

Festschrift Heißel	Veröffentlichungen der Universität Innsbruck, Bd. 86	Innsbruck, Dezember 1973	Seite 103 – 127
--------------------	---	--------------------------	-----------------

Methoden zur Bestimmung des Calcit- und Dolomitgehaltes

von

Manfred KÖHLER *)

(2 Tab., 16 Abb.)

Zusammenfassung:

In vorliegender Arbeit wird zu verschiedenen Methoden der Calcit- und Dolomitbestimmung Stellung genommen. Beschrieben wird:

1) Gasometrische Bestimmung mittels

- a) Chittik-Apparat
- b) Bernard-Calcimeter
- c) Scheibler-Apparatur
- d) Karbonatbombe

2) Komplexometrische Bestimmung des Calcit- Dolomitgehaltes mittels Titration von Ca und Mg.

3) Röntgenographische Ermittlung des Calcit-Dolomitverhältnisses aus dem Intensitätsverhältnis stärkster Calcitpeak/stärkster Dolomitpeak nach einem modifiziertem Verfahren von TENNANT & BERGER.

4) Lichtoptisch-elektronische Bestimmung der Calcit- und Dolomitflächenanteile mit dem DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR der Fa. Kontron München.

Es werden teilweise neue bzw. modifizierte Methoden beschrieben und ihre Anwendungsmöglichkeit bei sedimentpetrographischen Untersuchungen diskutiert.

Einleitung

Diese Arbeit stellt einen Auszug aus der Dissertation „Mikrofacielle und geochemische Untersuchungen des Plattenkalks und der Kössener Schichten der Mittleren Gailtaler Alpen“ dar, die im Sommer 1973 am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Innsbruck vorgelegt wird.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde es notwendig, den Calcit- und Dolomitgehalt einer Probe rasch bestimmen zu können, weil damit wichtige Aussagen für Stratigraphie,

*) Anschrift des Verfassers: Dr. Manfred Köhler, Institut für Geologie und Paläontologie, Universitätsstraße 4/II, A-6020 Innsbruck, Österreich.

Ablagerungsmilieu (z. B. Salinität) und Paläogeographie getroffen werden können. Die Erfassung des Calcit/Dolomitverhältnisses ist darüber hinaus für Fragen der Diagenese und der Lagerstättenforschung von großer Bedeutung. Da der Karbonatgehalt an zahlreichen Proben ermittelt werden mußte, wurden die verschiedenen Methoden auf ihre Brauchbarkeit im routinemäßigen Einsatz untersucht, um jene Methode zu finden, die bei geringstem Zeitaufwand eine zufriedenstellende Genauigkeit liefert.

1) GASOMETRISCHE BESTIMMUNGSMETHODEN

Die grundlegenden Arbeiten gehen hier auf DREIMANIS, 1962, und VATAN, 1956 und 1967, zurück. Eine eingehende Darstellung der gasometrischen Methode findet sich auch bei JAQUET, VERNET & FERRARI, 1971.

Chittik-Apparat (DREIMANIS, 1962), Bernard-Calcimeter (VATAN, 1956 und 1967) und Scheibler-Apparatur sind prinzipiell ähnlich arbeitende Calcimeter, bei denen der Karbonatgehalt aus der Menge des freigesetzten CO_2 bei der Probenbehandlung mit HCl errechnet wird. Aus diesem Grunde wird hier nur auf die Scheibler-Apparatur näher eingegangen.

1.1) SCHEIBLER APPARATUR (WIESSMANN, 1951)

Dieser Gasometer nach SCHEIBLER (beschrieben bei G. MÜLLER, 1964) wird schon seit Jahren in der Sedimentuntersuchung verwendet. Es handelt sich dabei um ein bewährtes Gerät, das bei sorgfältiger Bedienung auch zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Bei den eigenen Untersuchungen ergaben sich jedoch folgende Fehler:

a) Das fabriksneue Gerät war an einigen Stellen undicht, so daß CO_2 entweichen konnte. Das Abdichten mit Hilfe einer Dichtungsmasse bereitete Schwierigkeiten.

b) Die Volumsänderung durch das freigesetzte CO_2 (ein Maß für den Karbonatgehalt der Probe) ist stark temperaturabhängig. Ein Erwärmung des Systems führt zu einer Volumsvergrößerung (= scheinbare Erhöhung des Karbonatgehaltes), eine Abkühlung zu einer Volumsverkleinerung (= scheinbare Erniedrigung des Karbonatgehaltes).

Temperaturerhöhung tritt einerseits auf bei der Umsetzung von CaCO_3 bzw. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ mit HCl in Form von Reaktionswärme (sie ist somit abhängig vom Gesamtkarbonatgehalt der Probe), andererseits genügt bereits die Handwärme beim unvorsichtigen Hantieren mit der Gasentwicklungsflasche, um das Ergebnis um ca. +10% zu verfälschen.

Temperaturerniedrigung kann z. B. durch Verdunstungskälte (feuchte Oberfläche der Gasentwicklungsflasche) auftreten.

Eine **Veränderung** der Zimmertemperatur zwischen der Messung des Standards (meist 100% CaCO_3 p. a.) und der zu bestimmenden Probe kann zu einem weiteren Meßfehler führen.

c) Eine Veränderung des Luftdruckes zwischen der Messung des Standards und der zu bestimmenden Probe kann bei ungünstigen Versuchsanordnungen ebenfalls ein Meßfehler sein.

d) Korngröße und Homogenität des Probenmaterials beeinflussen maßgeblich das Meßergebnis.

e) Die Zeitdauer für die gesamte CO_2 -Entwicklung ist grundsätzlich vom Calcit- und vor allem Dolomitgehalt abhängig. Diese Erscheinung machten sich verschiedene Autoren (Literatur bei DREIMANIS, 1962) zunutze, um zu einer halbquantitativen Bestimmung des Calcit- und Dolomitgehaltes zu kommen.

Die folgenden Abbildungen zeigen die verschiedenen Möglichkeiten, diesen Gehalt genauer zu bestimmen.

Abb. 1 zeigt die Veränderung der CO_2 -Entwicklung in der Scheibler-Apparatur in Abhängigkeit vom Calcit/Dolomitverhältnis. Der Gesamtkarbonatgehalt betrug in jedem Fall 100%, die wechselnden Calcit-, Dolomitgehalte wurden durch Mischung chemisch reinen CaCO_3 p. a. und eines natürlichen Dolomits, dessen Reinheit mittels Röntgendiffraktion und -fluoreszenz ermittelt wurde, hergestellt. Die Einwaage betrug jedesmal 0,3 g. Auf der Abszisse wurde die Zeitdauer aufgetragen, die zur Entwicklung eines bestimmten CO_2 -Volumens, aufgetragen auf der Ordinate, notwendig ist.

Aus den dargestellten Kurven lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

1) Der Anstieg der Kurven bis zu ihrem Maximum erfolgt nicht linear, da die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend abnimmt.

2) Jede Kurve fällt nach ihrem Maximum wieder ab durch Abgabe der Reaktionswärme an die Umgebung und stabilisiert sich erst nach längerer Zeit. Für Messungen empfiehlt es sich daher, den Zeitpunkt der Ablesung mit dem Erreichen des Maximums zu wählen. Dieser Punkt kann im gesamten Kurvenverlauf am genauesten bestimmt werden.

3) Die Reaktionszeit verlängert sich mit zunehmendem Dolomitgehalt.

4) Mit zunehmendem Dolomitgehalt nimmt das CO_2 -Volumen zu. Die gleiche Menge Dolomit entwickelt wegen dem geringeren Atomgewicht des Mg mehr CO_2 als die gleiche Gewichtsmenge Calcit. Siehe auch Abb. 6.

5) Die Kurvenmaxima verschieben sich entlang einer Geraden.

Abb. 2: Hier wird gezeigt, daß die Zeitdauer der gesamten CO_2 -Entwicklung abhängig vom Dolomitgehalt ist. Dabei muß der Gesamtkarbonatgehalt der Probe berücksichtigt werden. Die eingewogene Probenmenge betrug jeweils 0,3 g. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Kurven ist nur begrenzt gegeben, da das Ergebnis entscheidend von der Korngröße, der Homogenität der Probe und der Behandlung der Gasentwicklungsflasche abhängt.

Abb. 3: Sie zeigt die Beziehung zwischen dem Volumen des freigesetzten CO_2 und dem Dolomitgehalt der Probe. Die Anwendungsmöglichkeit dieses Diagramms liegt etwa zwischen 0 und 30% bzw. 60 und 100% Dolomit, da nur in diesen Bereichen die Geraden einen steileren Anstieg aufweisen. Es lassen sich geometrisch Beziehungen zwischen den Geraden ableiten.

Abb. 4: Für die Dolomitbestimmung wird hier das Volumen des CO_2 betrachtet, das zwischen dem Ende der 1. und dem Ende der 2. Minute gebildet wurde.

Abb. 5: Diesem Diagramm liegen die gleichen Versuchsbedingungen zugrunde wie in Abb. 4, das Volumen wurde allerdings zwischen dem Ende der 2. und dem Ende der 3. Minute bestimmt.

Aus einer Gegenüberstellung der Abb. 2 bis Abb. 5 ergibt sich, daß für eine quantitative Calcit-Dolomitbestimmung das Diagramm der Abb. 3 am geeignetsten erscheint. Es ermöglicht bei guter Reproduzierbarkeit die Bestimmung des Calcit- und Dolomitgehaltes bei wechselndem Gesamtkarbonatgehalt, wobei die Korngrößeneffekte und die Beeinflussung durch die Reaktionswärme bei der kurzen Meßzeit sehr gering sind.

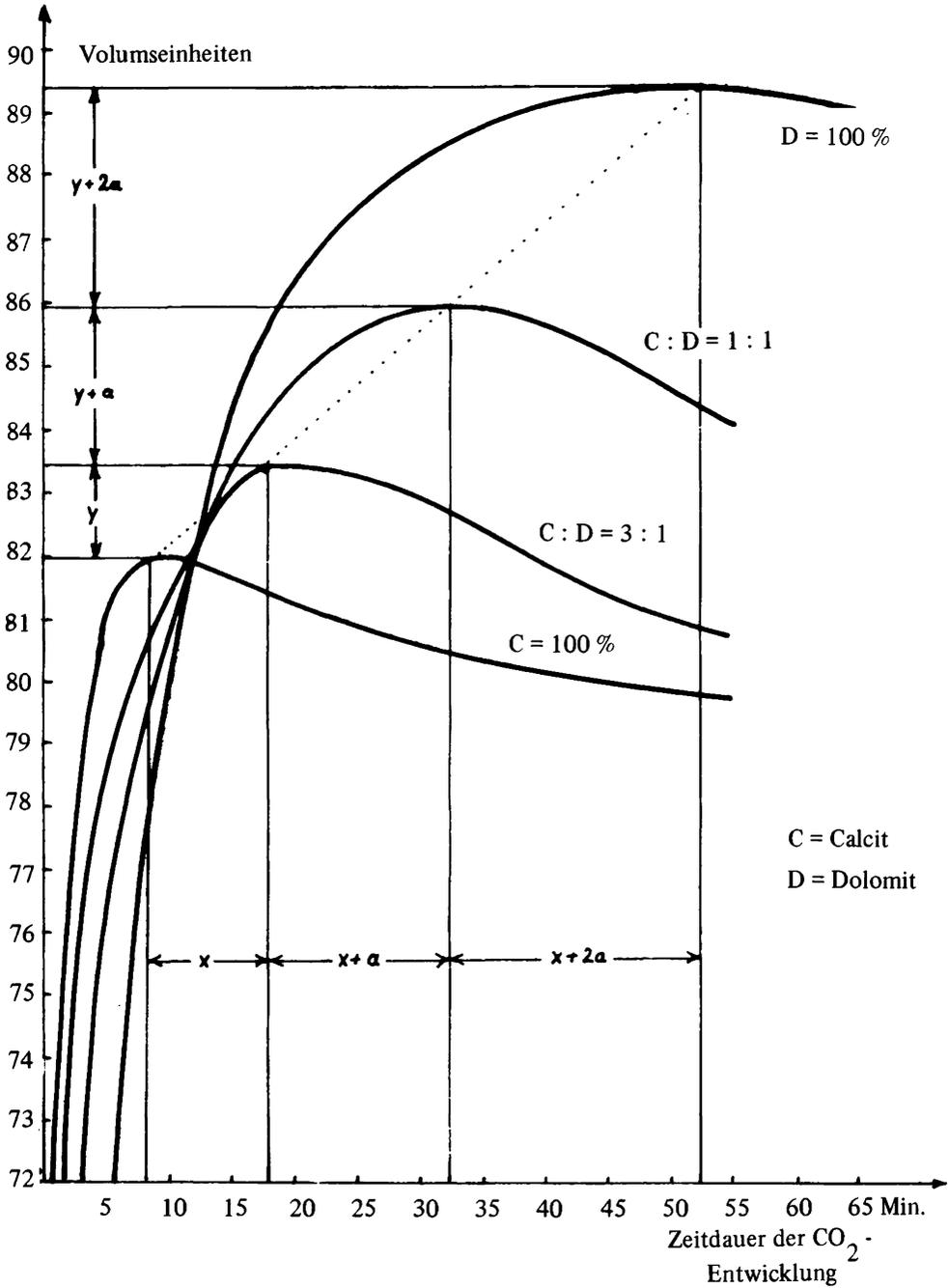


Abb. 1: CO₂-Entwicklung in Abhängigkeit vom Dolomitgehalt

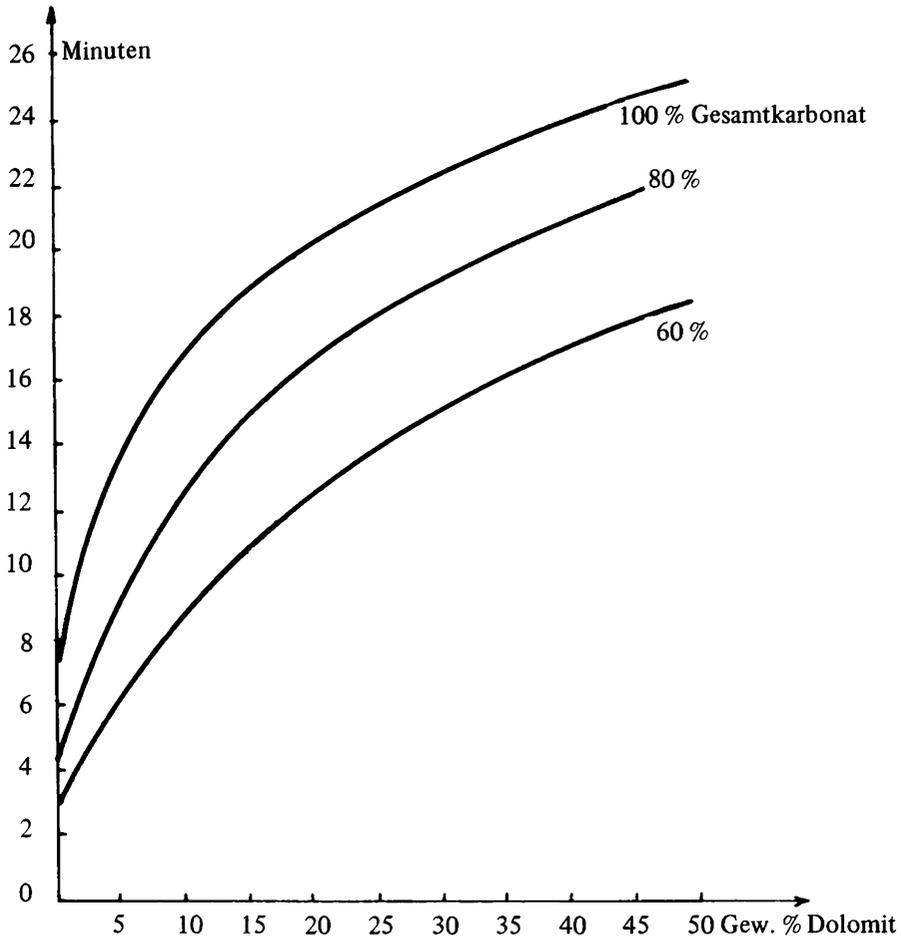


Abb. 2: Beziehung zwischen Dolomitgehalt und Reaktionszeit

f) Dolomit entwickelt auf Grund des geringeren Atomgewichts von Mg mehr CO_2 als dieselbe Gewichtsmenge Calcit.

1 Mol $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 184,42 g
 1 Mol CaCO_3 100,09 g

1 Mol Dolomit besteht zu 65% aus CO_3 bzw. zu 47,69% aus CO_2 .
 1 Mol Calcit besteht zu 60% aus CO_3 bzw. zu 43,94% aus CO_2 .

Abb. 6 zeigt den Zusammenhang zwischen Dolomitgehalt und CO_3 - bzw. CO_2 -Gehalt.

g) Das Meßergebnis wird durch Schütteln der Gasentwicklungsflaschen beeinflusst.

Abb. 7: sie zeigt in einer schematischen Darstellung die Veränderung des Reaktionsablaufs durch Schütteln der Gasentwicklungsflasche. Einerseits wird durch kräftiges Schütteln die Reaktionszeit abgekürzt, da das CO_2 leichter freigesetzt wird, andererseits

Volumseinheiten

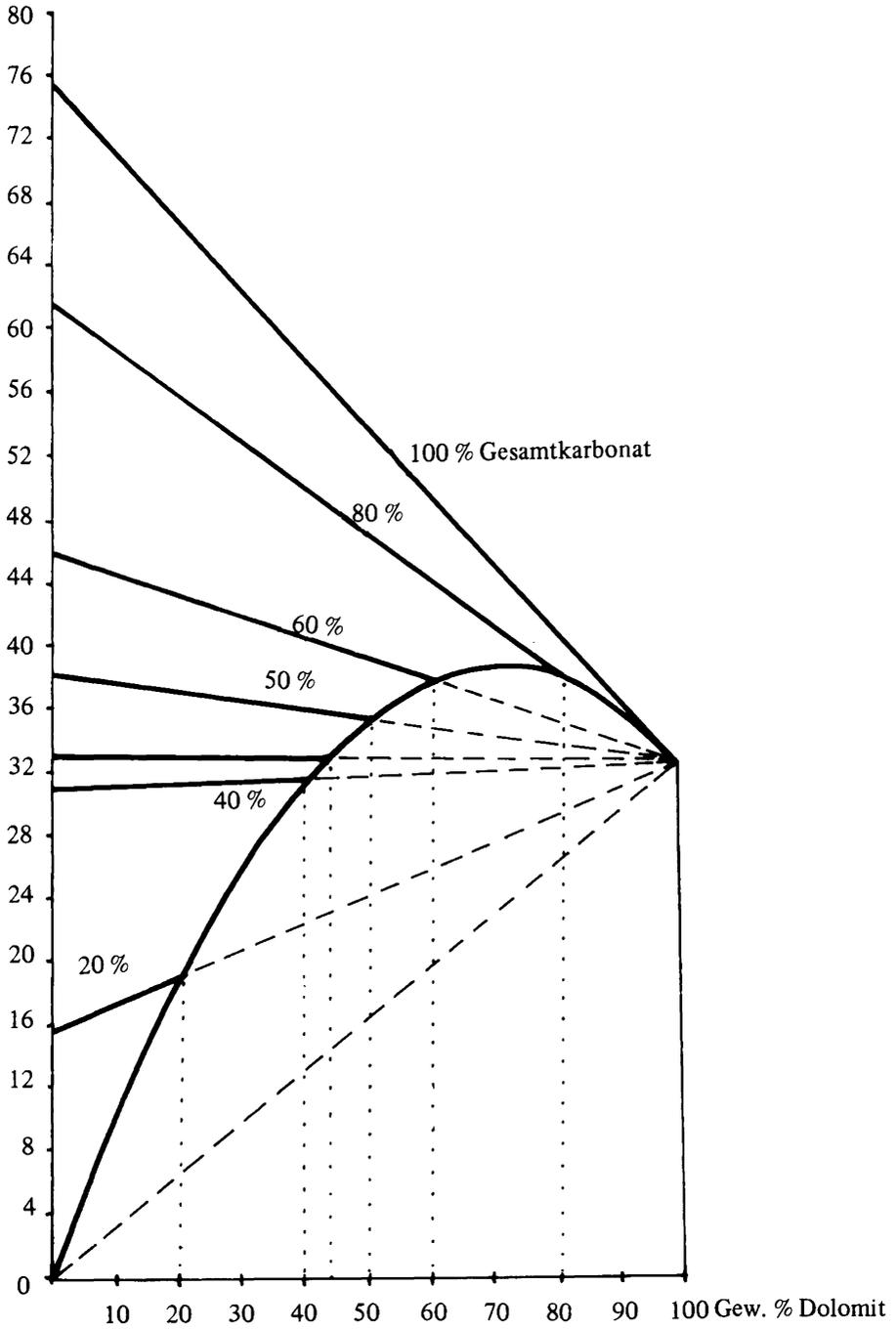


Abb. 3: Freigesetztes CO₂ am Ende der 1. Minute

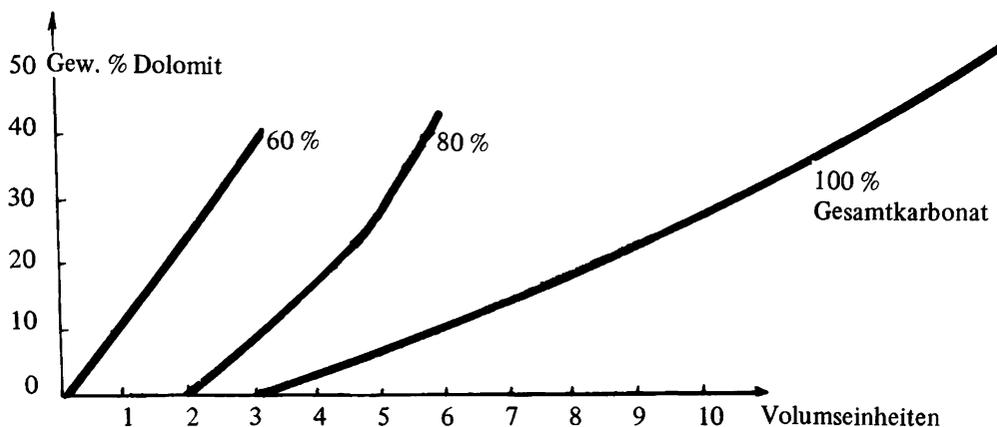


Abb. 4: Volumen des freigesetzten CO₂ zwischen 1. und 2. Minute

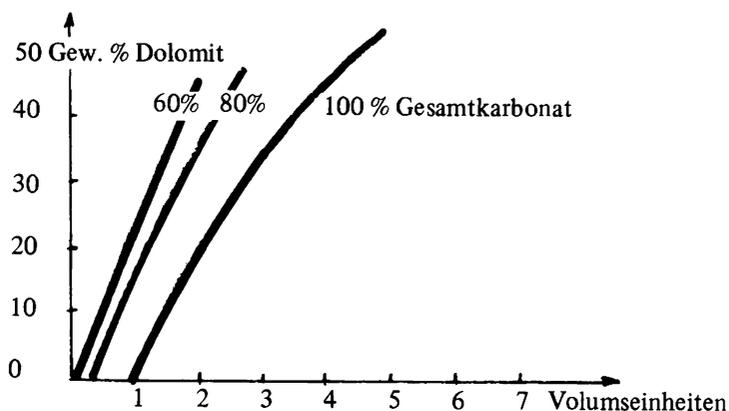


Abb. 5: Volumen des freigesetzten CO₂ zwischen 2. und 3. Minute

wird die Bildung der Reaktionswärme gesteuert: durch die raschere Freisetzung des CO₂ kann die Reaktionswärme nicht so schnell an die Umgebung abgegeben werden. Es wird somit ein größeres Volumen (d. h. höherer Karbonatgehalt vorgetäuscht).

Für ein Abschätzen des Dolomitgehaltes aus der Dauer der CO₂-Entwicklung ist somit ein möglichst gleichmäßiges Schütteln von ausschlaggebender Bedeutung. Um eine objektive Behandlung jeder Probe zu gewährleisten wurden Versuche mit Magnetrührern angestellt. Bei der geringen Menge des Probenmaterials (0,3 g) und der geringen Menge an HCL (10 ml 3% HCl) ergaben sich jedoch keine befriedigenden Resultate.

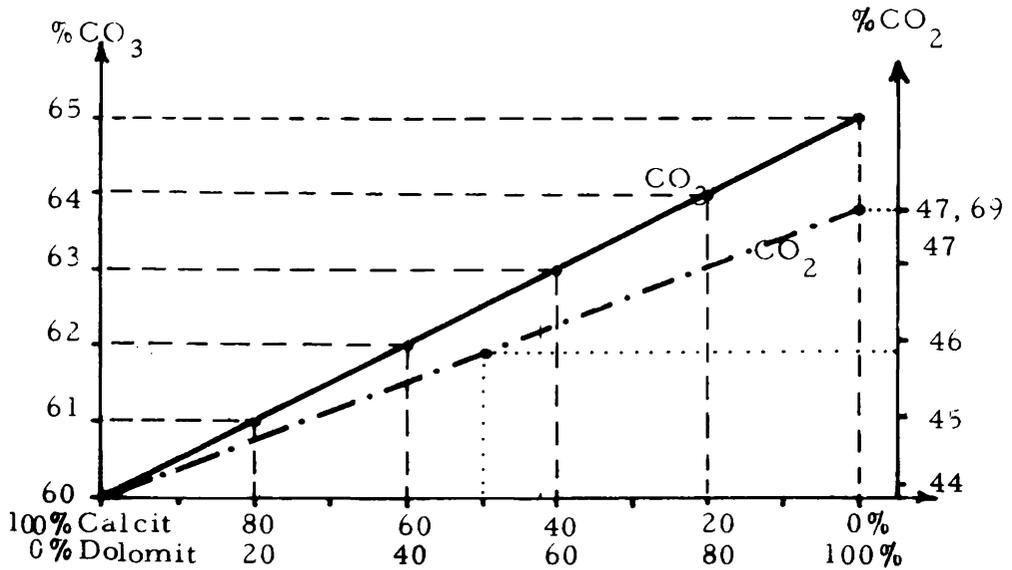


Abb. 6: CO₂- bzw. CO₃-Entwicklung in Abhängigkeit vom Dolomitgehalt

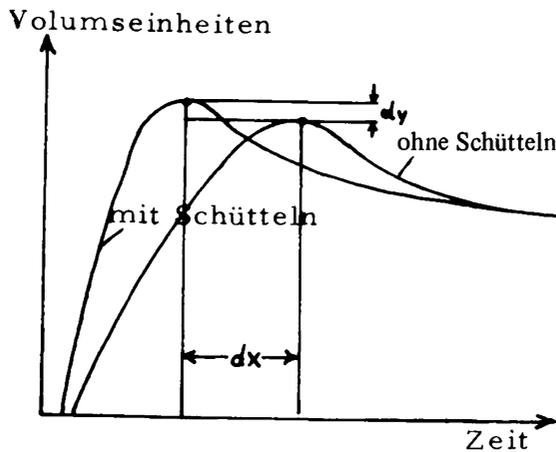


Abb. 7: Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch Schütteln des Gasentwicklungsgefäßes (schematisch)

h) HCl löst nicht nur Calcit und Dolomit, sondern auch andere Karbonate und Erdalkalisulfate.

i) Die Scheibler-Apparatur erfordert größeren apparativen Aufwand als etwa die unten beschriebenen Karbonatbombe.

1.2) KARBONATBOMBE (G. MÜLLER & M. GASTNER, 1971)

Bei größeren Meßserien erwies sich die Karbonatbombe als günstiges, weil einfach zu handhabendes, und doch sehr genau arbeitendes Gerät. Die Beschreibung der Bombe und des Meßvorganges findet sich bei G. MÜLLER & M. GASTNER, 1971.

Die Fehlerquellen sind prinzipiell die gleichen wie bei der Scheibler-Apparatur, jedoch konnten sie durch die besondere Konstruktion der Karbonatbombe hier wesentlich kleiner gehalten werden.

a) Auftretende Undichtheiten konnten durch Austauschen der Dichtungsringe rasch und sicher behoben werden.

b) Prinzipiell wäre die Karbonatbombe ebenfalls temperaturempfindlich. In der Praxis kann aber dieser Fehler vernachlässigt werden, da die ca. 1 cm dicke Glaswandung kurzzeitige äußere Temperaturschwankungen abschirmt.

c) Die Karbonatbombe ist durch die Verwendung eines Manometers und eines Ausgleichventils nicht luftdruckabhängig.

d) Bei längeren Untersuchungen zeigte der Manometer durch Materialermüdung und Korrosion durch die Säure einen etwas zu hohen Karbonatgehalt an. Dieser Fehler kann leicht und sicher durch Messung eines Standards (z. B. 100% CaCO₃) ausgeschaltet werden nach der einfachen Beziehung:

$$(1) \quad K_{\text{Probe}} = A_{\text{Probe}} \cdot f \qquad f = \frac{K_{\text{Standard}}}{A_{\text{Standard}}}$$

K = tatsächlicher Gesamtkarbonatgehalt in Gew.-%

A = am Manometer abgelesener Gesamtkarbonatgehalt in Gew.-%

Neben der Umrechnung auf den tatsächlichen Karbonatgehalt jeder Probe besteht auch die Möglichkeit, für die Messung eine Probenmenge einzuwägen, die einen Faktor $f = 1$ ergibt.

d) Weitere Schwierigkeiten sind nicht durch die Konstruktion des Gerätes bedingt, sondern liegen in der Methode selbst: verschiedene Löslichkeit der Karbonate gegenüber HCl, größere CO₂-Entwicklung bei Dolomit, Reaktionen mit Tonmineralen.

e) Die Karbonatbombe kommt mit dem geringsten apparativen Aufwand aus.

f) Der absolute Fehler der Methode wurde von den Autoren mit $\pm 1\%$ angegeben. Dieser Wert konnte durch die eigenen Untersuchungen bestätigt werden.

ESSIGSÄUREMETHODE

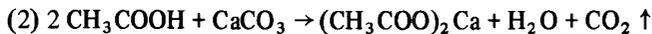
Diese Möglichkeit der Bestimmung von Calcit und Dolomit wurde bereits 1958 von WOLFE & BARTLETT kurz beschrieben. Hiezu kann die Karbonatbombe nach MÜLLER & GASTNER ohne Veränderung verwendet werden. Es soll im folgenden die Durchführung der Messung beschrieben werden:

1) Einwaage der Probenmenge: sie richtet sich nach der verwendeten Manometerskala. Es empfiehlt sich daher immer vor Meßserien mittels Testproben die Skala zu eichen, um nach Gl. 1 den Umrechnungsfaktor f zu bestimmen. Die Einwaage betrug bei den eigenen Untersuchungen 0,1 g.

2) Das abgewogene Probenmaterial wird in die Karbonatbombe gegeben, anschließend werden 30 ml 6% CH₃COOH (verdünnter Eisessig) mittels einem Plastikbehälter eingebracht und darauf die Bombe fest verschlossen. Durch Schütteln der Bombe beginnt die Essigsäure mit dem Calcit zu reagieren. Nach Ablauf der Reaktion (ca. 10–15 Min.), in der zwar der ganze Calcit, nicht aber der Dolomit mit der Essigsäure reagiert, kann sofort der Calcitgehalt der Probe abgelesen werden.

3) Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist, kann die Bombe geöffnet werden und mittels eines 2. Behälters werden 20 ml 25% HCl eingebracht. Nach Verschließen der Bombe kann die Reaktion zwischen Dolomit und HCl ablaufen. Man erhält damit den Gehalt an Dolomit, da zuvor der Calcitanteil der Probe bereits durch die Essigsäure weggelöst wurde.

4) Reaktionsbilanz:



Die Reaktion $4 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ läuft wegen der kleinen Dissoziationskonstante der Essigsäure nicht ab.

Vorteile dieser Methode:

1) Man nützt alle Vorteile der Karbonatbombe, wie sie oben bereits beschrieben wurden.

2) Man erfaßt den Calcit- und Dolomitgehalt wesentlich genauer ($\pm 3\%$) als durch das Abschätzen nach DREIMANIS oder mit der Scheibler-Apparatur.

3) Zur Messung des Calcit- und Dolomitgehaltes ist praktisch nur 1 Meßvorgang notwendig, damit tritt eine Arbeitsvereinfachung auf.

Nachteile dieser Methode:

1) Zunächst die gleichen wie bei der oben beschriebenen Karbonatbombe.

2) Der Meßvorgang dauert etwas länger, da Calcit und Dolomit nacheinander gelöst werden.

3) Beim genauen Arbeiten müssen 2 Umrechnungsfaktoren nach Gl. 1 bestimmt werden: $f_{\text{Essigsäure}}$, $f_{\text{Salzsäure}}$

Für die Reaktion nach Gl. 3 steht für die CO₂-Entwicklung ein um 30 ml CH₃COOH verkleinertes Volumen der Karbonatbombe zur Verfügung. Der Faktor $f_{\text{Salzsäure}}$ muß daher für dieses kleinere Volumen berechnet werden.

4) Durch die langsamere Lösungsgeschwindigkeit von CH₃COOH ist die Endpunktbestimmung nicht so eindeutig als mit HCl.

2) KOMPLEXOMETRISCHE TITRATION VON CA UND MG

In vorliegender Arbeit soll nicht auf die Durchführung dieser Bestimmungsmethode eingegangen werden. Hier wird auf die Untersuchungen von SCHWARZENBACH und Mitarbeiter (1955) hingewiesen, weiters findet sich eine genaue Beschreibung bei G. MÜLLER (1964) sowie in den einschlägigen chemischen Lehrbüchern. Es soll gezeigt

werden, wie weit die Ergebnisse der Titration bei geochemischen Fragestellungen angewendet werden können.

Vorteile der Titration:

- 1) Sehr genaue Bestimmungsmethode
- 2) Wenig apparativer Aufwand
- 3) Es wird sowohl Ca als auch Mg bestimmt

Nachteile:

1) Zeitraubende Bestimmungsmethode
2) Es werden nicht nur Ca und Mg der Karbonate (Calcit, Dolomit) bestimmt, sondern vor allem auch das Ca der Tonminerale, die bei Säurebehandlung gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, sowie Sulfate.

3) Die Calcit- und Dolomitgehalte müssen aus den Ca- und Mg-Werten erst berechnet werden. (Tafeln zur Umrechnung finden sich bei G. MÜLLER, 1964.) Um diese Berechnungen durchführen zu können, müssen aber folgende Voraussetzungen getroffen werden:

a) Ca und Mg dürfen nur in Calcit bzw. Dolomit eingebaut sein.

b) Dolomit liegt in stöchiometrischer Zusammensetzung vor, d. h. er besteht zu 50 Mol% aus CaCO_3 und 50 Mol% MgCO_3 bzw. aus 54,27 Gew.-% CaCO_3 und 45,73 Gew.-% MgCO_3 .

c) Calcit darf keine Fremdionen eingebaut haben, d. h. es darf kein zusätzlicher Einbau von MgCO_3 in das Calcitgitter (= Mg-Calcit) erfolgt sein. Neben Mg kann aber auch vor allem Mn eingebaut werden (Rhodochrosit).

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, treffen die Bedingungen b und c in der Natur meist nicht zu, so daß die Umrechnung von den komplexometrisch bestimmten Ca- und Mg-Werten auf die Calcit- und Dolomitgehalte nicht sofort möglich ist.

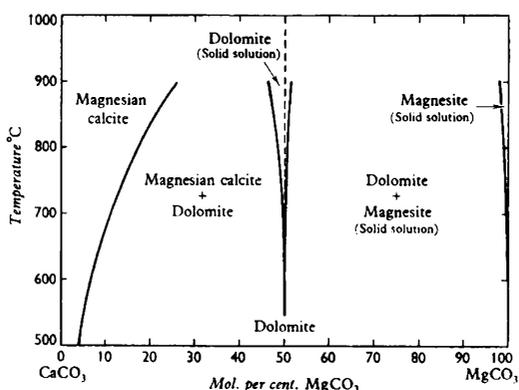


Abb. 8: Das CaCO_3 - MgCO_3 -System (nach Goldsmith, 1959, in: An introduction to the Rock Forming Minerals, Deer, Howie & Zussman, 1971)

Abb. 8 zeigt die experimentell gefundenen Stabilitätsbedingungen für Calcit und Dolomit. Unterhalb von 1075°C sind Calcit und Dolomit durch eine Mischungslücke getrennt, die beim stöchiometrisch zusammengesetzten Dolomit ($\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{50}$) einsetzt. Metastabil kann aber auch bei Bedingungen der Erdoberfläche mehr Ca in das Dolomitgitter eingebaut und darinnen auch lange Zeit festgehalten werden = Ca-Dolomite bzw. Protodolomite. Diese Ca-Dolomite gehen erst im Laufe der Diagenese langsam in stöchiometrischen Dolomit über (GRAF & GOLDSMITH, 1956). Auf der anderen Seite kann auch Calcit metastabil Mg in Form fester Lösungen (CHAVE, 1952) einbauen (z. B. bei marinen wirbellosen Tieren und bestimmten kalkabscheidenden Algen des Flachwassers bis ca. 20 Mol% MgCO_3). Der Einbau von Fremdionen in das Dolomit- bzw. Calcitgitter kann röntgenographisch durch Verschiebung des stärksten Hauptreflexes nachgewiesen werden. (GOLDSMITH, GRAF & JOENSUU, 1955, sowie GOLDSMITH & GRAF, 1958.)

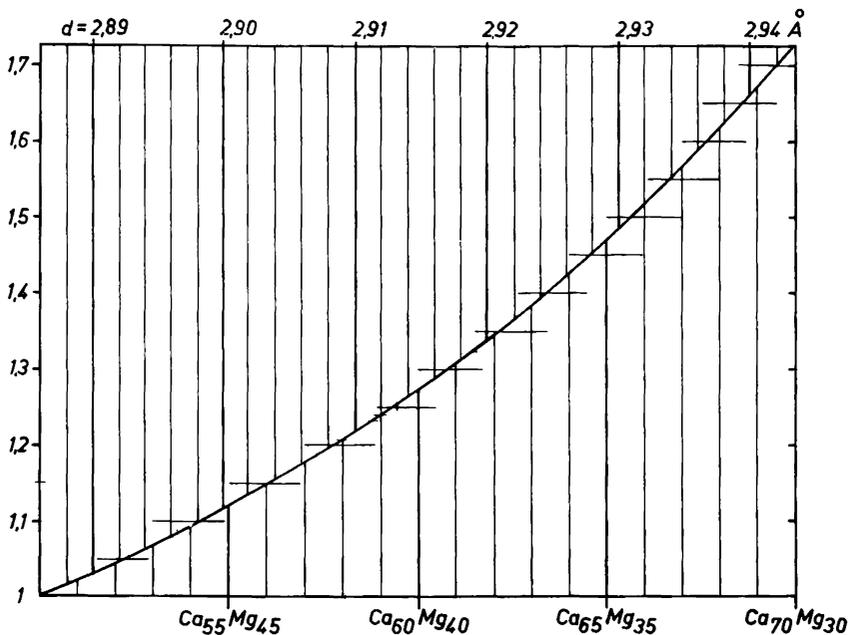


Abb. 9: Verschiebung des d-Wertes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ca-Dolomite (aus FÜCHTBAUER & GOLDSCHMIDT, Geol. Rdsch. 55, 1965).

Abb. 9 zeigt die Verschiebung des stärksten Röntgenpeaks bei Dolomit beim Einbau von zusätzlichem Ca in das Dolomitgitter.

Abb. 10 ermöglicht es, den Einbau von MgCO_3 in das Calcitgitter zu erkennen.

Da in Sedimenten die verschiedensten Kombinationen von Mg-Calcit und Ca-Dolomit vorkommen können, wurde versucht, in Tab. 1 eine Zusammenstellung zu geben, aus der gleichzeitig hervorgeht, mit welchen Methoden sie bestimmt werden können.

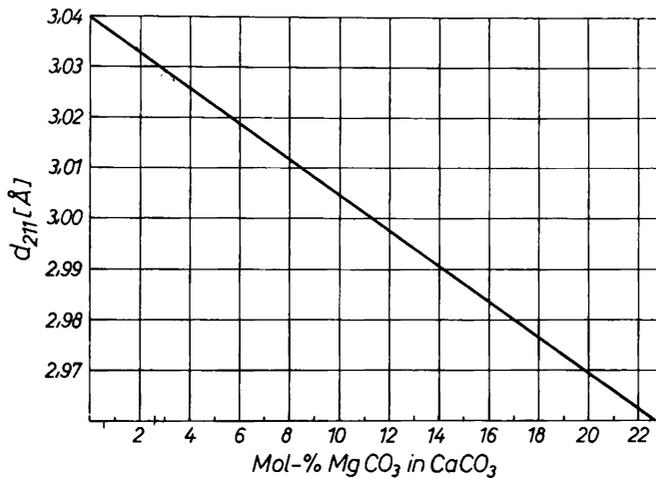


Abb. 10: d-Wert-Änderung beim Einbau von Mg in das Calcitgitter (aus G. MÜLLER, 1964)

	Gasometrische Bestimmung	Titration	Methode nach TENNANT & BERGER	DIGISCAN-PHASEN-INTEGRATOR
Calcit + Stöch. Dolomit	x	x	x	x
Calcit + Ca-Dolomit	y	z	y	y
Mg-Calcit + Stöch. Dolomit	y	z	y	y
100% Mg-Calcit	y	z	—	y
100% Ca-Dolomit	y	z	—	y
Mg-Calcit + Ca-Dolomit	y	z	y	y
100% Calcit	x	x	—	x
100% Stöch. Dolomit	x	x	—	x

Tab. 1: Kombinationsmöglichkeiten von Calcit und Dolomit und deren Bestimmungsmethoden

Anmerkungen zur Tab. 1: die Gasometrische Bestimmung erfolgt mittels Essigsäuremethode, bei der Titration wird eine Berechnung notwendig, die im folgenden erläutert wird. Die modifizierte Methode nach TENNANT & BERGER wird im Abschnitt 3 (Röntgenographische Ermittlung des Calcit/Dolomitverhältnisses) beschrieben. Die Bestimmung mittels DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR wird im Abschnitt 4 erläutert.

In der Tabelle bedeutet: x = die erhaltenen Meßwerte stimmen mit dem tatsächlichen Calcit- und Dolomitgehalt überein, man kennt außerdem die genaue Zusammensetzung von Calcit und Dolomit.

y = die Meßwerte stimmen mit dem Calcit- und Dolomitgehalt überein, die genaue Zusammensetzung von Calcit und Dolomit ist aber nicht bekannt.

z = die Meßwerte erlauben nur eine theoretische Angabe über Calcit- und Dolomitgehalt. Um die tatsächlichen Werte zu erhalten, muß eine röntgenographische Bestimmung über den zusätzlichen Einbau von Ca bzw. Mg in das Gitter erfolgen mit anschließender Umrechnung der bei der Titration erhaltenen Werte.

Es soll nun gezeigt werden, wie der Rechengang anzusetzen ist, um diese Aufteilung der CaO- und MgO-Werte auf die Ca-Dolomite und Mg-Calcite vornehmen zu können.

Beispiel 1:

Bei der komplexometrischen Titration wurden folgende Werte bestimmt: 15,3% MgO, 37,0% CaO.

Mit Hilfe der Tab. 20 in G. MÜLLER, 1964, erfolgt die Umrechnung auf die Calcit- und Dolomitwerte: 15,3% MgO entsprechen 32,0% MgCO₃ bzw. 70,0% Dolomit (Ca₅₀ Mg₅₀), die 38,0% CaCO₃ binden. Für Calcit bleiben somit 28% CaCO₃ übrig.

Ergebnis: 70,0% Dolomit (Ca₅₀ Mg₅₀)
28,0% Calcit (100 Mol% CaCO₃)

Beispiel 2:

Die Titration ergab: 32% MgCO₃, 66% CaCO₃. Die Untersuchung des Dolomits ergab eine Zusammensetzung von Ca₅₆Mg₄₄.

- 1) 32% MgCO₃ → 70% Dolomit (Ca₅₀Mg₅₀)
- 2) 70% Ca₅₀Mg₅₀ → 80,5% Ca₅₆Mg₄₄ (Umrechnungsfaktor aus Abb. 9)
- 3) 80,5% Ca₅₆Mg₄₄ setzen sich aus 32% MgCO₃ und 48,5% CaCO₃ zusammen.
- 4) Es verbleiben somit für Calcit 17,5% CaCO₃

Ergebnis: 80,5% Dolomit (Ca₅₆Mg₄₄)
17,5% Calcit (100 Mol% CaCO₃)

Beispiel 3:

Aus der d-Wert Verschiebung ergab sich ein Calcit, bei dem 10 Mol% MgCO₃ eingebaut sind. Die Gewichtsmenge des Calcits wurde mit 100 g gemessen.

1 Mol CaCO₃ = 100,09 g 1 Mol MgCO₃ = 84,33 g
 9 Mol CaCO₃ 900 g
 1 Mol MgCO₃ 84,33 g
 100% Calcit (bestehend aus 9 Mol CaCO₃ und 1 Mol MgCO₃) wiegt 984,3 g
 984,3 g Calcit (10 Mol% MgCO₃) bindet 84,3 g MgCO₃
 100,0 g Calcit (10 Mol% MgCO₃) bindet 8,5 g MgCO₃.

Ergebnis: 100 g Calcit (10 Mol% MgCO₃) besteht aus 8,5 g MgCO₃ und 91,5 g CaCO₃.

Für die genaue Berechnung des Mg-Einbaus in das Calcitgitter ist somit eine Berücksichtigung des Molgewichts notwendig. Zum Vergleich die Berechnung ohne Molgewicht: 100 g Calcit (10 Mol% MgCO₃) würde demnach aus 90 g CaCO₃ und 10 g MgCO₃ bestehen. In den folgenden Berechnungen wurde diese Vereinfachung getroffen, da der Fehler wegen des geringen Mg-Einbaus zu vernachlässigen ist.

Beispiel 4:

Bestimmt wurde: 32% MgCO₃, 66% CaCO₃, Mg-Calcit, in dem 10 Mol% MgCO₃ eingebaut sind und Ca-Dolomit, bestehend aus Ca₅₆Mg₄₄.

Aus der Verteilung von MgCO_3 und CaCO_3 wird ein vernünftig erscheinender Wert für Calcit ausgewählt (eine genauere Berechnung kann nach Beispiel 2 erfolgen, die hier nicht mehr ausgeführt wird).

- 1) $\frac{17,5 \text{ Gew.-% CaCO}_3}{10 \text{ Mol\%}} \rightarrow 100 \text{ Mol\%}$
 $\rightarrow \frac{1,75 \text{ Gew.-% MgCO}_3}{10 \text{ Mol\%}}$ (Vereinfachung nach Beispiel 3).
- 2) Es verbleiben somit 30,25% $\text{MgCO}_3 \rightarrow 66,1\% \text{ Ca}_{50}\text{Mg}_{50}$
- 3) 66,1% $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{50} \rightarrow 76\% \text{ Ca}_{56}\text{Mg}_{44}$
- 4) 76% $\text{Ca}_{56}\text{Mg}_{44}$ binden 30,25% MgCO_3 und 45,8% CaCO_3 .
- 5) Für die Bildung von Calcit verbleiben somit noch 20,2% CaCO_3 .
- 6) Mg-Calcit setzt sich somit theoretisch aus 20,2% CaCO_3 und 1,75% MgCO_3 (siehe Rechengang 1) zusammen = 21,95% Gesamtkarbonat.
- 7) 21,95% Calcit $\rightarrow 100 \text{ Mol\%}$
 $10 \text{ Mol\% MgCO}_3 \rightarrow \underline{2,195\% \text{ MgCO}_3}$.
- 8) Es wird ein neuer Wert für Calcit angenommen:
 $\frac{15,5\% \text{ Calcit}}{10 \text{ Mol\% MgCO}_3} \rightarrow 100 \text{ Mol\%}$
 $\rightarrow \underline{1,55 \text{ Gew.-% MgCO}_3}$
- 9) Es verbleiben somit 30,45% $\text{MgCO}_3 \rightarrow 66,6\% \text{ Ca}_{50}\text{Mg}_{50}$
- 10) 66,6% $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{50} \rightarrow 76,59\% \text{ Ca}_{56}\text{Mg}_{44}$
- 11) 76,59% $\text{Ca}_{56}\text{Mg}_{44}$ binden 30,45% MgCO_3 und 46,14% CaCO_3 .
- 12) Für die Bildung von Calcit verbleiben somit noch 19,86% CaCO_3 .
- 13) 21,41% Calcit setzen sich aus 19,86% CaCO_3 und 1,55% MgCO_3 zusammen.
- 14) 21,41 Gew.-% Calcit $\rightarrow 100 \text{ Mol\%}$
 $10 \text{ Mol\%} \rightarrow \underline{2,14 \text{ Gew.-% MgCO}_3}$

Die unterstrichenen Werte werden in eine Tabelle eingetragen.

Theoretische Werte	Daraus berechnete Werte	Calcitgehalt in %
1,55	2,140	15,5
1,75	2,195	17,5
1,95	2,250	19,5
2,15	2,305	21,5
2,35	2,360	23,5
2,55	2,415	25,5

Tab. 2: Zusammenstellung der theoretischen und tatsächlich berechneten Werte für CaCO_3 und MgCO_3 .

Die 3 Spalten der Tabelle bilden jeweils eine arithmetische Reihe, wobei a_1 , n und d verschieden sind. Die Lösung ist dann gegeben, wenn a_n in den ersten beiden Reihen gleich ist.

$$(4) \quad a_n = a_1 + (n-1) \cdot d$$

$$a_n = 1,55 + (n-1) \cdot 0,2$$

$$a_n = 2,14 + (n-1) \cdot 0,055$$

Daraus folgt: $n = 5,06$
 $a_n = 2,36$

Mit diesen Werten kann nun der Gehalt an Calcit und Dolomit angegeben werden.

Ergebnis: 23,6% Calcit (2,36 Gew.-% $MgCO_3$, 21, 24 Gew.-% $CaCO_3$)
 74,4% $Ca_{56}Mg_{44}$ (29,64 Gew.-% $MgCO_3$, 44,76 Gew.-% $CaCO_3$)

Geometrische Lösung

Neben der oben ausgeführten arithmetischen Lösung gibt es auch die Möglichkeit auf geometrischem Weg eine Berechnung durchzuführen (Abb. 11).

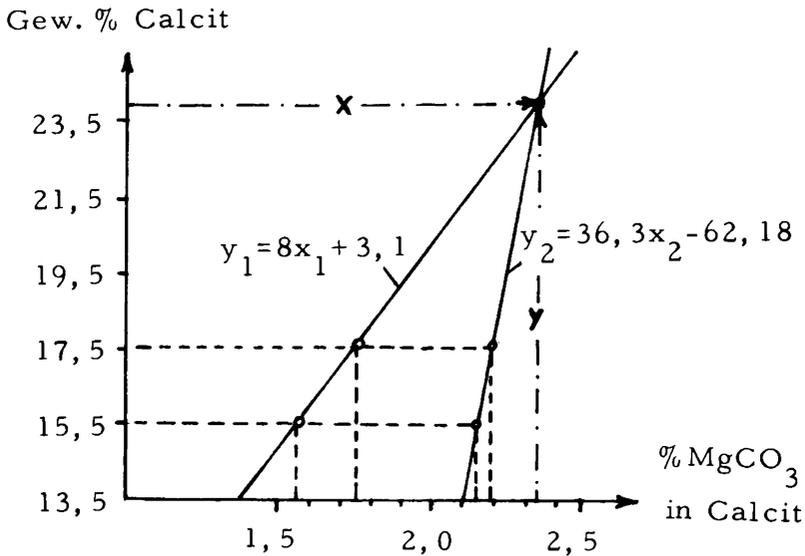


Abb. 11: Geometrische Bestimmung von Calcit und $MgCO_3$

Auf der x-Achse werden die theoretisch angenommenen bzw. die daraus abgeleiteten Werte für $MgCO_3$, die in Calcit eingebaut werden, aufgetragen. Auf der y-Achse stehen die entsprechenden Werte für Calcit (= Gesamtkarbonat des Mg-Calcits).

Da meist Geraden auftreten, die einen schiefen Schnitt ergeben, können die Koordinaten des Schnittpunktes auch berechnet werden.

$$(5) \quad y_1 = kx_1 + d$$

$$y_2 = kx_2 + d$$

Nach Einsetzen von y und x (Werte der Tab. 2) erhält man die Geradengleichungen.

$$y_1 = 8x_1 + 3,1$$

$$y_2 = 36,3x_2 - 62,18$$

(6) Die Schnittpunktsbedingungen sind dann erfüllt, wenn $y_1 = y_2$ bzw. $x_1 = x_2$ wird.

$$8x + 3,1 = 36,3x - 62,18$$

$$x = 2,3$$

$$y = 23,5$$

Die geometrische bzw. arithmetische Bestimmung mittels arithmetischer Reihe kommt mit jeweils nur 2 Werten für Calcit bzw. MgCO_3 in Calcit aus (siehe die ersten 2 Werte in Tab. 2). Die folgenden Werte der Tabelle wurden nur vollständigshalber aufgenommen, um die arithmetischen Reihen besser zu belegen.

3) RÖNTGENOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES CALCIT-DOLOMITGEHALTES NACH DER METHODE TENNANT & BERGER

TENNANT & BERGER (1957) beschreiben eine Methode, die aus dem Intensitätsverhältnis der Calcit 3,03 Å-Linie zur Dolomit 2,88 Å-Linie auf den Calcit- und Dolomitgehalt schließt.

DIEBOLD, LEMISH & HILTROP (1963), die einen etwas anderen Weg der Probenvorbehandlung beschreiten, konnten die Kurve von TENNANT & BERGER im Bereich von 20–80% bestätigen.

Eigene Untersuchungen führten ebenfalls zu einer Bestätigung dieser Kurve, allerdings nur unter bestimmten Voraussetzungen.

1) Die Probe muß zu fast 100% aus Karbonat bestehen:

TENNANT & BERGER verwenden zur Erstellung ihrer Kurven reine Karbonatmischungen von Calcit und Dolomit, die sie mit natürlichen Gesteinsproben überprüften, deren Gesamtkarbonatgehalt zwischen 92,17% und 99,7% liegt.

2) Dolomit muß in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegen, in Calcit darf kein Einbau von MgCO_3 erfolgt sein.

TENNANT & BERGER messen die Intensität für Calcit bei 3,03 Å, für Dolomit bei 2,88 Å. Sie nehmen daher keine Rücksicht auf den zusätzlichen Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter, wenn sie auch diese Möglichkeit in ihrer Arbeit diskutieren.

3) Calcit und Dolomit müssen die gleiche Kristallinität besitzen:

TENNANT & BERGER messen die totalen Peakhöhen und nehmen daher keine Rücksicht auf die Kristallinität. DIEBOLD, LEMISH & HILTROP vermeiden diesen Fehler, indem sie die Peakfläche ausmessen.

Bei den eigenen Untersuchungen wurden folgenden Änderungen gegenüber der Methode von TENNANT & BERGER getroffen.

1) Auf chemischem Weg wurde zunächst der Gesamtkarbonatgehalt bestimmt.

2) Neben Pulverpräparaten wurden auch Gesteinsdünnschliffe, wie sie für mikrofazielle Untersuchungen verwendet werden, im Diffraktometer bestrahlt. Wegen der Feinkörnig-

keit der Proben (Calcit- und Dolomikrite) konnte diese Vereinfachung getroffen werden, die Ergebnisse waren besser als mit Pulverpräparaten.

3) Die Berechnung des Intensitätsverhältnisses erfolgt nicht durch Messung der Peakhöhen, sondern durch Integration der Peakflächen. Um Berechnungen zu vermeiden, wurden die Peakflächen ausgeschnitten und abgewogen. Auf diese Weise erhält man sehr schnell und genau das genaue Intensitätsverhältnis zwischen Calcit und Dolomit.

4) Das Auftreten von Mg-Calcit bzw. Ca-Dolomit wurde dadurch mitbestimmt, daß die Intensitätsmessung nicht bei 3,03 Å bzw. 2,88 Å erfolgte, sondern eine Verschiebung des Peaks berücksichtigt wurde.

Durch Serienuntersuchungen, wobei der Calcit- und Dolomitgehalt einer Probe durch komplexometrische Titration bestimmt und der Einbau von Ca- und Mg-Ionen in das Kristallgitter berücksichtigt wurde, erhält man eine modifizierte und erweiterte Kurve von TENNANT & BERGER.

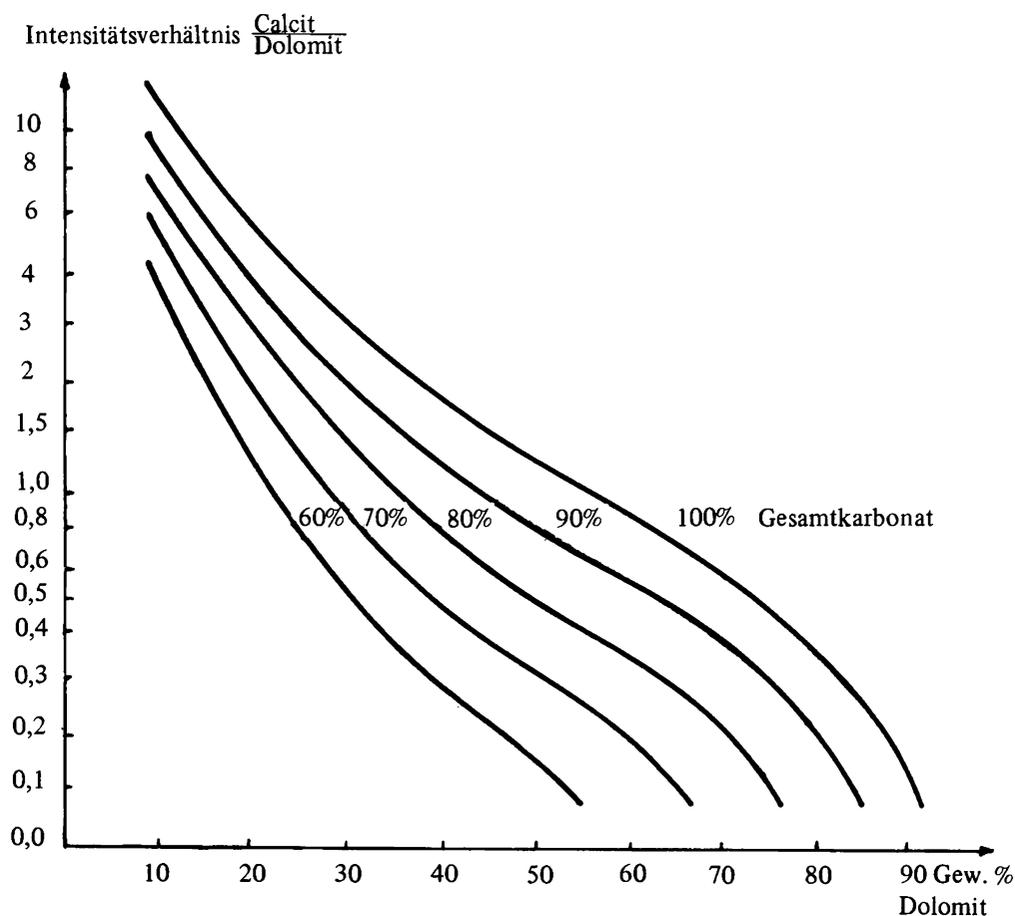


Abb. 12: Röntgenographische Bestimmung des Calcit- und Dolomitgehaltes auf Grund ihres Intensitätsverhältnisses.

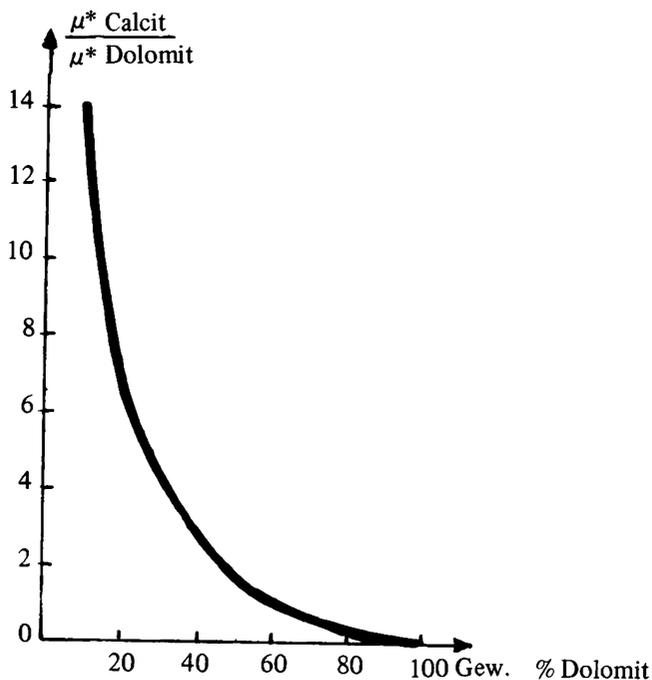


Abb. 13: Massenabsorptionskoeffizient in Abhängigkeit vom Calcit/Dolomitverhältnis

Abb. 12: Zeigt die Bestimmung des Calcit- und Dolomitgehaltes mittels Röntgeninterferenz, wobei der jeweils stärkste Reflex von Calcit und Dolomit für die Bestimmung verwendet wurde. Die Kurve berücksichtigt somit das Auftreten von Mg-Calcit und Ca-Dolomit, weiters den Gesamtkarbonatgehalt und den Massenabsorptionskoeffizienten (siehe Abb. 13). Die Kurve wurde experimentell für Proben aus dem Plattenkalk und den Kössener Schichten des Drauzugs (Kärnten) ermittelt. Es ist zu erwarten, daß für Proben anderer Zusammensetzung sich der Massenabsorptionskoeffizient und der Matrixeffekt ändert, so daß die Kurve leichte Variationen erfahren dürfte. Die Kurve für 100% ist praktisch identisch mit jener von TENNANT & BERGER.

Abb. 13: Sie zeigt die Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten vom Calcit/Dolomitverhältnis. Mit zunehmendem Dolomitgehalt tritt eine Verflachung der Kurve auf

Abb. 14: Sie zeigt in einer geometrischen Darstellung die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs vom Massenabsorptionskoeffizienten. Die Geraden a, b, c wurden experimentell gewonnen, indem man bei Proben mit bekanntem Calcit/Dolomitverhältnis den Gesamtkarbonatgehalt durch Zugabe von Quarz und Tonmineralen verringerte. Obwohl das Calcit/Dolomitverhältnis dabei gleichblieb, veränderte sich das Intensitätsverhältnis Calcit/Dolomit, da sich der Matrixeffekt änderte. Die 3 Geraden schneiden sich in einem Punkt.

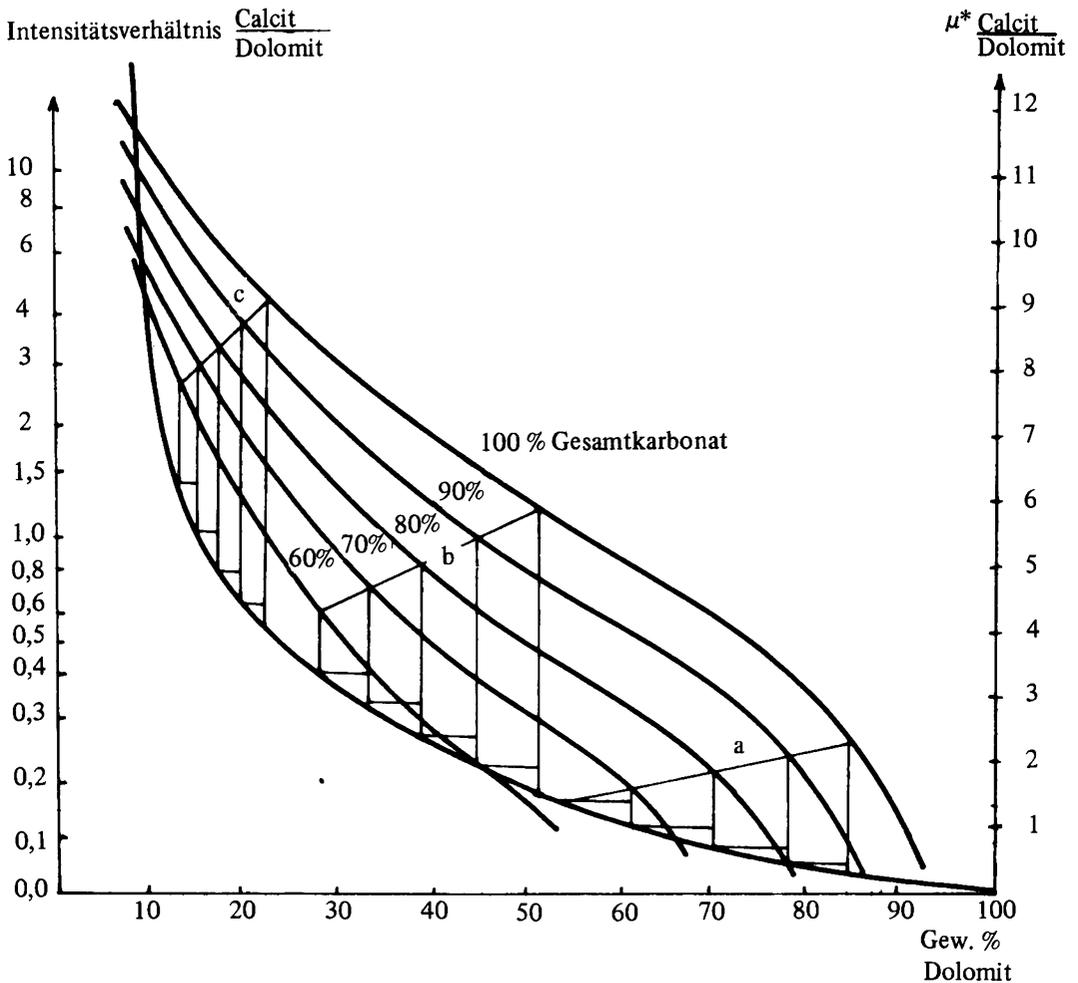


Abb. 14: Diagramm der Abb. 12 in Kombination mit dem Massenabsorptionskoeffizienten

Anwendungsmöglichkeit dieser Methode

- 1) Die Probe muß aus Calcit und Dolomit bestehen.
- 2) Jede Mineralphase muß zumindest mit 10% vertreten sein.
- 3) Die Kurve ist nur im Bereich zwischen 10–90% Dolomit anwendbar.
- 4) Der Matrixeffekt wird von der chemischen Zusammensetzung beeinflusst.

Für die Erstellung dieser Kurven wurde ein HCl-unlöslicher Rückstand gewählt, der aus überwiegend Quarz und etwas Tonmineralen bestand. Für Proben anderer chemischer Zusammensetzung ist zu erwarten, daß eine geringfügige Änderung des Kurvenverlaufs auftritt.

Vorteile dieser Methode

1) Bei Verwendung eines Dünnschliffes kann der Calcit- und Dolomitgehalt ohne Zerstörung des Gesteinsverbandes bestimmt werden. Es ergibt sich so die Möglichkeit, die Änderung des Calcit- und Dolomitgehaltes in Verbindung zu Farbe, Schichtung, Regelung, Korngröße und anderen Parametern zu setzen. Die Mindestgröße der untersuchten Fläche soll 1 cm² betragen.

Nachteile dieser Methode

- 1) Es muß zusätzlich zur Röntgenaufnahme noch auf anderem Wege der Gesamtkarbonatgehalt ermittelt werden.
- 2) Großer Zeitaufwand im Vergleich mit anderen Methoden.
- 3) Nur begrenzte Anwendungsmöglichkeiten (siehe oben „Anwendungsmöglichkeit“).
- 4) Großer apparativer Aufwand.
- 5) Fehler liegt bei etwa $\pm 5\%$.

4) BESTIMMUNG MITTELS DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR

Der DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR der Fa. Kontron München ist ein digitales Auswertesystem zur stereometrischen Analyse von Gefügedaten. Die Kombination DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR erlaubt es, 1–4 Phasen (Bestandteile) eines Gefüges zu bestimmen nach dem Prinzip der klassischen Linearanalyse. Mit diesem Gerät ist es möglich geometrische Kenngrößen zu bestimmen. (Vergleiche: Der Digiscan-Phasenintegrator und seine Anwendungsmöglichkeiten in Geologie und Mineralogie).

Von der zu bestimmenden Probe wird ein Dünnschliff angefertigt, der auch für mikrofazielle Untersuchungen verwendet werden kann. Um eine automatische Auswertung mittels DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR vornehmen zu können, müssen Calcit und Dolomit spezifisch angefärbt werden. Verschiedene Färbemethoden werden bei WOLF, EASTON & WARNE, 1967 beschrieben.

a) Untersuchung im Durchlicht:

Calcit wurde mit Alizarinrot-s angefärbt, wobei sich eine klare Trennung von Calcit und Dolomit ergab. Für die Bestimmung im Durchlicht eigneten sich Schliffe von gröberkörnigen Sedimenten (von etwa 15–20 μ aufwärts) besser als feinkörnige. Es zeigte sich bei den Untersuchungen, daß die Verläßlichkeit der Ergebnisse sehr von der Qualität der Schliffe abhängt, insbesondere von einer gleichbleibenden Dicke. Weiters können Verwachsungen, Rekristallisationen, Auflösungserscheinungen die Meßgenauigkeit im Durchlicht beeinträchtigen.

Eine andere Möglichkeit der Dolomitbestimmung in Sedimenten ergibt sich, wenn der Calcitanteil durch CH₃COOH weggelöst wird. Die ehemaligen Calcitanteile erscheinen daraufhin im Durchlicht sehr hell, der Dolomit hingegen dunkler, so daß eine automatische Auszählung rasch vorzunehmen ist.

Vorteile dieser Bestimmung:

- 1) Sehr rasche Bestimmungsmethode.
- 2) Anwendbarkeit vom μ -Bereich bis zu einer Fläche von 50 x 50 mm.

3) Die Bestimmung kann ohne Zerstörung des Gefügeverbandes am Dünnschliff erfolgen (Ausnahme bei Weglösen einer Komponente). Damit kann der Calcit- und Dolomitanteil in Beziehung zu Gefügeparametern gesetzt werden.

4) Die zur Bestimmung notwendigen Dünnschliffe können auch für mikrofazielle Untersuchungen verwendet werden. Es tritt somit eine Arbeitsvereinfachung und Zeitersparnis ein.

Nachteile dieser Bestimmung:

1) Großer apparativer Aufwand: der DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR kann aber für viele weitere Untersuchungen verwendet werden (siehe: Der Digiscan-Phasenintegrator und einige Anwendungsmöglichkeiten in Geologie und Mineralogie, KÖHLER 1973).

2) Bei Verwendung von Säuren ist die Bestimmung einer Komponente mit deren Verlust verbunden.

3) Bei dickeren Schliffen ergeben sich aus der geometrischen Anordnung der Komponenten Fehler wie die Abb. 15 zeigt.

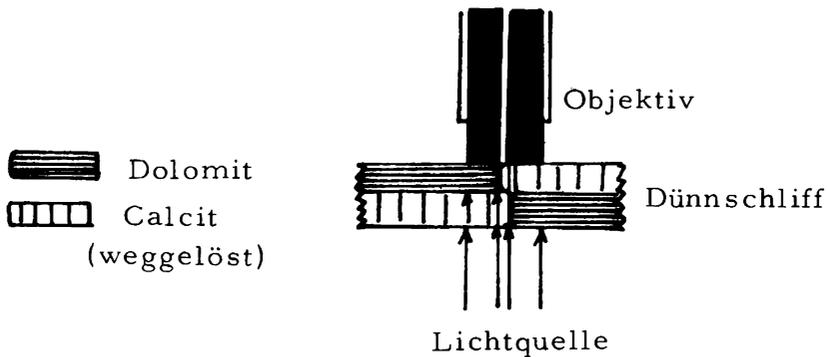


Abb. 15: Darstellung des Meßfehlers durch Überlappung der Komponenten

b) Untersuchung im Auflicht:

Um die Schwierigkeiten der Untersuchung im Durchlicht zu vermeiden, wurde die Bestimmung des Calcit- und Dolomitgehaltes im Auflicht vorgenommen. Dazu können Dünnschliffe vorsichtig aufpoliert werden bzw. auch Gesteinsoberflächen. Das Meßergebnis hängt maßgeblich von der Güte der Politur ab. Die polierte Oberfläche wird mit einem Tropfen 5% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ einige Sekunden lang geätzt (ANGEL & TROYER, 1953, 1955, ANGEL, 1955, TROYER, 1955). Nach erfolgter Ätzung können Dolomit und Calcit eindeutig getrennt und somit automatisch ausgezählt werden, wobei sehr genaue Meßergebnisse erzielt werden können.

Vorteile dieser Methode:

1) Sehr rasche Bestimmungsmethode.

2) Anwendbarkeit vom μ -Bereich bis zu einer Fläche von 50 x 50 mm.

3) Die Bestimmung kann ohne Zerstörung des Gesteinsverbandes am Dünnschliff

erfolgen. Die Untersuchung im Auflicht hat zusätzlich den Vorteil, Gefügebeziehungen von Calcit und Dolomit im Detail zu erkennen, so daß wichtige Hinweise über die Genese gewonnen werden können (z. B. früh- oder spätdiagenetische Dolomitisierung usw.).

4) Die Überlagerungseffekte (siehe Abb. 15) werden durch die Untersuchung im Auflicht vermieden. Es können exakte Angaben über Flächenprozentage der einzelnen Phasen gewonnen werden.

Nachteile dieser Methode:

- 1) Großer apparativer Aufwand (Einschränkung siehe oben).
- 2) Durch den relativ kleinen Untersuchungsbereich können die Meßwerte von den Ergebnissen chemischer Bestimmungsmethoden verschieden sein, bei denen mehr Probenmaterial verwendet werden muß.

ZUSAMMENFASSUNG

Die hier erörterten Bestimmungsmethoden lassen sich in 2 Gruppen einteilen:

- 1) Methoden, die eine Zerstörung des Gesteinsverbandes zur Folge haben.
- 2) Methoden, die eine solche Zerstörung vermeiden, so daß die Werte für Calcit und Dolomit in Beziehung zu Gefügedaten gesetzt werden können.

Zur **ersten Gruppe** sind alle gasometrischen Methoden zu zählen, weiters die komplexometrische Bestimmung des Ca- und Mg-Gehaltes und z. T. auch röntgenographische Verfahren, wenn dabei Pulverpräparate verwendet werden. Alle diese Methoden haben neben der Zerstörung des Gefüges einen größeren Zeitaufwand als Nachteil. Dafür gewinnt man eine größere Genauigkeit, bessere Reproduzierbarkeit und repräsentativere Aussage durch die größere Probenmenge.

Die **zweite Gruppe** setzt sich aus folgenden Methoden zusammen: Röntgenographische Bestimmung an Dünnschliffen, lichtoptisch-elektronische Bestimmung mittels DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR. Mit der ersten Methode sind Untersuchungen auf einer Fläche von mindestens 1 cm² möglich. Mit dem DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR kann die chemische Zusammensetzung bei geeigneter Präparation bis in den μ -Bereich untersucht werden.

Abb. 16:

- 1: Gasometrische Methoden zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes.
- 2: Karbonatbombe, Bestimmung mittels Essigsäure.
- 3: Komplexometrische Titration con Ca und Mg.
- 4: Röntgenographische Bestimmung und Bestimmung des Gesamtkarbonats.
- 5: Bestimmung mittels DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR.

Aus Abb. 16 geht hervor, daß die Genauigkeit einer Methode mit der aufgewendeten Zeit für ihre Durchführung zunimmt. Die schnellste Methode ist jene mit dem DIGISCAN-PHASENINTEGRATOR, weiterer Vorteil ist die Anwendbarkeit im μ -Bereich. Der relativ große Zeitaufwand für die röntgenographische Bestimmung ist durch die Anwendung zweier Methoden bedingt. Ziemlich günstig erweist sich die Karbonatbombe bei Verwendung der Essigsäuremethode.

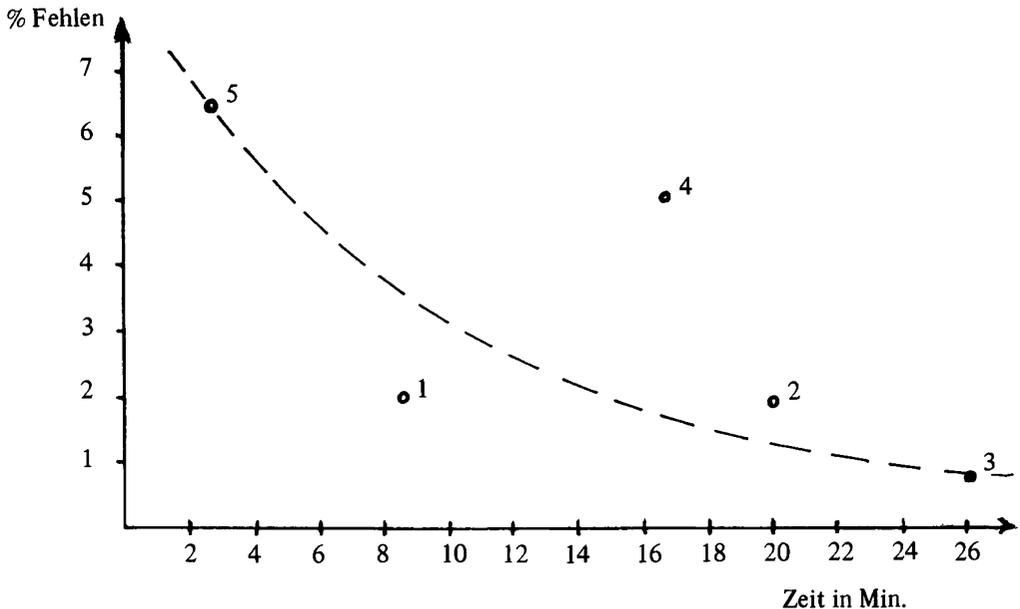


Abb. 16: Schematische Darstellung über die Zeitdauer und die Genauigkeit der verschiedenen Methoden

LITERATURVERZEICHNIS

- ANGEL, F. (1955): Berg und Hüttenm. Monatshefte 100, 291–303.
- ANGEL, F. & TROYER, F. (1953): Radex Rundschau, 315–334.
- ANGEL, F. & TROYER, F. (1955): Radex Rundschau, 374–392.
- CHAVE, K. E. (1952): A solid solution between calcite and dolomite. *J. Geol.* 60, 190–192.
- DIEBOLD, F. E., LEMISH, J. & HILTROP, C. L. (1963): Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks. *J. Sediment. Petrol.* 33, 124–139.
- DREIMANIS, A. (1962): Quantitative gasometric determination of calcite and dolomite using Chittik apparatus. *J. Sediment. Petrol.* 32, 520–529.
- GOLDSMITH, J. R. & GRAF, D. L. (1958): Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Amer. Mineralogist* 43, 84–101.
- GOLDSMITH, J. R., GRAF, D. L. & JOENSUU, O. (1955): The occurrence of magnesian calcites in nature. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 7, 212–230.
- GRAF, D. L. & GOLDSMITH, J. R. (1956): Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. *J. Geol.* 64, 173–186.
- HOLLEMANN, A. F. & WIBERG, E. (1971): Lehrbuch der anorganischen Chemie. Erschienen im Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin.
- JAQUET, J. M., VERNET, J. P. & FERRARI, J. M. (1971): Détermination quantitative par volumétrie de la calcite et de la dolomite dans les roches. *Arch. Sc. Genève*, Vol. 24, 259–284.
- KÖHLER, M. (1973): Der Digiscan-Phasenintegrator und einige Anwendungsmöglichkeiten in Geologie und Mineralogie. Veröffentlichungen der Universität Innsbruck, Monographien Dez. 1973.
- MÜLLER, G. (1964): Methoden der Sedimentuntersuchung. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1964.

- MÜLLER, G. & GASTNER, M. (1971): The „Karbonat-Bombe“, a simple device for the determination of the content in sediments, soils and other materials. N. Jb. Miner. Mh. 1971, H. 10.
- SCHWARZENBACH, G. (1955): Die komplexometrische Titration. Bd. 45 der Reihe: Die chemische Analyse. Stuttgart, 1955.
- TENNANT, C. B. & BERGER, R. W. (1957): X-ray determination of dolomite-calcite ratio of a carbonate rock. Amer. Mineralogist 42, 23–29.
- TROYER, R. (1955): Berg und Hüttenm. Monatshefte 100, 73–79.
- VATAN, A. (1956): Travaux pratiques de petrographie sedimentaire. Institut français du petrole, Paris.
- VATAN, A. (1967): Manuel de sedimentologie. Editions Technip, Paris.
- WIESSMANN, K. (1951): Agrikulturchemische Praktikum, pp. 36–38, Parey Verlag, Berlin.
- WOLFE, J. & BARTLETT, V. (1958): Gasometric determination of calcite and dolomite. Geol. Soc. of America Bull. Vol. 69, 1664–1665.
- WOLF, K. H., EASTON, A. J. & WARNE, S. (1967): Techniques of examining and analyzing skeletons, minerals and rocks. Erschienen in Carbonate Rocks: Chilingar G. V., Bissell H. J. and Fairbridge R. W. (Editors). Elsevier Publishing Company.