

Entstehung und Klassifizierung von Kalkstein

Beatrix Moshhammer

Kalkstein besteht chemisch aus Calciumcarbonat (CaCO_3 : aus 56 Mol% CaO und 44 Mol% CO_2), einem Salz der Kohlensäure. Auf Grund der Entstehungsarten dieses Gesteins sowie seiner nachfolgenden Veränderungen enthält es zumeist auch andere Beimengungen. Diese reichen, je nach seiner Reinheit, von nur in Spuren auftretenden Elementen im Kristallgitter, über die detritär abgelagerten oder auch diagenetisch gebildeten Minerale dolomitischer, toniger und kieseliger Zusammensetzung bis hin zu den unter metamorphen Prozessen entstandenen Mineralneubildungen.

Calciumcarbonat als Kalzit

Wie einige andere chemische Verbindungen auch ist CaCO_3 polymorph, d. h. es besitzt die Eigenschaft in mehreren Modifikationen zu kristallisieren. In Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck (vor allem dem CO_2 -Partialdruck) und den Lösungsgenossen bilden sich unterschiedliche Kristallgitter aus, die den Mineralen Kalzit, Aragonit und Vaterit mit ihren jeweils typischen Kristallformen entsprechen.

Kalkstein besteht fast ausschließlich aus **Kalzit** (Calcit, Kalkspat). Kalzit kann, je nach Übereinkunft, dem rhomboedrischen oder trigonalen Kristallsystem zugeordnet werden. Er ist die unter atmosphärischen Bedingungen und bei steigender Temperatur stabile Modifikation. Im selben Gittertyp (Kalzit-Typ) kristallisieren durch Austausch des Kations die Karbonate aus Magnesium (Magnesit), Eisen (Siderit), Zink (Zinkspat/ Smithonit) und Mangan (Manganspat/ Rhodochrosit), welche auch teilweise Mischkristalle mit CaCO_3 bilden. Kalzit ist eines der formenreichsten Minerale mit annähernd blockig-rhomboedrischer, prismatisch-stängeliger oder prismatisch-plättchenartiger sowie nadelförmiger Gestalt. Seine Spaltbarkeit ist sprichwörtlich (Kalkspat). Er hat die Mohs'sche Härte 3 (mit Messer ritzbar). Je nach beanspruchter Kristallfläche variiert sie zwischen 2,5 und 3,25. Richtungsabhängigkeit zeigt der Kristall in der Ausbreitung von Schall- und Lichtwellen. Bei Erwärmung dehnt er sich parallel zur Hauptachse aus, während er sich normal dazu zusammen zieht. Seine Dichte beträgt $2,715 (-2,94) \text{ g/cm}^3$, wobei die das Calcium ersetzenden Kationen die Schwankungsbreite bestimmen.

Das Mineral ist durchsichtig bzw. weiß. Seine Farbtönungen rühren entweder von Einschlüssen von Fremdionen her oder von Lufteinschlüssen. Fe-III färbt gelblich bis rostbraun, während Fe-II grünlich färbt. Mangan, das auch fluoreszierend wirkt, bedingt blassrosa Färbung. Kobalt erzeugt tiefrosarote Farbe, Kohlenstoff färbt grau bis schwarz. Die Farben beeinflussen weiters Korngrößeneffekte, die durch den Mineralverband im Kalkstein und Marmor erzeugt werden, sowie nicht an die Karbonatphase gebundene Fremdbestandteile, von denen z.B. organischer Kohlenstoff, Graphit, kohlige Substanzen und Bitumen grau bis schwarz, Goethit und andere Eisenhydroxide gelb bis braun, Hämatit rötlich, Markasit sowie Chlorit und Serpentinminerale grünlich und Pyrit rötlich bis grau färben.

Die Dissoziationstemperatur zur Bildung von CaO bei 1 atm liegt bei 900°C (exakt $894,4^\circ\text{C}$).

Calciumcarbonat als Aragonit

Obwohl **Aragonit** quantitativ in der geologischen Geschichte nicht zur Gesteinsbildung beiträgt, ist dieser die nächst bedeutende Modifikation des Calciumcarbonats. Er ist unter hohen Drucken stabil, wobei er in hochdruckmetamorphen Gesteinen Kalzit ersetzt, ist jedoch unter atmosphärischen Bedingungen metastabil. In geologischen Zeiträumen wandelt er sich unter Auflösung und Wiederausfällung in Kalzit um und besitzt daher kaum Überlieferungspotential; Temperaturerhöhung beschleunigt diese Phasenumwandlung. Ist das Gestein trocken, d.h. die fluide Phase fehlt, wird Aragonit über 300°C ebenfalls durch Kalzit ersetzt. Er spielt jedoch bei der primären anorganischen und organischen Ausfällung von CaCO_3 vor allem im Meerwasser eine große Rolle.

Aragonit ist meist farblos bzw. weiß, kommt in stängelig und nadelförmigen Kristallen und Kristallaggregaten, die oftmals radialstrahlige Verwachsungen bilden, vor. Auf Karbonatplattformen, wie den Bahamas, wird Aragonit direkt aus Meerwasser gefällt, wobei er um einen harten Fremdkern radialstrahlig wächst und Ooide bildet, die als Sande abgelagert werden. Am flachen Meeresboden fällt er als Zement um Sedimentpartikel aus, die dadurch verkittet und stabilisiert werden. Im Süßwasser bzw. im meteorischen Bereich kann er bei Thermalquellen z.B. als Höhlensinter, Sprudelsteine (Rogen- oder Schaumkalk) oder als stängelig verschlungene Eisenblüten („Erzbergit“) gebildet werden und bei entsprechender Wasserhärte setzt er sich als Kesselstein bzw. Verkalkung in Leitungsrohren ab. Der irisierende Effekt von Perlmutter und Perlen wird ebenfalls durch Aragonit hervorgerufen und kommt durch parallel zur Oberfläche angeordnete Kristallplättchen zustande. Auch Hartteile von gewissen Tieren und Pflanzen werden aus Aragonit sekretiert und tragen nach ihrem Absterben intensiv zur Sedimentbildung bei. Man findet ihn als Gehäuse oder Gehäuseteile bei Mollusken (z.B. Nautilus, Innenschalen bei Schnecken und Muscheln), als Skelettgerüst der meisten rezenten Korallen sowie bei bestimmten Algen als massenhaft auftretende einzelne Nadelchen zur Stütze des Weichkörpers.

Die Unterscheidung zu Kalzit erfordert optische, röntgendiffraktometrische oder spezielle Färbemethoden bzw. Schwereretrennung. Aragonit kristallisiert im rhombischen (orthorhombischen) Gittertyp. Diesem Aragonit-Typ gehören auch das Strontium- (Strontianit), Barium- (Witherit) und Bleikarbonat (Cerussit) an, von denen besonders Strontium im Aragonit eingebaut wird. Aragonit ist mit 2,94 - 2,95 g/cm^3 auf Grund seines kompakteren Atomgitters dichter als Kalzit und weist ähnliche Härte wie Dolomit auf (3,5 – 4 g/cm^3). Er ist schlecht spaltbar und besitzt muscheligen Bruch.

Calciumcarbonat als Vaterit

Die dritte CaCO_3 -Modifikation, **Vaterit**, wurde bisher in der Natur nur ganz selten in Sedimenten sowie in Schneckenschalen nachgewiesen. Er wird unter atmosphärischen Druck- und Temperaturbedingungen gebildet, ist aber metastabil, indem er sich in Aragonit umwandelt. Er ist hexagonal, jedoch im Gegensatz zu den vorigen Mineralen optisch positiv. Auf Grund seiner Dichte von 2,54 g/cm^3 ist er auch leichter. Im technischen Verfahren wird er ebenso wie Kalzit und Aragonit künstlich gefällt und als hochwertiger Füllstoff (PCC) verwendet.

Kalzitgenese und Karbonatausfällungen

Die **Kalzitgenese** vollzieht sich, ebenso wie die der übrigen Karbonate, aus wässrigen Lösungen. Abhängig vom CO_2 -Partialdruck der Lösung und der Temperatur ist umso mehr Calciumcarbonat als Calciumbicarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ gelöst, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist (DEER et al. 1992). So kommt es zur Kalzitbildung in Klüften, wenn hydrothermale, CO_2 -reiche Wässer unter Druckentlastung aufsteigen, selbst wenn sie hierbei abkühlen. Bei entsprechender Reinheit und Größe werden diese Kristalle in der Optik als Polarisationsfilter verwendet (Isländischer Doppelspat).

Die Übergänge zwischen hydrothermal beeinflusstem und diagenetisch-sedimentärem Bereich sind fließend. Die damit verbundene Kalkausfällung an Quellen und in Höhlen führt zu einer zur Bildung von porösen **Kalktuffen**, die durch Kalzitabscheidung an Pflanzen auf Grund deren Photosynthese (CO_2 -Entzug) gebildet werden. Zum anderen zu den anorganischen, auf der CO_2 -Entgasung durch Wassererwärmung verursachten Bildungen, zu denen der weniger poröse, deutlich lagig strukturierte **Travertin** und der sehr dichte **Kalksinter**, der Fließformen bis hin zu Tropfsteinen erzeugt, zählen. Kalktuff und Travertin besitzen wärmedämmende Eigenschaften und wurden seit der Antike als Baustein verarbeitet (z.B. Forum Romanum). Bei ihrem Einsatz als Naturwerkstein sollte man allerdings berücksichtigen, dass die Haltbarkeit stark klimaabhängig ist. So führte beispielsweise das feuchte Klima in Amsterdam zu sehr raschen Schädigungen, während die Bauten Italiens Jahrhunderte überdauerten.

Travertin und seine Varietäten zählen zu den nicht marinen Karbonaten, die im Vergleich zu den marin entstandenen nur sehr geringe Ausmaße erreichen. Zu den terrestrischen Karbonaten sind auch die in ariden und semiariden Klimaten wegen wechselnder Grundwasserstände bei der Verdunstung des Porenwassers entstandenen Kalkausfällungen, so genannte **Calcretes** (syn. **Caliche**), zu zählen, die vorwiegend aus laminierten Krusten kryptokristallinen (<1 my) Calciumcarbonats aufgebaut sind. Feinkörnige Karbonatsedimente (10 my) entstehen auch in karbonatgesättigten Süßwasserseen. Diese **Seekreiden** werden durch Temperaturerhöhung, Verdunstung und Assimilationstätigkeit von Pflanzen ausgefällt und können weiteren Karbonatdetritus beinhalten, wie z. B. aus Schalenbruch und Karbonatkrusten.

Bei kalkhaltigem Wasser, das Calciumbicarbonat gelöst enthält, ist eine Pufferung des pH-Wertes gegeben, zum einen, wenn CO_2 entzogen wird durch Kalkausfällung oder bei überschüssigem CO_2 durch Kalklösung. Auf diese Art werden Kalkstein-, Marmor-, aber auch Dolomitvorkommen verkarstet und Höhlensysteme gebildet. Zur Identifikation und zur Unterscheidung von Kalkstein und Dolomit bedient man sich ebenfalls ihrer säurelöslichen Eigenschaft. Bei Beträufeln mit verdünnter (3 %) Salzsäure gibt Kalkstein unter aufbrausender Reaktion CO_2 ab. Dolomit reagiert hingegen bei so schwacher Säure nicht, es sei denn, er wurde zuvor zerrieben oder die gleiche Säure zuvor erwärmt.

Orte der Karbonatproduktion

Die überwiegende **Karbonatproduktion** vollzieht und vollzog sich im marinen Milieu und auf Grund von Organistentätigkeit. Dies wird durch die geologische Geschichte verdeutlicht, in der mächtige Kalkmassive, die noch nicht metamorph geworden sind, einen den heutigen Karbonatplattformen oder Karbonatrampen entsprechenden Aufbau zeigen. Während die Forschung sich schon seit langem mit den Riffentwicklungen der tropischen warmen Flachwassergebiete, die nur zwischen 30° nördlicher und südlicher Breite auftreten, befasste, gewinnt man heute in zunehmendem Maße insbesondere auf Grund der Kohlenwasserstoffexploration Kenntnis über Schelfgebiete in warm- bis kalttemperierten und polaren Meeren. Dadurch erfuhr man nicht nur von bioklastischen Kalkablagerungen bestimmter Organismenassoziationen, sondern auch von aus Korallen und Schwämmen aufgebauten Riffen, die bis in ca. 600 m Tiefe reichen. Diese an die kälteren, nährstoffreichen Gewässer angepassten Riffe werden von autotrophen und heterotrophen Lebewesen aufgebaut und befinden sich damit im Gegensatz zu jenen ungemein artenreichen tropischen Riffen, deren Korallen sich auf die Symbiose mit einzelligen Algen spezialisiert haben und daher nur in der durchlichteten obersten Meereszone wachsen können. Insgesamt findet somit Karbonatproduktion, abhängig von Salinitätsverhältnissen, Temperatur, Sauerstoff- und Nährstoffangebot im gesamten marinen Bereich, statt, ausgenommen jene Küstenbereiche mit vorherrschendem vulkanischem und sonstigem siliziklastischem terrigenem Eintrag bis hinab zur Aragonit- und Kalzitkompensationstiefe und führt gemäß der verschiedenen, darin auftretenden Bildungsräume, zu ganz unterschiedlichen Kalk- und Dolomitsedimenten.

Unterhalb der **Aragonit-** und **Kalzitkompensationstiefe**, die für Aragonit weniger tief liegt als für Kalzit, lösen sich diese Mineralien auf, während silikatische Minerale stabil sind. Die Karbonatuntersättigung der Ozeanwässer nimmt mit ansteigendem Wasserdruck und daran gekoppelten CO₂-Partialdruck sowie abnehmender Temperatur zu. Weiters wird die Lage der Kompensationstiefen von der Karbonatproduktion in den obersten Wasserschichten, die wiederum vom Nährstoffgehalt abhängt, und von der Salinität beeinflusst. Ihr Verlauf, der noch zusätzlich durch ozeanische Strömungen geprägt ist, liegt heute zwischen dem Äquator und etwa den 60. Breitengraden in nahezu 5 km Tiefe und steigt gegen die Pole bis auf 500 m an.

Eine von ihrer Anwendung her wichtige Kalkstein-Varietät stellt **Kreide** dar. Diese ist durch homogene Feinkörnigkeit, Helligkeit, Reinheit und geringe Festigkeit charakterisiert und wurde auf Grund dieser Eigenschaften seit jeher als Schreibkreide, Farbmittel, in der Champagne auch als Baustein, später zur Erzeugung von Fensterkitt und in der chemischen Industrie genutzt. Besonders in Becken des west- bis nordeuropäischen Raumes, die sich im Zuge der Meeresstransgression des nördlichen Atlantiks vor ca. 100 – 80 Mio Jahren in der danach benannten Kreidezeit bildeten, tritt die Kreide als weiße geschichtete Gesteinsabfolge von etwa 500 m Mächtigkeit und mehr auf. Sie bestehen überwiegend aus den kalzitischen, etwa 5 Nanometer (0,000.005 mm) großen panzerartigen Hartteilen von planktonischen Algen, den Coccolithophoriden, die damals ihre Blütezeit erlebten. Für ihre Verwendung in Pulverform eignete sie sich lange Zeit wesentlich besser als Kalkstein, da sie, falls überhaupt nötig, viel leichter aufzumahlen war, und von Natur aus eine konstante Korngrößenverteilung ergab. Verunreinigungen (Ton- und Kieselpartikel) wurden durch Aufschlännen in Absetzbecken abgetrennt (ausgeseigert). Zur Tafelkreide sei noch angemerkt, dass sie früher direkt aus Blöcken trockener Rohkreide gesägt wurde, während sie später durch Pressen aus geschlänntem reinstem Kreidemehl und Bindemittel hergestellt wurde. In jüngerer Zeit jedoch wurde sie in vielen Ländern vollständig von der aus Gips hergestellten Sulfat-Kreide verdrängt.

Von der Karbonatfaziesanalyse zur Klassifikation

Die **Karbonatfaziesanalyse** liefert innerhalb der Geowissenschaften einen Beitrag zur Erforschung der angesprochenen Phänomene im nicht metamorphen Bereich. Neben ihren paläontologisch-lithologischen Aufgaben beschäftigt sie sich mit der Prospektion und Evaluierung von Kalksteinvorkommen für Anwendungen, wo Parameter wie Korngröße, Mineralogie, Chemismus, Farbe und Porosität, die vom Ablagerungsraum und den diagenetischen Prozessen gesteuert werden, ausschlaggebend sind. Schließlich ist sie ein Instrument bei der Erforschung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten in Karbonatgesteinen.

Die **Karbonatfaziesanalyse**, die aus der Notwendigkeit der Erdölindustrie entstand, Kohlenwasserstofflagerstätten in Karbonatgesteinen besser erklären zu können, befasst sich unter Einbeziehung der paläontologisch-stratigraphischen und sedimentologischen Disziplinen mit Karbonatgesteinen im nicht metamorphen Bereich. Ihre Einsatzgebiete zusätzlich zur wissenschaftlichen Forschung sind mannigfaltig. Neben der Suche nach Kohlenwasserstofflagerstätten sind es die Prospektion und Evaluierung von Kalksteinvorkommen für unterschiedlichste industrielle Verwendungen, für die Nutzung als Naturstein sowie für hydrogeologische Fragestellungen. Sie bedient sich u.a. der **Mikrofaziesanalyse** (FLÜGEL, 1982), die die im Dünnschliff typisierbaren Merkmale wie Grundmasse-Typen, Komponenten-Kategorien, Fossilien und Textur untersucht, anhand von Klassifikationen normiert und im Vergleich mit den rezenten Environments (=Ablagerungsräumen) die Karbonatbildungsbedingungen im Laufe der Erdgeschichte rekonstruiert.

Die erweiterte klassische Karbonatklassifikation von FOLK (1959, 1962) übernimmt das Prinzip der Ton-Sandsteinklassifikation und beruht auf dem Verhältnis von **Mikrit** (= microcrystalline calcite, hervorgegangen aus Kalkschlamm; Korngröße <4 µm), **Sparit** (= sparry calcite, die Zementausfüllung des ursprünglichen Hohlraumes, ausgefällt aus dem Porenwasser) und **Komponenten**. Letztere werden genetisch in die Gruppen der Intraklaste,

Ooide, Biogene, Peloide und Onkoide eingeteilt und quantifiziert. Die während der Sedimentation herrschende Wasserenergie drückt sich im Anteil der Grundmasse (= Matrix; überwiegend mikritisch) sowie der Packungsdichte und Sortierung der Komponenten aus. Die Zusammensetzung der Organismen und der übrigen Komponenten lassen viele Rückschlüsse auf den Ablagerungsraum und mögliche Sedimentumlagerungen zu.

Große Praxisrelevanz zeigt die rein beschreibend von der Textur ausgehende DUNHAM-Klassifikation (1962), da sie zu viele Details, die im mikroskopischen Bereich der FOLK-Klassifikation erkennbar sind, vermeidet. Sie beruht auf der einfachen Verteilung zwischen Grundmasse und Komponenten, ohne Letztere aufzugliedern, weiters auf Quantität und Größe der Komponenten und schließlich dem Vorhandensein von Mikrit. Sie gliedert in vier feinkörnigere Typen (<10% der Komponenten >2 mm), wovon **Mudstone** (<10% Komponenten) und **Wackestone** matrixgestütztes Gefüge (wie Rosinen im Kuchen) aufweisen, **Packstone** und **Grainstone** hingegen komponentengestützt (Sandhaufen-Prinzip) sind, letzterer gänzlich ohne Mikrit. Die grobkörnigeren (>10% der Komponenten >2 mm) Pendanten sind **Floatstone** (matrix-) und **Rudstone** (komponentengestützt). Zur Gliederung der Riffkalke wurden von EMBRY & KLOVAN (1972) die Begriffe der **Bind-, Baffle- und Framestones** hinzugefügt, wodurch die Boundstones von DUNHAM (1962) deskriptiv sinnvoll erweitert werden.

Als Beispiel für weitere spezifische Kalkstein-Typen wird die **Lumachelle** (ital. lumaca: Schnecke; syn. Coquina, Schill-Kalk) angeführt. Sie bezeichnet einen detritischen kalkig zementierten Fossil-Kalk, der hauptsächlich aus groben Muscheln, Schnecken, ggf. Armfüßern sowie deren Fragmenten besteht. Nach DUNHAM handelt es sich um einen Rudstone, der teilweise sehr porös ist und dadurch Übergänge zu gering konsolidiertem Kalksediment zeigt. Auf Grund dieser Eigenschaften wird bei entsprechender Reinheit die Lumachelle als Beigabe zur Geflügel-Nahrung (Geflügel-Grit) verwendet.

Literatur

DEER, W. A.; HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1992): An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 2nd Ed. - Longman, 696 S., Harlow.

DUNHAM, R. J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture.- In: Classification of carbonate rocks. - Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir **1**, 108-121, Tulsa.

EMBRY, A. F. & KLOVAN, E. J. (1972): Absolute water depths limits of Late Devonian paleoecological zones. - Geol. Rdsch. **61/2**, 672-686, Stuttgart.

FOLK, R. L. (1959): Practical petrographic classification of limestones.- Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., **43**, 1-38, Tulsa.

FOLK, R. L. (1962): Spectral subdivision of limestone types.- In: Classification of carbonate rocks.- Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir **1**, 62-84, Tulsa.

FLÜGEL, E. (1982): Microfacies Analysis of Limestones.- Springer-Verlag, 633 S., Berlin Heidelberg New York.

GOTTHARDT, R. & KASIG, W. (1996): Karbonatgesteine in Deutschland. Rohstoff, Nutzung, Umwelt. - Beton-Verlag GmbH, 420 S., Düsseldorf.

SCHIELE, E. & BERENS, L. W. (1972): Kalk. Herstellung - Eigenschaften - Verwendung. - Stahleisen, 627 S., 343 Bilder, 115 Taf., Düsseldorf.

