

Aragonite, Jacintos de Compostela und Teruelite in spanischen Keuper-Formationen

Peter Bürki

In der Juni 2019 Ausgabe der MFFA-Nachrichten berichtete Hanspeter Nüesch ausführlich über die erfolgreiche Exkursion nach Villargordo del Gabriel im Iberischen Gebirge, an der ich auch teilnehmen durfte. Zur Freude über die schönen Funde an Aragoniten und Jacintos de Compostela gesellte sich bei mir aber auch gleich die Neugierde darüber, wie diese Mineralien in so schöner Form entstanden sind. Das Erscheinungsbild ist doch ganz verschieden von den Kluftmineralien, die wir in den Alpen oder im Jura vorfinden – hier das Herauswachsen der Kristalle von einem festen Untergrund in einen Hohlraum, dort das Vorliegen einzelner, allseitig gut ausgebildeter Kristalle oder Kristallgruppen in einem klebrigen Tongestein oder hineingewachsen in ein körniges Gipsgestein.

Ich bin auf zwei Arbeiten gestossen, die die Bildung von Aragonit (und andern Mineralien) in den Keuper-Schichten von Spanien zum Thema haben. Die eine datiert von 1970 [1], die andere von 2019 [2]; beide stammen aus Spanien (Universidad Complutense de Madrid), setzen unterschiedliche Untersuchungsmethoden ein und kommen zu recht verschiedenen und zum Teil erstaunlichen Schlussfolgerungen. Bevor ich etwas auf diese Arbeiten eingehe, möchte ich zuerst die in den Keuper-Schichten vorkommenden Makro-Mineralie vorstellen und auch kurz auf die Trias-Formationen in Spanien eingehen.

Auffallende Minerale im spanischen Keuper

Es sind nicht nur zwei, sondern drei Minerale, bzw. Mineral-Varietäten, die in den spanischen Keuper-Schichten als Makro-Mineralie in besonders schöner, eigengestaltiger (idiomorpher) Ausbildung vorkommen; wen wundert's, dass alle drei spanische Namen tragen:

- Aragonit: CaCO_3 , Name von der autonomen Gemeinschaft Aragon im NO Spaniens. Bekannt ist auch der Fundort Molina de Aragón in der Provinz Guadalajara
- Jacinto de Compostela: SiO_2 , Quarz in idiomorpher Ausbildung, im engeren Sinn die tiefrote Varietät (Eisenkiesel), im weiteren Sinne auch die weissen und klaren Quarze. Die Grösse ist in der Regel < 20 mm. Wörtliche Übersetzung des Namens: Hyazinthen von Compostela. Die etymologische Erklärung ist die, dass in früheren Zeiten die Pilger auf dem Jakobsweg solche Kristalle fanden und mit nach Santiago de Compostela trugen.
- Teruelit: schwarzer, idiomorph ausgebildete Varietät des Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, mehrere Millimeter gross. Benannt nach der Stadt Teruel in der Fundgegend

Die eigengestaltige Ausbildung weist auf ein ungestörtes Wachstum der Minerale an Ort und Stelle hin; solche Minerale werden als „autigene“ Minerale bezeichnet.



Aragonit, Camporrobles

Jacintos de Compostela, Quarze
(rot: Eisenkiesel), Camporrobles

Teruelit, Albarracin, Teruel

Bild 1: Makro-Minerales aus dem spanischen Keuper; Sammlung und Foto P. Bürki

Trias in Spanien

Nachdem sich im Perm (300 – 252 Ma BP) die tektonischen Platten so zusammengefügt hatten, dass ein einziger, riesiger Kontinent – Pangäa – gebildet wurde, führten ab Beginn der Trias (250 MJ) Dehnungsspannungen dazu, dass der Kontinent aufzubrechen begann. Es bildeten sich ausgedehnte Grabenstrukturen, sogenannte Riffe; eines dieser Riffe war das Iberische Becken (Iberian Basin). Weite Gebiete von Zentraleuropa wurden durch das Eindringen der Tethys überflutet (Schelf-Gebiete). Die der Tethys näher gelegenen überfluteten Gebiete werden Alpiner Schelf genannt, die entfernteren Gebiete im Nordwesten Germanisches Meer.

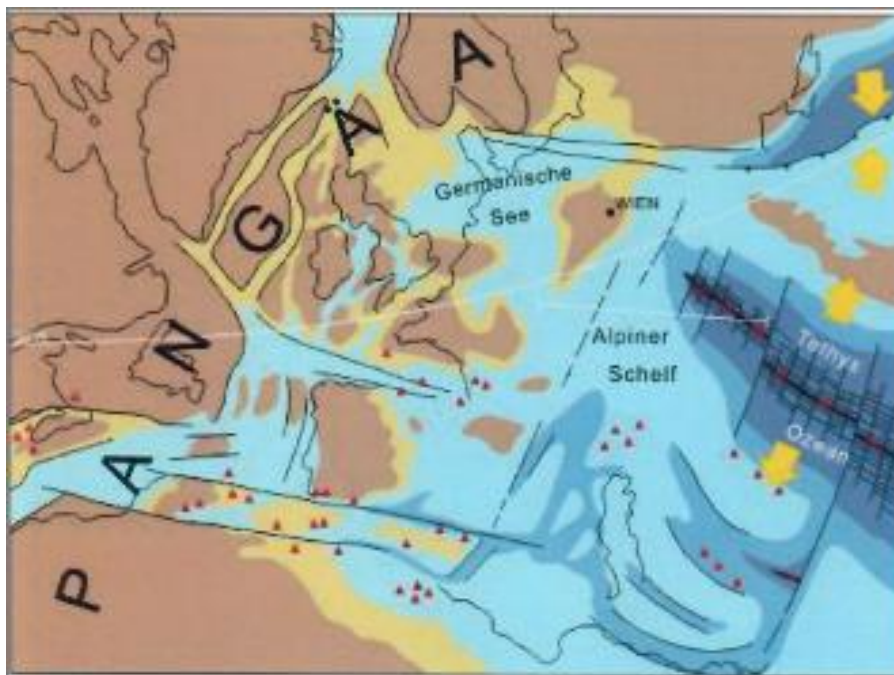


Bild 2: Paläogeographische Situation in der Oberen Trias [3]

Im Iberischen Becken, wie übrigens auch in Teilen Südfrankreichs und Marokkos, bildete sich eine Abfolge von Sedimentpaketen wie sie auch im Germanischen Meer gebildet wurden und

von dort her auch ihre deutschen Namen bekommen hatten: Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper.

- Untere Trias / Buntsandstein (ca. 252-247 MJ):
Ablagerung von terrestrischen Sedimenten, vorwiegend Sandsteinen
- Mittlere Trias / Muschelkalk (ca. 247-237 MJ)
Flachmeer-Kalkablagerungen (biogener Kalk)
- Obere Trias / Keuper (ca. 237-201 MJ)
Ablagerung von Ton- und Mergelschlämmen in ausgedehnten seichten Küstenzonen, vermischt und zwischengelagert mit Evaporiten, d.h. Gips, Anhydrit, Halit (Salz). Letztere entstehen durch Verdampfen der Poren- und Oberflächenwasser im vorherrschenden heißen Klima. Typische Landschaftsformen, in denen Sedimente abgelagert wurden: Schlammebenen, Sabkhas, Salzpfannen, Lagunen, teils mit dem Meer verbunden, teils abgetrennt.

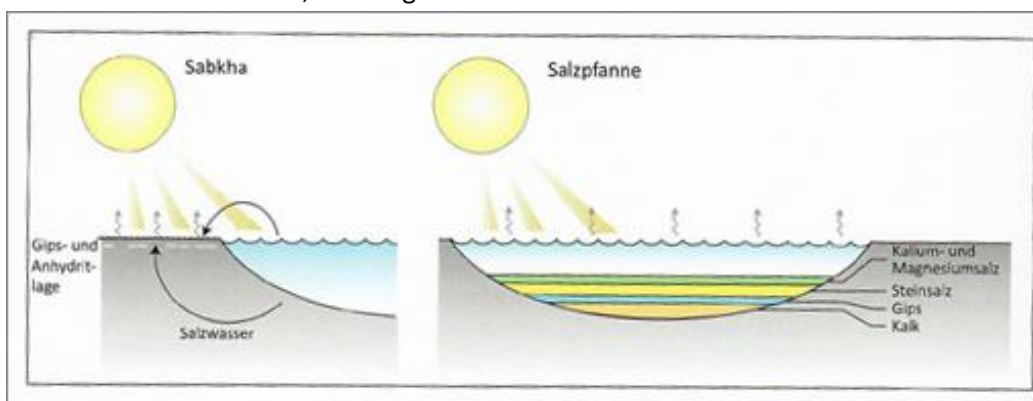


Bild 3: Bildung von Evaporiten im Keuper [4]

In Spanien werden die Keuper-Sedimente in 5 vertikale Stufen eingeteilt [5] mit den Bezeichnungen K1 bis K5. Aragonite kommen nur in der zweitobersten Stufe K4 vor.

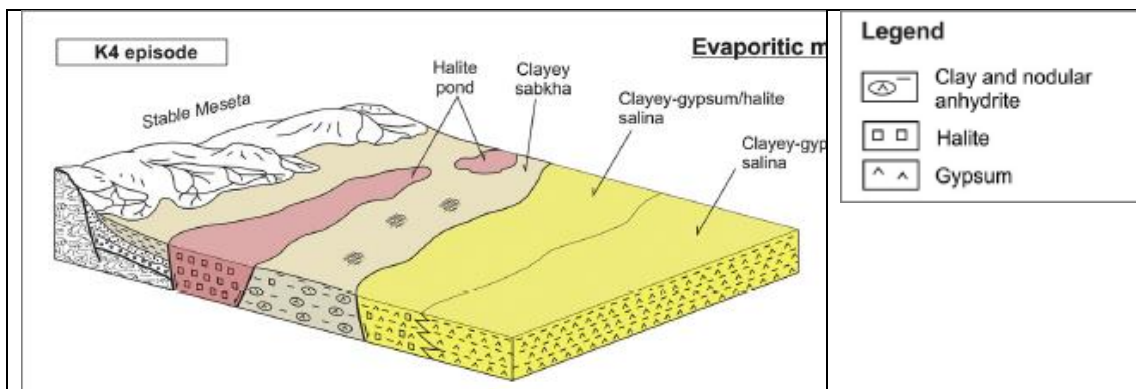


Bild 4: Schematische Darstellung des Sedimentationsraums der K4-Keuper-Schicht, in der Aragonite gebildet wurden [5]

Die Keuper-Schichten K1-K5 wurden am Übergang Keuper-Lias von einer harten Dolomit-Schicht überdeckt, gefolgt von den Sedimentablagerungen (Kalksteine) des Juras und der Kreide.

Das Iberische Becken wurde erst im Zusammenhang der Alpen- und Pyrenäen-Gebirgsbildung angehoben und bildet heute das Iberische Gebirge (Iberian Range, Cordillera Ibérica).

Die Bildung der autigenen Minerale

Die oben erwähnte Arbeit von 1979 [1] ist die Doktorarbeit von Rafaela Marfil Pérez, heute emeritierte Professorin für Petrologie (Universidad Complutense de Madrid). Sie untersuchte die Muttergesteine (Tone, Mergel, Gipse) in der die Aragonite, Jacintos de Compostela und Teruelite vorkommen, und natürlich die individuellen Minerale selbst. Als

Untersuchungsmethoden wurden eingesetzt:

- Bestimmung der Salinität (Salzgehalte), des pH und des Redox-Potentials Eh in den Gesteinen: gibt Auskunft über das „Milieu“, in dem die Minerale entstanden
- Dünnschichtmikroskopie: gibt Auskunft über die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine, sowie Einblick in das Innenleben der Makro-Minerale
- Thermoanalytische Methoden: geben Auskunft über die genaue Art der Ton- und Glimmerminerale
- Chemische Zusammensetzung der Minerale bezüglich Haupt- und Spurenelemente: gibt Auskunft über den Einbau von „Fremdelementen“, die wirksam sein könnten für die Bildung von Aragonit anstatt des normalerweise stabileren Kalzit und für die Verhinderung der späteren Umwandlung in Kalzit.

Es zeigte sich, dass die Jacintos de Compostela in einem recht breiten Band von Randbedingungen besonders in Bezug auf pH und Salinität entstehen konnten. Dementsprechend kommen die idiomorphen Quarze recht verbreitet in den Keuper-Schichten vor, häufig in den untersten und obersten Keuper-Lagen, weniger in den mittleren. Bemerkenswert ist, dass die Quarze, besonders die roten, die in den Gipsschichten vorkommen, durch Einschlüsse stark verunreinigt sind (siehe Bild 4); ihr SiO₂-Gehalt liegt nur bei 85 %. Die Einschlüsse bestehen, in der Reihenfolge der Häufigkeit, aus Gips, Anhydrit, Polyhalit (K₂Ca₂Mg(SO₄)₄·2H₂O), Kalzit und Halit. Jacintos de Compostela, die in Gips-Lagen vorkommen und ausschliesslich Anhydrit-Einschlüsse aufweisen, deuten darauf hin, dass der umgebende Gips ursprünglich als Anhydrit vorlag, und die Quarze zu einem frühen Zeitpunkt nach der Anhydrit-Ablagerung entstanden sein mussten. Im Weiteren treten Quarze in den Gipslagen bevorzugt in Rissen auf, die eine relativ leichte Zudiffusion von SiO₄-Ionen ermöglichten; auch dies deutet auf eine Entstehung nach der Ablagerung und Konsolidierung der Gips-Schichten hin.

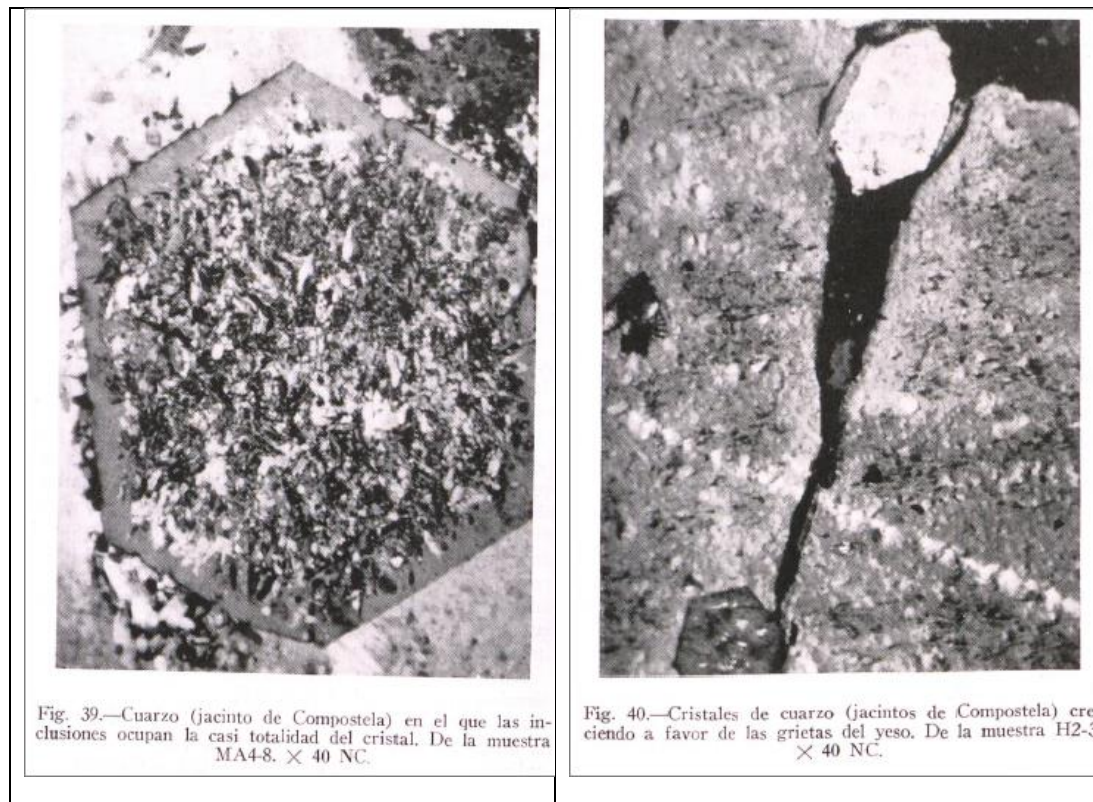


Bild 5: Dünnschicht-Mikroskopie; links Quarz-Querschnitt mit Anhäufung von Einschlüssen im Innern des Quarzes; rechts: Quarz-Kristall in einem Riss des Gips-Gesteins [1]

Die Bildungsbedingungen für die Aragonite erwiesen sich als deutlich restriktiver als für die Quarze und die Balance zwischen den verschiedenen Einflussfaktoren scheint offenbar nur in der obersten Keuper-Partie (K4) richtig passend gewesen zu sein. Der pH musste in einem engen, leicht basischen Bereich liegen, und die Salinität durfte nicht zu hoch sein. Als wichtig für die Bildung von Aragonit anstelle von Kalzit erwies sich weiterhin ein hoher Magnesium-Gehalt (bzw. hohes Mg/Ca-Verhältnis) in den Porenwässern des Muttergesteins, sowie die Gegenwart von Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}). Der hohe Mg-Gehalt manifestiert sich auch in der Art der Minerale des Muttergesteins, nämlich vorwiegend Chlorit und Corrensit (Mg-haltige Vertreter der Glimmerminerale); der hohe SO_4^{2-} -Gehalt hängt direkt mit dem vorkommenden Gips zusammen. Der Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter erfolgte in recht unterschiedlichem Ausmass: Marfil fand einen beträchtlichen Anteil an Mg (0.5-2.0 % MgO) in ihren Aragonit-Analysen, in der unten vorgestellten Arbeit von Herrero [2] wurden aber durchwegs weniger als 0.15 % gefunden. Auch Strontium wird als hilfreich für die Aragonit-Bildung vermutet, da es sehr leicht in das Kristallgitter des Aragonits eingebaut wird und in recht hohen Konzentrationen im umliegenden Gips vorkommt. Mehrheitlich findet man tatsächlich Gehalte von Sr in Aragoniten im Bereich von 1-2 % SrO, aber Marfil fand auch Aragonite ohne SrO. Es bleibt somit fraglich, ob Strontium notwendig ist für die Bildung und Stabilität von Aragonit; ähnlich verhält es sich auch mit andere Spurenelemente wie Ba, Pb, Zn, deren Gehalte in Aragoniten gering und sehr variabel sind.

Die unterschiedlichen Farben der Aragonite und der Quarze werden in Verbindung gebracht mit den entsprechenden Farben und Zusammensetzungen des Muttergesteins: Schwarze und graue Aragonite kommen in ebensolchen Tonen und Gipsen vor und sind auf den Gehalt an organischem Material zurückzuführen (1.7 % org. Material in einem grauen Aragoniten). Die rote Farbe stammt von feinsten Einschlüssen von Eisenoxid, das auch den umgebenden Ton

oder Gips rot verfärbt. Violette Farbtönungen könnten auf einen leicht erhöhten Gehalt an Titan zurückzuführen sein.

Für Marfil ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Jacintos de Compostela und die Aragonite **nach** der Ablagerung der Sedimente gebildet wurden (post-sedimentär), im Rahmen der Diagenese der Sedimente und zwar für beide Minerale mehr oder weniger zeitgleich und nebeneinander. Ich vermute, auch wenn dies nicht explizit so steht, dass Marfil der Meinung ist, dass die Diagenese und die Bildung der Makro-Minerale zeitnah zur Ablagerung der Sedimente erfolgte, und zwar primär als Folge des Druckanstieges durch Überdeckung mit neuen Sedimentschichten. Einen Zeitraum nennt Marfil nicht, ich stelle mir vor, dass dies Ende Keuper oder im Verlauf des Lias sein müsste.

Es sei hier noch erwähnt, dass gemäss Marfil die Bildung der Teruelite unter deutlich andern Bedingungen, zeitlich viel später und unabhängig von der Bildung der Aragonite und Jacintos de Compostela erfolgte. Sie kommen nur im östlichen Bereich des ehemaligen Iberischen Beckens vor, wo eine höhere Salinität vorherrschte, die die Aragonitbildung verhinderte. Die schwarze Farbe ist einmal mehr auf den Gehalt an organischem Material zurückzuführen, wie auch auf den Einbau von Fe^{2+} -Ionen in das Dolomit-Gitter.

Eine bezüglich Aragonit-Bildung deutlich abweichende, überraschende, aber überaus interessante Ansicht wird in der neuesten Arbeit von 2019 [2] vertreten. Die Hauptautorin ist Maria Josefa Herrero, eine der Co-Autorinnen ist wiederum R. Marfil. Die Hypothese, die hier präsentiert wird, ist die, dass die Aragonite hydrothermal gebildet wurden. Der Auslöser dazu wird vulkanischen Aktivitäten und tektonischen Bewegungen im Iberischen Becken zugeschrieben.

Wie sind die Autoren zu dieser Ansicht gekommen:

Zum einen studierten sie Beschreibungen von Aragonitvorkommen aus verschiedensten Zeitepochen und geographischen Lagen, auch Vorkommen, in denen der Aragonit längst in Kalzit umgewandelt wurde, und stellten dabei fest, dass auffallend viele dieser Vorkommen mit vulkanischen Aktivitäten und hydrothermalen Bedingungen verknüpft waren. Zum andern wunderten sie sich darüber, dass in der für die Aragonitbildung geeigneten Keuperschicht (K4) im Iberischen Gebirge nicht überall Aragonite gebildet wurden. Sie stellten fest, dass sie nur in Gegenden vorkommen, in denen vulkanische Aktivitäten stattgefunden hatten.

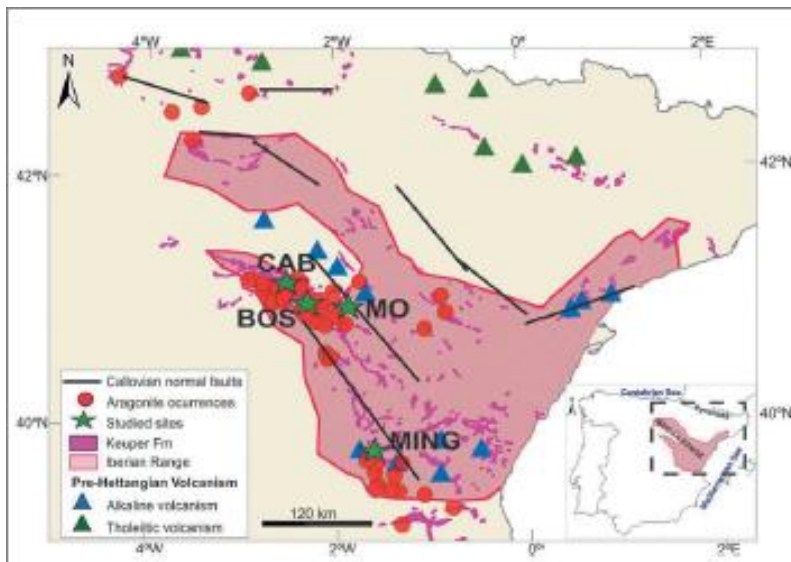


Bild 6: Überlagerung von Aragonit-Vorkommen und vulkanischer Aktivität im Iberischen Gebirge (CAB: Cabrera; BOS: El Bosque; MO: Molina de Aragón; MING: Minglanilla) [2]

Die Autoren untersuchten nun rund 60 Aragonite aus dem Iberischen Gebirge mit Methoden, die geeignet erschienen, die These der hydrothermalen Bildung zu stützen oder zu widerlegen. Zwei Methoden standen dazu im Vordergrund:

- Bestimmung der Verhältnisse von stabilen Isotopen für die Elemente Sauerstoff ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, ausgedrückt durch den Parameter $\delta^{18}\text{O}$), Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) und Kohlenstoff ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)
Solche Verhältnisse können sich durch physikalisch-chemische Prozesse verändern. So ist z.B. das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Wasser der Ozeane anders als dasjenige im Eis der Polkappen; je nachdem wieviel Eis in den Polkappen eingelagert war, veränderte sich das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Wasser der Ozeane über die verschiedenen geologischen Zeitepochen.
Dieses Verfahren hat nichts zu tun mit der Altersbestimmung auf Grund radioaktiver Isotope.
- Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in den Aragonit-Kristallen. Solche Einschlüsse sind in der Regel zweiphasig, d.h. sie bestehen aus einer Flüssigphase (Wasser) und einer Gasphase.
Kühlt man den Kristall ab, bis die Flüssigkeit einfriert, bekommt man eine Auskunft über den Salzgehalt des Wassertröpfchens; heizt man den Kristall auf, bis die Flüssigkeit und die Gasphase „verschmelzen“, bekommt man Auskunft über die Temperatur, bei der der Kristall gebildet wurde.

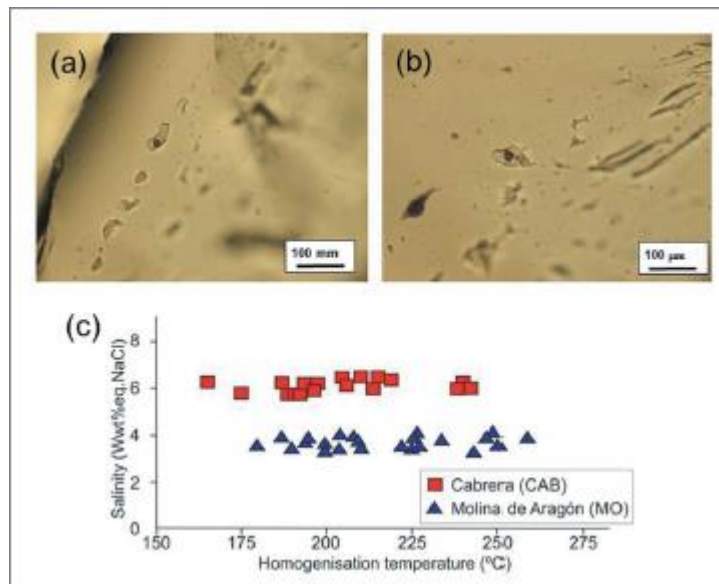


Bild 7: Flüssigkeitseinschlüsse in Aragoniten; bestimmte Salinitäten und Bildungstemperaturen [2]

- Dazu wurden die Kristalle natürlich auch chemisch und mikroskopisch untersucht.

Die Interpretation der Untersuchungsergebnisse ist komplex; zwei Argumentationsstränge sind aber einigermaßen nachvollziehbar:

- Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert in den Aragoniten muss grundsätzlich demjenigen des Wassers entsprechen, aus dem er kristallisiert wird. Bei den gemessenen Aragoniten liegt er aber deutlich tiefer als er für Meerwasser in der Trias oder im Jura angenommen wird, aber auch deutlich höher als in Wasser, das in der tiefen Kruste vorkommt. Er ist am besten vereinbar mit einem „Mischwasser“ aus Meerwasser und aus der Tiefe hochsteigendem, hydrothermale Krustenwasser.

Gänzlich ausgeschlossen werden kann die Bildung aus meteorischem Wasser (z. B. Bildung in der Neuzeit infolge Gesteinsverwitterung durch Regen- oder Grundwasser).

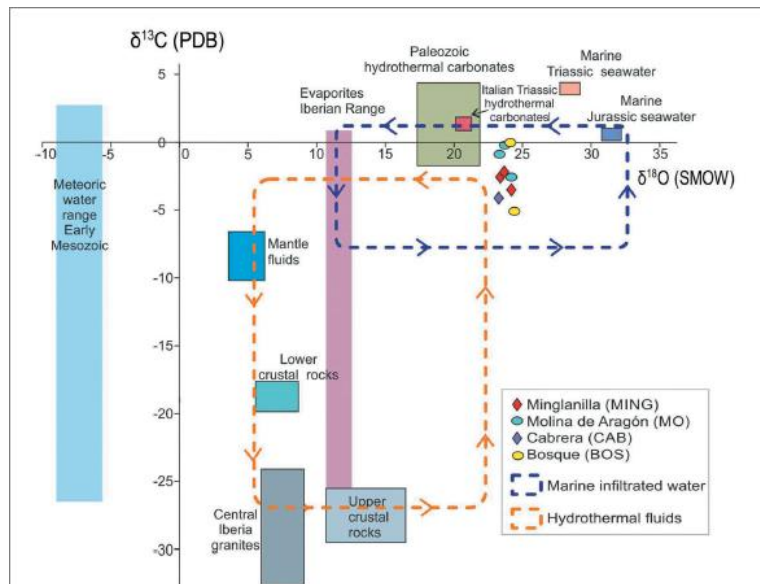


Bild 8: Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den Aragoniten mit solchen verschiedener Wässer (meteorische Wässer, Meerwasser, Krustenwasser), und Modell der Durchmischung von Meerwasser mit Krustenwasser aus der Tiefe [2]

- Die aus den Flüssigkeitseinschlüssen bestimmte Bildungstemperatur liegt im Bereich von 175 - 250°C, und somit weit höher als für eine Diagenese anzunehmen ist, die nur durch den Überdeckungsdruck ausgelöst wird; sie ist aber vereinbar mit hydrothermalen Wässern moderater Temperatur.

Zusammenfassend entwickelten die Autoren ein Modell für die Entstehung der Aragonite, das durch tektonische und vulkanische Ereignisse im Bereich des Iberischen Beckens bestimmt ist:

- Erste Riftbildung am Übergang Perm-Trias führt zur Entstehung des Iberischen Beckens, welches dann durch die Trias-Sedimente aufgefüllt wird
- Re-aktivierung der Rift-Gräben am Übergang Trias-Jura, die mit vulkanischer Aktivität einhergeht (Vor-Hettangium Vulkanismus). Magmen treten jedoch nicht an die Oberfläche, sondern werden zwischen dem harten Dolomitdeckel und den Gips-Schichten des Keupers als ausgedehnte, flache Schichten eingelagert (Sills). In grösserer Krustentiefe verbleiben die Magmaherde.
- Erneute Abschiebungsbewegungen im Mittleren bis Späten Jura (154-144 MJ), die zu einer Serie von Abschiebungsbrüchen führten. Im Bereich der Magmaherde setzte eine Wasserzirkulation ein, die aufgeheiztes Tiefenwasser durch diese Brüche in die oberen Gesteinsschichten transportierte. Im Bereich der Keuperschichten mischte sich dieses hydrothermale Wasser mit von oben eindiffundierendem Meerwasser. Offenbar entstanden dadurch in den obersten Keuperschichten ideale Bildungsbedingungen für die Kristallisation von Aragonitkristallen. **Im Sinne dieses Modells sind die Aragonitkristalle in den Keuperschichten datierbar auf 154-144 MJ.**
In den von den Magmaherden entfernten Gebieten fand keine solche hydrothermale Wasserzirkulation statt und die obersten Keuperschichten blieben frei von Aragonitkristallen.

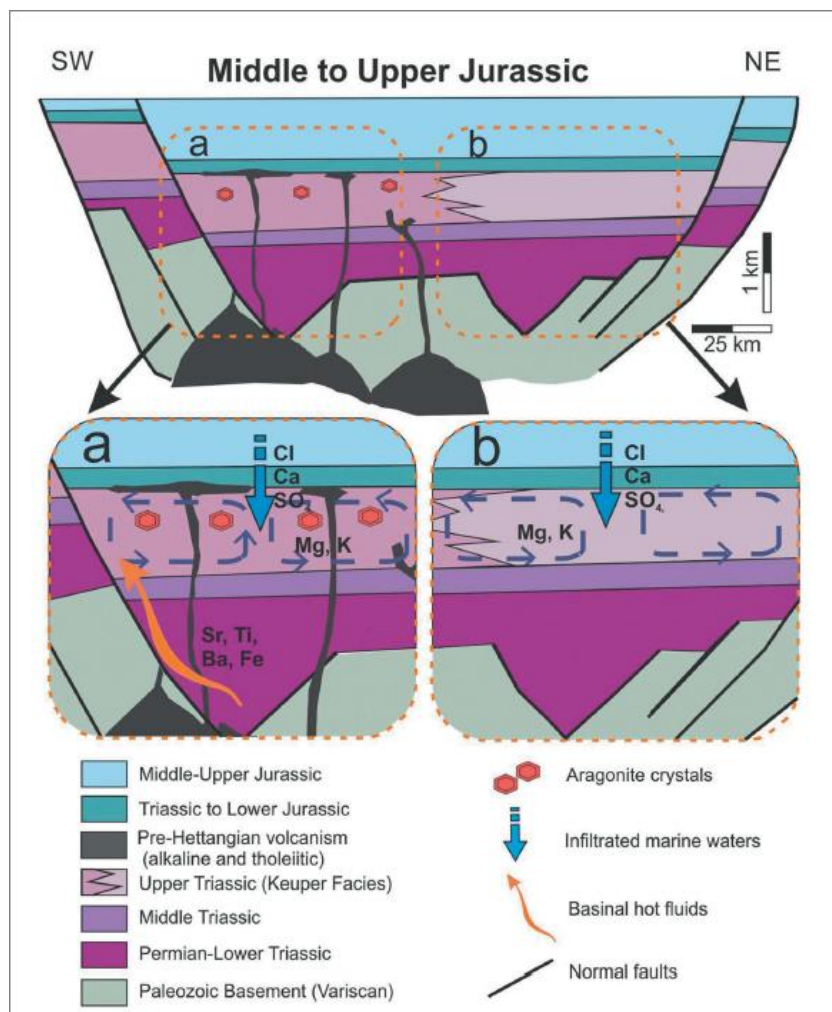


Bild 9: Modell der hydrothermalen Bildung von Aragonitkristallen [2]

Es sei noch vermerkt, dass die Bildung der Jacintos de Compostela (Quarze, Kieselquarze) in dieser Arbeit nicht behandelt wird.

Wer gehofft hat, eine kristallklare Antwort auf die Frage nach der Bildung der Aragonite und der Jacintos de Compostela im spanischen Keuper zu bekommen, wird wohl etwas enttäuscht sein. Fragen und Unsicherheiten bleiben bestehen, tröstlich ist, dass dies nicht nur für uns gilt, sondern vermutlich auch für die Wissenschaftler, die sich intensiv mit der Fragestellung befassen. Sicher ist, dass sich zahlreiche Faktoren zum richtigen Zeitpunkt in einem richtigen Verhältnis zueinander einstellen mussten, um die Bedingungen zum Wachstum dieser schönen Kristalle zu schaffen. Ob dies nun vor 200 MJ im Rahmen der Diagenese der Keupersedimente der Fall war, oder erst vor 150 MJ unter der Einwirkung von hydrothermalen Wasserkreisläufen, ich glaube, das letzte Wort dazu ist noch nicht gesprochen; vielleicht bringt die Zukunft noch andere Erkenntnisse und Erklärungen. Ich fand es jedenfalls spannend und wertvoll, etwas darüber zu erfahren, mit welchen Methoden und Gedankengängen die Wissenschaft herauszufinden versucht, was in der Natur vor Millionen von Jahren passierte; andere - und niemand wird es ihnen verargen - kümmern sich weniger darum aber freuen sich nicht minder an der Schönheit der gefundenen Minerale.

- [1] Marfil, Rafaela, 1970, Estudio Petrogenético del Keuper en el sector meridional de la Cordillera Iberico: Estudios Geológicos, v. XXIV, no. 2, p. 113-161
(Publikation der Dissertation)
- [2] M.J. Herrero, R. Marfil, J.I. Escavy, M. Scherer, X. Arroyo, T. Martín-Crespo & S. López de Andrés, 2019, Hydrothermal activity within a sedimentary succession; aragonites as indicators of Mesozoic Rifting (Iberian Basin, Spain), International Geology Review, DOI: 10.1080/00206814.2019.1636317
- [3] Die Entstehung der Alpen: Wie Meeresablagerungen zum Hochgebirge wurden, Autor ?;
aus dem Internet
- [4] H. Weissert, I. Stössel, Der Ozean im Gebirge, vdf Hochschulverlag ETH, Zürich 2. Auflage 2010
- [5] F. Ortí, A. Pérez-López, J.M. Salvany, Triassic evaporites of Iberia: Sedimentological and palaeogeographical implications for the western Neotethys evolution during the Middle Triassic-Earliest Jurassic, Palaeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 471 (2017), p. 157-180