

# Elementanalysen

## Mikro-XRF

(SKM 31 – SKM 43)

## **Methodik**

Mit Hilfe einer hochauflösenden Mikro-XRF kann die flächenhafte Verteilung chemischer Elemente charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wurden angeschliffene Gesteinsproben mithilfe einer Bruker Tornado M4  $\mu$ -XRF in einem engen Raster (20  $\mu$ m) untersucht.

Die Methode beruht auf der engen Fokussierung eines Röntgenstrahls auf etwa 20  $\mu$ , kombiniert mit der schnellen spektroskopischen Analyse des Signals (der Atomhüllen chemischer Elemente) und dem Prinzip des Rasterings, d.h. der systematischen Erfassung von Punkten in gleichem Abstand. Alle Daten liegen digital vor. Das Gerät operierte im Flächenmodus. Insgesamt wurde die Elementverteilung von 43 Proben charakterisiert.

### *Vorgang der Messung*

Die Probe wurde horizontal auf der Bühne gelagert, dicht unter den Röntgenkopf gefahren und durch computergesteuerte Bühnenbewegung unter dem ortsstabilen Röntgenkopf zunächst im Detail optisch gescannt und dann mit dem gebündelten Röntgenstrahl abgetastet. Das "composite spectrum" jedes Pixels (ca. 20\*20 $\mu$ ) wird in die charakteristischen Röntgenfluoreszenz-Spektren der Elemente aufgelöst und flächenhaft in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die unterschiedlichen Intensitäten der Frequenzbereich sind ein Maß für die quantitativen Gehalte.

### *Auswertung*

Folgende Elemente wurden ausgewertet und in der flächenhaften Verbreitung dargestellt:

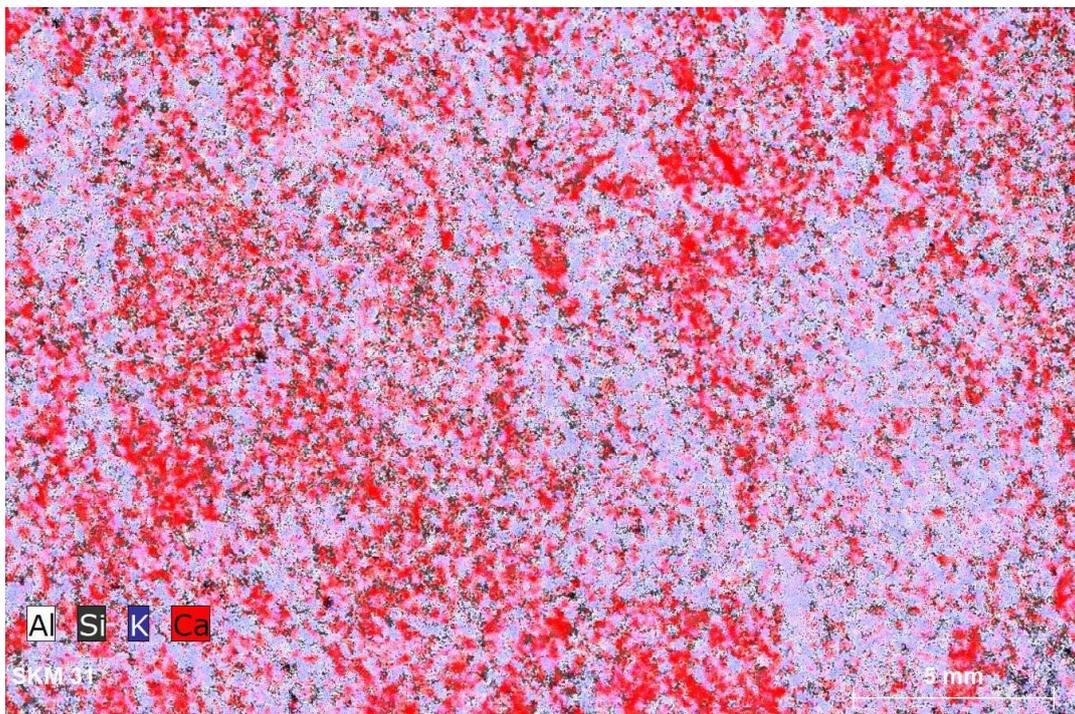
Al, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Sr, Ti, und V.

In die Auswertung wurden vor allem kombinierte Karten einbezogen, um die Mineralphasen zu charakterisieren:

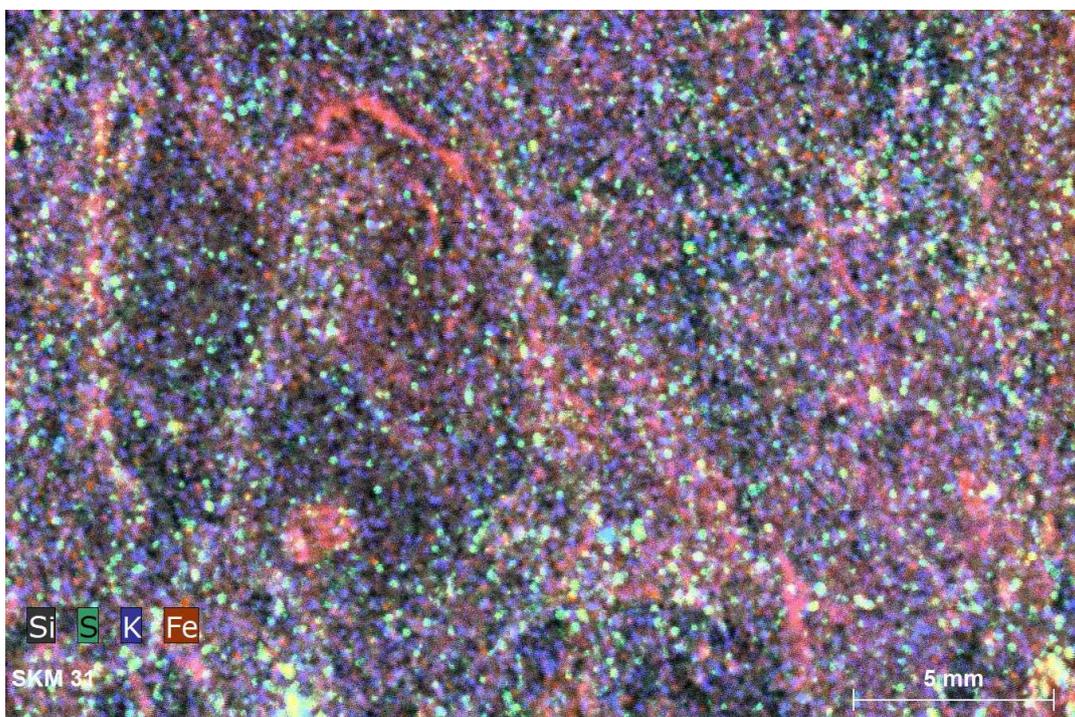
1. Karte: Al, Si, K, Ca
2. Karte: Al, Si, P, Ti
3. Karte: Si, S, K, Fe
4. Karte: Si, S, Mg, Ca

Zur Darstellung kamen in diesem Bericht nicht alle generierten Karten der Elementverteilung, sondern nur eine kleine Auswahl, die aber meist genügt, um die Mineralphasen mit hoher Sicherheit zu charakterisieren. Sämtliche Karten (14 Einzelemente, 4 kombinierte Darstellungen) für jede Probe wurden digital hinterlegt. In den digitalen Unterlagen finden sich auch die vom Gerät berechneten Elementgehalte der Proben in Masse% und Mol% (Excel-Datei).

Probe SKM31, B 1981E/66 (177-457 m?), Oberkreide (Santon)

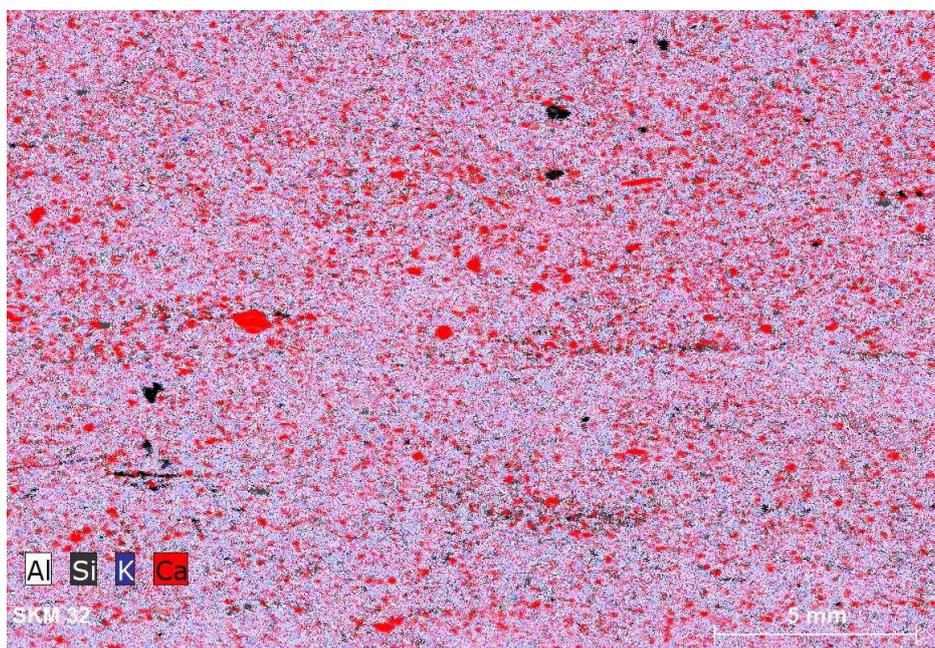


Der feinsandige, tonige Siltstein verfügt über einen wechselnden Karbonatanteil (Calcium-rot), der durch Bioturbation unregelmäßig verteilt ist. Die Klasten erscheinen grau und weiß.

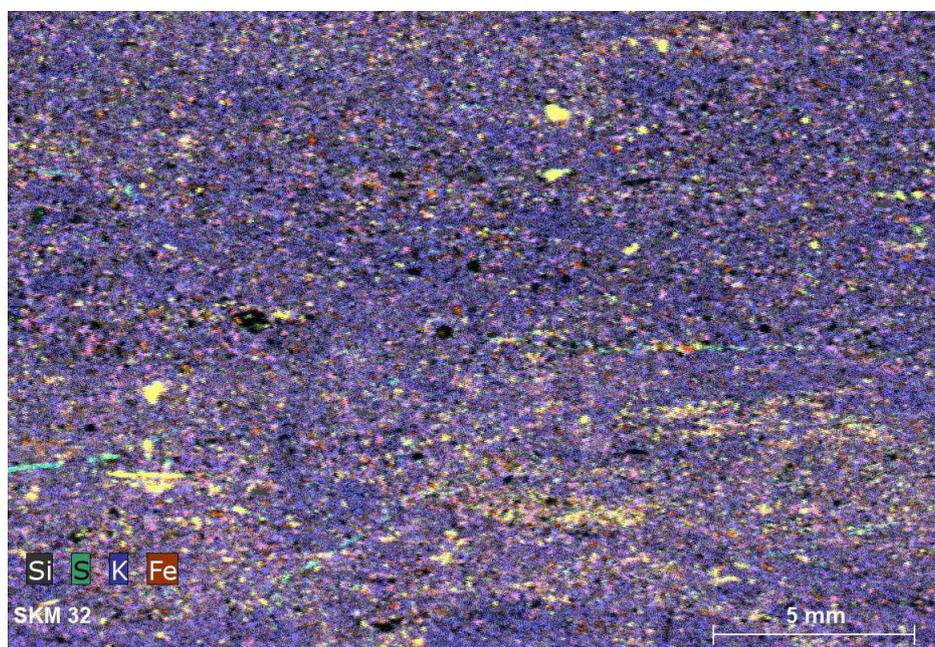


Die feinen Quarz- und Feldspatkörner bilden ein homogenes Gefüge. Pyrit (gelbe und grüne Körner im Siltbereich) ist gleichmäßig verteilt. Eisen ist zusätzlich in einer zweiten Phase enthalten, die als Limonit interpretiert wird.

Probe SKM32, Sp 101/61 (1087 m), Oberkreide (Oberes Turon)



Das Gestein enthält zahlreiche karbonatische Klasten und feinverteilte Siliziklasten im Silt- und Feinsandbereich.

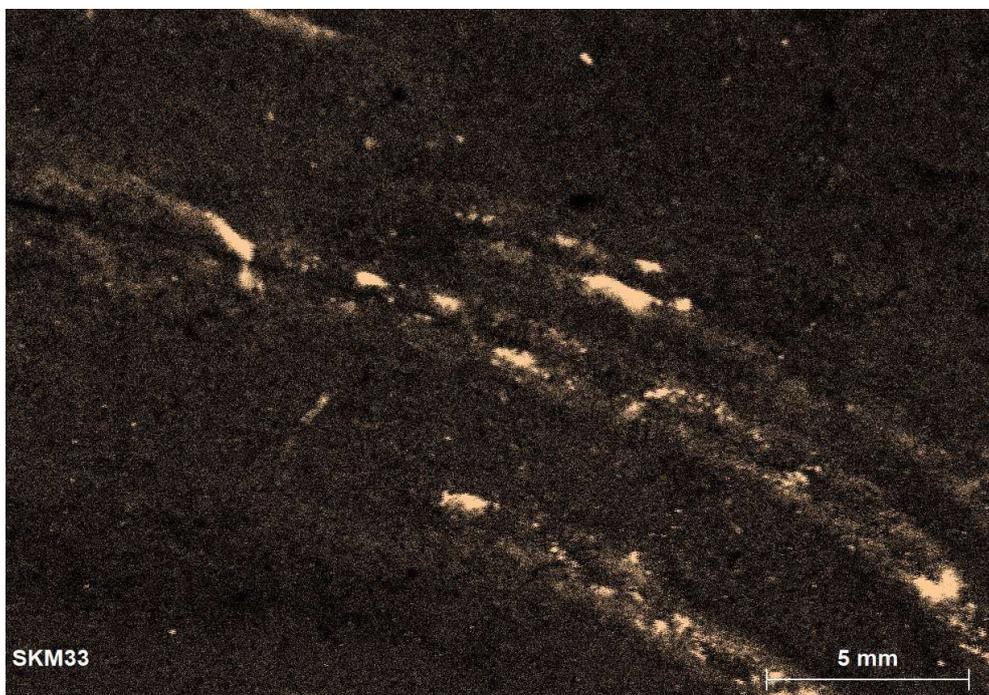


Der Pelitgehalt in der Matrix erzeugt die gleichmäßige Blaufärbung durch das Kaliumsignal. Es sind keine größeren Quarzklasten zu erkennen. Die schwarzen Bestandteile sind sämtlich karbonatische Bioklasten.

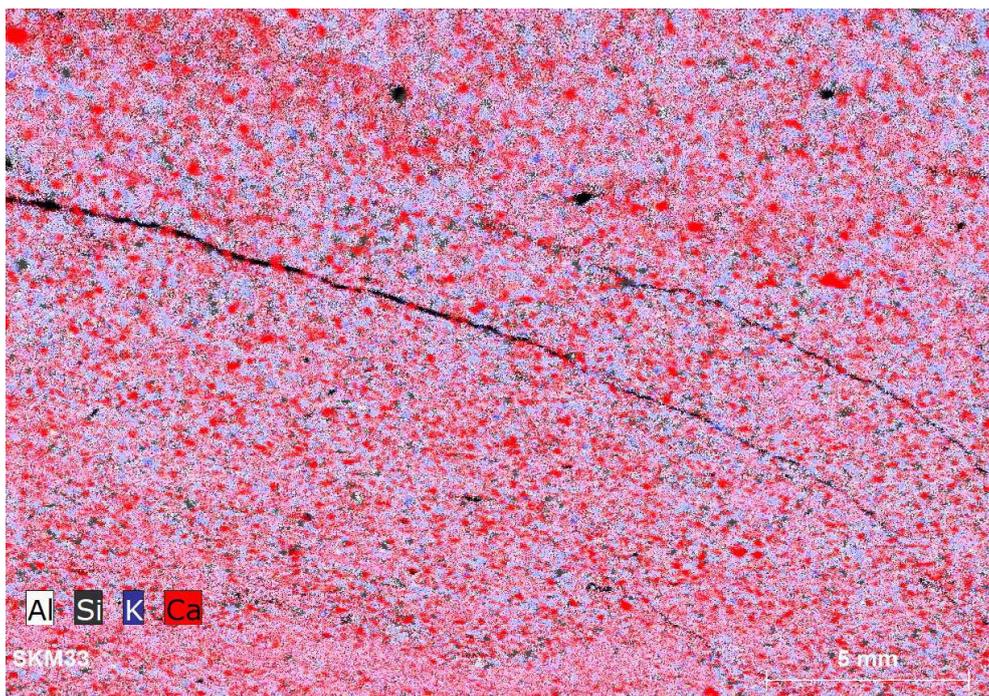
Probe SKM33, Sp 67/59 (303,0-305,5 m), Oberkreide (Mittelturon)



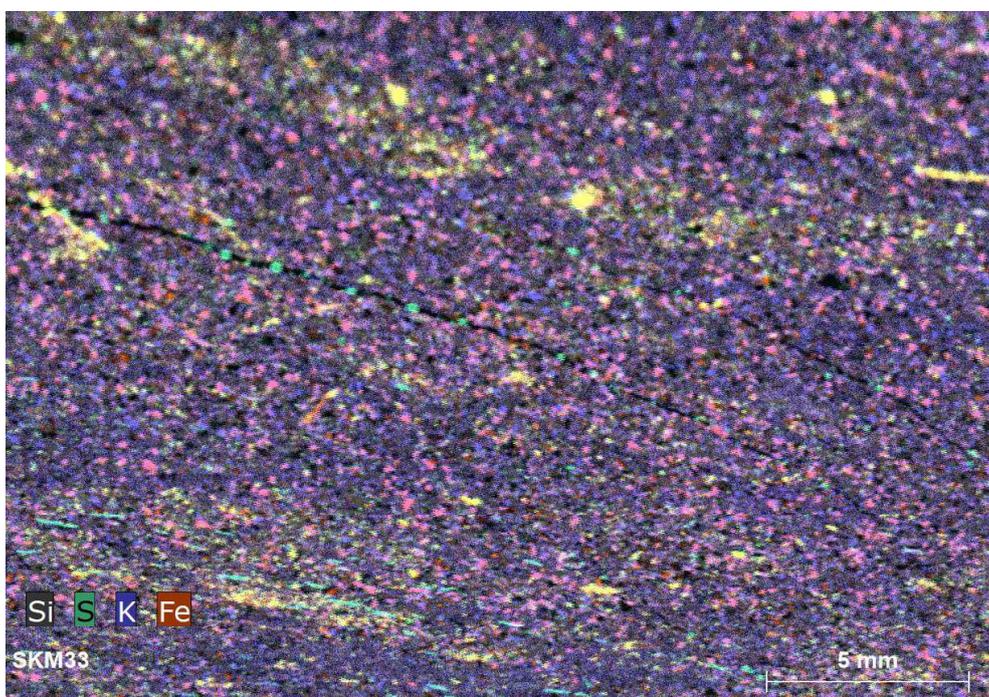
Die Probe des kalkig-sandigen Siltsteins zeigt im optischen Scan deutliche Risse, die dunkler erscheinen (offene Klüfte).



Die Umgebung dieser Risse zeigt Anreicherungen von Strontium (vermutlich Strontianit, da kein auffälliges Signal in der Schwefelverteilung zu beobachten ist). Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass während der Diagenese entlang der Risse Fluidmigration stattfand.

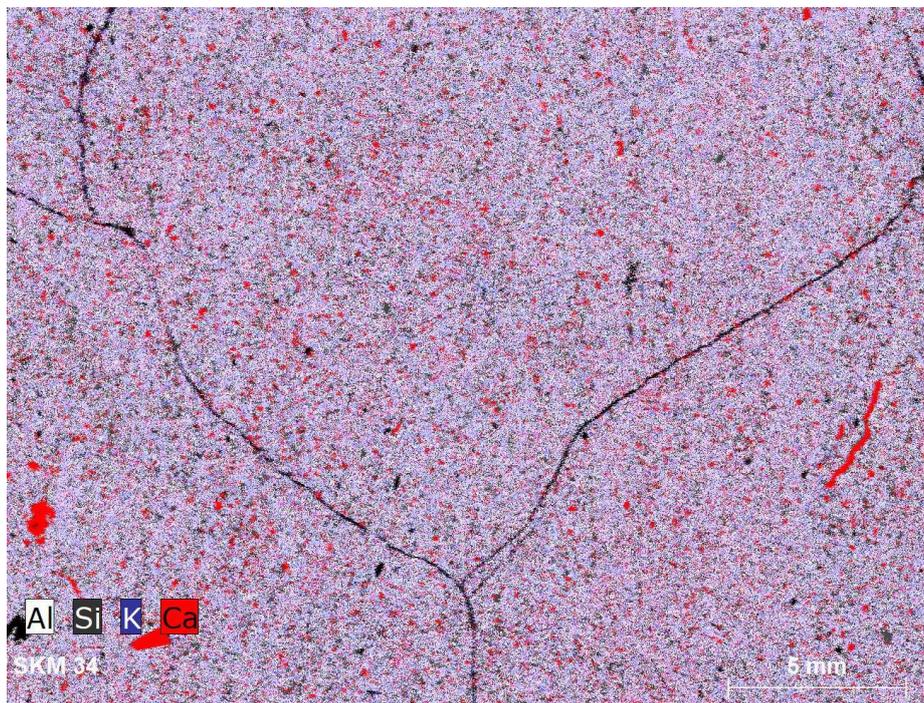


Das Gefüge des kalkigen Siltsteins ist weitgehend homogen. Der Zement ist ungleichmäßig verteilt. Klaster enthalten viel Silizium und Aluminium. Die diagonal durch das Bild verlaufenden Risse sind offen und liefern kein Signal.

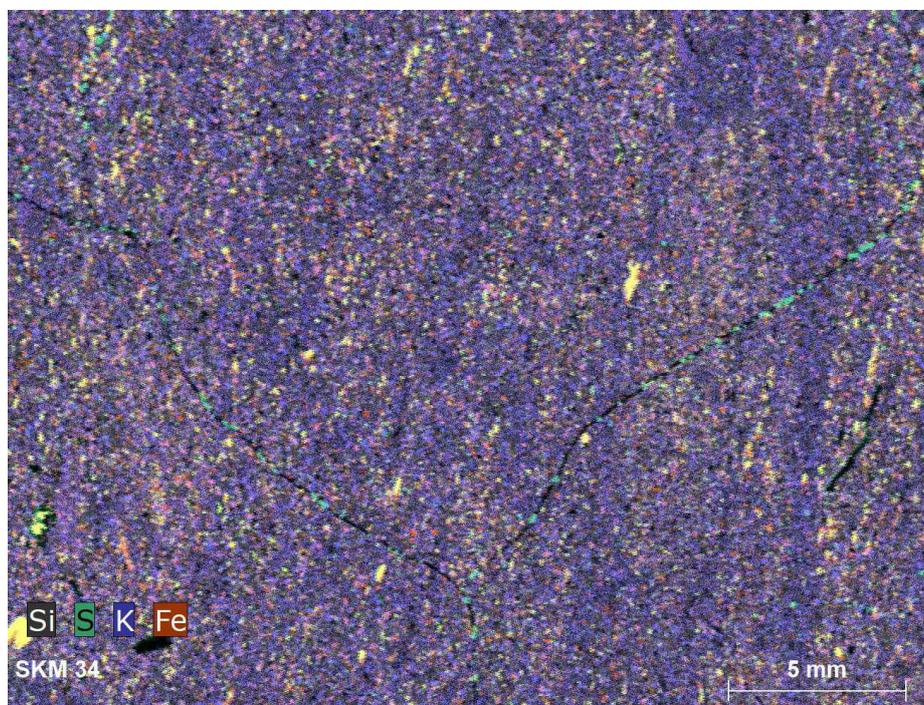


In der Umgebung der Risse sind die Pyritgehalte (gelb) niedriger. Das Schwefelsignal im größten Riss (grüne Punkte) kennzeichnet eine Sulfat-Mineralisation (vermutlich Baryt). Die flachen Klaster mit einem deutlichen Schwefelsignal markieren wahrscheinlich Kerogen-Fragmente (ohne Pyritbildung).

Probe SKM34, Sp 101/61 (1028 m), Oberkreide (Oberes Turon)

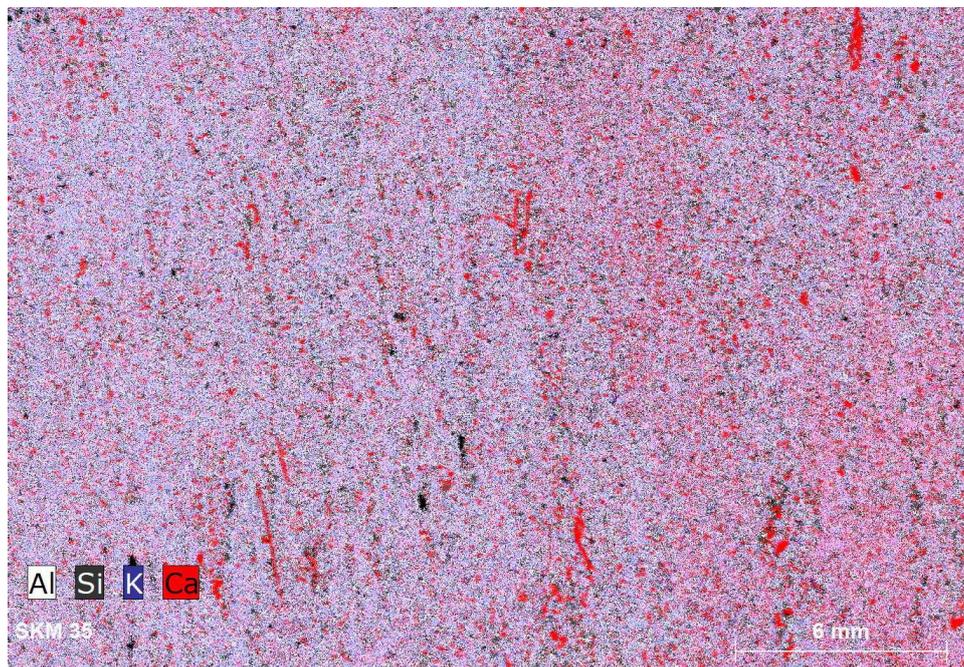


Das überwiegend klastische, feinkörnige Gestein enthält vergleichsweise wenig Karbonat, das in Form von calcitischen Bioklasten (rot) und Zement auftritt. Die geringe Korngröße gestattet nicht, die Einzelkörner aufzulösen. Der gegabelte Riss ist offen und erscheint deshalb schwarz.

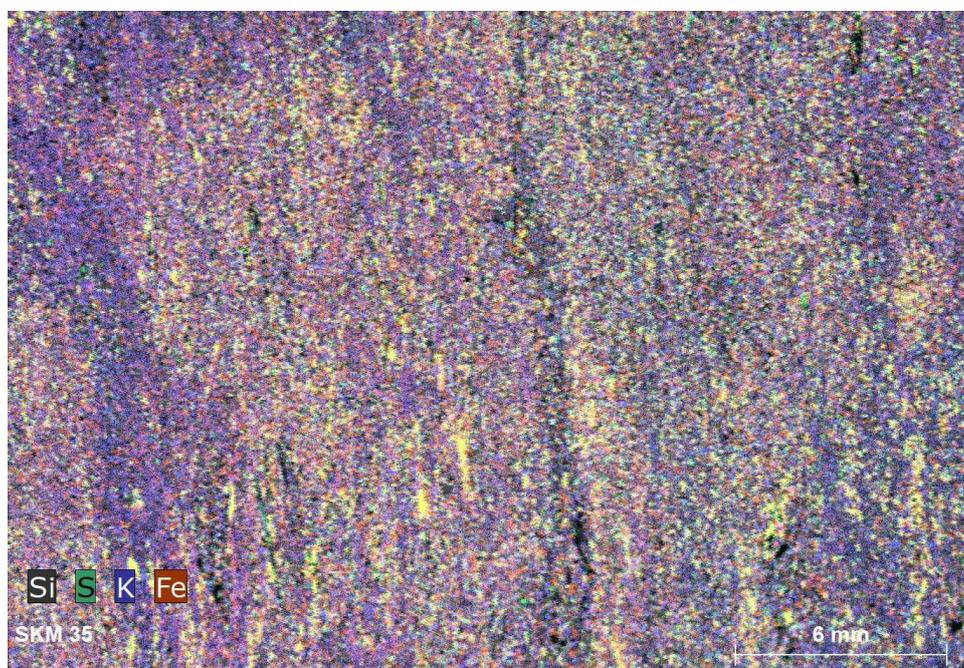


In der siliziklastischen, teilweise illitischen Matrix (Kalium und Silizium) ist Pyrit verteilt (gelb durch Überlagerung von Fe und S), der bis zu 1 mm große Aggregate bildet. Eine weitere Phase, die Schwefel enthält, ist in den offenen Rissen sichtbar (grün). Es wird Kerogen vermutet, da kein Signal eines Metalls am gleichen Ort festgestellt wurde.

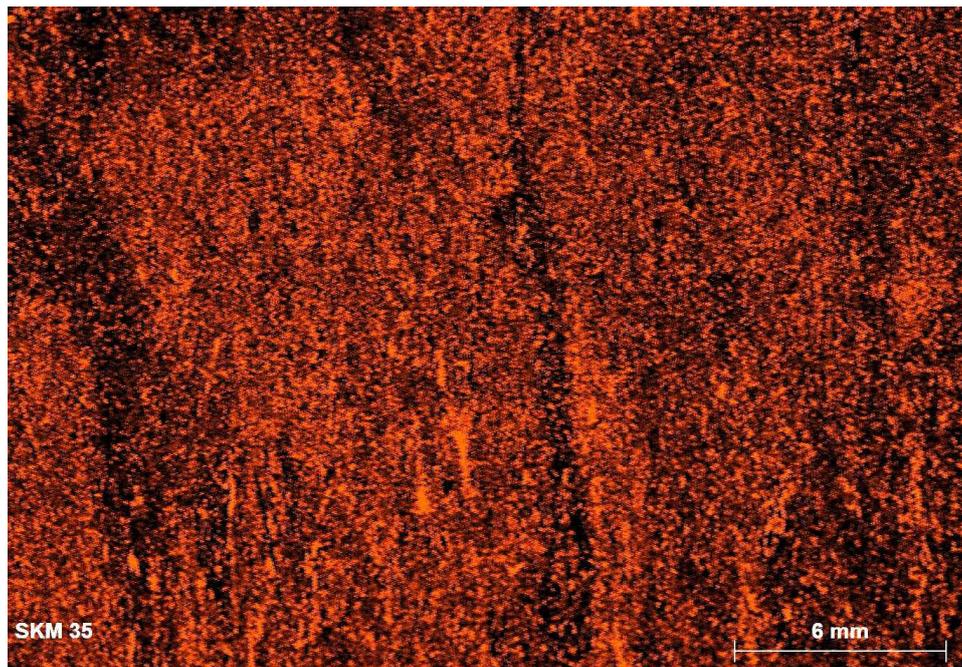
Probe SKM35, Sp 101/61 (867 m), Oberkreide (Coniac)



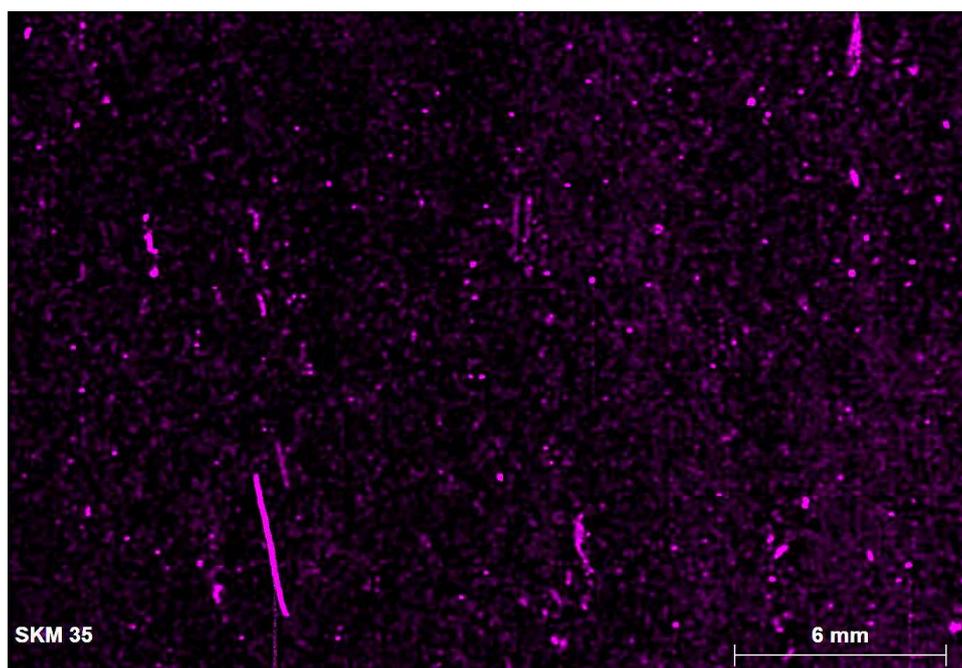
Das Gestein ist weitgehend homogen, die blassen Farben widerspiegeln ein Gemisch aus Siliziklasten und Karbonatpartikeln (Bioklasten) in einer pelitisch-karbonatischen Matrix. Einzelne, größere Quarze verraten sich durch die dunkelgrauen Farben.



Das Gestein ist relativ reich an Pyrit, wie die Schwefelgehalt von 1,3 Masse% verraten. Eisen schlägt mit fast 10 Masseprozent zu Buche. Pelitische Matrix und Quarzkörner verschwimmen wegen der geringen Korngröße nahe des Auflösungsvermögens zu einer blaugrauen Matrix.

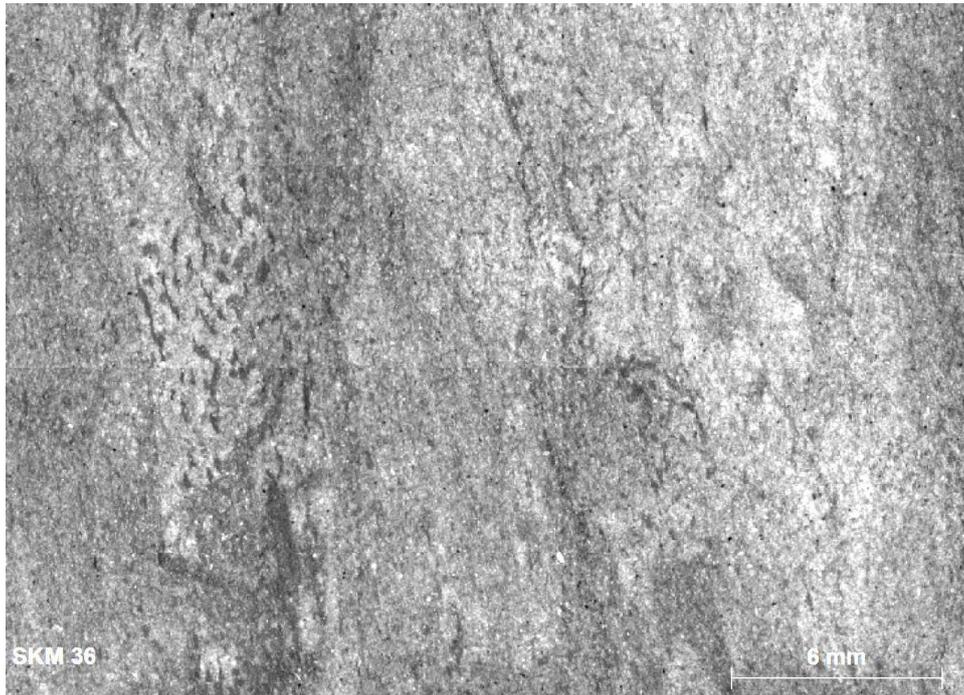


Eisen (orange) ist inhomogen verteilt. Zusammen mit Schwefel bildet es zahlreiche Pyrit-Framboide. Ihre Verbreitung entspricht der des Schwefels, so dass nur die Sulfidphase anzunehmen ist.

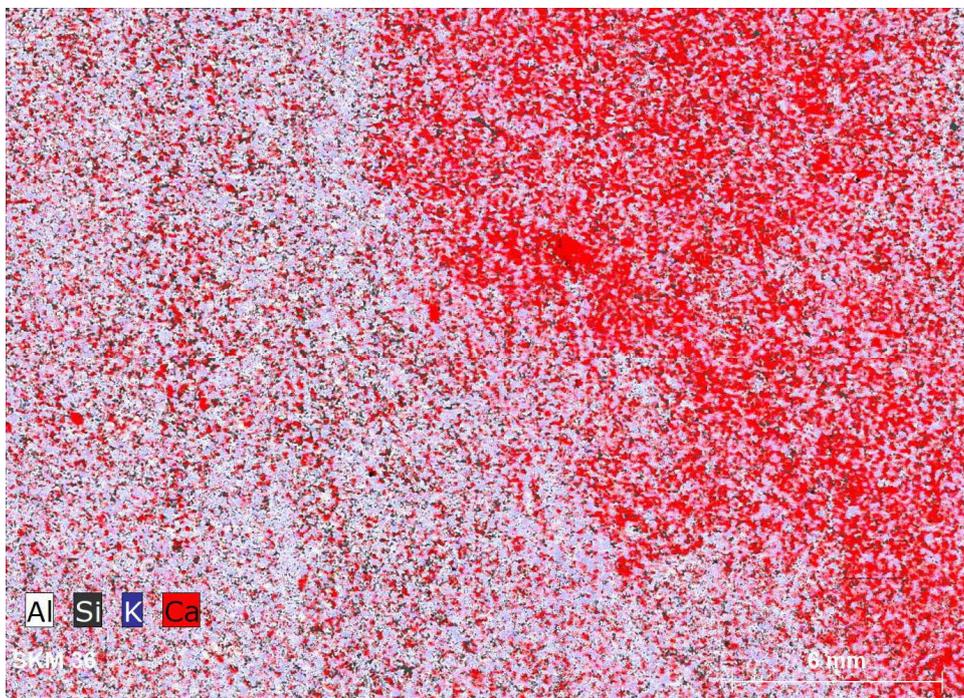


Eine Besonderheit repräsentiert das reichliche Vorkommen von Phosphor. Die körnigen Strukturen repräsentieren klastischen Apatit, wobei unklar ist, ob er dem Detritus zuzuordnen oder biogener Natur ist. Das längliche Fragment links unten liegt in der Schichtung und besteht aus Hydroxylapatit. Es handelt sich wahrscheinlich um den Querschnitt einer Fischechuppe.

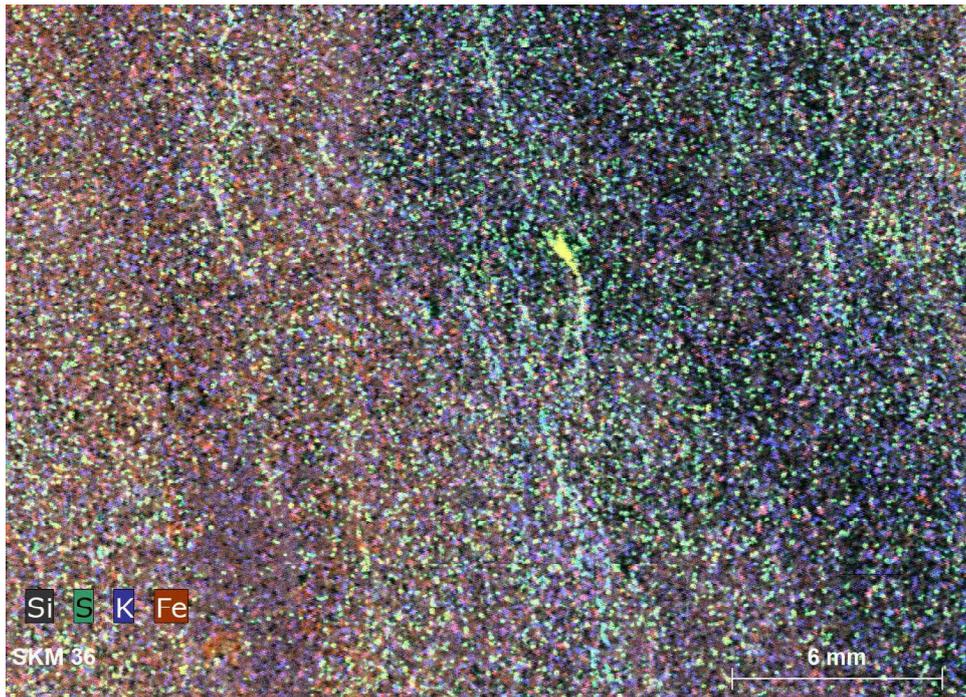
Probe SKM36, B 1983/66 (281,0-307,1 m), Oberkreide (unspezifiziert, Coniac – Santon)



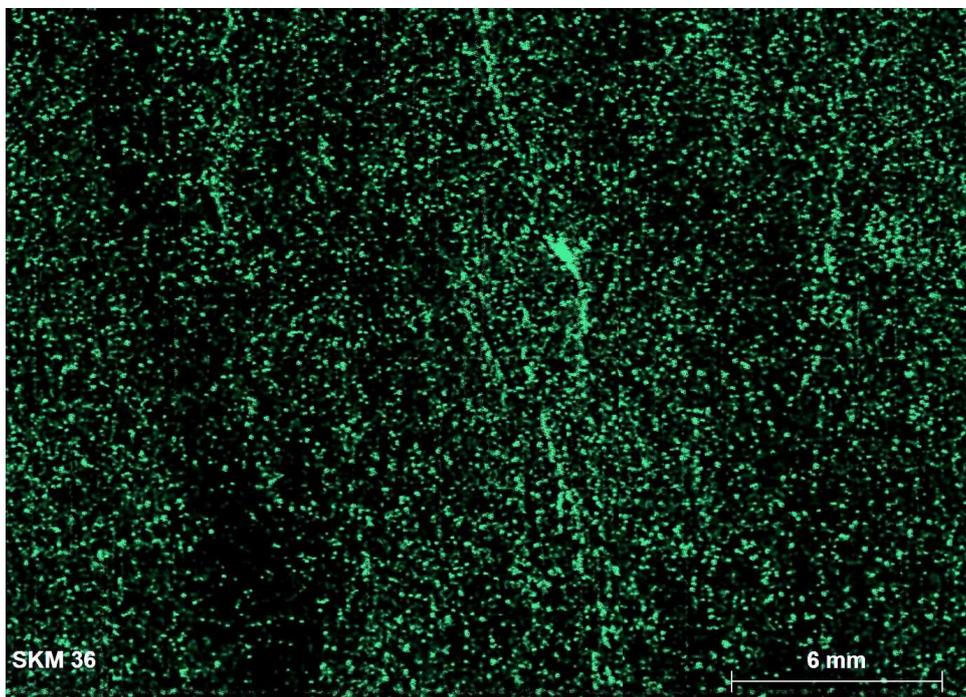
Der flasrige Pläner ist stark durch Bioturbation strukturiert (optischer Scan), wobei mehrere Grabangenerationen feststellbar sind. Sie zeichnen sich durch helle und dunkle Bereiche aus.



Deutlich sind eine karbonatreiche (rot: Calcium) und eine siliziklastendominierte Domäne sichtbar. Das Korngrößenspektrum ist nahe am Auflösungsvermögen des Geräts, so dass Quarze nicht dunkelgrau erscheinen, sondern durch das Ca- und das K+Al –Signal der karbonatisch-pelitischen Matrix überstrahlt werden.

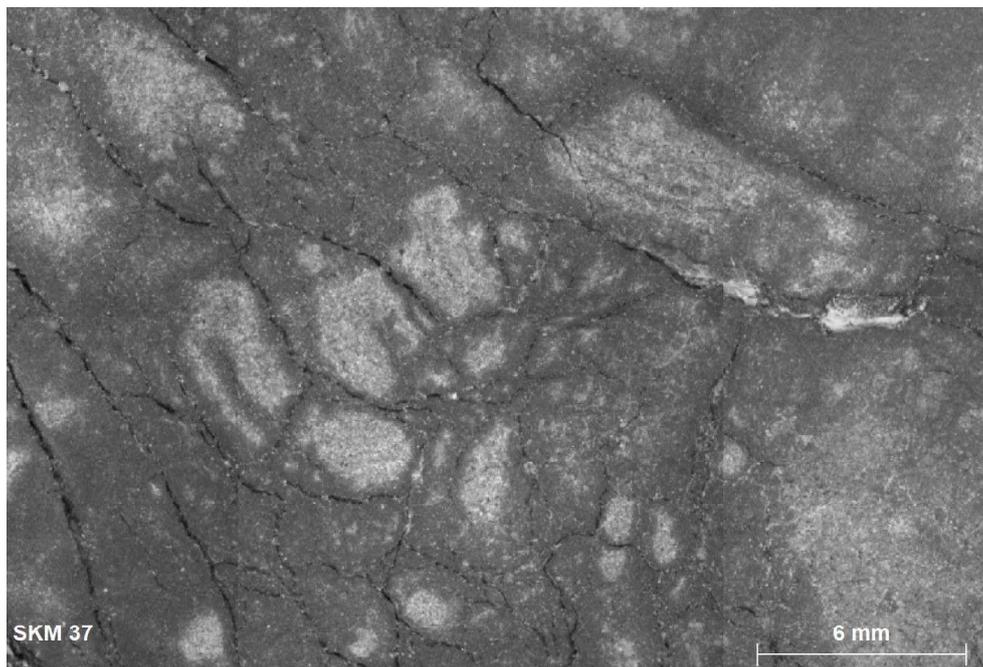


Der weit verbreitet Pyrit wird durch das gelbe Additionssignal von Eisen und Schwefel visualisiert. Die karbonatischen Partien geben bei der gewählten Element-Kombination kein Signal und erscheinen deshalb dunkel.

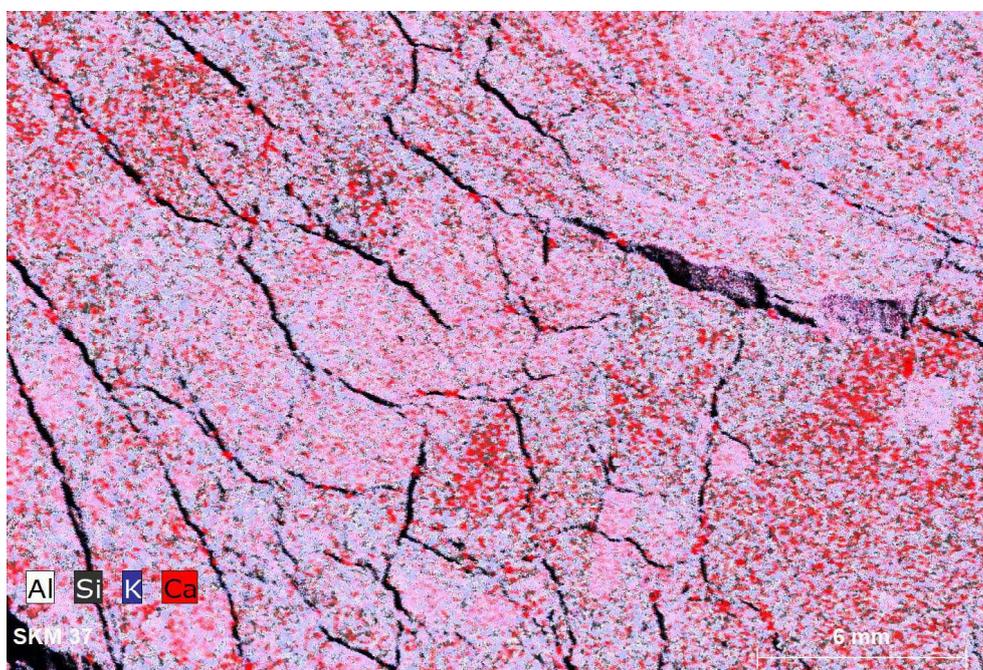


Die Grenze zwischen den beiden Domänen wird durch einen Drucklösungssaum markiert, in dem unlöslicher Pyrit angereichert ist. Er wird hier durch die Schwefelkarte angezeigt.

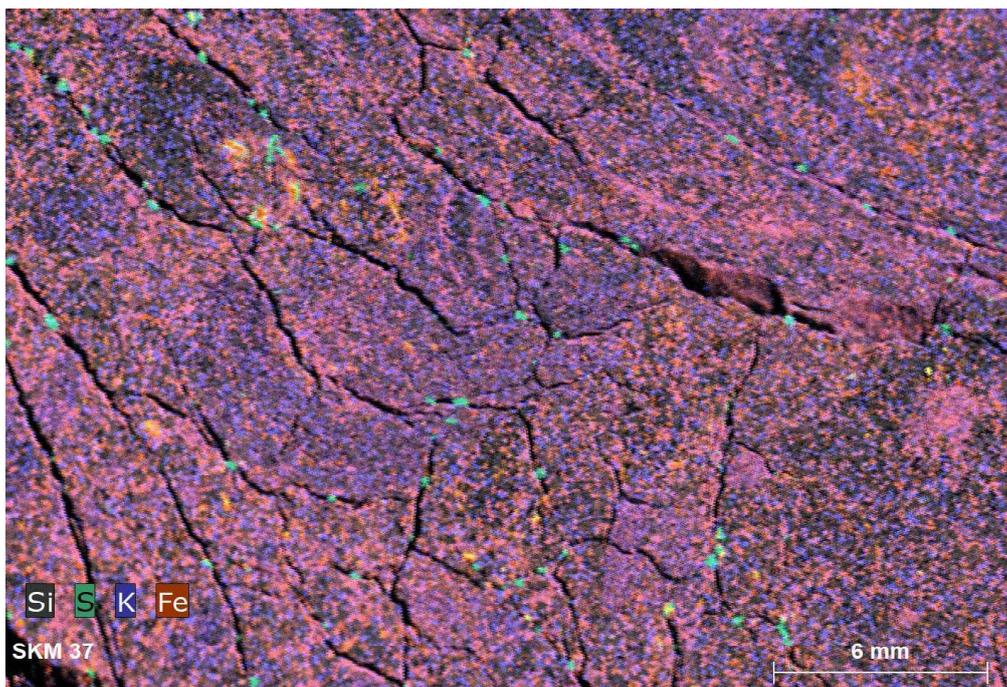
Probe SKM37, B1980 (318,3-321,5 m), Oberkreide (unspezifiziert)



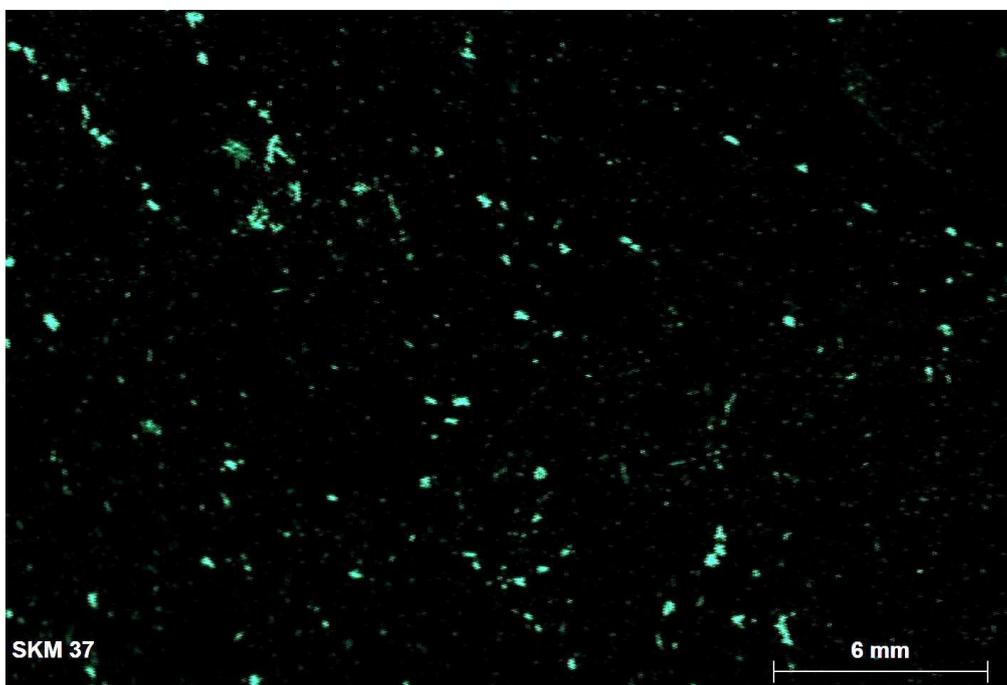
Der kalkig-schluffige Feinsand weist ein bioturbates Gefüge und zahlreiche Risse auf (optischer Scan). Die Schrumpfrisse entstanden wahrscheinlich durch Austrocknung des Sediments.



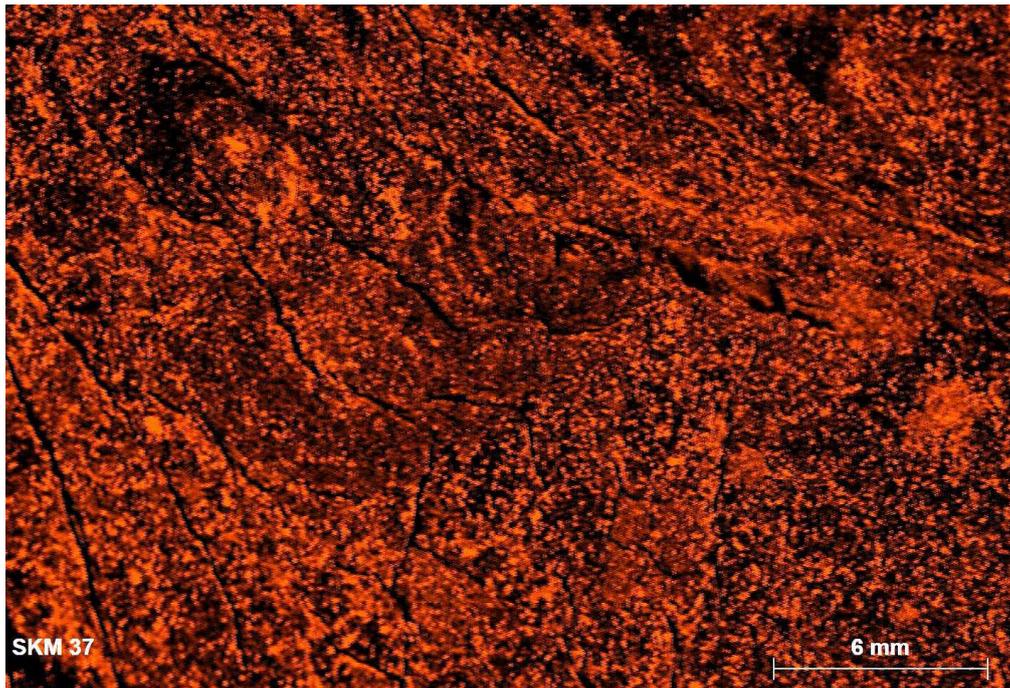
Die Auflösung des Geräts genügt nicht, um die Einzelkörner vollständig aufzulösen. Der karbonatische Zement ist unregelmäßig verteilt. Quarz- und Feldspatkörner der Silt- und Feinsandgröße sind homogen über die Fläche verteilt.



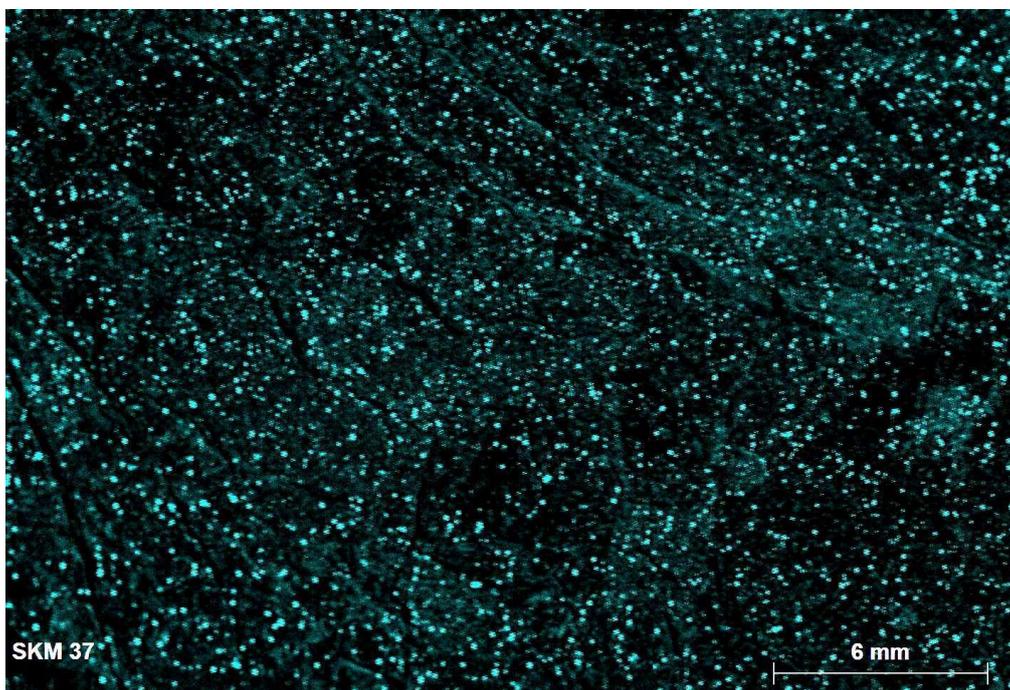
Im kombinierten Bild der Elemente Silizium, Kalium, Schwefel und Eisen werden die variierenden Pelitgehalte (Si und K) deutlich. Je stärker die Blautöne sind, desto höher ist der Illitgehalt. Pyrit wird gelb dargestellt. Die grünen Farben in den Klüften sind charakteristisch für eine Sulfatphase, da die anderen ausgewählten Elemente nicht erscheinen. Sie fallen mit dem Calcium zusammen. Es handelt sich um das Verwitterungsmineral Gips.



Schwefel ist im Pyrit gebunden. Dabei treten bis zu 0,5 mm große Querschnitte würfelförmiger Kristalle hervor, Framboide sind nicht verbreitet. Deutlich erscheinen klufftgebundene Signale, die keine Verbindung zum Eisen zeigen.

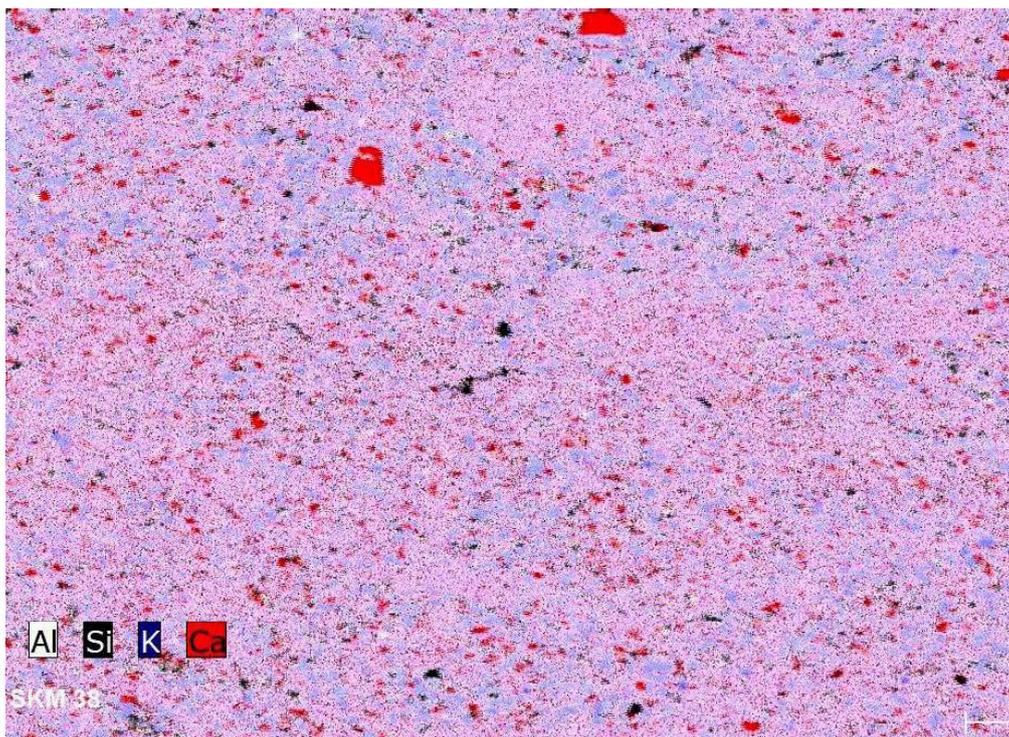


Eisen zeichnet eine körnige Struktur nach. Sie geht größtenteils auf diagenetische Pyritbildung zurück, wie die Verteilung des Schwefels zeigt. Zusätzlich gibt es aber noch eine oxidische Phase (Titanomagnetit?, titanreicher Limonit?), wie die Korrelation mit dem Titansignal zeigt.

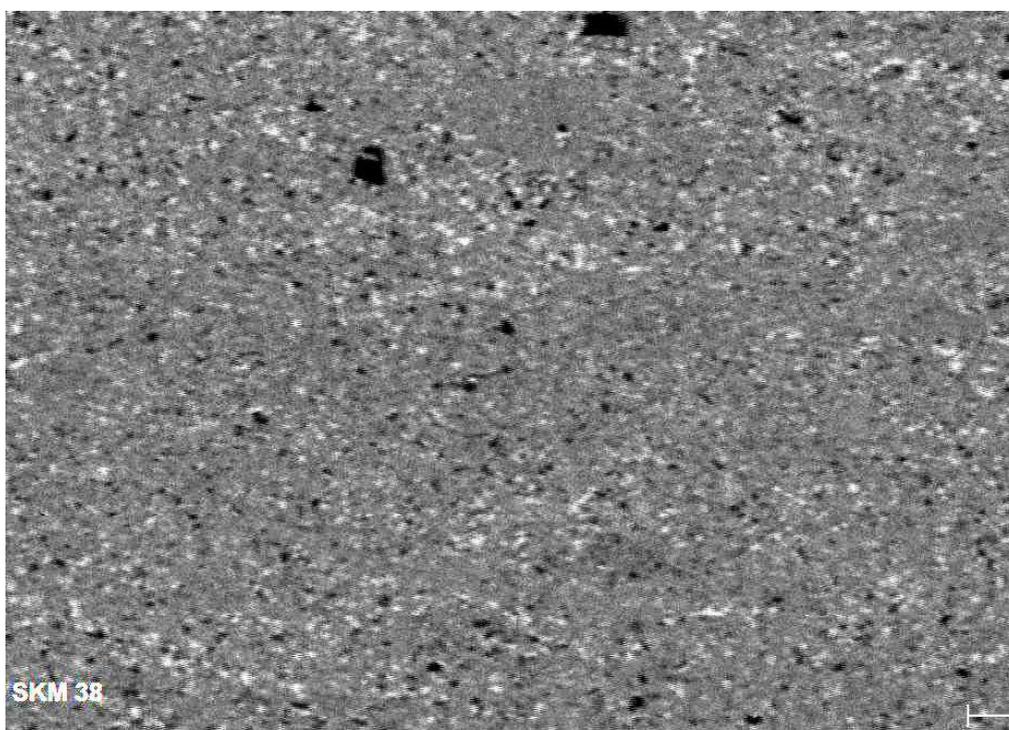


Die Titanverbreitung korreliert nicht mit dem Schwefel, aber stark mit dem Eisensignal. Beide Elemente bilden eine gemeinsame Phase; vermutlich Titanomagnetit oder Ilmenit in den Körnern und titanreicher Limonit in den diffusen Bereichen.

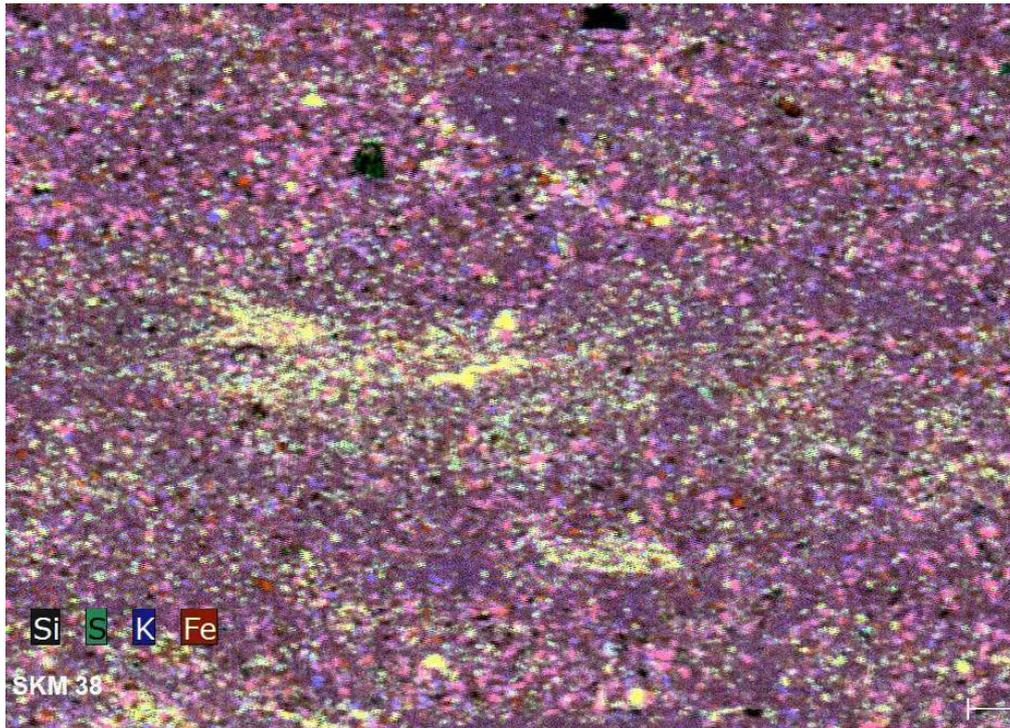
Probe SKM38, Sp 67/59 (347,9-349,6 m), Oberkreide (Mittel-Turon)



Das Korngrößenspektrum ist nahe am Auflösungsvermögen des Geräts, so dass Quarze nicht dunkelgrau erscheinen, sondern durch das Ca- und das K+Al –Signal der karbonatisch-pelitischen Matrix überlagert werden. Sie erscheinen deshalb hellblau. Das Gestein enthält große Bioklasten, die rot erscheinen.

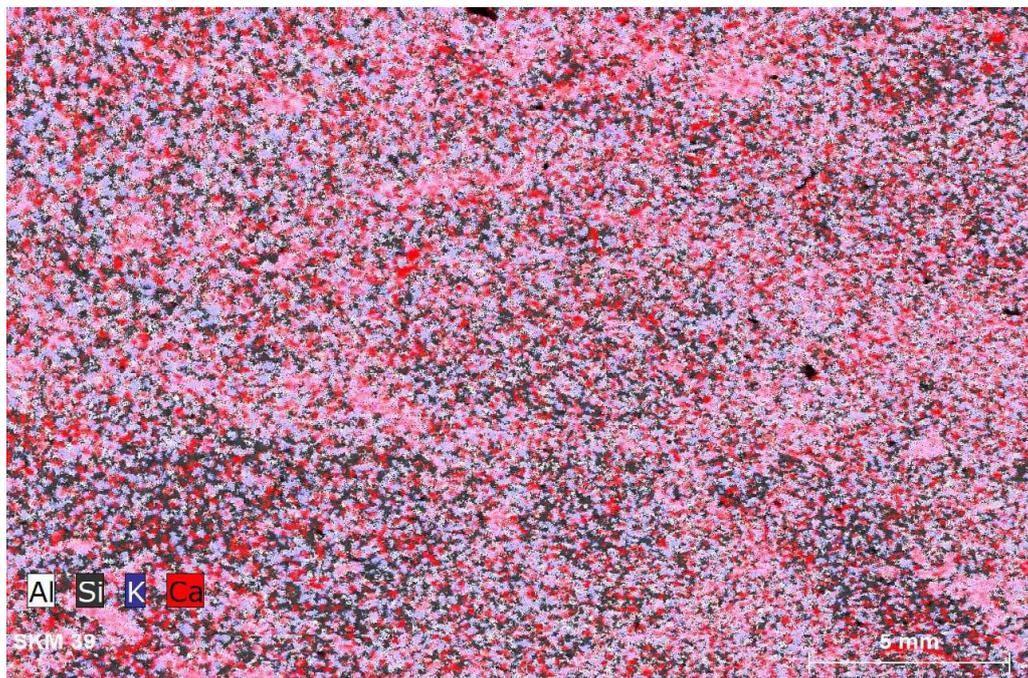


Das Silizium-Signal zeigt die geringere Konzentration in der Ton-Karbonat-Matrix im Vergleich zu den scharf begrenzten Quarzklasten (aufgelöst werden nur Klasten der Grobsilt- und Feinsandfraktion). Die karbonatischen Bioklasten bleiben schwarz.

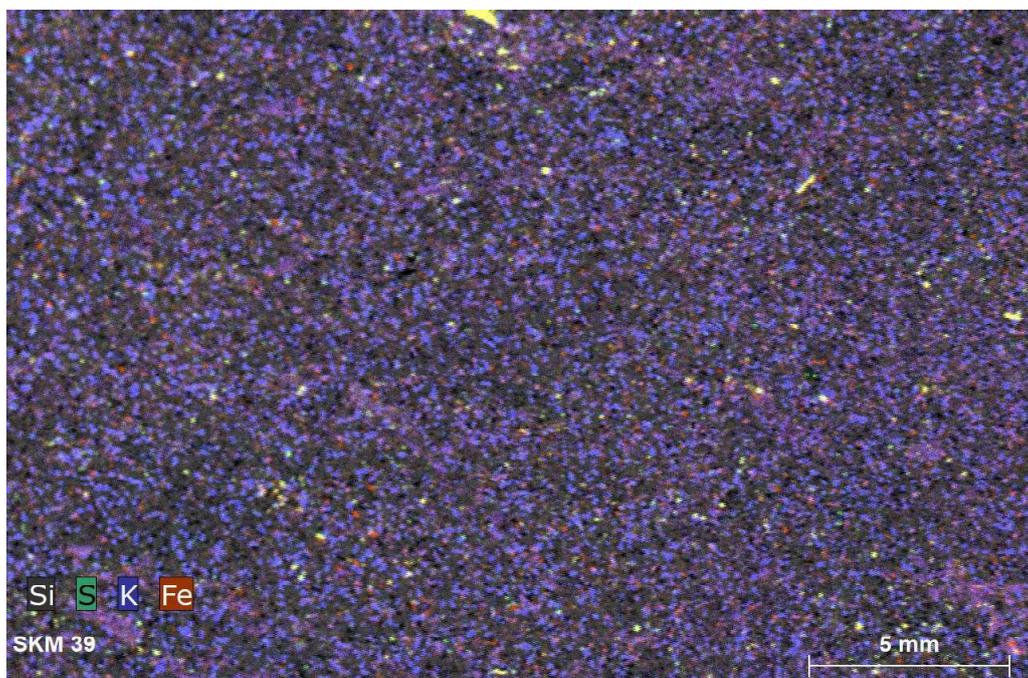


Der reichlich vorhandene Pyrit wird durch das gelbe Additionssignal von Eisen und Schwefel visualisiert. Die karbonatischen Partien (Bioklasten) geben bei der gewählten Element-Kombination kein Signal und sind deshalb dunkel. Die Matrix erscheint durch das diffus verteilte Kalium in den Tonmineralen und das Eisen im Limonit violett, die Quarze werden durch die Nachbarsignale rosa dargestellt (Sie sind kleiner als das doppelte Auflösungsvermögen des Geräts von 20 Mikrometer).

Probe SKM39, Sp 101/61 (440,6-447,9 m), Oberkreide (Coniac)

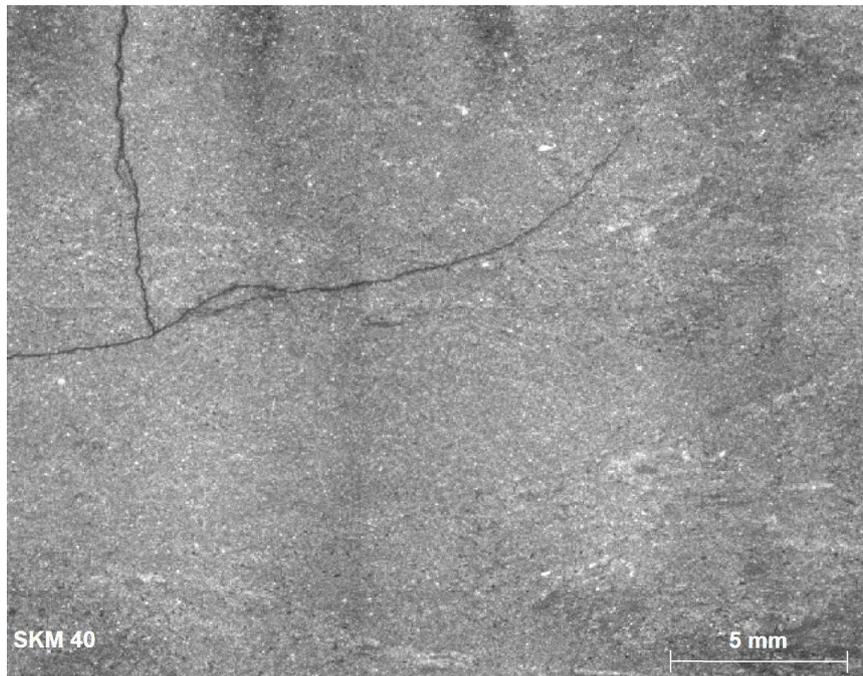


Der gut sortierte, siltige Feinsandstein ist weitgehend homogen; die blassen Farben widerspiegeln ein Gemisch aus Siliziklasten und Karbonatpartikeln (Bioklasten) in einer pelitisch-karbonatischen Matrix. Einzelne größere Quarze verraten sich durch die dunkelgrauen Farben. Durch den Einfluss der angrenzenden Minerale erscheinen die feineren Quarze bläulich.

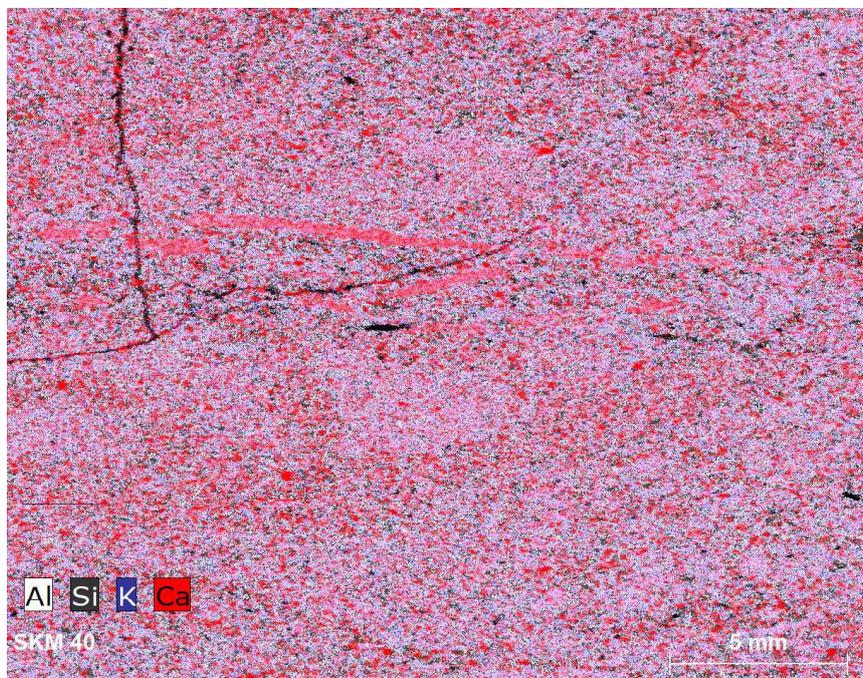


Dunkelgrau werden Quarze der Grobsilt- und Feinsandfraktion dargestellt. Sie werden durch eine feinkörnigere Pelit-Karbonat-Matrix umgeben (blau). Die Pyritgehalte sind niedrig (gelb). Zusätzlich ist wenig Glaukonit enthalten (rötliche Punkte: Kombination Eisen, Kalium, Silizium).

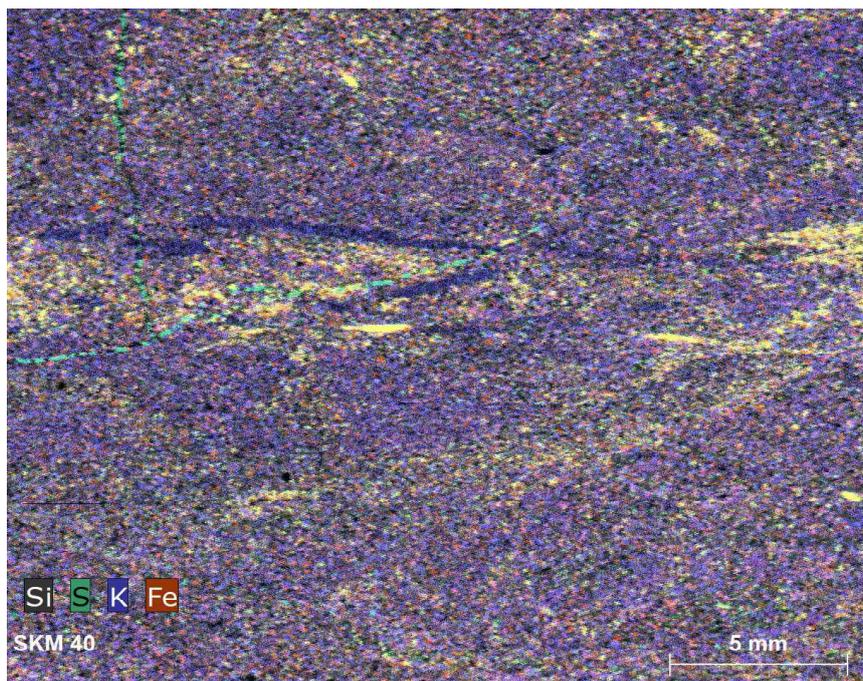
Probe SKM40, Sp 101/61 (852,1-852,5 m), Oberkreide (Coniac)



Im optischen Scan sind das bioturbate Gefüge des kalkigen Schluffsteins und helle größere Fragmente (Quarz und Pyrit) zu erkennen. Zwei Risse durchziehen die Probe.



Das Gefüge des kalkigen Siltsteins ist weitgehend homogen. Der Zement ist gleichmäßig verteilt. Die Klüften enthalten viel Silizium (Quarz), sind aber an der Auflösungsgrenze des Geräts. Sie sind deshalb blassblau (Signal des benachbarten Illits oder blassrötlich – Überwiegen des Calcitsignals in der Matrix). Die durch das Bild verlaufenden Klüfte sind offen und liefern kein Signal. Flach lagernde Partien mit hohem Calciumgehalt zeigen den Verlauf der Schichtung.

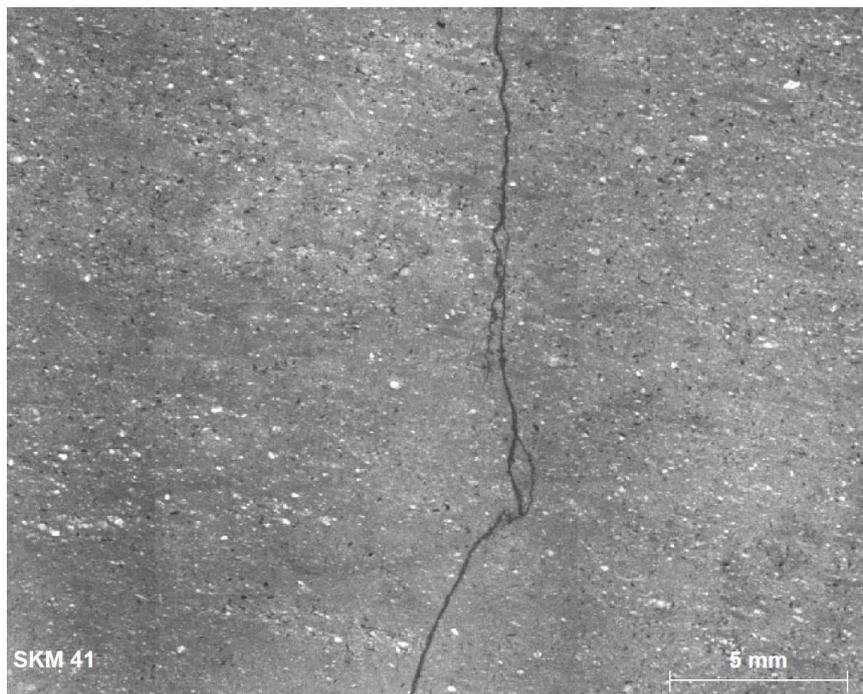


In der Umgebung der Risse sind die Pyritgehalte (gelb) niedriger. Das Schwefelsignal in den beiden Rissen (grüne Punkte) kennzeichnet eine Sulfat-Mineralisation, die sich im Calcium-Signal nicht zeigt. Es handelt sich vermutlich um Baryt, denn erhöhte Strontiumgehalte fallen zwar mit der Umgebung der Klüfte zusammen, sie entsprechen aber nicht der sichtbaren Mineralisation im offenen Kluftraum.

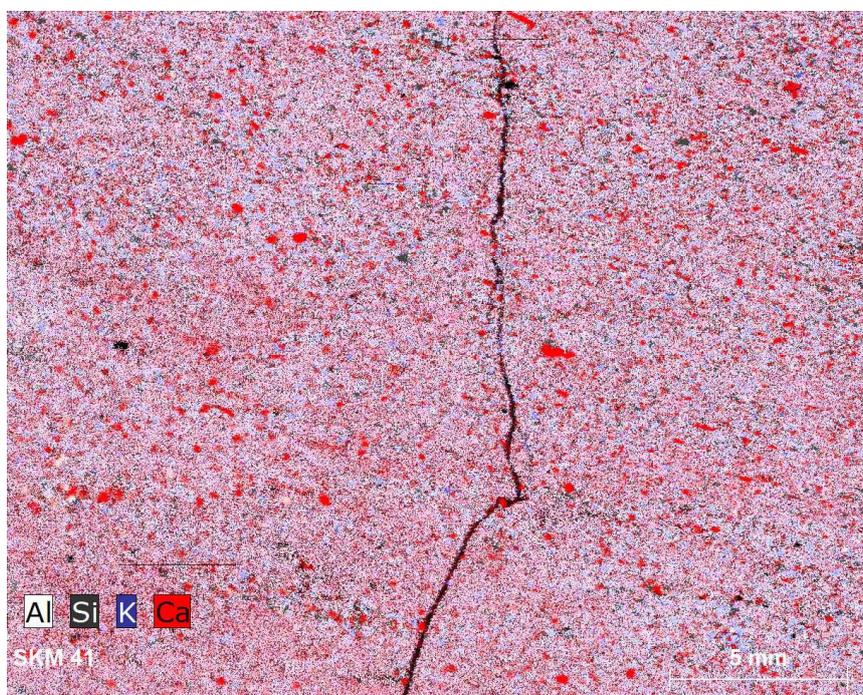


Die Strontiumgehalte sind in einem diffusen Bereich um die Klüfte stark erhöht. Es wird deshalb von Fluidmigration während der Diagenese ausgegangen. Die Klüfte hängen somit nicht mit der Präparation oder anderer mechanischer Einwirkung zusammen.

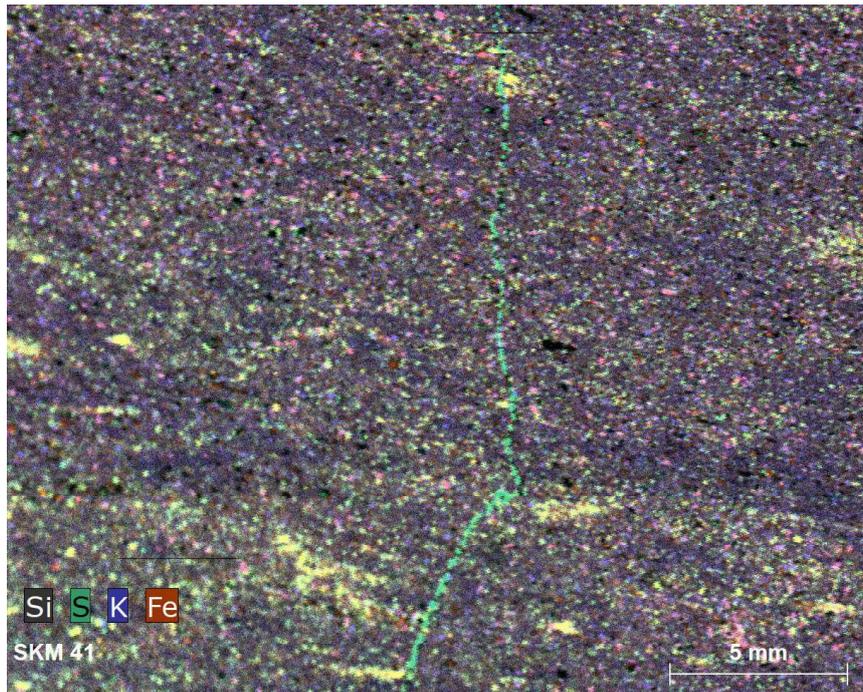
Probe SKM41, Muk 1/62 (414,6-419,3 m), Oberkreide (Oberturon)



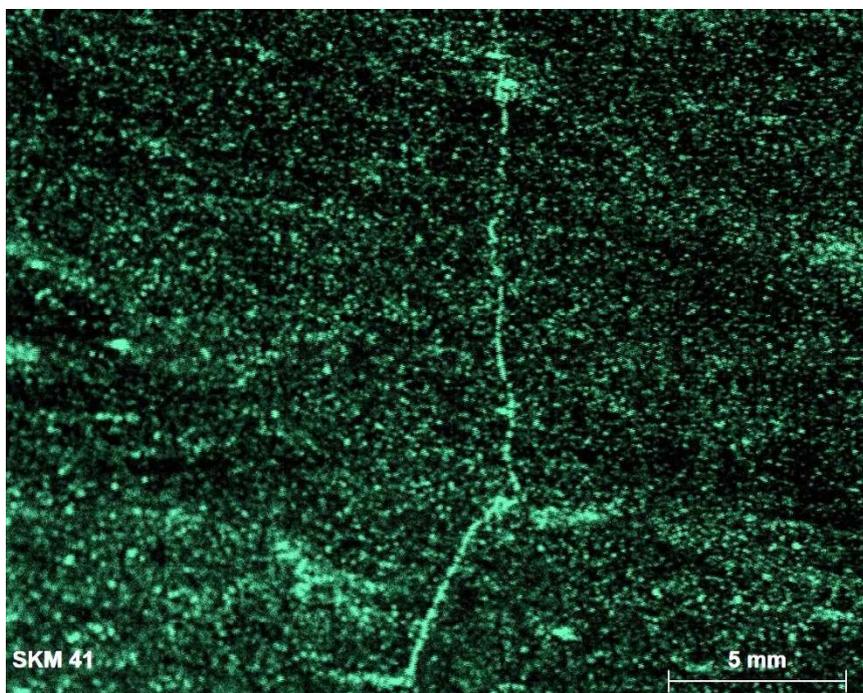
Das homogene Gestein zeigt im optischen Scan helle Minerale (Quarz und Pyrit) in einer tonig-karbonatischen Matrix, die von Bioturbation strukturiert wurde. Auffällig ist der vertikale, verzweigte Riss.



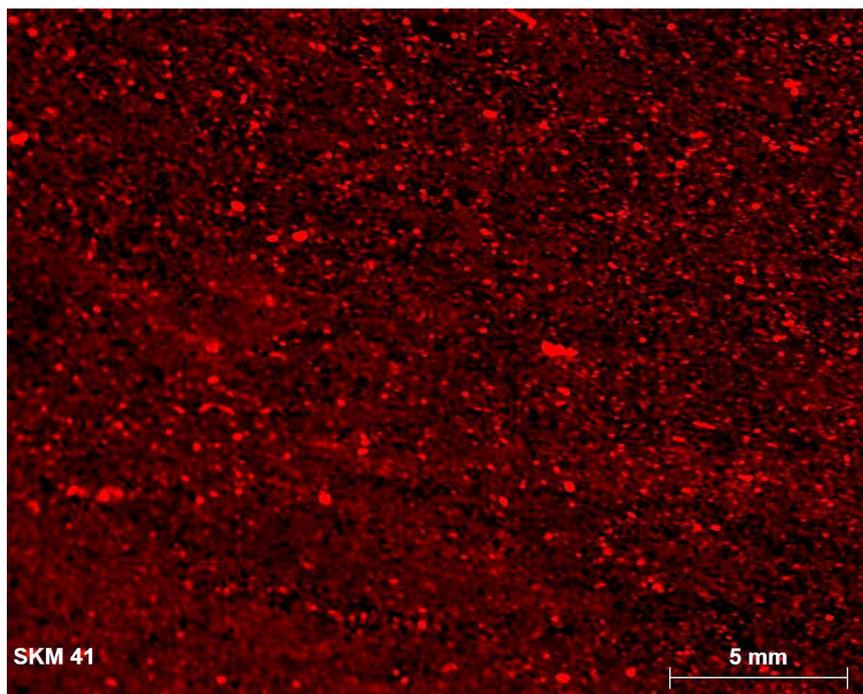
Das Gestein ist weitgehend homogen, die blassen Farben widerspiegeln ein Gemisch aus Siliziklasten und Karbonatpartikeln (Bioklasten?) in einer pelitisch-karbonatischen Matrix. Einzelne, größere Quarze verraten sich durch die dunkelgrauen Farben. Bioklasten in der Sandfraktion sind als rote Körner sichtbar.



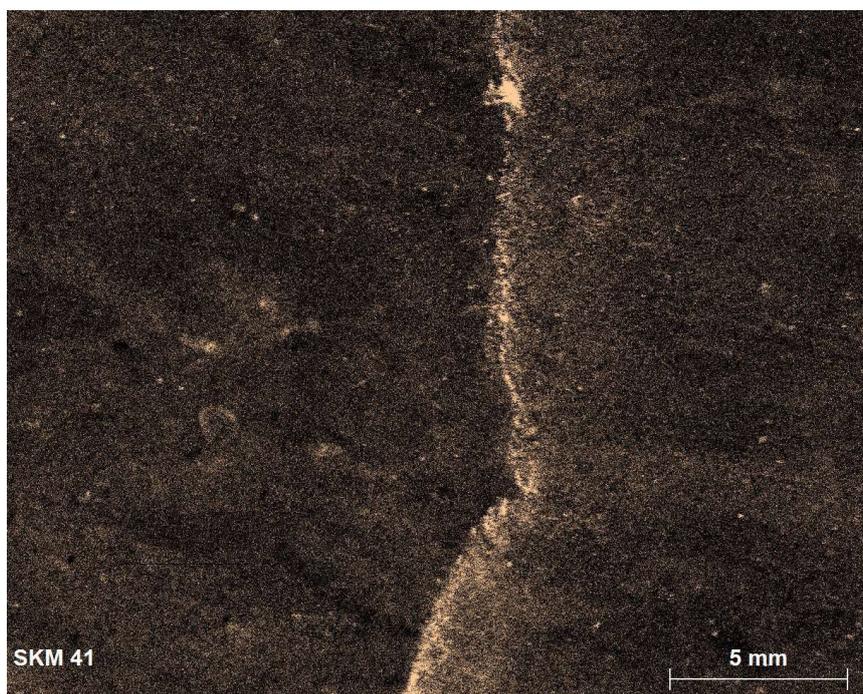
Das Gestein ist relativ reich an Pyrit, wie die gelbe Farbe verrät (Überlagerung mit dem Fe-Signal). Er ist unregelmäßig verteilt. Pelitische Matrix und Quarzkörner verschwimmen wegen der geringen Korngröße nahe des Auflösungsvermögens zu einer blaugrauen Matrix. Bioklasten sind schwarz. Die Kluft ist mit einem schwefelreichen Mineral gefüllt.



Die hohen Schwefelgehalte zeigen eine diffuse Verbreitung in der Matrix (Pyritframboide) und ein markantes Signal in der Kluft, das sich in den untersuchten Elementen nicht zeigt. Am wahrscheinlichsten handelt es sich um Coelestin, die in einem späten Diagenesestadium ausgefällt wurden.

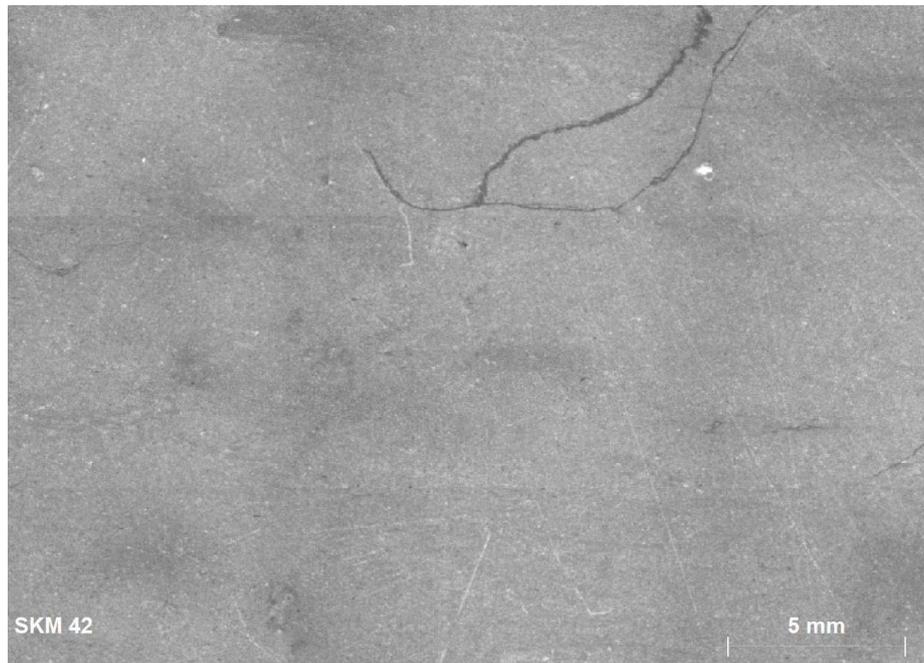


Die Kluft zeichnet sich in der Verteilung des Calciums (Matrix und körnige Bioklasten) nicht ab. Deshalb kann eine Gips- oder Anhydrit-Mineralisation ausgeschlossen werden.

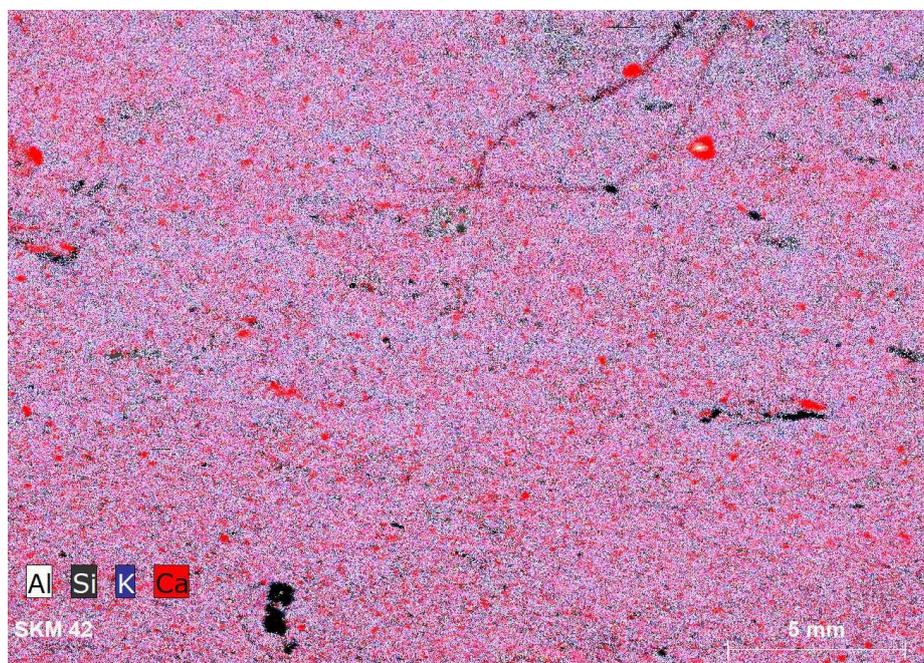


Die Strontiumgehalte sind sowohl in der Kluft als auch in einem diffusen Bereich um die Kluft stark erhöht (vor allem rechts). Das Mineral ist wahrscheinlich Coelestin, denn dieses Muster entspricht etwa der Verteilung des Schwefels. Leicht erhöhte Gehalte gibt es auch in den Biogenen, wie es für Calcit mariner Ablagerungen typisch ist.

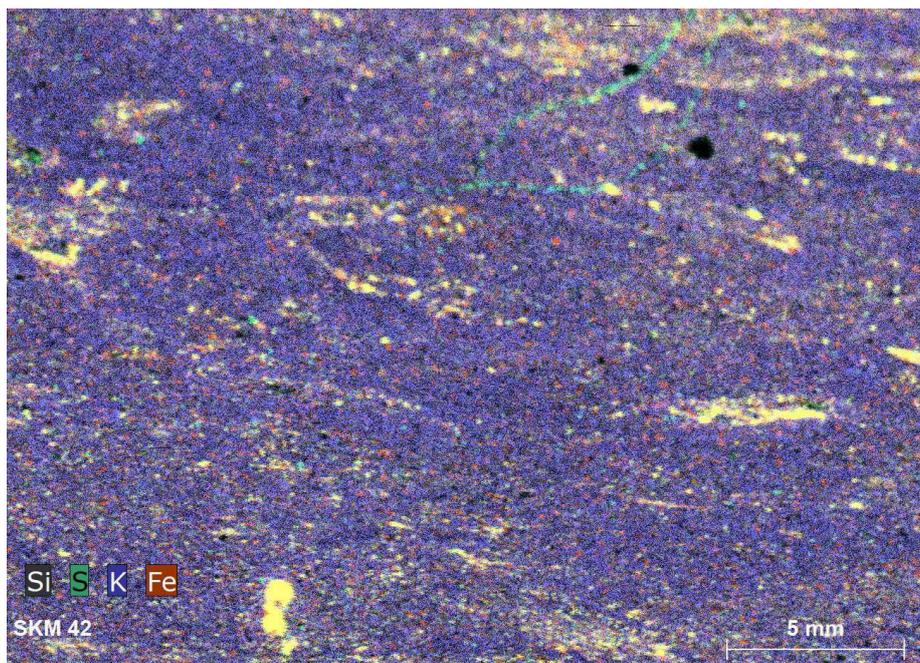
Probe SKM42, Muk 1/62 (308,7-310,9 m), Oberkreide (Coniac)



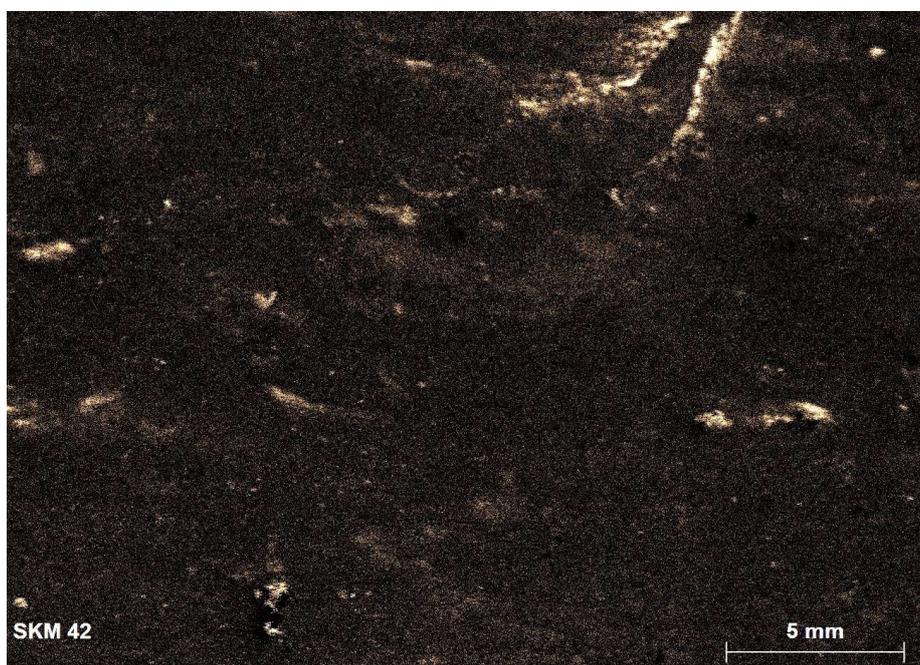
Der optische Scan wirkt durch das sehr feinkörnige Material des kalkigen Schluffsteins sehr monoton. Auffällig ist eine unregelmäßig verlaufende, verzweigte Kluft im oberen Teil, die eindeutig stylolithische Struktur zeigt.



Das Gefüge des kalkigen Siltsteins ist weitgehend homogen. Der Zement ist gleichmäßig verteilt. Die Klaster enthalten viel Silizium (Quarz), sind aber an der Auflösungsgrenze des Geräts. Sie sind deshalb blassblau (Signal des benachbarten Illits oder blassrötlich – überwiegen des Calcitsignals in der Matrix). Zahlreichen karbonatischen Klaster sind rot gefärbt. Die durch das Bild verlaufenden Klüfte sind offen und liefern wie große Pyrite kein Signal und sind deshalb schwarz.

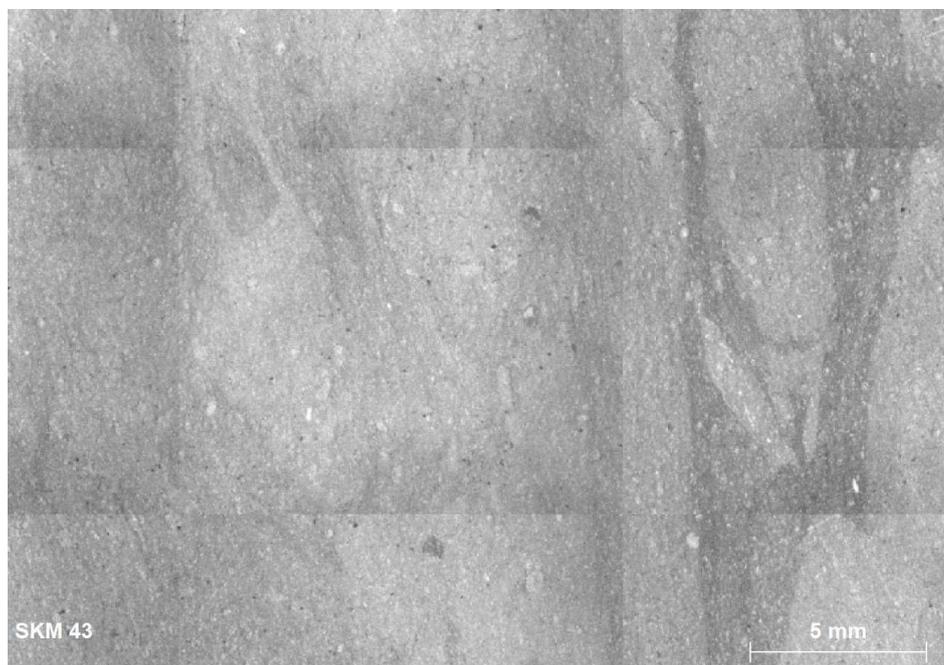


Die pelitisch-karbonatische Matrix ist mit feinkörnigem Quarz durchsetzt, der nicht separat dargestellt wird, sondern in einem blass-violetten bis blassroten Farbton erscheint. Die Kombination des Eisensignals und des Schwefelsignals lässt den Pyrit in hellem Gelb hervortreten. Bioklasten bleiben schwarz. Ein Sulfat wird in den Klüften durch blaugrüne Farbe indiziert.

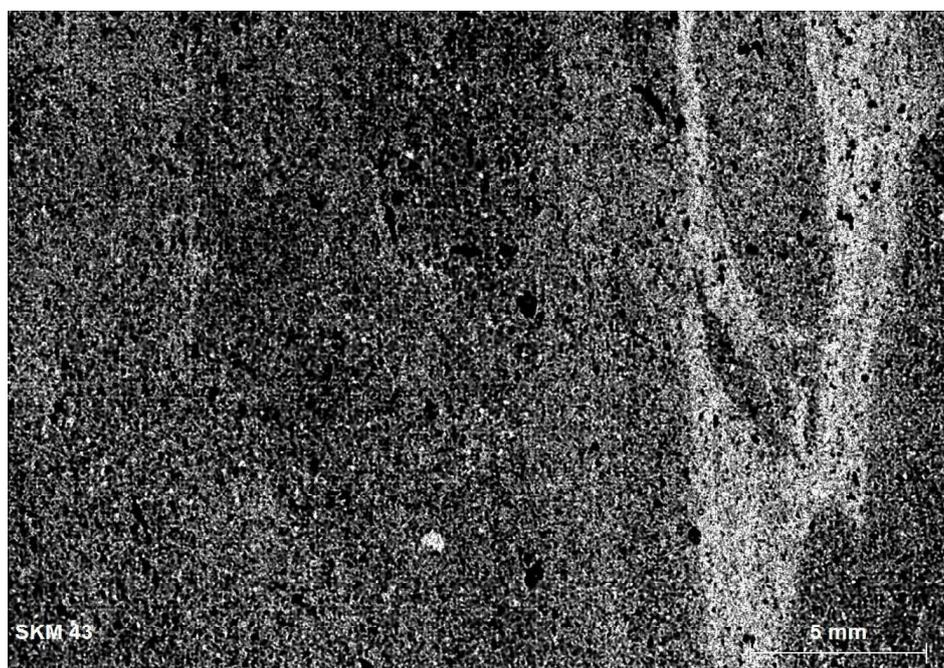


Das Mineral in den Klüften ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Coelestin, denn die Verbreitung fällt mit dem Schwefel zusammen. Die Strontiumgehalte sind in der Umgebung der Klüfte erhöht, zeigen aber keine Kopplung zum Schwefel. Deshalb wird entweder eine Strontianitphase oder ein Einbau in den Calcit der Matrix vermutet.

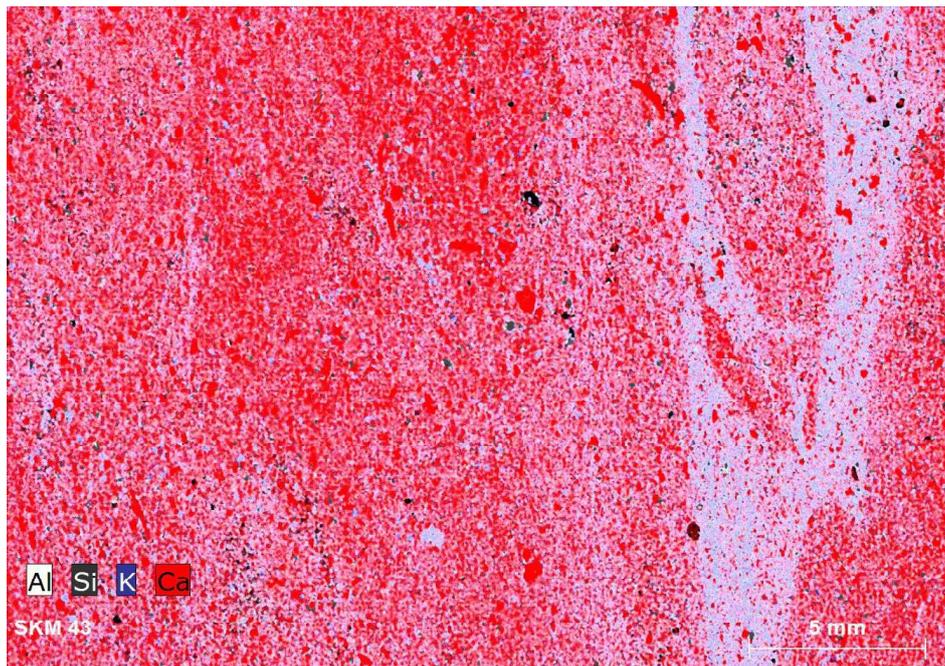
**Probe SKM43, Muk 1/62 (497,9-500,3 m), Oberkreide (Mittelturon)**



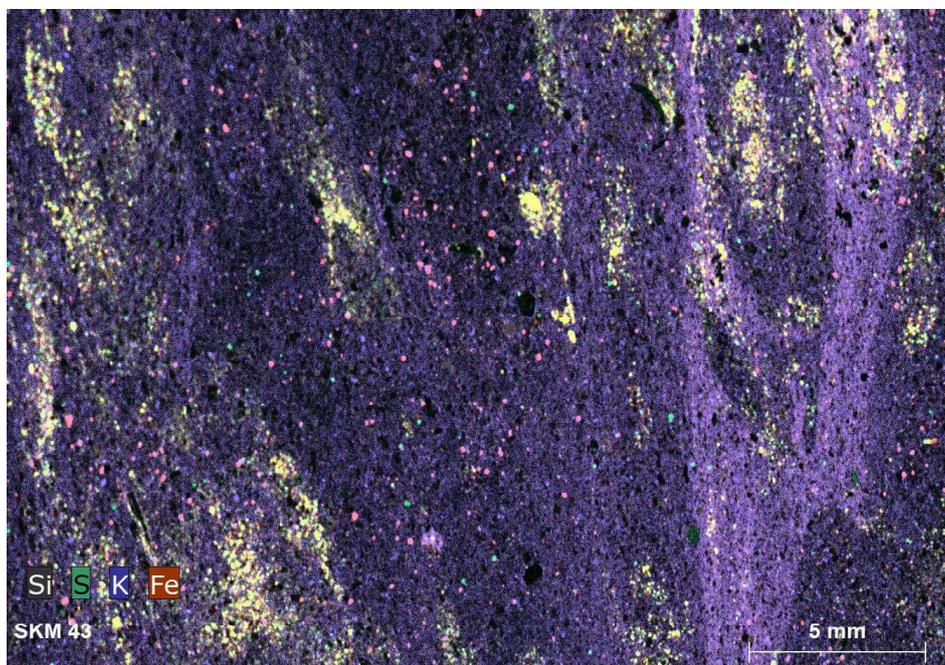
Optischer Scan der Probe SKM 43. Der siltige Kalkmergelstein ist stark bioturbat und zeigt zahlreiche Klasten variierender Größe. Tonmineral- und pyritreiche Domänen sind dunkler als die kalkigen Partien. Die Schichtung ist senkrecht orientiert.



Die Verteilung des Aluminiums zeigt im wesentlichen Feldspäte (Körner) und Tonminerale. Quarz, Calcit und Pyrit erscheinen schwarz. Der geringe Anteil der Tonminerale und ihre inhomogene Verbreitung in Abhängigkeit von der Durchwühlung ist gut erkennbar.



Der homogene, kalkige Siltstein hat einen sehr hohen Karbonatgehalt, wie das rötliche Signal des Calciums zeigt. Einzelne Siliziklasten sind wegen der geringen Korngröße nicht auflösbar. Sie erscheinen durch die Überlagerung des Calcium-Signals blassrosa. Pyrit erscheint schwarz.



Der Abzug der karbonatischen Substanz zeigt im Wesentlichen die Mineralphasen der Tonminerale, der Kalifeldspäte (blau) und der Quarze (grau und rosa: durch Addition der umgebenden Minerale). Bemerkenswert ist der hohe Pyritanteil in der Matrix, der auf diskrete Domänen beschränkt ist.