

Geochemische Untersuchungen an Karbonaten aus der vogtländischen Silurabfolge

Mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen

FRANK W. JUNGE, TATJANA BÖTTGER, PETER MORGENSTERN

Zusammenfassung: Geochemische Untersuchungen (Haupt- und Spurenelemente, stabile Isotope: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) an Karbonaten aus der Silurabfolge („Ockerkalk-Gruppe“) von Zwickau-Cainsdorf machen eine post-sedimentäre Überprägung der im silurischen Flachmeer abgeschiedenen Kalksteine durch Mg-reiche Formationswässer wahrscheinlich. Diese führte zu Veränderungen in der Isotopensignatur (marin \rightarrow meteorisch) und in der chemischen Zusammensetzung (Dolomitisierung) der Karbonate. Der Dolomitisierungsprozess ist auf die im Liegenden der Ockerkalkbank i. e. S. anzutreffenden Karbonathorizonte beschränkt.

Schlüsselwörter: Dolomit, Geochemie, Hauptelemente, Kalkstein; Silur; Stabile Isotope, Vogtland

1. Einleitung

Der Nachweis im Auftreten von Karbonaten und Dolomiten innerhalb der vogtländischen Silurabfolge, die hier durchgängig in thüringischer Fazies vorliegt und aus der klassischen Abfolge Unterer Graptolithenschiefer, Ockerkalkfolge und Oberer Graptolithenschiefer besteht, wurde von EISSMANN (1967) erstmals in den Aufschlüssen des bei Niedrigwasser freigelegten Bettes der Mulde in Zwickau-Cainsdorf erbracht. Im August 2006 war bei Niedrigwasser unmittelbar nördlich des Muldewehres in Zwickau-Cainsdorf die damals erstmals beschriebene Silurabfolge mit ihren darin enthaltenen Karbonatbänken erneut sichtbar und für eine Beprobung zugänglich (Abb. 1). Ausführliche Beschreibungen zur geologischen Abfolge im Bereich des Muldewehrs sind bei EISSMANN (2007, dieses Heft) nachzulesen. Die vorliegende Arbeit ergänzt die darin niedergelegten geologischen Befunde. Sie präsentiert Ergebnisse geochemischer Untersuchungen (Haupt- und Spurenelemente; stabile Isotope: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) an ausgewählten Karbonatproben (Dolomite, Kalksteine) der im Muldebett nördlich des Muldewehrs in Zwickau-Cainsdorf aufgeschlossenen Silurabfolge (siehe Punkt 4.3.6.3 und Abb. 11 in EISSMANN 2007, dieses Heft).

2. Methodik

Für die Bestimmung der Haupt- und Spurenelementgehalte an den mittels Achatmörser $<63\ \mu\text{m}$ zerkleinerten und homogenisierten Proben (Karbonate) wurde die Röntgenfluoreszenzmethode eingesetzt (weitere Angaben zur Methodik siehe JUNGE et al. 2001a).

Isotopenbestimmung an Karbonaten (Kalksteine, Dolomite). Die Proben wurden gemahlen, getrocknet (105°C) und gesiebt (355 m mesh). Der Karbonatgehalt wurde mit dem Elementanalysator C-MAT 550C (Ströhlein; 70°C , 15% H_3PO_4) als Fraktion des anorganischen Kohlenstoffs analysiert. Die Isotopenzusammensetzung des Gesamtkarbonats wurde online im nach der Reaktion mit gesättigter H_3PO_4 (70°C , 2h) freigesetzten CO_2 mit einer Gas Bench II gekoppelt mit einem Delta V plus Mass-Spektrometer (ThermoFinnigan) bestimmt. Die δ -Werte sind gegen den VPDB Standard angegeben. Die Reproduzierbarkeit der Isotopenanalysen beträgt $<0.2\text{‰}$ für Kohlenstoff und $<0.3\text{‰}$ für Sauerstoff.



Abb. 1. Ausbiss steilstehender Silurschichten am rechten Ufer der Mulde in Zwickau-Cainsdorf. Links: Graptolithenschiefer, rechts davon Beginn einer mächtigen Dolomitbank (entspricht Probe Karb3, in Tabelle 1). Foto: JUNGE, 08/2006.

3. Untersuchungen an silurischen Karbonaten

3.1 Ergebnisse

Innerhalb der im Muldebett steilstehenden und austreichenden Silurabfolge wurden vom Liegenden zum Hangenden 6 verschiedene Karbonatbänke beprobt, wobei deren stratigraphische Positionen aus Tabelle 1, die ermittelten geochemischen Daten aus Tabelle 2 ersichtlich sind.

Folgende Trends sind aus den Ergebnissen der geochemischen Untersuchungen abzuleiten:

- Im Hangenden der am Muldewehr anstehenden Kieselschiefer sind bis in den Bereich der Oberen Graptolithenschiefer hinein Karbonathorizonte unterschiedlicher Mächtigkeit nachzuweisen. Ihr Auftreten führte seit der Mitte des 19. Jahrhunderts zur Einführung der stratigraphischen Einheit des „Ockerkalkes“ bzw. der „Ockerkalk-Gruppe“, die den gesamten karbonatführenden Teil der Silurabfolge umfasst. Die „Ockerkalk-Gruppe“ wird in den Aufschlüssen des Muldebettes durch eine Kieselschiefer-Alaunschiefer-Wechselfolge vertreten. Der Ockerkalk i. e. S. ist Bestandteil dieser silurischen Karbonatabfolge und als eine mächtig entwickelte Karbonatbank ausgewiesen.
- Innerhalb dieser Wechselfolge zeigt sich eine deutliche Zweiteilung im Chemismus der auftretenden Karbonate, wobei die Ockerkalkbank i. e. S. eine Trennfunktion übernimmt: während die im unteren Teil der Abfolge auftretenden Karbonatbänke (im Liegenden der Ockerkalkbank i. e. S.) ausschließlich dolomitischer Natur sind, erweisen sich die karbonatischen Einschaltungen im hangenden Graptolithenschiefer (einschließlich des Ockerkalks i. e. S.) als Kalkstein-

Tabelle 1

Zusammenstellung der geochemisch untersuchten Karbonatproben in der Ockerkalk-Gruppe des vogtländischen Silurs

Lokalität / Stratigraphische Zuordnung	Proben		
Untersuchte Karbonate	Probe-Nr.		
Muldebett nördlich des Cainsdorfer Muldewehrs in Zwickau-Cainsdorf (siehe Kap. 4.3.6.3 in EISSMANN 2007):	<i>Karb1, Karb2, Karb3, Karb4, Karb4g, Karb5, Karb6</i>		
Geologische Abfolge im Muldebett (Punkt C.)	Meter vom Muldewehr nach N	Probe-Nr.	Beschreibung
Hangendes			
Oberer Graptolithenschiefer			
Bis 15 m mächtiger Oberer Graptolithenschiefer mit dünnen Karbonatlagen	> 100	<i>Karb6</i>	dünne Kalksteinlage
6 m mächtige Karbonatbank (Ockerkalk i. e. S.)	ca. 90	<i>Karb5</i>	Kalkstein, dicht, massig
Bis 10 m mächtiger Graptolithenschiefer mit Lagen von Kieselschiefer, Phosphoritknollen (Ob. Horizont) und Karbonaten	ca. 80	<i>Karb4</i>	Kalkstein, dicht, massig
	ca. 80	<i>Karb4g</i>	jüngeres Calcittrum im Kalkstein
bis 5 m mächtiger Dolomit	ca. 40	<i>Karb3</i>	Dolomit, grau, dicht
Graptolithenschiefer (bis 6 m)			
bis 15 m mächtiger Dolomit mit Alaunschieferlagen	ca. 20	<i>Karb2</i>	Dolomit, grau, dicht
Alaunschiefer mit zwei Dolomitlagen (0,3 m; 0,5 m mächtig)	ca. 10	<i>Karb1</i>	0,5 m mächtige, basale Dolomitlage, grau, dicht
Kieselschiefer mit Unterem Phosphoritknollenhorizont			
Liegendes			

lagen calcitischer Natur. Die Grenze zwischen beiden Karbonateinheiten erscheint abrupt, ein kontinuierlicher Übergang ist bisher nicht nachweisbar.

- Die *liegende Dolomitfolge* besteht aus mindestens vier Dolomitlagen mit Mächtigkeiten zwischen 0,5 bis 15 m. Sie erweisen sich als ankeritische (Fe_2O_3 -Gehalte zwischen 3 bis 9%) Dolomite mit einem mittleren MgO-Gehalt von 15,4% (Schwankungsbreite: 13,5 bis 16,5%; theoretisch: 21,86% MgO) und einem mittleren CaO-Gehalt von 26,0% (Schwankungsbreite: 24,9 bis 27,0%; theoretisch: 30,41% CaO). Eine Abhängigkeit ihres Chemismus von der stratigraphischen Position innerhalb der Silurfolge ist nicht erkennbar (Tabelle 2).
- Die *hängende Kalksteinfolge* besteht aus schwach ankeritischen (Fe_2O_3 -Gehalte zwischen 1,6 bis 4,7%) calcitischen Kalksteinen mit MgO-Gehalten bis maximal 2,3%. Die Ockerkalkbank i. e. S. unterscheidet sich geochemisch nicht von den weiteren, innerhalb der Graptolithenschiefer auftretenden Kalksteinbänken. Eine stratigraphische Abhängigkeit der Geochemie der untersuchten Kalksteine ist auch hier nicht erkennbar.
- Die liegenden Dolomite sind gegenüber den hängenden Kalksteinen durch signifikant höhere Mn- und Fe_2O_3 -Gehalte und durch niedrigere Ba- und Sr-Gehalte ausgewiesen (Tabelle 2). Ebenfalls zeigen die Dolomite deutlich höhere Br-Gehalte (Dolomite: 7–12 mg/kg; Kalksteine: <2 mg/kg).
- Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Karbonate zeigen deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Dolomiten und Kalksteinen. Demnach weisen die Dolomite höhere ^{18}O - und ^{12}C -Anteile auf. Mit mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von $-10,1\text{‰}$ (Dolomit) bzw. $-13,9\text{‰}$ (Kalkstein) und mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von $-4,6\text{‰}$ (Dolomit) bzw. $-2,9\text{‰}$ (Kalkstein) liegen im $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ -Diskriminanzdiagramm nach KEITH & WEBER (1964) beide Karbonattypen im Grenzbereich mariner und Süßwasserkarbonate. Nach dem vorgeschlagenen Parameter „Z“, der eine Unterscheidung mariner und limnischer Karbonate zulässt, wobei bei $Z \geq 120$ marine Karbonate vorliegen, ten-

Tabelle 2
Chemische und Isotopenzusammensetzung von Karbonaten in der Cainsdorfer Silurabfolge (Muldebett)

Probe-Nr.	Meter vom Wehr (fiktiv)		Hauptelemente										Spurenelemente				Stabile Isotope			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Mn	P ₂ O ₅	S	Ba	Sr	Cr	Ni	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O	„Z“		
			(%)							(mg/kg)			(mg/kg)				(‰PDB)			
<i>Hangendes</i>																				
Kalksteine:																				
1	Karb6	>100	Kalkstein	9,3	2,6	0,7	44,0	0,4	1,7	1661	280	190	135	525	12	<2	-0,4	-13,36	120	
2	Probe10	92	Kalkstein („Ockerkalk“)		0,7	2,1	46,5		1,6											
3	Probe10	92	Kalkstein („Ockerkalk“)		0,3	1,9	46,6		2,0											
4	Karb5	90	Kalkstein („Ockerkalk“)	8,2	2,3	2,3	42,8	0,5	2,2	880	550	<100	158	365	16	<2	-2,2	-14,13	116	
5	Karb4	80	Kalkstein	21,0	3,3	1,7	34,3	0,8	4,7	1088	550	4550	524	499	24	8	-3,4	-13,69	114	
6	Karb4g	80	Calcittrum	15,9	1,7	1,1	40,2	0,4	2,6			350					-5,7	-14,56	108	
Mittelwert:				13,6	1,8	1,6	42,4	0,5	2,5	1210	432		272	463	17	<8	-2,9	-13,94	114	
Probe-Nr.	Meter vom Wehr (fiktiv)		Hauptelemente										Spurenelemente				Stabile Isotope			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Mn	P ₂ O ₅	S	Ba	Sr	Cr	Ni	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O	„Z“		
			(%)							(mg/kg)			(mg/kg)				(‰PDB)			
Dolomite:																				
7	Probe2	76	Dolomit		1,0	13,5	25,9		8,9											
8	Probe3	71	Dolomit		0,8	16,5	27,0		3,0											
9	Probe4	65	Dolomit		3,3	16,0	25,2		3,7											
10	Karb3	40	Dolomit	11,1	2,4	15,8	24,9	0,7	3,9	2683	600	1050	250	100	29	12	-2,3	-11,13	117	
11	Karb2	20	Dolomit	6,0	1,5	16,3	26,9	0,5	5,5	4209	520	125	213	28	12	11	-4,7	- 9,99	113	
12	Karb1	10	Dolomit	8,3	1,6	14,5	26,1	0,0	7,5	4193	350	<100	20	27	13	13	-6,7	- 9,23	109	
Mittelwert:				8,5	1,8	15,4	26,0	0,4	5,4	3695	490		161	52	18	12	-4,6	-10,12	113	
<i>Liegendes</i>																				

Die Proben mit den laufenden Nummern 1, 4, 5, 6, 10, 11, 12 sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht worden. Die Analysenergebnisse der Proben mit den laufenden Nummern 2, 3, 7, 8 und 9 sind aus der Arbeit EISSMANN (1967) entnommen. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Karbonatproben wiesen Na₂O- und TiO₂-Gehalte <0,1% auf. Der aus den Isotopenwerten berechnete Genese-Parameter „Z“ ist definiert nach KEITH & WEBER (1964) mit $Z = 2,048 * (\delta^{13}C + 50) + 0,498 * (\delta^{18}O + 50)$.

dieren die untersuchten Kalksteine ($Z = 108$ bis 120) gegenüber den Dolomiten ($Z = 109$ bis 117) eher zu marinen Signaturen (Tabelle 2, Abb. 2). Hingegen fällt ein ebenfalls untersuchtes, postgenetisch gebildetes und die Kalksteinbänke durchsetzendes Calcit-Trum (Probe Karb4g, Tabellen 1 und 2) mit seiner Isotopensignatur deutlich in das Feld für Süßwasserkarbonate.

3.2 Diskussion

Dolomite können als Gesteine angesehen werden, die bei erhöhten Temperaturen durch den Umsatz von Calcit mit migrierenden, aufsteigenden Porenlösungen (Formationswässern) entstanden sind. Die Zufuhr von Magnesium und die damit einhergehende Umwandlung von Calcit in Dolomit ist eine Auflösungs-Abscheidungsreaktion, bei der das Ausgangsmaterial sukzessiv in Lösung geht und gleichzeitig der neue Festkörper (Dolomit) aus der Lösung abgeschieden wird. Hierbei laufen komplizierte Teilreaktionen ab. So führt die Dolomitabscheidung zunächst zur Bildung von Magnesium-Calcit, der im Zuge der Wiederauflösung und Abscheidung seinen Magnesium-Gehalt ständig erhöht bis über die Stufe des Proto-Dolomits der Dolomit entsteht. Die Dolomitbildung findet statt indem die reagierende Lösung (Mg-Zufuhr) ständig nachgeliefert wird und die produzierende Lösung (Ca-Abfuhr) kontinuierlich abgeführt wird (offenes System). Dabei wandert die gebildete Reaktionsfront langsam durch das Gestein. Bei fehlendem Lösungsnachschub kommt es zur Ausbildung scharfer Kontaktflächen zwischen Kalkstein und Dolomit, bei lang andauernder Nachlieferung zur vollkommenen Umwandlung in Dolomit. Neben dem Lösungsnachschub und dem $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis in der Porenlösung hängt die Dolomitisierung von der Temperatur ab. Dabei steigt die Wahrscheinlichkeit zur Dolomitisierung sedimentärer Gesteine mit steigender Temperatur der Lösungen an. Unter niedrigthermalen Bedingungen, d. h. bei Temperaturen $\geq 120^\circ\text{C}$ ist eine Dolomitbildung gegeben (USDOWSKI 1997).

Die in der vogtländischen Silurabfolge auftretenden Dolomite sind im Ergebnis der postgenetischen Reaktion magnesiumreicher Porenlösungen mit ursprünglich marinen Kalksteinen entstanden. Die metasomatische Umwandlung führte zur Dolomitisierung der älteren, noch vor der Sedimentation des Ockerkalkes i. e. S. im silurischen Flachmeer zum Absatz gekommenen und im unteren Teil der silurischen Kieseliefer-Alaunschiefer-Karbonat-Wechselfolge auftretenden Karbonathorizonte.

Die postsedimentäre Überprägung der in der Silurabfolge auftretenden marinen Kalksteine (CARIUS et al. 1968) durch aufsteigende magnesiumreiche, saline Formationswässer macht sich isotopisch in einer Verschiebung der Karbonat-Isotopensignaturen vom „marinen“ ins „Süßwasserfeld“ mit deutlich höheren ^{18}O - und ^{12}C -Anteilen bemerkbar (Abb. 2; JUNGE et al. 2001 b). Dabei weisen insbesondere die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf eine merkliche Beteiligung biogenen CO_2 hin. Für die als Dolomite vorliegenden Karbonate im unteren Teil der Silurabfolge ging mit der isotopischen Überprägung gleichzeitig auch eine chemische Umwandlung, d. h. eine Dolomitisierung einher. Mit der Dolomitbildung kam es zu einer Abfuhr der im Kalkstein vorwiegend calcitisch gebundenen Spurenelemente Ba und Sr und zu einer Zunahme des Einbaus von Fe und Mn im Dolomit. Auch die beobachteten erhöhten Br-Gehalte im Dolomit sind ein Hinweis auf die Beteiligung saliner Lösungen von ihrer Abscheidung.

Die Existenz von Kalksteinen und das Fehlen von Dolomiten im oberen Teil der Silurabfolge (Ockerkalk i. e. S., Oberer Graptolithenschiefer) ist entweder auf veränderte Randbedingungen zur Dolomitabscheidung (fehlender Lösungsnachschub, sinkende Temperatur, ungünstiges $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis in der Porenlösung) im Zuge des Lösungsaufstieges zurückzuführen. Oder, und dies scheint eher wahrscheinlich zu sein, der Dolomitierungsprozess fand noch vor der Abscheidung des Ockerkalkes i. e. S. seinen Abschluss. Eine Überprägung der Karbonate aus dem oberen Teil der Silurabfolge durch meteorische Wässer, allerdings ohne erfolgte chemische Umwandlung, wird ebenfalls durch die Befunde der stabilen Isotope angezeigt.

Summa summarum ist nicht von einer einheitlichen metasomatischen Überprägung der Silurabfolge mit der Ausbildung „stratigraphisch korrelierbarer Dolomitisierungsniveaus“ auszugehen. Wie die Erkundungsergebnisse der ehemaligen SDAG WISMUT zeigen (TISCHUKOW et al. 1973),

$\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignatur von Karbonaten des Sächsisch-Thüringischen Grundgebirges

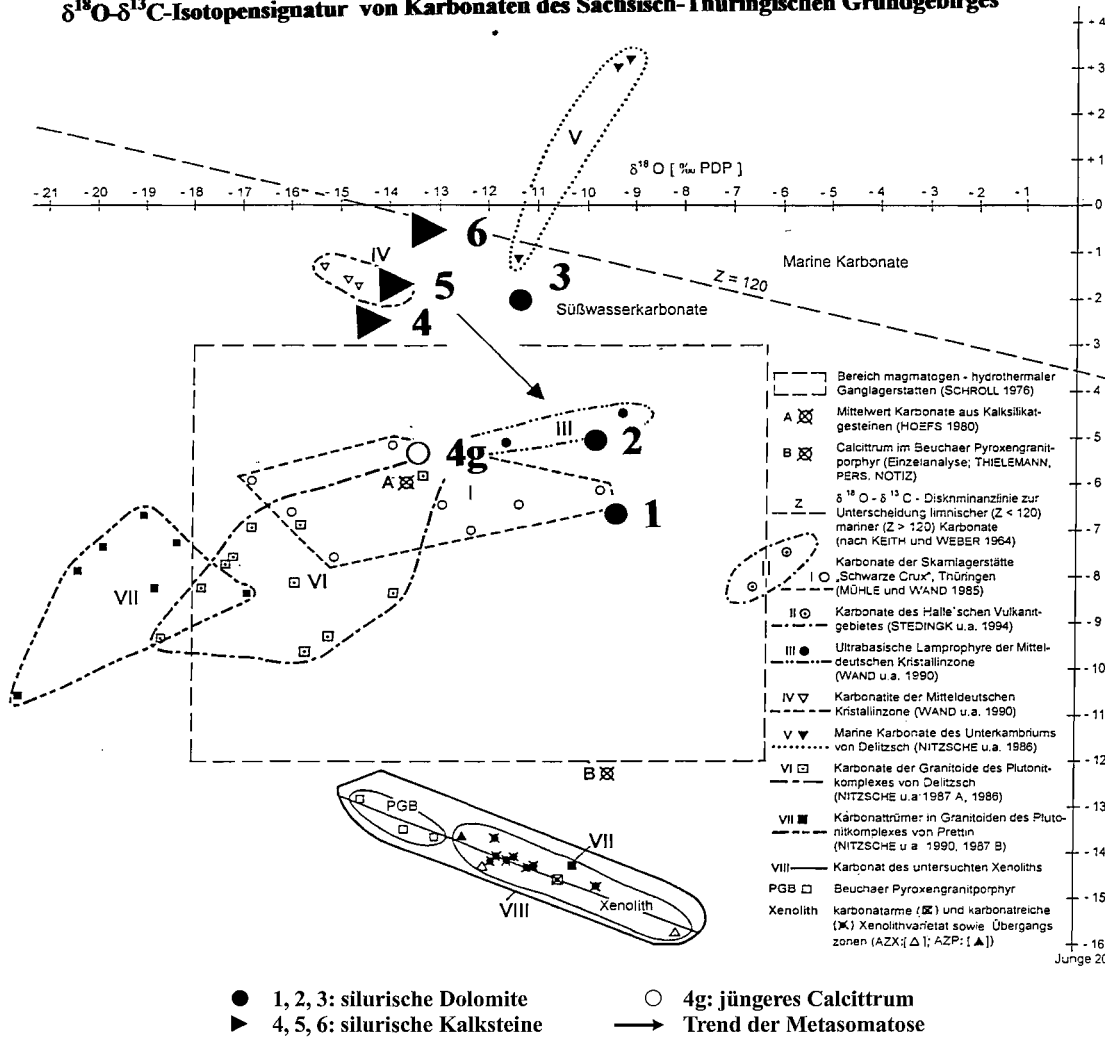


Abb. 2. Lage der untersuchten Karbonate (Kalksteine, Dolomite) aus der Silurfolge von Zwickau-Cainsdorf im $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ -Diskriminanzdiagramm nach KEITH & WEBER (1964) im Vergleich zu anderen Karbonaten hydrothermaler und sedimentärer Genese.

Eingetragen ist die Diskriminanzgerade nach KEITH & WEBER (1964) zur Unterscheidung mariner und limnischer Karbonate sowie Vergleichsdaten aus der Literatur (siehe JUNGE et al. 2001 b). Dreiecke: silurische Kalksteine; leerer Kreis: jüngeres Calcittrum; volle Kreise: silurische Dolomite

ist vielmehr eher eine an das tektonische Störungsinventar gebundene, geochemisch und zeitlich komplexe intensive metasomatische Gesamtüberprägung der silurischen Gesteine gegeben.

4. Danksagung

Für die Durchführung der Arbeiten zur Isotopenanalyse danken wir Frau U. Helmstedt (Halle), sowie für die elementgeochemischen Untersuchungen Frau I. Fröhlich (Leipzig) sehr herzlich. Für fachliche Hinweise zum Kenntnisstand sei Herrn H.-J. Berger (LfUG Freiberg) herzlich gedankt.

5. Literatur

- CARIUS, S., SZUROWSKI, H. & HARTMANN, L. (1968): Dolomitisierung und Hypergenese der Karbonatgesteine der Ockerkalkgruppe (Silur) im Gebiet von Ronneburg (Ostthüringen). – *Z. angew. Geol.* (Berlin) **14**: 146–148.
- EISSMANN, L. (1967): Über eine dolomit- und kalksteinführende Silurfolge in der Vogtländischen Mulde südlich von Zwickau. – *Geologie* (Berlin) **16**, 3: 344–348.
- EISSMANN, L. (2007): Das Silur zwischen Göltzsch und Zwickauer Mulde – Ein Beitrag zur vogtländisch-thüringischen Erdgeschichte. – *Mauritiana* (Altenburg) **20**, 1: 3–61.
- JUNGE, F. W., DUCKHEIM, W., MORGENSTERN, P. & MAGNUS, M. (2001a): Sedimentologie und Geochemie obereozän-unteroligozäner Typusprofile aus dem Weißelsterbecken (Tagebau Espenhain). – *Mauritiana* (Altenburg) **18**, 1: 25–59 (mit 8 Abbildungen, 4 Bildern, 6 Tabellen).
- JUNGE, F. W., MAGNUS, M. & KLEEGER, R. (2001b): Über einen karbonatführenden Xenolith im Beuchaer Pyroxengranitporphyr. – *Z. geol. Wiss.* (Berlin) **29**, 4: 355–370 (mit 4 Abb., 10 Bildern, 3 Tab.).
- KEITH, M. L. & WEBER, I. N. (1964): Carbon and oxygen isotope composition of selected limestones and fossils. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**: 1787–1816.
- TISCHUKOW, M. N., SCHULZ, W., MERTENS, S., GLAGOLEW, N. A., BEYER, W., ULJANOW, JU. W., USOLZEW, JU. S. & GOLOWIN, W. A. (1973): Bericht über die auf der Lagerstätte Hauptmannsgrün-Neumark von 1968–1973 durchgeführten Such- und Erkundungsarbeiten mit Vorratsberechnung (Stand 1.7.1973). – unveröff. Bericht SDAG Wismut, Betriebsabteilung Schlema, Band 1.
- USDOWSKI, E. (1997): Déodat de Dolomieu und seine Entdeckung oder die Entstehung von Dolomit. – *Der Aufschluss* (Heidelberg) **48**, Juli/August 1997: 211–219.

Eingegangen am 18. 6. 2007

PD Dr. habil. FRANK W. JUNGE, Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Arbeitsgruppe „Schadstoffdynamik in Einzugsgebieten“, Karl-Tauchnitz-Straße 1, D-04107 Leipzig.

Dr. TATJANA BÖTTGER, UFZ- Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Department Isotopenhydrologie, Theodor-Lieser-Straße 4, D-06120 Halle /Saale.

Dr. PETER MORGENSTERN, UFZ – Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Department Analytik, Permoserstraße 15, D-04303 Leipzig.