©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Verh. Geol. B.-A.	Jahrgang 1970	H. 4	S. 692—705	Wien, Dezember 1970

Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert

Von K. H. Wedepohl, Göttingen *)

Mit 4 Abbildungen

Abstract

Reliable analytical values for more than 60 chemical elements have been compiled to list an average composition of limestones. Except for Ca, C, Mg, Sr, Mn, S, F, P, Cl, Br (and a few others with uncertain values of average abundance) the higher proportion of the elements occurs in the detrital silicate and oxide fraction of limestones. An average clay fraction of 13 percent is the result of a carbonate and clay sedimentation in the proportion of about 10 : 1 (in areas where the total seawater column is oversaturated with respect to $CaCO_3$).

Recent organic and inorganic carbonates of marine origin are definitely higher in strontium concentrations than the bulk of limestones of pre-Tertiary age. This observation suggests to use strontium for material balances in carbonate diagenesis. An age related deviation of oxygen isotopic composition of abundant limestones from Recent carbonates and the strontium balance suggests that the bulk of the carbonates of pre-Tertiary marine limestones is a product of diagenetic precipitation. As a consequence chemical indicators for certain environments of carbonate precipitation are only observable in restricted cases of bituminous limestones, limestones high in primary calcite, carbonates from major diagenesis during early stages etc.

Zusammenfassung

Zuverlässige analytische Werte für mehr als 60 chemische Elemente lassen sich heute zu einer mittleren Zusammensetzung von Kalken (bzw. Karbonatgesteinen) zusammenstellen. Mit Ausnahme von Ca, C, Mg, Sr, Mn, S, F, P, Cl, Br (und wenigen anderen) ist der Hauptanteil dieser Elemente an die detritische, silikatisch-oxidische Fraktion der Kalke gebunden. Ein durchschnittlicher Tonanteil von 13% scheint ein häufiges Verhältnis von etwa 10 : 1 in der Karbonat- zur Tonsedimentation darzustellen (für Gebiete, in denen die gesamte Meerwassermasse gegenüber $CaCO_3$ übersättigt ist).

*) Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. K. H. Wedepohl, Geochemisches Institut der Universität Göttingen, Göttingen, Lotzestraße 16/18.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Rezente organische und anorganische Karbonate marinen Ursprungs haben deutlich höhere Strontiumgehalte als die Hauptmenge der Kalke vor-tertiären Alters. Nach dieser Beobachtung eignet sich Strontium für Bilanzen des Stoffumsatzes bei der Diagenese von Karbonatgesteinen. Eine altersabhängige Abweichung der Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung häufiger Kalke von rezenten Karbonaten sowie die Strontiumbilanz zeigt, daß die Hauptmenge prä-tertiärer Kalke aus Produkten diagenetischer Karbonatfällung besteht. Daraus muß man die Konsequenz ziehen, daß chemische Faziesindikatoren nur unter sehr begrenzten Bedingungen in verfestigten Karbonatgesteinen erkennbar sind (bituminöse Kalke, Kalke mit hohem primären Kalzitanteil, Karbonate mit Hauptanteilen der Diagenese während früher Bildungsstadien usw.).

Die mittlere chemische Zusammensetzung von Kalken

Chemische Analysen von Karbonatgesteinen — bevorzugt von Kalken — liegen heute in großer Anzahl vor, selbst auf recht seltene Elemente. In Tabelle 1 sind die nach den angewandten Methoden zuverlässigsten Mittelwerte für 74 chemische Elemente zusammengestellt worden.

Unsere erste Prüfung dieser Daten gilt der Frage, ob die betreffenden Elemente an den Tonanteil der Karbonatgesteine gebunden sind. Dazu wurden in einer gesonderten Spalte Mittelwerte derselben Elemente in Tonen und Tonschiefern — multipliziert mit dem Faktor 0,13 — aufgeführt. Dieser Faktor ergibt sich aus der Annahme von 13% mittlerem Tonanteil in den Kalken. Ein solches Mittel ist wirklich sehr häufig, wie sich aus der Prüfung von mehreren tausend Literaturdaten und den Angaben von Tabelle 1, 1. Spalte ergibt. Es besagt, daß sich Karbonatsedimente etwa zehnmal schneller ansammeln als Tonsedimente. Bildet man das Verhältnis aus dem Gehalt eines Elementes in Kalken und dem 0,13fachen des Wertes aus dem Gehalt desselben Elementes in Tonschiefern, so wird die von der Tonsubstanz unabhängige und für Kalke spezifische Anreicherung bestimmter Elemente sichtbar (Abb. 1). Wegen des nicht immer repräsentativen Charakters der Proben und möglicher Fehler analytischer Methoden wollen wir um das Verhältnis 1 dieser Konzentrationen einen Toleranzbereich von 0,5 bis 2 zulassen. Außerhalb des Verhältnisses (0,5—2) liegen nur 18 der 74 chemischen Elemente. Gemittelt ergeben die 56 innerhalb des Toleranzbereiches liegenden Verhältnisse genau einen Wert von eins. Dies bestätigt die Richtigkeit der Annahme von 13% Tonanteil als Mittelwert für viele Kalke.

Eine außerhalb des Toleranzbereiches liegende spezifische Anreicherung in der Karbonatphase zeigen in der Reihenfolge abnehmenden Grades der Konzentrierung die folgenden Elemente: Ca, Mg, Sr, Mn, (Au), U, (J), S, F, P, (Pb), W, $C_{(Bitumen)}$, Fe. Die reelle Anreicherung der durch Klammern gekennzeichneten Elemente ist wegen der geringen Anzahl untersuchter Proben und der analytischen Schwierigkeiten noch nicht gesichert.

Von den angereicherten Elementen wollen wir hier die Gruppen: S, F, P, C, Fe und Ca, Mg, Sr, Mn — vor allem die letztere — im Detail diskutieren.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Tab. 1. A: Mittelwerte für 74 chemische Elemente in Karbonatgesteinen und B — multipliziert mit dem Faktor 0,13 — in Tonen und Tonschiefern (detritischer Anteil der Kalke).

Element	A ppm in Kalken	B ppm in 13% Tonschiefer	A/B
Li	7,5 *	8,6 *	0,87
Be	0,X—1 *	0,4	~ 1,5
B	20	13	1,5
C (außer CO_3)	2.300 *	870 *	2,7
N	70	76	0,92
F	330	96	3,5
Na	1.300	2.000	0,65
Mg	26.000 *	2.000	13
Al	10.300 *	11.500	0,9
Si	35.000 *	35.000	1
P	300	91	3,3
S	1.200	310	3,9
Cl	150	790	0,19
K	4.700 *	3.900	1,2
Ca	315.000 *	2.100	150
Sc	1	1,7	0,59
Ti	400	600	0,67
V	20	17	1,2
Cr	11	12	0,91
Mn	700	110	6,3
Fe	14.600	6.300	2,3
Co	2	2,5	0,8
Ni	15 **	8,9	1,7
Cu	4	5,9	0,68
Zn	23 **	14 **	1,6
Ga	4	2,5	1,6
Ge	0,2	0,31 *	0,65
As	1 *	1,7 *	96
Se	0,08	0,08	1
Br	0,8	3,1	0,26
Rb	11 **	18	0,8
Sr	450 **	39	11,5

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Element	A ppm in Kalken	B ppm in 13% Tonschiefer	A/B
Y	3,8 *	5 *	0,76
Zr	19	21	0,91
Nb	0,3 (?)	2,3	0,13 ?
Mo	0,4	0,33	1,2
Ru	?	0,0000X	~ 1 ?
Rh	?	0,0000X	~ 1 ?
Pd	?	0,000X	~ 1 ?
Ag	0,0X	0,009	~ 1
Cd	0,09 *	0,10	0,9
In	0,009 *	0,008 *	1,1
Sn	~ 1 *	0,8	1,25
Sb	0,3 *	0,26 *	1,15
J	1,2	0,29	4
Cs	1 *	0,72	1,4
Ba	120	75	1,6
La	4,1 *	5,8 *	0,71
Ce	6,5 *	12 *	0,54
Pr	1,7 *	1,4	1,2
Nd	4,6 *	5,3	0,87
Sm	1,4 *	0,9	1,55
Eu	0,2	0,18 *	1,1
Gd	0,75	0,8	0,94
Tb	0,11	0,13	0,84
Dy	0,8 *	0,76 *	1,05
Ho	0,2	0,21 *	1
Er	0,4	0,50 *	0,8
Tm	0,08	0,08	1
Yb	0,3 *	0,47 *	0,64
Lu	0,1	0,09 *	1,1
Hf	0,3	0,36	0,84
Ta	0,0X	0,26	~ 1
W	0,6	0,23	2,6

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Element	A ppm in Kalken	B ppm in 13% Tonschiefer	A/B
Os	?	0,0000X	~ 1 ?
Ir	?	0,0000X	~ 1 ?
Pt	?	0,000X	~ 1 ?
Au	0,003	0,0006	5
Hg	0,04	0,05	0,8
Tl	0,0X	0,18	~ 1
Pb	9	2,7	3,3
Bi	0,013 **	0,039 **	0,34
Th	1,7	1,6	1,1
U	2,1	0,48	4,4

Werte nach Turekian, Wedepohl (1961) und Wedepohl (1967) mit Ausnahme von:
* Wedepohl et al. (1969/70)
** neuere, unveröffentlichte Daten

Die Gehalte an: S, F, P, C, Fe in Karbonatgesteinen

Die genannten Anreicherungen sind in Kalken und Dolomiten weitgehend an die Minerale Pyrit, (Gips), Apatit und Fluorit sowie an bituminöse organische Rückstände gebunden. Der Schwefel des Pyrits (und Gips) stammt sowohl aus dem bei der Sedimentation eingeschlossenen wie durch Diffusion aus dem überlagernden Meerwasser ins Sediment eingewanderten Sulfat. Isotopenanalysen des $^{32}S/^{34}S$-Verhältnisses und Bilanzrechnungen bestätigen die Annahme, daß die bakterielle Sulfatreduktion einer der wichtigsten Prozesse zur Bildung sedimentärer Sulfide ist. Wegen der geringen Löslichkeit der Eisensulfide wird das im Sediment und Porenwasser zur Verfügung stehende Fe_2O_3, FeOOH usw. hierdurch fixiert (Berner, 1970). In günstigen Fällen lassen sich an den genannten Schwefelanreicherungen marine von nicht-marinen Kalken unterscheiden. Als ein Gegenbeispiel, das zur Vorsicht mahnt, möchte ich die jungen Süßwasserkalke (Travertine) in Nordwestdeutschland nennen; diese sind nach unseren Untersuchungen (Savelli, Wedepohl, 1969) weitgehend durch die Auflösung von Gips im Untergrund entstanden und enthalten meist noch Sulfatanteile in der Größenordnung von zehntel Prozenten.

Apatit und Fluorit — z. T. organogener Herkunft — sind wegen der Konzentration $[Ca^{2+}]$ im Porenwasser von Karbonatgesteinen weniger löslich als in dem karbonatfreier Sedimente. Dies mag zum Teil ihre relative Anreicherung in Kalken erklären. Die besonders gute Speicherfähigkeit von Karbonatgesteinen für Bitumen geht auf den hierfür günstigen Porenraum zurück.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

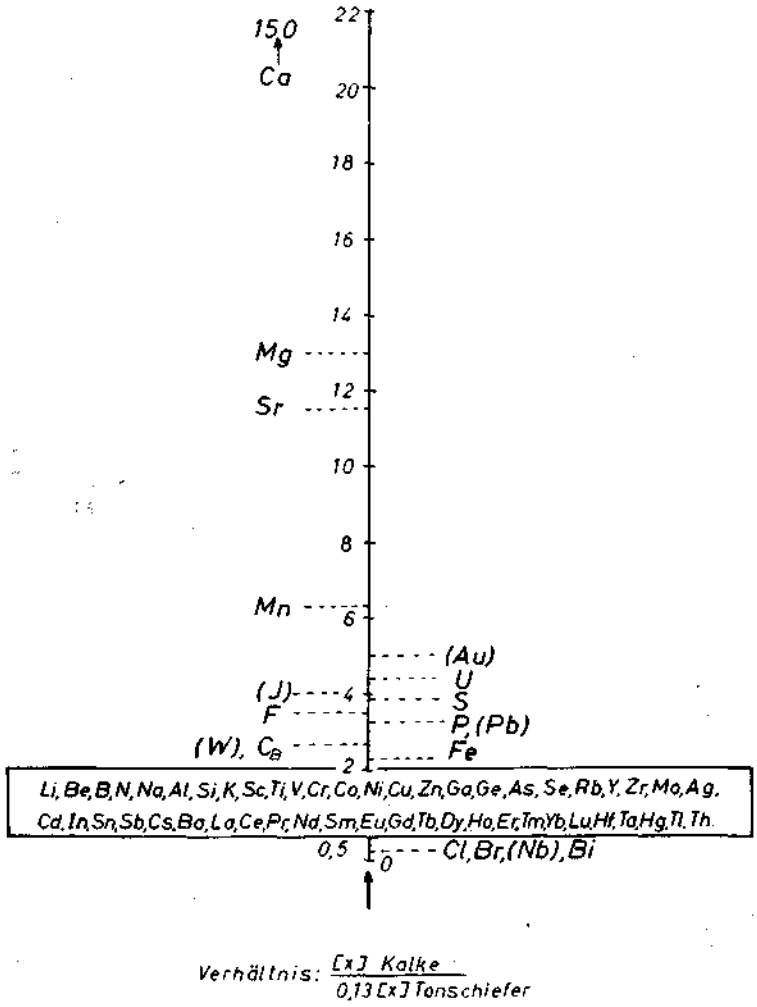

Abb. 1. Verhältnis aus dem Gehalt eines Elementes in Kalk: 0,13fachen Gehalt desselben Elementes in Tonschiefer (für 68 Elemente).
C_B: Kohlenstoff als Bitumen u. ä.

Der primäre und diagenetische Mineralbestand von Karbonatgesteinen

In den letzten Jahren hat uns die Beobachtung der rezenten Karbonatsedimentation viele neue Einsichten in die Petrogenese der Karbonatgesteine gebracht. Es führt zu weit, die umfangreiche, zum Teil in Tagungsberichten zusammengefaßte Literatur hier im Detail zu diskutieren.

Natürliche Lösungen von Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-} mit ihren häufigen Lösungspartnern neigen zur Übersättigung gegenüber $CaCO_3$ als Bodenkörper. Dies und die damit verbundene Bildung metastabiler $CaCO_3$-Phasen sowie das mögliche

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Nebeneinander stabiler und metastabiler Verbindungen schafft das komplexe Bild der primären Karbonatsedimentation und -diagenese. Das Meerwasser ist in den Ozeanen zumindest bis in mehrere hundert Meter Tiefe gegenüber Kalzit und örtlich in den Oberflächenschichten (der niederen Breiten) sogar gegenüber Aragonit übersättigt. Die Tiefenlage der Sättigungsgrenze gegenüber Kalzit ist infolge der experimentellen Schwierigkeiten im System : H_2O-CO_2-CaO unter den p-T-Bedingungen der Ozeane (erst recht unter Berücksichtigung der zusätzlichen Komponenten des Meerwassers) umstritten. (BERNER, 1965; PYTKOWICZ, 1965; PETERSON, 1966; LI, TAKAHASHI & BROECKER, 1969 u. a.) Das Nebeneinander von stabilen und metastabilen Karbonatphasen wird vor allem durch den Stoffwechsel Schalen- und Gerüst-bauender Organismen ermöglicht. Zu den genannten Modifikationen des $CaCO_3$ tritt hier als gesonderte Phase ein magnesiumreicher Kalzit mit 10—15 Molprozent $MgCO_3$ (z. B. Kalkalgen, Echinodermen, Bryozoen, bestimmte Korallen usw.), dessen Löslichkeit unter gleichen Bedingungen größer ist als die von Aragonit und normalem Kalzit (mit weniger als 4 Molprozent $MgCO_3$). An Riffbildungen bevorzugt beteiligte Korallen und Algen bestehen aus Aragonit und Magnesiumkalzit. Die Hauptmasse der rezenten Foraminiferen bildet die Schalen aus normalem Kalzit. Zu der mengenmäßig vorherrschenden organogenen Kalkfällung tritt unter bestimmten Bedingungen der Übersättigung die anorganische Aragonitfällung, im Sediment nur an Ooiden eindeutig als anorganisches Produkt erkennbar. — Die Bildung von Dolomit ist weitgehend auf die frühe und späte Diagenese von vorhandenen Karbonaten, also auf Reaktion von Meer- und Porenwasser mit $CaCO_3$ beschränkt. Wechselschichtiger Kalk- und Dolomitlagen sind der beste Hinweis auf eine frühdiagenetische Bildung.

Lösungs-Experimente zur Diagenese der Karbonatminerale durch BERNER, 1966 haben gezeigt, daß sich weder metastabiler Aragonit noch Magnesiokalzit zugunsten von ausfallendem Kalzit oder Dolomit unter Meerwasser auflösen. Die Bedingungen wurden dabei den natürlichen angeglichen. Brackisches Wasser oder Süßwasser als Porenlösung dagegen führen zur Auflösung der metastabilen Phasen zugunsten der stabilen. Die beginnende Diagenese macht sich in einer Erhöhung der Mg^{2+}- und Sr^{2+}-Gehalte der Porenlösungen bemerkbar. Auch Meerwasser kann sich als Porenlösung während der Diagenese so verändern, daß eine Auflösung der feinkörnigen Karbonatphasen — vor allem der metastabilen — beginnt. Anaerobische bakterielle Sulfatreduktion führt nämlich zur Produktion von H_2S und CO_2 und damit zur p_H-Erniedrigung.

Die Gehalte der Karbonatgesteine an Mg, Sr und Mn

In den vorigen Abschnitten haben wir auf die spezifische Anreicherung dieser Elemente in Karbonatgesteinen hingewiesen. Die Akkumulation ist durch die kristallchemische Ähnlichkeit der genannten Nebenbestandteile mit Hauptkomponenten der häufigen Karbonatminerale (Sr-Ca; Mg-Ca; Mn-Mg) und durch relativ hohe Konzentrationen in Meerwasser und Diageneselösungen bedingt. Die kristallchemische Tendenz wird im Verteilungskoeffizienten K sichtbar, der

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

die Konzentrationsverhältnisse eines Nebenbestandteils bezogen auf den Hauptbestandteil in der festen Phase und einer Gleichgewichtslösung wiedergibt:

$$\text{z. B. } K_{Sr}^{Ar} = \frac{\frac{m_{Sr}^{Ar}}{m_{Ca}^{Ar}}}{\frac{m_{Sr}^{L}}{m_{Ca}^{L}}} \quad (m_{Sr} = \text{molare Konzentr. von Sr, L=Lösung, Ar=Aragonit})$$

für Strontium, Aragonit und Meerwasser bei 25° C ist K etwa gleich eins, ein sehr hoher Wert, der für die große Toleranz des Aragonitgitters gegenüber Sr spricht. Ein entsprechender Wert für Kalzit liegt bei 0,1, während das dem Kalzium größenähnliche Na^+ trotz des tausendfach höheren Meerwassergehalts nur in etwa gleicher Rate eingebaut wird (BILLINGS, RAGLAND, 1968).

Die primären und diagenetischen Gehalte an Sr und Mn in Karbonatgesteinen lassen unter Umständen wichtige petrogenetische Schlüsse zu. Da die ursprünglichen Magnesiumgehalte von Sedimenten weitgehend auf Anteile an biogenem Magnesiokalzit zurückgehen und dieser verglichen mit Aragonit und Kalzit die höhere Löslichkeit hat, gehen sie schon in den frühen Phasen der Diagenese in die Porenlösung über. Rückschlüsse auf die primären Karbonatminerale erlauben die Magnesiumgehalte von Kalken deshalb nicht. Rezente Flachwasser-Karbonatsedimente haben oft Gehalte von 1—2% MgO, während pelagische Foraminiferenablagerungen magnesiumarm sind. 16 Proben von uns analysierter Kreidekalke enthalten nur 0,5% MgO. Im Laufe der späteren Diagenese nehmen die Magnesiumgehalte der Karbonatgesteine gewöhnlich wieder zu. Die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit Mg-haltigen Porenlösungen steigt mit dem Alter (DALY, 1909; VINOGRADOV, RONOV, 1956), wie auch die folgenden eigenen Analysen zeigen: 32 deutsche Devonkalke: 1,3% MgO; 45 deutsche Jurakalke: 0,92% MgO; 16 deutsche Kreidekalke: 0,5% MgO.

Strontium ist ein heute analytisch gut erfaßbarer Nebenbestandteil der Karbonatsedimente (Atomabsorption, Röntgenspektralanalyse). Die Gehalte der aus Meerwasser primär ausgefällten Karbonate liegen fast ausschließlich im Konzentrationsbereich zwischen 0,1% (1000 ppm) und 1% Sr (Abb. 2 auf der Grundlage von Literaturdaten und eigenen Analysen, die von FLÜGEL & WEDEPOHL, 1967 zitiert worden sind). Daß die Struktur des Aragonits gegenüber Kalzit und Magnesiokalzit beim Strontiumeinbau bevorzugt wird, haben wir bereits erwähnt. Es herrscht sehr gute Übereinstimmung zwischen den Strontiumgehalten von experimentell aus Lösungen mit Ca/Sr-Verhältnis von 50 (Meerwasser) gefälltem Kalzit (OXBURGH et al., 1959; HOLLAND et al., 1964) und denen von rezenten marinen Kalzitschalern. Der Variationsbereich der Sr-Werte von Kalzitschalern ist nicht groß im Gegensatz zu dem der Aragonitschaler. Die niedrig organisierten Korallen haben die höchsten Gehalte von etwa 1% Sr in Übereinstimmung mit experimentell gefälltem Aragonit (KINSMAN, 1965). Durch

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

die genannten Gehalte im Konzentrationsbereich von ~0,1—1% Sr sind die primären marinen Karbonate hinreichend charakterisiert. Karbonatgesteine enthalten im allgemeinen deutlich weniger Strontium wie die Mittelwerte von fast 10.000 Proben in Abb. 2 und Tab. 1 zeigen. Kreide- und Tertiärkalke haben oft noch höhere Sr-Gehalte als 450 ppm. Die, gemessen an primären Karbonaten, niedrigen Konzentrationen können nur als ein Produkt weitgehend diagenetischen Stoffumsatzes gedeutet werden. Das heutige Meerwasser hat ein Ca/Sr-Verhältnis von 50. Ein wesentlich erniedrigtes Verhältnis kann man für die Ozeane der geologischen Vergangenheit nicht annehmen. Die diagenetisch stabile $CaCO_3$-Modifikation bestimmt mit ihrem in Lösungen von ~25° C bei K ≈ 0,1 liegenden Verteilungskoeffizienten den Stoffumsatz des Strontiums. Bei diagenetischer Auflösung von Karbonaten in offenen Systemen (große Lösungsmengen) mit Ca/Sr-Verhältnissen > 50 und Ausfällung von Kalzit muß dieser deshalb immer Sr-ärmer werden als die vorhergehenden Phasen. Nur, wenn die Diagenese im offenen System Meerwasser verläuft (Frühdiagenese), enthält der sekundäre Kalzit, unabhängig von der Art der primären Karbonate, 0,1% Sr. Kontinentale Gewässer haben im allgemeinen ein höheres Ca/Sr-Verhältnis als Meerwasser, im Mittel ~300. Allein aus geschlossenen Porenwassersystemen können Kalzite mit höheren Strontiumgehalten ausfallen als sie in primären marinen Kalziten beobachtet werden. Strontiumanalysen zeigen uns somit, daß die meisten Kalke der geologischen Vergangenheit einen Stoffumsatz von mehr als 60% ihrer primären Karbonatminerale erlebt haben. Der sichere Nachweis von primären Bestandteilen

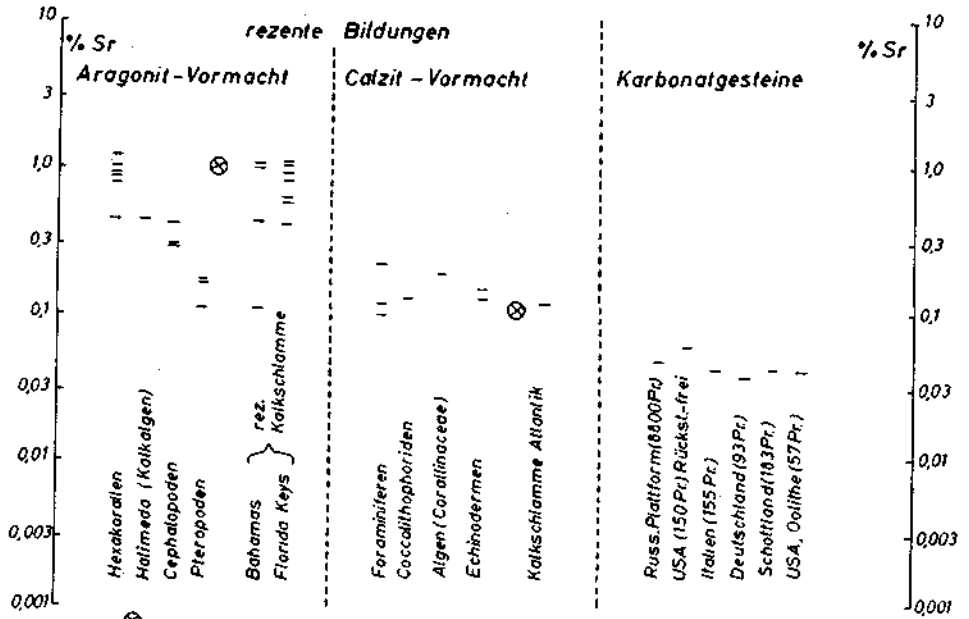

Abb. 2. Sr-Gehalt in rezenten Bildungen und in Karbonatgesteinen.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

ist grundsätzlich mit der Mikrosonde möglich, deren Nachweisgrenze für Sr unter 0,1% liegt. Er fällt aber meist negativ bei Kalken mit mittleren Sr-Gehalten $\leq$ 500 ppm Sr aus. Nur durch Bitumen und höhere Tonanteile bzw. primär hohe Gehalte von Kalzitschalern (Foraminiferen-Ablagerungen) kann der diagenetische Stoffumsatz eingeschränkt oder völlig gehemmt werden. (Seltene Vorkommen von Aragonit in mesozoischen und paläozoischen bituminösen Kalken; unverfestigte Kreide aus Foraminiferen-reichen Lagen wechsellagernd mit verfestigtem Kalk.)

Faziesanalysen der Karbonatablagerung sind unter Umständen auf der Grundlage der diagenetischen Löslichkeit der metastabilen und stabilen $CaCO_3$-Modifikationen und der Strontiumgehalte der letzteren möglich. Karbonate in Riff-Fazies mit erheblichen Aragonit- und Magnesiokalzitanteilen und primär hohen Strontiumgehalten verlieren diese bei der Diagenese vollständiger als Ablagerungen aus dem pelagischen Bereich. Dies führt im Vergleich der beiden Ablagerungsbereiche oft zu einer Umkehr der Ca/Sr-Verhältnisse; primär Riffe <pelagische Ablagerungen, sekundär: Riffe > pelagische Ablagerungen (Beispiele: Alpiner Jura, siehe FLÜGEL & WEDEPOHL, 1967; Oberdevon Harz-Sauerland, unveröffentlichte Untersuchung von EDER, MEISCHNER, WEDEPOHL). Eine Verfeinerung der Faziesanalyse wird durch die möglichen Konvergenzen in den Mischungsverhältnissen primärer und diagenetischer Karbonate ausgeschlossen.

Bei einer kürzlich durchgeführten Untersuchung der Entstehungsbedingungen

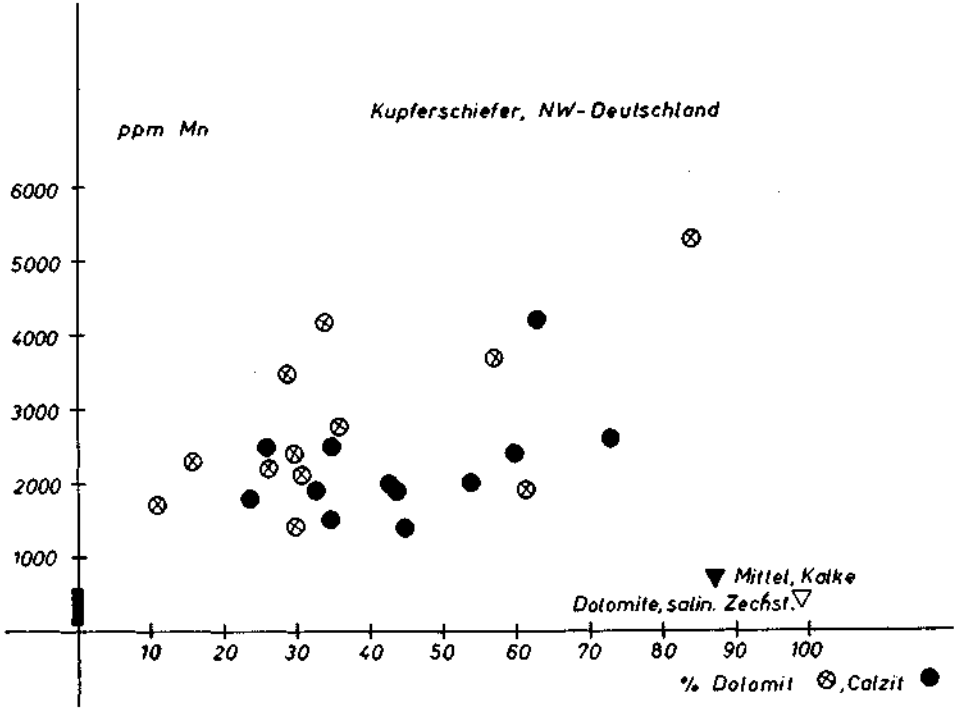

Abb. 3. Mn-Gehalt in Dolomiten und Kalziten des Kupferschiefers (Unterer Zechstein).

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

junger Süßwasserkalke (Travertine) aus Nordwestdeutschland, Württemberg, Jugoslawien, Italien, Persien und der Tschechoslowakei waren die Strontiumgehalte von erheblicher Bedeutung. Zahlreiche Kalke dieser Art (z. B. die aus Nordwestdeutschland) hatten die charakteristischen Ca/Sr-Verhältnisse primärer mariner Kalzite. Dieser Befund läßt sich nur erklären, wenn man die Ca/Sr-Gehalte der relativ Sr-reichen Travertine aus gelösten Gipsen und nicht aus mesozoisch-paläozoischen Kalken des Untergrundes bezieht.

Die erhöhten Mangangehalte in primären oder frühdiagenetischen Karbonatphasen bieten sich als Indikator für euxinische Fazies im Ablagerungsgebiet an. Das soll an zwei Beispielen demonstriert werden. Im Kupferschiefer des Unteren Zechstein enthalten Kalzit und Dolomit etwa fünfmal bzw. zehnmal höhere Mangangehalte als die entsprechenden Karbonatminerale aus nichteuxinischem Ablagerungsmilieu (Abb. 3). Der Strontiumgehalt von ~300 ppm der Kalzite des Kupferschiefers macht für diese eine spätdiagenetische Bildung wahrscheinlich. Die paläogeographisch klar erkennbare Bindung des Vorherrschens von Dolomit an das küstennahe Ablagerungsgebiet muß man als frühdiagenetische Bildung deuten. Deshalb kann man nur diese Karbonatphase benutzen, um auf die Mn-Konzentration des Meerwassers zu schließen. Die Verteilungsgleichgewichte zwischen Dolomit und normalem Meerwasser sind experimentell noch nicht ermittelt worden. Ein Vergleich mit Mn-Konzentrationen in Dolomiten nichteuxinischer Fazies macht für das Kupferschiefermeer mehr als zehnfach erhöhte Mangangehalte wahrscheinlich. In Abb. 3 sind die Mn-, Kalzit- und Dolomitgehalte aus den Proben aufgetragen, in denen eine Karbonatphase vorherrscht (Daten aus WEDEPOHL, 1964). Daraus läßt sich ein mittlerer Mangangehalt im Dolomit und im Kalzit extrapolieren. Im Wasser der euxinischen Fazies (oder im Porenwasser von Sedimenten mit anaerobem Milieu) werden die auf dem Detritus vorhandenen Manganoxyde reduziert und gelöst. Aus diesem Wasser können sie dann bei der Fällung von Karbonaten fixiert werden. Entsprechend sind Tone und Tonschiefer dieser Fazies gewöhnlich durch niedrigere als normale Mangangehalte charakterisiert. Vergleichbare rezente Beispiele mit Manganananreicherungen in Karbonaten und Oxyden hatten MANHEIM, 1961 und HARTMANN, 1964 aus den Becken der Ostsee beschrieben.

Isotopenanalysen von Kohlenstoff und Sauerstoff

Zur Erfassung der Bildungsgeschichte von sedimentären Karbonaten sind unter Umständen auch deren $^{13}C/^{12}C$ und $^{18}O/^{16}O$-Isotopenverhältnisse geeignet (ausgedrückt in $\delta‰^{13}C$ und $\delta‰^{18}O$ als Abweichung von einem internationalen Standard, in unserem Fall: *S*tandard *M*ean Ocean *W*ater). Wegen der umfangreichen Literatur dieses Gebietes vollen wir uns hier auf eine kurze Diskussion der Veränderung der primären Isotopenverhältnisse mariner Kalke durch die Diagenese beschränken. Die Isotopenzusammensetzung von Kohlenstoff und Sauerstoff in Kalken hängt nahezu ausschließlich 1. von der Isotopenzusammensetzung des Wassers (Ozeanwasser, Porenwasser) und des darin gelösten CO_2, 2. von der Isotopenfraktionierung der $CaCO_3$-fällenden Organismen und deren Häufigkeit 3. vom diagenetischen Isotopenaustausch zwischen Porenlösungen und

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

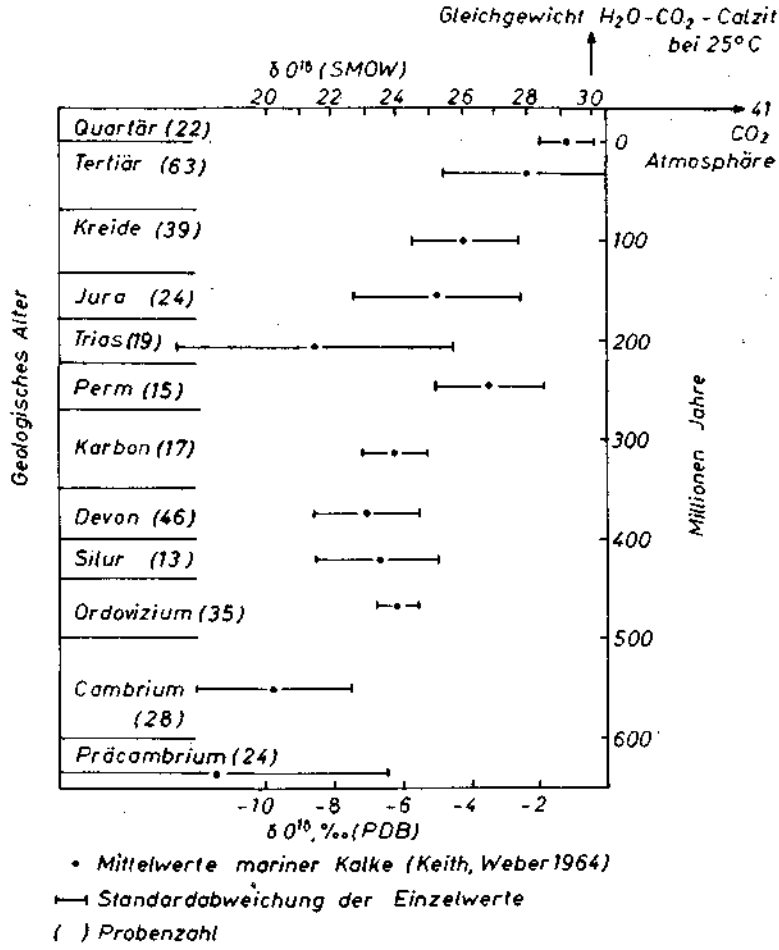

Abb. 4. Änderung von $\delta^{18}O$ bezogen auf SMOW seit dem Präkambrium.
(Siehe auch Nachtrag S. 705)

Karbonatphasen ab. Bisher hat man keine klare und systematische Altersabhängigkeit des mittleren $\delta^{13}C$ in marinen Kalken erkennen können (Keith, Weber, 1964; mit Angaben der vorausgehenden Literatur). Das Mittel des marinen Karbonatkohlenstoffs aller Alter unterscheidet sich nur wenig vom Kohlenstoff des CO_2 im rezenten Meerwasser. CO_2 aus Stoffwechsel und zersetzter organischer Substanz ist wesentlich leichter. Die nicht erkennbare Altersabhängigkeit der Karbonatkohlenstoff-Zusammensetzung muß man so deuten, daß die Diagenese in bezug auf Kohlenstoff weitgehend im geschlossenen System erfolgt. Der entsprechende Befund beim Sauerstoff ist ganz anders (Keith, Weber, 1964). Hier beobachtet man, wie in Abb. 4 erkennbar ist, eine systematische und wahrscheinlich kontinuierliche Änderung zu leichteren Werten um mehr als 10‰ ($\delta^{18}O$ bezogen auf SMOW) von rezenten bis zu präcambrischen Kalken. Die Isotopenzusammensetzung des im Meerwasser gelösten CO_2 kann sich nicht um

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

diesen Betrag geändert haben. Dagegen war das mit ansteigendem Alter häufiger durch die Kalke zirkulierende Porenwasser wegen der zunehmenden Beeinflussung durch Süßwasser isotopisch leichter als Meerwasser. Während der Diagenese haben also Austauschprozesse nach der Art $C^{18}O_3^{2-} + H_2{}^{16}O \rightleftharpoons C^{16}O_3^{2-} + H_2{}^{18}O$ stattgefunden. Den sekundären Einfluß kontinentaler Gewässer auf die Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung hat CRAIG bereits vor mehr als 10 Jahren erkannt (in REVELLE, FAIRBRIDGE, 1957). Nur das Mittel der quartären Kalke von Abb. 4 stimmt mit der Isotopenzusammensetzung von Kalzit und CO_2 im Gleichgewicht mit Meerwasser bei 20—25° C überein. Bis zur Kreide hat die mittlere Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung der Kalke infolge Diagenese bereits um 3‰ abgenommen. Wenn man diese Abnahme in Änderung der Temperatur des Fällungsgleichgewichtes umrechnet, täuscht die Diagenese eine Temperaturzunahme des Ozeanwassers vom Quartär bis zur Kreide von 15° C vor (Änderung $\delta^{18}O$ um 0,2‰ entspricht 1° C). Die große Schwierigkeit der so wünschenswerten Paläotemperaturbestimmung liegt in der diagenetischen Veränderung der Karbonate. Wie wir aus Abb. 4 und aus der Strontiumbilanz (Abb. 2) entnehmen können, hat in den Kalken schon im Laufe einer relativ kurzen geologischen Geschichte ein beträchtlicher bis völliger Stoffumsatz stattgefunden, der eine Bestimmung der Ablagerungstemperatur unmöglich macht. Ausnahmen bilden Teile von Cephalopodenschalen und -rostren, pleistozäne und rezente Foraminiferen, erhaltene Aragonitreste usw., bei denen man unter Umständen aus zusätzlichen Kriterien (Sr-Gehalte) auf Erhaltung des Primärbestandes schließen kann. Zusätzliche Unsicherheit in der Paläotemperaturbestimmung wird verursacht durch spezifische physiologische Fraktionierungseffekte und die unbekannte Isotopenzusammensetzung des Meerwassers der geologischen Vergangenheit (z. B. mit und ohne Eismassen).

Die geochemischen Methoden der Faziesanalyse werden nur dann zunehmende Bedeutung bekommen, wenn wir ihre Anwendbarkeit im einzelnen Fall kritisch prüfen.

Literatur

BERNER, R. A.: Activity coefficients of bicarbonate, carbonate, and calcium ions in sea weater. — Geochim. et Cosmochim. Acta *29*, 947—965, London 1965.

BERNER, R. A.: Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments. — Am. J. Science *264*, 1—36, New Haven 1966.

BERNER, R. A.: Section 26-G in: WEDEPOHL, K. H. et al. Handbook of Geochemistry. Vol. II; Springer Berlin-Heidelberg-New York, 1970.

BILLINGS, G. K. B., & RAGLAND, P. C.: Geochimistry and mineralogy of the Recent reef and lagoonal sediments south of Belize, Br. Honduras. — Chem. Geol. *3*, 135—153, 1969.

DALY, R. A.: First calcareous fossils and the evolution of the limestones. — Bull. Geol. Soc. Amer. *20*, 153—170, Baltimore 1909.

FLÜGEL, H. W., & WEDEPOHL, K. H.: Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der nördlichen Kalkalpen. Ein Beitrag zur Diagenese von Karbonatgesteinen. — Contr. Mineral. Petrol. *14*, 229—249, Heidelberg 1967.

HARTMANN, M.: Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. — Meyniana *14*, 3—20, Kiel 1964.

HOLLAND, H. D., HOLLAND, H. J., & MUNOZ, J. V.: The coprecipitation of cations with $CaCO_3$. II. The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite between 90 and 100° C. — Geochim. et Cosmochim. Acta *28*, 1287—1304, Oxford 1964.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

KEITH, M. L., & WEBER, J. N.: Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. — Geochim. et Cosmochim. Acta *28*, 1787—1816, Oxford 1964.

KINSMAN, D. J. J.: Coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite from seawater at 15—95° C. — Program GSA-Meeting, 1965.

LI, Y. H., TAKAHASHI, T., & BROECKER, W. S.: Degree of saturation of $CaCO_3$ in the oceans. — J. Geoph. Res. *74*, 5507—5525, Richmond 1969.

MANHEIM, F. T.: A geochemical profile in the Baltic Sea. — Geochim. et Cosmochim. Acta *25*, 52—70, Oxford 1961.

OXBURGH, U. M., SEGNIT, R. E., & HOLLAND, H. D.: Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions. — Program GSA-Meeting, p. 95 A, Pittsburgh 1959.

PETERSON, M. N. A.: Calcite: rates of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific. Science *154*, 1542, New York 1966.

PYTKOWICZ, R. M.: Calcium carbonate saturation in the ocean. Limnology and Oceanogr. *10*, 220—225, Baltimore 1965.

REVELLE, R., & FAIRBRIDGE, R.: Carbonates and carbon dioxide. In: Treatise on Marine Ecology and Paleoecology. — Geol. Soc. Amer. Mem. *67*, 239—295, New York 1957.

SAVELLI, C., & WEDEPOHL, K. H.: Geochemische Untersuchungen an Sinterkalken (Travertinen). — Contr. Mineral. Petrol. *21*, 238—256, Heidelberg 1969.

TUREKIAN, K. K., & WEDEPOHL, K. H.: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. — Bull. Geol. Soc. Amer. *72*, 175—192, New York 1961.

VINOGRADOV, A. P., & RONOV, A. B.: Composition of the sedimentary rocks of the Russian platform in relation to the history of its tectonic movements. — Geochemistry (Engl. Transl.) *6*, 533—559, Washington 1956.

WEDEPOHL, K. H.: Untersuchungen am Kupferschiefer in Nordwestdeutschland; ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminöser Sedimente. — Geochim. et Cosmochim. Acta *28*, 305—364, Oxford 1964.

WEDEPOHL, K. H.: Kapitel 36: Geochemie, in R. BRINKMANN (Herausgeber): Lehrbuch der Allgemeinen Geologie; 548—606, Enke, Stuttgart 1967.

WEDEPOHL, K. H., CORRENS, C. W., SHAW, D. M., TUREKIAN, K. K., & ZEMANN, J.: Handbook of Geochemistry Vol. I, II/1, II/2; Springer Berlin-Heidelberg-New York 1969/70.

Nachtrag während des Drucks: Neue Messungen unseres eigenen Isotopenlabors bestätigen den Befund von KEITH und WEBER (1964) mit den folgenden Mischungsproben:

Mischung 16, deutsche Kreidekalke $\delta\,^{18}O$ — 4,0‰ PDB
Mischung 45, deutsche Jurakalke $\delta\,^{18}O$ — 3,3‰ PDB
Mischung 32, deutsche Devonkalke $\delta\,^{18}O$ — 7,6‰ PDB

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt

Jahr/Year: 1970

Band/Volume: 1970

Autor(en)/Author(s): Wedepohl K. H.

Artikel/Article: Geochemische Daten von Sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert 692-705