm)
Maximum	2.286	3.590	235	91	6.732	200	212	263	92	3 158	9.820
Median	439	424	26	26	226	31	20	123	15	7 31	1.504
Minimum	10	10	10	3	10	5	5	10	10) 10	10
Spannweite	2.276	3.580	225	88	6.722	195	207	253 91		3 148	9.810

Tab. 16.

Statistische Kennwerte ausgewählter Haupt- und Spurenelemente von Bachsedimenten im Bereich des Weinsberger Granits (Quelle: THALMANN et al., 1989b), N = 1.607.

Bei einem Vergleich der statistischen Kennwerte der gesteinsgeochemischen Analysen mit den Kennwerten der Analysen der Bachsedimente ist eine Erhöhung des Range (Spannweite) bei mehreren Elementen der Bachsedimente sichtbar, auf Grund höherer Maximalwerte und niedrigerer Minimalwerte. Bei den Hauptelementen Al, Fe, Mn und Ti ist zusätzlich eine geringe Erhöhung der Medianwerte bei den Bachsedimentanalysen zu beobachten, während die Medianwerte der Hauptelemente Ca, K, Na, Mg sowie der Spurenelemente Ba, Rb und Sr bei den Bachsedimentanalysen etwas geringere Werte aufweisen. Diese Verschiebung weist auf eine stärkere chemische Verwitterung von Alkali- und Erdalkalielementen hin. Bei den Spurenelementen der Bachsedimente tritt eine Erhöhung der Gehalte an Ce, La und Zr mit vier bis fünffach höheren Medianwerten und vielfach höheren Maximalwerten auf, womit eine hydrodynamische Anreicherung von Schwermineralien wie Zirkon oder Monazit angezeigt ist. Andere Spurenelemente wie Ba, Rb und Sr zeigen hingegen nahezu unveränderte Spannweiten in den Bachsedimenten, wodurch auch ein Beitrag von chemisch unverwitterten Feldspäten (Kalifeldspat und Plagioklas), als den Hauptträgern dieser Spurenelemente, erkennbar ist. Bei den Spurenelementen Nb und V tritt ein geringerer Unterschied im Vergleich zu den Gesteins- und Bachsedimentanalysen auf. Die beobachtbaren Unterschiede der gesteinschemischen Analysenwerte zu den Analysen der Bachsedimente können insgesamt als das Ergebnis von An- und Abreicherungsprozessen im Zuge der Verwitterung, des Transports und der Sedimentation der Bachsedimente betrachtet werden (THALMANN et al., 1989b; REIMANN, 1987).

Für die bivariate Auswertung der Verhältnisse der Kompositionsdaten kann eine Variationsmatrix verwendet werden (AITCHISON, 1986, 2003; THIÓ-HENESTROSA & COMAS, 2011). Die Zahlenwerte oberhalb der Matrixdiagonale zeigen das Ausmaß der Variation der (logarithmierten) Verhältnisse der Elementpaare, die Werte unterhalb der Diagonale stellen die Mittelwerte der logarithmierten Verhältnisse dar. Negative Zahlenwerte weisen dabei auf einen Überhang der in den Spaltenköpfen der Tabelle oben eingetragenen Elemente in den jeweiligen Verhältnissen hin.

Tabelle 17 zeigt die Verhältnisse der Hauptelemente in den Bachsedimenten, dabei sind die geringer variierenden Verhältnisse in blauen Farbtönen gehalten, mit roten Farbtönen werden Verhältnisse gekennzeichnet, die eine stärkere Variation aufweisen. Das Elementverhältnis Al zu K zeigt die geringste Variation, ebenfalls geringe Variation zeigen die Verhältnisse Al/Na, Ca/Fe und Ca/Na sowie Fe/ Mg und Fe/Mn und Mn/Ti. Als stärker variierend werden die Elementverhältnisse Al/Mg und Al/Ti, Ca/K, K/Mg und K/Mn sowie Mg/Mn, Mg/Na, Mg/P und Mg/Ti farblich markiert. In den negativen Werten der Mittelwerte der Verhältnisse der Hauptelemente zu Aluminium wird das relative Überwiegen des Aluminiumanteils in den Elementgehalten sichtbar.

Die Variationsmatrix der Spurenelemente zeigt geringe Variation besonders bei den Elementverhältnissen Ba/Sr, Ce/ La, Cr/Ni und Ga/Rb (Tab. 18). Stärkere Variation zeigt besonders das Elementverhältnis La/V bzw. auch die Verhältnisse von La und auch Zr zu einem Großteil der anderen Spurenelemente. Negative Mittelwerte zeigen die Verhältnisse zu den Spurenelementen Ba (in Kalifeldspat), Ce und La (in Monazit), deren Gehalte damit als dominierend ausgewiesen werden.

Mit den Einträgen in der Variationsmatrix werden die Kovarianzen der paarweisen Elementgehalte dargestellt. Diese können als Ergebnis der stöchiometrischen Verhältnisse der Mineralphasen bzw. deren Vergesellschaftung mit Akzessorien in den Ausgangsgesteinen der Bachsedimente interpretiert werden, bzw. auch als Hinweise auf ähnliches oder unterschiedliches Verwitterungsverhalten der Mineralphasen betrachtet werden. So erscheint das im Ausgangsgestein, dem Weinsberger Granit, von den Kaliumfeldspäten und Schichtsilikaten geprägte stöchiometrische Verhältnis von Al zu K in den Bachsedimenten beibehalten zu werden und auch nach den erfolgten Verwitterungs-, Transport- und Sedimentationsprozessen weiterhin vorzuliegen. Im Gegensatz dazu scheint sich im Verhältnis der Elementgehalte Ca/K die geringere Verwitterungsresistenz der Plagioklase im Verhältnis zu den Kalifeldspäten, in Verbindung mit dem Abtransport von gelöstem Ca aus dem Bachsediment, abzubilden.

	Varianz In(X	i/Xj)									_
Xi∖Xj	AI (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (%)	Na (%)	P (%)	Ti (%)	clr Varianz	
AI (%)		0,217	0,152	0,024	0,304	0,244	0,112	0,217	0,296	0,076	
Ca (%)	-1,918		0,128	0,290	0,207	0,183	0,113	0,195	0,215	0,074	
Fe (%)	-1,254	0,664		0,201	0,125	0,098	0,143	0,169	0,182	0,035	
К (%)	-1,307	0,611	-0,053		0,353	0,292	0,149	0,276	0,342	0,116	
Mg (%)	-3,191	-1,273	-1,937	-1,884		0,312	0,283	0,365	0,471	0,171	
Mn (%)	-4,708	-2,790	-3,454	-3,401	-1,516		0,218	0,208	0,132	0,090	
Na (%)	-1,620	0,298	-0,366	-0,313	1,572	3,088		0,202	0,227	0,063	
P (%)	-3,981	-2,063	-2,727	-2,674	-0,790	0,727	-2,361		0,273	0,114	
Ti (%)	-2,512	-0,594	-1,258	-1,205	0,679	2,1956	-0,892	1,469		0,140	
	Mittelwert I	n(Xi/Xj)								0,880	Vai ges

Variationsmatrix der Hauptelemente.

Varianz In(Xi/Xj)												
Xi∖Xj	Ba (ppm)	Ce (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	La (ppm)	Nb (ppm)	Ni (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	V (ppm)	Zr (ppm)	clr Varianz
Ba (ppm)		0,554	0,300	0,305	0,675	0,456	0,382	0,283	0,127	0,295	0,653	0,191
Ce (ppm)	-0,046		0,430	0,400	0,054	0,335	0,466	0,432	0,421	0,625	0,274	0,188
Cr (ppm)	-2,840	-2,795		0,256	0,558	0,388	0,136	0,253	0,235	0,187	0,559	0,125
Ga (ppm)	-2,848	-2,802	-0,008		0,524	0,269	0,282	0,119	0,271	0,263	0,464	0,111
La (ppm)	-0,653	-0,607	2,187	2,195		0,461	0,617	0,601	0,503	0,815	0,335	0,292
Nb (ppm)	-2,658	-2,613	0,182	0,190	-2,005		0,412	0,219	0,397	0,428	0,246	0,153
Ni (ppm)	-3,147	-3,102	-0,307	-0,300	-2,494	-0,489		0,276	0,322	0,275	0,598	0,167
Rb (ppm)	-1,315	-1,269	1,526	1,533	-0,662	1,344	1,833		0,279	0,241	0,496	0,115
Sr (ppm)	-1,045	-0,999	1,796	1,803	-0,392	1,614	2,103	0,270		0,263	0,554	0,131
V (ppm)	-2,641	-2,595	0,200	0,207	-1,988	0,018	0,507	-1,326	-1,596		0,656	0,193
Zr (ppm)	1,175	1,220	4,015	4,023	1,828	3,833	4,322	2,489	2,219	3,816		0,264
Tab. 18.	Mittelwert	t In(Xi/Xj)										1,930
variationsma	trix der Spu	renelemente	е.									

Bei den Spurenelementen zeigen die Elementverhältnisse Ce/La und Cr/Ni geringe Varianzen (Tab. 18), die durch die Dominanz dieser Verhältnisse in bestimmten Mineralen des Ausgangsgesteins vorgegeben sind. Monazit ist das wesentliche Mineral für das Ce/La-Verhältnis. Eisenhältige Minerale (NICKEL, 1954) sind wiederum für das Cr/ Ni-Verhältnis entscheidend, wofür im Weinsberger Granit vornehmlich Biotit in Frage kommt. Beide Verhältnisse werden durch die Verwitterungs- und Transportprozesse in den Bachsedimenten kaum verändert, weil sie nur durch ein Mineral bestimmt sind. Hingegen bestimmen Kalifeldspat, mit hohem Ba-Gehalt, und Plagioklas, mit hohem Sr-Gehalt, das Verhältnis dieser beiden Spurenelemente im Weinsberger Granit. Insofern verweist das ebenfalls relativ konstante Ba/Sr-Verhältnis auf ein sehr ähnliches Verwitterungs- und Transportverhalten der beiden Feldspäte.

Im Kontrast dazu stehen die nicht korrelierenden Elementpaare, z.B. La/V oder V/Zr (Tab. 18), die mit ihrer hohen paarweisen Variabilität kein gemeinsames Auftreten dieser Elementpaare in den Bachsedimenten aufzeigen, also wahrscheinlich Vanadium im Ausgangsgestein nicht in Magnetit oder Ilmenit sondern in silikatischen Mineralien (Biotit) gebunden ist.

Für eine grafische Darstellung der Kovarianz der Elementpaare (REIMANN et al., 2008; FILZMOSER, 2015) werden die einzelnen Elementgehalte jeweils in Bezug zu dem geometrischen Mittel der Elementgehalte der einzelnen Probe gesetzt, diese Art der Transformation wird als "Centered Log Ratio (CIr)" Transformation bezeichnet (AITCHISON, 1986, 2003; VAN DEN BOOGAART et al., 2015). In Abbildung 173 werden die CIr-transformierten Gehalte der Elementpaare Al und K sowie Ce und La dargestellt. In dieser Darstellung



215



Hauptkomponenten 1 und 2, Hauptelemente.



Hauptkomponenten 1 und 2, Haupt- und Spurenelemente.

der Elementpaare spiegelt sich die in den Variationsmatrizen ausgewiesenen geringen Varianzen wider; bei dem Elementpaar Ce/La werden im Bereich der höheren Gehalte zwei Probenkollektive sichtbar (DAVIS et al., 1995).

Für die multivariate Betrachtung der Kompositionsdaten wurde die Methode der robusten Hauptkomponentenanalyse entwickelt (FILZMOSER et al., 2009), die im Statistiksoftwarepaket "R" (R CORE TEAM, 2015) implementiert wurde (TEMPL et al., 2011). Mit dieser statistischen Methode werden die Analysendaten für die Hauptkomponen-



Hauptkomponenten 1 und 2, Spurenelemente.

tenanalyse einer isometrischen Transformation unterzogen (EGOZCUE et al., 2003), die resultierenden Hauptkomponenten können gemeinsam mit den Probepunkten in einer Biplotdarstellung (PAWLOVSKY-GLAHN et al., 2015) repräsentiert werden. Die Auswertung kann getrennt nach Haupt- und Spurenelementen durchgeführt werden, oder die Haupt- und Spurenelemente einer gemeinsamen Betrachtung unterzogen werden. Die Abbildungen 174 und 175 zeigen jeweils die Hauptkomponenten 1 und 2, getrennt für Hauptelemente und Spurenelemente. In der Abbildung 176 werden die Hauptkomponenten 1 und 2 aus einer gemeinsamen Auswertung der Haupt- und Spurenelemente dargestellt.

Die dargestellten Hauptkomponenten der Hauptelemente werden von den Elementen K, Al, Mg und Ti dominiert. Dies kann als Ausdruck der relativen Häufigkeit von Kalifeldspat und Schichtsilikaten in den Bachsedimenten interpretiert werden, die auf Grund der unterschiedlichen Verwitterungs-, Transport- und Sedimentationsbedingungen verursacht wurden.

In dem Biplot der ersten beiden Hauptkomponenten der Spurenelemente wird besonders der Kontrast der Elemente Ce, La und Zr gegen die anderen Elemente hervorgehoben, der auf die Anreicherung der Schwerminerale Monazit und Zirkon verweist.

Bei der gemeinsamen Auswertung der Haupt- und Spurenelemente (Abb. 176) werden Assoziationen zwischen Haupt- und Spurenelementen sichtbar, z.B. bei K und Rb. Der Kontrast von Ce, La und Zr gegen die anderen Elemente bleibt auch in dieser Darstellung weiterhin sichtbar. Damit wird die Annahme bestätigt, dass die Gehalte an diesen drei Elementen in den Bachsedimenten nicht mit dem Mineralbestand der Ausgangsgesteine, sondern mit Transport- und Sedimentationsprozessen in Zusammenhang stehen.



Abb. 177. Regionale Verteilung der Scores für Hauptkomponente 2 der Hauptelemente; Klasseneinteilung nach Quartilen.

Bei der Darstellung der Scores der Hauptkomponentenanalyse an den Probenahmeorten in Kombination mit einem digitalen Geländehöhenmodell mittels Geographischem Informationssystem kann das Kartenbild im Hinblick auf regionale Verteilungen ausgewertet werden. So zeigen z.B. die Scores der 2. Hauptkomponente eine Gliederung in einen nördlichen, zentralen und südlichen Bereich (Abb. 177) mit dem Auftreten von negativen Scores (geringere Gehalte an Mg) im zentralen Bereich; im Gegensatz dazu stehen die Bereiche mit positiven Werten nördlich und südlich davon. Der Unterschied zwischen den zentralen, höher gelegenen Bereichen in der Kartendarstellung zu den nördlichen (stärkere Verwitterung) und südlichen (stärkere Transportprozesse) Bereichen kann mit unterschiedlichen Gehalten an Biotit und/oder Feldspäten in den Bachsedimenten, die durch unterschiedliche Verwitterungs-, Transport- und Sedimentationsprozesse in diesen Gebieten verursacht werden, in Zusammenhang gesetzt werden.

Zusammenfassend wurde mit der Auswertung der Bachsedimente im Gebiet des Weinsberger Granits gezeigt, dass mit Hilfe der statistischen Methoden für Kompositionsdaten an Hand der Verhältnisse der Haupt- und Spurenelemente Hinweise für die Genese der Bachsedimente im Hinblick auf An- und Abreicherungsprozesse erkennbar werden. Assoziierte und voneinander unabhängige Elementpaare können in der Variationsmatrix identifiziert werden, die Ergebnisse der multivariaten Auswertungen können im Biplot und im Kartenbild dargestellt und interpretiert werden.

7.3 Erarbeitung von Stoffflussmodellen mit Hilfe geochemischer Daten unterschiedlicher Medien

(HERBERT PIRKL & PIOTR LIPIARSKI)

Geochemische Daten werden in der Regel von Einzelprobenahmen abgeleitet. Wenn man von Mehrfachbeprobungen im Zuge hydrogeologisch-hydrochemischer Untersuchungen absieht, sind kaum systematisch Wiederholungsbeprobungen oder -analysen vorhanden, mit Hilfe derer auf Prozesse oder Veränderungen im Naturraum geschlossen werden könnte. Geochemische Daten besitzen somit eher eine "statische" Aussagequalität und werden deshalb überwiegend zu Ist-Zustandsbeschreibungen oder zur Ab-



Abb. 178

Zusammenhang zwischen den Hauptstoffflüssen im Geosystem und den Probemedien als Indikatoren.

leitung geogener Grundgehalte herangezogen. Aber schon eine sachliche und räumliche Kombination geochemischer Analysen verschiedener Medien – auch unter der Randbedingung, dass nur Einzelbeprobungen vorliegen – ermöglicht doch prinzipielle Aussagen zu Stoffflüssen und Prozessen im Naturraum (Abb. 178). In den letzten Jahren wurden aus geowissenschaftlicher Sicht Studien ausgeführt, die geochemische Methoden auch zur gezielten Stoffflussanalyse einsetzten.

In den Jahren 1980 bis 1990 dominierte die "Forschungsinitiative gegen das Waldsterben" einen größeren Teil der naturwissenschaftlichen Forschung in Österreich. Inhaltlich und methodisch baute dieses Programm auf den umfangreichen Erfahrungen ökosystemarer Forschung in Deutschland auf (z.B. "Sollingprojekt"; ELLENBERG et al., 1986). Einen inhaltlichen Schwerpunkt bildeten darin Stoffflussanalysen in Waldökosystemen auf ausgewählten Depositionsmessflächen. Diese Messflächen waren mit komplexen Messsystemen zur Erfassung des atmosphärischen Niederschlags (Deposition), des Wasserhaushalts innerhalb Vegetation und Boden sowie der entsprechenden qualitativen und quantitativen Stoffflüsse ausgestattet (GLATZEL et al., 1987, 1988). Bei aller Komplexheit reichte das Messdesign in den meisten Fällen jedoch nur bis zur Erfassung des Bodenwassers. Der weitere Austrag von beispielsweise Stickstoffformen oder Schwermetallen in Richtung Untergrund/Grundwasser oder Oberflächengewässer wurde weder qualitativ, noch quantitativ untersucht. Im Rahmen eines Forschungsprojekts "Vorsorgende Bodenschutzplanung Günser Gebirge" wurde in den 1990er Jahren versucht, diese Lücke etwas zu schließen. Neben der Einrichtung komplex ausgestatteter Depositionsmessflächen wurden in diesem Projekt auch an zahlreichen Messstellen an Quellen, Kleingerinnen und Bächen versucht, den eventuellen Austrag in Grund- und Oberflächenwässern zu erfassen (BLUM et al., 1994; PIRKL, 1995). Da begrenzte Projektmittel leider keine systematische Durchführung hydrochemischer Analysen erlaubten, waren nur indirekte Aussagen zu Austrag in Grund- und Oberflächengewässer mit Hilfe der hydrophysikalischen Messparameter und der Abflussmessungen möglich. Die Ergebnisse solcher Messprogramme können jedoch (auch ohne