

## Beobachtungen zur Dolomitdiagenese im Alpinen Muschelkalk

Von F. KUBANEK und A. WILLGALLIS, Berlin \*)

Mit 1 Abbildung

### Abstract

Single dolomite crystals from the Alpine Triassic of late diagenetic origin were analyzed by electron microprobe; they showed Ca : Mg ratios between 51 : 49 and 60 : 40. On the basis of the Ca excess found, temperatures effective in diagenesis are estimated by comparison with the experimental data of GRAF & GOLDSMITH (1956).

### Zusammenfassung

Spätdiagenetisch gesproßte Dolomitkristalle des Alpinen Muschelkalkes (Kaisergebirge) und der Hallstätter Kalke (Berchtesgaden) ergaben bei Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde Ca : Mg-Verhältnisse zwischen 51 : 49 und 60 : 40. Auf Grund dieser Ca-Überschüsse wurden in Anlehnung an die experimentellen Ergebnisse von GRAF & GOLDSMITH (1956) die diagenetischen Temperaturen abgeschätzt.

Im Rahmen einer sedimentologischen Aufnahme des Alpinen Muschelkalkes am Südrand der Nördlichen Kalkalpen zwischen Kufstein und Saalfelden (Österreich) stellte sich heraus, daß grobkörnige Dolomitisation (Korndurchmesser = 30—200  $\mu$ ) in diesem Bereich ein häufiges Phänomen ist. Die Dolomitkristalle treten hauptsächlich längs Drucksuturen, auch in Druckflaserzonen oder diffus im Kalksediment auf. Häufig ist das primäre Kalksediment in großen Anteilen oder auch vollständig durch ein Dolosparitkorngefüge vertreten. Immer überprägt die Dolomitisation dieser Art primäre Sedimentstrukturen. Dies und die Tatsache, daß solche Dolomite an keine bestimmte sedimentäre Fazies des Alpinen Muschelkalkes gebunden sind, weisen auf eine spätdiagenetische Bildung hin. Für eine Bearbeitung dieses Problems ist nach den Untersuchungen von GOLDSMITH & GRAF, 1956, die Betrachtung des auftretenden Ca/Mg-Verhältnisses von  $MgCO_3$  :  $CaCO_3$  gegenüber dem eines „ideal dolomite“ mit einem Molverhältnis von 1 : 1 von besonderem Interesse.

Die analytische Bestimmung mit den allgemein üblichen Methoden (Komplexometrie, AAS) hätte eine Isolierung der vielen Einzelkristalle aus dem Ge-

\*) Anschrift der Verfasser: Dr. F. KUBANEK, Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Berlin, 1 Berlin 12, Hardenbergstraße 42; Dr. A. WILLGALLIS, Institut für Mineralogie der Freien Universität, 1 Berlin 33, Takustraße 6.

steinsverband erforderlich gemacht, was sich jedoch nicht als praktikabel erwies. Eine Hilfe bietet hiezu die Elektronenstrahl-Mikrosonde mit einem kleinsten Analysenbereich von etwa  $1\ \mu$  Durchmesser. Ähnliche Untersuchungen wurden von M. JAVOY & M. FAYARD, 1966 an Dolomiten der Französischen Alpen durchgeführt. Sie interessierten sich jedoch speziell für den Chemismus der Randzone von Dolomitkristallen, die an Kalzitkörner angrenzen.

### Probenmaterial

Es wurden insgesamt 37 Kristalle aus 9 Dünnschliffen analysiert. Davon stammen 6 aus den Hallstätter Kalken des Draxlehen-Bruches (Probe Tr 1/25) bei Berchtesgaden. Die übrigen Proben wurden am S- bzw. SW-Rand des Wilden Kaisers aus verschiedenen Faziesbereichen des Alpenen Muschelkalkes entnommen. Die Dolomitkristalle sind je nach Häufigkeit idiomorph oder xenomorph ausgebildet. Nicht selten sind die Korngrenzen feinschuttig suturiert, dazu haben die Körner häufig Kalzit(?)-Einschlüsse (Durchmesser  $2-10\ \mu$ ), die als Anzeichen partieller Dedolomitisation aufgefaßt werden könnten. Die stets xenomorph ausgebildeten Einschlüsse sind unter dem Mikroskop gut vom Wirtskristall abzugrenzen.

### Analysenmethode

Zur Untersuchung stand eine Mikrosonde der Firma ARL (Institut für Mineralogie, FU Berlin) zur Verfügung, ihr Meßprinzip kann als bekannt vorausgesetzt werden (BIRKS, L. S., 1963; MALISSA, H., 1966). Untersucht wurden nicht abgedeckte, kreisrunde ( $25\ \text{mm}$  Durchmesser), polierte Dünnschliffe. Da die Messung elektrisch leitfähige Oberflächen erfordert, wurden die Präparate vorher mit Kohlenstoff ( $100-200\ \mu$  Schichtdicke) bedampft. Als Kittmittel haben sich Epoxidharze bewährt. In jedem Dünnschliff wurden 3 bis 6 gut ausgebildete Kriställchen zur Analyse ausgewählt. Lichtmikroskopisch waren diese frei von Einschlüssen oder Zonarbau, diese Feststellung konnte elektronenmikroskopisch bestätigt werden (freundl. mündl. Mitteil. von Dr. H.-U. NISSEN, Institut für Kristallographie, ETH Zürich). Als Standard diente ein Dolomit aus Trieben (Steiermark), dessen stöchiometrischen Verhältnisse von  $\text{Ca}_{50,2} : \text{Mg}_{49,8}$  aus wiederholt durchgeführten naßchemischen Analysen bekannt war.

Die Punktmessung von je 10 sec Dauer wurde an mehreren Stellen der Einzelkristalle vorgenommen und wiederholt, um auch eventuelle Heterogenitäten und statistische Fehler zu erfassen. Im Mittel betrug die Streuung der Impulsraten  $1,4\%$  (rel.).

### Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind für die 37 Kristalle der 9 Fundpunkte die Verhältnisse der Impulsraten von Ca/Mg bzw. die Ca-Überschüsse in Mol-%, gemessen am Standard-Dolomit, aufgetragen.

Fast alle Kristalle der verschiedenen Proben zeichnen sich durch einen mehr oder weniger großen Ca-Überschuß aus, er bewegt sich zwischen  $\text{Ca}_{51} : \text{Mg}_{49}$  bis  $\text{Ca}_{60} : \text{Mg}_{40}$ . Nur in einer Probe wurde ein Kristall mit einem Mg-Überschuß festgestellt, den wir für die folgenden Betrachtungen unberücksichtigt lassen.

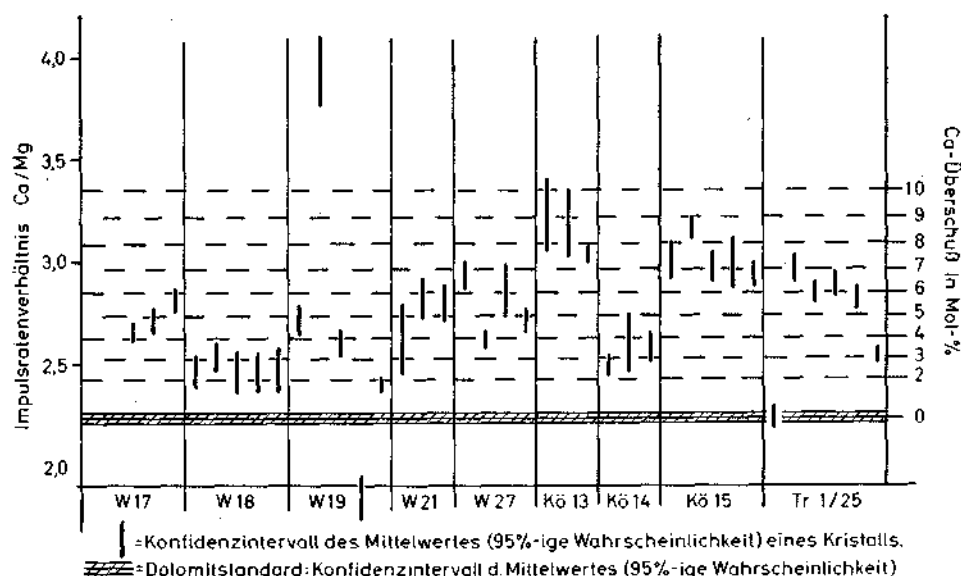


Abb. 1. Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene Ca-Mg-Verhältnisse spät-diagenetisch gebildeter Dolomitkristalle.  
 W 17, W 18 usw. sind Probenbezeichnungen.

Nach den Versuchen von GRAF & GOLDSMITH, 1956 entsteht aus Dolomit mit Ca-Überschuß z. B. in einem Karbonatgel mit einem angenäherten  $\text{Ca}_{50} : \text{Mg}_{50}$ -Molverhältnis im Zeitraum von 50—800 Stunden bei etwa 190—230° C ein stöchiometrisch einwandfreier Dolomit. Im „trockenen System“ wurden bei vergleichbaren Versuchszeiten annähernd 500° C benötigt.

HALLA et al., 1962 kommen dagegen auf Grund thermodynamischer Überlegungen zu der Annahme, daß in Dolomiten (der Sedimente) die bevorzugten Temperaturen zur Gitterordnung wahrscheinlich bei 35—55° C liegen. Gegen diese Vermutung spricht in unserem Beispiel, daß der überwiegende Anteil der untersuchten Kristalle nicht stöchiometrischer Zusammensetzung ist, obwohl man im Alpenin Muschelkalk der eingangs beschriebenen Region mit einer minimalen Sedimentüberlagerung von 3000 m und daraus resultierenden diagenetischen Temperaturen von 100—120° C (vgl. W. v. ENGELHARDT, 1960, S. 179, Abb. 69) rechnen kann.

Auch FÜCHTBAUER & GOLDSMITH, 1966 weisen darauf hin, daß ein Austausch von Ca gegen Mg „auch in den kühleren und weniger reaktionsfreudigen Porenlösungen der Gesteine“ stattfinden kann als unter Bedingungen des erwähnten Experiments. „Der Ausgleich vollzieht sich jedoch sehr langsam: Noch im belgischen Devon wurden  $\text{Ca}_{50}$ -Dolomite festgestellt.“ Wesentlich für den diagenetischen Gitterumbau der Dolomite seien eine ausreichende Porosität des Gesteins für die zirkulierenden Porenwässer. Zu diesem Ergebnis kamen FÜCHTBAUER & GOLDSMITH auf Grund vergleichender Porositäts- und Dolomituntersuchungen, allerdings mit der Einschränkung, daß geringere Porosität nicht in jedem Fall einen entsprechend höheren Ca-Überschuß ergibt.

In diesem Zusammenhang erscheint uns der Wert von Porositätsmessungen an Oberflächenproben etwas problematisch, da sich der Porenraum gegenüber dem des diagenetischen Environments weitgehend verändert haben kann (z. B. durch Oberflächenwasser). Doch weisen petrographische Kriterien der Proben — z. B. Lösungskorrosion an spätdiagenetisch gebildeten Dolomit- und Kalzitkristallen etc. — auf Diffusionsmöglichkeiten für Lösungen noch in späten Stadien der Diagenese hin. Diese und eine Reihe weiterer Beobachtungen (z. B. Dolomitbildung syngenetisch mit Drucklösungserscheinungen und Kalzitluftausfüllungen) gestatten in diesem regionalen Falle die Annahme, daß die Dolomitisierung unter Beteiligung von  $H_2O$  erfolgte.

Nachdem offensichtlich keine „kühlere Reinigung“ der Dolomite stattgefunden hat, halten wir für das hier untersuchte Material unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse des „nassen Systems“ maximale Diagenesentemperaturen zwischen 120 und 200° C für sehr wahrscheinlich.

Die Schlußfolgerung ist deshalb von Bedeutung, weil sämtliche Proben mit Ausnahme von Tr 1/25 vom Kalkalpensüdrand stammen und der stratigraphisch wenige hundert Meter tiefer liegende Buntsandstein schon erste Anzeichen von Metamorphose zeigt (KUBANEK, 1964).

Sicherlich waren im Alpenin Muschelkalk die Ionenkonzentration und das Mg/Ca-Verhältnis der Porenwässer nicht so günstig wie im Experiment von GRAF & GOLDSMITH. Doch standen dafür wesentlich längere Reaktionszeiten zur Verfügung. Eine etwaige Aufheizung über 200° C während der alpidischen Metamorphose hätte zudem länger als 800 Stunden (Experiment) gedauert. Das Mg-Angebot war durch die nachweisbare Druckauflösung erheblicher Mengen von Kalken und syngenetischen Dolomiten garantiert.

Mit diesen Betrachtungen sollte versucht werden, aus der Sicht der Stöchiometrie des Ca/Mg-Verhältnisses der Dolomite etwas über die obere Grenze der Diagenesentemperaturen auszusagen.

#### Literatur

- BIRKS, L. S.: Electron probe microanalysis. — New York, London (Interscience publishers) 1963.
- ENGELHARDT, W. VON: Der Porenraum der Sedimente. — Miner. Petrogr. in Einzeldarstellungen, 2, 207 S., Berlin usw. (Springer) 1960.
- FÜCHTBAUER, H., & GOLDSCHMIDT, H.: Beziehungen zwischen Ca-Gehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. — Geol. Rdsch., 55, 29—40, 8 Abb., 2 Tab., Stuttgart 1966.
- GOLDSMITH, J. R., & GRAF, D. L.: Structural and compositional variations in some natural dolomites. — J. Geol., 66, 678—693, 2 Fig., 4 Tab., 2 Taf., Chicago 1958.
- GRAF, D. L., & GOLDSMITH, J. R.: Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. — J. Geol., 64, 173—186, 5 Tab., 1 Taf., Chicago 1956.
- HALLA, F., CHILINGAR, G. V., & BISSELL, H. J.: Thermodynamic studies on dolomite formation and their geological implications: an interim report. — Sedimentology, 1, 296—303, Amsterdam 1962.
- JAVOY, M., & FAYARD, M.: Etude de „fronts de dolomitisation“ dans le LIAS des CAUSSES et le Dévonien de la Montagne Noire. — Geol. Rdsch., 55, 78—85, 2 Abb., 1 Tab., Stuttgart 1966.
- KUBANEK, F.: Geologie des südlichen Kaisergebirges im Norden von Ellmau (Tirol). — 103 S., 1 geol. Kt. 1 : 10.000, unveröff. Diplomarbeit, Universität München 1964.
- MALISSA, H.: Elektronenstrahlmikroanalyse. — Wien, New York (Springer) 1966.