Mitt. POLLICHIA	81	215-289	32 Abb.	3 Tab.	Bad Dürkheim 1994
					ISSN 0341-9665

Andreas Bauer

Diagenese des Buntsandsteins im Bereich der Rheingraben-Westrandstörung bei Bad Dürkheim

Kurzfassung

Bauer, A. (1994): Diagenese dcs Buntsandsteins im Bereich der Rheingraben-Westrandstörung bei Bad Dürkheim.– Mitt. POLLICHIA, 81: 215-289, Bad Dürkheim

Zur Klärung der Frage, ob die Bleichung und die Illit-/Kaolinit-Bildung im Buntsandstein in ursächlicher Beziehung zu Fluidbewegungen entlang der Graben-Westrandstörung stehen, wurde ein interdisziplinärer methodischer Arbeitsansatz gewählt. Es wurden sowohl Untersuchungsmethoden der Sedimentpetrographie, wie der Geochemie und der Mineralogie angewendet.

Bei den gebleichten Sandsteinen handelt es sich um lithische Subarkosen. Im Übergangsbereich zum Ungebleichten besitzt der Sandstein eine sublitharenitische, im ungebleichten eine subarkosische Zusammensetzung.

Nach den sedimentologischen und mineralogischen Resultaten hat ein komplexer und häufiger Wechsel von reduzierenden und oxidierenden Bedingungen zur Bleichung der Sandsteine geführt. Geochemische und mineralogische Untersuchungen zeigten, daß die gebleichten Bereiche keineswegs an Eisen verarmt sind. Man findet hier z. T. höhere Eisengehalte, als in den benachbarten ungebleichten Partien. Das Eisen liegt dort entweder in einer anderen Wertigkeit oder als Gelbeisenerz (Jarosit) vor. Die geochemischen Messungen ergaben ansonsten keinerlei Trends zwischen den gebleichten und den ungebleichten Sandstein-Partien.

Anhand der zeitlichen Abfolge der vorgefundenen Mineralassoziationen war es möglich, den Ablauf der Diagenese zu rekonstruieren.

Abstract

Bauer, A. (1994): Diagenese dcs Buntsandsteins im Bereich der Rheingraben-Westrandstörung bei Bad Dürkheim

[Diagenesis of the Buntsandstein near the Western Border Fault of the Rhine Graben in the region of Bad Dürkheim].– Mitt. POLLICHIA, 81: 215-289, Bad Dürkheim

This paper attempts to elucidate the relationship between the occurrence of bleached zones, illite and kaolinite in the Buntsandstein and the fluid migration along the western boundary of the Rhine graben fault using various methods that include field geology, petrography, mineralogy and geochemistry.

The bleached Bundsandstein zones are lithic subarkoses. Sublitharenites occur between the bleached and the unbleached areas. Unbleached zones are subarkosic.

Petrographic and mineralogic investigations of the Buntsandstein indicate that a complex change of the oxidation state of Fe caused the bleaching of the Buntsandstein. The geochemical and mineralogical results show that there is no iron depletion in the bleached areas. Intimes, the bleached sandstones have a higher iron content than adjacent unbleached sandstones. The iron in the bleached areas has been reduced or is incorporated in Jarosite. There are no other geochemical differences between the unbleached and the bleached sandstones.

With the help of the results it was possible to reconstruct the diagenetic processes of these sandstones.

Résumé

Bauer, A. (1994) : Diagenese des Buntsandsteins im Bereich der Rheingraben-Westrandstörung bei Bad Dürkheim
[Diagenèse du Buntsandstein dans le secteur de la faille de la bordure occidentale du fossé rhénan dans la région de Bad Dürkheim].- Mitt. POLLICHIA, **81**: 215-289, Bad Dürkheim

Pour éclaircir la question de savoir si le blanchissement et la formation d'illite et de kaolinite dans le Buntsandstein sont causés par les migrations fluidales le long de la faille de la bordure occidentale du fossé rhénan, on a opté pour une méthode interdisciplinaire. On avait recours à des méthodes de recherche de la pétrographie des sédiments, de la géochimie ainsi que de la minéralogie.

Lors des grès blanchis, il s'agit de subarcoses lithiques. Les grès non-blanchis, par contre, possèdent une composition subarcosique. Le domaine transitoire entre grès blanchis et non-blanchis peut être décrit comme sublitharenitique.

D'après les résultats sédimentologiques et minéralogiques, le blanchissement de ces grès est généralement lié à un changement complexe et répété des conditions oxydantes et réduisantes du milieu. Des études géochimiques et minéralogiques montrent que la teneur en fer des grès blanchis est en partie supérieure à celle des grès non-blanchis environnants. Dans les grès blanchis, le fer existe soit dans un autre état d'oxydoréduction ou sous forme de jarosite. Des mesurages géochimiques ne résultaient aucune tendance entre les grès blanchis et non-blanchis.

La reconstitution chronologique de la diagenèse a été possible grâce à la suite des associations minéralogiques.

1. Einführung 218
1.1 Ziel der Arbeit 218
1.2 Arbeitsgebiet und geologischer Rahmen 218
1.3 Lage, Herkunft und Stratigraphie der Proben 219
1.4 Paläogeographie, Stratigraphie und Petrographie des beprobten Hauptbuntsandsteins 220
1.5 Erweiterter geologischer Rahmen 221
1.5.1 Kurzer Abriß über die Entwicklung des Rheingrabens 221
1.5.2 Zusammenfassende Charakterisierung der Entwicklung des Sedimentationsraumes Oberrheingraben 223
2. Arbeitsmethodik 225
2.1 Probengewinnung und Aufbereitung 225
2.2 Lichtoptische Mikroskopie 225

2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) 226
2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 226
2.5 Schwefelbestimmung 228
2.6 Mikrosondenanalyse 229
2.7 IR-Spektroskopie 230
2.8 Statistische Datenverarbeitung 230
3. Ergebnisse und Folgerungen der lichtmikroskopischen Untersuchungen 230
3.1 Zur Ermittlung des modalen Mineralbestandes 230
3.2. Detritischer Mineralbestand 230
3.2.1 Monoklasten 230
3.2.1.1 Feldspat 230
3.2.1.2 Quarz 231
3.2.1.3 Detritische Glimmer bsw. Schichtsilikate 231
3.2.1.4 Schwer- und Erzminerale 232
3.2.1.5 Lithoklasten 232
3.4 Gesteinsklassifikation 233
3.5 Der authigene Mineralbestand 234
3.5.1 Carbonate 234
3.5.2 Sulfate 234
3.5.3 Feldspat 236
3.5.4 Chalcedon 236
3.5.5 Quarz 237
3.5.6 Tonminerale 240
3.5.6.1 Kaolinminerale 240
3.5.6.2 Illit 241
3.5.6.3 Illitauthigenese 245
3.5.7 Wechsellagerungsminerale 248
3.5.8 Fe-Oxide 248
3.5.9 Das Intergranularvolumen (IGV) 252
4. Detail-Beschreibung einzelner Schliffe 253
4.1 Schliff Nr. B2 Kiefer-Reul-Teich 253
4.2 Schliff Nr. B2/2 Sankt Georg 253
4.3 Schliff Nr. B2/3 Sankt Georg 254
4.4 Schliff Kluft 254
4.5 Beobachtungen unter dem Auflichtmikroskop 254
5. Geochemie 256
5.1 Auswertung der geochemischen Daten 256
5.1.1 Hauptelemente 256
5.1.2 Spurenelemente 258
5.1.3 Mineralchemie 260
6. Rekonstruktion der Diagenese 261
6.1 Rekonstruktion der Versenkungs- /Temperaturgeschichte 261
6.2 Zusammenfassende Darstellung der Diagenese 266
6.3 Versuch einer Interpretation der Bleichung 269

7. Ausblick 270
Danksagung 270
8. Literaturverzeichnis 271
9. Anhang 278
Modalbestände 279
Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse 283
Hauptelemente (RFA) 285
Spurenelemente (RFA) 286
Geol. Karte des Gebietes 289

1. Einführung

1.1 Ziel der Arbeit

Das Hauptziel der Arbeit lag in der Klärung der Frage, ob die Bleichung und die Illit/Kaolinit-Bildung im Buntsandstein in ursächlicher Beziehung zu Fluidbewegungen entlang der Graben-Westrandstörung stehen. Es galt auch zu überprüfen, ob die Tonmineralneubildungen an die Bleichungszonen gebunden sind und wie weit die Diagenesephänomene sich in die Grabenschultern hinein verfolgen lassen. Weiterhin wurde untersucht, ob genetische Beziehungen zwischen der Illitisierung und der Bleichung sowie der Kohlenwasserstoff-Maturation in der tertiären Grabenfüllung bestehen. Anhand von Literatur-Daten wurde versucht, die Versenkungsgeschichte der Proben zu rekonstruieren.

1.2. Arbeitsgebiet und geologischer Rahmen

Die von mir untersuchten Proben wurden sämtlich innerhalb einer stratigraphischen Einheit, den Rehbergschichten (smR), entnommen (Lage der Proben siehe Karte im Anhang bzw. Kapitel 1.3). Ziel war es, die Kerne mit zunehmender Entfernung zur Rheingrabenhauptstörung zu gewinnen. Fast alle Proben entstammen den z. T. noch im Betrieb befindlichen Steinbrüchen im Weilach-Tal westlich von Annaberg. Meine Bohrungen setzten auf Klüften auf, um die Proben später miteinander vergleichen zu können. Zwei Proben wurden mir von der Verbandsgemeinde Freinsheim zur Verfügung gestellt. Sie entstammen der Grundwasser-Erschließungsbohrung im Krumbachtal.

Heitele, Ernst, Kärcher & Stahmer (1987) sind der Überzeugung, bei dem hier anstehenden Material handele es sich um die Obere Felszone der Trifelsschichten (smT). Dies verneinen Schieler (1990) u. a.; sie plädieren für Rehbergschichten (smR). Aufgrund meiner Kartiererfahrungen (vgl. Bauer 1993) möchte ich mich der Meinung von Schieler (1990) anschließen.

In den Steinbrüchen steht eine mächtige Abfolge fluviatil geschütteter Mittel- bis Grobsandsteinbänke an. Die Sandsteinbänke sind nur durch Erosionsflächen voneinander getrennt. Die Sandsteine zeigen eine flachwinkelige Schrägschichtung und führen regellos eingestreute Quarzgerölle. Im basalen Bereich der Bänke findet man bis zu 20 cm große Tongallen, die auf kurze Transportwege hindeuten.

Ausgeprägt tritt neben der rheinisch-erzgebirgischen (30-35°) noch die herzynische (120-130°) Kluftrichtung auf. Die erste Richtung dürfte sich durch das Abknicken des

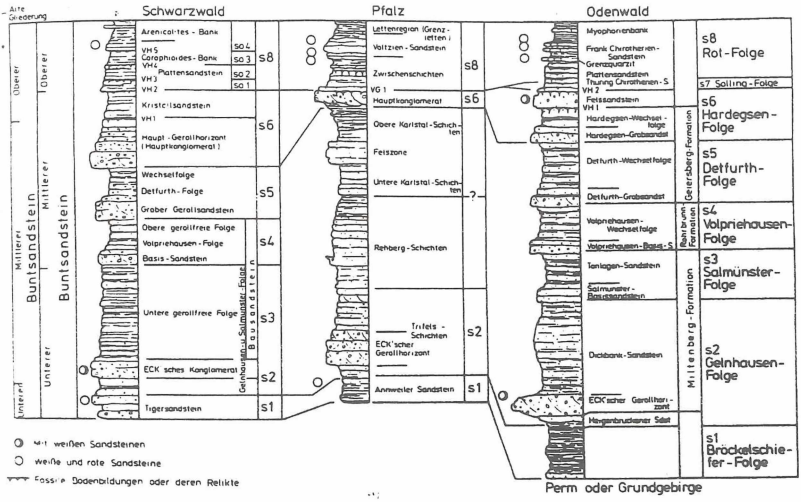


Abb. 1 Stratigraphische Übersicht über den Buntsandstein Südwestdeutschlands nach RICHTER-BERNBURG (1974)

Oberrheingrabens nördlich von Bad Dürkheim nach NE erklären lassen, während die zweite Kluftschar parallel der Störungslinie Bad Dürkheim/Kirchheim-Bolanden und damit auch parallel dem Westrand des Mainzer Beckens verläuft.

1.3 / Tab. 1: Lage, Herkunft und Stratigraphie der Proben

Probe	Herkunft	Strat.	Rechtswert	Hochwert
B1 Kiefer-Reul-Teich (KRT)	Kluft 35/88	smR	3438840	5482710
B2 Kiefer-Reul-Teich (KRT)	Kluft 120/85	smR	3438850	5482745
B1/3 Zeidler-Wimmel	Kluft 221/87 (nicht natürlich	smR	3438035	5482660
B2/1 Skt. Georg	Kluft 35/88	smR	3439160	5482820
B2/2 Skt. Georg	Sturzblock	smR	3439160	5482870
B2/3 Skt. Georg	Sturzblock	smR	3439160	5482870
B2/4	Kluft 135/85	smR	3439180	5482910
B2/5	Kluft 30/80	smR	3439190	5482940
B4/1 Quelle	Kluft 294/80	smR (?)	3437260	5482490
B5/1 Quergang	Kluft 28/80	smR	3437800	5482460
B7/1	Kluft135/80	smR	3437330	5481230
B8 Pegel 22m	keine Daten	smR	3437380	5488080
B9 Tiefbohrung	keine Daten	smR	3437380	5488080
B10 Pfalzblick	Kluft 32/80	smR	3439230	5482980
B11 Fe-Kluft (KRT)	Kluft 35/85	smR	3438840	5482710

1.4 Paläogeographie, Stratigraphie und Petrographie des beprobten Hauptbuntsandsteins

Der Buntsandstein der Pfalz, des Saarlandes, Lothringens und der Vogesen zeigt einen vergleichbaren und zusammenhängenden, aber keineswegs einheitlichen Schichtaufbau. Der Buntsandstein kam in einem Randgebiet des Germanischen Beckens mit der Pfälzer Mulde als zentalem Senkungsraum zur Ablagerung. Ab dem Zechstein bis in den Keuper hinein ist diese SW-NE streichende Mulde nachzuweisen. Im höheren Keuper neigte sich die Mulde nach SW. Die Linie Saargemünd-Zweibrücken-Bad Dürkheim beschreibt die heutige Lage der tektonischen Muldenachse. Während des Zechsteins lag diese Mulden-

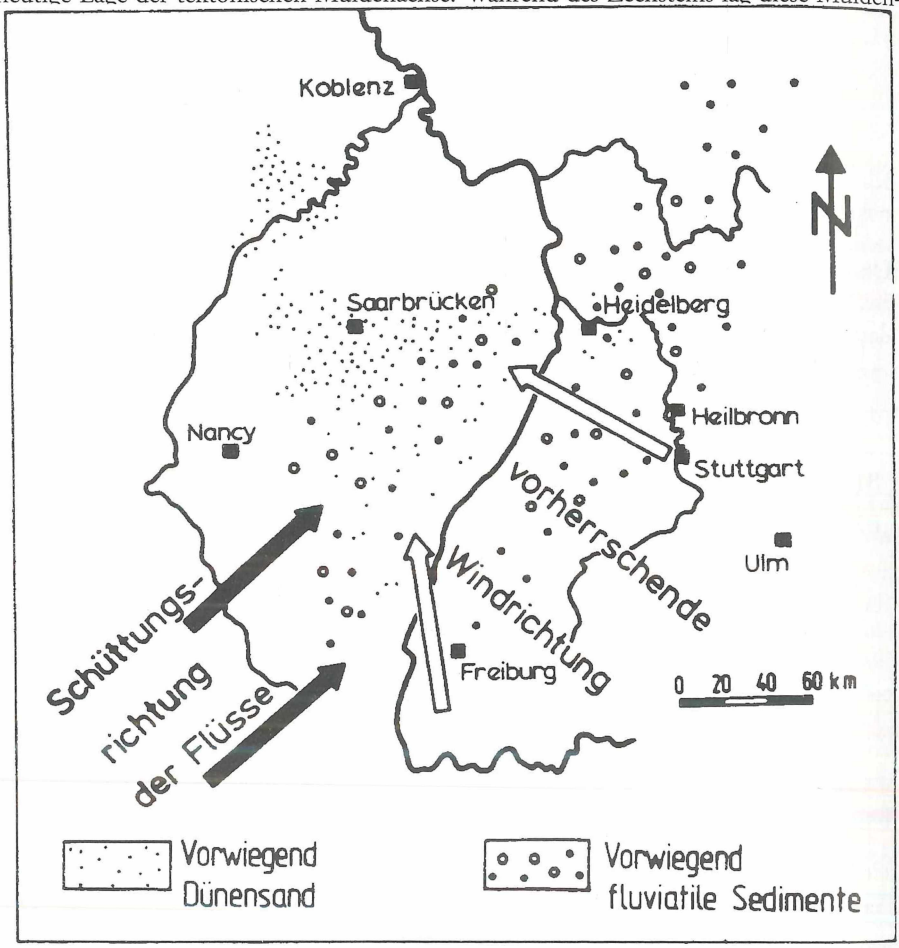


Abb. 2 Die palägeographische Situation für den südwestlichen Teil des Buntsandsteinbeckens bestimmt anhand der vorliegenden Schüttungsmessungen. Die Deutung nach DACHROTH (1980) ist, daß bei einer vorherrschenden Windrichtung aus Süd bis Südost aus den breiten Schwemmfächern der Wadi-artigen Flußsysteme das Feinkorn ausgeblasen wurde und zu Dünen aufgeweht wurde. Dünnschichtige Dünensande sind in den Rehbergschichten am Nordrand der Pfälzer Mulde häufig. Im nördlichen Saarland und in der Triasmulde besteht der Mittlere Buntsandstein fast nur aus dünnschichtigen Dünensanden.

achse noch 30 km weiter im SE auf der Höhe von Annweiler DACHROTH (1980). Im Laufe der Trias läßt sich eine Verlagerung der Muldenachse nach NW erkennen. Zur Zeit der Schüttung der Basisschichten bestand am Nordwestrand eine starke Absenkung und Auffüllung mit Schwemmkegel-Sedimenten und Wadi-Sedimenten. Die verstärkte Absenkung am Nordrand der Pfälzer-Mulde ist mit der Ablagerung der unteren Karlstalschichten ausgeglichen und abgeschlossen (Saar-Diskordanz)

Der Hauptbuntsandstein besteht aus einem Wechsel von fluviatilen und äolischen Sedimenten, die in einer Wüste zur Ablagerung kamen. Die Hauptschüttungsrichtung der Flüsse war von Südwest nach Nordost. Hauptliefergebiet war nach DACHROTH (1980) das Gallische Land und das Massiv Central. Der Senkungsraum entwickelte sich im Laufe des Hauptbuntsandsteins auf dieses Liefergebiet zu und weitete sich auch nach Nord und Süd aus. Dieser Senkungsraum wurde von breiten und verzweigten Flußsystemen durchflossen, welche Kies- und Sandmaterial aus dem Liefergebiet antransportierten und weitflächige Schuttmassen aufschichteten. Bei andauerender Trockenheit und anhaltender Absenkung bildeten sich abflußlose Senken. Die hier abgelagerten Sedimente sind überwiegend windtransportiert. Schlufflagen und Wechsellagerungen von Schluff und Sandsteinen, aber auch geringmächtige Sandsteinbänke sind als fluviatile Einschwemmungen zu deuten. Die Hautwindrichtung lag nach MADER (1980) bei S bis SE, daneben auch SW. Diese Winde haben aus den fluviatilen Schuttmassen den Sand ausgeblasen und diesen nach NW in die Saumsenke am Südrand des Pfälzer Sattels und in das nördliche Saarland sowie die Eifel verweht. Der Wechsel von fluviatilen Felssandsteinen und äolischen Sandschichten hat eine Schichtstufenlandschaft entstehen lassen. Die stratigraphische Gliederung beruht auf dem Wechsel von stark lithifizierten und wenig konsolidierten Sandsteinen.

1.5 Erweiterter geologischer Rahmen

Da die Bleichung des Buntsandsteins in enger Beziehung zur Rheingrabenbildung und dessen tertiärer Füllung zu sehen ist, wurden dessen Entwicklung und Sedimentationsgeschichte nach BLUMENROEDER (1962), SCHAD (1962), GRAMANN (1988), WEINGART (1965), PLEIN (1992/1993), STAPF (1988) und ILLIES (1967) zusammengefaßt.

1.5.1 Kurzer Abriß über die Entwicklung des Rheingrabens

Die Entwicklungsgeschichte des Grabens läßt sich grob in drei Phasen gliedern:

Erste Phase: Zerrung

Während des Mittel-Eozän bis in das Unter-Miozän hinein entstand der eigentliche Rheingraben, der auch als Orthograben bezeichnet wird. Infolge von aufsteigenden basischen Gesteinsschmelzen wölbte sich der obere Erdmantel auf und im Zusammenhang mit einer SSW-NNE gerichteten Hauptdruckspannung zerbrach die Erdkruste über dem sich aufwölbenden Manteldiapir. Es kam zur Hebung der Grabenschultern und zu deren Auseinanderweichen. Die Grabenbildung setzte im Süden ein. Im Oligozän erreichte die Absenkung der Grabenfüllung einen ersten Höhepunkt. Es kam zu einem Meereseinbruch von Süden her. Die Senkungstendenz des Grabens hielt an; es kam zu einem Fortbau nach Norden. Mächtige marine Sedimente lagerten sich im südlichen und im mittleren Graben ab. Im Zentrum des Grabens kam es sogar zur Salzbildung. An den bis zu 1000 m aufragenden Grabenschultern bildeten sich Küstenkonglomerate. Sie entstanden aus dem

Abtragungsschutt der aufsteigenden Flanken. Zwischen der Nordsee und dem Schweizer Mittelland herrschte im Öligozän eine durchgehende Meeresverbindung. Im Laufe des Unter-Miozäns verlagerte sich die Senkungstendenz in den nördlichen Graben. Es kam noch mehrmals zu kurzzeitigen Meereseinbrüchen, wohl von NNE oder von NW. Es entstanden fossilreiche Mergel und Kalksteine.

Zweite Phase: Tektonische Ruhe, erhöhte magmatische Aktivtät
Im Laufe des Mittel-Miozäns hob sich die Grabenfüllung. Flache Süßwasserseen und Flüsse prägten das Sedimentationsgeschehen. Sande und Schotter kamen zur Ablagerung. In diese Zeit fällt die Entstehung des Kaiserstuhls (komplexes Vulkan-Massiv, hervorgegangen aus einer langlebigen, etwa 24 km tief gelegenen Magmenkammer) und des Vogelsberges (basaltischer Schildvulkan).

Dritte Phase: Scherung:
Ausgehend von den im Ober-Miozän kräftig gefalteten Alpen, kam es zu einer NW-SE gerichteten Druckspannung im Alpenvorland. Diese Druckspannung traf den Rheingraben im spitzen Winkel, das Vorland der Alpen wurde nach Norden verschoben. Der von den Alpen ausgehende Druck bewirkte, daß die östliche Grabenschulter nach Norden und die westliche Grabenschulter nach Süden verschoben wurden. Man nimmt an, daß aufgrund

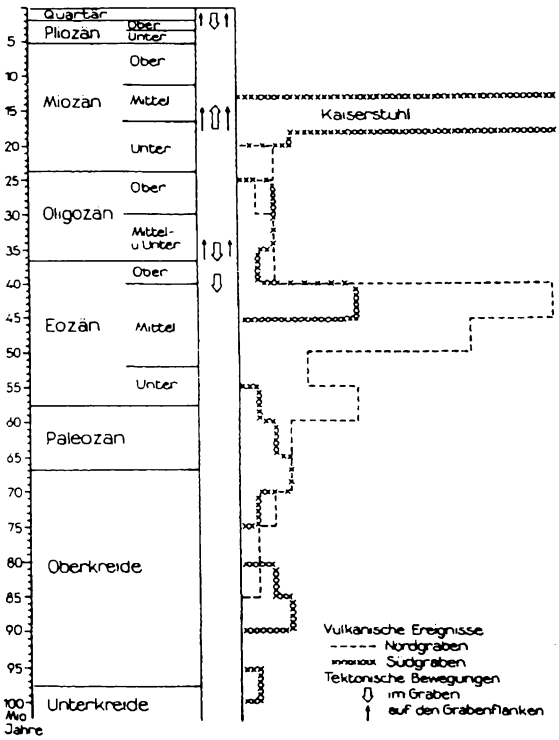


Abb. 3 Häufigkeit der vulkanischen Ereignisse im Oberrheingraben und seinen Randgebieten (nach Hüttner1991).

der zickzackförmigen Gestalt des Grabens im Norden und im Süden erneut eine Senkung eintrat, während der mittlere Grabenabschnitt gehoben und gestaucht wurde. Parallel dazu verlief ein Herausheben der Grabenschultern.

Vom Ober-Pliozän bis in das Pleistozän entwickelte sich nach und nach unter mehrfacher Änderung der Einzugsgebiete und Wasserscheiden das Flußsystem des Rheines. Die moderne starke Subsidenz des Rheingrabens beschränkt sich auf einen kleinen Bereich um Mannheim. Es läßt sich eine diffuse Seismizität innerhalb und im Umfeld des Rifts bis in Krustentiefen von 15-20 km beobachten. Die Herdflächenlösungen zeigen ebenfalls eine NE-SW-Extension, die an Abschiebungen und divergenten Blattverschiebungen erfolgt. Die Isolinien rezenter Hebung bzw. Senkung im Umfeld des Rheingrabens haben eine bevorzugte NW-SE-Orientierung.

1.5.2 Zusammenfassende Charakterisierung der Entwicklung des Sedimentationsraumes Oberrheingraben

Die eigentliche Grabenbildung begann im Alttertiär und spiegelt sich in den Sedimenten wider. Vor ca. 45 Mio. Jahren trat in der mesozoischen Schichtstufenlandschaft eine N-S ausgerichtete Senke mit einer Kette flacher Seen in Erscheinung. Es kam vorausgehend und begleitend zu Vulkanismus im Graben und an seinen Schultern. Das Auftreten und die Häufigkeit im nördlichen und südlichen Teil gehen aus Abb. 3 hervor.

Es kam zu keiner einheitlichen Sedimentation und Absenkung entlang der Achse des Grabens, sondern zu der Bildung von sich verändernden Ablagerungszentren im Verlauf des Tertiärs. Teilbecken mit anoxischen Ablagerungen bildeten sich in fast allen tertiären Ablagerungsfolgen, z. T. eng verzahnt mit den Speichergesteinen. Konstant war nur die Anlieferung des klastischen Materials von den aufsteigenden Grabenschultern. Die so zustande gekommenen lokalen Schwemmfächer zeigen einen raschen lateralen und vertikalen Fazieswechsel mit unterschiedlicher Erstreckung zur Beckenachse hin. Eng mit dem Ablauf der tektonischen Bewegungen sind die Ablagerungen des Tertiärs verknüpft. An Störungen kam es häufig zu sprunghaften Mächtigkeits- und Faziesveränderungen.

Die Sedimentfolgen des Tertiärs können in Großzyklen aufgegliedert werden, beginnend mit den Ablagerungen, die auf einen mehr oder weniger konstanten Anstieg des

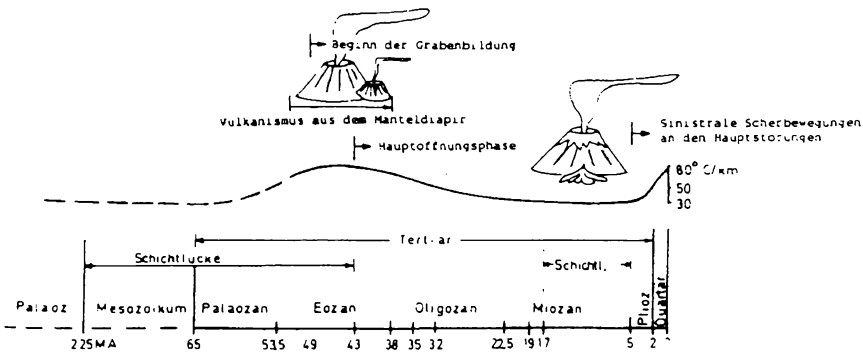


Abb. 4 Änderung der geothermischen Gradienten im Verlauf des Tertärs im mittleren Oberrheingraben (aus TEICHMÜLLER, M. & R. 1979)

Wasserspiegels hindeuten. Jeweils vor und nach dem Maximum der marinen Ingression bildeten sich Teilbecken.

Die Großzyklen können in Teilzyklen untergliedert werden, so z. B. am Ende des ersten Großzyklus an der Wende Eozän/Oligozän. Hier kam es im Bereich der mittleren Pechelbronner-Schichten zu einer ersten marinen Verbindung über die Hessische Senke nach Norddeutschland. So lagerten sich im Graben mit organischem Kohlenstoff (TOC = total organic carbon Ø 1,0-1,5%) angereicherte Ton- und Tonmergelgesteine ab.

Zu Beginn des Rupel fand die bedeutendste marine Ingression statt. Infolge dessen lagerten sich im Graben bituminöse, grünlichgraue Tone ab (TOC 2,5%). Im Hangenden finden sich zusammenhängende Sandbänke, am Rand des Grabens Strandsande. Die Schichtfolgen des Rupel weisen nur geringe Mächtigkeitsschwankungen auf, was auf eine gleichmäßige Absenkung im gesamten Graben hinweist. An Verwerfungen gebundene Mächtigkeits- und Faziesveränderungen treten erst wieder im Chatt auf. An der Wende Oligozän/Miozän setzten Hebungen sowohl im südlichen Grabenbereich als auch auf den Grabenschultern der Vogesen und des Schwarzwaldes ein. Die Sedimentation kam in diesem Bereich zum Stillstand.

Die Absenkung des Grabens verlagerte sich nach Norden. Es entstand ein See mit lagunären Ablagerungen. Eine Wechselfolge mit bituminös gebänderten Mergeln und dünnen Kalksteinlagen bildete sich. Diese lagunäre Folge kann bis zu 1500 m mächtig werden. Sie wird zum Hangenden hin immer flacher und klastische Einflüsse werden immer

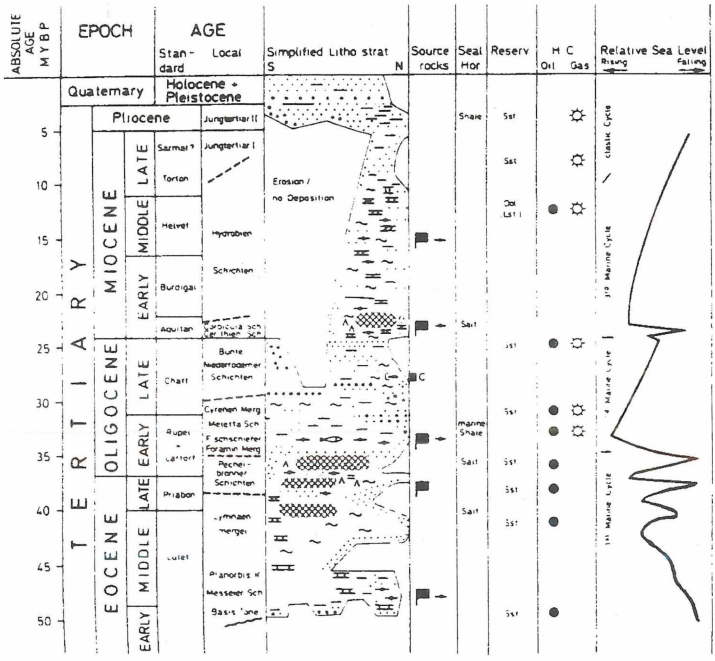


Abb. 5 Die tertiären lithologischen und stratigraphischen Abfolgen im Oberrheingraben und ihre Beziehung zu Mutter- und Speichergesteinen sowie die Erdöl- und Erdgasführung von Speichergesteinen (nach Durst 1991)

häufiger. Eine zusammenhängende Sedimentation ist im Grabenbereich erst wieder ab dem Pliozän erkennbar. Sie hält bis in das Quartär an.

Im Oberrhein-Graben finden sich häufig subsalinare und salinare Sedimente, besonders im Obereozän und Unteroligozän. Aber auch in den Corbicula-Schichten und den unteren Hydrobien-Schichten des höchsten Oberoligozäns weisen Salze und Anhydritknoten auf ein relativ trockenes Klima hin.

2. Arbeitsmethodik

2.1 Probengewinnung und Aufbereitung

Es wurde versucht, ein Profil von den am Grabenrand stark gebleichten Sandsteinen in Haardtfazies bis in die ungebleichten Partien weiter im Westen zu legen. Bei den Entnahmestellen handelt es sich meist um ehemalige oder noch im Betrieb befindliche Steinbrüche und um natürliche Aufschlüsse.

Alle Bohrungen wurden auf Klüften angesetzt, um die Proben miteinander vergleichen zu können. Die Bohrungen wurden mit einem Schlagbohrer der Firma Bosch durchgeführt. Er wurde zur Erleichterung des Bohrvorganges mit einem Stativ auf der Kluftfläche befestigt. Die Stahlbohrkrone hatte einen Radius von 2,5 cm. Die Bohrungen wurden alle trocken durchgeführt.

Für sämtliche mineralogischen Zwecke wurden Kernstücke von jeweils etwa 300 g gebohrt. Für die geochemischen Untersuchungen wurden jeweils ca. 2-3 kg-Proben gewonnen und für die geochemische Analyse verarbeitet.

2.2 Lichtoptische Mikroskopie

Zur mikroskopischen Untersuchung standen 12 neu angefertigte Dünnschliffe zur Verfügung. Die Schliffe wurden zur besseren Kennzeichnung des Porenraumes mit blaugefärbtem Araldit harz imprägniert. An allen Schliffen wurden Untersuchungen zum Modalbestand bzw. zur Granulometrie, Kompaktion sowie zu verschiedensten Diageneseparametern durchgeführt. Die quantitative Erfassung wichtiger Parameter wie Tonphasen oder auch skelettartiger Lösungsstrukturen mittels Point-Count-Verfahren stellte sich zunächst als problematisch heraus, konnte aber durch ein selbst entwickeltes Verfahren optimiert werden. Hierbei gelang es, den relativen Fehler auf unter 2 % zu drücken. Das Point-Counten erfolgte mit Hilfe eines Swift- Point-Counters. Zur Bestimmung des Intergranular-Volumens wurden 500 und zur Tonminral-Quantifizierung 1000 Punkte ausgezählt.

Bei diesem neuen Verfahren werden zunächst wie üblich mit Hilfe des Swift-Point-Counters definierte Linien über dem Schliff abgefahren. Neu ist, daß alle im Fadenkreuz befindlichen Poren in die Auswertung einfließen. Dies bedeutet, daß man nicht weiterfährt bevor alle Poren im Fadenkreuz auf ihren authigenen Mineralbestand hin ausgewertet wurden. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Verhältnisse der verschiedenen Tonmineralausbildungen (Illitcoatings, Maschenillite usw.) quantifizierbar werden. Man sollte mindestens 500 Punkte auszählen.

Zum kritischen Vergleich wurden die Schliffe mittels Abschätzung, durch Zuhilfenahme geeigneter Schätzfolien und in Kombination mit Informationen aus XRD und RFA bearbeitet.

2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung erfolgte an einem Phillips-Röntgendiffraktometer PW 1361. Sie wurde unter folgenden Aufnahmebedingungen durchgeführt:

Filter:	Ni
Strahlung:	Cu K_{alpha}
Röhrenstrom:	25 bzw. 35 mA
Beschleunigungspannung:	45 bzw. 35 kV
Divergenzblende:	½° bzw. 1°
Empfindlichkeit:	300, 1000, 3000 bzw. 10000 cps
Dämpfung:	1, 2, bzw.4 s
Papiervorschub:	0,25 bis 1 cm/min
Winkelbereich:	3 bis 65° Theta

Zur besseren Identifizierung von Smectiten und Vermiculiten wurde die Veränderung der Schichtabstände bei der Solvation mit Ethylenglycol genutzt. Zu diesem Zweck wurden von allen Proben glycolisierte Texturpräparte hergestellt.

Folgende Untersuchungen wurden vorgenommen:
a) Identifizierung von Mineralphasen; diese erfolgte mit Hilfe der ASTM- bzw. JCPDS-Kartei sowie mit Hilfe von Angaben in Brown & Brindley (1980).

b) Es wurde versucht, semiquantitativ die Modalbestände der Gesamtgesteinsproben zu ermitteln. Alle verwendeten Präparate wurden auf die gleiche Art und Weise hergestellt, da insbesondere Tonminerale sehr stark mit unterschiedlicher Texturierung reagieren können. Die Problematik exakter quantitativer- und semiquantitativer Analysen mittels XRD insbesondere bei Tonmineralgemischen wird u.a. bei Kirschner (1980) und Minning (1984) diskutiert. Die unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten in Vielphasengemischen können große Fehlerquellen darstellen. Das gleiche gilt für Differenzen in Zusammensetzung, Kristallinität und sogar für den Präparationszustand zwischen den verwendeten Standards und den zu analysierenden Phasen (Huang 1989). Deshalb erfolgte nur eine semiquantitative Abschätzung der Mineralgehalte anhand der relativen Peakhöhen in den Diffraktogrammen. Da von sämtlichen Proben zusätzlich chemische Analysen (RFA) und auch Dünnschliffbefunde vorlagen, waren recht genaue Angaben möglich.

2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Von allen Proben wurden chemische Analysen der Haupt- und Nebenelemente mit einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer vom Typ Phillips PW 1404 durchgeführt. Bei dem Anodenmaterial der verwendeten Röhre handelt es sich um Scandium/Molybdän. Zu diesem Zweck wurden für die Hauptelemente jeweils 4,8 g $Li_2B_2O_4$ und 0,8 g analysen-

feines (63 µm) getrocknetes Probenmaterial vermischt und zu Schmelztabletten verarbeitet. Für die Bestimmung der Nebenelemente wurden Pulvertabletten hergestellt. Hierfür wurden 6 g analysenfeines (63 m) Pulver mit 15 Tropfen Harz und 10 Tropfen Härter vermischt, homogenisiert in ein spezielles Preßbesteck gefüllt und anschließend mit etwa 7t Druck ca. 20 sec. lang zu einer Pulvertablette gepreßt. Die Fehlerbetrachtung ließ sich durch die Mehrfachmessung einer Probe bewältigten.

Die Messung der Hauptelemente erfolgte mit dem Programm MAJORG (geeignet für Gesteine mit hohem SiO_2-Gehalt). Die Spurenelemente wurden mit dem Programmen GEOS 1 und 2 bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die Meßkonditionen für Haupt- und Spurenelemente für das RFA-Gerät PW 1404 aufgelistet:

Tab. 2: Meßkonditionen der Haupt- und Spurenelemente für das RFA-Gerät PW 1404

Hauptelemente								
Element	Linie	kV	mA	Filter	Kollimator	Kristall	Detektor	Meßzeit
Fe	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FS	60
Mn	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FL	60
Cr	KA	80	30	Out	Fine	LIF 200	FL	80
Ti	KA	80	30	Out	Fine	LIF 200	FL	50
Ca	KA	40	60	Out	Fine	LIF 200	FL	30
K	KA	40	60	Out	Fine	LIF 200	FL	40
P	KA	40	60	Out	Coarse	GE	FL	80
Si	KA	40	60	Out	Coarse	PE	FL	80
Al	KA	40	60	Out	Coarse	PE	FL	60
Mg	KA	40	60	Out	Coarse	PX1	FL	80
Na	KA	40	60	Out	Coarse	PX1	FL	100
Spurenelemente								
Element	Linie	kV	mA	Filter	Kollimator	Kristall	Detektor	Meßzeit
Ba	KA	80	30	Out	Fine	LIF 420	SC	80
Y	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	SC	150
Sr	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	SC	80
Rb	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	SC	80
Zn	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FS	60
Cu	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FS	60
Ni	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FS	60
Co	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FS	60
Cr	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FL	60
V	KA	80	30	Out	Fine	LIF 220	FL	60
Nb	KA	80	30	In	Fine	LIF 220	SC	220
Zr	KA	80	30	In	Coarse	LIF 200	SC	120
Ga	KA	80	30	Out	Fine	LIF 200	FS	80
Pb	LB	80	30	Out	Fine	LIF 200	SC	100
Th	LA	80	30	Out	Fine	LIF 200	SC	100
U	LA	80	30	Out	Fine	LIF 200	SC	100

Für die Fehlerrechnung wurde eine Probe zehnmal präpariert und gemessen. In der folgenden Tabelle befinden sich in der zweiten Spalte die Werte der Standard-Abweichung für die zehnfache Präparation in +/- Gewichts-Prozent bzw. ppm. Zum Vergleich sind in der benachbarten rechten Spalte die Fehlerbetrachungen zu den Spuren- und Hauptelementeichungen eingetragen. Die Angaben erfolgten auch hier in +/- Gewichts-Prozent bzw. ppm.

Tab.3: Fehlerrechnung (Erläuterung siehe Text)

Hauptelemente		
(Angaben in Gewichtsprozent)		
	St. Ab. in +/- Gewichts.-% (10 fach Mess.)	St. Ab. der verwendeten Eichkurven in */- Gewichts.%
SiO_2	0,11	0,25
TiO_2	0,002	0,009
Al_2O_3	0,04	0,14
Fe_2O_3	0,013	0,05
MgO	0,01	0,03
CaO	0,002	0,04
Na_2O	0,067	0,06
K_2O	0,008	0,04
Spurenelemente		
(Angaben in ppm)		
V	4	4
Cr	6	6
Zn	4	4
Ga	1	1
Rb	2	2
Sr	5	5,5
Y	2	2
Zr	7	7
Nb	1	1
Ba	15	15

2.5 Schwefelbestimmung

Die Messung erfolgte an dem C/S-Analyser der Firma Leco. Mittels dieses Gerätes ist es möglich, den Kohlenstoff und den Schwefel-Gehalt in Gesteinspulvern zu bestimmen. Zur Analyse wurden ca 500-1000 mg analysenfeines (63 m) Pulver in einem Keramiktiegel eingewogen und nach entsprechender Vorbereitung in einem Hochfrequenz-Induktionsofen in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Das bei der Verbrennung freigesetzte Schwefeldioxid wird anschließend in einer Schwefel-Infrarot-Zelle gemessen. Fünfmaliges Messen einer Probe zur Fehlerbestimmung ergab für meine Messungen einen Gerätefehler von 9%.

Die Infrarotzelle dient sowohl als Referenz wie auch als Meßzelle. Wie bereits angeführt ermittelt sie den Schwefelgehalt einer Probe als SO_2. Sie besteht aus einer IR-Quelle, einem

Zerhacker-Motor, einem schmalbandigen IR-Filter, einer Kondensor, einem IR-Energiedetektor und dem Zellkörper.

Die IR-Quelle, ein auf 850°C aufgeheizter Chromnickel-Draht, strahlt sichtbare Energie aus; dies gilt für alle Wellenlängen im Infrarotspektrum. Diese Energie wird mit 85 Hertz zerhackt, bevor sie den Zellkörper durch ein Saphir-Fenster betritt. Sie durchquert im Anschluß den Zellkörper und wird dann durch ein zweites Saphir-Fenster und ein schmalbandiges IR-Filter zur Kondensor-Linse geschickt; diese sammelt die Energie am Detektor.

2.6 Mikrosondenanalyse

Von drei meiner insgesamt 14 Proben wurden Mikrosonden-Dünnschliffe angefertigt. Ziel war es, anhand dieser für mein Arbeitsgebiet repräsentativen Schliffe die Beobachtungen aus der Licht- und Auflichtmikroskopie zu überprüfen und gegebenenfalls zu verbessern.

Bei der Präparation der Mikrosondenschliffe ist besonders auf eine optimal polierte Oberfläche zu achten. Aufgrund der extrem unterschiedlichen Härtegrade von Quarz und der Tonmineralien ist die bereits erwähnte optimal polierte Oberfläche ohne Reliefbildung nur mit Schwierigkeiten zu erreichen. Die Proben wurden zur Messung mit Kohlenstoff bedampft.

Meine Analysen wurden mit einem Gerät der Firma CAMECA vom Typ CAMEBAX MICROBEAM durchgeführt. Je nach Bedarf wurde entweder mit mit dem Wellenlängen-Dispersiven-Spektrometer (WDS) oder mit dem Energie-Dispersiven-System (EDS) gearbeitet.

Die authigenen Feldspäte wurden mit einer WDS- Eichung speziell für Feldspäte gemessen. Die Messung erfolgte mittels des Programmes Sifeld. Die Korrektur der Rohdaten erfolgte mit der PAP-Korrektur des Programmes ONPAQT.

Die Chemie der verschiedenen Eisen-Phasen und der authigenen Illite wurde mittels EDS gemessen. Die Messung erfolgte mit dem Programm EDOXID. In diesem Programm werden die Konzentrationen mit der ZAF-Korrektur berechnet. Die EDS wurde gewählt, weil alle Elemente hier nur von einem Detekor gemessen werden. Deswegen ist es möglich, auch bei niedrigen Summen die Analyse zu normieren. Bei der gleichzeitigen Messung mittels WDS wäre dies nicht möglich.

Die verwendete Beschleunigungsspannung bei den Messungen betrug 15 kV. Der Strahlstrom hatte 12 nA. Die Meßzeit war auf 200 Sekunden eingestellt.

Es wurde meist mit einem etwas defokussierten Strahlstrom und geringeren Strahlstromstärken gearbeitet, um die Diffusion der Alkalimetallionen vom Elektronenstrahl weg zu minimieren. Das relativ große Anregungsvolumen (>5 µm) des Elektronenstrahls ergab bei den filigranen Strukturen der Tonmineralien einige Probleme. Ich erhielt so häufig zu niedrige Summen der Gewichtsprozente der Oxide. Mischanalysen kamen nicht zur Auswertung.

2.7 IR-Spektroskopie

Abschließend wurden fünf meiner 14 Proben mit Hilfe eines FTIR (Fourier-Transform-Infrared-Spectrometer)-Spectralphotometers (Perkin Elmer 1760) aufgenommen. Als Meßbereich wurde der Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} gewählt.

Jeweils 1 mg Probensubstanz wurde mit 400 mg KBr (welches im Spektralbereich von K= 4000-250 cm^{-1} keine Adorbtionsbanden zeigt) vermischt und bei 10 t Auflast zu Tabletten gepreßt.

2.8 Statistische Datenverarbeitung

Die innerhalb meiner Arbeit gewonnenen Daten wurden mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogrammes „Microsoft Excel 4.0" und „Origin 1.0" auf einem PC verarbeitet.

3. Ergebnisse und Folgerungen der lichtmikroskopischen Untersuchungen

3.1 Zur Ermittlung des modalen Mineralbestandes

Die Schwierigkeiten der quantitativen Erfassung filigran strukturierter Phasen (Lösungsrelikte oder Tonmineralsäume) wurden bereits in Kapitel 2.2 diskutiert. Den Modalbeständen liegen deshalb neben Dünnschliffbefunden auch semiquantitative XRD-Analysen und RFA- Auswertungen zugrunde.

Alle Schliffe wurden mittels Point-Count-Verfahren bearbeitet. Die Verläßlichkeit wurde durch quantitative Schätzungen und mehrmaliges Wiederholen des Point-Count-Verfahrens überprüft. Nachdem sich die herkömmliche Methode bei der Bestimmung des authigenen Mineralbestandes mit einem Fehler von 10-45 % als ungenügend erwiesen hatte, wurde sie modifiziert und optimiert, so daß der Fehler auf unter 2 % gedrückt werden konnte. Bei dieser Methode werden alle innerhalb des Fadenkreuzes liegenden Poren auf ihren authigenen Mineralbestand hin ausgewertet (siehe Abschnitt 2.2).

Die Modalbestände wurden durch die RFA-Daten überprüft und z. T. korrigiert. Es wurden auch für sämtliche Proben die jeweiligen Gewichts-Prozente der Elementoxide in Anteilen an Mineralphasen ausgerechnet. Bei der Berechnung ergaben sich gelegentlich Probleme, da einige Elemente auf unterschiedliche Phasen verteilt werden (z. B. Kalium sowohl in Feldspat, als auch in detritischem Hellglimmer bzw. authigenen Illiten). Diese Schwierigkeiten zeigten sich aber auch bei Mineralien mit extrem variabler Zusammensetzung. Ebenso können die vulkanischen Lithoklasten, die meist stark alteriert sind und eine variable Zusammensetzung aufweisen, die Berechnung von Mineralphasen beeinflussen.

3.2. Detritischer Mineralbestand

3.2.1 Monoklasten

3.2.1.1 Feldspat

Die in meinen Schliffen auftretenden Feldspäte (6,3-15,9 Vol.-%) konnten, gestützt auf die XRD-Befunde als Orthoklase, Mikrokline und Kalifeldspäte identifiziert werden.

Eine Serizitisierung von Kalifeldspäten, vor allem entlang von Spaltflächen, ist häufig zu beobachten. Die Serizitbildung fand vermutlich eodiagenetisch statt. Häufig beobachtet man mechanisch, wohl während der Kompaktion, zerbrochene Feldspäte.

Eventuell vorhandene anorthitreiche Plagioklase sind, entsprechend ihrer Stabilitätsfelder, durch meteorische Alterationsprozesse bzw. durch eine Albitisierung im Verlauf der Diagenese (Winkler 1979; Milliken 1988) verdrängt worden. Der doch z. T. intensive Feldspatabbau wurde bei der Gesteinsklassifikation berücksichtigt.

3.2.1.2 Quarz

Der monokristalline Quarz (34,4-55 Vol.-%) tritt meist ohne undulöse Auslöschung auf, kann aber auch variable Anzeichen von Deformation zeigen. Wenn sich innerhalb eines Kornes mehrere deutlich abgrenzbare Kristallindividuen zeigen, handelt es sich nach der Definition um Polyquarz. Dies wurde bei der Gesteinsklassifikation berücksichtigt.

Die Abgrenzung zu authigenem Quarz wird nur selten durch Hämatit-Pigment auf den Kornoberflächen der detritischen Quarze erleichtert. Meist fehlt aber die Pigmentierung der Kornränder, außerdem erschwert die starke mechanische und chemische Kompaktion (suturierte Kornkontakte) die Abgrenzung zum Quarzzement.

3.2.1.3 Detritische Glimmer bzw. Schichtsilikate

Es handelt sich überwiegend um detritische muskovitische Hellglimmer. Die Glimmer (Ø = 0,2 Vol.-%) zeigen eine homogene Verteilung im Gestein und stellen ein wichtiges Substrat für die authigenen Illite dar, wobei gleichzeitig innerhalb des Detritus retrograde Prozesse wie z. B. die Polytypie-Transformation $2M_1 \Rightarrow 1M(d)$ (Wilson & Pittmann

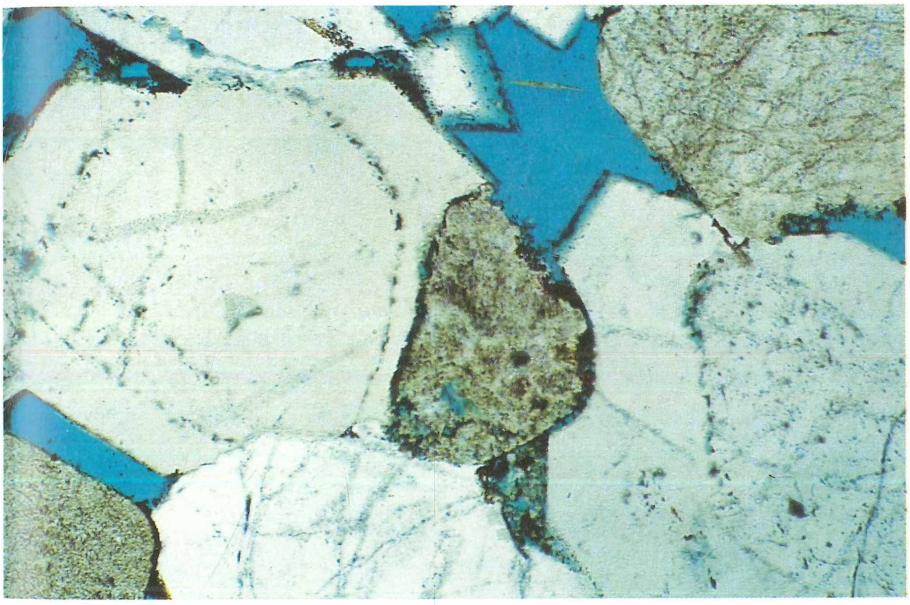


Abb. 6 Hier ist die Grenze zwischen authigenem und detritischem Quarz durch Verunreinigungen (Hämatit- oder Tonmineralpartikel) auf der Kornoberfläche des detritischen Quarzkornes leicht zu erkennen.

1977) ablaufen können. Auch die im Vergleich zu den authigenen Illiten gleicher Proben niedrigeren Zwischenschichtladungen der detritischen Hellglimmer sprechen für Degradationsvorgänge, möglicherweise im Zusammenhang mit synsedimentären Alterationsprozessen.

3.2.1.4 Schwer- und Erzminerale

Das in den Schliffen gefundene Schwermineralspektrum umfaßt neben detritischen Zirkonen, Apatite, sowie vereinzelt Turmaline.

Die auftretenden opaken Phasen wurden z. T. näher mittels Auflichtmikroskopie untersucht. Die Diffraktogramme und EDS-Spotmessungen zeigen das Vorhandensein von Hämatit, Magnetit, Goethit, Limonit und Lepidokrokit an. Es kommt neben opaken und xenomorphen Einzelkristallen (50-200 m Durchmesser) auch eine extrem feinkörnige, mit dem Lichtmikroskop nicht mehr auflösbare opake Matrix vor.

Im Goethit und Hämatit können anstelle der dreiwertigen Kationen, wie z. B. Mn^{3+}, V^{3+} und Cr^{3+} zweiwertige Kationen (Co^{2+}, Ni^{2+}) eingebaut werden. Pyrit und Cobaltin konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ihr Auftreten ist aufgrund des Gehaltes an Fe^{2+} bzw. Co^{2+} (in einer Proben über 1250 ppm) möglich und wegen des Schwefels im System sogar wahrscheinlich. Messungen über den Arsengehalt wurden nicht vorgenommen, aber die durchgehend hohen Cobalt-Werte im Buntsandstein (siehe Seite 43) legen die Existenz von Cobaltarseniden nahe.

3.2.1.5 Lithoklasten

Vulkanische Lithoklasten (zwischen 0,3-5 Vol.-%) findet man innerhalb der 12 Schliffe in allen Lösungsgraden. Oft sind sie jedoch stark alteriert und bestehen meist nur noch aus

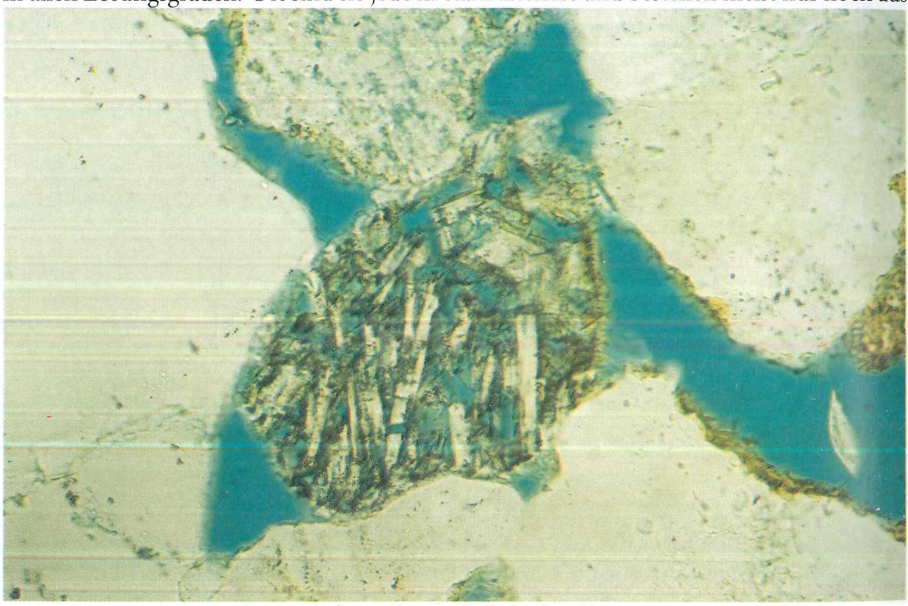


Abb. 7 Stark alterierter vulkanischer (basaltischer ?) Lithoklast. Deutlich sind die noch erhaltenen Feldspatleisten zu erkennen

sekundären Mineralphasen. Das Spektrum der gefunden vulkanischen Lithoklasten reicht von basischen (häufig mit Plagioklasleisten) über intermediäre bis hin zu sauren Vulkaniten (mit typisch interlobat verzahnten Quarzkorngrenzen), wobei innerhalb der Schliffe die basischen Vulkanite etwas dominieren.

Die polykristallinen Quarze (7,6-17,6 Vol.-%) zeigen sowohl Anzeichen metamorpher Herkunft in Form von starker Auslängung und Suturierung der verschiedenen Kristallindividuen eines Kornes, als auch magmatischer Genese (ebenere Grenzen). Die Größe der Kristallinividuen eines Einzelkornes kann stark schwanken. Bei einer extrem feinen Internstruktur sind Abgrenzungen zu Chert-Fragmenten nicht immer eindeutig. Die Einstufung als Chert erfolgte bei Auftreten von mikro- (>10 µm) bis krypokristallinen (<10µm) Tiefquarz-Modifikationen wie Chalcedon oder Quarzin (Definition siehe TRÖGER 1969), die neben ihrer Feinkörnigkeit auch durch z. T. faserig-strahlige Aggregate und geringere Lichtbrechung im Vergleich zum Hochquarz charakterisiert sind.

Die tonig-siltigen Gesteinsbruchstücke, Quarzitfragmente sowie nicht genauer klassifizierte Quarz/Feldspat/Glimmer-Verwachsungen wurden bei der Klassifikation berücksichtigt, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

3.4 Gesteinsklassifikation

Die detritischen Mineralzusammensetzungen der untersuchten Proben wurden in das ternäre Diagramm von MC BRIDE (1963) eingetragen. Die Ergebnisse sind in Abb.10 zu sehen. Hierbei steht Q für den Quarz + Chert, F für den Feldspat, Lt bezeichnet die gesamten Lithoklasten.

Die Lösung der Feldspäte und die Illitisierung der Gesteinsklasten hat einen Einfluß auf die Gesteinsklassifikation. Nach Gefügebeobachtungen aus ungebleichten Sandsteinproben, ist zu vermuten, daß die ursprünglichen Feldspatgehalte bei etwa 15 % gelegen haben. Auch ist ein vormals höherer Anteil an vulkanischen Lithoklasten möglich.

Der Eintrag der im Rahmen meiner Arbeit untersuchten Sandsteine in das ternäre Diagramm von MC BRIDE (1963) ergab folgende Ergebnisse. Bei den gebleichten Sand-

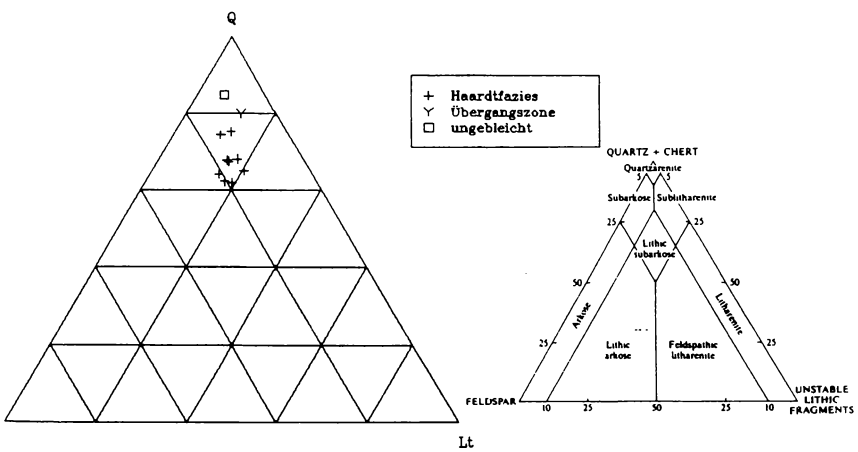


Abb. 8 Im ternären Diagramm sind hier die detritischen Mineralzusammensetzungen der untersuchten Sandsteine eingetragen

steinen handelt es sich um lithische Subarkosen. Im Übergangsbereich zum Ungebleichten besitzt der Sandstein eine sublitharenitische, im ungebleichten eine subarkosische Zusammensetzung.

Bei Abbildung 8 fällt auf, daß die Feldspat-Führung von den ungebleichten zu den gebleichten Sandsteinen zunimmt. Auch mutet es seltsam an, daß die gebleichten Sandsteine mehr Lithoklasten haben. Es war mir leider nicht möglich, im Rahmen meiner Arbeit dieser Fragestellung weiter nachzugehen.

3.5 Der authigene Mineralbestand

3.5.1 Carbonate

In meinen Schliffen habe ich nur sehr wenig Carbonate gefunden. In anderen Schliffen aus diesem Raum, die mir von Dipl. Geologin Diana Holzwarth zur Verfügung gestellt wurden, fand sich nur in einem Schliff etwas Calcit (0,6 %). An einigen Stellen konnte man allerdings Pseudomorphosen von Goethit nach Siderit unter dem Auflichtmikroskop erkennen. In den vorliegenden Fällen zeichnet der Goethit die rhombische Form der ehemaligen Karbonate und deren ehemalige Spaltbarkeit nach. Fe-Dolomit bzw. Ankerit konnten nicht im Dünnschliff gefunden werden. Auch die geochemischen Untersuchungen brachten keinerlei Befund.

3.5.2 Sulfate

In dem Dünnschliff B 7/1, der am weitesten von der Rheingraben-Hauptstörung entfernt ist, wurde etwas Anhydrit gefunden. Die Menge ist so gering, daß sie sich nicht in Prozent ausdrücken läßt. Baryt oder Gips konnten überhaupt nicht gefunden werden.

In fast allen gebleichten Schliffen wurde Jarosit ($K\,Fe_3^{III}\,[(OH)_6(SO_4)_2]$) festgestellt. Man findet ihn meist derb ausgebildet in körnigen Aggregaten mit traubiger Oberfläche. Die Farbvarietät reicht von gelbbraun bis schwärzlichbraun. Zunächst wurden die Aggregate aufgrund der Interferenzfarben für Siderit gehalten. Bei der Mikrosondenanalyse zeigte sich aber, daß es sich hierbei um ein Sulfat handelt. Die Berechnungen zeigten, daß der Jarosit immer vermengt ist mit etwas Goethit. Nur im Schliff B2/1 tritt der Jarosit zementierend auf. Hier ist auch zu erkennen, daß die Bildung des Jarosites älter als die Bildung der authigenen Feldspäte sein muß.

Interpretation

Bei der Verwitterung von Eisensulfiden werden außer Fe^{2+} auch die Sulfidionen oxidiert (Scheffer/Schachtschabel 1992). Bei der Oxidation entsteht Fe(III)-Sulfat, das zu FeOOH und zu H_2SO_4 hydrolysieren kann:

$$4\,FeS_2 + 15\,O_2 + 2H_2O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2SO_4$$
$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O \rightarrow 4\,FeOOH + 6\,H_2SO_4$$

An der Stelle von Fe(III)-Oxiden entsteht unter sauren Bedingungen mit dem Kalium aus den Feldspäten oder Glimmern der gelbe Jarosit ($K\,Fe_3^{III}\,[(OH)_6(SO_4)_2]$). Dieser kann wiederum bei einem pH-Anstieg zu Fe(III)-Oxiden und H_2SO_4 hydrolysieren.

An der Stelle von Fe(III)-Oxiden entsteht unter sauren Bedingungen mit dem Kalium aus den Feldspäten oder Glimmern der gelbe Jarosit ($K\ Fe_3^{III}\ [(OH)_6|(SO_4)_2]$). Dieser kann wiederum bei einem pH-Anstieg zu Fe(III)-Oxiden und H_2SO_4 hydrolysieren.

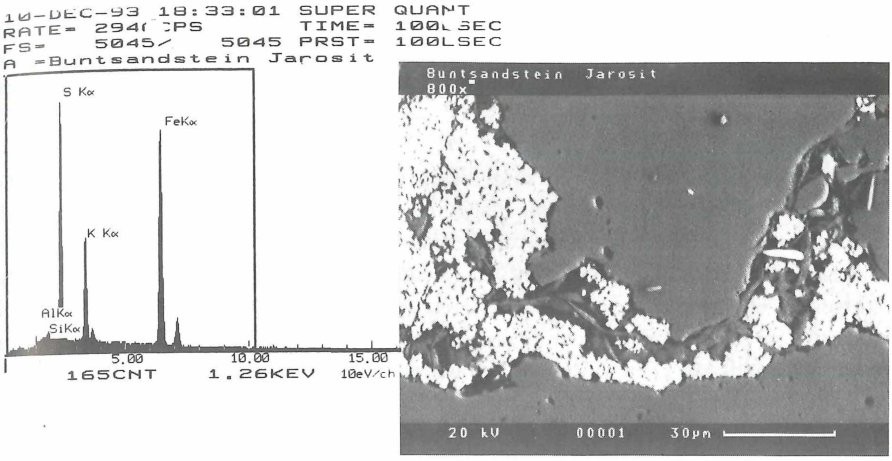


Abb. 9 Jarosit-Aggregate im Schliff B10 unter dem Elektronen-Mikroskop mit 800- facher Vergrößerung. Man erkennt leicht die körnigen Aggregate mit der traubigen Oberfläche. Mit abgebildet ist das entsprechende Röntgen-Spektrum. (Aufnahme von Prof. Gaupp an der Anlage der Universität Stuttgart).

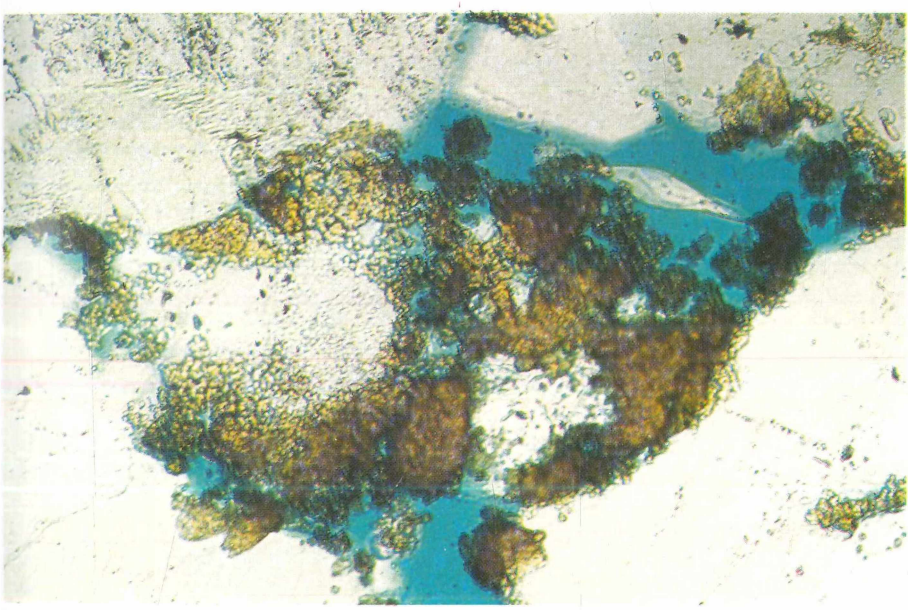


Abb. 10 Jarosit-Aggregate im Schliff B2/1 Sankt Georg. Gut zu erkennen sind die körnigen Aggregate mit der traubigen Oberfläche.

3.5.3 Feldspat

Beobachtungen:

Messungen mit der Mikrosonde ergaben, daß es sich bei den Feldspäten um reine Kalifeldspäte handelt (Werte finden sich im Anhang). Feldspat-Neubildungen in Form syntaxialer Anwachssäume bzw. idiomorpher Kristalle sind häufig anzutreffen. Auch sind Albitisierungen detritischer Plagioklase und Kalifeldspäte weit verbreitet. Der volumetrische Anteil variiert zwischen 0,3-1,3 Vol. %.

Interpretation:

Nach FÜCHTBAUER (1983; 1988) sind die syntaxialen Anwachssäume, die sowohl die detritischen Kalifeldspäte als auch die Plagioklase und Quarze betreffen, als frühdiagenetische Bildungen im Zusammenhang mit Zementationsvorgängen innerhalb hochsalinarer Ablagerungsmilieus zu interpretieren. Aus meinen Schliffen ist aber erkennbar, daß die authigenen Feldspäte erst gegen Ende der Telodiagenese gebildet wurden. Bei einem Einfluß von tertiären Wässern aus dem Rheingraben auf die Diagenese, sind die hochsalinaren Verhältnisse denkbar. Diese Annahme ist meines Erachtens durchaus gestattet.

3.5.4 Chalcedon

Zur Überprüfung meiner Ergebnisse von XRD und Mikrosonde wurden zusätzlich IR-spektroskopische Aufnahmen angefertigt. Bei der Auswertung der Messungen zeigte sich immer wieder das Vorhandensein von Chalcedon.

Charakteristisch für Chalcedon ist innerhalb der IR-Spektren die Absorptionsbande bei 583 cm^{-1}. Nach FÜCHTBAUER (1988) handelt es sich bei dem Chalcedon mineralogisch um

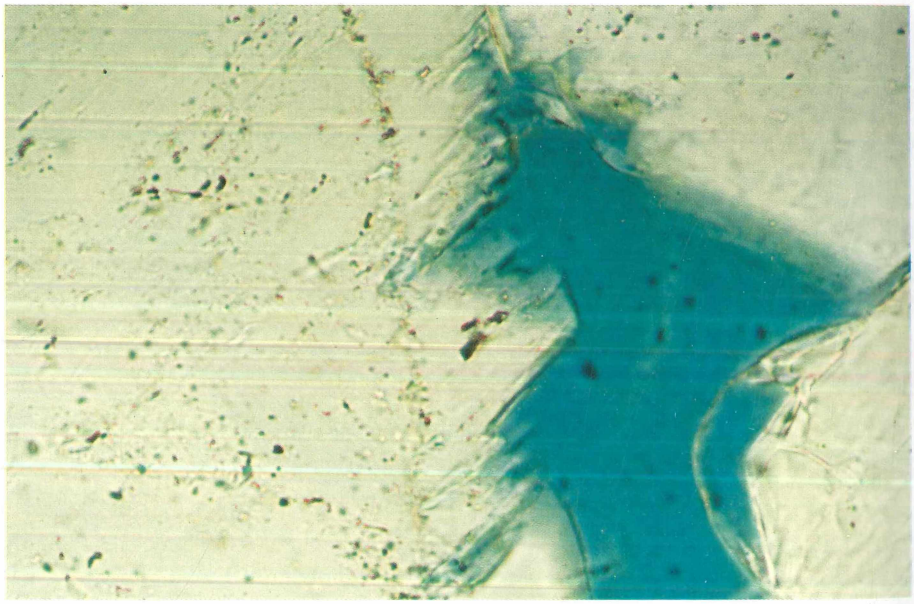


Abb. 11 Frei im Porenraum gebildeter Feldspat. Nach Mikrosondenmessungen handelt es sich um fast reinen Kalifeldspat (siehe Tabelle im Anhang - Punkt 9.2).

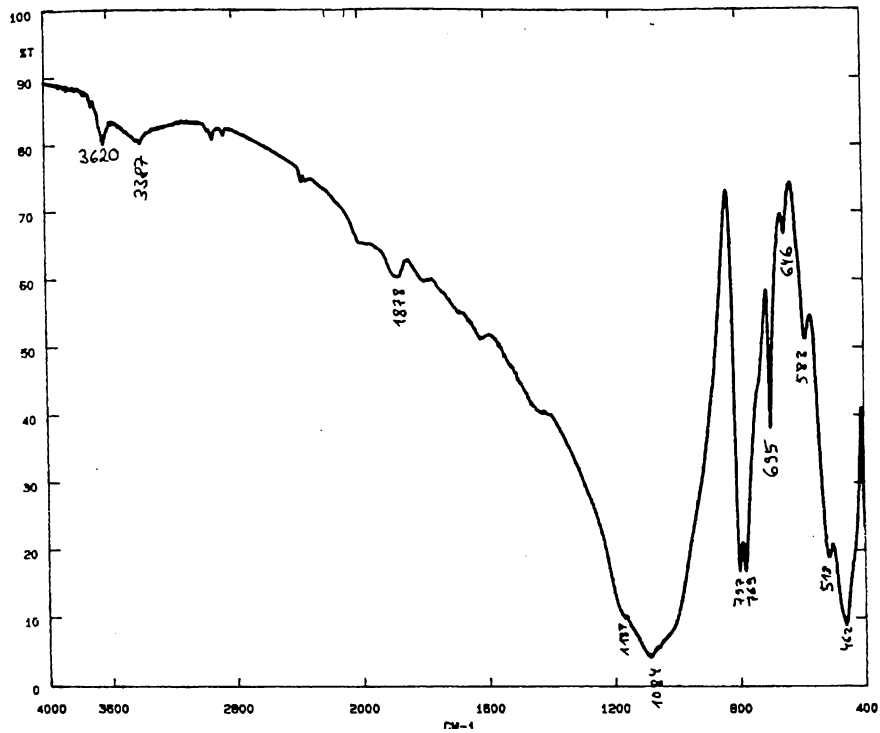


Abb. 12 Transmissions IR-Spectrum der Probe B2/1. Die Bande bei 583 cm^{-1} ist charakteristisch für den Chalcedon.

Quarz mit etwas verbreiterten Röntgenspektren. Er unterscheidet sich jedoch vom Quarz durch seinen höheren Wassergehalt und durch seine gebogenen Fasern, deren Längsrichtung beim Quarz n_x ist.

Auf diese Beobachtung wurde nicht näher eingegangen. Unklar ist allerdings, ob es sich hierbei um rein diagenetische Erscheinungen oder um Chert-Klasten handelt. Die Kristallisations-Geschwindigkeit des Quarzes ist im Bereich niedriger Temperaturen so gering, daß die Löslichkeit der amorphen Kieselsäure die Obergrenze der gelösten SiO_2-Species bestimmt (FÜCHTBAUER 1988).

3.5.5 Quarz

Beobachtungen:

Die Bildung von authigenem Quarz läßt sich in fast all meinen Dünnschliffen beobachten. Volumenmäßig ist der Quarzzement in den von mir untersuchten Sandsteinen nur von geringer bis mäßiger Bedeutung (von 0,3-9,6 Vol.-%; 5,6 Vol.-%). In einigen Dünnschliffen ist eine mehrphasige Quarzauthigenese zu erkennen. Zementierend tritt der Quarz in keinem meiner Dünnschliffe auf.

Die Quarzneubildungen treten als homoachsiale Umwachsungen der detritischen Quarzkörner in Erscheinung. Die Differenzierung zwischen detritischem Altkorn und authigenen Quarzanwachssäumen wird im allgemeinem dadurch erleichert, daß an deren

Grenzfläche Verunreinungen in Form von Staubpartikeln (dust rim) oder Fluid-Einschlüssen vorhanden sind. In einigen Proben ist die Quarzauthigenese bereits so weit fortgeschritten, daß die syntaxialen Quarzumwachsungen zu einem polygonalen Pflastergefüge zusammengewachsen sind. Diese Beobachtung beschränkt sich aber innerhalb der Schliffe auch nur auf wenige Bereiche.

Gefüge, die auf Drucklösung von detritischen Quarzen hinweisen, sind fast nur in den gebleichten Schliffen zu finden. Auffällig in den aus den gebleichten Proben stammenden Schliffen sind die häufig suturierten Kornkontakte.

Eine zeitliche Abfolge von Quarzauthigenese und Kaolinbildung ist nur in den seltensten Fällen mit Sicherheit zu belegen. In dem Schliff B2/3 Sankt Georg läßt sich eine Verwachsung von authigenem Quarz mit Kaolin an einer Stelle beobachten. Das kann bedeuten, daß das Wachstum beider Minerale entweder zeitlich parallel verlief oder daß das Wachstum des Quarzes länger andauerte.

Interpretation:

Bei diesen Neubildungen dürfte es sich um eodiagenetische Quarzbildungen handeln. Solche Frühzementationen sind nach FÜCHTBAUER (1988) typisch für Sabkamilieus, wobei es zu Ausfällungen in der Reihenfolge Alumosilikate Quarz → Karbonate → Sulfate→ Chloride kommt. Die so zementierten Bereiche weisen hohe Intergranularvolumen (30%) auf, wobei vor allem die Tonmineralzemente fehlen (FÜCHTBAUER 1988). Die authigene Bildung von Quarz aufgrund von Si-Übersättigung der Porenlösung im Zusammenhang mit oberflächennahen Lösungs- bzw. Verdrängungsreaktionen beschreibt z. B. BURLEY (1985).

Für die Bildung des Quarzes können verschiedene Mineralreaktionen herangezogen werden. Nach den oben gemachten Aussagen ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Quarzzementation zumindest überwiegend zu den frühdiagenetischen Erscheinungen gerechnet werden muß. Daher können Mineralreaktionen, die bei höheren Temperaturen ablaufen, als SiO_2 Quelle ausgeschlossen werden.

Die Kalium-Feldspäte stellen hier vermutlich wesentliche SiO_2-Donatoren dar, die in allen Schliffen starke Lösungsstrukturen zeigen. Die chemische Alteration, die unter gleichzeitiger Bildung von Kaolinit erfolgen kann, läßt sich nach BJØRLYKKE (1983) wie folgt formulieren:

$$2\ KAlSi_3O_8 + 2\ H^+ + H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ SiO_2 + 2\ K^+$$

Aus einer Volumeneinheit Kali-Feldspat werden bei dieser Reaktion 40 Vol. % Quarz gebildet (BJØRLYKKE 1983). Geht man nun von der Überlegung aus, daß die gesamte intragranulare, sekundäre Porosität (2 %) durch die Lösung von Feldspat entstanden ist, so lassen sich mit der oben genannten Reaktion Quarzneubildungen bis zu 5 Vol. % erklären. Zu berücksichtigen ist auch, daß in diese Bilanzierung die vollkommen gelösten Feldspäte nicht in den Anteil der intragranularen Porosität mit einfließen und daß somit der primäre Feldspatgehalt leicht unterschätzt werden kann. Man kann wohl auch davon ausgehen, daß nicht aller Quarzzement einem frühen Bildungsstadium zuzuordnen ist.

Zudem kommen die Vulkanitklasten als Quelle für das SiO_2 in Frage. Die vulkanischen Lithoklasten besitzen im allgemeinen einen höheren Alterationsgrad als die Feldspäte. Es

ist auch zu beachten, daß die in den Schliffen häufig wahrzunehmende Chloritisierung der basischen Vulkanite einen Großteil des Silikates wieder chemisch bindet.

Die Instabilität der Partikel und Gesteinsfragmente und die damit verbundene frühe Mobilisation von Kieselsäure steht in engem Zusammenhang mit dem Porenwasserchemismus zum Zeitpunkt der Sedimentation.

Nach der oben genannten Reaktion ist ein niedriger pH-Wert wichtig, da er die Feldspatlösung fördert. Die Instabilität der detritischen Mineralkörner wird zusätzlich noch dadurch gefördert, daß Oberflächenwässer eine niedrige Ionenstärke besitzen und sich folglich mit den Mineralien als Reaktanden ein starkes chemisches Ungleichgewicht aufbaut. Dies bedeutet: In dem Maße wie die frühdiagenetische Feldspatlösung unter den beschriebenen Bedingungen gefördert wurde, reduzierte sich die Löslichkeit von SiO_2 im Porenwasser mit der möglichen Folge einer Ausfällung von Quarz (Blatt 1966).

Man kann z. T. in den Schliffen eine ausgeprägte Quarzdrucklösung beobachten. Allerdings halte ich eine Bilanzierung zwischen neugebildetem und gelöstem Quarz für wenig sinnvoll, da aus den Drucksuturen an den Korngrenzen nur sehr ungenau das mobilisierte Volumen an Quarz abschätzbar ist.

Eine weitere Quelle für den Quarz könnten die in dem Buntsandstein eingelagerten Tongallen sein. Nach Boles & Frank (1979) kann der bei der Umwandlungsreaktion von Smectit in Illit freigesetzte Quarz in die benachbarten Sandsteine abgewandert sein. Diese Reaktion wäre denkbar, denn bei röntgenographischen Untersuchungen zeigte sich ein hoher Gehalt an Illit neben wenig Smectit in den Tongallen. Allerdings kann aufgrund der mir vorliegenden Datenbasis nicht festgestellt werden, ob der in den Tongallen vorliegende Illit aus Smectit bzw. aus Smectit/Illit hervorgegangen ist oder ob er vollständig detritischen Ursprunges ist. Geht man aber von den Untersuchungen von Stein (1985) aus, so zeigt sich, daß bis in einen Temperaturbereich von 100-150°C eine prograde Umwandlung von Smectit in Illit stattfinden kann. Jedoch ist dieser Vorgang anhand der wenigen Daten nur schwer quantifizierbar.

Eine weitere Vermutung ergibt sich aus dem Vorhandensein der Mineralparagenese von Illit, Quarz, gelöstem Feldspat und Kaolin. Nach Bjørlykke (1983) kann sich der Quarz ebenfalls aus folgender Mineralreaktion gebildet haben:

$$KAlSi_3O_8 + Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 2\ SiO_2 + H_2O$$

Nach Hower et al. (1976) verläuft die Grenze des Stabilitätsbereiches von Kaolinit bei etwa 120-150°C. Da in den von mir untersuchten Sandsteinen das Angebot an K^+ aufgrund des hohen Feldspatgehaltes groß genug ist, kann man davon ausgehen, daß die Bedingungen für eine spätdiagenetische Quarzbildung erfüllt waren. Der von Hower et al. (1976) angegebene Temperaturbereich stimmt gut mit den Homogenisierungtemperaturen für die Quarzanwachssäume überein, was für den genetischen Zusammenhang der beiden Reaktionen sprechen könnte.

Die diagenetische Bildung von Quarz könnte auch mit einem konvektiven Porenwassertransport bzw. einem Fluidtransport über Störungssysteme erklärt werden. Die Löslichkeit von Quarz nimmt mit steigender Temperatur zu (Moray et al. 1962). In der Tiefe gelöstes SiO_2 könnte mit dem Porenwasser bzw. über Störungssysteme in kühlere Bereiche gelangen und dort als Quarz ausfallen. Aufgrund der mir vorliegenden Datenbasis ist es

nicht abschätzbar, in welchem Maß ein aszendenter Transport von Tiefenwässern zur allochthonen Quarzbildung beigetragen hat. Hinweise hierüber könnten mikrothermometrische Untersuchungen geben. So könnten relativ hohe Salinitäten in den Flüssigkeitseinschlüssen Aufschluß über die Beteiligung von sogenannten „deep basin brines" geben (CLAYTON et al. 1962). Geht man von der Überlegung aus, daß die Homogenisierungstemperaturen in den Quarzanwachssäumen über den einstigen Gebirgstemperaturen lagen, so wäre eine Quarzzementation im Zuge von kurzzeitigen Wärmeimpulsen unter Beteiligung von Tiefenwässer durchaus denkbar.

Der von mir in meinen 14 Schliffen vorgefundene Mineralbestand in den Sandsteinen des smR sowie die Paragenese der authigenen Mineralphasen deuten darauf hin, daß sowohl die Drucklösung von Quarz als auch die Umwandlung von Kalifeldspäten als SiO_2-Quellen angenommen werden können. Auch ist die Herkunft aus hochsalinaren Tiefenwässern oder aus Mineralreaktionen in den Tonlagen und Gallen möglich, jedoch fehlen die geochemischen und petrographischen Anhaltspunkte für den direkten Nachweis eines kausalen Zusammenhanges.

3.5.6 Tonminerale

Die Identifizierung der einzelnen Tonminerale fand auf der Basis der mikroskopischen Beobachtungen und der Röntgendiffraktometrie statt. Der Versuch der Differenzierung zwischen detritischen und authigenen Tonmineralen erfolgte nach den von WILSON & PITTMANN (1977) aufgestellten Kriterien. In den Schliffen tritt vor allem Illit neben Kaolinit und vereinzelt etwas detritischem Chlorit auf. Ich möchte nun die in den Proben auftretenden authigenen Tonminerale näher beschreiben.

Mit der Bildung und Bedeutung authigener Tonminerale für die Speichereigenschaften von Sandsteinen beschäftigten sich bereits zahlreiche Studien, so WILSON & PITTMANN (1977), GÜVEN (1980), SEEMANN (1979, 1982) und BJØRLYKKE & AARGARD (1992).

3.5.6.1 Kaolinminerale

Allgemeines zum Kaolin

Kaolinminerale (dioktaedrische 1:1 TO-Schichtsilikate) entstehen bevorzugt bei der Zersetzung feldspatführender Silikatgesteine entweder durch hydrothermale Lösungen oder durch Verwitterungen unter tropischen und subtropischen Klimabedingungen. Nakrit und Dickit sind seltene Minerale, die wie Kaolinit und Halloysit auf hydrothermalen Lagerstätten vorkommen (KÖSTER 1993). Kaolinit, Dickit und Nakrit sind Modifikationen der gleichen Substanz. Sie unterscheiden sich in der kristallographischen Ausrichtung aufeinanderfolgender 1:1-Schichtpakete im Kristall (BAILEY 1963). Von einer größeren Anzahl theoretisch ableitbarer Schichtpaketfolgen besitzen die drei in der Natur vorgefundenen Minerale die geringste elektrostatische Bindungsenergie (WOLFE & GIESE 1973).

Beobachtung

Die Kaolinminerale zeigen im Dünnschliff unterschiedliche Morphologien auf. Die Gehalte schwanken zwischen den einzelnen Schliffen stark, sie erreichen maximal Vol.% (Ø=1,725 Vol. %). Man kann in den Schliffen mindestens zwei Generationen von Kaolinit

unterscheiden. Aufgrund der mikroskopischen Untersuchungen lassen sich folgende Kaolintypen feststellen:

In einigen wenigen Schliffen findet man derbe, meist auch gut kristallisierte Kaolinaggregate von bis zu 30µm Durchmesser. Sie bilden die für Kaolinit charakteristischen Stapelanordnungen. Diese sogenannten „booklets" (WILSON & PITTMANN 1977) sind oft zu porenfüllenden, mosaikartigen Aggregaten zusammengeschlossen. Der Kaolinit findet sich z. T., wenn auch selten, sowohl im intergranularen Porenraum als auch intragranular, meist im Bereich zuvor gelöster Feldspäte.

Bei diesem Morphotyp muß von verschiedenen Kaolingenerationen ausgegangen werden. Die nicht in allen Schliffen beobachtbare letzte Kaolinitisierung läßt sich als direktes Umwandlungsprodukt von Kalifeldspäten deuten. Dies wird durch den pseudomorphen Ersatz des Wirtsminerals durch Kaolin-booklets ersichtlich. Aufgrund der Beobachtung, daß die Kaolin-Aggregate die ursprüngliche Korngrenze von gelösten, mit Fe-Pigmenten überzogenen Feldspäten nachziehen und nicht innerhalb des Kornes auftreten, muß geschlossen werden, daß es sich hierbei um ein Ereigniss nach der Eisen-Pigmentierung handelt.

Durch die Degradation von detritischem Muskovit kann es ebenfalls zur Bildung von Kaolin kommen. Man erkennt unter dem Mikroskop deutlich die randliche Aufweitung der Schichten. Diese Minerale zeigen aber bereits wieder eine Illitisierung.

Interpretation der Beobachtungen

Die gemachten Beobachtungen der petrographischen Kennzeichen der Kaolinminerale könnten auf eine eodiagenetische bzw. telodiagenetische Kaolinitisierung unter dem Einfluß meteorischer Wässer (siehe LONOY et al. 1986; LEE et al. 1989; EMERY et al. 1990) hinweisen.

Im Diffraktogramm wurde der Kaolinit weit häufiger beobachtet wie im dazu gehörigen Schliff. In den meisten von den Proben gemachten Röntgendiffraktogrammen zeigen die Kaolinminerale hohe Ordnungsgrade. Dies ist erkennbar an sehr scharfen Basisreflexen (durch präparationsbedingte Texturierung zusätzlich verstärkt). So konnte ein sicherer Nachweis innerhalb des Gesamtgesteins bereits bei Gehalten von 1-3% erfolgen, ebenso die Unterscheidung von Chlorit. Aus diesem Grund wurden auch die verschiedenen Methoden zur Differenzierung der beiden Phasen (Behandlung mit Hydrazin, Temperung) nicht angewandt.

Um Unterscheidungen innerhalb der Kaolinminerale zwischen den chemisch identischen Kaoliniten (triklin) und Dickiten (monoklin) treffen zu können, hätten eingehende infrarotspektroskopische Untersuchungen vorgenommen werden müssen. Diese Untersuchungen konnten leider nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

3.5.6.2 Illit

Allgemeines zum Illit

Bei den Illiten (die Namensgebung erfolgte nach GRIM, BRAGG und BRADLEY 1937) handelt es sich in der Regel um nicht quellfähige, dioktaedrische 2:1-Dreischichttonminerale (auch 10 Å-Tonminerale genannt). Die Illite enthalten im Vergleich zum Muskovit mehr an Si, Mg, H_2O und weniger an K (WEAVER 1965), wobei die Kationensubstitution

sowohl in der Oktaeder- als auch in der Tetraederschicht auftreten kann. Die Schichtladungen sind geringer als bei dem idealen Muskovit (=1,0) und befinden sich meist im Bereich von 0,6-0,9 (Basis 11 Sauerstoffe). Dies bedeutet, daß die Kationen-Austausch-Kapazitäten beim Illit (CEC=etwa 0,1-0,4 meg/g) im Vergleich zum Muskovit (CEC=0) höher liegen. Bei den natürlich vorkommenden Illiten handelt es sich nach WEAVER (1965) um Mischkristalle zwischen folgenden Mischkristallendgliedern (halbe Elementarzelle):

Muskovit $KAl_2 (Si_3AlO_{10}) (OH)_2$
Celadonit $K (Mg, Fe^{2+}) (Al, Fe^{3+}) (Si_4O_{10}) (OH)_2$
Pyrophyllit $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$

Der von einzelnen Kristalliten ausgebildete Habitus ist meist dadurch gekenzeichnet, daß sehr geringe Dicken parallel c vorliegen (meist unter 0,1µm). NADEAU et al. (1984, 1985) stellten mittels TEM-Untersuchungen Schichtdicken von 5,3-15,6 nm fest, VALI & HESSE (1990) berichten von 5 bis 50 nm. Dagegen liegen senkrecht zu c wesenlich größere Ausmaße (bis zu 50 µm) vor. Nach MC HARDY et al. (1982) und BACKFISCH (1984) ist die Frage, ob es zur Ausbildung von Faser- bzw. Blätterilliten kommt, davon abhängig, ob das Wachstum vorwiegend in einer kristallographischen Richtung senkrecht zu c erfolgt ist oder ob es bevorzugt in mehreren Richtungen parallel c ablaufend stattgefunden hat. Dies wird maßgeblich durch die Fluid-Chemie und die Bildungstemperaturen bestimmt.

Wichtig ist nach DEUTRICH (1993) bei der Beurteilung von Illitmorphologien der Betrachtungsmaßstab. So können bei geringen Vergrößerungen im Dünnschliff als homogene Schuppen und Blätter wirkende Illitaggregate unter extremer Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop einen Aufbau aus kleineren Komponenten oder Internstrukturen zeigen.

Beobachtungen:

In allen meinen Dünnschliffen findet sich Illit. Sein volumetrischer Anteil schwankt allerdings sehr stark zwischen 1,6-5,6 Vol. %. Man findet die unterschiedlichsten Kristallhabiti (tangentiale authigene Illite, Faser- und Bänderillite etc.). Ich habe im Folgenden versucht, neben den morphologischen Kriterien verstärkt die Anordnung innerhalb des Kornverbandes zu untersuchen.

Bei eingehender Betrachtung lassen sich zwei Illitgenerationen innerhalb der Schliffe finden. Im Bereich von Fluid-channels und Laminae kam es zu einer ersten Illitisierung und folgenden Pigmentierung mit Fe-Oxiden. In diesen scharf begrenzten Gebilden findet man hauptsächlich tangential angeordnete Illite. Sie entstanden möglicherweise durch die Kompaktion ursprünglicher Maschenillite an Kornkontakten. Tangentiale Illit-Kornüberzüge können auch auf synsedimentär-frühdiagenetische Bildung von smektitischen Tonhäutchen im Zusammenhang mit Pedogeneseprozessen und/oder Tontrübe-Infiltration zurückgeführt werden. Die Untersuchung der Illite in diesen Bereichen wird durch die Verkrustung mit Fe-Oxiden und die starke Kompaktion erschwert. Zur zweiten Illitisierung kam es erst nach der völligen Dezementation der Gesteine. Bezeichnend für diese beiden Bildungsphasen sind folgende Illit-Charakteristika:

Häufig erkennt man unter dem Mikroskop derbe, diskrete Aggregate, die offene Maschen und Gitternetzwerke ausbilden. Ihre Häufigkeit nimmt zum Poreninneren hin ab. Sie sind meist kornrandständig, sitzen z.T. aber auch auf den tangentialen Illiten auf.

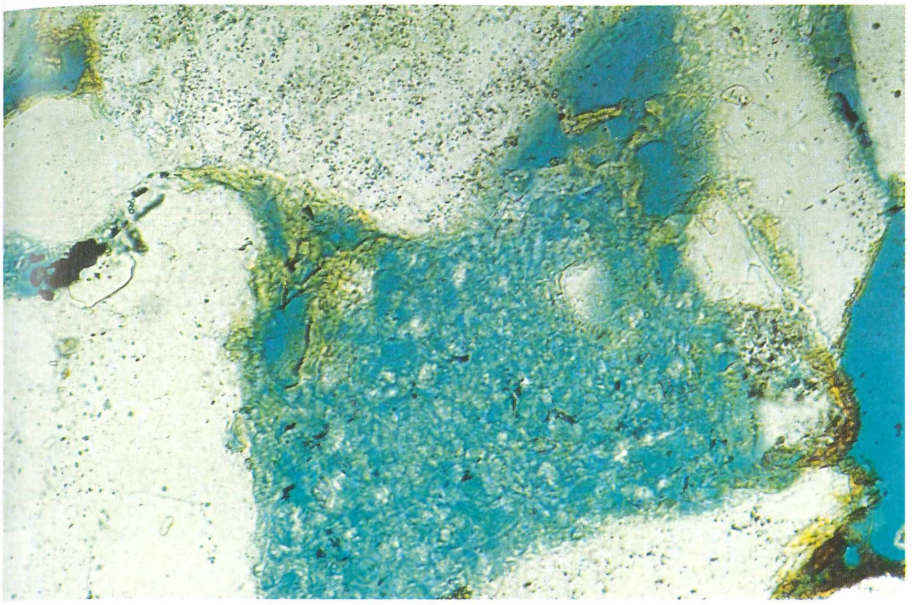


Abb. 13 Maschenillite im Schliff B2 Skt. Georg

Unter der stärksten Vergrößerung erkennt man innerhalb der homogenen Blätter und Schuppen häufig Internstrukturen. Es handelt sich dabei um pseudohexagonale Blättchen, die manchmal elongiert sind.

Im Gegensatz dazu stehen die offenen Maschen und Gitterwerke aus extrem groben (oft ≥ 50 µm), blättrigen und faserigen Aggregaten. Sie treten ausschließlich im Intragranularporenraum auf ohne Bezug zu den tangentialen Illit-Kornüberzügen.

Weitaus seltener erkennt man in den Porenraum vordringende, weit ausladende Schleier (Länge bis 40 µm). Diese Schleier sind teilweise porenüberbrückend und haben oft keinen Bezug zu den tangentialen Illit-Kornüberzügen.

In zwei Schliffen B2 KRT und B 2/4 Sankt Georg findet sich Palisadenillit in Form von meist streng kornrandständigen, radialen Säumen. Nach Deutrich (1993) zeigen Palisadenillite im REM einen Aufbau aus sehr feinkörnigen (im Mittel Ø 5µm) Blätterilliten. Das Auftreten der Palisadenillite scheint innerhalb meiner Schliffe z. T. unabhängig von den unterlagernden, tangentialen Illiten zu sein. In den beiden Schliffen mit Palisadenillit ist eine starke Feldspatlösung zu beoachten. Es ist auch zu beobachten, daß eine spätere Generation von tangentialen Illiten über die Palisaden gewachsen ist.

Am häufigsten sind tangential zur Kornoberfläche angeordnete Illite. Sie lassen bei der stärksten Vergrößerung interne Faserstrukturen erkennen. An einigen Stellen lösen sie sich vom Korn ab und wachsen frei in den Porenraum hinein. In den Schliffen lassen sich oft gleichmäßig dünne (<1µm) Kornüberzüge beobachten. Es ist an einigen Stellen auch ein stärkeres Vorkommen in Kornausbuchtungen festzustellen. Nach Wilson (1992) sind in diesem Fall eodiagenetisch angelegte Cutane späteren Aufarbeitungsprozessen unterworfen worden („inherited cutans").

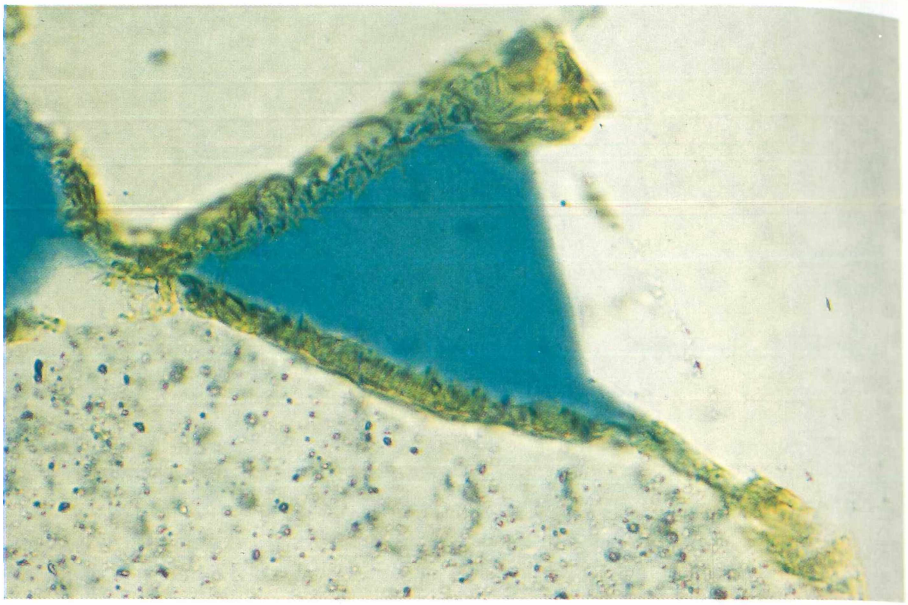


Abb. 14 Mit Fe-Oxid imprägnierte Palisadenillite im Schliff B1 Kiefer-Reul-Teich

Die authigenen Illite treten z. T. als pseudomorphe Umwandlungsprodukte von authigen gebildeten Kaolinen auf. Dies ist erkennbar an schuppen- und blätterartigen Illitbelägen (Pseudomorphosen) auf und zwischen den einzelnen Kaolinit-Tafeln. Man findet sie auch entlang von Spaltrissen innerhalb der Kalifeldspäte.

Interpretation

Über die Bedeutung von Illitcoatings für die Illitauthigenese sowie die allgemeine Diagenese gibt es sehr viele Arbeiten (Cecil & Heald 1971; Heald & Larese 1974; Housenecht 1988; Small et al. 1992; Pittmann et al. 1992; etc.). Für die Bildung der tangentialen Illite kann man mehrere Bildungsprozesse in Betracht ziehen. Durch die Kompaktion ursprünglicher Maschenillite an Kornkontakten kann es zur Ausbildung von tangentialen Illiten kommen. Die Bildung von tangentialen Illiten kann aber auch auf synsedimentär-frühdiagenetische Entstehung von smektitischen Tonhäuten im Zusammenhang mit Pedogeneseprozessen hindeuten. Sie kann auch auf Tontrübe-Infiltration zurückgeführt werden. Dies läßt sich aus ihrem Auftreten an Kornkontaktstellen belegen (Gaupp et al. 1993). Die folgenden texturellen Charakteristika lassen nach Moraes & De Ros (1990, 1992), Ives (1987), Crone (1975), Wilson (1992) und Matlack et al. (1989) auf mechanische Infiltration schließen:

1) gleichmäßige, tangentiale Kornüberzüge,
2) unregelmäßige, orientierungslose Aggregate,
3) meniskenartige, porenüberbrückende Aggregate,
4) geopetale Strukturen (besonders große Poren, Unterseite von Körnern),
5) massive Aggregate (in Form von vollständiger Porenfüllung),

6) Schrumpfungs-Texturen (durch diagenetische Transformation Smectit-Illit).

Die Bildung von mechanisch infiltrierter Tonsubstanz wird begünstigt durch:

1) erhöhte Durchflußraten,
2) Viskosität und Chemismus der Wässer,
3) Granulometrie und Porengeometrie der betroffenen Gesteine,
4) Suspensionskonzentration, Korngröße und Form der infiltrierten Partikel.

Die nun folgenden Parameter begünstigen im Ablagerungsraum die mechanische Infiltration von Tonsubstanz:

1) arides bis semiarides Klima (daher bevorzugt smektitische Tonminerale),
2) einen erniedrigten Grundwasserspiegel,
3) ein episodisches Einschwemmen von tonbeladenen Suspensionen,
4) anschließend eine Akkumulation entlang undurchlässiger Barrieren innerhalb von Sanden mit gröberem Korn und und höheren Permeabilitäten, meist im Bereich der oberen phreatischen Zone.

Einen ganz wichtigen Einfluß auf die Ausbildung der Texturen haben die sedimentären Ablagerungsmilieus. Im Bereich von point bars oder delta plains herrschen hierfür die günstigsten Bedingungen. Im Verlauf der Diagenese kann allerdings eine vielfache Überprägung der Texturen ihre typischen Erscheinungsformen fast verschwinden lassen.

Imprägnationen der illitischen Kornüberzüge mit Fe-Pigment findet sich in allen Schliffen. Die Farbvariationen reichen von schwach rötlich bis hin zu opak wirkender Substanz. Die Analyse der Fe-Pigmente mit der Mikrosonde ergab nach der Berechnung der Mineralformeln meist Goethit, Limonit und nur selten Hämatit. Mittels des energiedispersiven Systems der Mikrosonde konnten geringe Anteile von Calcium und Phosphat in den Kornüberzügen nachgewiesen werden. Dies könnte ein Hinweis auf feinverteiltes Ca-Phosphat (Apatit) sein und damit auf eine frühe Bildung.

Nach Hower et al. (1976) und Hoffmann & Hower (1979) kann davon ausgegangen werden, daß die bereits beschriebene Illitisierung der Kaoline zu den spätdiagenetischen Mineralreaktionen gehört. Nach Bjørlykke et al. (in Vorbereitung) wird Kaolinit im Temperaturbereich zwischen 120°-150° instabil und wandelt sich bei einem Überschuß von K^+ in Illit um. Neben der spätdiagenetischen Umwandlung kann ein Teil der Illite bei einem entsprechenden Porenwasserchemismus (z. B. hohe Alkalinität) auch während der frühen Diagenese der Sandsteine gebildet worden sein. Ähnliche Phänomene haben Thomas (1978), Almon & Davis (1979) und Kantorowicz (1984) beschrieben. Sie konnten ebenfalls neben spätdiagenetischen Illiten frühdiagenetische Äquivalente nachweisen.

3.5.6.3 Illitauthigenese

Nach Bjørlykke (1984) läßt sich die Bildung von Illit, bzw. Illit/Smectit-Wechsellagerungs-Mineralien auf folgende Bildungsmechanismen zurückführen:

1. diagenetische Transformation Smectit → Illit;
2. Präzipitation von Illit direkt aus Fluiden im Porenraum im Verlauf der Diagenese;
3 Degradation von detritischem Muskovit;
4. Illitisierung von Kaolinmineralien.

Die einzelnen Bildungsmechanismen sind nicht immer scharf gegeneinander abgrenzbar, so z. B. die fließenden Übergänge von pseudomorphen Lithoklastenfilzen zu offenen Illitmaschen im Porenraum.

Einige Autoren (Hancock 1978; Rossel 1982; Bjørlykke & Aagaard 1992; Burley & Mc Quaker, Hathon & Houseknecht 1992) berichten von einer teufenabhängigen Verteilung von Illit und anderen Tonmineralien in klastischen Sedimenten. Nach ihren Aussagen wird der in geringer Tiefe auftretende Kaolinit in Teufen von 3-4 km zunehmend von Illit abgelöst. Dies wird aber nicht nur auf die unterschiedlichen P/T Bedingungen zurückgeführt, sondern u. a. darauf, daß die Gesteinspermeabilitäten und „fluid/rock-ratios" normalerweise mit der Tiefe abnehmen.

Bei genauer Betrachtung des Problems der Illitauthigenese verläßt man schnell das Gebiet des Wissens und kommt in das Reich der Spekulation. Die wichtigsten experimentellen Studien zur Illitauthigenese an Modellarkosen im System KCl-NaCl-H_2O stammen von Huang et al. 1990 und Huang 1990 & 1992. Diese Resultate sind weitgehend auf natürliche Systeme übertragbar (Small et al. 1992). Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse der genannten Arbeiten zusammengefaßt.

Die Chemie und Morphologie der einzelnen, sich bildenden Phasen steht im engen Zusammenhang mit den Durchflußraten, dem Vorhandensein von Kaolinit im System sowie der Zusammensetzung der Porenfluiden (d. h. pH/Eh-Wert, Kationenstärke). Die Ausgangszusammensetzung der Fluide ist nach Huang (1992) nur von Bedeutung, wenn die Durchflußraten im Vergleich zu den Reaktionsraten der betreffenden Phasen hoch sind („fluid dominant system"). Blättriger Illit kann auf Kosten von Feldspat (in saurer Lösung.) oder Kaolinit (in alkaliner Lösung) gebildet werden. Die Bildungstemperatur wird nur für

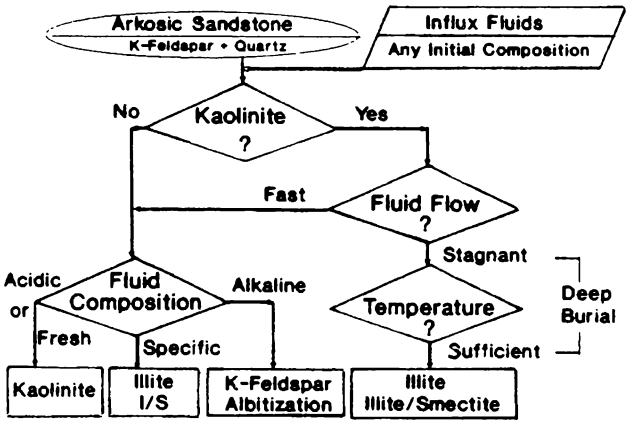


Abb. 15 Dieses von Huang (1992) erstellte Flußdiagramm soll verdeutlichen, daß die Bildung von Illit bzw. Illit/Smektit-Wechsellagerungsmineralien primär durch die An- bzw. Abwesenheit von Kaolinit im System und die Fluiddynamik gesteuert wird. Sekundär für die Authigenese ist die Temperatur und die Ausgangszusammensetzung der Fluide (siehe Text).

kinetische, nicht aber für thermodynamische Effekte verantwortlich gemacht. Diese zwei Beispiele wurden gewählt, um die komplexen Zusammenhänge der verschiedenen Reaktionsparameter zu verdeutlichen.

Stabilitätsfelder möglicher Phasen in Abhängigkeit der Zusammensetzungen der Fluide sind in Abb.16 dargestellt: Es zeigt sich, daß Feldspat und Kaolinit koexistieren können. Mit Hilfe der Pfeile sollen Entwicklungstrends für verschiedene Fluidzusammensetzungen aufgezeigt werden (A markiert den Anfangs- und B den Endzustand). Die Trends bewegen sich jeweils auf das Muscovit/Illit-Stabilitätsfeld hin (die smektitischen Anteile werden durch die hohen Na-Aktivitäten begünstigt). In natürlichen Systemen läßt sich der Trend zunehmender Muscovit/Illit-Stabilität wiederfinden. Dies ist leicht verständlich, da im Zuge der Versenkungsdiagenese die Durchflußraten, durch Kompaktion und Mineralausscheidungen, normalerweise abnehmen und die Temperatur, der Druck und die Aktivitäten notwendiger Kationen zunehmen.

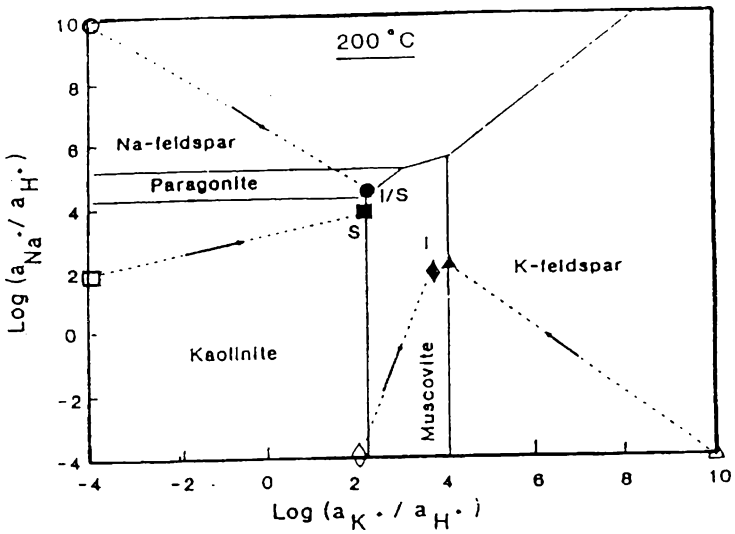


Abb. 16 Hier sind Entwicklungstrends von Fluidzusammensetzungen bei der Reaktion mit den Phasen Feldspat + Quarz + Kaolinit bei 200°C und 500 bar (aus Huang 1992) aufgezeigt (Erläuterungen im Text).

Die Ausbildung von Faserilliten innerhalb des Muskovit/Illit-Stabilitätsfeldes wird durch Si-übersättigte, neutrale Porenlösung begünstigt (vergl. auch Backfisch 1984). Nach Small et al. (1992) wirkt sich die Anwesenheit von Carboxyl-Ionen im System (sie bedingt eine Komplexierung der Al-Ionen) ebenfalls günstig für die Bildung von Faserilliten aus.

Huang (1992) zeigt in seiner Studie auf, daß nicht nur die Art der authigenen Tonminerale die Gesteinspermeabilitäten beeinflußen kann, sondern daß auch die Durchlässigkeiten die Authigenese der Tonminerale steuern.

Von besonderer Bedeutung für die Ausscheidung bzw. die Lösung von Alumosilikaten ist das Zusammenspiel von pH-Wert und der Konzentration von Carboxylsäuren (Curtis 1983). Im Verlauf der Kohlenwasserstoffreifung steigt die Konzentration der Carboxylsäu-

ren bis etwa 80°C (maximale Mobilisierung von Al in Form von Chelatkomplexen) und nimmt dann durch einsetzende chemische Dekarboxylierung wieder ab. Dadurch steigt der CO_2-Partialdruck im System an.

3.5.7 Wechsellagerungsminerale

Die Identifizierung der Wechsellagerungsminerale (ML) erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Sie nehmen in der Gruppe der Mineralneubildungen allerdings nur eine untergeordnete Rolle ein. Eine separate Beschreibung und Diskussion erscheint auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse wenig sinnvoll, da in den meisten Fällen eine eindeutige mineral-optische Identifikation des Minerals nicht möglich war.

Innerhalb der Dünnschliffe fiel auf, daß das Auftreten von Vermiculit/Chlorit häufig an die Anwesenheit von basischen Vulkaniten gebunden ist. Da aufgrund der Modalanalysen jedoch keine Korrelation zwischen dem Gehalt an basischen Vulkaniten und dem Auftreten von Vermiculit/Chlorit sichtbar wird, muß angenommen werden, daß hier nicht eine reine Edukt/Produkt-Beziehung vorliegt. Nur in zwei Schliffen B2/1 und B2/5 Sankt Georg fanden sich jeweils an einer Stelle porenfüllende Vermiculit/Chlorit-Aggregate, die mit authigenen Pyriten assoziiert waren. Diese Beobachtung könnte darauf hinweisen, daß die Bildung dieser Mineralassoziation unter reduzierenden Bedingungen bei Fe^{2+} Überschuß stattgefunden hat. Die Einstufung dieser Mineralparagenese in eine frühe oder späte diagenetische Phase ist aufgrund des Mineralgefüges nicht möglich. Die Mineralassoziation Vermiculit/Chlorit ist außerdem nicht indikativ für einen bestimmten Diagenesegrad, da sowohl frühdiagentische Prozesse (z. T. im Zusammenhang mit der Bodenbildung, vgl. Curtis 1985) unter Beteiligung sulfatreduzierender Bakterien als auch spätdiagenetishe Reaktionen zu den o. g. Mineralphasen führen können (Burley et al. 1985; Curtis 1985).

Als weiteres ML-Mineral wurde Smectit/Illit erkannt. Diese kommen jedoch nur als kornumwachsende Zemente (clay rims) vor. Unter der Mikrosonde war zu erkennen, daß die Zusammensetzung zwischen stark smectit-reichen Modifikationen und fast reinen illitischen Endgliedern stark schwankt, ohne daß sich der Kristallhabitus wesentlich ändert. Aus dem Mineralgefüge läßt sich ableiten, daß diese Neubildungen vermutlich relativ frühe Erscheinungen sind.

Das sonstige Fehlen von frühdiagenetischen Wechsellagerungsmineralien kann auch dadurch erklärt werden, daß der Porenraum dieser Sandsteine bereits sehr früh durch Calcit (mündl. Mitteilung Dipl. Geologin D. Holzwarth) zementiert wurde und folglich eine weitere Mineralauthigenese im innerkristallinen Porenraum unterbunden wurde.

3.5.8 Fe-Oxide

Beobachtungen:

Die Gehalte an Fe-Pigmenten schwanken zwischen 3-9 Vol.%. Aufgrund der Ergebnisse beim Point-Counten war eine Unterscheidung anhand der ausgezählten Vol. % Fe-Pigment, zwischen gebleicht und ungebleicht kaum möglich.

Die erste im Verlauf der Diagenese gebildete Illit-Generation ist meist stark mit Fe-Pigmenten verkrustet, während die zweite Generation weit weniger stark gefärbt ist. Die besten Hämatite findet man in den durchlässigkeitsgehemmten Bereichen und im Strömungsschatten der Poren. Vielleicht lag aber auch zunächst eine gleichmäßige Pigmentie-

rung vor und es kam im Anschluß zu einem unregelmäßigen Austrag. Diese Aussage beruht auf der Beobachtung, daß die im übergroßen Porenraum sitzenden Illite nahezu ausnahmslos keinerlei Färbung aufweisen, während man in den strömungsgehemmten Bereichen noch viel an Fe-Pigment findet.

Ein Problem bei der Bestimmung der Eisenminerale waren die nur sehr geringen Kristallgrößen der Eisen-Oxide und -Hydroxide. Charakteritisch für die Eisenoxide im Verwitterungsbereich ist, daß sie wohl wegen ihrer hohen Kristallisationsenergie und wegen kristallisationsbehindernder Substanzen nur sehr kleine Kristalle bilden.

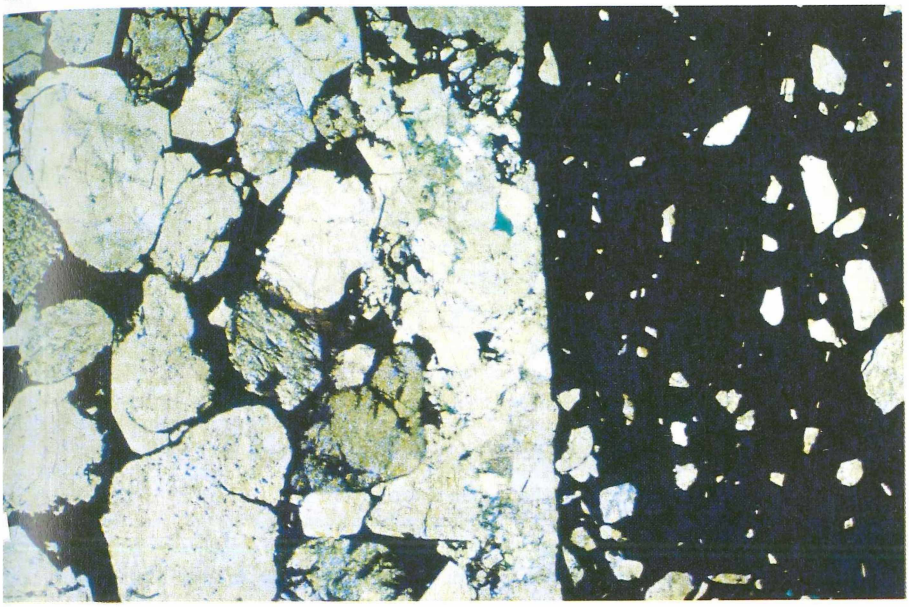


Abb. 17 Splitterquarze innnerhalb des Kluftbelages. Einige Quarze zeigen undulöse Auslöschung und homoaxiale Anwachssäume

Eine vererzte Kluft wurde im Rahmen meiner Arbeit genauer untersucht. Innerhalb des gesamten Schliffes fallen sehr große authigene Quarze auf. Die Quarzauthigenese erfolgte deutlich vor der Hämatitisierung. Dies wird am äußersten Ende der Kluft am besten deutlich, wo sich große idiomorphe Quarze entwickelten. Der Besteg besitzt scharfe Grenzen. Je weiter man sich der Kluft nähert, um so transparenter und besser kristallin werden die Eisenminerale. Man erkennt in den Bestegen sehr gut Splitterquarze. Sie zeigen z. T. undulöse Auslöschung und Anlagerungsgefüge. Die Kluftbeläge sind wohl auf kolloidale Ausfällungen zurückzuführen.

Die eigentliche Vererzung reicht bei dem von mir untersuchten Schliff nicht sehr weit in das benachbarte Gestein. Die Grenzen zwischen Vererzung und Nebengestein sind nicht scharf zu ziehen.

Chemie und Bildungsbedingungen von Eisenmineralien:

Im Fluß- und Grundwasser tritt Eisen nur in sehr geringen Konzentrationen (weniger als 1 ppm) auf. Im Meerwasser beträgt die Konzentration etwa 0,003 ppm. Diese niedrigen Werte beruhen auf der Tatsache, daß in Folge der meist in Oberflächenwässern herrschen-

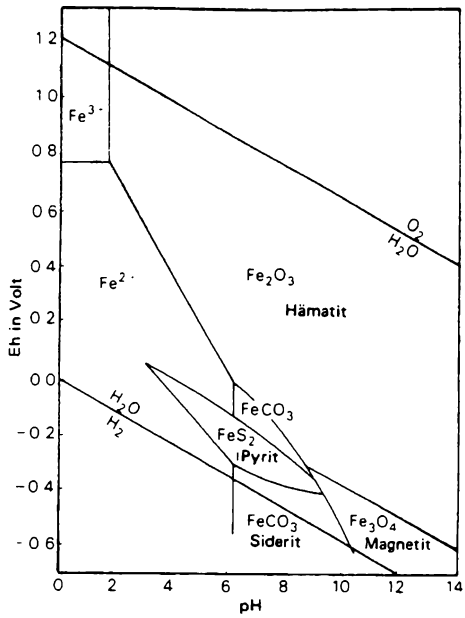


Abb. 18 Dieses Eh/pH Diagramm mit den Stabilitätsfeldern von Fe^{2+}, Fe^{3+}, Siderit, Hämatit Pyrit und Magnetit zeigt, daß der Hämatit in allen Bereichen mit mäßig bis stark oxidierenden Bedingungen stabil ist. Unter reduzierenden Bedingungen sind die Minerale Pyrit, Siderit, Magnetit stabil. Bei ihnen sind die Stabilitätsfelder im großen Maß von der Konzentration der Carbonat- und Sulfid Ionen in der Lösung sowie von dem pH-Wert abhänig. Wenn die Sulfid-Ionen Konzentration viel höher liegt als die Konzentration an Carbonat-Ionen kommt es zu einer deutlichen Erweiterung des Pyritfeldes. Es nimmt dann beinahe die gesamte untere Hälfte des Diagramms ein. Ist dagegen die Konzentration an S^{2-}- und CO_3^{2-}-Ionen gering, dehnt sich das Magnetitfeld bis in beinahe neutrale Bereiche aus (nach KRAUSKOPF 1979).

den pH- und Eh-Bedingungen das Eisen häufig in Form des gering löslichen $Fe(OH)_3$ vorliegt.

Das Element Eisen kommt in fast allen Sedimentgesteinen in der Größenordnung von einigen Prozent vor. Eisen tritt in Gesteinen in zwei Wertigkeiten auf, nämlich als Fe^{2+} und Fe^{3+}. Das Verhalten des Eisens und die Ausfällung der Eisen-Mineralien wird sehr stark von den während der Diagenese wirksamen chemischen Verhältnissen bestimmt.

Der Wechsel der Oxidationsstufe von Fe^{2+} zu Fe^{3+} wird durch einen Wechsel der pH- und Eh-Werte innerhalb des Bildungsmilieus bedingt. Der Eh-Wert gibt an, ob in der Lösung oxidierende oder reduzierende Bedingungen vorliegen, d.h. ob Elemente Elektronen aufnehmen oder abgeben. Der pH-Wert ist ein Maß für die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung. Unter stark oxidierenden und alkalischen Bedingungen ist Fe^{3+} stabil. Fe^{2+} dagegen ist unter stärker reduzierenden und sauren Bedingungen stabil. Bei den in natürlichen Bildungsmilieus normalerweise herrschenden pH- und Eh-Bedingungen, liegt das Eisen als schwerlösliches $Fe(0H)_3$ vor, während Fe^{2+} in Lösung geht.

Es gibt aber noch zwei andere Faktoren, die die Ausfällung des Eisens steuern. Zum einen ist das die Aktivität der Carbonat-Ionen (d.h deren effektive Konzentration), die durch den Partialdruck des Kohlendioxids (PCO_2) gemessen werden kann. Zum anderen

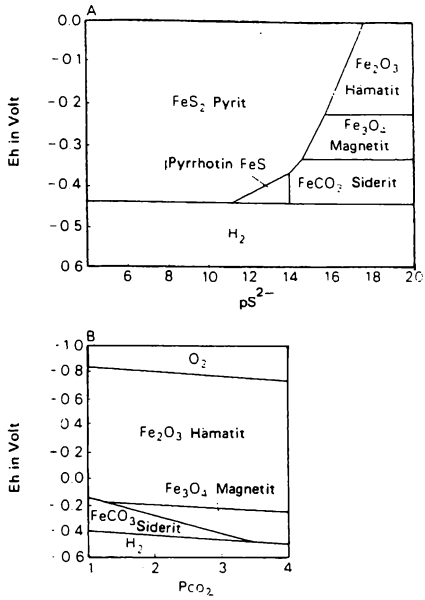


Abb. 19 Die Stabilitätsfelder einiger Eisenminerale. Die erste Darstellung zeigt ein Eh/pS^{2-}-Diagramm (pS^{2-} ist der negative logarithmische Wert der Aktivität der Sulfid-Ionen) bei einem pH = 7,4, und bei der zweiten Abbildung handelt es sich um ein Eh/log PCO_2-Diagramm (PCO_2 ist der Partialdruck des CO_2). Hier nimmt man an, daß der Wert für pS^{2-} so hoch ist(d. h. die Aktivtät des Schwefels sehr niedrig ist), daß die Felder für Pyrit und Pyrrhotin in diesem Diagramm nicht erscheinen.

steuert die Aktivität des Schwefels, meist als pS^{2-} dargestellt (d.h. als negativer Logarithmus der Aktivität der Sulfid-Ionen) die Ausfällung des Eisens (Berner 1971). Der Eh-Wert des Bildungsmilieus wird im erheblichen Maße durch vorhandene organische Substanz bestimmt, da durch den Abbau Sauerstoff verbraucht wird und somit reduzierende Verhältnisse geschaffen werden.

Die Minerale Siderit, Magnetit und Pyrit sind als Fe^{2+}-Minerale unter negativen Eh-Werten stabil. Die Stabilitätsfelder dieser Minerale sind von dem PCO_2 und den pS^{2-}-Werten in der Lösung abhängig. Bei einer hohen Sulfid-Konzentration, das heißt bei niedrigen pS^{2-}-Werten, bildet sich Pyrit, während das Mineral Siderit bei einer niedrigen Sulfid-Konzentration und hoher Konzentration an Carbonat-Ionen entsteht. Gebildet werden diese Minerale meist erst im Sediment, wo aufgrund des bakteriellen Abbaus der organischen Substanz reduzierende Verhältnisse herrschen. Das zweiwertige Eisen für diese Minerale stammt aus den Porenwässern. Diese beziehen das Eisen aus den im Sediment vorkommenden Oxiden und aus Tonmineralen. Die Lösung des Fe^{3+} ist aufgrund des negativen Eh-Wertes möglich.

Durch die Reduktion des in den Porenwässern gelösten Sulfats entsteht das für die Bildung von Pyrit benötigte Sulfid. Bei diesem Vorgang ensteht ferner H_2S, das mit dem gelösten Fe^{2+} reagiert (Berner 1971). Die sulfatreduzierenden Bakterien benötigen organische Substanz und spielen bei ihrer Zersetzung eine wichtige Rolle (Tucker 1985). Meerwasser enthält größere Mengen an gelösten Sulfaten. Für marine Schlämme mit hohen organischen Gehalten ist authigener Pyrit charakteristisch.

Ein weiterer Vorgang könnte bei der Bleichung eine wichtige Rolle gespielt haben: Ein höherer CO_2-Partialdruck hätte eine Erniedrigung des pH-Wertes der Oberflächenwässer zur Folge. Dies würde die Lösung von Eisen stark begünstigen und somit zu einem größeren Fe-Abtransport führen.

3.5.9 Das Intergranularvolumen (IGV)

In all den von mir untersuchten Proben sind Kombinationen aus mechanischer und chemischer Kompaktion sowie Zementationsprozesse für die Reduktion der intergranularen Porosität verantwortlich. Es ist mit Hilfe der Zement-IGV-Diagramme nach HOUSEKNECHT (1987) möglich zwischen Porostiätsreduktion aufgrund von Kompaktions- bzw. Zementationsprozessen zu unterscheiden. Innerhalb der Abb. 20 kommen die von mir untersuchten Sandsteine alle unterhalb der zentralen Diagonale zu liegen. Dies bedeutet, daß sie durch Kompaktionsprozesse dominiert worden sind. Sandsteine, deren Porositätsreduktion primär auf Zementationsprozesse zurückzuführen ist, liegen entsprechend darüber.

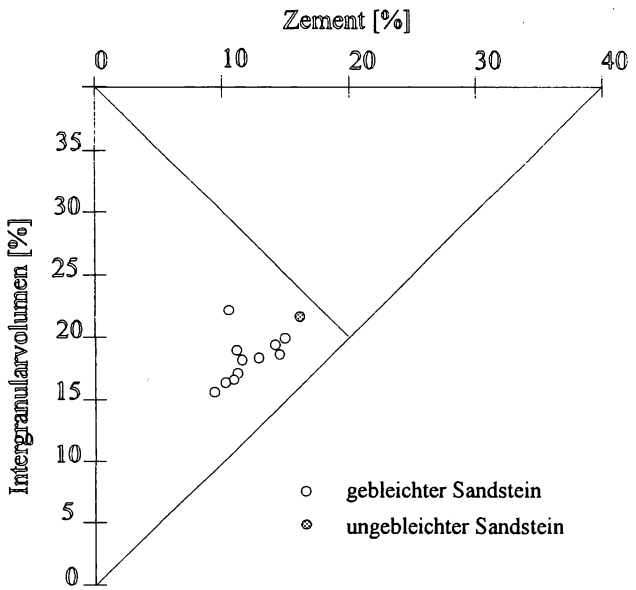


Abb. 20 In dem Zement-IGV-Diagramm nach HOUSEKNECHT (1987) plotten die untersuchten Sandsteine alle unterhalb der zentralen Diagonale (Erläuterungen im Text).

Bei der Ermittlung der IGV (= Summe Zemente + Intergranularporosität) sowie der Zementsummen ist darauf achten, daß jegliche intragranularen Zemente sowie Intragranularporositäten unberücksichtigt bleiben. Ansonsten könnten die Proben im Bereich negativer Intergranularporosität plotten.

Abbildung 20 läßt sich entnehmen, daß die Intergranularporosität innerhalb der gebleichten und ungebleichten Sandsteine vorrangig durch Kompaktionsvorgänge reduziert wurde. Die Intergranularvolumen innerhalb der Sandsteine schwanken zwischen 15-22,5 %.

4. Detail-Beschreibung einzelner Schliffe

Vieles wiederholt sich in den Schliffen. Deshalb habe ich vier, aus meiner Sicht repräsentative Schliffe eingehend beschrieben. Auch insoweit verweise ich auf die Formblätter zur Schliffbeschreibung im Anhang.

4.1 Schliff B2 Kiefer-Reul-Teich

Markant sind die Pigmentflecken. Innerhalb dieser wahllos über den Schliff verteilten Rötungshöfe finden sich kaum noch detritische Feldspäte; die vulkanischen Lithoklasten sind sehr stark angegriffen und nahezu weggelöst. Man findet innerhalb dieser Bereiche keinerlei authigene Feldspäte mehr. Außerhalb dieser Höfe sind die Feldspäte stärker vertreten und meist noch recht gut erhalten. Allerdings tritt die Fe-Pigmentierung hier stark zurück. Auch findet sich auffällig viel authigener Feldspat.

Bei diesen Flecken handelt es sich wohl um alte Fluidkanäle. Im Schliff erkennt man kaum die Vernetzung der einzelnen Kanäle. Im Aufschluß ist diese Venetzung sehr gut sichtbar. Auf den Schichtflächen innerhalb der untersuchten Einheit läßt sich ein Anastomosieren der Fluidkanäle beobachten. Das Intergranular-Volumen ist in diesem Bereich deutlich geringer als im unmittelbaren Umfeld. Dies läßt sich auf das Fehlen eines brücken- oder stegbildenden Zementes zurückführen. In diesen Flecken ist die Illitisierung und die Eisen-Pigmentation am stärksten ausgeprägt.

Illit tritt hier in Form von tangentialem-, Maschen- und Palisaden-Illit auf. Meniskenartige, porenüberbrückende bzw. unregelmäßige und orientierungslose Aggregate sind neben gleichmäßigen, tangentialen Kornüberzügen („Cutans") die Hauptformen bei den tangentialen Illit-Kornüberzügen. Der Palisaden-Illit sitzt entweder auf dem tangentialen-Illit oder direkt auf einem Mineralkorn auf. Palisaden-Illite in Form von streng kornrandständigen, radialen Säumen überwiegen. Der Anteil an Hell-Glimmern ist auffallend hoch. Es kommt bei den Glimmern meist zu einer Aufweitung der basalen Schichten. Diese Degradation von detritischen Hell-Glimmern ergab Kaolinit, der allerdings wieder illitisiert wurde. Diese Illitisierung von Kaolinit ist an den schuppen- und blätterartigen Illitbelägen (Pseudomorphosen) auf und zwischen den einzelnen Kaolinit-Tafeln zu erkennen.

4.2 Schliff B2/2 Sankt Georg

Wenn man den Schliff einfach gegen das Licht hält, sieht man bereits texturelle Unterschiede. Schon dies deutet auf eine fleckige Diagenese im cm- bis mm-Bereich hin. Die Frage nach dem ehemals porenfüllenden Zement, ob carbonatisch oder sulfatisch, konnte nicht ausreichend geklärt werden.

Unter dem Mikroskop fallen die starke z.T., fleckige Kompaktion und die dazu im Kontrast stehenden großen Porenräume auf. Den Feldspat findet man in allen Lösungsgraden, doch meist ist er noch erstaunlich frisch. Am stärksten von der Verwitterung sind die bereits sericitizierten Feldspäte betroffen. Einige Feldspäte sind wohl kompaktionsbedingt zerbrochen.

Die Quarze besitzen deutliche Anwachssäume. Es fallen Quarze mit Helminth-Chlorit, sowie sericitvernähte Quarze auf.

Das Intergranular-Volumen ist äußerst variabel, meist im<1 mm-Bereich. Auffällig ist die sekundäre Porosität in den vulkanischen Lithoklasten.

In dem Bereich von Fluidchannels herrschte besonders starke Drucklösung. Man findet hier eng begrenzt viel authigenen Illit und stark verwitterte Feldspäte.

Es ist keine umfassende Hämatit-Pigmentierung zu beobachten. Die Primärgehalte an Hämatit waren vermutlich sehr gering.

Alle Formen von porenrandständigen Faser- und Maschen-Illiten sind zu finden. Der Maschenillit ist diffus über den Schliff verteilt. Häufiger findet sich der Leisten-Illit. Auffällig sind Pseudo-coats, die durch die Kollabierung von Maschenilliten enstanden sind.

4.3 Schliff B2/3 Sankt Georg

Im Unterschied zu Schliff 2/2 Sankt Georg ist hier deutlich Kaolinit zu erkennen. An wenigen Stellen ist zu beobachten, daß plattenförmige Illite orientiert in die Kaolin-Booklets eingewachsen sind. Die Anwachssäume der Quarze sind deutlicher ausgeprägt. Aus den im Schliff gemachten Beobachtungen läßt sich schließen, daß es sich bei den Quarzanwachssäumen um ein eodiagenetisches Geschehen handelt.

Man erkennt basaltische Intraklasten, von denen allerdings nur noch Feldspatleisten und stark zersetzte Glimmer zeugen. Innerhalb des Schliffes erkennt man mechanisch zerbrochene Feldspäte und Glimmer. Auch zeigen hier die Feldspäte neben den vulkanischen Lithoklasten sekundäre Porosität.

In diesem Schliff läßt sich erkennen, daß es nach der Hämatitisierung zu einer Kaolinitisierung der Feldspäte gekommen ist.

4.4 Schliff Kluft

Dieser Schliff wurde entnommen, um die Kluft-Bestege zu untersuchen. Bei der Vererzung handelt es sich um eine imprägnierte Störungsbreccie. Die Erzminerale füllen nicht nur sehr unregelmäßig den Porenraum der angrenzenden Sandsteine, sie umschließen auch die Quarz- und Feldspatfragmente. Es handelt sich um ein sogenanntes open-space filling nach dem öffnen einer Kluft. Nicht über den gesamten Bereich der Störungsbreccie erfolgte die Mineralisation gleichmäßig, sondern in Form der sogenannten Liesegang'schen Ringe.

Die radialstrahlig, angeordneten, z. T. stengeligen Kristalle des Goethits bilden Aggregate mit glänzenden, traubig ausgebildeten Oberflächen nach Art des „brauen Glaskopfes". Diese kugelschaligen Eisenschwarten entstanden durch die zyklische Ausfällung aus den mineralhaltigen Lösungen.

Man erkennt deutlich, daß es vor der Eisen-Bildung zur Quarzauthigenese kam. Auffällig sind auch das nahezu völlige Fehlen von Feldspäten und die extrem großen Porenräume. In den kluftnahen Porenräumen finden sich viele kleine bis kleinste Fragmente. Es handelt sich wohl um in den Porenraum verpresstes Material der Störungsbreccie. Die Mikrosonden-Analyse dieser Partikel zeigte, daß es sich nur um Quarz handelt.

4.5 Beobachtungen unter dem Auflichtmikroskop

Die vorgefundenen Eisenminerale wurden bei den drei Mikrosonden-Schliffen B2 KRT, B2/1 Sankt Georg, und Kluft mit der Mikrosonde und mit Hilfe der Auflichtmikroskopie näher untersucht.

Der Hämatit läßt sich bei der Auflichtmikroskopie recht gut an seinem hohen Reflexionsvermögen, der weißen Farbe und durch seine blutroten Innenreflexe bei eingeschobenem Analysator erkennen. Man findet den Hämatit innerhalb der Schliffe in verschiedenen Ausbildungen. Zum einen erkennt man idiomorphe Kristalle mit blättchenförmigem oder tafeligem Habitus. Man sieht, daß an einigen Stellen die idiomorphen Hämatit-Kristalle instabil wurden und von Goethit verdrängt worden sind. Desweiteren erkennt man, allerdings nur in dem Schliff Kluft, daß die Sedimentkörner von feinkristallinen Aggregaten umkrustet sind. Die einzelnen Kristalle besitzen einen nadeligen Habitus und sind meist senkrecht zur Oberfläche der Sedimentkörner gewachsen. Goethit umwächst an einigen Stellen diese Aggregate. In den Schliffen sind feinstkristalline Fe-Minerale erkennbar, die dünne Beläge auf den Sedimentkörnern bilden. Da diese Kristalle so fein sind, daß sie nicht mehr mit Hilfe des Erzmikroskopes aufgelöst werden können, hilft nur die Betrachtung mit eingeschobenem Analysator weiter. Es zeigen sich hier die typisch roten Innenreflexe.

Der Goethit besitzt im Vergleich zum Hämatit ein wesentlich geringeres Reflexionsvermögen im Erzmikroskop. Typisch sind die gelben bis gelborangefarbenen Innenreflexe und die deutlichen Anisotropieeffekte. Wie der Hämatit bildet auch der Goethit die Sedimentkörner umkrustende und die Hohlräume ausfüllende, feinkristalline Aggregate. Auch hier sind die Aggregate meist senkrecht zur Oberfläche ausgebildet. Auch findet man Goethit in Form feinstkristalliner Minerale in Kornzwischenräumen und auf Kornoberflächen. Es ist anzunehmen, daß diese Ausbildung des feinstkristallinen Goethits vom Habitus äquivalent ist zur der des Hämatits. Er läßt sich aber aufgrund der leuchtend gelben Farbe sehr gut von diesem unterscheiden.

Auflicht- und Durchlichtmikroskopie legten das Vorhandensein von Siderit nahe. Bei der Überprüfung mit Hilfe der Mikrosonde zeigte sich allerdings, daß es sich hierbei nicht um ein Carbonat, sondern um Sulfat handelt. An einigen Stellen konnte man allerdings Pseudomorphosen nach Siderit erkennen. In den vorliegenden Fällen zeichnet der Goethit die rhombische Form der ehemaligen Karbonate und deren ehemalige Spaltbarkeit nach. Meine Vermutung stützt sich aber nur auf diese Ausbildungen, sie wird jedoch durch die vorhandene Struktur und Form bekräftigt (mündl. Mitteilung Prof. Helke).

Da der Goethit zum einen Pseudomorphosen nach Siderit bildet und zum anderen den Hämatit verdrängt, ist er als jüngste Bildung innerhalb der Schliffe anzusehen. Über die Altersbeziehung zwischen Siderit und Hämatit kann ich aufgrund meiner Beobachtungen keinerlei Angaben machen.

5. Geochemie

5.1 Auswertung der geochemischen Daten

5.1.1 Hauptelemente

Zur Unterstützung der optischen Ergebnisse wurden zu allen Proben die geochemischen Daten ermittelt. Ziel war es, einen geochemischen Trend zwischen gebleichten und ungebleichten Sandsteinen entlang meines Profilabschnittes auszuarbeiten. Die Chemie meiner Sandsteinproben erschien zunächst recht einfach. Die genauere Betrachtung führte aber zu einigen bemerkenswerten Resultaten. Es ergaben sich auch einige Probleme auf die ich eingehen möchte. Die gesammelten geochemischen Daten der Mikrosonden-Analyse und der Röntgen-Fluoreszens-Analyse (RFA) finden sich im Anhang. Die Rahmenparameter der Messungen sind Kapitel 2 zu entnehmen. Nachträgliche Messungen anderer Profile, so z.B. aus dem Raum Neustadt bzw. Königsbach, zeigen nahezu identische Beobachtungen.

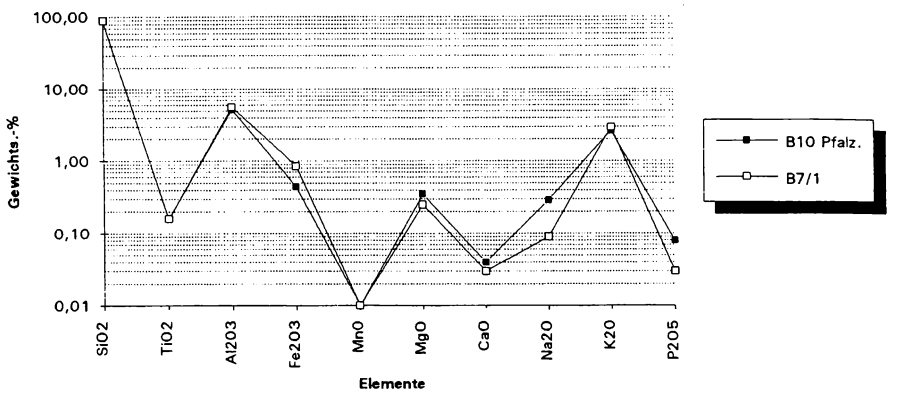


Abb. 21 Hier ist die Hauptelementverteilung zwischen einer stark gebleichten (B 10 Pfalz) und einer vollkommen ungebleichten Sandsteinprobe der Rehbergschichten (B7/1) dargestellt.

Ein eindeutiger geochemischer Trend bei den Hauptelementen zwischen gebleicht und ungebleicht ließ sich anhand meiner Proben nicht feststellen.

In Abb. 22 ist die Hauptelementverteilung der Probe B10 (direkt von der Rheingraben-Hauptstörung) im Vergleich zur Probe B7/1 (ca. 3 km davon entfernt) dargestellt. Bereits hier zeigen sich einige Auffälligkeiten: Bei dem Eisen liegt kein deutlicher Trend zwischen den gebleichten und ungebleichten Partien vor. Auch der Vergleich der Eisen-Gehalte in Abhängigkeit zur Rheingraben-Hauptstörung brachte nicht das erwartete Bild. Es zeigte sich, daß entsprechend der überkommenen Lehrmeinung eine Abreicherung an Eisen nicht erfolgte und auch nicht für die Bleichung verantwortlich gemacht werden kann.

Es wurde im folgenden versucht, nicht nur das Fe^{2+}/Fe^{3+}-Verhältnis innerhalb der Sandsteine zu quantifizieren, sondern auch die Fe-Minerale mittels Röntgen-Diffraktogrammen und Mikrosonde zu bestimmen. Diese Messungen waren wichtig, weil sie zeigen,

daß die Theorien zur Bleichung bereits in ihren Grundannahmen nicht zutreffen. Es fand wohl mehr eine Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} bzw. eine Mineralneubildung statt, als ein wirkliches Weglösen des Eisens.

Der Gesamt-Eisen-Gehalt war sehr leicht und nur mit geringem Fehler mittels RFA zu ermitteln. Eines der Hauptprobleme war die Bestimmung des Fe^{2+}/Fe^{3+} Verhältnisses. Der Versuch einer exakten Messung des Fe-Gehaltes mittels Titration ergab kaum reproduzierbare Werte. Es liegt der Verdacht nahe, daß aufgrund des hohen SiO_2-Gehaltes der Sandsteine beim Aufschluß durch das Auflösen der Si-O Bindungen kurzfristig ein Sauerstoffüberschuß entsteht, der nicht durch die H-Ionen abgefangen werden kann. Dies würde ein teilweises Aufoxidieren des Fe^{2+} bedeuten. Ein Lösungsansatz ist hier z. B. die Mößbauer-Spektrometrie. Allerdings benötigt man dazu mindestens fünf Gewichts-Prozent Eisen im System (mündl. Mitteilung Prof. Oberhänsli). Nicht minder ergiebig könnte sich

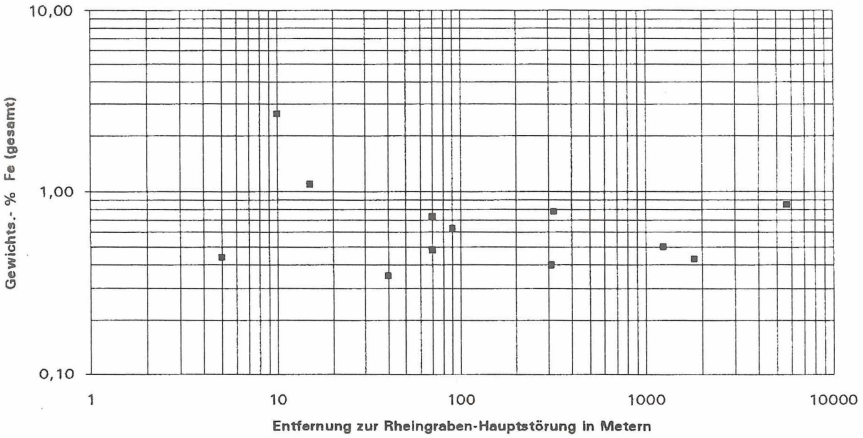


Abb. 22 Die $Fe_{(Gesamt)}$-Gehalte (in Gewichts.-%) der einzelnen Proben mit zunehmender Entfernung zur Rheingraben-Hauptstörung.

als Lösungsansatz das Arbeiten unter Wasserstoffatmosphäre gestalten.

In den von Thorsten Schäfer und mir angefertigten Diffraktogrammen wurde häufig nur Hämatit gefunden. Die sichere Identifizierung von Hämatit erfolgt durch die beiden Hauptreflexe (104) d = 2,700 Å und (110) d = 2,519 Å (nach JCPDS 33-664). Sie ist erst bei ≥5 Vol. % sinnvoll. Dies beruht auf der z. T. geringen Kristallinität des Hämatits. Durch den hohen Massenabschwächungskoeffizienten des Eisens (er bedingt z. B. die Anhebung des Untergrundes; das von uns verwendete Diffraktometer verfügte über keinen Monochromator) sind quantitative Angaben über den Gehalt an Eisen- bzw. Mineralphasen nicht möglich. Der exakte Nachweis von Goethit wurde dadurch verhindert, daß die beiden stärksten Reflexe (110) und (111) von Quarzpeaks überlagert werden. Die Messungen an der Mikrosonde und die Beobachtungen unter dem Auflicht-Mikroskop zeigten, daß Jarosit vorhanden ist. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Verteilung des Schwefels in Abhängigkeit zur Rheingraben-Hauptstörung. Es zeigt sich deutlich, daß der Schwefelgehalt innerhalb der gebleichten Sandsteine gegenüber den ungebleichten deutlich erhöht ist. Diese Beobachtung ist neben dem Vorhandensein von Jarosit wichtig, denn sie weist möglicherweise auf ehemalige sulfidische Vererzungen hin.

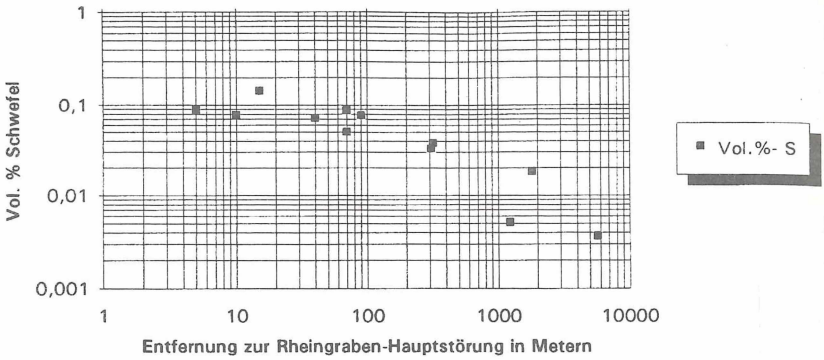


Abb. 23 Die Schwefelgehalte (in Vol.%) der untersuchten Sandsteine in Abhängigkeit von der Rheingraben-Hauptstörung.

Das einzige Element, dessen Ionenradius mit dem des Bariums verglichen werden kann, ist das Kalium, weshalb Barium hauptsächlich in Biotit und K-Feldspat vorkommt. Da das Barium gegenüber dem Kalium eine größere Ladung aufweist, wird es im Gitter der Kalium Minerale abgefangen und eingebaut. Die mit der Mikrosonde ermittelten Daten zeigen, daß z. T. das Barium in den authigenen Feldspäten eingebaut ist. Der bei der Messung mit der RFA bestimmte Höchstwert von 2108 ppm bei der Probe B1/3 ZW ist wohl auf etwas Baryt zurückzuführen, der auf der Kluftfläche aufsaß und mit aufbereitet wurde.

Bei Messungen mittels des energiedispersiven Systems der Mikrosonde konnten geringe Anteile von Calcium und Phosphat in den Kornüberzügen nachgewiesen werden. Dies könnte, obwohl untypisch für das Bildungsmilieu, ein Hinweis auf feinverteiltes Ca-Phospat (Apatit) sein und damit auf eine frühe Bildung hindeuten. Eine andere Erklärung ist (mündl. Mitteilung Prof. Gaupp) das Vorhandensein von Eisen-Phosphaten (z. B. Vivianit). Hierfür gibt es aber keinerlei Belege.

5.1.2 Spurenelemente

Die Werte von Cu, Ni und Co lagen bei der Messung mit der RFA außerhalb der geforderten Meßbereiche und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Dennoch wurden von einigen Proben die Element-Gehalte mit Hilfe einer ICP-OS bei der BASF gemessen.

Bei den Spurenelementen ergaben sich einige Überraschungen. Auffällig sind hier die sehr hohen Werte an Cobalt. Bei der Herstellung der Schmelztabletten erhielten wir blau gefärbte Tabletten. Bevor wir dem Phänomen der „blauen Schmelztabletten" weiter nachgingen, wurden zunächst die möglichen Fehlerquellen ausgeschaltetet (so erfolgte die Gesteinsaufbereitung nur mit Achatmühlen). Es blieb bei den unerwartet hohen Werten. Da alle gemessenen Cobalt-Ergebnisse weit außerhalb des Meßbereiches der RFA lagen, wurde exemplarisch von fünf Proben der Cobalt-Gehalt mit Hilfe der ICP-OS bei der BASF bestimmt. Die Messung erfolgte an den Proben B10, B8 Pegel, B2/1 Sankt Georg, B7/1 und Kluft. Sie ergab folgende Ergebnisse an Cobalt:

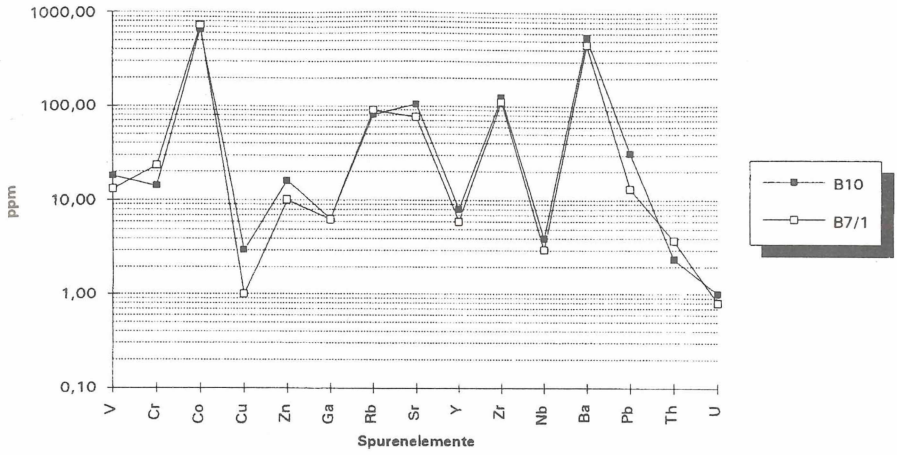


Abb. 24 Hier ist die Spurenelementverteilung zwischen einer stark gebleichten (B10)und einer vollkommen ungebleichten (B7/1) Sandsteinprobe der Rehbergschichten dargestellt.

B10	658	ppm
B2/1Sankt Georg	496	ppm
B8 Pegel	1234	ppm
B7/1	717	ppm
Kluft	476	ppm

Zunächst wurde vermutet, daß das Cobalt im Zusammenhang mit der Rheingrabenbildung durch hydrothermale Vorgänge angeliefert wurde. Nachdem sich aber zeigte, daß auch die ungebleichten Partien sehr hohe Gehalte an Cobalt besitzen, mußte eine andere Lösung für das Problem gesucht werden: Im Goethit und Hämatit ist in der Natur häufig ein Teil der Fe^{3+}-Ionen diadoch ersetzt. Neben dem Einbau von dreiwertigen Ionen, wie z. B. Mn^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, ist auch ein Einbau von zweiwertigen Kationen (Co^{2+}, Ni^{2+}) möglich. Mit Hilfe der Mikrosonde war es schwierig, Cobalt in einer Phase nachzuweisen.

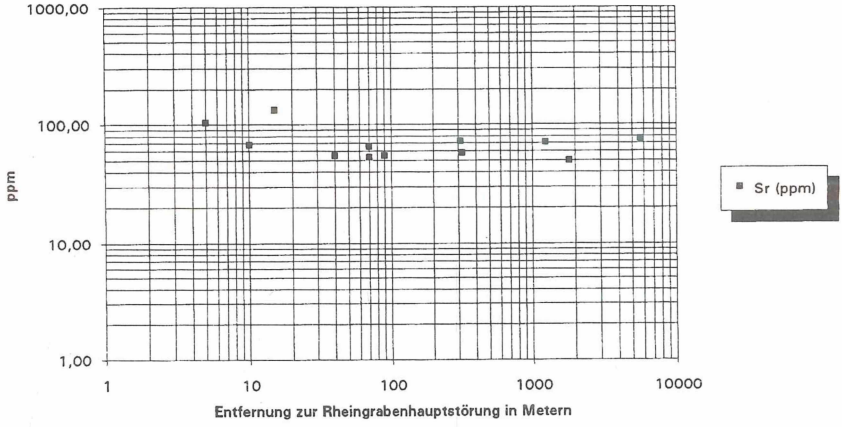


Abb. 25 Die Sr-Gehalte (in ppm) der einzelnen Proben mit zunehmender Entfernung zur Rheingraben-Hauptstörung

Beim Vergleich der RFA-Ergebnisse zeigte sich, daß weitere Probentrends kaum festzustellen sind. Einzig der Gehalt an Sr nimmt vom grabennahen Bereich zum grabenfernen Bereich ab. Die Größe des Strontiums-Ions läßt eine Substitution für Ca oder K erwarten. In Ca-Mineralien würde das Ion aufgrund des größeren Radius zugelassen, während es in K-Mineralien aufgrund der größeren Ladung abgefangen wird. Nach den Mikrosonden-Analysen zeigte sich, daß das Sr in den Feldspäten und Plagioklasen wiederzufinden ist. Geochemisch verhält sich das Strontium ähnlich dem Barium. Demnach ist zu erwarten, daß die Lösung der detritischen Feldspäte im Grabennahbereich für diese Entwicklung ursächlich sein kann.

5.1.3 Mineralchemie

Zur Bestimmung der Mineralchemie wurden Mikrosonden-Analysen angefertigt. Bei der Berechnung beziehen sich alle Angaben von Formeleinheiten (FE) auf die Basis von 22 Sauerstoff-Atomen. Die Illitchemie zeigt Variationen zwischen den beiden Schichtsilikatendgliedern Muskovit und Celadonit. Nach JASMUND & LAGALY (1993) kann dies auf die folgende Substitution zurückgeführt werden:

$$Al^{VI} + Al^{VI} \leftrightarrow (Mg, Fe^{2+})^{VI} + Si^{IV}$$

Die Kalium-Gehalte lassen keinerlei deutlichen Trend erkennen. Sowohl bei muskovitischen als auch bei phengitischen Zusammensetzungen sind sie mit durchschnittlich 9,9 Gew.-% (1,7-1,8 FE) sehr hoch. Gleiches gilt auch für die Gesamtsumme der Zwischenschichtkationen (Na + K + Ca) und für den Anteil der Paragonitkomponente. Die Na/K-Verhältnisse liegen im Mittel bei <0,1.

In Abb. 26 ist die Lage der untersuchten Illite im Bereich zwischen idealisierter Phengit- und Muskovitzusammensetzung (vereinfacht nach Analysendaten von MACCHI et al. 1991) dargestellt.

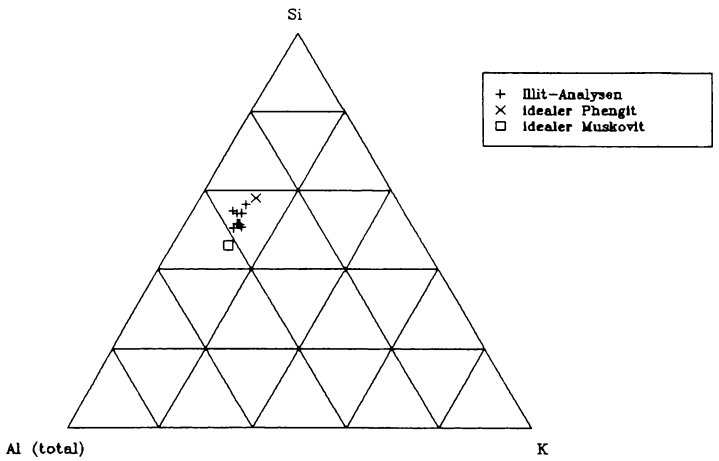


Abb. 26 Im ternären Diagramm Si-Al$_{(total)}$-K sind hier die Daten der Illit-Analysen eingetragen Die Illitzusammensetzungen liegen in dem Bereich zwischen idealisierter Phengit- und Muskovitzusammensetzung.

Bei den Kalium-Gehalten waren keinerlei signifikante Trends erkennbar. So bot sich der Eintrag der Illitzusammensetzungen in das ternäre Diagramm Si-Al(total)-Mg + Fe (total) an (siehe Abb. 27). Die Variation zwischen phengit- und muskovitbetonten Proben tritt erneut deutlich zum Vorschein (idealer Celadonit nach WEAVER & POLLARD (1973), idealer Phengit nach KOSSOVSKAYA & DRITS (1970) und idealer Muskovit nach DEER, HOWIE & ZUSSMANN (1962).

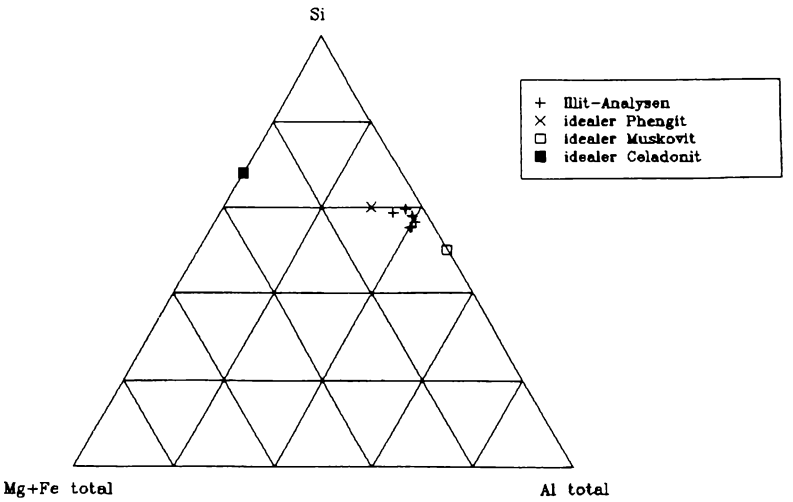


Abb. 27 Eintrag der Illit-Analysen im ternären Diagramm Si-Mg + Fe(total) + Al(total)

Beim Vergleich der einzelnen Illitzusammensetzungen einer Probe zeigte sich, daß sich die tangentialen Illit-Kornüberzüge kaum von den authigenen Illiten im Porenraum unterscheiden. Dies deutet eventuell auf eine Regeneration von tangentialer Illitsubstanz unter gleichen physikochemischen Bedingungen hin.

6. Rekonstruktion der Diagenese

6.1 Rekonstruktion der Versenkungs-/Temperaturgeschichte

Angrund der von mir durchgeführten Untersuchungen und unter Mithilfe der Arbeiten von BLUMENROEDER (1962), SCHAD (1962), WEINGART (1965), ILLIES (1967), VAIL et al. (1977), ROLL (1979), PFLUG (1982), GRAMANN (1988), STAPF (1988), PERSON & GARVEN (1992), DURST (1992), PLEIN (1992/1993), EINSELE (1993) und RÜCKHEIM (1993) war es möglich, für die von mir bearbeiteten Sandsteine des mittleren Buntsandsteins die Versenkungsgeschichte zu rekonstruieren. Die verschiedenen Eckwerte des Kurvenverlaufes in Abb. 29 wurden aus den oben zitierten Arbeiten ermittelt.

Am Ende des Paläozoikums, gegen Ende der variscischen Orogenese, hatte Zentraleuropa ein stark gegliedertes Relief mit variscisch streichenden Schwellen und Trögen. Bis in den höheren Jura hinein wurde das Relief immer ausgeglichener. Anfangs kam es zur Abtragung auf den Schwellen und zur Sedimentation in den Trögen. Mit ansteigendem Meeresspiegel folgten mächtige Ablagerungen in den Trögen und geringermächtige Sedi-

mente auf den Schwellen. Im Laufe des Jura entwickelte sich ein ausgedehntes Flachmeer, das nur noch geringe Tiefenunterschiede aufwies und aus dem vereinzelt flache Inselbereiche auftauchten (z. B. Rheinisches Schiefergebirge). Der kontinuierlich zunehmende Reliefausgleich fand im Gebiet des Rheingrabens erst im höheren Jura ein Ende. Trotz eines während der Kreide weltweit ansteigenden Meeresspiegels blieb das Gebiet während der gesamten Kreide-Zeit über dem Meerespiegel und so im Bereich der Abtragung. Diese Entwicklung läßt sich auf Hebungsvorgänge zurückführen. Die Ursache für den vollständigen Rückzug des Jurameeres aus dem Gebiet des heutigen Oberrheingrabens war die Aufwölbung des Rheinischen Schildes. In seinem am Nordende des heutigen Oberrheins gelegenen Hebungszentrum wurde im Verlauf der Kreide mehr als 1000 m des Deckgebirges abgetragen. Diese Hauptaufwölbung ist südlich Straßburgs von einer schwachen lokalen Aufwölbung überlagert. Über den Ablauf der Heraushebung und der Abtragung ist Näheres nicht bekannt. Im Scheitelbereich dieser Aufwölbungen kam es seit dem Alttertiär zu der Einsenkung des Grabens.

Die in Abbildung 29 ebenfalls vermerkte Rheingrabenentwicklung begann im Eozän. Der Oberrhein-Graben ist in seiner heutigen Gestalt schon im Unter-Oligozän nachweisbar, teilweise bereits im Ober-Eozän. Die Grabenschultern wurden zwar gelegentlich überflutet, prägten sich aber nach kurzer Zeit wieder durch. Zu den Ablagerungen des Alttertiärs gehören die vorwiegend marin-brackischen Lymnäen-Mergel, die Pechelbronner Schichten und die mit der völligen Überflutung im Mittelmiozän einsetzende Graue Schichtenfolge. Im südlichen und mittleren Abschnitt des Grabens erreichen die Sedimente bis 3000 m Mächtigkeit. Ober-Oligozän und das im nördlichen Grabenbereich mit über 1500 m besonders mächtig entwickelte Miozän und Pliozän sind zunächst noch marin oder brackisch und später dann limnisch fluviatil.

Die Grabenschultern des Oberrheingrabens sind durch Hebungs- und Abtragungsvorgänge gekennzeichnet. Die Vorgänge scheinen sich unabhängig von der Einsenkung des Grabens abgespielt zu haben. Illies (1974b) hat bezogen auf die prämitteleozäne Landoberfläche Linien gleicher Hebung rekonstruiert. Man erkennt in Abb. 28 eine deutliche Asymmetrie zwischen dem südlichen und nördlichen Graben.

Im südlichen Schwarzwald und in den südlichen Vogesen liegen die Bereiche der stärksten Hebung (≈2500 m). Hervorgerufen wurde dies wohl durch eine leichte Aufkippung (1°-4°), die sich in einem Streifen von 60 bis 100 km Breite vollzogen hat. Das Ergebnis war eine flache Aufdomung, die etwas in Richtung des Grabens gestreckt war. Im nördlichen Graben war die Hebung wesentlich geringer geblieben. So wird z. B. der am stärksten abgesenkte Grabenbereich, auf der Höhe von Mannheim, von nicht stark herausgehobenen Schultern begleitet. Im südlichen Teil des Grabens fand, so wird vermutet, die Heraushebung mit einer erheblichen zeitlichen Verzögerung gegenüber der Einsenkung statt. Einige Autoren (Illies 1962b; Roll 1979) sind der Meinung, daß fast die Hälfte der Flankenhebung erst ab dem Pliozän erfolgte, also zu einer Zeit als sich der Graben nicht mehr nennenswert absenkte.

Der im Verlauf des Tertiärs angelegte Oberrheingraben setzt schräg über die variscischen Strukturen hinweg, zeigt aber keine symmetrischen Beziehungen zum variscischen Generalstreichen. Die Höhenlage der Grabenflanken ist aber scheinbar von dem variscischen Unterbau abhängig. So liegen z. B. Kraichgau und Zaberner Senke im Bereich einer

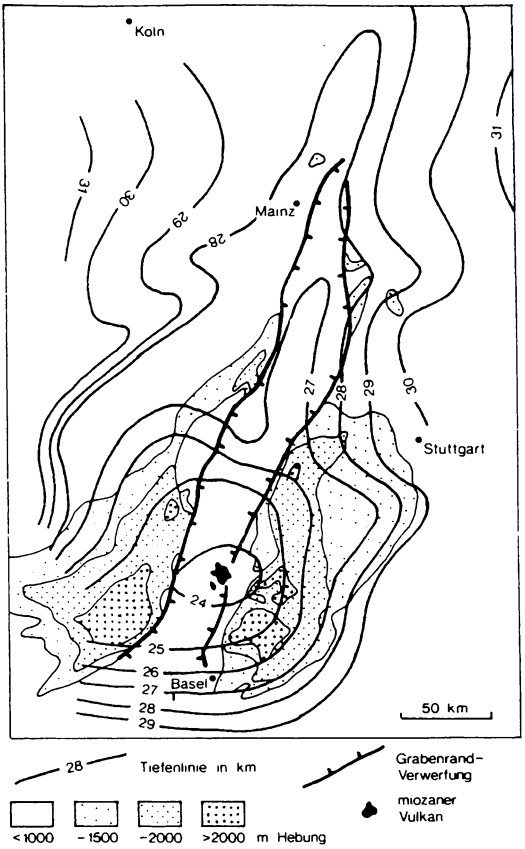


Abb. 28 Heraushebung der Flanken des Oberrheingrabens bezogen auf eine kretazische Fastebene und die Tiefenlinien der Kruste/Mantelgrenze im Oberrheingebiet (nach ILLIES 1974b).

variscischen Trogzone, die nördlich und südlich anschließenden Mittelgebirgsbereiche (Ausnahme Nordvogesen) auf variscischen Schwellenzonen.

Aktive Großgräben sind durch geothermische Anomalien gekennzeichnet. Sie äußern sich in einem erhöhten Wärmefluß und niedrigen geothermischen Tiefenstufen. Dies gilt auch für den Rheingraben. Das zeigt sich an der Häufung von Thermalwässern und Heilbädern in der Umrandung des Grabens.

Die Rekonstruktion der geothermischen Verhältnisse im Oberrheingraben ist allerdings schwierig, da mit Sicherheit angenommen werden kann, daß der Wärmefluß vom kristallinen Untergrund in das Sedimentbecken sowohl zeitlich als auch regional stark variierte. Nach Sichtung der mir zur Verfügung stehenden Daten ist nur schwer abschätzbar, zu welchen Teilen der Wärmetransport im Sedimentbecken über Konvektion, Advektion oder Konduktion erfolgte.

ILLIES (1981) war der Meinung, daß die geothermischen Anomalien im Oberrheingraben durch eine hydrothermale Klüftung entlang scherkontrollierter Störungen und zerklüfteter Riedelspalten verursacht wurden. Die Grabenschollen sind tektonisch stark segmentiert. Man findet innerhalb des Grabens eine komplexe Überlagerung von Strukturen. So

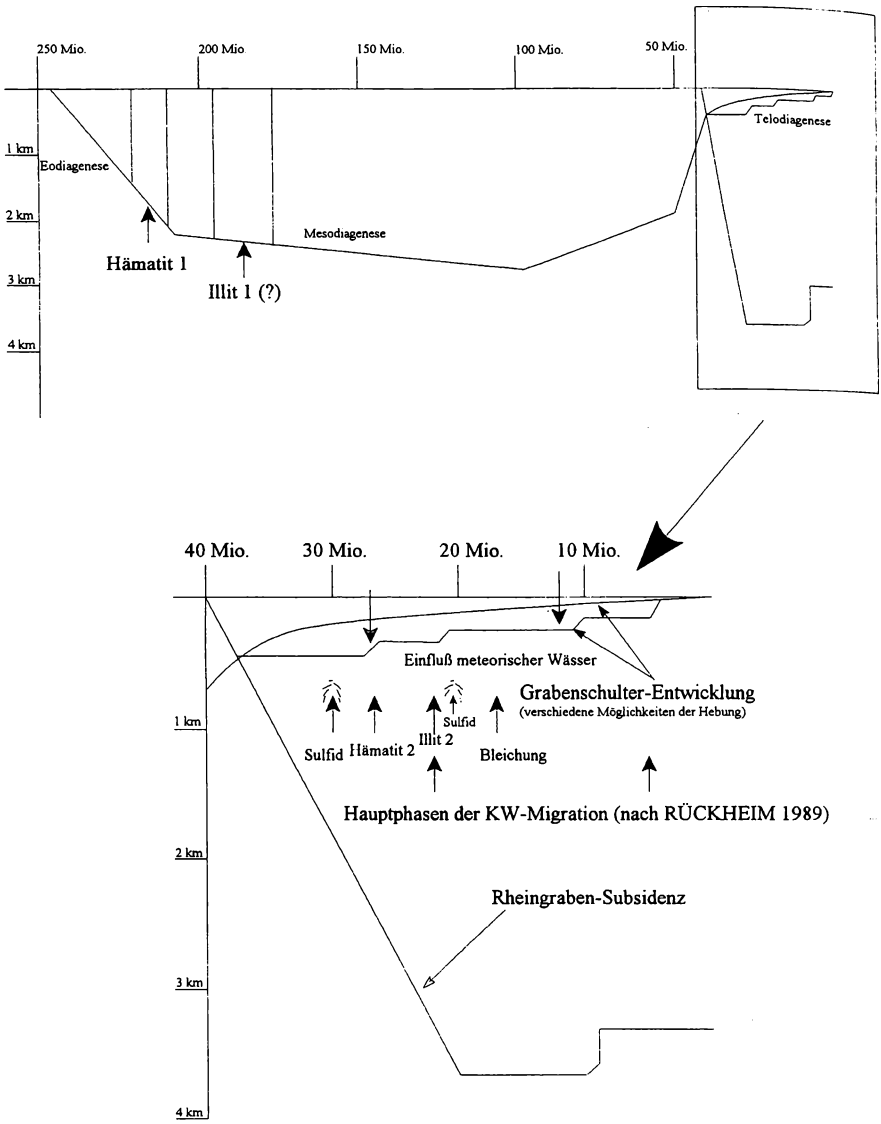


Abb. 29 Schematische Darstellung der Versenkungsgeschichte der von mir untersuchten Sandsteine (smR). Die Versenkungsgeschichte für den südlichen Rheingraben wurde von ROLL (1979) zur Komplettierung der Darstellung übernommen. Der genaue Verlauf der Diagenese findet sich in Kapitel 6.2 beschrieben.

z. B. eine kleinräumige Vergitterung von z. T. unter Kompression stehenden, abdichtenden Störungen mit solchen, die nicht abdichten und deren Wegsamkeit einen Transport von Wässern ermöglicht.

Eng mit der Versenkungs- und Temperaturgeschichte des Rheingrabens ist die Füllung der Erdölfelder verknüpft. Lange Zeit wurde die Ansicht vertreten (SCHAD 1962; VEIT 1962; BOIGK 1985), daß die Ölwanderung sehr früh bereits mit Bildung der Strukturen eingesetzt hat. Diese Vermutung legte die bevorzugte Verölung der früh angelegten Strukturen nahe. Genaue Angaben über Beginn und Ende der Erdölmigration wurden aber von den genannten Autoren nicht gemacht. Arbeiten jüngeren Datums (RÜCKHEIM 1989; LEYTHAEUSER & RÜCKHEIM 1992; HILLEBRANDT & LEYTHAEUSER 1992) widersprechen aber diesen älteren Vorstellungen. Nach ihren Arbeiten ist mit relativ jungen, z. T. noch rezenten Ölmigrationen zu rechnen. RÜCKHEIM (1989) konnte im Rahmen von Modellrechnungen zur Kohlenwasserstoff-Genese mit Hilfe unterschiedlicher kinetischer Ansätze den zeitlichen Verlauf der KW-Bildung und der späteren Ölakkumulation in der Lagerstätte rekonstruieren. Seinen Angaben zufolge steht der Beginn der Kohlenwasserstoff-Aktivierung innerhalb der Muttergesteine im Zusammenhang mit der starken Absenkung der Sedimente im nördlichen Grabenteil an der Wende Oligozän/Miozän vor etwa 22 Mio. Jahren. Dies betraf aber nur die beckentiefsten Teile. Ab dem mittleren Miozän kam es zu einer Verlangsamung der Absenkung. Dies führte auch zu einer Verzögerung der KW-Genesevorgänge. RÜCKHEIM (1989) kam dabei zu dem Ergebnis, daß in den hangtieferen Beckenbereichen die Expulsion von relativ unreifen Ölen aus den Muttergesteinen und die Migration in die Speichergesteine erst vor 7 bis 5 Mio. Jahren stattfand. Gefolgt wurde dieses initiale Stadium von dem finalen Stadium, das mit der Anlieferung höher reifer Öle erst vor 3 Mio. Jahren einsetzte und bis heute anhält. Nach PLEIN (1993) ist das finale Stadium vermutlich von einem Anstieg des Wärmeflusses in dieser Zeit zusätzlich akzeleriert worden.

An der Wende Oligozän/Miozän kann es zu einem Aufleben der tektonischen Aktivitäten (ILLIES 1981). Dies hatte neben dem Anstieg des Wärmeflusses, vermutlich ebenfalls Auswirkungen auf die Tiefenzirkulation von Oberflächenwässern. So läßt sich nach RÜCKHEIM (1989) aus der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung der heutigen Formationswässer ein deutlicher Einfluß von meteorischen Wässern ableiten.

Sowohl theoretische als auch auf Felduntersuchungen basierende Studien zeigen, daß in vielen Sediment-Becken mit mobilen Formationswässern in der Tiefe gerechnet werden kann (GARVEN & FREESE 1984 a,b; WOODBURY & SMITH 1985; GARVEN 1989; PERSON 1990). Bei diesen Überlegungen kommt den tiefen Formationswässern meist die Rolle des Wärmeaustauschers zu.

Beim Studium der Schliffe ließ sich eine zeitliche Abfolge von oxidierenden und reduzierenden Verhältnissen feststellen. Diese spätdiagenetischen Erscheinungen lassen sich mit dem von BØJRLYKKE, K. (1983) vorgestellten Modell des sogenannten „meteoric water flushing" erklären. Dieser Modellvorstellung liegt das Prinzip zugrunde, daß deszendente, meteorische Wässer aufgrund ihrer geringen Ionenstärke und des niedrigen pH-Wertes in den durchströmten, hochpermeablen Sandsteinen zu einer Destabilisierung von Zementen und klastischen Komponenten führen können (siehe Kap. 6.2).

6.2 Zusammenfassende Darstellung der Diagenese

Auf der Basis der geochemischen und sedimentpetrographischen Untersuchungen konnte die relative zeitliche Abfolge der wesentlichen Diageneseereignisse rekonstruiert werden.

Eodiagenese

Ein Teil des Hämatits ist in den Klasten mit angeliefert worden. Die gepanzerten Innenbereiche der Klasten enthalten noch Fe-Pigmente. Eventuell waren die Sandsteine carbonatisch zementiert, was eine stärkere Pigmentierung mit Eisen verhinderte.

Im prograden Diagenese-Verlauf, aber noch während der Eodiagenese, kam es zur Bildung von Kaolinit. Die frühdiagenetischen vermiformen Kaoline, die z. T. mit sekundärem Quarz verwachsen sind, lassen sich vermutlich auf die frühe Zersetzung der Kalifeldspäte zurückführen, die mit einer kogenetischen Quarzbildung einherging. Die frühe Kaolinauthigenese wurde vermutlich dadurch begünstigt, daß die frühen Porenwässer in den fluviatilen Sandsteinen im wesentlichen meteorischen Ursprunges waren und folglich einen niedrigen pH-Wert und eine niedrige Ionenkonzentration besaßen.

Durch den Einfluß von Lösungen kam es in einigen Bereichen zur Weglösung des Zementes. Es bildeten sich Fluid-channels und Lösungsbahnen. In diesen Flecken gibt es keine authigenen Feldspäte. Die detritischen Feldspäte und die vulkanischen Lithoklasten sind stark angegriffen und zeigen meist eine sekundäre Porosität. In diesen Bereichen kam es zu einer ersten starken Pigmentierung mit Eisen. Im Schliff erkennt man kaum die Vernetzung der einzelnen Kanäle. Im Aufschluß ist diese Vernetzung sehr gut sichtbar. Auf den Schichtflächen innerhalb der untersuchten Einheit läßt sich ein anastomosieren der Fluidkanäle beobachten.

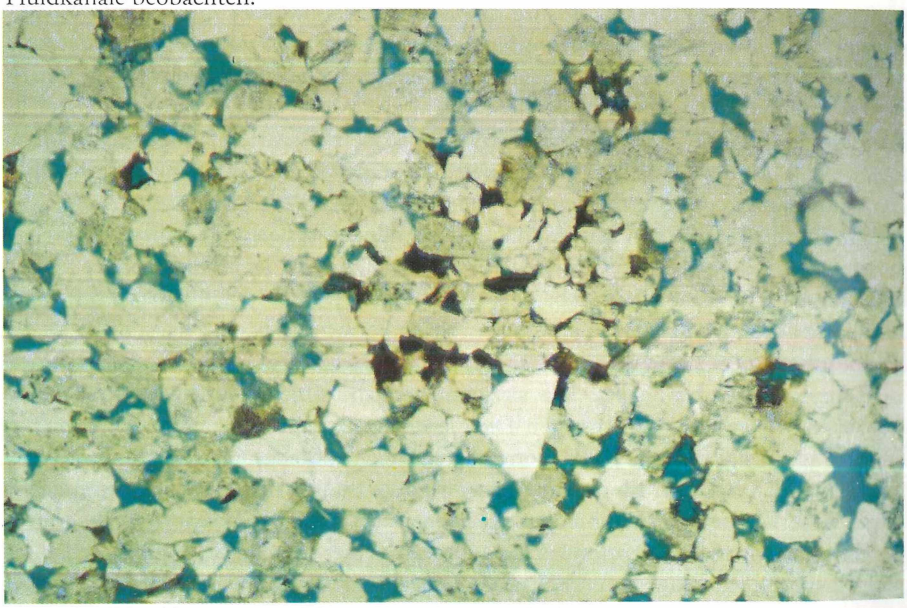


Abb. 30 Ehemaliger, stark pigmentierter kompaktierter Fluid-channel (Detailaufnahme aus der Probe B 2/1 Kiefer-Reul-Teich)

Mesodiagenese

Es lassen sich deutlich in den Schliffen zwei Phasen von Illit mit unterschiedlichen Morphotypen erkennen.

Im Bereich der Lösungsbahnen kam es zu einer starken Illitisierung (Tangential- und Maschenillite wurden ausgebildet).

Durch das Fehlen von Stegen oder brückenbildendem Zement wurden diese Bereiche von der nun folgenden Kompaktion stark betroffen. In diesen Lagen und Flecken kam es zu einer starken Drucklösung und mechanischen Kompaktion. Diese Lagen dürften für die niedrige Durchlässigkeit der vertikal entnommenen Proben bei SCHÄFER (1994) verantwortlich sein ($K_f = 10^{-6}$-10^{-8}). Typisch für diese Bereiche sind Pseudo-Coats, die durch die Kollabierung von Maschenillten entstanden sind.

Telodiagenese

Innerhalb meiner Schliffe ist erkennbar, daß es zu einem ersten Eintrag von Sulfiden und deren Verwitterung deutlich vor der zweiten Illitisierung (Illit 2 in Abb. 29) kam. Als Quelle für die Sulfide können hydrothermale Lösungen angenommen werden, die entlang Störungen und Klüften aufstiegen. Im weiteren Verlauf der Diagenese kam es in den nicht vererzten Partien zur völligen Dezementation. Die Dünnschliffbefunde (mit Hilfe der Mikrosonde überprüft) zeigen, daß sich nun Jarosit bildete.

Bei der Verwitterung von Eisensulfiden werden außer Fe^{2+} auch die Sulfidionen oxidiert (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL 1992). Bei der Oxidation entsteht Fe(III)-Sulfat, das zu FeOOH und zu H_2SO_4 hydrolysieren kann:

$$4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 2H_2O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2SO_4$$
$$2\ Fe_2(SO_4)_3 + 8\ H_2O \rightarrow 4\ FeOOH + 6\ H_2SO_4$$

An der Stelle von Fe(III)-Oxiden entsteht unter sauren Bedingungen mit dem Kalium aus den Feldspäten oder Glimmern der gelbe Jarosit ($K\,Fe_3^{III}[(OH)_6(SO_4)_2]$). Dieser kann wiederum bei einem pH-Anstieg zu Fe(III)-Oxiden und H_2SO_4 hydrolysieren.

An der Wende Oligozän/Miozän waren die allgemeinen Voraussetzungen für die Bildung von Kohlenwasserstoffen in den tiefsten Beckenteilen erfüllt. Die nun auf breiter Front in den Schollen einsetzenden Migrationsprozesse fanden auf dem Weg zu strukturhöheren Positionen viele Schollenbarrieren vor. Diese bestanden aus abdichtenden und nicht abdichtenden Störungen. Es kam mit dem Anstieg des Wärmeflusses auch zu einer Verstärkung der Tiefenzirkulation. Diese wirkte sich verstärkend auf die Konvektion der meteorischen Oberflächenwässer aus. Zeitnah mit der KW-Migration kam es wohl in den von mir untersuchten Sandsteinen zur Illitisierung. Diese Annahme ist durchaus gerechtfertigt, geht man von folgender Überlegung aus: Eine besondere Bedeutung für die Ausscheidung bzw. Lösung von Alumosilikaten besitzt in Kombination mit den pH-Werten die Konzentration von Carboxylsäuren. Diese steigt im Zuge der KW-Reifung bis zu Temperaturen von 80°C an (maximale Al-Mobilierung in Form von Chelatkomplexen) und nimmt dann im Verlauf der thermischen Decarboxylierung wieder ab. Dies bedeutet, daß die im System vorliegenden CO_2-Partialdrücke ansteigen, was zu einer Fixierung des Aluminiums führt.

Viele dieser Illite weisen eine bräunliche, durch Fe-Pigmente verursachte Färbung auf. Die Pigmentierung erfolgte nach der Bildung der Illite aber vor der Bleichung. Diese Beobachtung läßt auf einen Wechsel zu oxidierenden Verhältnissen schließen.

Danach setzte die erste durchgreifende Bleichung und der erneute Wechsel zu reduzierenden Bedingungen ein. Die stärker kompaktierten Bereiche waren vor den reduktiven Wässern besser geschützt. Hier konnten die Fe-Pigmente nicht gelöst und wegtransportiert werden. Die in den Zwickeln sitzenden Maschenillite zeigen eine von innen nach außen abnehmende Bleichung. Die Bleichung setzte aber erst nach dem Abschluß der Illit-Bildung ein, d. h. die Illitisierung steht mit der Bleichung nicht im direkten Zusammenhang.

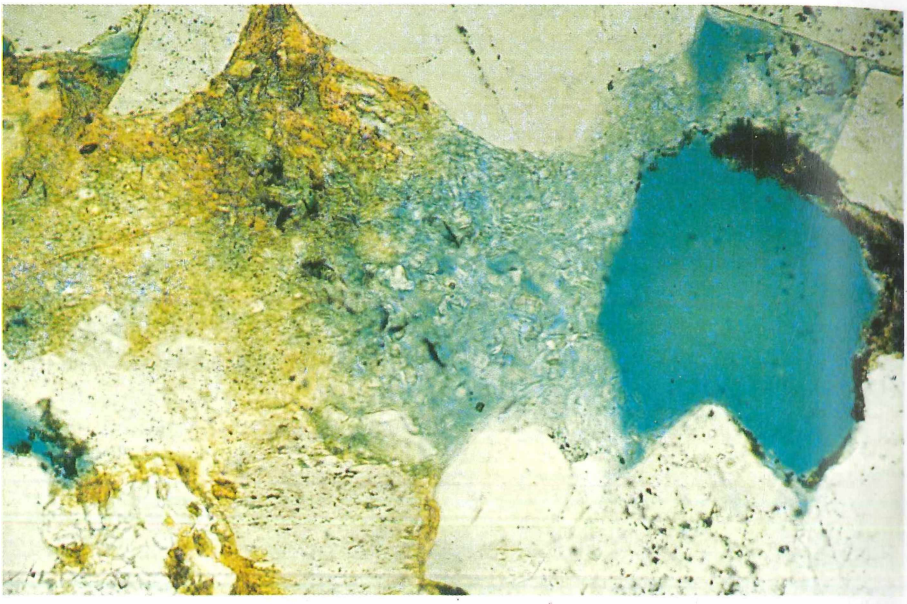


Abb. 31 Es ist bei dieser Aufnahme aus der Probe B 2/1 Sankt Georg gut die Entfärbung des Illits zum Poreninnenraum zu beobachten. Bei dem dunkelbraunen Rand an dem rechten Bildrand handelt es sich um Fe-Pigment.

Im weiteren Verlauf kam es zur Bildung von authigenem Kalifeldspat um teilgelöste Feldspäte. Nach FÜCHTBAUER (1983; 1988) sind die syntaxialen Anwachssäume, die sowohl die detritischen Kalifeldspäte als auch die Plagioklase und Quarze betreffen, als frühdiagenetische Bildungen im Zusammenhang mit Zementationsvorgängen innerhalb hochsalinarer Ablagerungsmilieus zu interpretieren. Aus meinen Schliffen ist aber erkennbar, daß die authigenen Feldspäte erst gegen Ende der Telodiagenese gebildet wurden. Bei einem Einfluß von tertiären Wässern aus dem Rheingraben auf die Diagenese sind die hochsalinaren Verhältnisse denkbar.

Im Anschluß kam es nochmals zu einer sulfidischen Vererzung. Erst danach folgte die erste starke Bleichung der von mir untersuchten Sandsteine. Deutlich nach der Kalifeldspat-Authigenese änderten sich die Verhältnisse von reduzierend zu oxidierend und es kam im Anschluß zur Ausfällung von Fe-Pigmenten. Diese sind nur in den durchlässigkeits-gehemmten Bereichen und im Strömungsschatten erhalten. Die erneute Pigmentierung war

also entweder nicht durchgreifend oder die Pigmentierung war anfangs gleichmäßig und anschließend erfolgte ein Austrag unter erneut einsetzenden reduzierenden Bedingungen.

Die letzte diagenetische Veränderung des Porenraumes wurde durch eine zweite Kaolinbildungsphase verursacht. Die nur sehr untergeordnet vorkommenden feinkörnigen Kaolin-booklets treten als Verdrängungsminerale nach Feldspat auf. Die Frage nach dem Bildungsmechanismus dieser spätdiagenetischen Kaoline läßt sich auf der Basis der vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit klären. Zum einen wäre es denkbar, daß ihre Bildung auf eine Kaolinisierung von Feldspäten im Zuge des „meteoric water flushing" (Kap. 6.1) zurückgeht, zum anderen könnte ein Zustrom Al-reicher, sauerer Wässer aus dem Graben nach dem Modell von CURTIS (1983) für die Verdrängung von Feldspat durch Kaolinit verantwortlich sein. Dies läßt sich aber nicht in allen Schliffen erkennen.

Bei der in Abb. 32 eingetragenen jüngsten Bleichung handelt es um eine Subbodenbleichung.

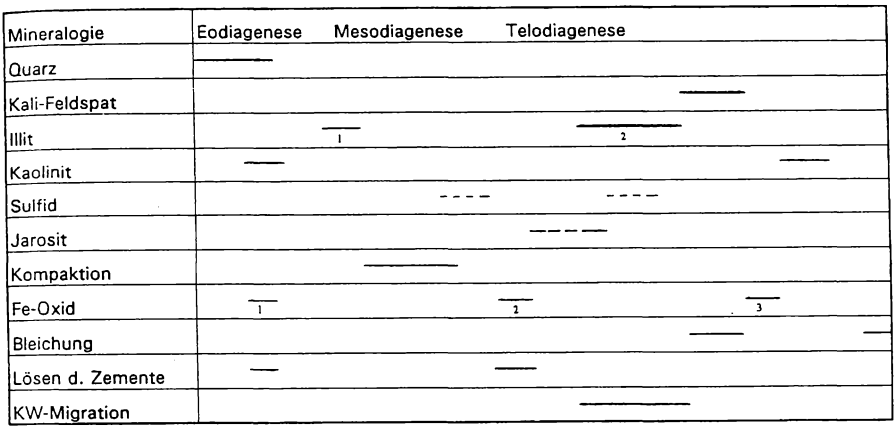


Abb. 32 Schematische Darstellung der diagenetischen Entwicklung der von mir untersuchten Sandsteine. Die Untergliederung in Eodiagenese, Meodiagenese und Telodiagenese erfolgte in Anlehnung an die Einteilung nach SCHMIDT & MC DONALD (1979).

6.3 Versuch einer Interpretation der Bleichung

Es zeigt sich also, daß es sich bei der Bleichung wohl um eine recht junge Erscheinung handelt. Sie ist aber älter als die Morphogenese. Interessant in diesem Zusammenhang ist auch, daß die Modellierung der heutigen Wässer mit dem thermodynamischen Rechenprogramm Phreeque eine deutliche Untersättigung an Eisen erbrachte. Beim Lesen der Wasser-Analysen aus diesem Gebiet fallen die hohen Meßwerte der aggressiven Kohlensäure auf. In den mir vorliegenden Analysen aus dem Krumbachtal wurde die freie Kohlensäure mit 29,9g/m^3 ≈0,66 mol/m^3 gemessen und die aggressive Kohlensäure wurde mit 29,0 g/m^3 ≈0,68 mol/m^3 bestimmt (diese Daten stammen von der Verbandsgemeinde in Freinsheim). Über die Herkunft dieser Kohlensäure gibt es einige Vermutungen. Nach CARLÉ (1975) stammt sie aus einem peripheren Tiefenherd, dessen oberirdischer Zeuge der Pechsteinkopf bei Forst ist. Für diese Annahme könnte auch die Tiefenlage der 80°-Isotherme sprechen, die im Bereich von Bad Dürkheim bei unter 1000 m liegt. Denkbar wäre

auch, daß der hohe Gehalt an aggressiver Kohlensäure mit der jüngsten KW-Migration in Zusammenhang steht. Denkbar ist aber auch, daß das CO_2 einer jungen Migration von Kohlenwasserstoffen im Graben entstammt. Diese Überlegung enthält entscheidende Vorteile gegenüber der ersten Annahme. Mit ihrer Hilfe ließe sich die Bleichung großflächig erklären. Auch findet dann das Rätsel eine Lösung, weshalb der Buntsandstein an Störungen unter dem Tertiär nicht gebleicht ist (TEICHMÜLLER 1979).

Alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß aszendente hydrothermale Wässer mit reduzierenden Lösungen und z. T. einem erhöhten CO_2-Partialdruck an den großen Störungen aufstiegen und für die Bleichung sorgten.

Meine Untersuchungen zeigen, daß es sich bei der Bleichung nicht nur um ein einfaches Weglösen von Eisen handelt. Vielmehr ist die Bleichung als Abfolge verschiedener Ereignisse zu sehen. Die gefundenen Mineralassoziationen rechtfertigen die Annahme, daß die Entfärbung durch hydrothermale Vorgänge wahrscheinlich während des Tertiärs erfolgt ist.

7. Ausblick

Meine Untersuchungen zum Thema der Bleichung haben Lösungsmöglichkeiten erörtert und viele neue Fragen aufgeworfen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit mußte es häufig bei Andeutungen bleiben; exakte Antworten waren nicht zu bewältigen.

Sie wären zu erreichen durch Vergleiche mit anderen Profilen, bessere geologische und hydrogeologische Kartierungen, Messungen der Flüssigkeitseinschlüsse auf ihre Salinitäten hin, die Datierung der verschiedenen Illitalter, Abschätzungen der verschiedenen Bildungstemperaturen anhand einer größeren Datenbasis und Untersuchungen zur Herkunft und Genese der sulfidischen Lagerstätten. Aussageergiebiger könnten auch Vergleiche von Buntsandstein-Proben der Grabenschultern mit Material aus dem Graben sein.

Noch nicht ganz gereift ist die von Thorsten Schäfer und mir durchgeführte Modellierung der Wässer mit dem thermodynamischen Rechenprogramm Phreeque. Von ihr versprechen wir uns bessere Informationen zum Vorgang der Bleichung.

18. Danksagung

Die Anregung zu der Thematik und zu der interdisziplinären Vorgehensweise gab Prof. Dr. R. Gaupp (Universität Mainz), dem mein ganz besonderer ganz Dank für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit gilt.

Prof. Dr. D. Schenk (Universität Mainz) danke ich für die Übernahme des Koreferates. Ich möchte ferner Prof. Dr. R. Oberhänsli, Prof. Dr. A. Helke, Dr. U. Altenberger, Dr. K. Stapf und Dipl. Geol. Diana Holzwarth danken für die vielfältigen Ratschläge und Diskussionen im Rahmen meiner Arbeit.

Bei den wissenschaftlichen Untersuchungen, besonders bei der Durchführung der analytischen Arbeiten, gaben Dr. B. Schulz-Dobrick, Dipl. Min. N. Groschopf, Dipl. Min. Andreas Kronz und Dr. A. Banerjee und CTA Caroline Brückner durch ihre hilfreichen Ratschläge eine dankenswerte Unterstützung.

Danken möchte ich an dieser Stelle auch besonders meinen zwei Freunden: Thorsten Schäfer und Udo Peth, mit denen ich gemeinsam durchs Studium gegangen bin und deren Freundschaft und Hilfe ich mir immer sicher sein konnte.

Danken möchte ich auch Anna Feldhausen, Markus Hausch, Jörg Regular, Yvonne Horny, Rolf Rettinger, Tobias Dechow, Jan-Peter Grosnick und besonders meinen Eltern, die mich auf meinen täglichen Weg begleiteten und immer ein offenes Ohr für meine z. T. nicht alltäglichen Probleme hatten.

19. Literaturverzeichnis

ALDAHAN, A. A. & MORAD, S. (1991): Mineralogy and chemistry of diagenetic clay minerals in Proterozoic sandstones from Sweden.- Amer. J. Sci., **286**:29-80, New Haven/Conn.

ALMON, W. R. & DAVIS, D. K. (1981): Formation damage and the crytal chemistry of clays.- In: LONGSTAFFE, F. J. (Eds.): Clays and the resource Geologist. Mineral. Assoc. of Canada short course 7: 81-103.

AUSTIN, G. S., GLASS, H. D. & HUGHES, R.E. (1989): Resolution of the polytype structures of some illitc clay minerals that appear to be 1 Md.- Clays and Clay Minerals, **37**: 128-134.

BACKFISCH, S. (1984): Die Petrographie der Rotliegendsandsteine Südwestdeutschlandes: Ein Beitrag zur Diagenese vulkanoklastischer Sandsteine. -Dissertation, Univ. Heidelberg, 235 S.

BACKHAUS, E.(1974): Limnische und fluviatile Sedimentation im südwestdeutschen Buntsandstein. - Geol. Rundschau, **63:**, 925-942, 14 Abb., Stuttgart

BAUER, A. (1993): Zur Geologie von Neustadt an der Weinstraße.- Diplomkartierung, 51 S., Universität Mainz

BAILEY, S. W. (1985): Structures of layer silicates.-IN: BRINDLEY, G. W. & BROWN, G. (Eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification: 1-124.

BERNER, R. A. (1969): Goethite stability and the origin of red beds.- Geochim. Cosmochim. Acta 33: 267-273, Oxford .

BERNER, R. A. (1970): Sedimentary pyrite formation.- Am J. Sci., **268:** 1-23, New Haven/Conn.

BERNER, R. A. (1971): Principles of Chemical Sedimentology. - 256 S., New York: Mc Graw-Hill

BLATT, H., MIDDLETON, G. V. & MURRAY, R. C. (1980): Origin of Sedimentary Rocks.- 782 S.; Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice- Hall Inc.

BLUMENROEDER, J. (1962): Le Pétrole en Alsace. - Abh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, 4: 41-62, Freiburg im Breisgau.

BOIGK, H.(1981): Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland.- 330 S., 109 Abb., 2 Taf., 51 Tab., Stuttgart: Enke.

BØJRLYKKE, K. (1983): Formation of secondary porosity: How important is it.- In: MC DONALD, D. A & SURNAM, R. C. (Eds.): Clastic diagenesis:277-289

BØJRLYKKE, K. & ARGAARD, P. (1992): Clay minerals in North Sea sandstones.-In: HOUSEKNECHT, D. & PITTMANN, E. (Eds.): Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones: - SEPM Special Publication, **47**:65-80, Tulsa/Okla.

BOLES; J. R. & FRANKS, S. G. (1986): Clay mineral diagenesis in Wilcox sandstones of SW-Texas: implications of smectite diagenesis of sandstone cementation.- Jour. sed. Pet., **49**:55-70, Tulsa/Okla.

BRINKMANN, R. (1977): Abriß der Geologie, Zweiter Band, Historische Geologie.- Stuttgart: Enke.

BROWN, G. and BRINDLEY G. W. (1980): X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. - In: BRINDLEY, G. W. and BROWN, G. (Eds.): Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification.- Mineralogical Soc. Monograph, 5: 305-359, London

BURLEY, S. D. KANTOROWICZ, J. D. & WAUGH, B.: (1985): Clastic diagenesis.- In: BRENCHLEY, P. J. & WILLIAMS, B. P. J. (Eds.): Sedimentology. Recent Developments and Applied Aspects: 189-226. Oxford, London (Blackwell Sci. Publ.)

BURLEY, S. D. (1986): The development and destruction of porosity within Upper Jurasic reservoir sandstones of the Piper and Tartan Field, Outer Moray Firth, UK North Sea.- Clay Minerals, 24: 285-315

BURST, J. F. (1969): Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration.- Amer. Assoc. Pet. Geol., Bull., 53: 73-93, Tulsa/Okla.

CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. - 643 S., 14 Abb., 15 Kt.; Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.

CECIL, C. B. & HEALD, M. T. (1971): Experimental investigation of the effects of grain coatings on quartz growth.- J. sed. Pet., 41: 582-582, Tulsa/Okla.

CLAYTON, R. N.; FRIEDMAN, J., GRAF, D. L., MAYEDA, T. K., MEENS, W. F. & SHIMP, N. F. (1966): The origin of saline formation waters: 1. Isotopic compostion.- J. geophys. Res., 71: 3869-3882

CRONE, A. J. (1975): Laboratory and field studies of mechanically infiltrated matrix clay in arid fluvial sediments.- Colorado, 162 S.

CURTIS, C. D. (1983): A link between aluminium mobility and destruction of secondary porosity. -Amer. Assoc. Pet. Geol. Bull ,67: 380-384, Tulsa/Okla.

DACHROTH, W. (1980): Rehbergschichten. - Mainzer geowiss. Mitt. ,9: 7- 40, 24 Abb., Mainz

DACHROTH, W. (1985): Fluvial sedimentary styles and associated depositional environments in the Buntsandstein West of River Rhine in Saar Area and Pfalz (F.R. Germany) and Vosges (France). - In: MADER, D. (Ed.): Aspects of Fluvial Sedimentation in the lower Triassic Buntsandstein of Europe.-Lecture Notes in Earth Sciences, 4,197-248, 16 Abb., 5 Taf., Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo

DACHROTH, W. (1988):Genese des linksrheinischen Buntsandsteins und Beziehungen zwischen Ablagerungsbedingungen und Stratigraphie. - Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.. N.F., 70: 267-333, 17 Abb., 10 Taf., Stuttgart

DEER, W. A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1966): An Introduction to the Rock Forming Minerals.- 528 S. Harlow, Essex: Longman

DEUTRICH; T: (1993): Tonmineral-Diagenese in Rotliegend-Sandsteinen des Norddeutschen Beckens - Diss., Universität Mainz, 179 S.

DOEBL, F. (1967): The Tertiary and Pleistocene sediments of the northern and central part of the upper Rhinegraben.- Abh. geol. Landesamt Baden Württemberg, 6: 48-54

DOEBL, F. (1970): Die tertiären und quartären Sedimente des südlichen Rheingrabens.-In: Intern. Upper Mantle Project, Scient. Report, 27: 56-66

DOEBL, F. & TEICHMÜLLER, R.(1979): Zur Geologie und heutigen Geothermik im mittleren Oberrhein-Graben.- Fortschr.Geol. Rheinld. u. Westf., 27:1-17, Krefeld

DURST, H. (1992): Aspects of exploration history and structural style in the Rhine Graben area.- EAPG Spec. Publ., 1: 247-261,Oxford

EMERY, D., MYERS, K. J. & YOUNG, R. (1990): Ancient subaerial exposure and freshwater leaching in sandstones.- Geology, **18**: 1178-1181, Boulder/Colo.

FÜCHTBAUER, H. (1974): Zur Diagenese fluviatiler Sandsteine.- Geol. Rdschau., **63**: 904-925, Stuttgart

FÜCHTBAUER, H. (1979): Zur Herkunft des Quarzzementes. Abschätzung der Quarzauflösung in Silt- und Sandsteinen.- Geol. Rdschau, **67**: 991-1008, Stuttgart

FÜCHTBAUER, H. (1983): Facies controls on sandstone diagenesis.- In: PARKER, A. & SELLWOOD, B.W. (eds.): Sediment Diagenesis, NATO ASI Series C **115**: 269-288.

FÜCHTBAUER, H. (1988):Sedimente und Sedimentgesteine.-Sedimentpetrologie Teil II: 784 S., Stuttgart: Schweizerbart

GALLOWAY, W. E. (1984): Hydrogeologic regimes of sandstone diagenesis.- In: MC DONALD, D. A. & SURDAM, R. C. (Eds.): Clastic Diagenesis: 3-15.

GARVEN, G. (1989): Hydrogeologic model for the formation of the giant oil sands deposit of western Canada sedimentary basin.- Amer. J. Sci., **289**: 105-166, New Haven/Conn.

GARVEN, G. & FREESE, R. A. (1984): Theoretical analysis of the role of groundwaterflow in the genesis of stratabound ore deposits: 1. Mathematical and numerical model:- Amer. J. Sci., **284**: 1085-1124 , New Haven/Conn.

GARVEN, G. & FREESE, R. A. (1984): Theoretical analysis of the role of groundwaterflow in the genesis of stratabound ore deposits: 2. Quantitative results.- Amer. J. Sci., **284**:, 1124-1156 , New Haven/Conn.

GAUPP, R., MATTER, A., & RAMSEYER, K. (1990): Deep burial in Rotliegend reservoirs of the NW-German Basin.- Amer. Assoc. Pet. Geol., Bull., **74**: 660, Tulsa/Okla.

GAUPP, R. MATTER, A., PLATT J., RAMSEYER, K. & WALZEBUCK, J. (1993): Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegend) gas reservoirs, Northwest Germany.- Amer. Assoc. Pet. Bull., 7: 1111-1128, Tulsa/Okla.

GRAMANN, F. & KOCKEL, F. (1988): Paleogeographical, lithological, paleoecological and paleoclimatic development of the Nortwest European Tertiary Basin. - In: VINKEN, R. (Ed.). The Northwest European Tertiary Basin. - Geol. Jb. **A100**: 428-441, 2 Abb., Hannover

GOLD, P. B. (1987): Textures and geochemistry of authigenic albite from Miocene sandstones, Lousiana Gulf coast.- J. sed. Pet., **57**: 353-362; Tulsa/Okla.

GÜMBEL, C.W. von (1894): Geologie von Bayern, Bd.2, : Die Rheinpfalz.-1184 S., Kassel

GÜVEN, N., HOWER, W.F. & DAVIS W. K (1980): Nature of authigenetic illites in sandstone reservoirs.- J. sed. Pet., **50**: 761-766, Tulsa/Okla.

HEITELE, H. (1988): Die tektonischen Voraussetzungen für das Auftreten von Mineralwässern am pfälzischen Oberrheingrabenrand nach neueren Bohrergebnissen.- Mitt. POLLICHIA, 75: 101-112, Bad Dürkheim.

HEITELE, H., HEYL, K. E., KÄRCHER, TH. & STAHMER, G. (1987): Der Oberrheingrabenrand zwischen Bad Dürkheim und Grünstadt (Unterhaardt) (Exkursion A am 21. April 1987).- Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N. F., **69**: 43-52, 4 Abb.; Stuttgart.

HOUSEKNECHT, D.W. (1984): Influence of grain size and temperatur on intergranular pressure solution, quartz cementation, and porosity in a quartzose sandstone.-J. sed. Pet., **54**: 348-361, Tulsa/Okla.

HOUSEKNECHT, D.W. (1987): Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones.- Amer. Assoc. Pet. Geol. Bull., 71: 633-642, Tulsa/Okla.

HOUSEKNECHT, D.W. (1988): Intergranular pressure solution in four quartzose sandstones.- J. sed. Pet., 58: 228-246, Tulsa/Okla.

HUANG, S. L. (1989): The influence of dissagregation methods on X-ray diffraction of clay minerals.-J. sed. Pet., 59: 997-1001, Tulsa/Okla.

HUANG, W. L. (1989): Illitic-clay formation during experimental diagenesis of arkoses.- In HOUSEKNECHT, D. & PITTMANN, E. (Eds.): Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones.- SEPM Special Publication, 47: 49-63, Tulsa/Okla.

HUANG, W. H. & KELLER, W. D. (1970): Dissolution of rock forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces.- Amer. Miner., 55: 2076-2094,

HUANG, W. H. (1986): Buffering capability of mineral assemblage (feldspar + kaolinite + quartz) ands its application to predicting illite occurrence in sandstones.- Amer. Assoc. Pet.Geol. Bull., 75: 602, Tulsa/Okla.

HUANG, W. H. (1990): Illitic clay formation during experimental diagenesis of arkoses (abstract).- 27th Annunal Meeting, Clay Mineral Society: 62

HUANG, W. L., BISHOP, A. M & BROWN, R.W.N (1986): The effect of fluid/rock ratio on feldspar dissolution and illite formation under reservoir conditions.-Clay Minerals, 21: 585-602

HUNT (1979): Petroleum Geochemistry and Geology.- 716 S., San Francisco: Freeman

HURST, A. & IRWIN, H. (1982): Geological modelling of clay diagenesis in sandstones.- Clay Minerals, 17: 5-22.

ILLIES, H. (1962 a): Oberrheinisches Grundgebirge und Rheingraben.- Geol. Rundsch., 52: 317-332, Stuttgart

ILLIES, H. (1962 b): Prinzipien der Entwicklung des Rheingrabens, dargestellt am Grabenabschnitt von Karlsruhe.- Mitt. Geol. Staatsinst. Hamburg, 31: 58-121, Hamburg

ILLIES, H. (1965): Bauplan und Baugeschichte des Oberrheingrabens.- Oberrhein. geol. Abh., 14: 1-54, Karlsruhe

ILLIES, H. (1974a): Intra-Platentektonik in Mitteleuropa und der Rheingraben . - Oberrhein. geol. Abh., 23: 1-24, 12 Abb., Karlsruhe

ILLIES, H. (1974b): Taphrogenesis and plate tectonics.- In: ILLIES, J.H. & FUCHS, K. (Hrsg.): Approaches to Taphrogenesis: 433-460, Stuttgart

ILLIES, H. (1979): Rhinegraben: Shear controlled vertical motions of the graben floor. - Allg. Verm. - Nachr., 86 (10), 364-367, 1 Abb.; Karlsruhe.

ILLIES, H. (1981): Mechanism of graben formation.- Tectonophysics, 73: 249-266, Amsterdam.

ILLIES, H. & BAUMANN, H. (1982): Crustal dynamics and morphodynamics of western european rift system.- Z. Geomorph.. N. F., Suppl.- Bd., 42: 135-165.

KANTOROWICZ, J. D. (1990): The influence of variations in illite morphology on the permeability of Middle Jurassic Brent Group sandstone, Cormorant Field, UK, North Sea.- Marine Petrol. Geol., 7: 66-74

KIRSCHNER, H. (1980): Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physikochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen im 2. Studienabschnitt.- 171 S.; Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg

Kisch, H. J. (1991): Illite crystallinity: recommendation on sample preperation, X-ray diffraction.- J. Metamorph. Geol., **9**: 665.

Krauskopf, K. B. (1979): Introduction to Geochemistry.-, 617 S.; New York: Mc Graw Hill.

Lee, M., Aronson, J. L. & Savin, S. M. (1989): Timing and condition of Permian Rotliegend sandstone diagenesis, southern North Sea: K/Ar and oxygen isotopic data.- Amer. Assoc. Pet. Geol. Bull., **73**: 1381-1385, Tulsa/Okla.

Leythaeuser, D. & Rückheim, J. (1989): Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflect of accumulation history.- Geochim. Cosmochim. Acta. **53**: 2119-2123, New York.

Macchi, L. (1987): A review of sandstone illite cements and aspects of their significance to hydrocarbon exploration and development.- Geol. J., **22**: 333-345.

Macchi, L., Curtis, C. D., Levison, A., Woodward, K. & Hughes, C. R. (1990): Chemistry, morphology and distribution of illites from Morecambe Gas Field, Irish Sea, Offshore United Kingdom.- Amer. Assoc. Pet. Geol. Bull., **74**: 296-308, Tulsa/Okla.

Mader, D. (1980): Paläowindrichtungen und Paläoströmungsrichtungen im Mittleren Buntsandstein der Westeifel.- Geol. Rdschau., **69**: 922-942, 7 Abb., Stuttgart

Matlack, K. S. & Houseknecht, D. W. (1989): Emplacement of clay into sand by infiltration.- Jour. sed. Pet., **59**: 77-87, Tulsa/Okla.

Mc Bride, E. F. (1963): A classification of common sandstones.-J. sed. Pet., **33**: 664-669, Tulsa/Okla.

Mc Bride, E. F. (1985): Diagenetic process that affect provenance determinations in sandstones.- In: Zuffa, G. G. (Eds.): Provenance of Arenites: 95-114.

Mc Bride, E. F. (1989): Quartz cement in sandstones: A review.-Earth Sci. Rev., **26**: 69-112, Amsterdam

Mc Hardy, W. J., Wilson M. J. & Tait, J. M. (1982): Electron microscope and X-ray diffraction studies of filamentous clay from sandstone of the Magus field.- Clay Minerals, **17**:23-39.

Milliken, K. L. (1988): Loss of Provenance information through surface diagenesis in Plio-Pleistocene sandstones,northern Gulf of Mexico.- J. sedim. Pet.; **58**: 992-1002, Tulsa/Okla.

Moraes, M. A. S. & De Ros, L.F (1990): Infiltrated clays in fluvial Jurassic sandstones of Reconcavo Basin, Northeastern Brasil.- J. sed. Pet., **60**: 809-819, Tulsa/Okla.

Moraes, M. A. S. & De Ros, L.F (1992): Depositional, infiltrates and authigenetic clays in fluvial sandstones of the Jurassic Sergi Formation, Reconcavo Basin, Northeastern Brasil.- In: Houseknecht, D. & Pittmann, E. (Eds.): Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones.- SEPM Special Publication, **47**: 197-208, Tulsa/Okla.

Morey, G. W., Fournier, R. O.& Rowe, J. J. (1962): The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300°.- Geochim. Cosmochim. Acta, **26**: 1029-1043.

Nadeau, P. H. (1985): The physical dimensions of fundamental clay particles.- Clay Minerals, **20**: 499-514.

Nadeau, P. H. and Bain, D. C. (1986): Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origin.- Clays and Clay Minerals , **34**: 455-464

Pettijohn, F. J., Potter, P. E. & Siever, R. (1972): Sand and Sandstone.- 553 S. New York, Heidelberg, Berlin: Springer

Person, M. (1990): Hydrologic Constraints on the thermal evolution of Continental Rift Basins: implications for petroleum maturation: Ph. D. dissertation, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 271 S.

PERSON, M. & GARVEN, G. (1992): Hydrologic constraints on petroleum generation within continental rift basins: theory and application to the Rhine Graben.- Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 76, Tulsa/Okla.

PLEIN, E. (1992): Das Erdölfeld Eich-Königsgarten.- Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. N. F., 74: 41-54, 10 Abb., Stuttgart

PLEIN, E. (1993): Voraussetzungen und Grenzen der Bildung von Kohlenwasserstoff-Lagerstätten im Oberrheingraben.- Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.; N. F., 75: 227-253, 10 Abb., 3 Tab., Stuttgart

PFLUG, R. (1982): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens. - Erträge der Forschung, 184,1-X + 1 - 145, 43 Abb. , 2 Tab., Darmstadt (Wiss. Buchges.)

RICHTER-BERNBURG, G. (1974): Stratigraphische Synopsis des deutschen Buntsandsteins. - Geol. Jb., 25: 127-132, 1 Abb., 1 Taf., Hannover

ROLL, A. (1979): Versuch einer Volumenbilanz des Oberrheingrabens und seiner Schultern.- Geol. Jb., A 52: 3-82, Hannover

RÜCKHEIM, J. (1989): Migrations- und Akkumulationsgeschichte der Erdöle des nördlichen Oberrheingrabens und deren Beziehung zur Diagenese der klastischen Speichergesteine.-Ber. der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 2307, 282, 85 Abb. 2 Taf. 18 Tab.; Jülich

SCHAD, A. (1962): Voraussetzungen für die Bildung von Erdöllagerstätten im Rheingraben. - Abh. geol. L.- Amt Baden-Württ., 4: 29-40, Freiburg im Breisgau.

SCHÄFER, T. (1994): Laboruntersuchungen zur hydrodynamischen Mobilisation von Feinstpartikeln in Festgesteinsproben der Haardtrandfacies des Pfälzer Bundtsandsteins.- Diplomarbeit (unveröffentlicht), Universität Mainz.

SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde.-: 442 S.; Stuttgart : Enke

SCHIELER, W. (1990): Zur Geologie des Gebietes Hertlinghausen-Höningen-Bad Dürkheim (Südspitze des Mainzer Bruchfeldes).- Zweimonat. Kartierung, 44 S.; 1 geol. Karte, Mainz.

SCHMIDT, V. & MC DONALD, D. A. (1979): Secondary reservoir porosity in the course of sandstone Diagenesis.-AAPG Education Course Note Ser., 12: 125, Tulsa/Okla.

SEEMANN, U. (1979): Diagenetically formed interstitital clay minerals as factor in Rotliegend sandstone reservoir quality in the North Sea.- J. Sed. Pet., 1: 55-62

SEEMANN, U. (1979): Depositional facies, diagenetic clay minerals and reservoir quality of Rotliegend sediments in the southern Permian Basin (North Sea): A review.- Clay minerals, 17: 55-67

SITTLER, C. (1969): The sedimentary through of the Rhine Graben: Tectonophysics, 8: 543-560, Amsterdam

SMALL, J. S., HAMILTON, D. L. & HABESCH, S. (1992): Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones. 1): Techiques and examples. 2): Mechanism of illite formation and controls on morphology.- J. sed. Pet., 62:508-519, 520-529, Tulsa/Okla.

SPUHLER, L. (1957): Einführung in die Geologie der Pfalz.- Veröff. Pfälz. Ges. Förder. Wiss., 34: 432 S.; Speyer.

SRODON, J. (1980): Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-Ray powder diffraction.- Clays and Clay Minerals, 28: 401-411.

SRODON, J. (1984): X-ray powder diffraction identification of illitic materials.- Clays and Clay Minerals, 32: 337-349.

STAPF, K.R.G. (1987): Die naturräumliche Gliederung der Pfalz aus geologischer Sicht.- Mitt. POLLICHIA; 74; 5-16, 1Abb.; 1 Tab.; 1 Taf.; Bad Dürkheim

STAPF, K.R.G. (1988): Zur Tektonik des westlichen Rheingrabenrandes zwischen Nierstein am Rhein und Wissembourg (Elsaß) -Jber. u. Mitt. obberrhein. geol.Ver., N F, **70** : 399-410, 1 Abb.; Stuttgart

STEIN, M. (1985): Tonmineraldiagenese und Geochemie tertiärer Ton- und Sandsteine im mittleren Oberrheingraben.- Diss. Universtität Heidelberg, 232 Seiten, Selbstverlag, Heidelberg.

STRAUB, E. W. (1962): Die Erdöl- und Erdgaslagerstätten in Hessen und Rheinhessen.- Abh. geol. Landesamt Baden Württemberg, **4**: 123-136, Freiburg i. B.

SURDAM, R. C. & CROSSEY, L. J. (1985): Organinc-inorganic reactions during progressive burial: key to porpsity/permiability enhancement and/ or preservation.- Phil. Trans. Royal Soc., Series A 315: 135-156, London

TEICHMÜLLER, M. (1979): Die Diagenese der kohligen Substanzen in den Gesteinen des Tertiärs und des Mesozoikums des mittleren Oberrhein-Grabens. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **27**: 19-49, Krefeld

TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1979): Zur geothermischen Geschichte des Oberrheingrabens. Zusammenfassung und Auswertung eines Symposiums. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.; **27**: 109-120, Krefeld

THOMAS, J. B. (1978): Diagenetic sequences in low-permeability argillaceous sandstones.- J. geol. Soc., **135**: 93-99, London,

VEITH, E. (1962): Die Öl- und Gasvorkommen der Südpfalz außerhalb von Landau.- Abh. geol. L. Baden-Württ., **4**: 103-122, Freiburg im Breisgau.

VELDE, B. (1985): Clay Minerals. A Physico-chemical Eexplanation of their Occurrence.- Developments in Sedimentology, **40**: 427 S., Amsterdam

WAGNER, W. (1955): Die tertiären Salzlagerstätten im Oberrheintalgraben.- Z. deutsch. geol. Ges., **105**: 706-728, Hannover

WELTE, D. H. (1979): Organisch-geochemische Untersuchungen zur Bildung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen an Gesteinen des mittleren Oberrheingrabens.- Fortschr. Geol. Rheinld u. Westf., 27: 51-73, Krefeld.

WEINGART, W. (1965): Sturkturelle Entwicklung des Landauer Raumes (Pfalz) im Tertiär und Ölmigration.- Erdöl u. Kohle, 18, 857-864, Hamburg.

WILSON, M. D. & PITTMANN, E. D. (1977): Authigenic clays in sandstones: Recognition and influence on reservoir properties and paleoenviromental analysis.- J. sed. Pet., **47**: 3-31, Tulsa/Okla.

WILSON; M. D. (1992): Inherited grain-rimming clays in sandstones from eolian and shelf environments: Their origin and control on reservoir properties.- In: HOUSEKNECHT, D. & PITTMANN, E. (eds.): Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones, -SEPM Special Publication, **47**: 209-225, Tulsa/Okla.

WINKLER, H. G. F. (1979): Petrogenesis of Metamorphic Rocks.- 5th ed., 348 S.; New York, Heidelberg, Berlin: Springer

WOODBURY, A. D. & SMITH, L. (1985): On the thermal effects of three-dimensional groundwater flow.- J. geophys. Res., **90**: 759-767

ZUCCA, J. J. (1984): The crustal structure of the southern Rhinegraben from reinterpretation of seismic refraction data: - J.Geophys., **55, 13-22**

(Bei der Schriftleitung eingegangen am 19. 06. 1994)

Anschrift des Autors:
Andreas Bauer, Laboratoire de Géologie, École Normale Superieure,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05

9. Anhang

Modalbestände der einzelnen Schliffe
Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse
RFA-Meßwerte (Hauptelemente)
RFA-Meßwerte (Spurenelemente
Geol. Karte des Gebietes (mit Probe-Entnahmestellen)

MODAL.XLS

9. 1 Modalbestände der einzelnen Schliffe			
Bohrung	B1 KRT	B2 KRT	B 1/3 ZW
Formation	smR	smR	smR
Schliff Nr.	B1 KRT	B2 KRT	B1/3 ZW
Monomineral. Min			
Quarz	41,30	40,00	34,40
Plagioklas	0,40	1,20	0,30
Kalifeldspat	12,90	10,40	9,00
Glimmer	0,80	0,00	0,30
Schwerminerale	2,10	0,00	4,30
Lithoklasten	10,90	11,80	10,90
Polyquarz	14,40	9,10	17,60
Chert	2,50	1,50	1,00
Qz/Fsp/Glm-Verw.	6,40	7,00	9,30
Vulk. -Klasten	1,40	3,90	0,60
Meta-Tst.	1,30	0,00	1,00
Tonklasten	2,00	0,60	0,00
Karbonat-Klasten	0,00	0	0,00
Q	67,67	67,3	67,99
F	17,33	17,09	14,74
L	15	15,61	17,27
Authigene Min.			
Quarz	1,60	1,40	0,30
Feldspat	1,00	1,10	0,30
Calcit	0,00	0,00	0,00
Dol./Ankerit	0,00	0,00	0,00
Siderit	0,00	0,00	0,00
Anhydrit	0,00	0,00	0,00
Baryt	0,00	0,00	0,00
Fe-Oxide	3,00	2,30	9,00
Pyrit	0,00	2,60	0,00
Illit	3,00	2,00	2,00
Kaolinit	2,00	2,30	0,30
Chlorit	0,60	0,30	0,30
Mixed Layers	1,00	0,00	0,00
Korngröße (max)	0,65	0,60	0,80
Korngröße (mitt)	0,3	0,30	0,40
Sortierung	1.3-1.4	1,2-1,4	1,2-1,4
Sphärizität	gering > hoch	hoch > gering	gering > hoch
Porenraum	5,4	13,40	9,20
Poro (Schätzung)	10	30,00	10,00
Intergr. Poro.	4,4	10,50	7,60
Intragran. Poro.	1	2,90	1,60
Kornkontakte	3>2	2>3	2>3

MODAL.XLS

Bohrung	B2/1	B 2/1/1	B2/2
Formation	smR	smR	smR
Schliff Nr.	B2/1	B 2/1/1	B2/2
Monomineral. Min			
Quarz	44,00	35	39
Plagioklas	0,60	2	0,5
Kalifeldspat	12,00	9,3	15,1
Glimmer	0,00	0	0,9
Schwerminerale	1,30	0	3
Lithoklasten	8,50	15,6	3,10
Polyquarz	14,00	10	7,60
Chert	3,30	4,6	0,60
Qz/Fsp/Glm-Verw.	5,60	6,3	5,30
Vulk. -Klasten	1,30	5	1,20
Meta-Tst.	0,00	3	0,00
Tonklasten	1,60	1,3	3,00
Karbonat-Klasten	0,00	0	0,00
Q	74,39	64,84	62,19
F	15,29	14,77	20,55
L	10,32	20,39	17,26
Authigene Min.			
Quarz	0,00	2,30	2,30
Feldspat	0,30	1,30	0,60
Calcit	0,00	0,00	0,00
Dol./Ankerit	0,00	0,00	0,00
Siderit	0,00	0,00	0,00
Anhydrit	0,00	0,00	0,00
Baryt	0,00	0,00	0,00
Fe-Oxide	7,00	5,00	5,00
Pyrit	0,00	0,00	0,00
Illit	1,60	2,30	3,60
Kaolinit	0,60	1,40	1,90
Chlorit	0,30	0,30	1,00
Mixed Layers	1,20	0,30	0,00
Korngröße (max)	0,60	0,65	0,5
Korngröße (mitt)	0,30	0,3	0,3
Sortierung	1,4 gut bis mäßig gut	1,2 sehr gut bis gut	1,2-1,4
Sphärizität	hoch > gering	gering > hoch	gering > hoch
Porenraum	5,60	6,60	4,60
Poro (Schätzung)	5,00	10,00	10,00
Intergr. Poro.	4,60	5,00	4,00
Intragran. Poro.	1,00	1,6	0,60
Kornkontakte	3>2>4	3>2>4	3>2>4

MODAL.XLS

Bohrung	B2/3	B2/4	B2/5
Formation	smR	smR	smR
Schliff Nr.	B2/3	B2/4	B2/5
Monomineral. Min			
Quarz	43,4	38,60	40,60
Plagioklas	0,6	1,60	0,00
Kalifeldspat	12,6	14,30	10,30
Glimmer	0	0,00	0,00
Schwerminerale	1,3	2,30	0,30
Lithoklasten	8,5	11,50	9,30
Polyquarz	15	8,00	13,30
Chert	2,3	1,60	2,30
Qz/Fsp/Glm-Verw.	5,6	9,30	6,00
Vulk. -Klasten	1,3	0,30	1,30
Meta-Tst.	0	0,30	1,00
Tonklasten	1,6	1,60	1,00
Karbonat-Klasten	0	0,00	0,00
Q	74,39	63,95	75,15
F	15,29	20,92	12,58
L	10,32	15,13	12,27
Authigene Min.			
Quarz	1	1,00	2,60
Feldspat	1	1,00	0,30
Calcit	0	0,60	0,00
Dol./Ankerit	0	0,00	0,00
Siderit	0	0,00	0,00
Anhydrit	0	0,00	0,00
Baryt	0	0,00	0,00
Fe-Oxide	5	4,00	3,30
Pyrit	1	0,00	0,00
Illit	1,9	4,00	1,60
Kaolinit	1,6	2,60	5,00
Chlorit	0,3	0,60	0,30
Mixed Layers	0,3	0,30	2,00
Korngröße (max)	0,60	0,60	0,55
Korngröße (mitt)	0,30	0,30	0,25
Sortierung	1,2-1,4	1,4 gut bis mäßig gut	1,4 gut bis mäßig gut
Sphärizität	gering > hoch	gering > hoch	gering > hoch
Porenraum	4,6	5,10	5,90
Poro (Schätzung)	10	10,00	10,00
Intergr. Poro.	3,6	4,30	5,30
Intragran. Poro.	1	0,80	0,60
Kornkontakte	3>2>4	3>2>4	3>2>4

MODAL.XLS

Bohrung	B4/1	B7/1	B8 Pegel
Formation	smR	smR	smR
Schliff Nr.	B4/1	B//1	B8 Pegel
Monomineral. Min			
Quarz	52	55	39,30
Plagioklas	0,3	0,6	0,60
Kalifeldspat	6	6,7	14,60
Glimmer	0	0,6	0,00
Schwerminerale	0	0,3	2,00
Lithoklasten	9,9	4,9	15,40
Polyquarz	10	11,6	10,00
Chert	3,3	3,6	0,30
Qz/Fsp/Glm-Verw.	6,3	4	9,60
Vulk. -Klasten	0,3	0,6	1,20
Meta-Tst.	0,3	0	2,30
Tonklasten	2	0,3	2,30
Karbonat-Klasten	0	0	0,00
Q	79,87	84,7	61,85
F	7,83	9,31	18,95
L	12,3	5,99	19,20
Authigene Min.			
Quarz	5	4,2	1,00
Feldspat	1,2	0,6	0,30
Calcit	0	0	0,00
Dol./Ankerit	0	0	0,00
Siderit	0	0	0,00
Anhydrit	0	0	0,00
Baryt	0	0	0,00
Fe-Oxide	6,4	8,3	1,00
Pyrit	0	0	0,00
Illit	1,7	2	7,60
Kaolinit	0,3	0,6	1,60
Chlorit	0	0,3	0,30
Mixed Layers	0,3	0,3	0,30
			12,10
Korngröße (max)	0,95	0,7	0,90
Korngröße (mitt)	0,4	0,4	0,40
Sortierung	1,1-1,2	1,2-1,4	1,4-2,0
Sphärizität	hoch>gering	gering>hoch	gering>hoch
Porenraum	5,3	6,6	5,90
Poro (Schätzung)	10	10	10,00
Intergr. Poro.	4	6	6,60
Intragran. Poro.	1,3	0,6	1,30
Kornkontakte	2>3	2>3	2>3

9.2 Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse

Analysen-Nr.	2	20	25	27	35	36	43
Ident. Mineral	Kalifeldspat	Kalifeldspat	Kalifeldspat	Kalifeldspat	Kalifeldspat	Kalifeldspat	Kalifeldspat
Fundort	(Porenraum)	Anwachssaum	(Porenraum)	Anwachssaum	Anwachssaum	(Porenraum)	(Porenraum)
SiO2	0,64861	0,64801	0,65212	0,63853	0,6549	0,64296	0,64312
Al2O3	0,19121	0,19123	0,18373	0,18331	0,18123	0,18939	0,18783
FeO	0,00008	0,00448	0,00071	0,00033	0	0,0003	0,00062
Na2O	0,00627	0,00883	0,00094	0,00054	0,00454	0,00363	0,001
K2O	0,15926	0,15676	0,16452	0,17035	0,16281	0,1545	0,15931
MgO	0,0002	0	0,00017	0,00002	0	0	0,00018
CaO	0,00001	0,00028	0	0	0	0	0
TiO2	0	0,00012	0,00015	0	0,00005	0,00007	0,00013
BaO	0,0056	0,00173	0	0	0,00174	0,00171	0
Total	1,01124	1,01144	1,00234	0,99308	1,00527	0,99256	0,99219

Alle Illit-Analysen wurden mit 22 Sauerstoffen gerechnet !

Analysen-Nr.	28	8	12	5	17	18	20
Ident. Mineral	Illit	Illit	Illit	Illit	Illit	Illit	Illit
Fundort	(Porenraum)	(Porenraum)	(Porenraum)	(Porenraum)	(Porenraum)	(Porenraum)	(Porenraum)
SiO2	0,44891	0,5482	0,514	0,4539	0,4431	0,4739	0,4972
Al2O3	0,325	0,2449	0,3442	0,3492	0,3231	0,3053	0,2712
FeO	0,02184	0,0094	0,0066	0,0093	0,0231	0,0118	0,0327
Na2O	0,00631	0	0,0021	0,0054	0,0053	0,0041	0,0031
K2O	0,10184	0,1148	0,0824	0,1002	0,1103	0,0953	0,0969
MgO	0,01331	0,0104	0,0104	0,0134	0,0143	0,0124	0,0192
CaO	0	0,0013	0,0027	0,0001	0	0,0021	0
TiO2	0,00307	0	0	0	0,002	0	0
Total	0,92028	0,929	0,9624	0,9315	0,9212	0,9049	0,9203

Analysen-Nr.	22	32	34		Analysen-Nr.	9	25
Ident. Mineral	Illit	Illit	Illit		Ident. Mineral	Rutil	Rutil
Fundort	(Porenraum)	(Porenraum)	(Porenraum)		Fundort	(im Fe-Zement)	(im Fe-Zement)
SiO2	0,4983	0,4491	0,4484		SiO2	0,0081	0,0204
Al2O3	0,2923	0,3223	0,3245		Al2O3	0,0034	0,011
FeO	0,0015	0,013	0,029		FeO	0,003	0,0045
Na2O	0,0038	0,0012	0,0011		Na2O	0	0
K2O	0,094	0,1034	0,0975		K2O	0	0,0012
MgO	0,0189	0,0112	0,0103		MgO	0,0011	0,0015
CaO	0,0019	0,0106	0,0105		CaO	0,0037	0,0023
TiO2	0	0	0,0002		TiO2	0,9744	0,8869
Total	0,9107	0,9108	0,9215		SO3	0,0015	0,0026
					P2O5	0	0,002
					Total	0,9952	0,9324

Analysen-Nr.	9	10	14	15	16	21	24
Ident. Mineral	Jarosit	Jarosit	Jarosit	Jarosit	Jarosit	Jarosit	Jarosit
Fundort	(Zement)	(Zement)	(Zement)	(Zement)	(Zement)	(Zement)	(Zement)
SiO2	0,0061	0,0034	0,0018	0,0017	0,0022	0,0051	0,0041
Al2O3	0,0035	0,0022	0	0,0018	0,0023	0,0034	0,0029
FeO	0,3811	0,3777	0,3225	0,396	0,3779	0,3955	0,3935
Na2O	0,005	0,0064	0,0046	0,0043	0,0077	0,0043	0,003
K2O	0,0696	0,0684	0,0545	0,0763	0,0696	0,0755	0,0753
MgO	0	0	0	0,0017	0,001	0,002	0,0019
CaO	0,0011	0,0012	0,0014	0,002	0	0,0023	0,0013
TiO2	0	0	0	0	0	0	0
SO3	0,2717	0,2719	0,2278	0,2817	0,2746	0,2833	0,2805
P2O5	0,0044	0,0044	0,0017	0,0057	0,0044	0,0053	0,0064
Total	0,7425	0,7356	0,6143	0,7712	0,7397	0,7767	0,7689

9.3 RFA-Meßwerte (Hauptelemente)												
Alle Angaben in Gewichts-%												
Werte die ober- bzw unterhalb des Meßbereiches waren wurden nicht berücksichtigt!												
Probe	SiO2	TiO2	Al203	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Total
B1 KRT	91,92	0,09	3,69	0,40	0,00	0,13			2,32	0,04	0,69	99,35
B2 KRT	89,13	0,23	5,20	0,78	0,00	0,21			2,90	0,06	0,81	99,45
B1/3 ZW	88,06	0,18	4,67	0,63	0,00	0,19			2,73	0,03	0,95	97,56<
B2/1	90,20	0,09	4,52	0,35	0,00	0,17	0,34		2,82	0,03	1,11	99,70
B2/2	88,50	0,12	5,88	0,48	0,00	0,25			3,32	0,05	0,85	99,61
B2/3	90,10	0,11	4,71	0,73	0,02	0,18			2,80	0,04	0,91	99,69
B2/4	87,15	0,16	5,39	1,10	0,00	0,26	0,28	0,19	3,20	0,07	1,68	99,49
B2/5	85,88	0,14	5,74	2,65	0,01	0,28	0,15	0,25	3,20	0,08	1,49	99,86
B4/1	93,27	0,04	2,84	0,43	0,00	0,10			1,83	0,07	0,74	99,43
B5/1	89,44	0,11	5,37	0,50	0,00	0,21		0,11	3,28	0,07	0,95	100,70
B7/1	88,86	0,16	5,61	0,85	0,00	0,25			2,94	0,03	1,03	99,84
B8 Pegel	91,61	0,12	4,01	0,44	0,00	0,18			2,27	0,04	0,8	99,58
B9 Tiefbr.	88,90	0,15	5,19	0,99	0,00	0,23			2,82	0,07	1,07	99,57
B10 Pfalz.	89,17	0,16	5,17	0,44	0,01	0,35	0,04	0,29	2,64	0,08	1,49	99,83
Tonlinse	61,42	0,82	19,63	5,36	0,01	1,47	0,18	0,35	5,91	0,32	5,4	100,86
KLUFT	71,04	0,05	2,55	21,16	0,03	0,18		0,12	1,53	0,05	2,82	99,6

9.4 RFA-Meßwerte (Spurenelemente)

Alle Angaben in ppm

Die Proben sind mit zunehmender Entfernung zur Rheingraben-Hauptstörung eingetragen

Werte die ober- bzw. unterhalb des Meßbereiches waren sind nicht aufgeführt !

Probe	Entfern. z. Hptst. in m	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba
B10	5	18,00	14,00		0,00	3,00	16,00	6,40	81,00	104,00	8,00	123,00	4,00	547,00
B2/5	10	22,00	26,00		0,00		11,00	6,50	99,00	68,00	11,00	92,00	4,00	508,00
B2/4	15	14,00	14,00		0,00			6,20	96,00	133,00	7,00	106,00	4,00	522,00
B2/3	40	13,00	19,00		0,00	3,00		5,30	82,00	55,00	7,00	72,00	2,00	508,00
B2/2	70	16,00	20,00		0,00			6,70	103,00	66,00	6,00	71,00	2,00	539,00
B2/1	70		13,00		0,00			5,40	81,00	53,00	4,00	66,00	2,00	450,00
B1/3 ZW	90	14,00	21,00		0,00			5,30	85,00	55,00	5,00	110,00	4,00	457,00
B1 KRT	310	11,00	20,00		0,00				68,00	72,00	5,00	67,00	2,00	2108
B2 KRT	320	18,00	19,00		0,00			6,00	84,00	58,00	9,00	157,00	5,00	470,00
B5/1	1240	14,00	18,00		0,00	3,00		5,90	98,00	71,00	5,00	82,00	2,00	743,00
B4/1	1820		27,00		0,00				54,00	50,00	3,00	49,00	2,00	665,00
B7/1	5680	13,00	23,00		0,00		10,00	6,30	90,00	76,00	6,00	111,00	3,00	455,00
Kluft	10	34,00	21,00	278,00	117,00	10,00	794,00	2,50	47,00	42,00	22,00	58,00	2,00	253,00
Diese 2 Probem stammen aus der Bohrung Krumbachtal der Verbandsgemeinde in Freinsheim														
B8 Pegel 22m gebleicht		11,00	16,00	499,00	0,00	0,00			69,00	59,00	6,00	105,00	3,00	405,00
B9 Tiefbr. 312 m ungebleicht		13,00	19,00	278,00	0,00	2,00		6,00	83,00	80,00	5,00	97,00	3,00	422,00

Probe	Entfern. z. Hptst. in m	Pb	Th	U	% S
B10	5	31,00	2,40	1,00	0,0887
B2/5	10	12,00	2,70	1,80	0,0784
B2/4	15	14,00	2,80	1,30	0,145
B2/3	40	11,00	2,00		0,0728
B2/2	70	12,00	2,50	1,10	0,0876
B2/1	70	11,00			0,0506

Andreas Bauer

SPUREN.XLS

B1/3 ZW	90	11,00	3,20	1,20	0,0773
B1 KRT	310	11,00	1,90		0,0332
B2 KRT	320	12,00	3,90	1,40	0,0379
B5/1	1240	16,00	2,90		0,00517
B4/1	1820	10,00			0,0184
B7/1	5680	13,00	3,80		0,00368
Kluft	10	15,00	2,60	2,40	0,0129

Geologische Karte des Haardtrandes bei Bad Dürkheim a. d. Weinstraße (Kopie der geologischen Karte von SCHIELER 1990 - Ausschnitt)

Quartär

	Talauensedimente, Sande, Silte, Tone, Kiese
Δ Δ Δ	Hangschutt
8744	Lösslehm

Tertiär

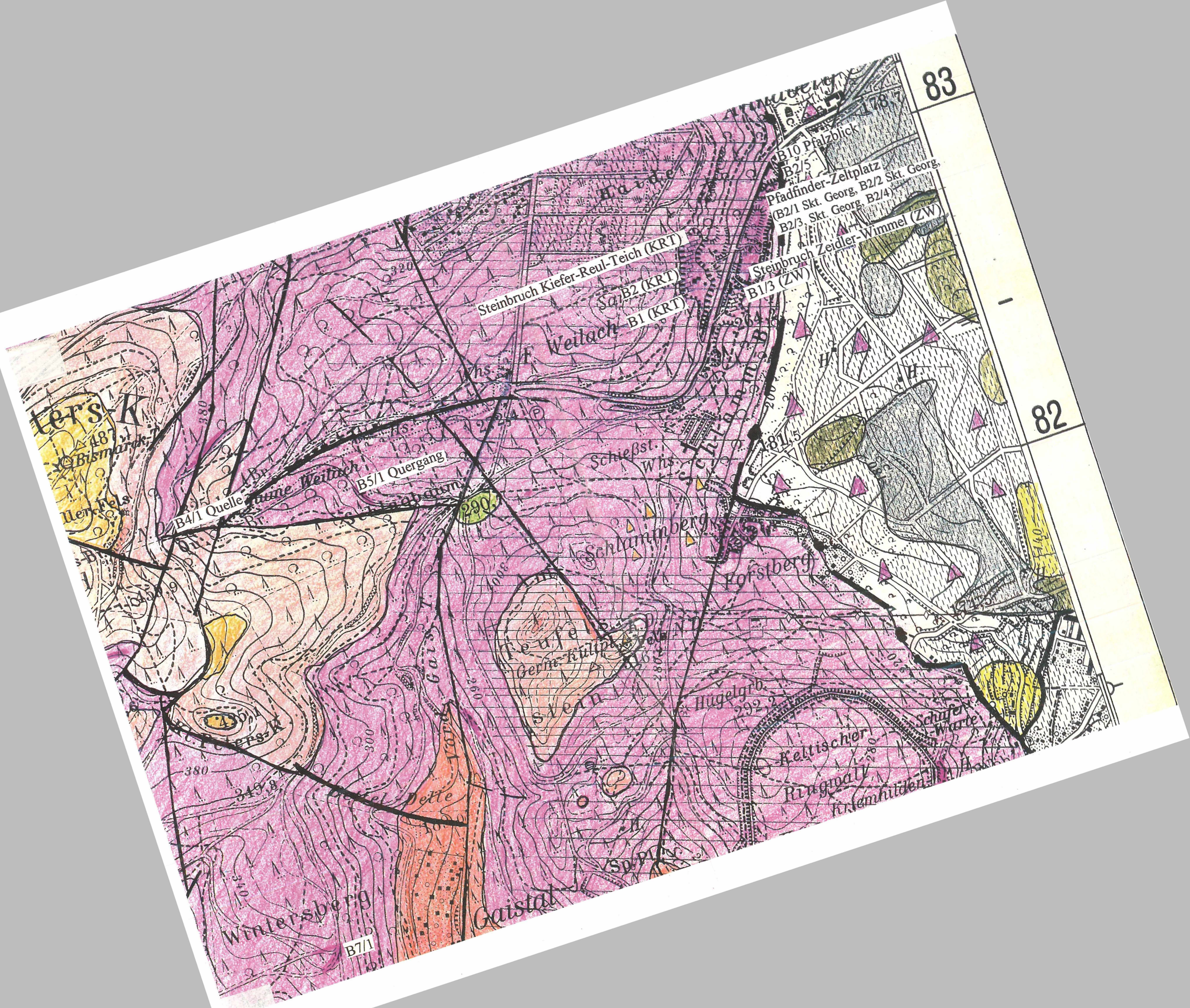
87/460	Rupelton
8733	Meeressand

Mesozoikum

8730		Hauptkonglomerat
8729	Sandsteine, z.T grobgeröllführend, dünnbankig und felsbildendend	Karlstal-Schichten
87/340	Sandsteine, mittel bis feinkörnig (smK)	Rehberg-Schichten
1600/310	Sandsteine, grobgeröllführend und dickbankig (smT)	Trifels-Schichten
	Sandstein, in Haardtsandsteinfacies	

Sonderzeichen

	Schichtgrenze
----------	Störung nachgewiesen
- - - - - - -	Störung vermutet
- - - - -	Linear (Störung ?) nach Luftbild


83
82
B10 Pfalzblick
B2/5
Pfadfinder-Zeltplatz
(B2/1 Skt. Georg, B2/2 Skt. Georg,
B2/3 Skt. Georg, B2/4)
Steinbruch Zeidler-Wimmel (ZW)
B1/3 (ZW)
Steinbruch Kiefer-Reul-Teich (KRT)
B2 (KRT)
B1 (KRT)
Weitach
B4/1 Quelle
B5/1 Quergang
Schießst.
Schlammberg
Forstberg
Teufelsstein
Germ-Kultplatz
Hügelgrb.
Keltischer Ringwall
Schäfer-Warte
Peterskr.
Bismarck-T.
Teufelsdelle
Gaistal
Wintersberg
B7/1