

**Diagenese der känozoischen Sedimente
des Oberrheingrabens
als Hinweis der tertiären Fluidentwicklung**

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Gesine D. Lorenz
2002

Gutachter: Priv. Doz. Dr. Stefan Zeeh
Prof. Dr. Volker Schweizer

Tag der Promotionsprüfung: Januar 2003

Dank

sagen möchte ich all denen,
die mich in dieser Zeit begleitet und unterstützt haben,
insbesondere

den Betreuern der Arbeit: Stefan Zeeh und Volker Schweizer,

meiner Zimmerkollegin Christina Reinl,

meiner Mutter Antje Lorenz,

meinen Freundinnen Susanne Kratzer und Heike Kramer,

Postdoktoranden, Doktoranden, Diplomanden und Kollegen,
Professoren, Dozenten und Angestellten des Instituts,

meinem Vater, Geschwistern und Verwandten,
Freunden, Mitbewohnern und Bekannten,

F. Cueto, O. Wallerath, M. Joachimski, I. M. Villa, R. Bakker,

Instituten und Laboren,

den Firmen BEB und Heidelberger Zement,

und der DFG für das Stipendium.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	3
2	Vorwort.....	6
3	Geologischer Rahmen	7
3.1	Entwicklung des Sedimentationsraumes.....	7
3.2	Abflussgeschichte.....	10
3.3	Stratigraphie.....	10
3.4	Bauplan	10
3.5	Geothermik	11
3.6	Hydrologie.....	12
4	Material und Methodik.....	13
4.1	Arbeitsgebiet und Probenmaterial	13
4.2	Probenaufbereitung	13
4.3	Petrographische Methoden	13
4.3.1	Polarisations-, Kathodenlumineszenz- und Fluoreszenzmikroskopie	13
4.3.2	Mikrothermometrie	14
4.3.3	Ramanspektroskopie	15
4.3.4	Rasterelektronenmikroskopie	16
4.4	Geochemische Analysen	16
4.4.1	Elementanalyse.....	16
4.4.2	Isotopenanalyse	17
5	Ergebnisse.....	18
5.1	Vulkanite	18
5.2	Sedimentgesteine.....	18
5.2.1	Sandstein und Konglomerat	18
5.2.2	Ton- und Mergelstein	21
5.2.3	Karbonatgestein	21
5.2.4	Elementverteilung	22
5.2.5	Stabile Isotope.....	24
5.3	Diageneseprodukte	24
5.3.1	Eisenoxid und -hydroxid	24
5.3.2	Sulfid.....	25
5.3.3	Sulfat.....	25
5.3.4	Karbonatzement.....	26
5.3.5	Fluoreszenz.....	32
5.3.6	Spurenelemente	32
5.3.7	Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope	36
5.3.8	Strontiumisotope	38
5.3.9	Flüssigkeitseinschlüsse und Mikrothermometrie	38

6	Diskussion.....	46
6.1	Abfolge und zeitliche Einordnung der Diageneseprodukte.....	46
6.2	Spurenelemente.....	49
6.2.1	Hydrochemie der Fluide.....	49
6.2.2	Geochemie der Zemente.....	53
6.2.3	Besondere Anreicherungen.....	56
6.2.4	Herkunft des Eisens.....	57
6.3	Strontiumisotope.....	58
6.4	Bildungstemperatur der Zemente.....	61
6.5	Salinität.....	64
6.6	Ionengehalt der Fluide.....	65
6.7	Stabile Isotope.....	66
6.7.1	Isotopie von Sediment und Zement.....	66
6.7.2	Wechselwirkung zwischen Sediment und Fluid.....	71
6.7.3	Isotopengehalt der Fluide.....	73
6.8	Postvulkanische hydrothermale Bildungen.....	75
6.9	Diageneseverlauf.....	76
6.9.1	Frühdigenese.....	76
6.9.2	Meteorische Diagenese.....	77
6.9.3	Versenkungsdiagenese.....	79
6.10	Fluidentwicklung.....	83
6.10.1	Herkunft der Fluide.....	83
6.10.2	Paläofluidsystem.....	85
6.10.3	Ergebnisse im überregionalen Zusammenhang.....	88
6.11	Ausblick.....	88
7	Literaturverzeichnis.....	90
8	Anhang.....	100
8.1	Verzeichnis der im Text verwendeten Abkürzungen.....	100
8.2	Verwendung von Begriffen.....	101
8.3	Probenpunkte.....	101
8.4	Elementanalyse und Isotopenanalyse.....	104
8.5	Mikrothermometrie.....	109
8.6	Dünnschliffphotos.....	115
8.7	Rasterelektronenmikroskopiebilder.....	121
8.8	EDX-Spektrogramme.....	126

1 Zusammenfassung

Untersuchungen der Diagenese der tertiären Sedimente des Oberrheingrabens mit speziellem Augenmerk auf Karbonatzementation in Klüften und Porenraum geben Auskunft über Fluidzirkulation innerhalb des Grabens und der randlichen Vorbergzonen während des Känozoikums. Hierfür wurden Bohrungen des Grabeninneren und Aufschlüsse des Grabenrandbereiches beprobt.

Diagenetische Alteration der Kalk- und Mergelsteine ist durch Karbonatzementation und Lösung dominiert, in Sandsteinen tritt die Bildung von Quarzanwachssäumen und Tonmineralen hinzu. Wurden die Sandsteine nicht bereits frühdiagenetisch stark durch Karbonat- oder Sulfatminerale zementiert, tritt bei zunehmender Versenkung die Kaolinit- und bei entsprechend hoher Temperatur auch Chlorit- und Illitbildung auf. Episodischer Fluidfluss fällt Kalzit- oder Dolomitzemente im freien Poren- und Kluftraum aus.

Neben Kalzitcementen sind als Kluffüllung Pyrit, Eisenoxide, Anhydrit und Gips häufig anzutreffen. Die Mineralneubildungen verweisen auf vielfältige Diageneseprozesse in den Sedimenten des Beckens, z.B. Sulfatreduktion, Methanogenese, Überdruckzonen, Hydrothermalwässer, Verkarstung.

Bei den mit Hilfe herkömmlicher petrographischer Methoden und der Kathodolumineszenz unterschiedenen Karbonatzementphasen überwiegen Kalzitemente (Phasen A, Ao, B, C, E1, E2, E3, E4, D, K, T). Daneben tritt eisenreicher Satteldolomit (Phase U) auf.

Die Spurenelement armen Kalzitemente der Phase E2 enthalten Flüssigkeitseinschlüsse sehr geringer Salinität (0 bis 0,5 äq. Gew. % NaCl). Die

gegenüber denjenigen des Gesamtgesteins erniedrigten Kohlenstoffisotopenwerte ($\delta^{13}\text{C} = -5,9$ bis $-10,7$ ‰ PDB) kennzeichnen sie als Produkte meteorischer Wässer. Auch das Signal der Strontiumisotope ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7089$ bis $0,7097$) liegt im Bereich des Oberflächenwassers der Rheinebene. Es ist gegenüber marinem Kalkstein (0,7075) bzw. Meerwasser zur Zeit der Ablagerung erhöht.

Die drei weiteren Kalzitemente (A, B und C) stehen in einer zeitlichen Reihenfolge. Ihre Deutung als Fluidprodukte der Versenkungsdiagenese und die des Satteldolomits geht auf gegenüber dem Gesamtgestein erniedrigte Sauerstoffisotopenwerte ($\delta^{18}\text{O} = -6,0$ bis $-14,3$ ‰ PDB) zurück. Die Strontiumsignale (0,7091 bis 0,7126) liegen teils im Bereich der meteorischen Wässer des Oberrheingrabens, teils zeigen sie Werte ($> 0,71$), wie sie von tief hinabsteigenden Fluiden zu erwarten sind, die durch Granit und Gneis des Grundgebirges zirkulieren.

Flüssigkeitseinschlüsse der Zementphasen A und U sind durch Salinitäten von maximal 17 äq. Gew. % NaCl gekennzeichnet, wogegen Zement B und C überwiegend Einschlüsse mit geringen Salinitäten enthalten (0 bis 5 äq. Gew. % NaCl). Es handelt sich vermutlich um Mischungen von meteorischen Wässern, Formationswässern des Grabens und einer Beimischung von Tiefenwässern des Grundgebirges. Die geringe Salinität der Fluid-einschlüsse der Zemente B und C verweist auf einen hohen Anteil salz- armer meteorischer Wässer, die hohe Salinität von A und U dagegen auf eine große Beteiligung salinärer Formationswässer.

Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzanwachssäumen in Sandsteinen zeigen saline Formationswässer (5 bis 12 äq. Gew. % NaCl) und Bildungstemperaturen von 80 bis 120 °C auf.

Je nach Mischungsverhältnis der beteiligten Fluide ändert sich die Geochemie der ausgeschiedenen Zemente. Auch das jeweilige Wirtsgestein beeinflusst den Spurenelement- und Isotopengehalt. Zemente im Sand- und Tonstein zeigen größere Anteile an Spurenelementen wie Eisen und Magnesium. Die Entwicklung der Kalzitphasen von A nach C zeigt eine Abnahme des Spurenelementgehaltes und der Salinität. Der Einfluss meteorischer Wässer nahm, besonders im Grabenrandbereich, allmählich zu.

Die Fluide, die zur Ausscheidung der spätdiagenetischen Zemente führten, entsprechen isotoopen- und elementgeochemisch in ihren Verteilungsmustern nicht den rezenten Formationswässern des Grabens. Abschätzungen der Hydrochemie der beteiligten Fluide lässt eine stärkere marine Komponente der Formationswässer als rezent vermuten.

Die Zementationsphasen können durch relativen Zeitvergleich des Wirtsgesteins und der Hebungsphasen des Grabens und der Randbereiche auf einen Zeitraum von oberem Miozän bis oberes Pliozän eingegrenzt werden. Scher- und Hebungstektonik von Graben und Schaltern wird für die Öffnung der Klüfte und somit der Schaffung von Wegsamkeit für großregionale und tiefgründige Zirkulation von Fluiden verantwortlich gemacht.

Eine Einflussnahme des Fluidflusses durch den obermiozänen Kaiserstuhlvulkanismus und begleitender magmatischer Fluide konnte geochemisch nicht beobachtet werden. Nur die Vulkanite enthalten Zemente der postvulkanischen hydrothermalen Phase, aber auch jüngere meteorische Zemente.

Abstract

Diagenetic investigation of the Tertiary sediments in the Upper Rhine Graben, with special attention on carbonate cementation in fractures and pore space, provides information about fluid circulation inside the graben and in its uplifted margins during the Cenozoic. Therefore samples have been collected from drill cores within the basin and from outcrops along the uplifted margins.

Diagenetic alteration of limestone and marls is dominated by carbonate cementation and solution. Additionally, formation of quartz overgrowths and clay minerals occurs in sandstone. If during early diagenesis the sandstones were not strongly cemented by carbonate and sulfate minerals, at increasing depth kaolinite and at accordingly higher temperatures chlorite and illite were formed. Episodic fluid flow precipitated calcite and dolomite cement in open pore and fracture space.

Beside calcite veins, fractures contain often pyrite, iron oxides, anhydrite and gypsum. New mineral formation reflects diverse diagenetic processes in the sediments of the basin, such as sulfate reduction, methanogenesis, over pressure zones, hydrothermal fluids, and karstification.

Carbonate cements have been divided in phases with help of conventional petrographic methods and cathodoluminescence, they are dominated by calcite cements (phases A, Ao, B, C, E1, E2, E3, E4, D, K, T). Also an ferroan saddle dolomite (phase U) occurs.

The calcite cements of phase E – poor of trace elements – contain fluid inclusions of very low salinity (0 to 0.5 eq. wt. % NaCl). The depleted carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C} = -5.9$ to -10.7 ‰ PDB) relative to host rock

characterise them as products of meteoric water. Also, the signal of strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7089$ to 0.7097) is similar to freshwater of the Rhine plain. It is enriched compared to marine limestone (0.7075) respectively seawater during sedimentation.

The three other calcite cements (A, B and C) occur in a time order. Their interpretation as fluid products of late diagenesis and also the saddle dolomite is based on depleted oxygen isotope values ($\delta^{18}\text{O} = -6.0$ to -14.3 ‰ PDB) relative to host rock. The strontium signals (0.7091 to 0.7126) are partly similar to meteoric water of the Upper Rhine Graben and partly they show values (> 0.71) expected from deep descending fluids which have circulated through granite and gneiss of the crystalline basement.

Fluid inclusions of the cement phases A and U are characterised by salinity of maximal 17 eq. wt. % NaCl, while cement B and C contain mainly inclusions of low salinity (0 to 5 eq. wt. % NaCl). There was probably mixture of meteoric water, formation water of the graben and admixture of brines from the crystalline basement. The low salinity of the cements B and C reflects a high content of salt-poor meteoric water, the high salinity of A and U therefore refers to a high attendance of saline formation water.

Fluid inclusions of quartz overgrowths in sandstone show saline formation water (5 to 12 eq. wt. % NaCl) and precipitation temperature of 80 to 120 °C.

Each mixing ratio of the involved fluids changed the geochemistry of the precipitated cements. Also each host rock influenced the content of trace elements and isotopes. Cements in sandstone or shale show higher content of trace elements as iron and magnesium. The evolution of the calcite phases A to C shows a

depletion of the trace element content and salinity. The influence of meteoric water increased gradually especially towards the graben margins.

The fluids which caused the precipitation of the late diagenetic cements do not match element and isotope distribution patterns of recent formation water of the graben. Estimation of hydrochemistry of the involved fluids proposes a stronger marine component of the formation water as recent.

Because of relative time comparison of host rock and uplift of the graben and shoulders the phases can be confined as cementation during upper Miocene to upper Pliocene. Shear stress and uplift tectonics of graben and shoulders are hold responsible for opening fractures and therefore for creating basin-wide and deep circulation paths of fluids.

There was no geochemical hint that the upper Miocene volcanism of the Kaiserstuhl with accompanying magmatic fluids took influence on fluid flow. Only volcanic rocks bear late volcanic hydrothermal mineral phases in addition to younger meteoric cements.

2 Vorwort

Diese Arbeit wurde im Rahmen des von der DFG finanzierten Graduiertenkollegs Nr. 273 „Einwirkung Fluidier Phasen auf Locker- und Festgestein“ durchgeführt.

Salinare Formationswässer und ihre Migration während verschiedener Entwicklungsstadien sedimentärer Becken spielen eine bedeutende Rolle in den chemischen und physikalischen Prozessen. Sie sind mitverantwortlich für Genese, Transport und Akkumulation von flüssigen Kohlenwasserstoffen, für Mineralausfällung und -transformation, die zu Porositäts- und Permeabilitätsveränderungen der Sedimente führen, für Transport von Erzlösungen und Bildung von Erzlagerstätten, für tektonische Deformationsprozesse, für Transport thermaler Energie und heutzutage für die Probleme bei der Nutzung von Endlagerstätten diversen anthropogenen Abfalls.

Die junge Grabenzone des Oberrheingrabens ist wegen regional hoher geothermischer Gradienten und einem tief greifenden Kluftsystem ein weitläufiger Zirkulationsraum für hydrothermale Lösungen.

Der Oberrheingraben wurde schon seit den Anfängen der geologischen Forschung detailliert untersucht (siehe HÜTTNER 1991; RÜGER 1932). Der Abbau von Kohlenwasserstoffen begann hier vor etwa 500 Jahren. Die Nutzung von Salz-, Schwefel- und Thermalquel-

len reicht bis in die Steinzeit zurück (CARLÈ 1958). Kurbäder profitieren noch heute von den Thermalwässern; in Planung ist die Nutzung von Geothermalbohrungen für die Produktion von Wärme und Energie.

Bisherige Untersuchungen tertiärer Diageneseprozesse und hydrothormaler Alteration im Oberrheingraben umfassen neben den tertiären Sedimenten (z.B. HELING 1980; LAMPE et al. 2001; RÜCKHEIM 1989; STEIN 1985; TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1979) auch unterlagerndes Mesozoikum (z.B. BAKKER 1999; GENG 1997; HE et al. 1999) und Granit (z.B. AQUILINA et al. 1997; LEDÉSERT et al. 1999; PAUWELS et al. 1993).

Die Untersuchungen an Karbonatzeimenten in den tertiären Grabensedimenten sollen zur Analyse der Diageneseabläufe beitragen und die Fluidentwicklung anhand von Lösungs- und Ausfällungsprozessen rekonstruieren. Besonderes Augenmerk liegt auf der Wechselwirkung zwischen Sediment und fluider Phase sowie dem Transport gelöster Stoffe, die wiederum untereinander und mit Mineraloberflächen reagieren. Die Studie versucht Diageneseablauf und Zementationsereignisse des Sedimentbeckens in Zusammenhang mit der geodynamischen Entwicklung zu setzen. Herkunft und Migrationswege der beteiligten bewegten Fluide werden – sofern möglich – rekonstruiert und mit dem rezenten Fluidregime verglichen.

3 Geologischer Rahmen

3.1 Entwicklung des Sedimentationsraumes

Als im Känozoikum die europäische mit der adriatischen Platte kollidierte, entstand im nördlich angrenzenden Spannungsfeld des alpidischen Orogens eine Riftstruktur (ZIEGLER 1992).

Die eingeebneten variszischen Massive des Schwarzwald-Vogesen-Blocks sind von mesozoischen Sedimenten bedeckt, sie begannen sich ab dem oberen Jura herauszuheben. Infolge stofflicher Umwälzungsvorgänge wie dem Aufstieg basischer Gesteinschmelzen wölbte sich der obere Erdmantel und im Zusammenhang mit der SSW-NNO gerichteten Hauptdruckspannung zerbrach die kontinentale Erdkruste. Die Ausbreitung des Riftgürtels erfolgte an asymmetrischen Hauptabschiebungen (CAMPOS-ENRIQUEZ et al. 1992; VILLEMIN et al. 1986).

Die folgende Darstellung der Entwicklung des Sedimentationsraumes beruht im wesentlichen auf Veröffentlichungen von ILLIES (1965), LAUBSCHER (1973), PFLUG (1982), SISSINGH (1998) und VILLEMIN et al. (1986):

Die Grabeneinsenkung begann im Alttertiär mit einer Kette flacher Süßwasser-Seen auf der mesozoischen Schichtstufenlandschaft (Abb. 1). Es kam vorausgehend und begleitend zu Vulkanismus auf den Flanken und im Graben.

Während des Miozäns bis in das Untermiozän hinein entstand der eigentliche Oberrheingraben. Die Grabenschultern hoben sich und wichen auseinander. Die Grabenbildung setzte im Süden ein. Im Oligozän erreichte

die Absenkung der Grabenfüllung einen ersten Höhepunkt. Mächtige marine Sedimente lagerten sich ab, im Zentrum kam es zur Eindampfung und Ablagerung von Evaporiten bis hin zur Kalisalzbildung. An den bis zu 1000 m aufragenden Grabenschultern bildeten sich Küstenkonglomerate aus dem Ablagerungsschutt der aufsteigenden Flanken. Am Ende des Oligozäns zerbrach der Grabeninhalt in ein Mosaik von Einzelschollen, bei Mulhouse stieg ein Salzdiapir auf. Im Graben entstanden antithetisch gekippte Teilschollen.

Im Laufe des Untermiozäns verlagerte sich die Zone stärkster Absenkung in den nördlichen Graben. Ab dem Mittelmiozän kam es zur Unterbrechung der Krustenextension und die Grabenfüllung begann sich zu heben, im Süden wurden bis zu 1500 m Sediment abgetragen (LUTZ & CLEINTUAR 2001). Nur im nördlichen Rheingraben ging die Subsidenz weiter. Flache Süßwasserseen und Flüsse prägten die Sedimentation. In diese Zeit fällt die Entstehung der großen Vulkanmassive des Kaiserstuhls und des Vogelsberges.

Ausgehend von der Heraushebung der Zentralalpen im Obermiozän, kam es zu einer NW-SO gerichteten Druckspannung im Alpenvorland, die den Rheingraben im spitzen Winkel traf. Der Schweizer Jura wurde herausgehoben, die Grabenschultern gegeneinander versetzt (BRUN et al. 1992).

Im Süden trat erneut eine Senkung ein, während der mittlere Grabenabschnitt gehoben und gestaucht wurde. Entlang der Ränder bildete sich die Vorbergzone heraus, parallel mit Heraushebung der Grabenschultern und des Rheinischen Blockes. Am Ende des Miozäns kam es im gesamten Bereich des Grabens zur Hebung und Erosion. Es folgte thermale Subsidenz im Pliozän.

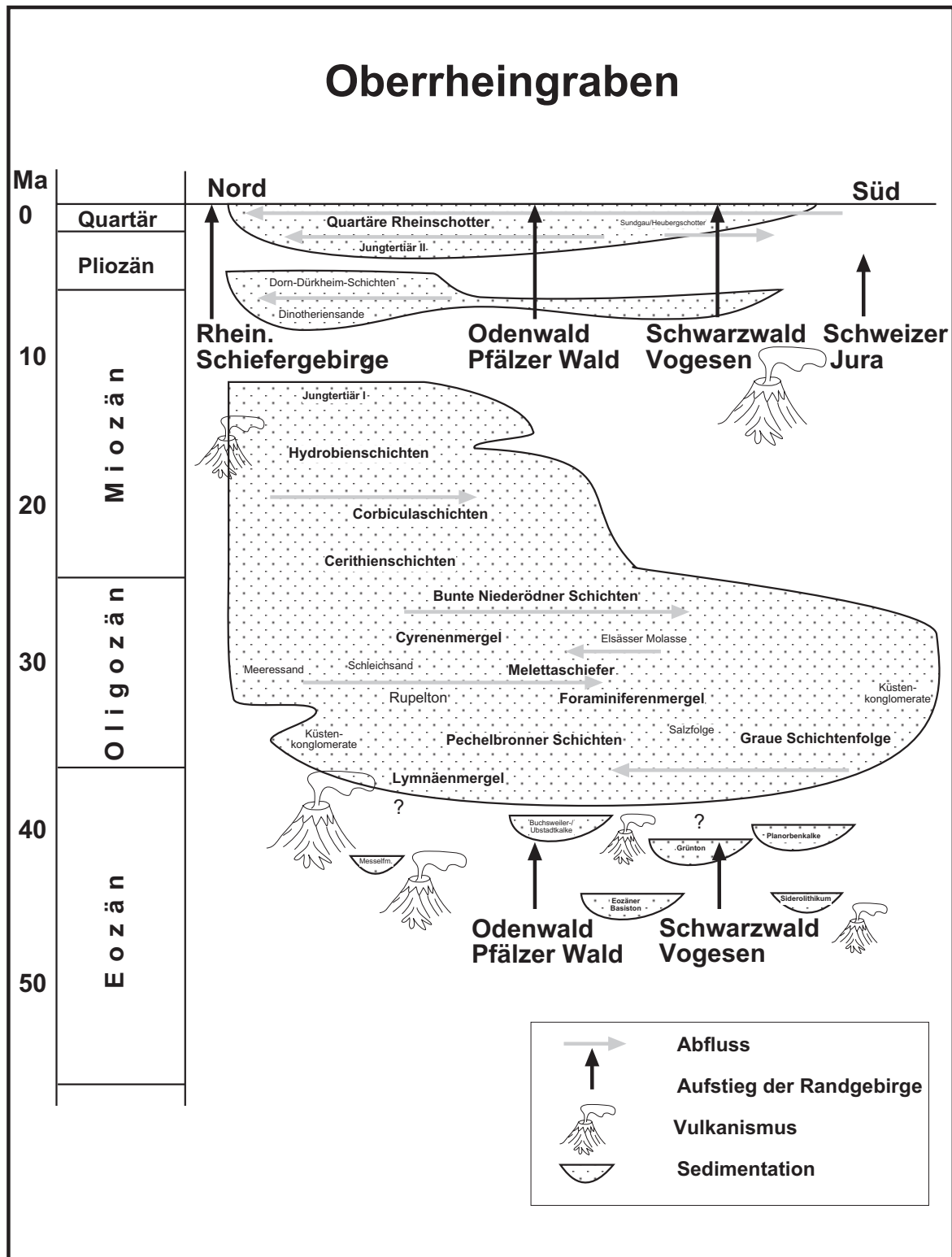


Abb. 1: Skizze der Grabenentwicklung; aufgetragen ist die Nord-Süd-Erstreckung des Oberrheingrabens gegen die Zeit

Stratigraphie		max. Mächtigkeit (m)	Paläo-Environment	Fazies
Quartär	Plei	400	terrestrisch	Kiese, Sande
Pliozän	JTI	760		Sande, Schluffe, Tone mit kohligen Resten, Torfe
Miozän	JTII	700	limnisch/ brackisch- marin	Tonsteine, Tonmergel, Feinsandlagen, wenige Kalkmergel, Dolomite, Kohlesteinen, Braunkohlen, Gips
	HS	1800		Kalksteine, feinoolithische Kalke, lagenweise Fossilien, wenige sandige oder Konglomeratlagen, bituminös, evaporitisch, Steinsalz, Anhydrit
	CoS	400	marin	
Oligozän	CeS	360	brackisch	Mergel, Kalklagen, Sandsteine, Anhydrit, Dolomit, Salz, Braunkohlen, kohlige Tone, bituminöse Mergel
	BNS	600		Tonmergel, Kalksandbänke, Gips führende Mergel, Süßwasserkalke mit kieseligen Einlagerungen
	CM	270	marin	Mergel, Kalksandsteine
	MS	420		feinsandige Mergeltone, Mergel, feinkörnige Kalksandsteine
	FS	80		schiefbrig, feingeschichtete bituminöse Tonmergel, Fischreste
	FM	50		Bohne-Konglomerate (Muschelkalk-, Juragerölle, tertiäre Kalkmergel), sandige Mergel und Tone, Gipskristalle, Foraminiferen, fossilreich
	PS	50		limnisch/ brackisch- marin
350				
		1200		
Eozän	LM/GM	900	limnisch	Mergel, (Dolomit-) Mergeltone, Anhydrit, wenige Sandlagen, wenige tonige Braunkohleflöze, (Dolomit-) Kalksandsteinbänke, massige Kalkbänke mit Quarz und Hornsteingeröllen, Ölschieferlagen
	PIK	190		Tone, meist kalkfrei, dolomitische Mergel, schwarze Tonlagen, wenige Sandlagen und Konglomerate, fossilfrei
	EB	30	terrestrisch	
	Sido	100		Tonstein, Mergel, Bohnerze

Tab. 1: Vereinfachte Stratigraphie und Fazies des Oberrheingrabens nach GEYER & GWINNER (1987), PFLUG (1982) und SISSINGH (1997); stratigraphische Abkürzungen siehe Anhang 8.1

Weitere Hebungsvorgänge beschränkten sich auf Bruchzonen entlang der Grabenränder und erreichten im älteren und mittleren Pleistozän ihre höchsten Beträge. Im Verlauf des Oberpliozän begann die erneute Hebung der eingebneten Flanken.

Vom Oberpliozän an entwickelte sich das Flusssystem des Rheins. In den Kaltzeiten des Pleistozän wurden mächtige Schotterterrassen und äolischer Löss abgelagert.

Die moderne, tektonisch bedingte Subsidenz des Rheingrabens, ca. 1 mm pro Jahr Vertikalbewegung, beschränkt

sich auf einen Bereich um Mannheim. Die NO-SW-Extension bewirkt divergente Blattverschiebungen, Abschiebungen im nördlichen und südlichen Graben sowie Aufschiebungen im mittleren Graben. Die Hebung von Schwarzwald-Vogesen- und Rheinischem Block ist weiterhin aktiv, ebenso wie die Lateralbewegung des Faltenjura nach Norden (NIVIERE & WINTER 2000; PFLUG 1982).

3.2 Abflussgeschichte

Im Alttertiär brach das Meer von Süden her in den Oberrheingraben ein, die Drainage des Rheinischen Blocks war von Norden nach Süden gerichtet, aufgrund abfallender Kippschollen und stärkerer Absenkung (GAUPP et al. 2001; SISSINGH 1998). Zwischen der Nordsee und der Molassevorsenke herrschte im Oligozän eine durchgehende Meeresverbindung. Im Laufe des Untermiozäns kam es erneut zu mehrfachen Meereseinbrüchen aus nördlicher Richtung.

Im Jungtertiär und zu Beginn des Altquartärs entwässerte das Alpenrheingebiet über Sundgau und die Burgundische Pforte nach Süden. Am Kaiserstuhl bestand ein Querriegel, der als Wasserscheide wirkte (ILLIES 1965). Die nördlich des Kaiserstuhls gelegene Rheinebene entwässerte bereits über den Rheinischen Block nach Norden (BOENIGK 1982). Der Durchbruch des Riegels erfolgte im Altquartär mit bis heute aktiver Entwässerung des Hochrheingebiets nach Norden.

3.3 Stratigraphie

Die eozänen Sedimente lagern diskordant auf der in Oberkreide und älterem Tertiär stark verkarsteten Landoberfläche (GEYER & GWINNER 1987). Durch Schollenneigung und Abtragung in der Kreide liegt die tertiäre Grabenfüllung von Norden nach Süden auf zunehmend jüngeren Schichten der Permtrias.

Die Sedimentfüllung des Grabens ist eine vielfältige Wechselfolge terrestrischer und mariner Sedimente: Konglomerate, Sandsteine, Mergelsteine, Tonsteine, Kalke und Evaporite (Tab. 1) (GEYER & GWINNER 1987; PFLUG 1982; SISSINGH 1997).

Die Sedimente zeigen einen raschen lateralen und vertikalen Fazieswechsel, am Beckenrand grobkörniger als im Beckenzentrum.

Die Ablagerungen sind eng mit dem Ablauf der tektonischen Bewegungen verknüpft. An Störungen kommt es zu sprunghaften Veränderungen von Mächtigkeit und Fazies. Die maximale Mächtigkeit der känozoischen Sedimente wird im nördlichen Graben (Frankenthal) mit 3300 m erreicht.

3.4 Bauplan

Der Oberrheingraben ist Teil eines interkontinentalen Riftgrabensystems, welches sich vom westlichen Mittelmeer bis nach Norddeutschland erstreckt (EISBACHER 1996). Im Bereich dieses Riftgürtels lässt sich eine relative Anhebung der Moho auf eine Tiefe von 25 km feststellen (BRUN et al. 1992).

Der Oberrheingraben durchzieht den mitteleuropäischen Kontinentalblock in einer Länge von etwa 330 km und einer Breite von durchschnittlich 40 km.

Der Graben wird von zwei äußeren Randschollen begrenzt: dem paläozoischen Gebirgsmassiv der Vogesen und des Pfälzer Waldes im Westen und dem Gebirgsmassiv des Schwarzwaldes und des Odenwaldes im Osten (Abb. 2). Die Grabenschultern sind lateral um einige Kilometer verschoben, die Blattverschiebung ist sinistral (BRUN et al. 1992; ILLIES 1965).

Am Rande des Grabens werden zwischen Grabenfüllung und gehobener Flanke auf Brüchen und schmalen Bruchstufen tektonische Höhenunterschiede bis 4500 m überwunden. Dieser Abbruch wird von den Staffelschollen der Vorbergzone, einer Schar gestaffelter, hügeliger Vorberge, abgeschwächt, welche den absinkenden

Grabenrand erst seit den Hebungsphasen von Obermiozän und Pliozän begleiten (ILLIES 1965; PFLUG 1982).

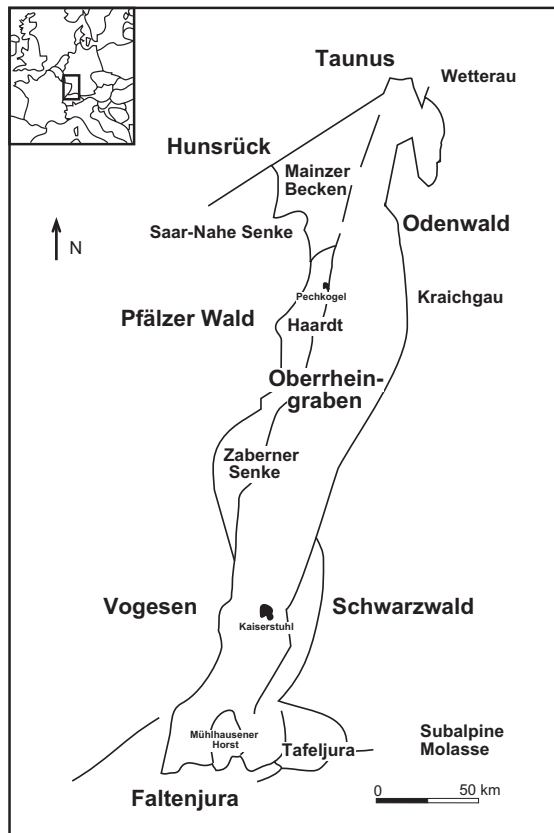


Abb. 2: Karte des Oberrheingrabens

Auf den kompliziert gebauten, vielfach zerbrochenen Hochschollen des Grabenrandbereiches erreichen die Tertiärgesteine die Oberfläche. Im Nordwesten schließen sich noch die ebenfalls in Hochschollen aufgeschlossenen tertiären Sedimente einer Randsenke, das Mainzer Becken, an. Im Norden stößt der Graben an den Rheinischen Block. Im Süden begrenzt der Faltenjura, dem der Horst von Mulhouse vorgelagert ist, die Oberrheinebene.

Die maximale Heraushebung der Schultern erreicht 2200 m (ILLIES 1965). Die maximale Teufenlage der Tertiärbasis wird im Raum zwischen Worms und Heidelberg in 3300 m erreicht. Der Einbruch des Grabens hat

nicht nur das Tertiär der Grabenfüllung, sondern auch das Unterlager betroffen. Das variszische Grundgebirge wird vom mesozoischen Deckgebirge überlagert. Große Störungen reichen bis in das kristalline Grundgebirge hinab (WERNER & PARINI 1980).

3.5 Geothermik

Die mittlere Wärmestromdichte im Rheingraben wird mit 100 mW/m angegeben (CLAUSER & VILLINGER 1990; LYSAK 1992). Wärmeanomalien im Graben sind mit Störungszonen assoziiert (ILLIES 1981; PERSON & GARVEN 1992; WERNER & PARINI 1980). Entlang der Flanken gibt CLAUSER (1989) Wärmestromdichten von 30 mW/m an. Diese relative Abkühlung wird auf absteigende Oberflächenwässer zurückgeführt (CLAUSER 1989; CLAUSER & VILLINGER 1990; PERSON & GARVEN 1992). Die Wärmeanomalien im Rheingraben, bevorzugt nahe der Grabenränder, entstehen durch hydrothermale Konvektionszellen (MÜNCH 1981; PERSON & GARVEN 1992).

Der mittlere geothermische Gradient des Oberrheingrabens beträgt heutzutage 60 K/km. Maximale Beträge von 110 K/km können in der Region bei Sultz-sous-Forêts und bei Landau in den Sedimentschichten oberhalb 1000 m erreicht werden. Im unterlagernden Granit fällt der Gradient wieder ab. Die Ursachen werden in großräumigen Fluidzirkulationssystemen gesucht, die über Verwerfungssysteme verbunden sind (SCHELLSCHMIDT & CLAUSER 1996; WERNER & PARINI 1980). Die Anomalie von Landau wird auf eine lokale hydrothermale Episode mit minimaler Zirkulationstiefe von 6000 m und einer bisherigen Dauer von 100 000 Jahren zurückgeführt, wie sie während des Tertiärs möglicherweise häufiger vorkamen (WERNER & PARINI 1980).

Als negative Anomalie, eher kühl, wird die Region um Heidelberg angegeben (DOEBL 1970; WERNER & DOEBL 1974).

Das erste Temperaturmaximum (45 bis 75 K/km) bezogen auf den ganzen Graben wird mit der initialen Riftbildung und der magmatischen Tätigkeit zu Beginn des Tertiärs in Zusammenhang gebracht. Im Oligozän fiel der Temperaturgradient ab (35 bis 50 K/km). Ein erneuter Anstieg des Gradienten wird mit Zerrung und Absenkung an der Pliozän/Pleistozän-Grenze zeitgleich gesetzt (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1979).

3.6 Hydrologie

Heutzutage herrscht im Oberrheingraben ein Abstrom des Grundwassers, der weitgehend vom Oberflächenrelief (*gravity-driven flow system*) angetrieben wird (CLAUSER 1989; PERSON & GARVEN 1992). Der Grundwasserstrom im flachen Aquifer der quartären Lockergesteine ist von den Anreicherungsarealen der Schultern und des Grabenrandes zum Beckentiefsten und der Drainage folgend gegen Norden gerichtet.

Im tiefen Untergrund, in der tertiären und mesozoischen Beckenfüllung und dem unterlagernden Kristallin, wird die Zirkulation salinärer Wässer außer von der Gravitation vor allem durch das Verwerfungssystem und hydrothermale Konvektionszellen beeinflusst. In den tertiären Schollen können hochsalinare Mineralwässer in Schichtaquifere erbohrt werden, die in der Nähe von Störungssystemen Beimischungen tiefer Aufstiegswässer erhalten (HEITELLE et al. 1987; MUMM 2000). Im Schollenmosaik der Vorberge sind überwiegend Kluftaquifere mit guter Wegsamkeit über große horizontale Entfernungen und in die Tiefe vorhanden (HELDMANN 1997).

Aufgrund der zahlreichen Thermal- und Mineralwässer, die die Grabenrandstörungen als Aufstiegsbahnen nutzen, spricht CARLÉ (1975) von einem hydraulisch kommunizierenden System. Diese Wässer haben variablen Mineralgehalt bis hin zur Solequalität, was auf unterschiedliche Mischung mit gering mineralisierten Grundwässern zurückgeführt wird. Es überwiegen Chlorid-, Sulfat- und Hydrogenkarbonatwässer. Untersuchungen des radiogenen Isotopengehalts von Mineral- und Thermalwässern ergaben Verweilzeiten bis zu 35 000 Jahren bei einem Abstieg bis zu 3000 m Tiefe (BENDER 1995; HELDMANN 1997).

In den Grabenschultern sinken kalte Wässer ab, werden im tiefen Untergrund erwärmt und steigen an Störungen innerhalb des Grabens wieder auf (BENDER 1995; CLAUSER & VILLINGER 1990; SCHELLSCHMIDT & CLAUSER 1996). Ob diese Wässer auch kontinuierlich in die tiefe Beckenfüllung eindringen, wird aufgrund niedrig permeabler, kataklastischer Haupttrandstörungen und hydraulischer Untersuchungen bezweifelt (BERTLEFF et al. 1988; STÖBER et al. 1999; PERSON & GARVEN 1994, 1992). Die Permeabilität kann aber kurzzeitig durch Erdbeben und Aktivierung der Störungen stark ansteigen (PINNEKER 1992).

Darüber hinaus wird ein kontinuierlicher Zufluss salinärer Wässer vom Graben in die Schultern diskutiert (CARLÉ 1975; HELDMANN 1997).

Im tiefen Becken selbst, soweit im mittleren Abschnitt untersucht, sollen Fluide entlang Störungen und in mesozoischen Schichten vom Ostteil aufsteigend Richtung Westen migrieren, dem asymmetrischen Bau folgend (AQUILINA et al. 1997; GENTER et al. 1989). Der Aquifer wird in 5000 bis 6000 m Tiefe mit Temperaturen > 200 °C vermutet.

4 Material und Methodik

4.1 Arbeitsgebiet und Probenmaterial

Das Arbeitsgebiet umfasst die Oberrheinebene und die angrenzenden Vorbergzonen im Grenzgebiet von Deutschland, Frankreich und der Schweiz (Abb. 2).

Im Grabeninnern liegt das Tertiär unter Quartärbedeckung und wurde durch Tiefbohrungen erschlossen. In den Vorbergzonen und Randsenken erreichen die Tertiärgesteine die Oberfläche.

Es fand eine Beprobung in Übertageaufschlüssen statt, soweit diese in den regenreichen Jahren 2000 und 2001 begehbar waren. Es handelt sich um Aufschlüsse entlang von Wegen und Straßen, in ehemaligen oder heute noch betriebenen Steinbrüchen und Tongruben, in Baugruben, an Weinberghängen und an Felswänden. Für die stratigraphische Einordnung wurden die Angaben der geologischen Karten verwendet: GK 1:25 000 der BRD und des Deutschen Reiches; 1:50 000 und 1:25 000 aus Frankreich; GK 1:30 000 der Schweiz.

Für die Beprobung standen außerdem Bohrungen der BEB, der Heidelberger Zement AG und der Wintershall AG zur Verfügung. Verwendet wurden die stratigraphischen Angaben der Bohrbeschreibungen.

Die Lokalitäten sind in Anhang 8.3 aufgelistet.

Aufschlussverhältnisse und geringe Verfestigung der Sedimente begrenzen die Probennahme von Gesteinen mit Kluffüllungen auf wenige aussagekräftige Proben. In Übertageaufschlüssen wurden in den gehobenen Randschollen entlang des Pfälzer Waldes,

der Vogesen, des Schweizer Jura, des Schwarzwaldes und des Odenwaldes, sowie in Steinbrüchen am Mühlhauener Horst und im Mainzer Becken Kalksteine, Kalkkonglomerate und Sandsteine beprobt. Proben von siliziklastischen Konglomeraten, Sandsteinen, Tonsteinen und Mergeln wurden Bohrungen der Grabenfüllung entnommen.

Gesteinsproben von Vulkaniten wurden in Aufschlüssen am Kaiserstuhl im südlichen Grabenbereich und am Pechkogel auf der Haardthöhe (Pfälzer Wald) gewonnen.

4.2 Probenaufbereitung

Die Proben wurden gewaschen und gesägt. Für die Mikroskopie wurden Dünnschliffe (30 bis 50 µm) und beidseitig polierte Dickschliffe (100 µm) angefertigt. Bei der Präparation der Dickschliffe wurde Erhitzen über 35 °C vermieden. Für das Rasterelektronenmikroskop wurden Gesteinsbröckchen von Hand gebrochen.

Für geochemische Analysen wurden Gesamtgesteinsproben mit einem Achatmörser zu Pulver aufgemahlen, die Proben der Zementphasen wurden mit einem Feinbohrgerät (Dremel) gewonnen und eventuelle Unreinheiten per Hand und Picker entfernt.

4.3 Petrographische Methoden

4.3.1 Polarisations-, Kathodenlumineszenz- und Fluoreszenzmikroskopie

Mit herkömmlichen Polarisationsmikroskopen wurden die Gesteinsschliffe petrographisch untersucht, um die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine und Diageneseprodukte zu

erfassen. In den Karbonatgesteinen und Sandsteinen wurde Umwandlungsprodukten und authigenen Mineralbildungen in Poren und Klüfte besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Beachtung fanden Quarzanwachssäume, Karbonat- und Sulfatzemente, Neubildung von Tonmineralen bzw. Umwandlung von Feldspäten und detritischen Körnern sowie die Neubildung von Oxiden.

Karbonatzemente wurden anschließend mit einem Kathodenlumineszenzmikroskop betrachtet: Kaltkathodenapparatur der Firma Citl, Modell CCL 8200mk3, Vakuumspannung etwa 20 kV, Strahlstromstärke etwa 380 μ A. In der Kathode werden Elektronen beschleunigt und auf den nicht abgedeckten Gesteinsschliff gelenkt. Die Minerale werden so zur Lumineszenz angeregt (MACHEL et al. 1991), die im Mikroskop zu beobachten und zu fotografieren ist.

Mit dem Fluoreszenzmikroskop wurden außer der spezifischen Fluoreszenz der Karbonatzemente auch Flüssigkeitseinschlüsse untersucht, um Kohlenwasserstoffe identifizieren zu können. Bei diesem Mikroskop werden die Elektronen durch sichtbares und UV-Licht zur Fluoreszenz angeregt.

Karbonat- und Sulfatzemente im Poren- und Kluftraum wurden in Phasen eingeteilt, um eine Arbeitsgrundlage zu schaffen. Die Einteilung erfolgte aufgrund folgender Kriterien: Petrographie, Kathodenlumineszenz-Eigenschaften, offensichtliche genetische Indizien, z.B. Karst- oder frühdiagenetische Zementation, Lithologie des Wirtsgesteins und regionales Auftreten. Anhand der Verhältnisse der stabilen Isotope wurden zusätzlich einige Phasen gesondert geführt.

4.3.2 Mikrothermometrie

Untersuchungen der Flüssigkeitseinschlüsse in Karbonatzementen und Quarzanwachssäumen wurden mit der Methode der Mikrothermometrie durchgeführt (BAKKER 1999; GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994; ROEDDER 1984). Die verwendete Anlage besteht aus einem Durchlichtmikroskop, das mit einer elektronisch gesteuerten Heiz- und Kühlanlage (Linkam THM 600) ausgerüstet ist. Mit ihr wurden Phasenübergänge innerhalb der Flüssigkeitseinschlüsse im Temperaturbereich zwischen -100 und $+200$ °C beobachtet und gemessen. Es wurden die Temperaturen des ersten Schmelzens (T_{fm}), des Schmelzens von Eis (T_m), der Dissoziation von Hydraten und der Homogenisierung der Fluide (T_h) gemessen. Aufgrund konstanter Dichte der Einschlüsse kann über die Temperatur der Phasenübergänge auf den Inhalt und die Bedingungen des Einschließens geschlossen werden (ROEDDER 1984).

Die Mikrothermometrie wurde in folgender Reihenfolge durchgeführt:

In Karbonatzementen wurden erst die Homogenisierungstemperaturen und später die Schmelztemperaturen bestimmt, das heißt die Dickschliffe wurden stufenweise bis zur Homogenisierung, maximal bis $+200$ °C, aufgeheizt und anschließend auf -60 bzw. -80 °C heruntergekühlt, um dann langsam wieder aufgetaut zu werden. Die meisten Einschlüsse erwiesen sich bereits dem Erhitzen nicht gewachsen, das heißt es hatte eine Vergrößerung des Volumens zur Folge und es erhöhte sich bei erneuter Messung die Homogenisierungstemperatur. Einfrieren vergrößerte häufig ebenfalls das Volumen der Einschlüsse durch die Bildung der Eiskristalle. Da die Schmelztemperatur auch bei vergrößertem Volumen

unbeeinflusst bleibt, konnte diese trotzdem bestimmt werden, es sei denn, das Gefrieren oder Erhitzen führte zum Aufbrechen und Entleeren der Einschlüsse. Einschlüsse im Dolomit erwiesen sich formstabiler als Einschlüsse im Kalzit.

Messwerte und Einschlüsse in Quarz-anwachssäumen blieben auch bei mehrmaligem Erhitzen und Gefrieren unbeeinflusst. Die Messungen wurden ebenfalls in oben beschriebener Reihenfolge ausgeführt.

Sowohl durch gerätespezifische Eigenschaften als auch durch die Messung mit dem menschlichen Auge ergibt sich ein Fehler, der durch Testreihen und regelmäßige Kalibrierung eingegrenzt wurde. Der Messfehler der Homogenisierungstemperatur liegt, abgesehen von der Zerstörung des Volumens durch Erhitzen und Gefrieren, bei 1 bis maximal 6 K. Der Fehler bei der Bestimmung der Schmelztemperatur liegt bei maximal 0,7 K.

Berücksichtigt man die durch Messung von Standards bestimmte Verschiebung des Nullpunktes am Gerät während des Messzeitraumes, so können die Messdaten der Schmelztemperaturen um den Nullpunkt um ca. 0,3 K nach unten korrigiert werden.

In den überwiegenden Fällen wurden nur primäre Flüssigkeitseinschlüsse für die Untersuchungen herangezogen, also Einschlüsse, die beim Kristallwachstum entstanden und direkte Reste der Mineral ausscheidenden Lösungen oder begleitender Fluide sind.

Durch textuelle Beziehungen und unterschiedliche Morphologie lassen sich neben primären Einschlüssen auch sekundäre Einschlussgenerationen unterscheiden. Sekundäre Einschlüsse entstehen nach der Verheilung von Rissen im Kristall. Sie schließen Fluide ein, die zu einem späteren Zeitpunkt

zirkulieren und eventuell chemischen Austausch im Mineral verursachen.

Erfolgte keine Homogenisierung des Einschlusses oberhalb +200 °C, wurde die Messung abgebrochen. Dasselbe galt für Gefrieren unterhalb –100 °C.

Aus den Schmelztemperaturen des Eises (T_m) der wässrigen Lösungen in den Flüssigkeitseinschlüssen wurde nach BODNAR (1993) und SCHÄFER & LAX (1960) ein ungefährender Salzgehalt abgeschätzt, angegeben in NaCl-Gewichtsäquivalenz.

Die Temperatur der sichtbaren ersten Schmelze (T_{fm}) der Flüssigkeitseinschlüsse kann als eutektische Temperatur wässriger Lösungen interpretiert werden und lässt Rückschlüsse auf den Ioneninhalt zu (HEIN et al. 1996). Hierfür werden im Labor ermittelte Daten herangezogen (LUZHAYAYA & VERESHTCHETINA 1946; POTTER et al. 1978; SCHÄFER & LAX 1960).

4.3.3 Ramanspektroskopie

Ausgewählte Flüssigkeitseinschlüsse wurden mittels Ramanspektrometer (LABRAM von ISA (Jobin Yvon GmbH) Confocal Raman Imaging) mit einem roten Laser (532,2 nm Anregungswellenlänge) und einem externen grünen Laser (632,8 nm Anregungswellenlänge) untersucht. Das Ramangerät ist mit einem Heiz-/Kühltisch (Linkam THM 600) gekoppelt, was die Aufnahme von Spektren der Flüssigkeitseinschlüsse in gefrorenem Zustand erlaubt.

Ionen in wässrigen Lösungen sind mit einem Ramanspektrometer bestimmbar, wenn die Lösungen im gefrorenen Zustand Salzhydrate bilden. Die Salzhydrate werden dann gemessen. Dies gilt insbesondere für Natriumionen in der Lösung, also dem beim Gefrieren

gebildeten Hydrohalit. Bei mehrphasigen Salzlösungen bereitet die Identifizierung von verschiedenen Hydraten wie Calcium-, Magnesium- oder Kaliumhydrat in Flüssigkeitseinschlüssen Probleme oder ist derzeit nicht durchführbar (BURKE 2001), da die Spektren nahe beieinander liegen. Geringe Mengen Hydrat liefern zu schwache Spektren.

Wird beim Auftauen schrittweise gemessen, kann das Verschwinden der Spektren von Eis bzw. Hydrat beobachtet werden und zur exakten Bestimmung von Eutektikum und weiterer Peritektika herangezogen werden. Die Reihenfolge des Schmelzens von Eis und Hydrat wird für die Abschätzung der Salinität von der mit der Mikrothermometrie gemessenen Schmelztemperatur benötigt (BODNAR 1993).

Es konnten nur große Einschlüsse gemessen werden, die nahe unter der Oberfläche liegen. Starke Fluoreszenz der Wirtsminerale verhindert die Bestimmung eines aussagekräftigen Spektrums.

Die ausgewählten Flüssigkeitseinschlüsse wurden zuerst auf -80 °C heruntergekühlt, anschließend auf -40 °C erwärmt und einige Minuten abgewartet, bis die Rekristallisation abgeschlossen war. So bilden sich größere Kristalle, die schärfere Spektren liefern. Die Proben wurden danach auf -180 °C heruntergekühlt und bei Laufzeiten von 30 Sekunden die Messungen dreimal wiederholt, um Rauscheffekte zu unterdrücken. Die gleichen Messungen wurden nach Erwärmung bis nahe der sichtbaren Temperatur des ersten Schmelzens wiederholt. Von dort an wurde schrittweise vorgegangen, um wie oben erwähnt, die Temperaturen des Schmelzens von Hydrat und Eis aus dem

Verschwinden der jeweiligen Spektren zu beobachten.

Wie in der Literatur beschrieben (BURKE 2001; DEBUSSY et al. 1982) kann man mit steigender Temperatur eine Verschiebung und Verbreiterung der Spektren von Eis und Hydrat beobachten. Zur Identifizierung der Spektren von Hydrohalit und Eis werden Vergleichsspektren von DEBUSSY et al. (1982) herangezogen.

4.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Es wurden Untersuchungen mit einem Computer gesteuerten Rasterelektronenmikroskop LEICA S440 (LEO 440) durchgeführt, an das eine EDX-Analyse angeschlossen war. Mit Gold bedampfte Gesteinsbröckchen wurden mit einem (SE)-Detektor betrachtet und abgebildet. Der Arbeitsabstand betrug im Mittel 20 mm, der Probestrom 50 bis 250 pA bei einer angelegten Spannung von 20 kV (FHT). Mit Graphit bedampfte polierte Dünnschliffe und Dickschliffe wurden mit einem Rückstreuелеktronen-(BSE)-Detektor betrachtet und abgebildet. Der Arbeitsabstand betrug im Mittel 10 mm, der Probestrom 8000 bis 10 000 pA bei einer angelegten Spannung von 20 kV (FHT).

4.4 Geochemische Analysen

4.4.1 Elementanalyse

Pulverpräparate von Gesamtgesteins- und Zementproben wurden im ACME (Analytical Laboratories LTD - ISO 9002 Accredited Co.) in Vancouver/Kanada mit einem ICP-Emissionsspektrometer (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) auf Spurenelemente analysiert. Der Aufschluss von ungefähr 0,5 g Probe wurde mit

3 ml Königswasser ($\text{HCl} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bei $+95^\circ\text{C}$ und einer Stunde Dauer durchgeführt.

Der Fehler beträgt maximal ± 15 für Datenangaben in ppm bzw. $\pm 0,1$ für Datenangaben in %.

Die Probengewinnung mit dem Dreimelbohrer kann signifikante Verunreinigungen für den Gehalt an Nickel verursachen. Aus diesem Grunde werden die erhöhten Gehalte der Zementproben Sh-87z und So-55z nicht weiter beachtet. Probe Hz-403k wurde mit einem Achat-Mörser zerkleinert und ist somit nicht kontaminiert.

Der Aufschluss mit Königswasser löst außer Karbonat zumindest teilweise auch andere Minerale auf. Dies gilt vor allem für Sulfate, Pyrit und Eisenoxide, aber auch für Silikate. So geben die Ergebnisse der Gesteinsproben eher den Gesamtgesteinsgehalt wieder, wenn auch Baryt und viele Silikate nicht vollständig gelöst werden.

4.4.2 Isotopenanalyse

Kohlenstoff und Sauerstoff

Die stabilen Isotope von Sauerstoff (^{18}O , ^{16}O) und Kohlenstoff (^{13}C , ^{12}C) des Karbonatanteils der Pulverpräparate von Gesamtgesteins- und Zementproben (jeweils ca. 0,02 mg) wurden im Isotopenlabor des Geowissenschaftlichen Instituts der Universität Erlangen nach einfachem Säureaufschluss (Carbo-Kiel I) mit einem Massenspektrometer (Finnigan Mat 252) analysiert. Die Messdaten sind angegeben als ‰ V-PDB (Pee Dee Belemnite) bezogen auf $\delta^{13}\text{C} = 1,95$ ‰ und $\delta^{18}\text{O} = -2,20$ ‰ des NBS 19.

Die Isotopenzusammensetzungen werden wie folgt ausgedrückt:

$$\delta \text{ Probe (‰)} = \frac{(R_{\text{Probe}} - R_{\text{V-PDB}})}{R_{\text{V-PDB}} * 1000}$$

mit R: Verhältnis der Isotope

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \text{ bzw. } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$$

Der Gerätefehler beträgt 0,01 bis 0,08 ‰.

Strontium

Die Strontiumisotope ^{87}Sr und ^{86}Sr der Pulverpräparate von Gesamtgesteins- und Zementproben (jeweils ca. 0,1 mg) wurden im Isotopenlabor des Geologischen Instituts der Universität Bern/Schweiz mit einem ICP-Massenspektrometer analysiert. Die Werte sind alle auf NBS-Standard SRM 987 normiert, für den der Wert von 0,710248 zugrunde gelegt wird. Die externe Reproduzierbarkeit für den Standard ist $\pm 0,000020$. Der Fehler beträgt 0,000010 bis 0,000028.

5 Ergebnisse

Im folgenden werden die untersuchten Gesteinseinheiten (Vulkanite und Sedimente) und Diageneseprodukte (Oxid-, Sulfat- und Karbonatzemente) petrographisch beschrieben und jeweils die Messergebnisse von Element- und Isotopenanalyse vorgestellt. Bei den Karbonatzementen werden die Messergebnisse der Mikrothermometrie und der Ramanspektroskopie beigefügt. Sowohl bei den petrographischen als auch bei den geochemischen Untersuchungen der Sedimente wurde der Schwerpunkt auf diagenetische Produkte gelegt.

5.1 Vulkanite

Im Bereich des Oberrheingrabens und der Randgebirge finden sich die Überreste vulkanischer Aktivität im Tertiär. Ab der Oberkreide sind Eruptionen basischer Magmen zu beobachten. Hohe Produktivität gab es im Miozän, als der Kaiserstuhl gefördert wurde. Der alkaline Vulkankomplex des Kaiserstuhls wird durch Datierungen mit K/Ar-, Rb/Sr- und Fission-Track-Methode auf ein Alter von 18 bis 15 Mio. Jahre festgelegt (CALVEZ & LIPPOLT 1980; LIPPOLT et al. 1974; SCHLEICHER et al. 1991, 1990; WAGNER 1976).

In den Tephriten und Essexiten, den Phonolithen, Nepheliniten und auch den Karbonatiten rund um den Kaiserstuhl (WIMMENAUER 1972) finden sich vielerorts Kluft- und Porenzemente. Das geklüftete, teils brekzierte Effusivgestein ist von hydrothermalen Ausscheidungen wie Zeolithen, blockigem Kalzit, nadeligem Aragonit etc. durchzogen worden (HENTSCHEL 1976; WIMMENAUER 1959). Kalzit und Aragonit sind stets die jüngsten Bildungen. Gelbe Pigmentierung und Fluoreszenz von Kalzit wird auf organisches Material zurückgeführt, besonders häufig

findet sich Erdöl in Klüften und Drusen im Phonolith (WIMMENAUER 1959).

Als weiterer Vulkankomplex wurde der Pechkogel – auch bezeichnet als Forster Basalt – herangezogen. Im Gegensatz zum Kaiserstuhl, der im Grabeninneren gefördert wurde, sitzt der Pechkogel dem Pfälzer Wald auf, ca. 600 m westlich der Hauptgrabenrandstörung. Die Olivinnephelinite werden auf 53 Mio. Jahre datiert (CALVEZ & LIPPOLT 1980), der Vulkan förderte vor der eigentlichen Grabeneinsenkung. Schon 1833 wurden hier die kalzitischen Kluftbeläge an den Basaltsäulen beschrieben (STELLRECHT 1964). Im nordöstlichen Teil des Nord-Bruchs ist eine großräumige Überprägung durch hydrothermale Fluide zu beobachten. Ausscheidungen durchziehen netzartig die Vulkanite und den Brockentuff. Verkrustungen durch Limonit sind am Kontakt zum Buntsandstein vorhanden.

5.2 Sedimentgesteine

5.2.1 Sandstein und Konglomerat

Klastische Gesteine des Oberrheingrabens haben einen gemischten Mineralbestand, reine Quarzsandsteine sind sehr selten. Die Komponenten wurden von den mesozoischen und kristallinen Gesteinen der Schultern geliefert. Besonders die fluviatilen Sandsteine sind reich an organischem Material. Das Korngrößenspektrum ist weit gestreut. Porosität, Zementation und Kompaktion schwanken stark. Die Porosität kann sowohl primärer als auch sekundärer Natur sein, ebenso wie eine ehemals vorhandene Verfestigung wieder gelöst sein kann.

Zementation erfolgte entweder frühdiagenetisch durch Gips, Karbonat und Pyrit, oder spätdiagenetisch durch

Quarz in Form von Anwachssäumen, Karbonat, Anhydrit, Baryt, Tonmineralinfiltration bzw. -neubildung und Eisenoxidausfällung (Abb. 33a, b, c, d, t).

Die Frühdiagenese zeigt sich in diversen karbonatischen Zementen wie Hundezahn-, Meniskus-, poikilitischen Zementen (Kap. 5.3.4), die bevorzugt in flachmarinen oder terrestrischen Sedimenten auftreten wie z.B. in den Bunten Niederrödnern Schichten. Frühe Zementation mit Karbonat oder Gips hat häufig eine weitere Kompaktierung und eine Umwandlung von Feldspäten und Glimmern verhindert (Abb. 33a).

In Sedimenten ohne frühe Zementierung oder mit einer Lösung derselben wird die Umwandlung der Feldspäte und anderer Detritusminerale beobachtet, Kaolinitisierung und Karbonatisierung kann zur vollständigen Mineralauflösung führen (Abb. 34e, Abb. 35n, o).

Quarzanwachssäume, erkennbar durch Schmutzsäume, Ausbildung idiomorpher Ecken oder geringere Trübung, und Drucklösung der Quarzkörner treten auf (Abb. 33b, c). Abgesehen von Proben aus Oberflächenaufschlüssen werden Quarzanwachssäume nur in Bohrproben des nördlichen Grabenabschnittes aus mind. 900 m Tiefe angetroffen. Konkav-konvex-Kontakte sind häufig. Quarz und Feldspat zeigen Korrosion an den Rändern, häufig sind vormalige Quarzanwachssäume wieder aufgelöst. Hier kann es zur Ausbildung sekundärer Porosität kommen bzw. bei späterer Zementbildung gekommen sein (Abb. 34a, Abb. 35g).

Der Glimmergehalt der Sandsteine ist variabel, die Glimmerminerale meist gesprosst und durch Auflast verbogen.

Der Tonmineralgehalt ist neben dem primären Gehalt abhängig vom Grad der Kaolinitisierung und der Bildung weiterer authigener Minerale wie Illit

und Chlorit (Abb. 36j, k). Diese Minerale wurden vor allem in Sandsteinen beobachtet, die tief (mind. 1700 m Tiefe) versenkt wurden. Kaolinite wuchsen überwiegend auf Kosten von Feldspäten und füllten offenen Porenraum mit mosaikartigen Aggregaten. Kaolinit tritt sowohl im intergranulären als auch im intragranulären Porenraum auf. Unter dem Rasterelektronenmikroskop und bei besonders großen Exemplaren auch unter einem Polarisationsmikroskop können gleichmäßige, so genannte Bücherstapel betrachtet werden. Die Minerale zeigen idiomorphe, hexagonale Ausbildung (Abb. 34b, Abb. 35n, o) bis zu 15 µm Durchmesser. Selten ist eine plattig-fransige Ausbildung zu beobachten (Abb. 34i).

Authigener Chlorit findet sich im Porenraum grober, unreifer Sandsteine und Konglomerate. Die Ausfällung in Fossil- und Lösungshohlräumen erscheint in lockeren Bündeln. Darüber hinaus konnte eine Verwachsung mit authigener Zinkblende beobachtet werden (Abb. 35j, k, m). Die Chlorite enthalten neben Magnesium einen hohen Anteil an Eisen (Abb. 36k).

Authigener Illit bildete sich sowohl im Porenraum als auch auf Kosten von Kaolinit und Quarz. Er ist auf tief (mind. 1700 m) versenkte Sandsteine des Grabeninneren beschränkt. Quarzkörner, besonders die Anwachssäume, zeigen dann deutlich Lösungsstrukturen (Abb. 34c, d, Abb. 35o). Die Illite erscheinen in maximal 10 µm großer, fransig-plattiger Ausbildung, häufig bilden sie einen Rasenzement. Auch so genannter *pore-pitching-Illite* kann beobachtet werden (Abb. 35p). Sie können mit Kaolinit und authigenen Quarzkristallen verwachsen. Die vollständige diagenetische Umwandlung von Kaolinit zu Illit wird in keiner Probe beobachtet.

Des Weiteren bildet sich Illit durch Umwandlung von Montmorillonit,

Smektit und Illit-Smektit-Wechselagerungsmineralen. Untersuchungen zur Illitdiagenese der tertiären Schichten des Oberrheingrabens wurden von DOEBL et al. (1974), HELING (1974, 1978, 1979) und STEIN (1985) durchgeführt. Die Autoren stellten eine Abhängigkeit von Lokalität und geothermischer Tiefenstufe im Oberrheingraben, sowie von Lithologie, Fazies und Liefergebiet der voranschreitenden Illitdiagenese fest.

Spätdiagenetischer Karbonatzement besteht aus Kalzit, Dolomit, eisenreichem Dolomit oder Ankerit (Abb. 36a, b). Die Kathodenlumineszenz des Kalzitements reicht von dunkelbraun bis hellorange, meist fleckig (Abb. 33t). Dolomit und Ankerit lumineszieren nicht, ebenso wie viele frühdiaagenetische Zemente.

Kalzitement ist blockig oder mikritisch, poikilitische Ausbildung wurde bereits erwähnt. Die Kristalle sind trübe und enthalten viele Fremdkörper. Rekristallisierte Karbonatkomponenten und Silikate können anhand ihrer Umrisse erkannt werden. Feldspat und Quarz können verdrängt sein. Kalzitement füllt – wenn vorhanden – jeden verfügbaren Porenraum aus. Überdimensionale Poren gehen auf gelöste Bioklasten zurück, sie zeigen drusige Zemente mit teils freiem inneren Porenraum.

Dolomitement dagegen wächst in idiomorphen bis hypidiomorphen Rhomben und lässt stets Restporenraum frei. Einkristalle sind oft zu beobachten. Die Kristalle sind klar und einschlussarm, sie zeigen die undulöse Auslöschung und gebogenen Ränder so genannter Satteldolomite. Der Kern der Dolomitkristalle kann eisenarm sein, wie in Probe Sh-87m aus dem nördlichen Grabenabschnitt zu beobachten ist (Abb. 35i). In einigen Proben sind die Rhomben am Rand

und entlang von Rissen in Eisenoxide umgewandelt.

Die überwiegende Mehrheit der Sandsteine und Konglomerate enthält Karbonatzement, nur wenige Proben sind rein silikatisch (z.B. Bo-146m vom Odenwaldrand, Abb. 33c), allein durch Tonminerale oder durch Sulfat verfestigt. Als Besonderheit tritt folgende karbonatfreie Sandsteinprobe auf: Ap-101m vom Rand des Pfälzer Waldes enthält überwiegend Quarzkörner und ist durch Eisenhydroxide verfestigt (Kap. 5.3.1; Abb. 33d).

Eine eindeutige Altersfolge (Abb. 10) von Tonmineralwachstum und Karbonatausfällung, vor allem des eisenreichen Dolomits, ließ sich nicht festlegen. Nach frühdiaagenetischer Zementation tritt entweder Karbonatzement oder authigener Quarz auf. Anschließend kann wiederum oder erstmals Kalzitement gefällt werden. Selten ist außerdem noch die späte Fällung von Anhydrit und Baryt oder Strontium-Barium-Sulfat zu beobachten (Abb. 35e, f). Auf die Tonminerale bezogen, wurde erst Kaolinit gebildet, später auch Chlorit und Illit. In fortgeschrittenem Diagenesestadium wurde der Kaolinit in Illit umgewandelt. Ausfällung eisenreichen Dolomits und Ankerits ist eine späte Erscheinung, während oder nach der Bildung von Kaolinit (Abb. 34h, Abb. 35l, n). Die Bildung von Chlorit und Illit fand später statt (Abb. 34f, g, Abb. 35h). Ausfällung von Karbonatzement kann jeweils auf kurzzeitige Ereignisse zurückgehen. Ein Umschließen von Kaolinitstapeln wird beobachtet, ebenso wie eine Verdrängung des Karbonats durch Kaolinit bzw. Illit.

Weitere Untersuchungen von Mineralgehalt und Diageneseabfolge tertiärer Sandsteine finden sich bei HELING (1979, 1969), HELING & STEIN (1982), RÜCKHEIM (1989), RÜCKHEIM et al. (1992) und STEIN (1985).

5.2.2 Ton- und Mergelstein

Bohrungen im Grabeninnern zeigen überwiegend eine Sedimentfüllung aus mehr oder weniger verfestigten Ton-, Mergel- und Siltsteinen. Der Karbonatanteil der Sedimente ist variabel, jeder Übergang von karbonatfreiem Tonstein bis zu reinem Kalkstein ist vorhanden. Die Verfestigung der Gesteine ist unterschiedlich stark. Neben karbonatischer Zementierung treten Gips und Anhydrit auf. Beim Karbonatanteil der Tonsteine kann Dolomit überwiegen.

Ton- und Mergelsteine lumineszieren meist braun, seltener orange (Abb. 33l, m). Grobklastischere Bereiche sind meist kalzitisch zementiert, und lumineszieren nicht.

Fein verteilter Pyrit (Abb. 35d) und reichlich organisches Material neben Fossilien variieren in den Mergelsteinen, deren Färbung grau, grün oder violettrot sein kann. Bei den Lymnäenmergeln treten auch weiße Schichtpakete auf.

Die Tonsteinsfolgen werden von Smektit, Illit und Kaolinit dominiert, Montmorillonit ist nur untergeordnet vorhanden.

Untersuchungen von Ton- und Mergelsteinen im Oberrheingraben bezüglich Fazies, Mineralgehalt und Illitdiagenese finden sich bei BARTH (1970), DOEBL et al. (1974), GRIMM (1994; 1991), HELING (1979; 1974; 1969), SITTNER (1970; 1965) und STEIN (1985).

In überdimensionalen Poren, Bioklasten und Fossilhohlräumen bzw. Schalen finden sich drusige, blockige Kalzit-zemente, ebenso wie in feinen Klüften und Rissen. Bohrgänge und Trockenrisse, die mit gröber klastischem Material gefüllt sind, enthalten häufig eine andere Zementation aufgrund vormalig größerer Porosität. Dies ist unter dem

Kathodenlumineszenzmikroskop deutlich zu beobachten.

Anhydrit und Gips, aber auch Kalzit können die Mergel- und Tonsteine netzartig durchziehen und das Sediment verdrängen. Es entstehen Knollen und Konkretionen. Diese sind teilweise erst nach Zementation der erwähnten Klüftchen gewachsen.

5.2.3 Karbonatgestein

Karbonatgesteine der Sedimentfüllung des Oberrheingrabens bestehen aus biogenen Kalksteinen, klastikreichen Küstenkonglomeraten und Süßwasserkalken. Die Ablagerung fand überwiegend im Flachwasser statt. Einen großen Volumenanteil nimmt das miozäne Kalktertiär des Mainzer Beckens ein. Die Küstenkonglomerate verteilen sich entlang der Grabenränder. Süßwasserkalke sind überwiegend im Eozän des südlichen Grabenabschnitts vertreten. Die Übergänge zu Kalksandsteinen oder zu Mergeln sind fließend. Detaillierte Beschreibungen von Lithologie, Fazies und Ablagerungsmilieu von Karbonatgestein im Oberrheingraben und Mainzer Becken findet man bei DOEBL & BADER (1970), DURINGER (1997, 1995), DURINGER & GALL (1994, 1993), FONTES et al. (1991), GRIMM (1994), HARTMANN & STAPF (1988), HERRMANN & KOCH (1988), KADOLSKY & KOCH (1988), KESSLER (1909), KLUPSCH et al. (1988), MARTINI et al. (1988), ROTHAUSEN et al. (1988, 1987), ROTHE et al. (1997, 1974), SITTNER (1965), STAPF (1988), STAPF & HARTMANN (1981) etc.

Frühe Zementation der Karbonatgesteine ist die Regel, meist verbunden mit Phasen des Trockenfallens (Kap. 5.3.4).

Die Gesteine sind porös, sowohl primär als auch aufgrund sekundärer Lö-

sung. Es kann Stylolithbildung beobachtet werden (Abb. 33g).

Im Mainzer Becken und am Haardt-rand tritt Verkarstung auf (Kap. 6.9.1).

Die Kalkgesteine bestehen überwiegend aus Kalzit, aber auch marin gebildeter Dolomit als Hauptbestandteil wird lokal beschrieben (KLUPSCH et al. 1988; SITTNER 1965). Der Aragonitgehalt von nicht diagenetisch beeinflussten Mergeln kann 30 % des Gesamtkarbonatgehalts betragen, es werden dann ca. 16 mol % $MgCO_3$ gemessen (KOCH & ROTHE 1985).

Lokal tritt erhöhter Magnesiumgehalt auf, der auf sekundäre Umwandlung (Dolomitisierung) zurückzuführen ist (mündliche Mitteilung M. HOFFEINS, Heidelberger Zement AG).

Neben dem klastischen Anteil finden sich außer Karbonatmineralen Manganoxide, Pyrit, Sulfate (Baryt und Gips) und hohe Anteile an organischem Material in den Karbonatgesteinen. Das organische Material soll die Erhaltung von Aragonit und Hoch-Magnesium-Kalzit im Mainzer Becken begünstigt haben (KOCH & ROTHE 1985). Der Witterung ausgesetzte Gesteine nehmen durch die Bildung von Eisenhydroxiden die für den Oberrheingraben typische ockergelbe Färbung an.

Unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop sind alle Farben von schwarz bis hellgelb zu beobachten (Anhang 8.6).

5.2.4 Elementverteilung

Die Elementverteilung (Tab. 19), besonders bezogen auf die Elemente Aluminium, Natrium und Kalium, spiegelt eher die petrologische Zusammensetzung der Gesamtgesteinsproben wieder als diejenige des Karbonatanteils. Sandsteine und Tone (0,03 bis 1,63 % Al; 0,01 bis 0,85 % Na; 0,02 bis

0,65 % K) zeigen gegenüber Karbonatgesteinen (0,02 bis 0,31 % Al; < 0,09 % Na; < 0,14 % K) und Zementen (< 0,2 % Al; < 0,14 % Na; < 0,11 % K) erhöhte Werte dieser Elemente.

Der Calciumgehalt streut von 0,1 % Ca einer Eisenhydroxid-zementierten, nahezu karbonatfreien Sandsteinprobe (Ap-101m) bis zu 43,6 % Ca eines reinen Kalksteins (Tab. 19). Die gemessenen Tonsteine – alle karbonathaltig – zeigen mittlere Werte (12,04 bis 21,82 % Ca). Die Mangan, Strontium- und Eisenmesswerte aller Sedimente (Ausnahme: Probe Ap-101m mit 20 % Fe) bewegen sich in vergleichbaren Streubereichen (73 bis 1820 ppm Mn; 12 bis 1893 ppm Sr; 0,1 bis 5,1 % Fe), wobei die Ton- und Mergelsteine stets im oberen Bereich liegen (> 439 ppm Mn; > 270 ppm Sr; > 0,9 % Fe). Die Magnesiumgehalte streuen zwischen < 0,1 und 10,2 % Mg.

Höhere Magnesiumgehalte treten nur in zwei Karbonatgesteinsproben auf: As-221m mit 6,3 % Mg und So-326m mit 1,1 % Mg und in zwei Sandsteinproben: Sh-87m mit 2,4 % Mg und So-324m mit 2,1 % Mg. Ansonsten bleiben die Gehalte unter 0,5 % Mg. Ton- und Mergelsteine können dagegen hohe Dolomitgehalte aufweisen, was sich in hohen Magnesiumwerten widerspiegelt: 1,1 bis 10,2 % Mg. Mit erhöhten Magnesiumgehalten gehen auch erhöhte Eisengehalte einher. Eisen ist dann im Dolomit gebunden.

Das Dreiecksdiagramm (Abb. 5) zeigt die Streuung innerhalb der Karbonatgesteine. Die Tonsteine gruppieren sich jeweils zwischen zwei Extremen. Dasselbe ist im Mn-Sr-Fe-Diagramm auch für Sandstein zu beobachten.

Element- und Mineralzusammensetzung von tertiären Sand- und Tonsteinen des Oberrheingrabens werden ausführlich diskutiert von HELING & STEIN (1982); RÜCKHEIM (1989); SITTLER (1965) und STEIN (1985).

In den Sedimenten wurden noch nachfolgend beschriebene Anreicherungen von Spurenelementen beobachtet. So zeichnen sich die zwei karbonatfreien Sandsteinproben durch hohe Gehalte von Spurenelementen aus. Zum einen ergab die Analyse eines Sandsteins (Bo-146m) vom Odenwaldrand Anreicherungen von Blei, Silber (3,5 ppm), Kobalt und Arsen (Tab. 2). Das unreife Schüttungsmaterial dieses Sandsteins stammt aus dem nah gelegenen Liefergebiet im Granit.

Zum anderen fällt die Sandsteinprobe vom Haardtrand (Ap-101m), Aufschluss Battenberger Blitzröhren, mit 20 % Eisen und einer Anreicherung

von Wolfram (6084 ppm), Zink, Kobalt und Arsen auf. Dieser Sandstein zeigt eine Zementation aus Eisenhydroxiden (Kap. 5.3.1).

Anreicherungen von Arsen und Zink sind ebenfalls in einigen Kalksteinen anzutreffen (Tab. 2). Kalksteine mit hohen Eisengehalten (> 1,3 % Fe) zeigen im Dünnschliff Pyrit (Kap. 4.4.1, Kap. 5.3.2).

Die Elementanalysen der Tonsteine ergaben nur wenige Besonderheiten, Probe Of-361m aus dem südlichen Grabenabschnitt ist angereichert mit Arsen, die Proben Wo-345m und Wo-346m aus dem nördlichen Grabenabschnitt sind neben Magnesium und Eisen angereichert mit Wolfram und Strontium (Tab. 3).

Probe		Fe (%)	W (ppm)	As (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Pb (ppm)
Bo-146m	Sandstein	0,69	132	148	43	424	579
Ap-101m	Sandstein	20,46	6084	481	111	313	9
Of-361m	Tonstein	5,1	7	251	25	19	43
Wo-345m	Tonstein	1,7	1051	4	9	39	11
As-211m	Kalkstein	1,32	2	89	39	11	9
As-221m	Kalkstein	0,56	2	17	51	4	5
As-223m	Kalkstein	0,27	359	26	31	103	5
Av-116m	Kalkstein	0,59	3	18	89	1	19
So-321m	Kalkstein	1,51	412	44	30	55	7
So-326m	Kalkstein	1,47	238	42	7	30	8
L19-202z	Faserkalzit	0,63		6	909	3	

Tab. 2: Spurenelementanalysen ausgesuchter Gesteinsproben

Probe		Fe (%)	W (ppm)	As (ppm)	Sr (ppm)	Mg (%)
Of-361m	Tonstein	5,1	7	251	654	1,11
Wo-345m	Tonstein	1,7	1051	4	968	9,62
Wo-346m	Tonstein	0,9	555	6	1893	10,20

Tab. 3: Spurenelementanalysen ausgesuchter Tonsteinproben

5.2.5 Stabile Isotope

Die Messung der stabilen Isotopenverhältnisse von Sauerstoff und Kohlenstoff der Gesamtgesteinsproben bezieht außer Karbonatzement auch karbonatischen Detritus, Sediment und Schalenreste in die Messung ein. Der Streubereich der Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff $\delta^{13}\text{C}$ und Sauerstoff $\delta^{18}\text{O}$ der Ton- und Mergelsteine ist weit größer als derjenige von Kalk- und Sandsteinen (Tab. 4, Tab. 17; Abb. 18, Abb. 19). Positive Werte werden selten und nur von Ton- und Kalksteinen erreicht. Die Verhältnisse der Sandsteine tendieren im Vergleich zu den Kalksteinen zu niedrigeren Werten. Nur im Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ erreichen einige Tonsteinproben noch niedrigere Werte.

Beim Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ der Kalksteine fällt eine Probe (As-221m) vom Schwarzwaldrand durch einen hohen Wert um Null auf, damit weicht er um eine Spanne von 4 ‰ von den übrigen ab. Dieser Kalkstein ist bereits durch einen hohen Gehalt an Magnesium bzw. Dolomit gekennzeichnet (Kap. 5.2.4).

Sandsteine mit Porenzement aus Dolomit und Kalzit unterscheiden sich in den Isotopenverhältnissen nicht signifikant voneinander (Tab. 4). Der Porenzement der gemessenen Sandsteinproben wird petrographisch überwiegend als spätdiagenetisch eingeordnet.

5.3 Diageneseprodukte

Im Poren- und Kluftraum der Sedimente finden sich als Diageneseprodukte neben den in Kap. 5.2.1 beschriebenen Tonmineralen und Quarz vor allem Karbonat, Sulfat, Pyrit und Eisenoxid.

5.3.1 Eisenoxid und -hydroxid

Besonders entlang der Haupttrاندstörungen sind Sandsteine, aber auch Kalksteine lokal mit Eisenoxiden und Eisenhydroxiden verkittet. Es handelt sich um Goethit, Limonit und seltener Hämatit.

Durch die Oxidation von eisenhaltigen Karbonatmineralen und Pyrit erhalten die tertiären Gesteine ihre typische ockergelbe Färbung.

Eisenschwarten treten punktuell oder Schicht gebunden auf. Sie können einen derartigen Umfang (3 km Breite, bis zu 30 % Fe) annehmen, dass sie in historischer Zeit als Lagerstätte genutzt wurden. Hierzu zählen die Battenberger Blitzröhren am Rand des Pfälzer Waldes (HEITEL & HOBERGER 1987; ROTHAUSEN et al. 1987) sowie das Sanderz aus dem Mainzer Becken (SPUHLER 1957). Karbonat in Form von Detritus, Fossilien und Zement und auch kohlige Bestandteile wurden vor der Zementation mit Eisenoxid und -hydroxid aus den Sandsteinen herausgelöst (SPUHLER 1957). Der Zement der Battenberger Blitzröhren aus wasserarmem Eisenhydroxid enthält

Gestein	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	
	min	max	min	max
Kalkstein	-8,8	-0,1	-8,0	2,2
Sandstein - kalzitisch	-11,2	-5,2	-7,7	-1,6
Sandstein - dolomitisch	-8,9	-6,7	-9,4	-1,5
Tonstein	-8,1	2,5	-11,0	11,7

Tab. 4: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse der Gesamtgesteinsproben

auch Baryt und Kieselsäure (HEITELE & HOHBERGER 1987).

Die Versinterung zieht sich entlang von Rissen und Klüften und dringt von dort tief ins Nebengestein ein. Die Zemente zeigen Zonierung durch rote und gelbe bis graue Färbung (Abb. 33d, Abb. 35c). Die Vererzung tritt als Kornhäutchen auf, Porenraumzementation bildet Blöcke oder Röhren aus.

Eisensinter wird noch rezent in erosiv freigelegten Steinwänden aus tertiären Sedimenten an den Grabenrändern ausgefällt.

Bereits während der Ablagerung toniger und mergeliger Sedimente kam es unter besonderen reduzierenden Milieubedingungen am Grunde von Seen und abgeschnittenen Meeresarmen zur Bildung von Eisenmineralen, eisenreicher Konkretionsbildung (Karbonat und Baryt) und Schwermetallanreicherungen. Als Beispiel sind hier die Tonfolgen von Eisenberg zu nennen (SCHÄFER 2000).

5.3.2 Sulfid

Pyrit ist in fast allen Sedimentproben vertreten. Im Mainzer Becken kann der Pyrit-Gehalt auf 10 % in den Hydrobienschichten anwachsen (KOCH & ROTH 1985).

Er tritt früh- und spätdiagenetisch, aber auch als rezente Ausscheidung im Grundwasserniveau auf. In Sand-, Silt- und Kalksteinen ist er fein verteilt. In Mergelsteinen zeigt er fromboidale Ausbildung (Abb. 35d), die auf fröhdiagenetische Ausscheidung hinweist. In Klüften und im Porenraum der Sedimente tritt Pyrit auch in größeren Clustern auf. Im karbonatisch zementierten Kluftraum orientiert er sich am Kluffrand, ist jedoch nach dem Karbonatzement ausgefällt worden (Abb. 33s). Py-

rit kann kleine Klüfte völlig ausfüllen. Als Verwachsung mit spätdiagenetischen Karbonatmineralen oder als Festeinschluss in denselben wird Pyrit als spätdiagenetische Bildung gedeutet.

Authigene Zinkblende konnte unter dem Rasterelektronenmikroskop im Sandstein identifiziert werden, da die Körner idiomorph ausgebildet und mit authigenen Chloritmineralen verwachsen sind (Kap. 5.2.1; Abb. 35k). Die Größe geht nicht über 10 µm hinaus.

5.3.3 Sulfat

Baryt

Baryt tritt im Oberrheingraben gehäuft in den Sedimenten des Mainzer Beckens auf. Hier fand die Ausfällung von Baryt und Siderit/Kalzit synsedimentär als Konkretion oder Verkittung des Sandsteines statt. Es kam zur Bildung von Barytsandsteinen und Knollen (KRIMMEL & EMMERMANN 1980; ROTHHAUSEN & SONNE 1984; SPUHLER 1957).

Diagenetische Ausscheidung von Baryt spielt nur eine untergeordnete Rolle, so konnten idiomorphe Barytkristalle in Lösungshohlräumen unter dem Rasterelektronenmikroskop in einer karbonatischen Kluffüllung des Mainzer Beckens beobachtet werden (Abb. 35b). Genetisch treten diese zusammen mit der Bildung von nadeligem Rhodochrosit auf, der ebenfalls Barium einbaut (Abb. 35a; Abb. 36e). Elementanalytisch zeichnet sich dies in einer Anreicherung von Barium ab. Mit der Ausscheidung von Eisensinter in der Lokalität Battenberger Blitzröhren (Probe Ap-101m) geht ebenfalls die Bildung von Baryt einher (Kap. 5.3.1).

Als Porenzement konnte ein Barium-Strontiumsulfat in Sandstein zusammen mit Calciumsulfat beobachtet werden (Abb. 35e, f; Abb. 36f, g). Die Ausscheidung der Sulfate erfolgte nach der Karbonatisierung und Zementation durch Kalzit.

Gips und Anhydrit

Gips tritt in vielfältiger Ausbildung auf. Frühdiagenetisch ist er krümelig, knollig und nodulär oder als Marienglas in Ton- und Mergelsteinen ausgebildet, in Konglomeraten tritt er als grobkristalliner Porenzement auf. Die nodulären Bildungen können sich zu weitläufigen Bankzementationen auswachsen.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop kann Gips als feiner Nadelrasen (Abb. 34k) oder als grobkristalliner Zement beobachtet werden.

Spätdiagenetisch finden sich Gips und Anhydrit fein verteilt oder knollig in roten Ton- und Mergelsteinen und als Porenzement in Sandstein (Abb. 35e, f). Als Kluffüllung wachsen die Kristalle grobkristallin oder faserig in Richtung der Klufföffnung. In Störungszonen sind Anhydritkristalle häufig gebogen und zerrusfelt. Gelegentlich bilden sie Harnisch. Besonders häufig sind die sulfatischen Kluffüllungen in Ton- und Mergelsteinen, gemeinsam mit Kalzitement finden sie sich in Störungsaufzissen von Tonstein.

Kluffüllungen aus Gips- und Anhydrit können Porenzement aus Sulfat, aber auch solchen aus Kalzit durchschlagen, also als spätere Bildung auftreten und mehrere Generationen durchkreuzen (Abb. 33i). Ebenfalls können Pseudomorphosen von Kalzit nach Gips beobachtet werden.

Kluffüllungen und spätdiagenetischer Porenzement aus Gips und Anhydrit wurden nur im Grabeninneren gefunden.

5.3.4 Karbonatzement

Im Poren- und Kluftraum treten Zemente aus Kalzit, Dolomit, Ankerit und Rhodochrosit auf (Abb. 36e). Kalzit nimmt dabei den größten Volumenanteil ein.

Eine Reihenfolge des zeitlichen Auftretens der Zementphasen wird in Kap. 6.1 diskutiert. Viele Phasen treten isoliert auf.

Die Phasen werden je mit einem Buchstaben bezeichnet (Tab. 5). Eine genetische Identifizierung wurde vorweggenommen und Zemente der Frühdiagenese und der meteorischen Diagenese mit E bezeichnet: E1, E2, E3 und E4.

Anhand der Isotopenverhältnisse von Sauerstoff- und Kohlenstoff (Kap. 5.3.7) werden einige Zemente als getrennte Phasen (Phase D und K) angeführt, die sich petrographisch jedoch nicht von anderen Phasen (Phase E2 bzw. Phase A) unterscheiden.

Phase Vp und Vk – Zemente der Vulkanite

Die Vulkanite vom Pechkogel und vom Kaiserstuhl (Kap. 3.1) weisen eine reiche Anzahl an Zementen in Klüften und Poren auf. Am Pechkogel sind lediglich Kalzitemente zu beobachten, während am Kaiserstuhl als Erstzementation im Porenraum oft Zeolith auftritt (Abb. 33k).



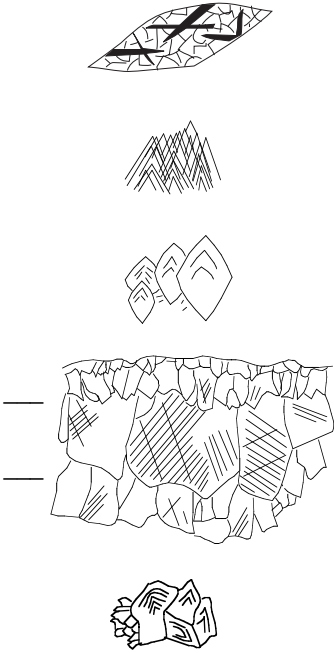



Die Zemente können das Effusivgestein vollständig durchziehen, besonders wenn es sich um mürbe, poröse Tuffbrekzien handelt. Hier tragen sie maßgeblich zur Verfestigung bei. Daneben sind großflächige Überzüge in Klüften und Spalten zu beobachten, die häufig als Abkühlungserscheinung der Effusivgesteine zu deuten sind. Die Kristalle können Durchmesser von 15 mm erreichen und einen hohen

Fremdstoffgehalt aufweisen, was zur Trübung und Verfärbung beiträgt.

Während die Kristalle des Kaiserstuhlkarbonatits selbst hellorange lumineszieren, sind die Zemente in den Vulkaniten des Kaiserstuhls nicht lumineszierend. Dies gilt ebenso für jüngere

Kluftzementationen. Die Ausscheidungen des Pechkogels lumineszieren hellorange bis braun.

Teilweise begleiten vermutlich jüngere Ausscheidungen von Eisenhydroxid die Zemente.

	Karbonatzement	Phase	
Postvulkanische Hydrothermalphase	Vulkanitzement / Blockkalzit	V (Vp, Vk)	
Frühdiaogenese	frühdiaogenetische Karbonatzemente	E1	
Versenkungsdiagenese	Blockkalzit	K	
	Faserkalzit	T	
	eisenreicher Satteldolomit	U	
	Blockkalzit	A (Ao)	
	Blockkalzit	B	
	Blockkalzit	C	
	Blockkalzit	D	
Meteorische Diagenese (Hebung)	Blockkalzit	E2	
	Karstzement	E3	
	Oberflächenzemente und Sinter	E4	

Tab. 5: Karbonatische Zementphasen

Phase E1 – fröhdiagenetische

Kalzitmente

Nahe der Oberfläche und unter Bedingungen der flachen Versenkung gebildete Kalzitmente, hier als fröhdiagenetisch bezeichnet, lassen sich in Kalkstein und Sandstein der tertiären Sedimente anhand ihrer Kristallausbildung identifizieren.

Fröhdiagenetische Zemente sind vor allem in den Kalk- und Kalksandsteinen der oligozänen Küstensedimente der Ränder des südlichen Grabenabschnittes und in den Cerithien-, Corbicula- und Hydrobienschichten des nördlichen Grabenabschnittes sowie im Kalktertiär des Mainzer Beckens vertreten. Die Kalksteine selbst entstanden im marinen oder brackischen Milieu. Je nach Lokalität, Fazies und individueller Sedimentationsgeschichte ist die Bildung früher Zementation möglich und differenziert.

Auf Mikrit folgen Hundezahnzemente, Gravitations-, Meniskus- und granuläre Zemente.

In Hohlräumen und im Interpartikelraum sind radial und radialaxial fibröse Zemente vertreten. Im Intrapartikelraum und in Gastropodenschalen, vor allem aber im Rest- bzw. sekundären Lösungsporenraum finden sich drusige und blockige Kalzitmente.

Auch Geopetalgefüge sind häufig zu beobachten. Kalkkrusten und Caliche weisen auf Bodenhorizonte hin.

Unzementierte Bereiche zeigen Erscheinungen der Kompaktion, zerbrochene Schalenreste und Drucklösung bis hin zur Styrolithbildung.

Die Sedimente des Kalktertiärs aus dem Mainzer Becken weisen oft einen großen Anteil diagenetisch nicht veränderten marin gebildeten Aragonits und Hoch-Magnesium-Kalzits auf (HERRMANN & KOCH 1988; KADOLSKY & KOCH

1988; KLUPSCH et al. 1988). In Sedimenten des Beckens dagegen wurden Aragonit und Hoch-Magnesium-Kalzit meist fröhdiagenetisch gelöst und vor der Kompaktion in Lösungshohlformen rekristallisiert.

Sandsteine und Oolithe können derart mit fröhdiagenetischer Karbonatzementation lithifiziert sein, dass Kompaktion und Umwandlung von Partikeln bei Versenkung verhindert wurde (Abb. 33a).

Die fröhdiagenetischen Kalzite lumineszieren entweder nicht oder hellorange mit Zonierung in Farbabstufungen bis hin zu dunkelbraun. Rekristallisierte Schalenreste und Algenkrusten liefern unter anderem farbenprächtige Lumineszenzbilder (Abb. 33u).

Differenzierte Untersuchungen synsedimentärer und fröhdiagenetischer Zementation in tertiären Kalksteinen des Oberrheingrabens und des Mainzer Beckens finden sich bei DURINGER & GALL (1993), HARTMANN & STAPF (1988), HERRMANN & KOCH (1988), KADOLSKY & KOCH (1988), KLUPSCH et al. (1988) und STAPF & HARTMANN (1981).

Phase K – Blockkalzit

Die Kalzitmente in Gesellschaft von Anhydrit lumineszieren einheitlich braun oder orange (Abb. 33l). Die Kristalle sind mittelgroß bis sehr klein (0,05 bis 2 mm) und wachsen auf Anhydritnadeln auf, bis der vorhandene Raum ausgefüllt war. Auch die Umwandlung der Sulfate kann beobachtet werden. Die klaren Kristalle enthalten kaum Einschlüsse.

Die Zementphase K wurde in wenigen Proben in Störungszonen der Corbiculaschichten der Bohrung Leopoldshafen 19 aus dem mittleren Grabenabschnitt gefunden. Die Zementausscheidung fand in rhombischen Störungs-

aufrissen im noch gering verfestigten Sediment statt, das verdrängt wurde.

Phase T – Faserkalzit

Zwei Bohrproben (L19-202, So-52) von Tongestein enthalten Kalzitcement, der aus 0,1 bis 7 mm großen, faserigen Kristallen besteht (Abb. 33j). Diese Kristallausbildung ist auch bekannt unter dem Begriff *beef* (KIRIAKOULAKIS et al. 2000; MARSHALL 1982). Probe L19-202z ist eine horizontale Kluffbildung mit vertikal gestreckten Kristallen und reichlich Tonmatrix dazwischen. Probe So-52m enthält im Tongestein gewachsenen Zement. Die Kristalle sind vertikal zur Schichtung ausgerichtet. Der Zement luminesziert orange.

Phase U – eisenreicher

Dolomitcement

Eisenreicher Dolomitcement tritt als Klufffüllung im nördlichen Graben in Tonsteinen der Hydrobienschichten und als Porenzement im Mühlhausener Becken in eozänen Karbonatgesteinen auf. Eine Vergesellschaftung mit Kalzitcement ist nicht zu beobachten.

Als Porenzement in Sandsteinen der Pechelbronner bis Cerithienschichten kann er im mittleren und nördlichen Grabenbereich beobachtet werden, wo er auf Quarzanwachssäume, Kalzitcement und Kaolinitneubildung im freien Porenraum folgt.

Die Dolomite sind als sogenannter Satteldolomit (RADTKE & MATHIS 1980; SPÖTL & PITMAN 1998) ausgebildet. Sie zeigen eine gebogene Rhombenform (gekrümmte Ränder) und undulöse Auslöschung. Die Kristalle sind idiomorph bis hypidiomorph, überwiegend groß (max. 7 mm) und blockig bis länglich. Das Wachstum der Zemente ist drusig in Poren und Klüften: die Hohl-

räume sind nicht völlig ausgefüllt. Die Kristalle sind milchig trüb bis klar (Abb. 33e). Der Dolomit luminesziert nicht oder dunkelbraun (Abb. 33m).

In einigen Sandsteinen haben die eisenreichen Dolomite einen authigenen Kern aus eisenfreiem Dolomit (Abb. 35i). Sehr selten ist der Zement eisenarm oder sehr eisenreich, also Ankerit.

In Konglomeraten (Wm-368m, Wt-373m aus Teufen von 2311 bis 1775 m) aus dem nördlichen Grabenabschnitt ist eine spätere Oxidation des Dolomitcementes zu beobachten, vermutlich wurde Goethit gebildet.

Phase A und Phase Ao – Blockkalzit

Phase A ist charakterisiert durch einheitlich dunkelbraune bis orange Lumineszenz (Abb. 33n, o). Das Spatmosaik in den Klüften ist blockig. Die Kristalle sind mittelgroß (meist 0,1 bis 3 mm) und länglich, durchgehend verzwilligt, wobei häufig die Richtung der Verzwilligung wechselt. Undulation kann auftreten. Flüssigkeitseinschlüsse sind selten, die Kristalle klar.

Treten Phase A und Ao gemeinsam im Kluftraum auf – wobei A die ältere Ausscheidung bezeichnet –, wachsen sie syntaxial aufeinander auf.

Phase Ao unterscheidet sich von A durch eine hellere Lumineszenzfarbe (Abb. 33n) (siehe auch Kap. 5.3.5). Tritt Phase Ao alleine auf, kann sie auch sehr dunkle oder rote Lumineszenz zeigen. Im Tonstein kann der Zement die Matrix netzartig durchziehen.

Die Phasen A und Ao wurden nur im Grabeninneren beobachtet. Als Porenzement in Sandstein sind sie aufgrund geringer Kristallgröße nicht von anderen Blockkalziten zu unterscheiden.

Phase B – Blockkalzit

Die Phase B zeigt braune Lumineszenzfarben. Millimeter breite, braune Zonen wechseln mit μm feiner Zonierung in helleren Farben (Abb. 33n, o, p). Die Lumineszenz kann durch eine Vielzahl von rot-orangen Flecken gestört sein, die wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Ist der Porenraum nicht völlig auskristallisiert, so wird die Lumineszenzfarbe an den Spitzen der Kristalle dunkler.

Das Spatmosaik ist blockig, die Kristalle sind groß (meist 0,3 bis 7 mm) und verwilligt (Abb. 33h), viele Einschlüsse lassen die Kristalle trübe erscheinen. Spätere Druckeinwirkung hat Undulation und Stresstrukturen – z.B. verformte, gestreckte Einschlüsse, verschobene und verbogene Spaltrisse – verursacht.

In einigen Kluffüllungen mit Phase B können hellorange Lumineszenzflecken und benachbarte jüngere Zementgenerationen beobachtet werden (Abb. 33q).

Phase B wird teilweise im Porenraum von Kalksteinen gefunden, der von Stylolithen vorgezeichnet ist (Abb. 33g).

In einer Probe (Am-121m) vom Mühlhausener Horst konnte eine Vergesellschaftung der Phase B mit Sulfat beobachtet werden. Die überwiegende Mehrheit der Sulfatnadeln ist durch Karbonat ersetzt worden.

Phase C – Blockkalzit

Kristalle der Phase C lumineszieren hellorange und zeigen Sektor- oder Intersektorzonierung, seltener ist eine fleckige Lumineszenz (Abb. 33o, p, k, s). Die einfache Zonierung wechselt zwischen einige mm mächtigen gelben, orangen und roten Farbzonen,

unterbrochen von μm breiten orangen Zonen.

Das Spatmosaik ist blockig, die Kristalle groß (meist 0,2 bis 5 mm) und verwilligt, einschlussreich, aber klar. Im schmalen Kluftraum füllen einzelne Kristalle den vorhandenen Raum völlig aus.

Phase D – Blockkalzit

Das blockige Spatmosaik luminesziert wenn überhaupt dunkelbraun, die Kristalle sind klein (meist 0,1 bis 3 mm) einschlussreich, aber klar und undulieren nur schwach. An den Spitzen der Kristalle – zum Ende des Wachstums – kann hellorange Lumineszenzfarbe auftreten. Petrographisch sind sie mit Phase E2 vergleichbar.

Blockkalzit D unterscheidet sich von Klutzementen der Phase E2 durch abweichende Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse (Kap. 5.3.7).

Phase E2 – Blockkalzit

Kalzite der Phase E2 finden sich in Klüften und im Porenzement von Kalkstein, im Porenraum von Sandstein ist er nicht mit Sicherheit zu identifizieren (Kap. 5.2.1), wird dort aber auch vermutet. Die Spatmosaik sind blockig, die Kalzitkristalle länglich bis radialstrahlig, klein (meist 0,1 bis 2 mm) und klar. Es treten in Anwachsrichtung schmutzig braune, das heißt einschlussreiche Zonen auf. Auch undulöse Auslöschung ist in einigen Proben zu beobachten, Verwilligung sehr selten.

Im engen Kluftraum können sich längliche Kristalle von einer bis zur gegenüberliegenden Wand erstrecken.

Die Zemente lumineszieren nicht, manchmal werden sie unterbrochen von einer feinen, der Wachstumsrichtung folgenden, hellorangenen Zonie-

rung, die von einschlussreichen und -freien Zonen begleitet bzw. verursacht wird (Abb. 33v).

Lokal treten begleitende, jüngere Phasen ähnlicher Petrographie im Kluft-raum auf. Meist bestehen sie aus kleinen trüben Kristallen, die hellorange mit Zonierungen lumineszieren. Oder es sind klare längliche Kristalle eines blockigen Spatmosaiks, die schwarz oder dunkelbraun lumineszieren begleitet von schmalen, hellen Zonierungen (Abb. 33t).

Häufig ging der Zementation ein Lösungsprozess voraus, der freien Porenraum für die Zementation zur Verfügung stellte.

Phase E3 – Karstzement

Die gehobenen und erosiv freigelegten, oberoligozänen und miozänen Kalksteine entlang des Pfälzer Waldes sind teilweise verkarstet. Bei der Karstbildung wurden in Hohlräumen und Klüften Zemente ausgefällt. Zonierungen von wechselnder Kristallgröße und Trübung sind zu beobachten, ebenso Schmutzsäume zwischen Zementgenerationen. Die Kalzitkristalle bilden ein Spatmosaik aus länglichen, meist 1 bis 9 mm großen Kristallen, häufig in radialstrahliger Ausbildung mit undulöser Auslöschung. Kleinere Hohlräume oder feine Risse enthalten nur sehr kleine Kristalle. Die Zemente lumineszieren nicht.

Phase E4 – rezente

Oberflächenzemente und Sinter

Unter geringmächtiger Bodenbedeckung scheiden sich im nur wenig verwitterten tertiären Kalkstein Karbonatzemente ab. Es können sich dunkel verfärbte, maximal 0,5 mm große Kristalle aus Kalzit bilden. Diese enthalten

viele Fremdstoffe und organisches Material.

Oberflächenwässer lösen in klastischen tertiären Sedimenten, die der Erosion ausgesetzt sind, Karbonat und scheiden es unmittelbar bei Austritt des Wassers aus dem Sediment als Aragonit oder Kalzit wieder aus. Die Sinter sind bei roter und weißer Färbung stark zoniert. Es handelt sich meist um Mikrit, selten finden sich größere (> 1 mm) Kristalle. Sinterknollen können bis zu 7 cm Durchmesser annehmen. Gelb gefärbte Kalktuffe sind porös und mürbe.

Blockkalzit in Sandstein

Die geringen Kristallgrößen blockiger Kalzitemente in Sandstein, abgesehen von denen mit poikilitischer Ausbildung, verhindern eine exakte Unterscheidung der Zementphasen im Porenraum.

Unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop können Zemente ohne Lumineszenz von solchen mit braunen bis hellorangenen Farben unterschieden werden. Die farbigen haben meist eine sehr fleckige Erscheinung, Zonierungen wurden nicht beobachtet. Nicht lumineszierende Zemente werden mit den Zementphasen E1, E2 und D in Zusammenhang gebracht, lumineszierende Zemente mit den Phasen A bis C.

Die Kristalle im Porenraum sind sehr klein und einschlussreich. Neben Blockkalzit treten Mikritfüllungen und poikilitische Umwachsungen auf (Kap. 5.2.1). Häufig sind Feldspäte und andere nichtquarzitische Minerale teilweise oder völlig von Kalzit ersetzt.

5.3.5 Fluoreszenz

Beobachtungen der Zementphasen mit dem Fluoreszenzmikroskop, um etwaige kohlenwasserstoffhaltige Einschlüsse zu identifizieren, erwiesen sich als ergebnislos, da die Eigenfluoreszenz der Kalzite sehr groß ist.

Lediglich an Kristallgrenzen sind feine Zonen oder Flecken zu erahnen, die auf organisches Material hindeuten.

Jedoch lässt die Eigenfluoreszenz Zonierungen erkennen, wie sie auch unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop zu beobachten sind. Die Phasen A, Ao und B können aufgrund verschieden starker Fluoreszenz unterschieden werden, obwohl sie unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop farblich kaum zu trennen sind.

In Probe So-321z aus dem südlichen Grabenabschnitt konnten stark fluoreszierende dreiphasige Einschlüsse beobachtet werden, die in Bahnen die Zementphasen der Kluffüllung queren. Es handelt sich um sekundäre, klare, kleine (max. 17 µm), runde oder ovale Einschlüsse (Abb. 33x; Kap. 5.3.9.1). Die helle Fluoreszenz der flüssigen Phase verweist auf eine hohe Reife der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Bei der Festphase in den Einschlüssen handelt es sich vermutlich um Bitumen.

5.3.6 Spurenelemente

Die Ergebnisse der Spurenelementverteilung der Zementproben sind in Tab. 20 dokumentiert. Es wurden Karbonatzemente und Sulfatzemente gemessen.

Die Untersuchung der Spurenelementverteilung der Karbonatzemente war in diagnostischer und charakteristischer Hinsicht nur schwer auswertbar. Die

teilweise sehr niedrigen Messwerte für Calcium weisen darauf hin, dass Unregelmäßigkeiten beim Aufschluss und der Messung auftraten. Dies kann durch die kleinen Probenmengen der dünnen Klüfte bedingt sein oder durch Verunreinigung bei der Probengewinnung. Möglicherweise verfälschen nicht identifizierter Baryt, Zölestin oder Tonminerale die Messung. Entsprechend vorsichtig müssen die Ergebnisse interpretiert werden.

Bei den Karbonatzementen sind die Substitutionen von Calcium interessant: Magnesium, Eisen, Mangan und Strontium. Abb. 3 zeigt die Verteilung von Magnesium aufgetragen gegen Eisen und Abb. 4 die Verteilung von Mangan, aufgetragen gegen Strontium, jeweils auf logarithmischer Skala.

Die Zemente der Phasen D und E (überwiegend Kluffzemente der Phase E2) zeigen weite Streuung im Verteilungsmuster der Spurenelementgehalte (0 bis 0,96 % Mg; 0 bis 1,18 % Fe; 0 bis 0,14 % Mn; 0,003 bis 0,05 % Sr). Der Karstzement E3, der Sinter E4 und die Probe von Phase D setzen sich nicht durch besondere Spurenelementverteilungen von den übrigen ab. Probe Of-361z, die aus größerer Tiefe (560 m) im südlichen Grabenabschnitt entnommen wurde, fällt mit hohen Elementgehalten (0,96 % Mg; 1,18 % Fe; 0,14 % Mn) heraus.

Die Phasen A, C, U und die Sulfatzemente haben relativ homogene Elementverteilungen, während Phase B in zweidimensionaler Auftragung einen großen Streubereich aufweist (Abb. 3, Abb. 4). In den Dreiecksdiagrammen (Abb. 5) zeigt Phase C eine weite Streuung, von Phase B weicht jeweils eine der fünf Proben ab.

Die Dolomitzemente der Phase U enthalten 6,09 und 8,76 % Magnesium bei 6,99 und 3,03 % Eisen, auch der

Strontiumanteil ist mit 0,26 bis 0,17 % recht hoch. Die gemessenen Proben haben toniges Wirtsgestein mit ebenfalls hohen Spurenelementgehalten (9,62 und 10,2 % Mg; 1,7 und 0,9 % Fe; 0,1 und 0,19 % Sr).

Phase A zeigt relativ homogene Spurenelementverteilung bei mittleren Werten (0,13 bis 0,23 % Mg; 0,32 bis 0,92 % Fe; 0,05 bis 0,09 % Mn; 0,03 bis 0,12 % Sr).

Die gemessene Probe von Phase T (0,08 % Mg; 0,63 % Fe; 0,05 % Mn; 0,03 % Sr) liegt annähernd im Streubereich von Phase A.

Phase B zeigt bei drei von fünf Proben die erwähnten geringen Werte für Calcium (21 bis 27 % Ca) bei gleichzeitig stark streuender Spurenelementverteilung (< 0,01 bis 0,92 % Mg; 0,04 bis 1,34 % Fe; 0,001 bis 0,19 % Mn; 0,02 bis 0,75 % Sr). Es kann beobachtet werden, dass die Zemente mit hohen Magnesium- und Eisengehalten (0,39 bis 0,92 % Mg; 0,77 bis 1,34 % Fe) in klastischem Wirtsgestein mit entsprechend hohen Gehalten (1,23 bis 2,38 % Mg; 2,41 bis 3,03 % Fe) gefunden wurde (Abb. 12, Abb. 13).

Phase C zeichnet sich durch die Abwesenheit von Magnesium aus (Mg < 0,01 %). Nur Probe As-221z macht eine Ausnahme mit 2,38 % Mg. Diese Probe zeigt im Dünnschliff in Abschnitten der Kluffüllungen fleckige

Lumineszenz und benachbarte Zemente eines jüngeren Fluids (Abb. 33s). Entsprechend der Beobachtung von Phase B weist auch Probe As-221z ein Wirtsgestein mit hohem Magnesiumgehalt auf (6,27 % Mg) (Abb. 12). Einheitlich sind Proben der Phase C auch im Strontiumgehalt (0,01 bis 0,02 % Sr), während Eisen (0,02 bis 1,68 % Fe) und Mangan (0,02 bis 0,27 % Mn) größere Streuung zeigen.

Bei den gemessenen Sulfatproben (bezeichnet mit Phase M) handelt es sich um zwei Gips- und eine Anhydritprobe. Sie streuen weit im Strontiumgehalt (0,03 bis 0,33 % Sr) und verhalten sich bezüglich der übrigen Spurenelemente bei geringen Gehalten (< 0,01 % Mg; 0,06 bis 0,46 % Fe; 0,002 bis 0,004 % Mn) homogen.

Die Zementproben der Vulkanite von Kaiserstuhl und Pechkogel (Phase V) unterscheiden sich im Mangan- und Eisengehalt. Diejenige des Pechkogels hat höhere Mangan- und Eisengehalte (Vp: 0,4 % Mn; 0,3 % Fe gegenüber Vk: 0,002 % Mn; 0,02 bis 0,07 % Fe). Die zwei Zemente des Kaiserstuhls weisen Unterschiede im Magnesiumgehalt auf (Vk: < 0,01 und 0,8 % Mg), bei einem mittleren Wert des Pechkogels (Vp: 0,08 % Mg).

Probe	Phase	Fe (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)
HZ-403k	E2	17 800	33	64	9	23	10
As-211z	E2	2300	79	16			
As-221z	C	16 800	84	82			
Aj-234z	C	9600	11	31		1	1
L19-202z	T	6300	909	6		5	2
Ak-383z	Vk	200	369	2			
Bp-157z	Vp	3000	1		6		
So-320z	M	4600	41	39	33	1	3

Tab. 6: Spurenelementanalysen ausgesuchter Zementproben

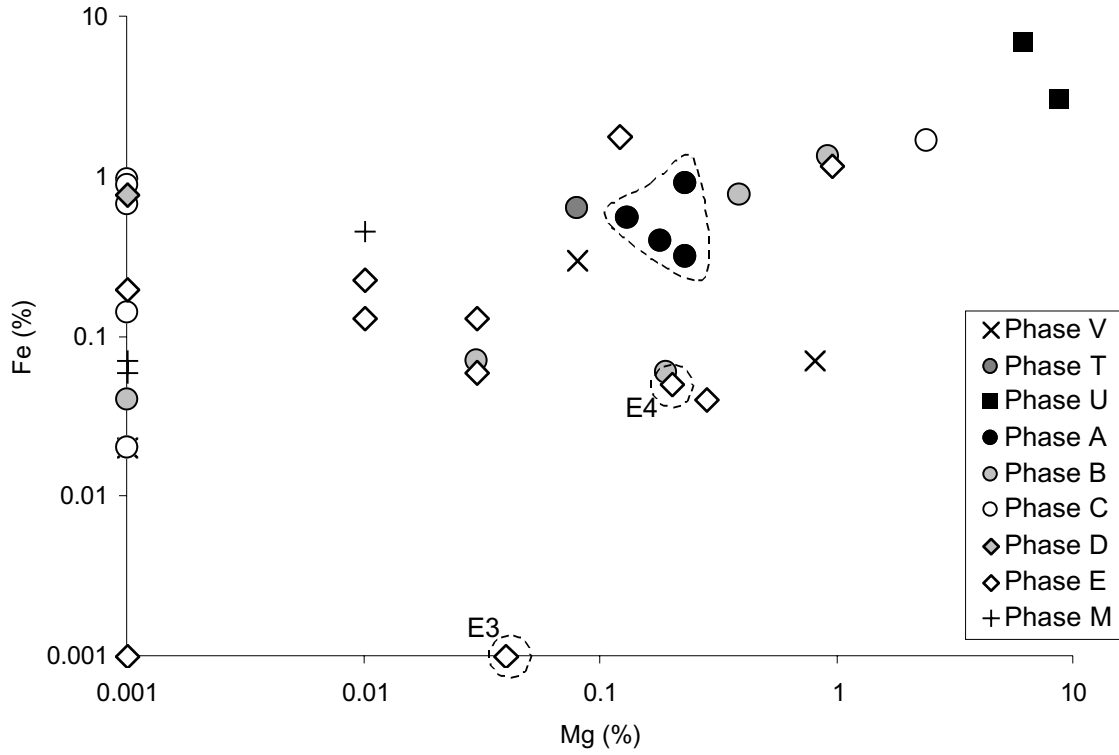


Abb. 3: Spurenelementverteilung von Magnesium und Eisen der Zementphasen, logarithmisch aufgetragen

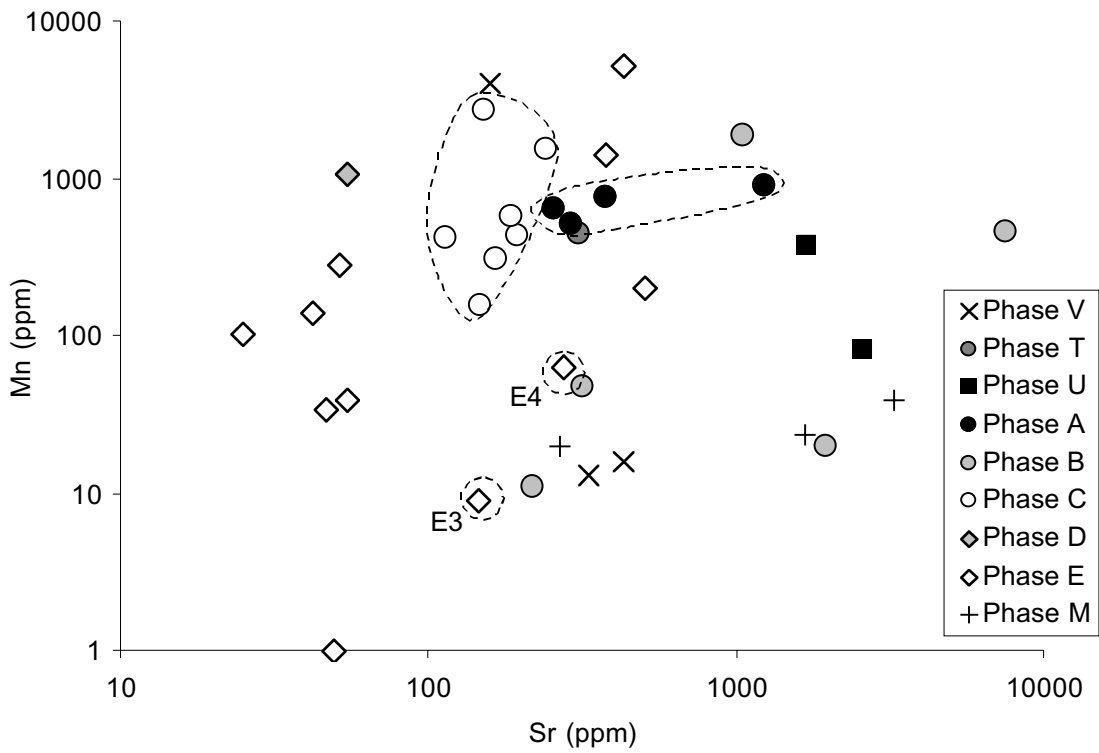


Abb. 4: Spurenelementverteilung von Strontium und Mangan der Zementphasen, logarithmisch aufgetragen

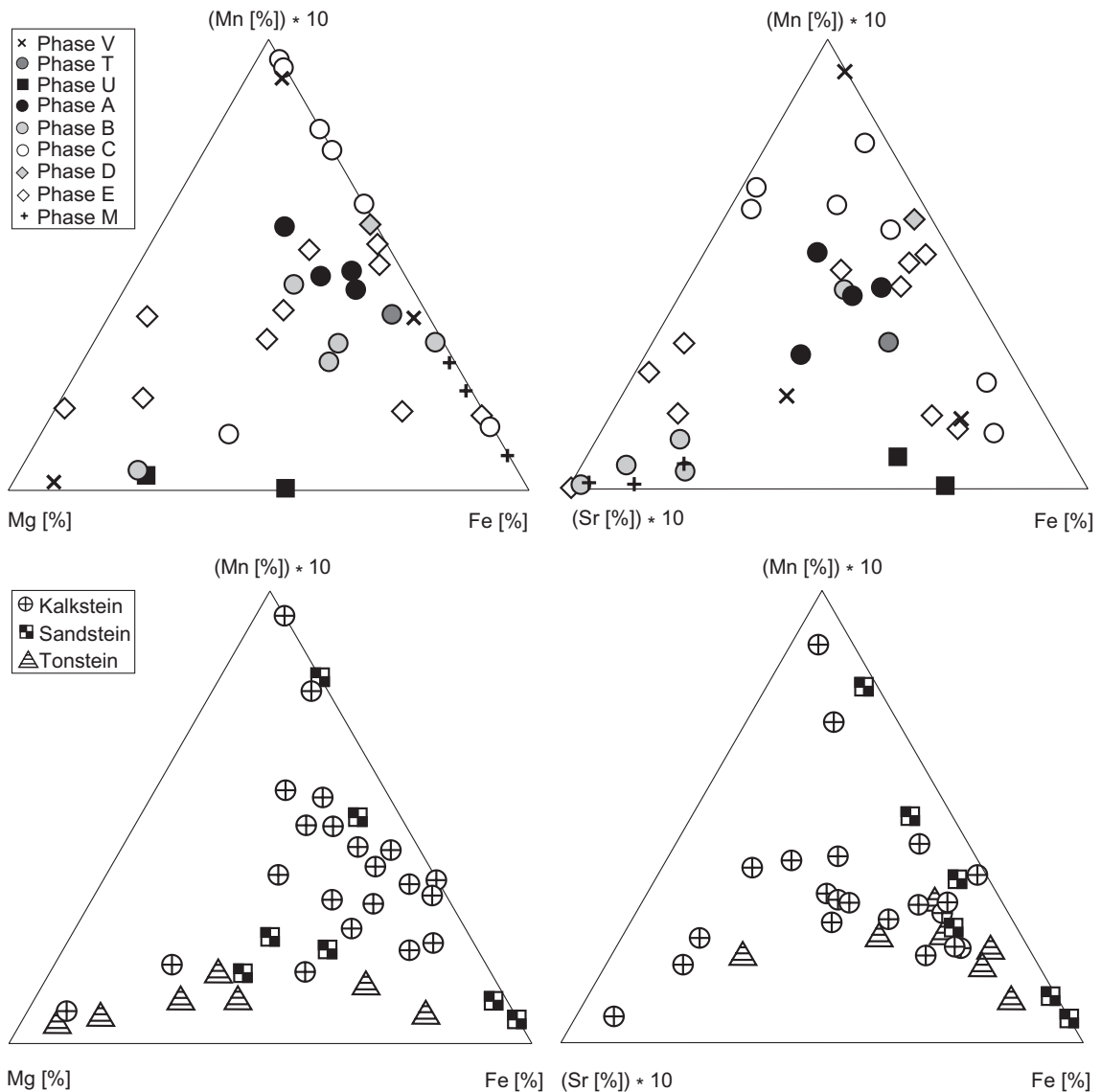


Abb. 5: Spurenelementverteilung im Dreiecksdiagramm; Strontium- und Manganverteilungen sind mit dem Faktor 10 multipliziert

Anreicherungen weiterer Spurenelemente sind auf einzelne Proben beschränkt (Tab. 6). Die stärksten Anreicherungen sind in den Eisenoxidzementen von Probe Ap-101m zu finden (Tab. 2; Kap. 5.2.4, 5.3.1).

Die Probe Hz-403k einer Kluffüllung aus dem Mainzer Becken, die sich außer aus Kalzit der Phase E2 aus vom Wirtsgestein durch Mineralneubildungen unterschiedenem Karbonatgestein zusammensetzt, zeichnet sich durch erhöhten Gehalt von Zink, Arsen, Kupfer, Molybdän sowie einhergehend mit

Eisen und Mangan (5283 ppm) gegenüber dem Nebengestein und den übrigen Proben aus. Der hohe Bariumgehalt (1264 ppm) verweist auf Baryt, der in dieser Probe auch unter dem Rasterelektronenmikroskop identifiziert werden konnte (Abb. 35b; Kap. 5.3.3). Die Anreicherungen gehen auf die Ausfällung von nadeligem Rhodochrosit zurück, der ebenfalls Barium enthält. In der Elementanalyse der Probe Hz-403k konnte Rhodochrosit nicht vom Blockkalzit getrennt werden. Die Ausfällung von Baryt und Rhodochrosit

erfolgte zu einem späteren Zeitpunkt als die Zementation von Kalzit in Lösungshohlräumen. Die konzentrischen Wachstumszonen des Rhodochrosit lassen im EDX-Spektrum wechselnde Spurengehalte von Barium erkennen (Abb. 35a).

Anreicherung von Zink findet sich in einer weiteren Probe (As-211z) von Phase E2 und in der Probe As-221z mit Phase C. Eine Probe von Phase C (Aj-234z) vom Rand des Schweizer Jura ist im Arsengehalt schwach angereichert. In diesen Proben sind entlang der Kluftränder Pyritausfällung zu beobachten.

Der Faserkalzit (L19-202z) hat den höchsten gemessenen Gehalt an Zink, gefolgt von einem Zement des Kaiserstuhlvolkanits (Ak-383z).

Des Weiteren zeigt einer der Gipszemente (So-320z) leichte Anreicherungen an Zink, Arsen und Blei. Eine Kalksteinprobe derselben Bohrung, allerdings einige Meter höher entnommen, weist ähnliche Gehalte von Zink (30 ppm) und Arsen (44 ppm) auf. Anreicherungen von Zink und Arsen gehen meist mit hohem Eisengehalt ein-

her. Dies trifft sowohl auf die Karbonatzemente als auch auf Kalksteinproben zu (Tab. 6).

Einige Zementproben zeigen neben den bereits erwähnten Gesteinsproben mit Baryt Anreicherungen an Barium (Tab. 7).

Probe		Ba (ppm)
So-55z	Zement	9031
Sh-87z	Zement	3027
Wo-345z	Zement	2084
Ap-101m	Gestein	606
Hz-403k	Gestein	1264

Tab. 7: Bariumgehalt ausgesuchter Proben

Bei allen gemessenen Blockkalzitproben bleibt der Gehalt an Lanthaniden unter 22 ppm.

5.3.7 Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope

Die Karbonatphasen A, B, C, D, T und U haben Kohlenstoffverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ (Tab. 8, Tab. 17; Abb. 6), die von 1,5 bis $-6,7$ ‰ PDB streuen.

Karbonatzement	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	
	min	max	min	max
Phase V	-6,7	-4,8	-13,0	-10,2
Phase E1 + E2 + E3 + E4	-6,6	-5,3	-10,7	-5,9
Phase K	-3,7	0,5	-10,4	-8,9
Phase T	-9,4	-9,3	-1,4	0,1
Phase U	-8,4	-6,0	-5,9	-2,9
Phase A	-12,8	-8,4	-5,3	-2,2
Phase B	-14,3	-8,3	-6,7	-2,8
Phase C	-13,8	-7,6	-3,8	1,5
Phase D	-10,1	-7,1	-4,1	-1,6
Auster Miozän	-4,0		-3,7	
marin / Foraminifera				
nördlicher Graben + Mainzer Becken	-0,2	1,5	-2,7	1,6
(GRIMM 1994)				
südlicher Graben	-8,2	-5,8	-4,4	-3,3
Flusswasser / biogenes Aragonit (ROBERTS et al. 1989)	-9,2		-8,8	

Tab. 8: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse

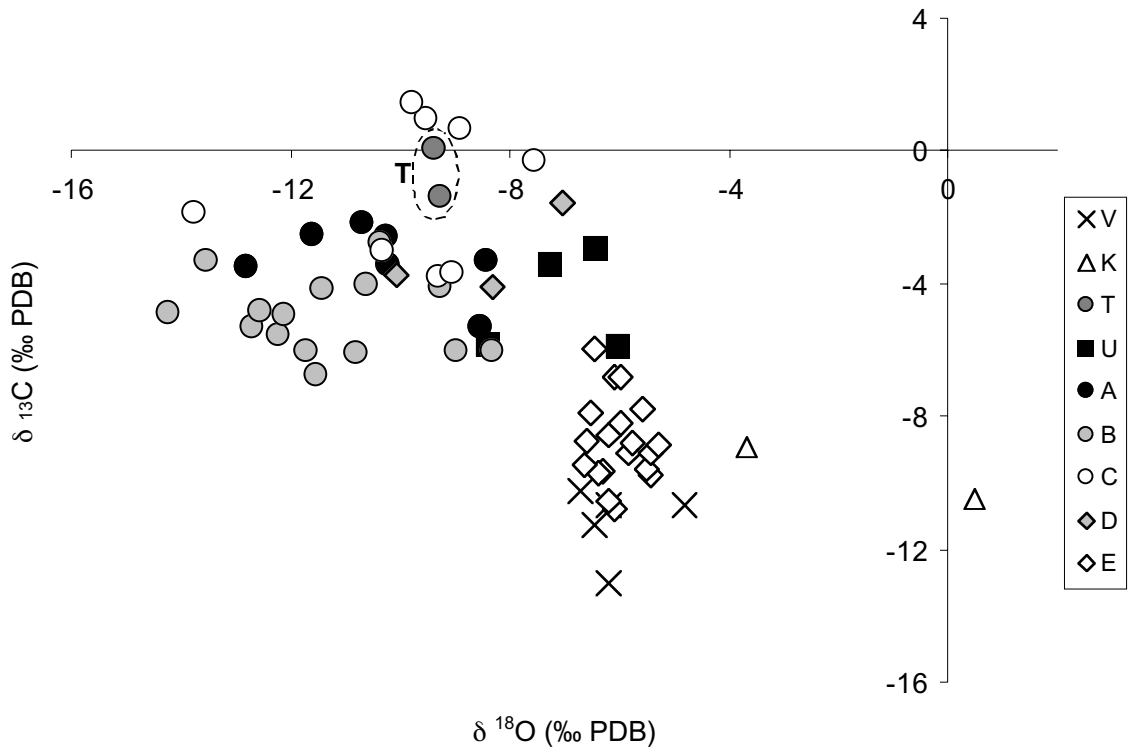


Abb. 6: Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ aller Zementphasen

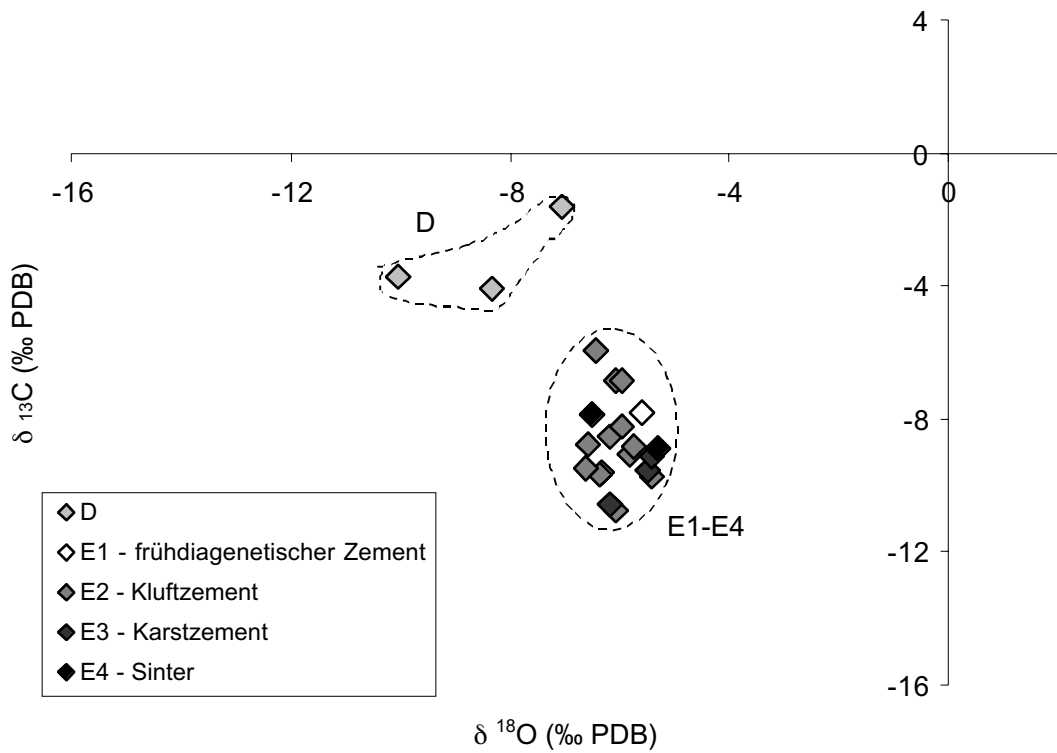


Abb. 7: Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ der Zementphasen E1, E2, E3, E4 und D

Die Blockkalzizemente C und der Faserkalzit haben die höchsten Werte, gefolgt von Phase D, Phase A und dann von B.

Zemente der Phase U zeigen ähnliche Werte wie Phase A.

Proben der Phasen E1 bis E4 haben gegenüber den oben genannten Zementen abgereicherte Kohlenstoffverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ (–5,9 bis –10,7 ‰ PDB) (Abb. 7).

Diese niedrigen Werte werden nur noch erreicht von den Zementen der Phase K (–8,9 bis –10,4 ‰ PDB) und unterschritten von den Vulkanizementen (–10,2 bis –13,0 ‰ PDB).

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Karbonatphasen A, B, C, D und T zeigen eine große Streuung (–7,1 bis –14,3 ‰ PDB). Innerhalb der Phasen treten Spannen von 6,2 ‰ auf. Der eisenreiche Dolomit (Phase U) zeigt höhere Verhältniszahlen des $\delta^{18}\text{O}$ (–6,0 bis –8,4 ‰ PDB).

Die Blockkalzite A (–8,5 bis –8,4 ‰ PDB) in miozänem Nebengestein haben höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als diejenigen (–10,2 bis –12,8 ‰ PDB) in oligozänem und eozänem Nebengestein. Die Phasen E1 bis E4 verhalten sich untereinander ähnlich und haben geringe Streubreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (–5,3 bis –5,6 ‰ PDB) (Abb. 7).

Die Vulkanizemente liegen im selben Streubereich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wie die Zemente der Phase E. Es sollte erwähnt werden, dass eine gemessene Probe (Ak-383m) vom Karbonatit des Kaiserstuhls von den Zementen stark abweichende Verhältnisse aufweist ($\delta^{18}\text{O} = -20,4$ ‰ PDB bei $\delta^{13}\text{C} = -6,2$ ‰ PDB).

Die Zemente der Phase K fallen durch hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf (–0,5 bis –3,7 ‰ PDB).

5.3.8 Strontiumisotope

Die Strontiumisotopie der Zementproben und der Gesteinsproben sind in Tab. 18 aufgeführt. Die Gesteinsproben sind unreine Kalke des Oligozän. Während die Kalksteine ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7075$), die Zementphasen E (0,7089 bis 0,7097), A (0,7091 bis 0,7096) und C (0,7120 bis 0,7126) nur gering streuen, weichen die Proben der Phase B (0,7086 bis 0,7107) stärker voneinander ab (Abb. 16).

Es wurde jeweils eine Probe des Zementes U (0,7105), des Zementes Vp des Pechkogels (0,7099) und zweier Klutzemente Vk des Kaiserstuhls (0,7038 bis 0,7047) gemessen.

5.3.9 Flüssigkeitseinschlüsse und Mikrothermometrie

5.3.9.1 Petrographie der Flüssigkeitseinschlüsse

Die mikrothermometrisch bearbeiteten Flüssigkeitseinschlüsse der Zementproben und Quarzanwachssäume sind zweiphasig und enthalten Blasen von maximal 15 Vol. % (Tab. 9). Kleine Einschlüsse (< 4 μm) enthalten meist keine sichtbaren Blasen (Abb. 33w). Die Einschlüsse sind als primär oder pseudosekundär einzustufen, da sie entweder isoliert im Kristall auftreten, parallel zu Wachstumszonen angeordnet sind, Scharen von Einschlüssen Wachstumszonen nachzeichnen, Bahnen von Einschlüssen an Wachstums- oder Kristallgrenzen enden, sie gleichmäßig in allen Kristallen verbreitet sind oder die Einschlüsse keine Anzeichen aufweisen, die sie als sekundär charakterisieren würden.

Zemente der Phase A und E2 fallen durch besonders viele Einschlüsse auf,

in denen keine zweite Phase sichtbar ist.

Die Anwachsflächen (Schmutzsäume) der Quarzanwachsflächen werden von dunklen, möglicherweise eisenoxidhaltigen Fest- und wenigen zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen gebildet. Die Anwachsflächen sind durchscheinend und klar, Flüssigkeitseinschlüsse selten. Sie treten vereinzelt oder in Scharen von maximal zehn Einschlüssen auf. Die Blasen der Quarzanwachsflächen bewegen sich in ihren Einschlüssen im Gegensatz zu denen im Karbonatzement.

Die Einschlüsse in den Karbonatzementen sind zahlreich, sie können zur völligen Trübung des Kristalls beitragen. Im Kalzit zeigen viele Einschlüsse eine Tendenz zur Negativkristallform oder sie sind länglich geformt. Es können Formen beobachtet werden, die durch Abschnürung entstanden sind.

Einschlüsse in Anhydrit- und Gipszementen sind einphasig, rundlich und flach. Mikrothermometrische Messungen wurden nicht vorgenommen.

In den Proben wurden diverse sekundäre Einschlusscharen identifiziert, die gelegentlich Kristallgrenzen queren. Es treten sowohl ein- als auch zweiphasige Einschlüsse auf. Parallel zu Zwillingslamellen sind Bahnen winziger Einschlüsse orientiert, häufig drei oder vier Bahnen nebeneinander. Verzwilligung und unzulässige Auslöschung der Kristalle können Einschlüsse in ihrer Form beeinträchtigen oder ursächlich miteinander verbunden sein. Sekundäre Einschlüsse treten teilweise mit Festeinschlüssen im Verband auf. Die Festeinschlüsse bestehen aus Kalzit, selten Dolomit. Bei den dunklen Festeinschlüssen konnte Pyrit identifiziert werden.

	Form	Besonderheiten	max. Größe (µm)
Quarzanwachsflächen	rund oder länglich	vereinzelt oder in Bahnen	10
Phase U	sehr flach, unregelmäßig bis eckig	auf Flächen als Scharen	30
Phase A	flach, unregelmäßig bis lang gestreckt oder groß und Negativkristallform	gruppiert oder vereinzelt, Wachstumslinien des Kristalls zeichnend	25 viele Winzlinge (Abschnürung zu beobachten)
Phase B	flach und unregelmäßig oder Negativkristallform	vereinzelt oder in Bahnen, Blasen nur in größeren Einschlüssen sichtbar	25
Phase C	flach bis rundlich oder länglich, unregelmäßig oder Negativkristallform	gruppiert, vereinzelt oder in Bahnen, Wachstumslinien des Kristalls zeichnend	35 (Abschnürung zu beobachten)
Phase E2	flach bis rundlich, unregelmäßig bis Negativkristallform oder länglich	vereinzelt, gruppiert oder in Bahnen, Wachstumslinien des Kristalls zeichnend	20 viele Winzlinge

Tab. 9: Beschreibung der zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüsse, an denen mikrothermometrische Messungen vorgenommen wurden

Die Proben So-321z und As-221z fallen durch besonders viele Scharen von sekundären Einschlüssen auf. Diese nachträgliche Überprägung der Zemente lässt sich auch im Kathodenlumineszenzbild beobachten (Kap. 5.3.4).

Die sekundären Öleinschlüsse in Probe So-321z (Kap. 5.3.5) sind einheitlich klein (max. 17 µm) und rundlich, sie erscheinen in durchlaufenden Bahnen (Abb. 33x). Neben einer kleinen Blase (max. 5 Vol. %) und Flüssigkeit enthalten sie einen nicht fluoreszierenden Festbestandteil (max. 20 Vol. %), möglicherweise Bitumen. Weitere Proben mit Öleinschlüssen können durch Beobachtungen fluoreszierender Schatten unter dem Fluoreszenzmikroskop vermutet werden (Kap. 5.3.5), ließen sich aber in den bearbeiteten Dickschliffen nicht identifizieren.

5.3.9.2 Homogenisierungstemperatur

An zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen in Karbonatzementen und Quarzanwachssäumen wurden Homogenisierungstemperaturen T_h gemessen, die von 37 bis 200 °C streuen (Abb. 30). Die Hälfte der Proben wies Einschlüsse auf, die bei Wiederholung der Messung der Homogenisierungstemperatur eine Abweichung von über 10 % zeigt, das heißt die Einschlüsse verhielten sich instabil (siehe Zustand der Einschlüsse in Tab. 10). Dies gilt besonders häufig für Einschlüsse mit Homogenisierungstemperaturen größer als 150 °C. Viele Einschlüsse in Zementen der Phase E2 und C verhalten sich metastabil, das heißt die Blasen tauchen erst nach Gefrieren

Probe	Phase	Teufe (m)	Minimum	Th (°C)		Zustand Einschlüsse
				Arithmetisches Mittel	Standardabweichung	
Et-371m	Q	1962	94	109	7	stabil
Wm-367m		2311	109	119	21	stabil
St-349m		1880	84	116	13	stabil
Bo-146m		130	134	∞	mäßig	
Bo-180m		85	85	∞	mäßig	
Et-371m	U	1962	94	115	18	mäßig
Wm-367m		2311	115	130	37	mäßig
Wo-344z		1420	84	134	27	mäßig
So-328z		151	75	124	∞	stabil
S1-318z		170	71	120	∞	stabil
So-326z	A	90	73	138	∞	mäßig
So-321z		63	81	106	25	stabil
So-55z		100	62	91	23	stabil
L19-509z		700	98	153	∞	instabil
As-227z	B	2606	80	146	∞	mäßig
Am-120z			122	161	∞	instabil
Sh-87z			70	109	31	stabil
Bo-180z			77	124	∞	mäßig
Bo-180z	C		58	129	∞	mäßig
Aj-234z			104	155	∞	instabil
Aj-238z			92	139	∞	mäßig
As-221z			75	153	∞	mäßig
Bp-182z			58	150	∞	instabil
Av-114z	E2		62	111	∞	instabil
Av-112z			90	154	∞	instabil
As-212z			90	111	13	mäßig
So-321z – Öleinschlüsse			63	73	78	6

Tab. 10: Minimum, arithmetisches Mittel und Standardabweichung der Homogenisierungstemperaturen der Flüssigkeitseinschlüsse (Minimum > 45 °C)

und Auftauen bei positiven Temperaturen wieder auf.

In Probe As-212z mit Phase E2 erscheinen 80 % der Einschlüsse einphasig, was Einschlusstemperaturen von weniger als 50 °C wahrscheinlicher macht als die Messergebnisse der Homogenisierungstemperaturen zweiphasiger großer Einschlüsse.

Tab. 10 führt für jede Probe gesondert die gemessene Minimaltemperatur und das arithmetische Mittel der Homogenisierungstemperaturen auf.

Die große Streuung der Messergebnisse (siehe Standardabweichung in Tab. 10) ist sowohl innerhalb von Einschlusscharen, innerhalb von Kristallen und auch innerhalb der Zementphasen in einem Dickschliff zu beobachten. Ein Zusammenhang zwischen der Größe von Einschlüssen innerhalb einer Schar und ihrer Homogenisierungstemperaturen wurde nicht festgestellt.

Einschlüsse in Quarzanwachssäumen verhalten sich stabil und gruppieren sich um 113 °C. Das Verhalten der Einschlüsse im Dolomitzement und Kalzitzement A ist nur mäßig stabil und liegt im Mittel bei 124 °C. Mäßig bis instabile Einschlüsse in den Kalzitzementen von Phase B homogenisieren

um die 135 °C, diejenigen von C bei 144 °C und E2 bei 132 °C. Die Minimaltemperaturen in den Kalzitzementen können 58 °C betragen. Diese werden nur noch unterschritten von zwei instabilen Einschlüssen der Probe Wm-367m: einem Einschluss im Dolomitzement ($T_h = 39$ °C) und einem im Quarz ($T_h = 37,7$ °C).

Sekundäre Öleinschlüsse in Probe So-321z homogenisieren bei 78 °C. Der Gefrierpunkt wurde messtechnisch nicht erreicht. Eine eventuell vorhandene Wasserphase konnte nicht beobachtet werden.

5.3.9.3 Schmelztemperatur von Eis

Bei allen Phasen ist eine große Streuung der Schmelztemperaturen der Flüssigkeitseinschlüsse zu beobachten: $T_m = -28$ °C bis $+20$ °C (Abb. 31).

Temperaturen im positiven Bereich werden nur in metastabilen Einschlüssen gemessen, diese treten besonders häufig in Zementen der Phase E2 auf.

Schmelztemperaturen der Einschlüsse der Phasen E2, C und B werden mit großer Mehrheit im Bereich zwischen $T_m = 0$ und $-0,3$ °C gemessen (Tab. 11; Abb. 31). Die Probe Bo-180z

T_m (°C)	Salinität (äq. Gew. % NaCl)	Phasen mit Maximum	Phasen mit zweitem Maximum
0 bis -0,3	0 bis 0,5	E2, C, B	
-2 bis -4	3,4 bis 6,5		B (As-227z)
-3 bis -7	5,0 bis 10,5		C (Bo-180z), A (So-321z, So-326z), U (Et-371m, Wm-367m)
-8 bis -13	11,7 bis 16,9	A, U	
-3 bis -8	5,0 bis 11,7	Quarzanwachssäure	

Tab. 11: Schmelztemperaturen (Eis) T_m , die am häufigsten in den Einschlüssen der Zementphasen gemessen werden, mit Salinitätsabschätzung nach BODNAR (1993) und SCHÄFER & LAX (1960)

mit Phase C zeigt zusätzlich viele Einschlüsse mit Schmelztemperaturen von $T_m = -2$ bis -7 °C, bei Phase B zeigt die Probe As-227z Einschlüsse mit niedrigeren Schmelztemperaturen, $T_m = -3$ bis $-5,5$ °C. Einschlüsse im Dolomitzement U und in Zementphase A liegen im Schmelztemperaturbereich $T_m = -8$ bis -13 °C, diejenigen der Proben So-321z und So-326z von Phase A haben teilweise etwas höhere Schmelztemperaturen, ebenso wie die Einschlüsse des Dolomitzementes in den Sandsteinproben (Et-371m und Wm-367m) (Abb. 8). Bei den Proben So-321z und So-326z handelt es sich jeweils um Kluffüllungen, die von späteren Zementen der Phase B und C durchschlagen wurden (Abb. 33n, o), somit ist eine Verwechslung mit sekundären Einschlüssen oder eine Neufüllung der Einschlüsse durch die spätere Fluide nicht auszuschließen. Die Quarzanwachssäume haben Einschlüsse, deren Fluide überwiegend im Bereich $T_m = -3$ bis -7 °C schmelzen.

Nach Abschätzung des ungefähren Salzgehaltes (Tab. 11), angegeben in NaCl-Gewichtsäquivalenz ergibt sich folgendes: Für die Einschlüsse der Zementphasen E2, C und B werden sehr niedrige Salinitäten (0 bis 0,5 äq. Gew. % NaCl), für die Quarzanwachssäume und untergeordnet für alle Karbonatphasen moderate Salinitäten (3,5 bis 11,7 äq. Gew. % NaCl) und für die Phase A und die Dolomite die höchsten Salinitäten (11,7 bis 16,9 äq. Gew. % NaCl) der Lösungen bestimmt (Tab. 11).

Schmelztemperatur von Eis und Homogenisierungstemperatur im Vergleich

Nur in den Quarzanwachssäumen ist eine Übereinstimmung zwischen Schmelz- und Homogenisierungstemperatur der Flüssigkeitseinschlüsse zu beobachten. Die Mehrheit der Einschlüsse homogenisiert bei Tempera-

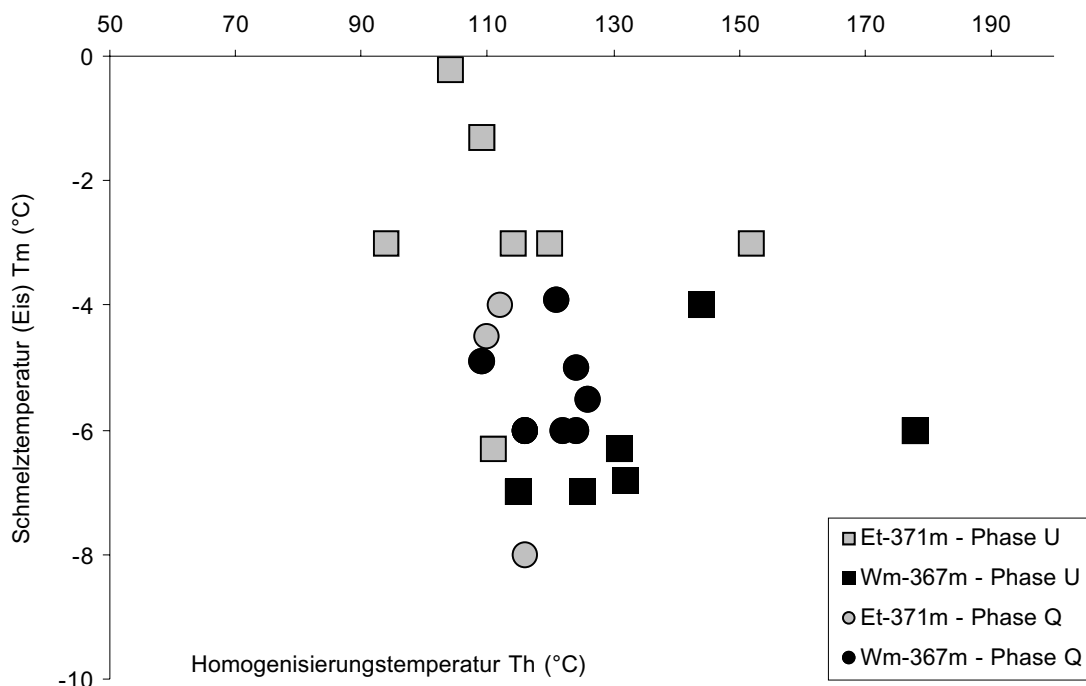


Abb. 8: Homogenisierungstemperaturen T_h und Schmelztemperaturen (Eis) T_m der Sandsteinproben Wm-367m und Et-371m

turen von $T_h = 109$ bis 126 °C und schmilzt bei $T_m = -2,7$ bis -8 °C. Einschlüsse mit Schmelztemperaturen von $T_m = -14,6$ °C homogenisieren um die $T_h \sim 100$ °C. Ein einziger messbarer Einschluss in Quarzanwachssäumen der Probe Bo-180m besitzt mit $T_m = -28$ °C die niedrigste Schmelztemperatur.

Ein Vergleich der beiden Sandsteinproben (Et-371m und Wm-367m), die sowohl Quarzanwachssäume als auch Porenzement aus eisenreichem Dolomit enthalten, lässt nur geringe Unterschiede der Fluideigenschaften erkennen (Abb. 8). Die Einschlüsse im Dolomit von Probe Et-371m zeigen leicht höhere Homogenisierungstemperaturen (arithmetisches Mittel 115 °C), während Quarz um $T_h \sim 109$ °C homogenisiert, das Eis schmilzt jeweils bei $T_m \sim -3$ °C.

Probe Wm-367m, die aus größerer Tiefe stammt, enthält ebenfalls Einschlüsse im Dolomit mit höheren Homogenisierungstemperaturen (arithmetisches Mittel 130 °C) im Vergleich zu denjenigen im Quarz (arithmetisches Mittel 119 °C), aber diesmal mit Schmelztemperaturen im Dolomit von meist $T_m \sim -6$ °C gegen -4 °C im Quarz. Die minimale Homogenisierungstemperatur ist bei Probe Wm-367m im Dolomit allerdings höher als im Quarz, während sie in Probe Et-371m übereinstimmt.

5.3.9.4 Temperatur der ersten Schmelze

Beobachtungen der Temperatur der ersten Schmelze T_{fm} der Flüssigkeits-einschlüsse ergeben Temperaturen zwischen -15 und -52 °C (Abb. 32). Temperaturen geringer als -38 °C treten bis auf wenige Ausnahmen nur in Einschlüssen im Dolomitzement bei Schmelztemperaturen geringer als -13 °C auf. Einschlüsse mit Schmelztemperaturen zwischen -6 und -13 °C liegen überwiegend im Temperaturbereich der ersten Schmelze von -28 und -38 °C (Abb. 17).

Einschlüsse in Kluftzementen der Phasen E2, C, A und in den Quarzanwachssäumen haben eine Dominanz der Temperatur der ersten Schmelze bei -21 °C, es handelt sich um Lösungen mit einer Übermacht von Natriumchlorid (HEIN et al. 1996) (Abb. 9). Einschlüsse in Phase B und in den übrigen Proben der Phase A zeigen häufig Temperaturen der ersten Schmelze von -28 bis -38 °C, was auf einen Gehalt von Magnesium und Eisen neben Natrium in der Chloridlösung hindeutet. Einschlüsse des Dolomitzementes U dominieren im Temperaturbereich -45 bis -52 °C (Abb. 17), was neben den erwähnten Chloriden noch auf einen Anteil von Calcium im Fluid verweist (HEIN et al. 1996).

T_{fm} (°C)	Cl-System / Kationen	Phasen mit Maximum	Phasen mit zweitem Maximum
-21 bis -23	NaCl-Vormacht	E2, C, A, Q	B, U
-33 bis -38	Mg- und Fe- haltig	B, A	E2, C, U, Q
-50 bis -55	Ca- haltig	U	

Tab. 12: Temperaturen der beobachteten ersten Schmelze T_{fm} mit Interpretation der Natriumchloridlösung nach HEIN et al. (1996)

5.3.9.5 Ramanspektroskopie

Der Inhalt und die Lösungszusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse in Kalzit- und Dolomitzenen, die keine all zu hohe Fluoreszenz aufweisen, wurden mit der Ramanspektroskopie kombiniert mit Mikrothermometrie untersucht. Die Messungen zeigten, dass es sich, bis auf die bereits beschriebenen Öleinschlüsse, um wässrige Lösungen handelt. Methan, Kohlendioxid oder andere Gase wurden nicht gefunden. Die Öleinschlüsse ließen keine Wasserphase erkennen.

In den übrigen Flüssigkeitseinschlüssen wurde bei Raumtemperatur jeweils mit Hilfe der Spektrogramme eine Wasserphase identifiziert. Bei Temperaturen von -180 °C wurde Eis und Hydrohalit gefunden (Abb. 9). Schrittweise Erwärmung und Messungen der Einschlüsse ließ jeweils den exakten Zeitpunkt des Verschwindens des Maximums und damit den Schmelzpunkt des Hydrohalits bestimmen.

Da diese Temperatur in vielen Einschlüssen geringer als -21 °C ist, kann nur von einer peritektischen Temperatur und nicht vom Eutektikum einer reinen Natriumchloridlösung ($T_e = -21,2\text{ °C}$) ausgegangen werden. Die Identifizierung eines weiteren Salzhydrats ist leider nicht möglich, die Spektrogramme lassen keine weiteren Maxima erkennen. Da ein weiteres Salz, wie die niedrigeren Temperaturen der ersten Schmelze beweisen (HEIN et al. 1996) (Kap. 5.3.9.4), vermutlich nur in geringer Menge in den Lösungen vorliegt, bildet sich ein entsprechend kleiner Kristall nach Gefrieren und Umkristallisation. Die geringe Größe der Einschlüsse und der Hydratkristalle erschwert das Auffinden und die Messung. Der Laserstrahl muss auf das Kristallhydrat gerichtet sein, um es zu durchdringen und ein

Spektrum messen zu können. Ansonsten geht das Signal im Hintergrundrauschen und den übrigen durchstrahlten Phasen (Karbonat, Eis und Hydrohalit) verloren.

Bei der weiteren schrittweisen Erwärmung der Einschlüsse schwächt sich das Maximum des Eises jeweils weiter ab, während der „Wasserhügel“ der flüssigen Phase anwächst (Abb. 9). Bei Erreichen der Schmelztemperatur des Eises T_m verschwindet das Maximum des Eises ganz.

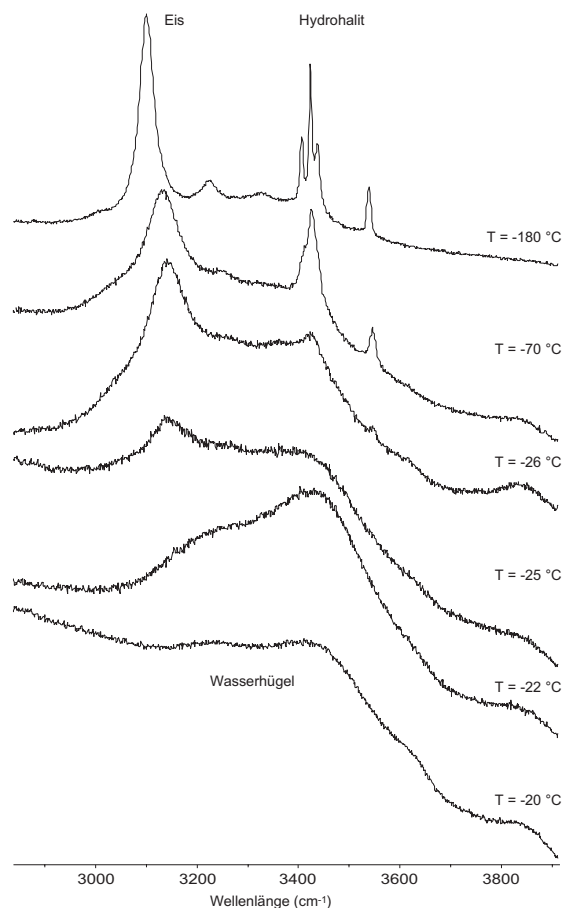


Abb. 9: Messung eines Einschlusses im Satteldolomit (S1-318z) mit Ramanspektroskopie bei verschiedenen Gefriertemperaturen

In einem Einschluss im Dolomitzement wurde beobachtet, dass das Eis bei $T_p = -28\text{ °C}$ vor dem Hydrohalit bei $T_p = -26\text{ °C}$ schmolz. Bei der Abschätzung der Salinität für $T_m = -11\text{ °C}$ muss hier von 24,3 äq. Gew. % NaCl ausgegangen werden anstatt von 15 äq. Gew. % NaCl (BODNAR 1993).

Weitere Beobachtungen wurden mit der Ramanspektroskopie bezüglich von Festeinschlüssen in Karbonatzementen gemacht. Es ließ sich Kalzit, Dolomit und Pyrit identifizieren. Die kalzitischen Einschlüsse erscheinen in der Regel magnesiumreicher als die Wirtskristalle, soweit dies aus den Spektrogrammen ersichtlich ist.

6 Diskussion

6.1 Abfolge und zeitliche Einordnung der Diageneseprodukte

Eine faziell getrennte Diageneseabfolge für das Sedimentbecken konnte nicht erstellt werden, da lokale Unterschiede gravierend sind. Somit wurde eine vereinfachte, generalisierte Abfolge erstellt, die sich auf größere Zementationsereignisse konzentriert (Abb. 10). Wann die Karbonatzementationen stattfanden, wird im folgenden diskutiert. Anhand der zeitlichen Einordnung lässt sich anschließend die Diageneseabfolge in Beziehung zur Grabenentwicklung setzen.

Zeitliche Einordnung der Zementphasen

Die Vulkanitzemente können aufgrund der Zeolithe als Zemente des postvulkanen, hydrothermalen Stadiums gedeutet werden. Sie wurden je Vulkan nach der Erstarrung ausgeflossener Lavaströme abgeschieden, wobei Kalzit jeweils die letzte Mineralphase bildet (Kap. 5.1).

Frühdiagenetische Zementationen (Phase E1) in den Sedimenten fanden jeweils kurz nach Ablagerung statt. Weitere Zementationen (möglicherweise Phase K, D, E2) bei geringer Versenkungstiefe in Sandsteinen und Mergeln sind nicht exakt zu datieren, sie sind abhängig von der jeweiligen Versenkungsrate.

Einige Zementgenerationen konnten aufgrund ihrer Ausbildung in Klüften, wenn sie Mineralneubildungen im Porenraum und ältere Klüftfüllungen durchschlagen, in eine zeitlichen Rei-

henfolge eingeordnet werden. Dies wurde für die Phasen A, Ao, B und als jüngste Phase C festgestellt (Abb. 33n, o, q).

In einer Probe (Sh-87m) aus dem nördlichen Grabenabschnitt wurde der Satteldolomit als Porenzement im Sandstein identifiziert. Der Satteldolomit wird von einer Kluft mit den Zementphasen Ao und B durchschlagen, ist somit älter als die Blockkalzite.

Die weitere Folge von Zementen der Phase E2 kann vermutet werden, da Zemente der Phase B und C häufig den Einfluss späterer Fluide erfahren haben (Abb. 33q, s). Da diese Fluide aber nur geringe Mengen Zement hinterließen, konnte keine zweifelsfreie Einordnung in Phase E2 oder D vorgenommen werden.

Für Phasen (T, K, D und E2), die nur isoliert auftreten, war eine zeitliche Einordnung nur innerhalb des generalisierten Diageneseablaufs (Abb. 10) möglich.

Geht man von relativ kurzzeitigen Fluidfluss-Ereignissen je Zementphase aus (ZEEH et al. 1997), so können die Zementationen von Phase U, A, B und C relativ datiert werden. Die jüngeren Phasen B und C treten in den heute gehobenen und durch Erosion freigelegten Vorbergzonen sowie im Mühlhausener Horst auf, das heißt sie wurden vor oder während der Heraushebung gefällt.

Die ältere Phase A findet sich noch in den Hydrobienschichten, also wurden die Kalzitphasen nach dem Mittelmiozän gefällt.

Eisenreicher Satteldolomit wird in Schichten des Muschelkalks in der gehobenen Vorbergscholle von Wiesloch und ebenfalls im Grabeninneren beschrieben (GENG 1996; ZEEH & GENG 2001). In der Lagerstätte von Wiesloch

tritt er gemeinsam mit Blei-Zink-Erzen auf, deren Genese nicht vor dem Obermiozän, möglicherweise erst im oberen Pliozän, stattgefunden hat (SEELIGER 1963). Zinkblende tritt in tertiären Sedimenten zusammen mit Zementphase T (L19-202z) und mit Chlorit (z.B. Probe Wt-373m) auf (Kap. 5.3.2, 5.3.6). Diese Konglomeratprobe (Wt-373m) enthält ebenfalls eisenreichen Dolomitcement. Ein Bleiglanzvorkommen wird in oligozänen Evaporiten im Kalibecken von Mulhouse beschrieben sowie Zinkblendevorkommen in den Pechelbronner Schichten der Region von Soultz-sous-Forêts und in eozänen Kalken der Region von Mulhouse (Rixheim) (AGARD et al. 1975; FLUCK et al. 1975). Galenit- und Sphaleriterze im Schwarzwald (Revier Freiamt-Sexau) werden ebenfalls als hydrothermale Fluidereignisse des Jungtertiärs gedeutet (GERMANN et al. 1994; WERNER & FRANZKE 2001). Es besteht die Möglichkeit, dass diese Mobilisierung von Erzlösungen alle im Zusammenhang stehen und die Ausscheidung von Dolomit und Kalzit begleiten.

Die Kohlenwasserstoffeinschlüsse in den Blockkalziten von Probe So-321z, beschrieben auch in den Dolomitcementen im Muschelkalk (BAKKER 1999; GENG 1996; SEELIGER 1963) und in den Erzphasen des Schwarzwaldes (GERMANN et al. 1994), sind sekundäre Fluidphasen, die Ölmigration fand nach der Ausscheidung von Karbonat und Erz statt. Der Beginn der Kohlenwasserstoffgenese im Oberrheingraben liegt frühestens bei 22 Mio. Jahren mit einer Hauptphase der Ölmigration im Pliozän; die Kohlenwasserstoffgenese dauert bis heute an (RÜCKHEIM 1989; RÜCKHEIM et al. 1992).

Die Zementationsphasen fanden somit zwischen Obermiozän und Oberpliozän statt. Nach den Zementationsergebnissen wurden die Vorbergzonen

herausgehoben und im Pleistozän erosiv freigelegt.

Im Zeitraum von Obermiozän bis Oberpliozän prägte sich das Schollenmosaik des Grabens stärker heraus. Die Stressfeldänderung und Hebungstektonik von Grabenbereich und Schultern wird für das Aufreißen vieler Klüfte gesorgt haben und damit für tief- und weitreichende Wegsamkeit für Fluide. Meteorische Wässer konnten tief hinabsteigen. Tektonische Hebung und Regression prägten während der letzten 15 Mio. Jahre das *gravity-driven flowsystem* aus und führten zum Anstieg des Wärmeflusses und geothermaler Anomalien durch Konvektionszellen (PERSON & GARVEN 1992).

Auch rezent stattfindende Zementation im Graben ist nicht auszuschließen, Aktive Tektonik öffnet weiterhin Kluftraum. Die mineralisierten Thermalwässer entlang der Grabenränder entspringen großen Zirkulationstiefen. Sie werden als potenzielle Erzlösungen gedeutet (HOFMANN & BAUMANN 1986). Im kristallinen Untergrund der elsässischen Rheinebene wird die rezente Ausscheidung von Quarz diskutiert (MEERE et al. 1995; SMITH et al. 1998). Bei den Pumpversuchen des Forschungsprojektes von Soultz (*hot dry rock project*) verursacht die Zufuhr von Sauerstoff zu den Tiefenwässern den massiven Ausfall von Thermalsinter.

Nach Untersuchungen von Spaltenfüllungen (ROTHAUSEN & SONNE 1984) fand die Verkarstung der Kalksteine des Mainzer Beckens und des nördlichen Grabenbereichs im Pliozän und im Altpleistozän statt, als die entsprechenden miozänen Kalksteinschichten, überwiegend Cerithienschichten und Landschneckenkalk, in das Grundwasserniveau abgesenkt bzw. gehoben wurden. Die Verkarstung war durch die klimatisch wärmeren Bedingungen er-

leichtert worden. Heutzutage ist Verkarstung selten zu beobachten.

Diageneseabfolge

Die vereinfachte Diageneseabfolge der Alterationsprodukte und Mineralneubildungen in den Sedimenten von Abb. 10 teilt sich auf in die Bereiche der frühdiagenetischen Prozesse nach der Sedimentation, der Versenkungsdiagenese vor und nach tektonischer Neuordnung im Grabengeschehen und der Oberflächenprozesse mit zuneh-

mender Erosion (siehe auch Kap. 3.1 und Kap. 6.9).

Komplexe Mineralbildungen erfolgten hauptsächlich in oligozänen Grobsandsteinen aus der Grabenmitte, welche einen hohen Detritusanteil aufwiesen und nicht frühdiagenetisch zementiert wurden.

Die Abfolge dieser Mineralbildungen wurde aufgrund von Wachstumsbeziehungen beobachtet: ob Minerale frei im Porenraum wuchsen und deshalb idiomorphe Kristallstrukturen zeigen, dass Minerale auf Kosten anderer wuchsen

----- Sedimentation -----

frühdiagenetische Karbonatzemente E1
frühdiagenetische Gipszemente
Pyrit, Eisenoxide, Manganoxide
Konkretionen aus Kalzit, Siderit und Baryt
Lösung

----- Versenkung ----- (Kompaktion)

Eisensinter, Baryt
Stylolithbildung
Dolomitisierung
Kalitzemente K, E2?
Ankerit, Siderit, Dolomit
Kaolinit, Chlorit
Quarzanwachssäume Q
Sulfatzemente M
Kalitzemente T, D

----- Hebung ----- (Extension) ----- weitere Versenkung -----

Kalitzemente E2, D?
Karst E3
Lösung

Fe-Dolomitzemente U
Kalitzemente A, Ao, B, C
Sulfatzemente M
Chlorit, Illit, Zinkblende
Ölmigration
Lösung

----- Hebung -----

Verwitterung
Sinter aus Eisenoxid und Karbonat E4
Pyrit

Abb. 10: vereinfachte Diageneseabfolge der Sedimente im Oberrheingraben

und ob Korrosions- und Lösungsstrukturen von jüngeren Mineralbildungen ausgefüllt wurden (Abb. 33, Abb. 34, Abb. 35).

Des Weiteren wurde beobachtet, in welchen Wachstumsbeziehungen die Karbonatzemente zu den Mineralneubildungen im Porenraum der Sedimente stehen.

Auf syndimentäre Konkretionsbildung, frühdiagenetische Zementationen (Karbonat, Sulfat und Pyrit) und Lösung folgten nach Versenkung und Abdeckung mit Ton- und Mergelschichten in einigen Sedimenten Ausscheidungen von Eisensintern und Baryt (Kap. 5.3.1, Kap. 5.3.3).

Mergelsteine zeigen teils Dolomitisierung, Kalksteine Stylolithbildung. Es kam zur Ausscheidung von Sulfat, Pyrit, Siderit und Kalzit.

Bei zunehmender Versenkung begann in klastischen Sedimenten die Umwandlung von Feldspäten und die Bildung von Tonmineralen. Drucklösung lieferte Silikat für die Bildung von Quarzanwachssäumen. Karbonatzemente aus Kalzit und eisenreichem Dolomit sowie bei sulfatreichen Wässern Anhydrit und Strontium-Barium-Sulfat füllten Restporenraum und aufreißende Klüfte. In groben Klastika traten Bildungen von Chlorit und Illit auf, während Quarz gelöst und Feldspat und Kaolinit umgewandelt wurden. In

selteneren Fällen wurde Zinkblende ausgeschieden. Aufeinander folgende Kluftezementationen durchkreuzten sich.

Nach Hebung oder nicht erfolgter weiterer Versenkung wurden Kalksteine verkarstet. Offene Klüfte nahmen weitere Karbonatzemente auf.

Durch Heraushebung und Erosion freigelegte Sedimente verwitterten. Karbonat und wenig stabile Silikate wurden gelöst, Eisenoxide gebildet. Unter reduzierenden Bedingungen wurde Pyrit ausgeschieden.

6.2 Spurenelemente

6.2.1 Hydrochemie der Fluide

Die Verteilung der Hauptelemente in Karbonatmineralen wird zuerst vom Mineral selbst bestimmt: Kalzit, Dolomit, Siderit, Markasit etc. Spurenelemente können bei der Mineralausscheidung durch Substitution der Hauptminerale eingebaut werden, sie können in Gitterfehlern sitzen, zwischen Gitterflächen und in Mineraleinschlüssen, sowohl in Fest- als auch in Flüssigkeitseinschlüssen. Die Substitution ist hierbei die wichtigste Form des Einbaues, beschrieben durch folgende Gleichung:

$$k_{Sp} = \frac{(x_{Sp} / x_{Ca})_{\text{Festphase}}}{(m_{Sp} / m_{Ca})_{\text{Lösung}}} \quad (\text{KINSMAN 1969; MCINTIRE 1963})$$

k: Verteilungskoeffizient eines Spurenelementes Sp

x: Molgehalt von Calcium bzw. eines Spurenelementes Sp, das für Calcium substituiert ist

m: molare Konzentration in der Lösung

Der Verteilungskoeffizient ist neben der Konzentration in der Lösung hauptsächlich von der Ionenaktivität abhängig (MACHEL & BURTON 1991). Er reagiert empfindlich auf Änderung von Wachstumsrate, Temperatur, Druck, CO₂-Partialdruck, chemischer Zusammensetzung des Fluides und Oberflächenstruktur der Festphase. So wird für Sektorzonierung unter Kathodenlumineszenz (Kap. 5.3.4) als Ursache eine unterschiedliche Spurenelementkonzentration je Kristallflächenwachstum angenommen, was unterschiedliche Koeffizienten je Fläche bedeutet (REEDER & PAQUETTE 1989).

Daraus folgt: bei unveränderlichem Lösungsinhalt und unveränderlichen Umgebungsbedingungen kann der Spurenelementeinbau im Kristall variieren.

Unter der Annahme, dass die Kalzitzeimente im Gleichgewicht mit dem Fluid gefällt wurden, kann mit Hilfe der Elementanalysen der Zementproben die chemische Zusammensetzung der Lösungen abgeschätzt werden. Änderungen der Lösungskonzentration, des Druckes, der Wachstumsraten und der Kristallstrukturen werden im Folgenden vernachlässigt. Der Literatur können verschiedene Verteilungskoeffizienten entnommen werden, die experimentell bei Temperaturen von 25 bis 100 °C bestimmt wurden (Tab. 13).

Diese stellen nur eine grobe Annäherung an die natürlichen Systeme

dar. Die Interpretationen sind mit großer Vorsicht zu betrachten (TRAVÉ et al. 1997), da viele Faktoren, die im natürlichen System von Bedeutung sind, nicht berücksichtigt werden können. Trotzdem lassen die Abschätzungen Hinweise auf die Hydrochemie der Fluide zu, wenn sie mit bekannten Verteilungsmustern von Wässern verglichen werden (Tab. 14; Abb. 11).

Für ca. 200 Analysen von Mineralwässern (BASTING 1977; BENDER 1995; CARLÉ 1975; ESTENFELDER et al. 1976; FRIEDRICHSEN 1981; HE et al. 1999; HOFMANN & BAUMANN 1986; KÖTTER 1966; PAUWELS et al. 1993; STAUSBERG 1997), Wasserzutritten aus Tiefbohrungen (AQUILINA et al. 1997; PAUWELS et al. 1993) und Kaliminen (KÖTTER 1966) sowie Grundwasser der Rheinebene (TRICCA et al. 1999) wurden die Verteilungen von Mg/Ca, Sr/Ca, Ca/Fe und Ca/Mn berechnet. Mit sehr wenigen Ausnahmen liegen die Elementverteilungen der Kalzitzeimente im Streubereich rezenter Thermal- und Mineralwässer im Oberrheingraben und der Randgebiete.

Betrachtet man die Mg/Ca-Verteilung, so liegen viele Werte im Bereich der analysierten Laugen (KÖTTER 1966), die in einer Kalisalzmine in tertiären Schichten im südlichen Graben austreten. Hierbei handelt es sich vermutlich um Lösungen residualer Mutterfluide

	Temperatur	k	Autor
K_{Mg}	25 °C	0,012	MUCCI & MORSE 1983
K_{Mg}	40 °C	0,028	MUCCI & MORSE 1983
K_{Mg}	90 °C	0,1163 ± 0,0034	KATZ 1973
K_{Sr}	100 °C	0,08	KINSMANN 1969
K_{Sr}	40 °C	0,055	KATZ et al. 1972
K_{Fe}	25 °C	5	TUCKER & WRIGHT 1990
K_{Mn}	50 °C	8 bis 22	DROMGOOLE & WALTER 1990

Tab. 13: Verteilungskoeffizienten k für Kalzit

	Mg/Ca	Sr/Ca	Ca/Fe	Ca/Mn	Autor
Thermalwasser	0,015 - 1,9	0,002 - 0,29	2,9 - 62 000	7,9 - 610 000	CARLÉ 1975 etc.
Tiefenwasser	0,009 - 0,1	0,09 - 0,26	14 - 670	270 - 360	AQUILINA et al. 1997; PAUWELS et al. 1993
Lauge	0,06 - 0,33	0,02 - 0,05	1700 - 18 000	400 - 5700	KÖTTER 1966
Meerwasser	~ 5	~ 0,0086 (~ 0,02)	> 10 000 (~ 200 000)	~ 3 000 000 (~ 2 000 000)	HOWSON et al. 1987; KINSMAN 1969; TUCKER & WRIGHT 1990; VEIZER 1983
Grundwasser / meteorisches Wasser	0,14 - 0,46 (0,2 - 1,4)	0,12 - 0,26 (0,0032 - 0,15)	> 1000	~ 4000	HOWSON et al. 1987; MCINTIRE 1963; TRICCA et al. 1999; TUCKER & WRIGHT 1990
Phase E1-E4	0,01 - 3,2	0,001 - 0,01	130 - 5800	670 - 1 400 000	
Phase D		0,001	400	4500 - 12 000	
Phase T	0,03 - 0,3	0,005 - 0,008	360	8000 - 22 000	
Phase C	(1 - 10)	0,002 - 0,006	130 - 15 000	1600 - 80 000	
Phase B	0,01 - 4,6	0,004 - 0,03	143 - 3900	1600 - 900 000	
Phase A	0,05 - 0,8	0,004 - 0,03	310 - 830	4900 - 23 000	

Tab. 14: Hydrochemie und Verteilungsmuster der Kalzitzelemente, mit Hilfe der Koeffizienten von Tab. 13 berechnet; Kalzitzelemente mit Messungen des Calciumgehalts unterhalb 30 % und gleichzeitig geringem Magnesiumgehalt wurden nicht verwendet (Tab. 20).

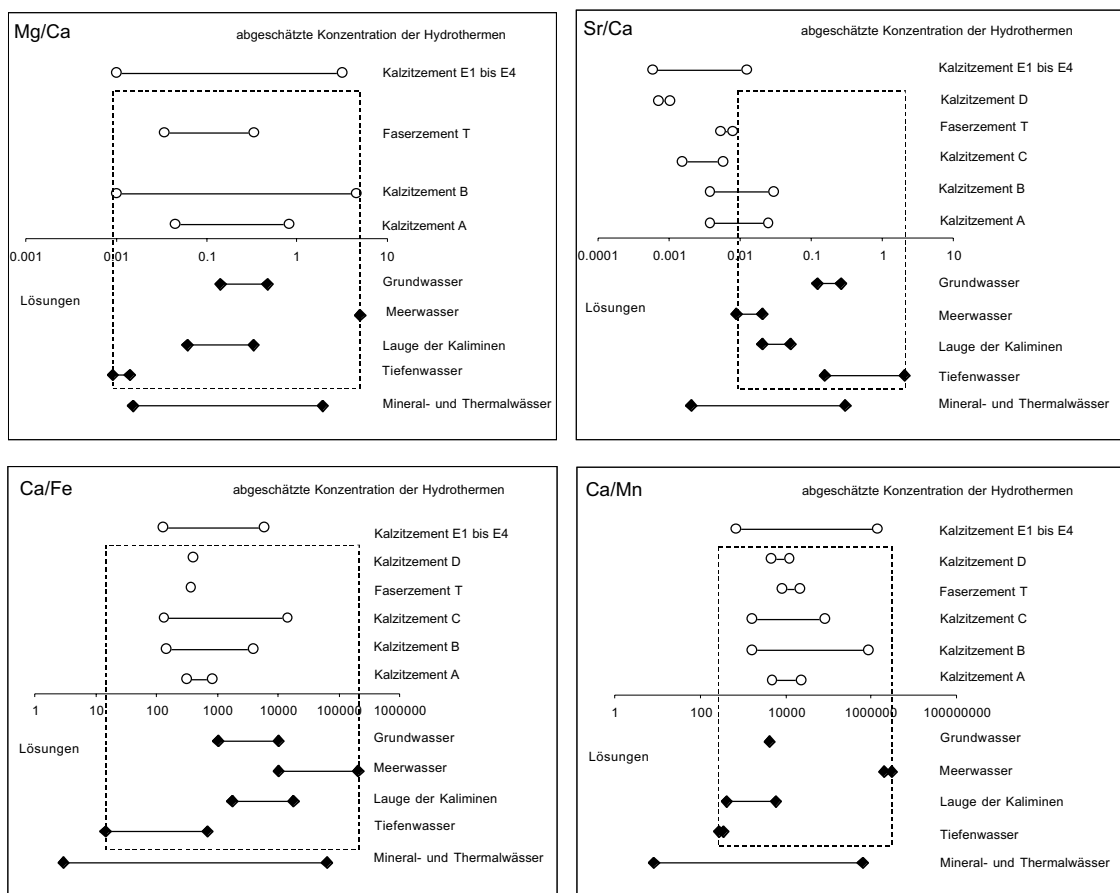


Abb. 11: Hydrochemie diverser Lösungen und Verteilungsmuster der Kalzitzelemente, berechnet mit Hilfe der Koeffizienten von Tab. 13; logarithmisch aufgetragen

von Salzmineralen (modifiziertes konnates Wasser) (POUTOUKIS & MICHELOT 1994). Höhere Verhältnisse der Laugen überlappen sich mit denjenigen von Oberflächenwässern (TRICCA et al. 1999). Die Verteilungen der Zemente kommen in beiden Bereichen zu liegen. Wenige Werte zeigen eine Annäherung an die Zahl fünf (Zement B und evtl. C), die für Meerwasser steht (HOWSON et al. 1987). Dies wäre ein Indiz für modifiziertes Meerwasser. Das berechnete Sr/Ca-Verhältnis der Fluide hat ähnliche Verteilungen wie Meerwasser und die analysierten Laugen. Dem Bereich des Oberflächenwassers kommen nur Verteilungen von Zement B nahe. Es sollte in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass für Grundwasser allgemein einen Wert um 0,0032 für das Sr/Ca-Verhältnis angenommen wird, auch wenn der Streubereich von 0,01 bis 0,15 reicht (TRAVÉ et al. 1997). Dies umfasst damit auch die Bereiche von Meerwasser und der Laugen der Kaliminen.

Sowohl das Verhältnis von Mg/Ca als auch dasjenige von Sr/Ca hat wenig Ähnlichkeit mit den Analysen der Tiefenwässer aus dem Rheingraben.

Die Betrachtung des Ca/Fe-Verhältnisses wird durch die Unsicherheit eingeschränkt, dass nur ein Koeffizient für eine Fällung bei 25 °C vorliegt. Die berechneten Fluide liegen zwischen den Endpunkten des Tiefenwassers und des Meerwassers. Ähnlichkeiten bestehen für Oberflächenwässer und die Laugen. Ein Indiz für modifiziertes Meerwasser kann nur bei zwei Proben vermutet werden.

Ca/Mn-Verhältnisse zeigen ein ähnliches Bild: wieder liegen die berechneten Fluide zwischen den Endpunkten von Tiefen- und Meerwasser. Ihre Verteilung ist vergleichbar mit derjenigen von meteorischen Wässern (TUCKER & WRIGHT 1990), wenn auch mit erhöhten Mangangehalten.

Berechnungen für Fluide der Phase E1 bis E4 zeigen eine sehr breite Streuung und keine auffälligen Übereinstimmungen. Dies kann durch die generelle Spurenelementarmut der Zemente verursacht sein (Kap. 5.3.6). Verhältnisberechnungen sind deshalb nur wenig aussagekräftig. Die Koeffizienten wurden experimentell für größere Konzentrationen in den Kalziten bestimmt. So spiegelt sich eher eine Streuung der Messfehler bei geringen Konzentrationen wieder. Die Abweichung vor allem von den erwarteten Verteilungen der meteorischen Wässer kann so gedeutet werden, dass das Oberflächenwasser geochemisch modifiziert wurde, bevor es zur Ausfällung kam.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass nur unter reduzierenden Bedingungen Eisen (als Fe^{2+}) in der Lösung für einen Einbau in Karbonat zur Verfügung stehen kann. Das Gleiche gilt mit Einschränkung auch für Mangan. So kann zwar für Lösungen im tieferen Untergrund größtenteils von reduzierenden Bedingungen ausgegangen werden (HANOR 1987), aber nicht bei meteorischen Wässern nahe der Erdoberfläche (PINNEKER 1992).

Halten wir nochmals fest, dass die Spurenelementverteilung der Fluide von Zement A, B, C und T im Streubereich rezenter Mineral- und Thermalwässer der Region liegen. Magnesium, Eisen und Manganverhältnisse sind im Bereich der Oberflächenwässer, aber gleichzeitig zwischen den Endpunkten Meer- und Tiefenwasser. Das Mg/Ca-Verhältnis zeigt Übereinstimmungen mit den Laugen der Kaliminen, das Sr/Ca-Verhältnis teilweise Übereinstimmungen mit Meerwasser.

Die Herkunft der Thermalwässer im Oberrheingraben wird meist auf das so genannte Grabensalinar (HELDMANN 1997) zurückgeführt bzw. auf typische

sedimentäre saline Fluide des Beckens (AQUILINA et al 1997; HE et al. 1999). Es handele sich um in den tertiären und mesozoischen Sedimenten eingeschlossene oder durchströmende Wässer (HELDMANN 1997). Ihre Mineralisation, die Solecharakter erreichen kann, erhalten die Wässer durch Wechselwirkung mit dem Gestein, vor allem durch Laugung von Evaporiten, z.B. den Salzlagerstätten der Pechelbronner Schichten und des Muschelkalks. Zusätzlich werden modifizierte Meerwässer diskutiert, die bei Evaporationsphasen der Beckenentwicklung in den Untergrund abgesunken sind und bei weiterer Versenkung eingeschlossen wurden (HE et al. 1999; PAUWELS et al. 1993; STÖBER & BUCHER 1999). Alle Wässer weisen Mischungen mit abgestiegenen meteorischen Wässern auf (AQUILINA et al. 1997; HELDMANN 1997; PAUWELS et al. 1993). Bisher ungeklärt ist die Frage, ob abgestiegene meteorische Wässer auch aus den Schultern zuströmen (CLAUSER & VILLINGER 1990; SCHELLSCHMIDT & CLAUSER 1996) oder nur in den Randschollen absteigen (PERSON & GARVEN 1994, 1992).

Die Abschätzung der Hydrochemie der Zement ausfällenden Lösungen gibt ebenfalls Hinweise auf modifiziertes Meerwasser und gelöste Evaporite.

Eine Mischung verschiedener Fluide mit meteorischem Wasser kann ebenso gedeutet werden, wobei Stoffkonzentrationen aus modifiziertem Meerwasser, gelösten Evaporiten und Tiefenwässern beigemischt werden.

Die Zemente weichen teilweise in ihren Gehalten von denjenigen der rezenten Thermalwässer ab. Zum Zeitpunkt der Ausfällung hat somit ein chemisch anderes Fluidsystem geherrscht.

6.2.2 Geochemie der Zemente

Wie in Kapitel 6.2.1 erwähnt, mussten bei der Berechnung der Spurenelementkonzentration der ausfällenden Lösungen viele Parameter vernachlässigt werden, da die entsprechenden Bedingungen oder die entsprechenden Verteilungskoeffizienten nicht bekannt sind.

Weitere Aussagen über ausfällende Lösungen können noch aus der Betrachtung der Spurenelementkonzentrationen der Zemente selbst abgeleitet werden (Abb. 3 bis 6). Die großen Variationen der Zemente der Phase E1 bis E4 werden durch natürliche Streuung geringen Spurenelementeinbaus erklärt. Ähnliches gilt für die Blockkalzite der Phase C. Die Ursache der Spurenelementarmut der Phase C wird deshalb auch im großen Einfluss spurenelementarmer meteorischer Wässer gesucht.

Die homogene Spurenelementverteilung der Phasen A, U, K und T lässt auf homogene Ausfällungsbedingungen und homogene Lösungszusammensetzung schließen, die auch über weite Entfernungen nur wenig variieren. Blockkalzit B mit stark abweichenden Elementverteilungen verweist auf veränderliche Lösungszusammensetzung.

Ein Vergleich mit den Wirtsgesteinsanalysen (Kap. 5.3.6; Abb. 12 bis 14) zeigt, dass es bei der Bildung einzelner Kluftezemente (z.B. Probe Sh-87 und Rm-366 der Phase B) im klastischen Gestein möglicherweise durch erhöhte Gesteins-Fluid-Wechselwirkung zu Anreicherungen von Spurenelementen (Magnesium, Eisen und Mangan) gekommen ist, die von einer homogenen Verteilung der Zementphase abweichen. Verstärkter Stoffaustausch tritt in Sand- und Tonstein auf. In Kalksteinen ist eine ähnliche

Anreicherung von Wirtsgestein und Zement nur einmal zu beobachten. Die Anreicherung von Magnesium und Eisen in der Zementprobe As-221z (Phase C) könnte außer durch Stoffaustausch mit dem Wirtsgestein auch dadurch erklärt werden, dass Zementa-

tion derselben Kluffphase im Porenraum stattfand, wie im Kathodenlumineszenzbild zu beobachten ist. Der Messwert des Wirtsgesteins würde dann von diesem Porenzement dominiert. Quantitative optische Abschätzung lässt eine solche Dominanz un-

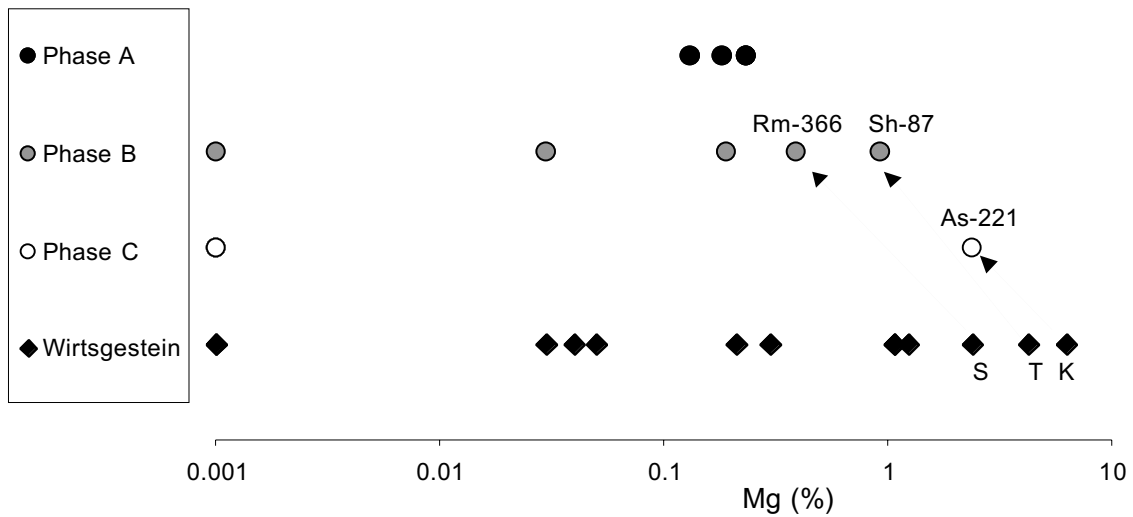


Abb. 12: Spurenelementverteilung von Magnesium der Karbonatzementphasen und Wirtsgestein, logarithmisch aufgetragen

Die Pfeile verdeutlichen exemplarisch, dass Zementphasen mit hohem Magnesiumgehalt in Wirtsgestein mit ebenfalls hohem Magnesiumgehalt anzutreffen sind.

S: Sandstein; T: Ton- und Mergelstein; K: Kalkstein

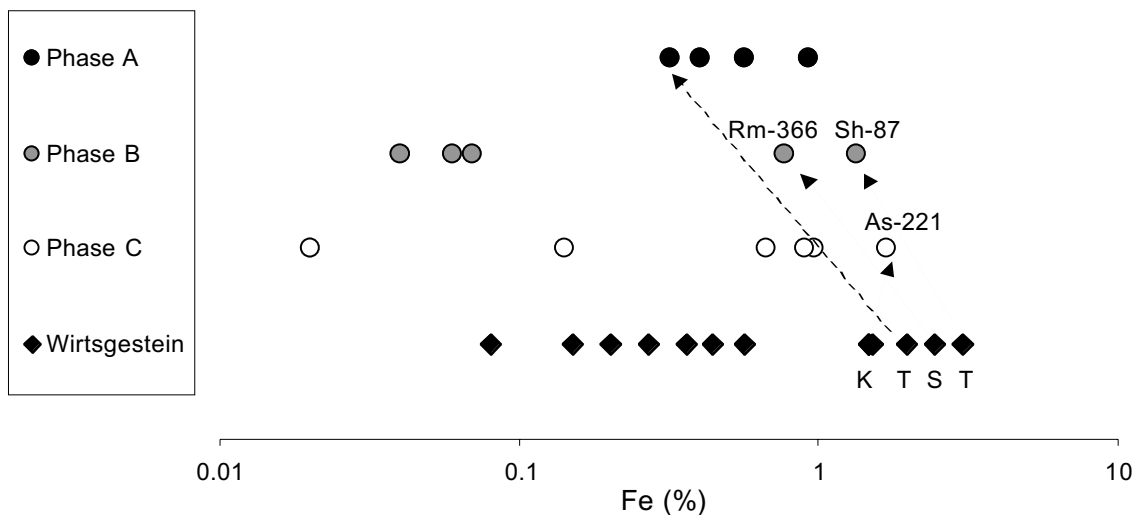


Abb. 13: Spurenelementverteilung von Eisen der Karbonatzementphasen und Wirtsgestein, logarithmisch aufgetragen

Die Pfeile verdeutlichen exemplarisch, dass Zementphasen mit hohem Eisengehalt in Wirtsgestein mit ebenfalls hohem Eisengehalt anzutreffen sind. Aber hoher Eisengehalt im Wirtsgestein zieht nicht immer hohen Eisengehalt im Zement nach sich (gestrichelter Pfeil).

S: Sandstein; T: Ton- und Mergelstein; K: Kalkstein

wahrscheinlich erscheinen (Abb. 33r). Dies gilt ebenso für die oben erwähnten klastischen Wirtsgesteine. Des Weiteren könnte die Anreicherung des Wirtsgestein durch Überprägung mit Fluiden, die entsprechende Spurenelemente antransportierten und die Zemente ausschieden, erklärt werden.

Es sollte hier erwähnt werden, dass nicht völlig ausgeschlossen werden kann, dass die abweichenden Analyseergebnisse von Zementen in klastischen Gesteinen durch Kontamination mit dem Nebengestein bei der Probengewinnung hervorgerufen sein kann.

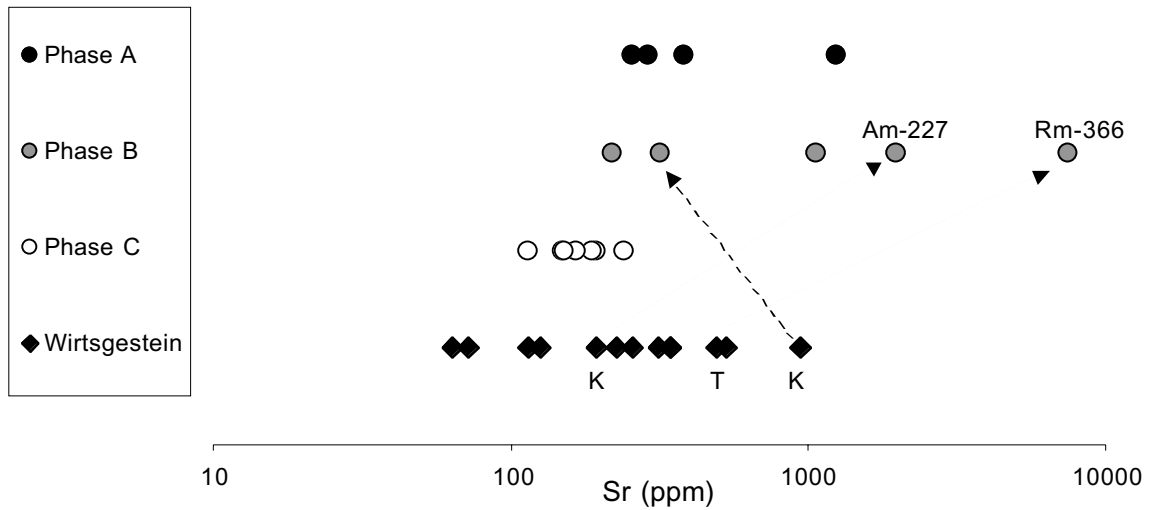


Abb. 14: Spurenelementverteilung von Strontium der Karbonatzementphasen und Wirtsgestein, logarithmisch aufgetragen

Die Pfeile zeigen exemplarisch Zementphasen und Wirtsgestein mit hohem Strontiumgehalt

T: Ton- und Mergelstein; K: Kalkstein

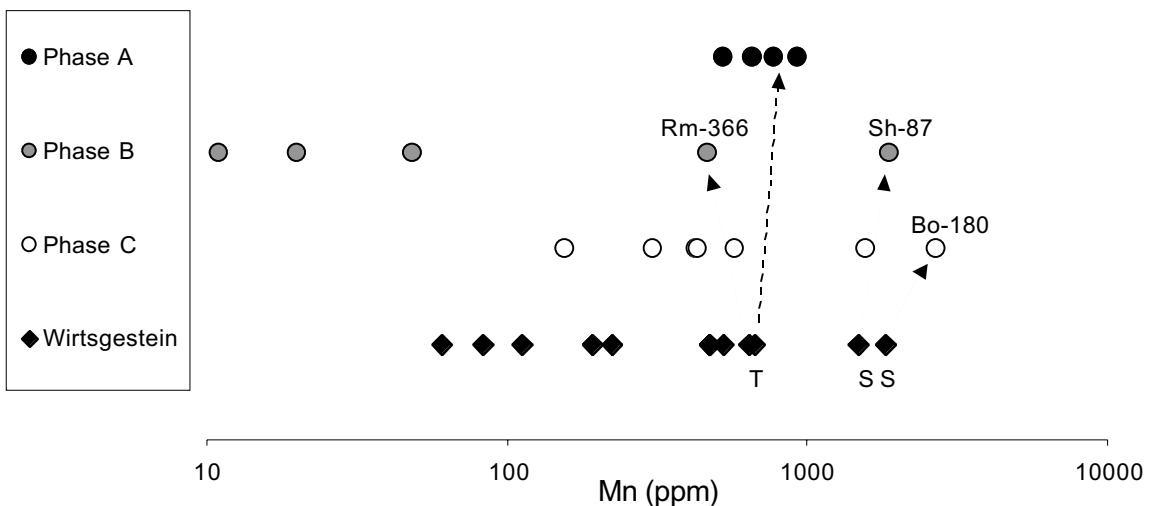


Abb. 15: Spurenelementverteilung von Mangan der Karbonatzementphasen und Wirtsgestein, logarithmisch aufgetragen

Die Pfeile zeigen Beispiele von Zementphasen und Wirtsgestein mit hohem Mangangehalt.

S: Sandstein; T: Ton- und Mergelstein

Betrachtet man die Entwicklung der Blockkalzite von A über B nach C, so nimmt der Spurenelementgehalt, vor allem Strontium und Magnesium, ab. Deutlich ist diese Abnahme allerdings nur von A nach C. Phase A wurde nur im Grabeninneren beobachtet, Phase C überwiegend in den Randschollen. Bezieht man die obige Überlegung ein, so hat im Randbereich des Grabens, aber auch im Laufe der Zeit der Einfluss meteorischer Wässer gegenüber den Formationswässern der Grabenfüllung zugenommen.

6.2.3 Besondere Anreicherungen

Anreicherungen besonderer Spurenelemente (Zn, Pb, As, W, Cu, Mo, Co) zusammen mit Anreicherung von Eisen in Gestein und diagenetischen Zementen sind einerseits primär erworben worden: So gehen bei den unreifen Küstensandsteinen des Odenwaldrandes die Anreicherungen auf das Schüttungsmaterial aus dem Granit zurück. Lakustrine Tone des Eisenberger Beckens (SCHÄFER 2000) und marine Tonsteine erwerben die Anreicherung unter reduzierenden Bedingungen in den Bodenzonen schlecht durchlüfteter Becken. Die vulkanischen Zemente erhalten Spurenelementen aus magmatischen Restlösungen.

Andererseits sind die Anreicherungen, besonders von Blei, Zink, Arsen und Eisen, durch authigene Mineralbildung (z.B. als Sulfid) und Einbau in Karbonaten bei der Versenkungsdiagenese aus Formations- und Tiefenwässern erlangt worden. Des Weiteren treten Anreicherungen unter flacher Versenkung oder erneuter Hebung durch Ausscheidungen tieftemperierter saurer Wässer der angrenzenden Gebirge auf.

Die Bildung authigener Zinkblende wurde in Vergesellschaftung mit Chlorit und eine Anreicherung von Zink beim Faserkalzit (Phase T) beobachtet. Diese Anreicherung geht möglicherweise ebenfalls auf die Bildung von Zinkblende zurück, soweit Zink nicht im Karbonatzement gebunden ist. Blei-Zink-Ausscheidungen in Sedimenten weisen auf hydrothermale saline Lösungen hin.

Jungtertiäre Pb-Zn-Vererzungen werden in Begleitung der Satteldolomite im Muschelkalk von Wiesloch und Rot (östlicher Grabenrand) beschrieben (GENG 1996; ZEEH & GENG 2001), die denjenigen der tertiären Sedimente entsprechen.

Die Lösungen, die für Ausscheidungen von Satteldolomit, Chlorit und Faserkalzit sowie weiteren Kalzit verantwortlich waren, führten somit ebenfalls Erzlösungen mit sich.

Die Bleiglanz- und Zinkblendevorkommen in tertiären und mesozoischen Sedimenten und kristallinem Grundgebirge der Schultern wurden bereits erwähnt (Kap. 6.1).

Die Erzlösungen stammen aus Aquifere des tiefen kristallinen Untergrunds, die sich mit salinaren, sulfathaltigen Wässern des Oberrheingrabens mischten. Unter Beteiligung der Kohlenwasserstoffe kam es durch thermochemische Sulfatreduktion zur Sulfidfällung (GERMANN et al. 1994). Nach MÖLLER et al. (1982) ist auch die Remobilisierung von Vererzungen möglich.

Rezente Thermalwässer des Oberrheingrabens können ebenfalls Anreicherungen besonderer Spurenelemente aufweisen. Eine Anfang des 20. Jahrhunderts in Heidelberg erbohrte Sole fiel durch ihren hohen Radiumgehalt auf (CARLÉ 1975; MUMM 2000). Die Radiumanreicherung stammt aus

Wässern, die durch Granit und Rhyolith zirkulierten.

Die Maxquelle von Bad Dürkheim ist durch ihre Arsensole bekannt. Die Herkunft des Arsens wurde zwar mit dem Basaltaufbruch des Pechkogels in Zusammenhang gebracht (ESTENFELDER et al. 1976; HEITELÉ et al. 1987), eine Herkunft aus dem Kristallin ist aber aufgrund der Strontiumisotopie wahrscheinlicher (Kap. 6.3; HOFMANN & BAUMANN 1986). Auch die Sandsteinprobe aus Granitgrus (Bo-146m) vom gegenüberliegenden Grabenrand weist mit ihrem hohen Anteil an Arsen darauf hin. Man beachte ebenfalls den hohen Arsengehalt der „Battenberger Blitzröhren“, die nicht allzu weit von Bad Dürkheim entfernt zementiert wurden. Weitere arsenhaltige Quellen mit Herkunft aus dem Granit werden am Vogesenrand (CARLÉ 1975) und im Mainzer Becken mit Herkunft aus dem Rotliegenden (CARLÉ 1958) beschrieben. Auch eine Laugung von Buntsandstein oder permischen Arkosen im Untergrund käme als Arsenlieferant in Frage (Arkosen im Schwarzwald: 130 ppm; REINL 2000; HEINRICHS & UDLUFT 1999).

Im Gegensatz zu den hochtemperierten Erzphasen stehen die Anreicherungen der Schwerminerale der „Battenberger Blitzröhren“ am Pfälzer Wald und der Kluffüllung im Mainzer Becken, die unter geringer Bedeckung als Eisenhydroxide und Baryt ausgeschieden wurden. Hierzu trägt unter anderem eine geochemische Barriere, z.B. eine tonige Deckschicht, bei.

Ein Vergleich mit der miozänen, hydrothermalen Erzlagerstätte Nothweiler im Buntsandstein der Südpfalz, die eine sekundäre Überprägung durch Verwitterungslösungen erfuhr (HELD & GÜNTHER 1993), lässt vermuten, dass es sich bei den Eisenhydroxidanreicherungen in tertiären Sedimenten um

Umlagerungen primärer Lagerstätten handelt. Die Lagerstätte Nothweiler enthält neben Eisenerz auch Blei- und Zinkminerale, die auf eine Herkunft der Erzlösungen aus dem Kristallin schließen lassen.

6.2.4 Herkunft des Eisens

Die authigenen Eisenminerale, die im Zuge der diagenetischen Ausscheidungsprozesse in tertiären Sedimenten des Oberrheingrabens auftreten, werfen die Frage nach der Herkunft des Eisens auf.

Neben dem Eisenoolith des Doggers liefern durch Abtragung und Lösung die kretazischen und alttertiären Residuallagerstätten – so genannte Bohnerze – Eisen. Es handelt sich um Verwitterungslehme, in denen sich Eisenoxide in abbauwürdiger Menge anreicherten.

Buntsandstein, der als Schüttungsmaterial der umgebenden Schultern in großer Menge in den Graben eingetragen wurde, enthält Eisen in Form von die Quarzkörner umschließenden Hämatithäutchen. Bei der Bleichung in Nähe der Haupttrandstörungen – mehrere 100 m weit –, wird bei der Reduktion von Hämatit Eisen mobilisiert (BAUER 1994). Zwar wird das Eisen meist unmittelbar wieder als Jarosit ausgeschieden, aber auch durch zirkulierende Fluide in die Grabensedimente transportiert.

Darüber hinaus führen Tiefenwässer, die Granit und Gneis alterieren, Eisen mit sich. Im Kristallin der Schultern sind einige historisch abbauwürdige Lagerstätten beschrieben, vielfach mit einem Entstehungsalter im Tertiär (AGARD et al. 1975; ILLIES 1965). Saure Wässer können diese Erze remobilisieren.

Die genannten Eisenquellen geben Eisen durch Lösungsprozesse und nach Lösungstransport in Ausscheidungen wieder ab. Eh-Wert und pH-Wert bestimmen die Oxidationsstufe von Eisen in der Lösung. Bei tieferer Versenkung und reduzierender Lösung wurde Eisen in Dolomit und Chlorit eingebaut oder als Pyrit ausgefällt. Bei flacher Versenkung und oxidierenden Verhältnissen kam es zur Ausfällung von Hydroxiden und Jarosit. Unter Einfluss der Verwitterung wandeln sich die eisenhaltigen Minerale in Limonit und Goethit um, die den tertiären Sedimenten des Oberrheingrabens ihre typische ockergelbe Färbung verleihen.

6.3 Strontiumisotope

Aufgrund sehr geringer Rubidium-Konzentrationen (< 1 ppm) und hoher Strontium-Konzentrationen in Karbonatzementen und Wässern kann das Strontiumisotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Aussagen über die Herkunft und Zirkulationswege salzreicher Lösungen bereitstellen (CHAUDHURI 1978). Der Einbau von Strontiumisotopen in Karbonatzementen unterliegt keiner Fraktionierung, so dass direkte Rückschlüsse auf die ausfällende Lösung möglich sind. Die Lösungen nehmen Strontium aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen auf. Hohe Verhältnisse, das heißt eine Anreicherung von radiogenem ^{87}Sr gegenüber stabilem ^{86}Sr weist auf Stoffaustausch mit rubidiumreichen Gesteinen hin. Das ^{87}Sr -Isotop als β -Zerfallsprodukt von ^{87}Rb weist im Unterschied zu den anderen Strontiumisotopen (^{88}Sr , ^{86}Sr , ^{84}Sr), deren Zusammensetzung konstant ist, eine variable Konzentration auf, die von Länge und Intensität des Kontaktes mit ^{87}Rb -haltigen Gesteinen abhängt (PINNEKER 1992).

Es besteht keine lineare Beziehung zwischen dem Strontiumisotopenver-

hältnis der Karbonatzemente und dem Gesamtgehalt an Strontium. Somit kann ausgeschlossen werden, dass das Strontium aus einer einheitlichen Quelle herrührt (CHAUDHURI & CLAUER 1992).

Ein Vergleich mit Gesteinen und verschiedenen Wässern der Oberrheinebene lässt eine Eingrenzung der Zementphasen zu (Abb. 16): Die oligozänen Kalksteinproben mit marin gebildetem und frühdiagenetischem Karbonat stimmen annähernd überein mit den Angaben über die Verhältnisse tertiären Meerwassers (BURKE et al. 1982; VEIZER et al. 1999). Das Strontium der Kalksteine stammt somit aus dem Meerwasser.

Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Zemente des Kaiserstuhls stehen in Einklang mit den Angaben der tertiären Vulkanite des Rheingrabens (CALVEZ & LIPPOLT 1980; SCHLEICHER et al. 1991). Das Strontium stammt somit aus den magmatischen Gesteinen bzw. aus magmatischen Wässern.

Der Kluftzement des Pechkogels dagegen weist ein wesentlich höheres Isotopenverhältnis auf. Im selben Bereich kommen die Zemente der Phase E2, A und zwei Proben von Phase B (Sh-87z, As-227z) zu liegen. Damit gleichen sie Daten, wie sie in rezenten Oberflächenwässern des Rheingrabens: Grundwasser und Flusswasser gemessen werden (TRICCA 1999), ebenso wie in der Rheinebene und im Mainzer Becken angebauter Wein (WOLFF-BÖNISCH et al. 1996), und in Aragonitschalen rezenter Muscheln aus dem Rhein (ROBERTS et al. 1989). Oberflächenwässer beziehen ihr Strontium aus den an der Oberfläche zutage tretenden, verwitternden Schichten, den Zirkulationshorizonten des Grundwassers und dem der Flussfracht. Wein bezieht Strontium zum Teil aus Oberflächenwässern und zum Teil unmittelbar aus dem Boden, also eben-

falls aus den verwitternden Sedimenten. Die genannten Zementphasen verweisen so auf eine mögliche Herkunft ihres Strontiums aus meteorischen Wässern. Beim Zement des Pechkogels, der zwar wie die Zemente vom Kaiserstuhl ein Produkt des post-vulkanischen hydrothermalen Stadiums ist, verweisen die Strontiumisotope auf eine Herkunft aus Grundwasser und nicht mehr aus Magmatiten oder magmatischen Wässern.

Die Verhältnisse einer weiteren Probe von Phase B (Am-120z), der Proben von Phase U und vor allem von Phase C liegen jenseits des Wertes 0,71. Damit zeigen sie Werte, wie sie von tief hinab gestiegenen Fluiden zu erwarten sind, die durch Granit und Gneis zirkulieren und dort durch Alteration rubidiumreicher Minerale Strontium aufnehmen. Eine Herkunft aus

meteorischen Wässern der Rheinebene ist nicht mehr wahrscheinlich. Sie fallen bereits in die Bereiche der Kluffüllungen aus Baryt, Anhydrit, Kalzit etc. des kristallinen Schwarzwaldes (BAUMANN & HOFMANN 1988; GERMANN et al. 1994; HOFMANN & BAUMANN 1986; LANG 1993; LIPPOLT et al. 1986). Diese haben teilweise ein tertiäres Alter, ebenso wie Gangbaryte, die entlang der Hauptgrabenrandstörung gemessen wurden ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,712$ bis $0,715$; HOFMANN & BAUMANN 1986). Als Ursprung der Kluffüllungen vermutet man hochtemperierte, hochsalinare Lösungen mit einem Ursprung im kristallinen Untergrund des Schwarzwaldes, die eventuell eine Zumischung von salinaren, sulfathaltigen Formationswässern aus dem Oberrheingraben erfuhren (GERMANN et al. 1994).

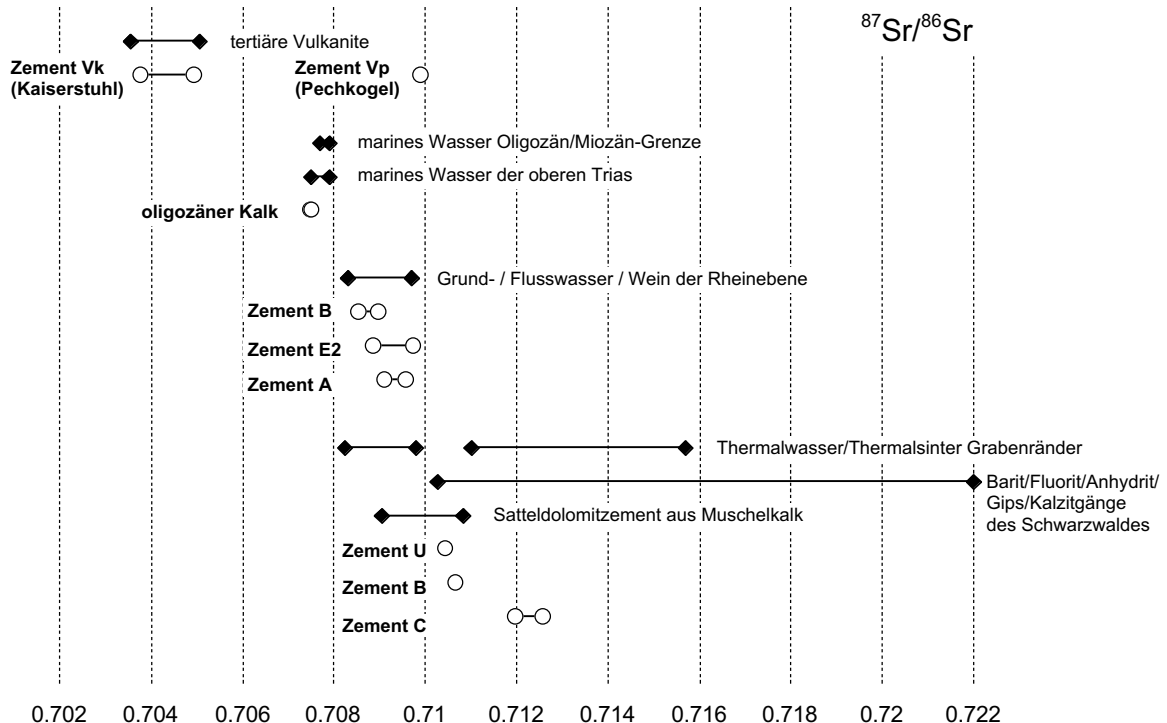


Abb. 16: Strontiumisotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ von Zementphasen (Kreissymbol), Gesamtgestein (Kreissymbol) und Daten der Literatur (Rautensymbol) von Kluffüllungen und verschiedenen Wässern (AQUILINA et al. 1997; BAUMANN & HOFMANN 1988; BURKE et al. 1982; CALVEZ & LIPPOLT 1980; GERMANN et al. 1994; HOFMANN & BAUMANN 1986; HOFMANN & BAUMANN 1984; LANG 1993; LIPPOLT et al. 1986; MÖLLER et al. 1982; ROBERTS et al. 1989; SCHLEICHER et al. 1991; TRICCA 1999; WOLFF-BÖNISCH et al. 1996; ZEEH & GENG 2001)

Dass die Daten der Karbonatzemente des Oberrheingrabens nicht derart hoch sind, kann auf eine Mischung von Fluiden verschiedener Strontium-Quellen hinweisen, z.B. Tiefenwässer und meteorische Wässer oder auch Tiefenwässer und marine Wässer. Als weitere Ursache kommt die Wechselwirkung des Fluids mit dem Gestein in Frage, die zur Aufnahme des Fluids von Strontium eines geringeren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses führen kann. Ähnliches könnte auch für die Zemente der Phase A, B und E2 zutreffen.

Eine Zufuhr an ^{87}Sr durch die Lösung von Feldspat und die Illitisierung von Smektit in den tertiären Sedimenten in der Menge, dass sich Fluide allein mit Werten größer als 0,71 anreichern, ist wenig wahrscheinlich (CLAUER & CHAUDHURI 1992).

Ähnliche Strontiumisotopenverhältnisse wie diejenigen der Phasen U, B und C werden auch von Thermalwässern ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7110$ bis $0,7157$; GERMANN et al. 1994; HOFMANN & BAUMANN 1986) entlang des Rheingrabens gemessen, ebenso wie von einem Thermalwasser des Granits der Bohrung von Soultz-sous-Forêts (AQUILINA et al. 1997). Auch hier wird der Einfluss von heißen Tiefenwässern, die durch variszische Gesteine zirkulieren und auf tief reichenden Störungen aufsteigen können, als Erklärung herangezogen. So erweist sich z.B. die Maxquelle in Bad Dürkheim ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7110$; HOFMANN & BAUMANN 1986) durch ihren Arsengehalt und ihre Bohrgeschichte als eine Mischung von arsenhaltigem Tiefenwasser (Kap. 6.2.3), dass durch Granit zirkulierte, und salinarem Formationswasser der tertiären Sedimente (ESTENFELDER et al. 1976; HEITELE et al. 1987).

Wenige Thermalwässer vom östlichen Grabenrand zeigen mit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7082$ bis $0,7098$ geringere Werte, was auf eine Laugung von

triassischen Salzen zurückgeführt wird (AQUILINA et al. 1997; HOFMANN & BAUMANN 1986). Marines Wasser der Trias hatte einen Wert von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7068$ bis $0,7079$ (BURKE et al. 1982). Die triassischen Salze mögen ein leicht höheres Isotopenverhältnis durch kontinentalen Einfluss gehabt haben (AQUILINA et al. 1997). Evaporite vom Mittleren Muschelkalk und dem Keuper aus SW-Deutschland ergeben laut HOFMANN & BAUMANN (1986) Werte von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7079$ bis $0,7083$.

Ein Einfluss der Evaporite sollte auch bei den Wässern, die die Karbonatzemente ausfällten, nicht ausgeschlossen werden.

Die Daten der Strontiumisotope zeigen somit außer im marinen Kalkstein keine dominierende Herkunft von Strontium aus tertiärem Meerwasser oder tertiären Evaporiten, sie zeigen außer in Zementen der Vulkanite keine Herkunft aus magmatischen Wässern. Die Mehrzahl der Zementphasen scheint ihr Strontium aus meteorischen Wässern zu beziehen, in einigen Zementphasen ist der Einfluss von Tiefenwässern zu beobachten.

In Muschelkalkschichten des Oberrheingrabens werden Strontiumverhältnisse eines Satteldolomitzements beschrieben (GENG 1996; ZEEH & GENG 2001), der auch im Dünnschliff demjenigen der Phase U gleicht (Abb. 16). Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zemente auf dieselben Fluide zurückgehen. Im Muschelkalk ist dieser Zement mit Blei-Zink-Mineralisationen (z.B. Wiesloch; SEELIGER 1963) und Bitumen vergesellschaftet. Es wird eine Bildung aus Wässern der tieferen Versenkungsdiagenese vermutet.

Es sollte noch beachtet werden, dass die Zementen der Phase C mit den hohen Strontiumisotopenverhältnissen

von den Grabenrändern stammen, ebenso wie die untersuchten Thermalwässer an den Grabenrändern aufsteigen. Der Einfluss von Tiefenwasser ist somit in der Nähe der Flanken und der tief reichenden Randstörungen stärker. Diese Beobachtung kann durch das Auftreten von Thermalwässern überhaupt (CARLÉ 1958) und die Elementanreicherungen in Thermalwässern, Beispiel Arsenquelle oder Radiumquelle (Kap. 6.2.3), bestätigt werden.

Jedoch spielen auch in der Grabenmitte Tiefenwässer eine Rolle, wie Probe Wo-344z mit Phase U beweist.

Die streuenden Strontiumisotopendaten der Proben von Zementphase B können durch die Mischung zweier oder mehrerer Fluide erklärt werden oder durch variierende Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen während der Migration und Verweilzeit der Fluide im Gestein (CHAUDHURI & CLAUER 1992). Die beiden Proben mit den niedrigen Verhältnissen weisen jeweils sehr hohe Strontiumgehalte auf (Tab. 18), was auf einen höheren Grad an Wasser-Gesteins-Wechselwirkung schließen lässt (Kap. 6.2.2).

6.4 Bildungstemperatur der Zemente

Zur Ermittlung der Bildungstemperatur von karbonatischen Zementen und Quarzanwachssäumen werden petrographische Untersuchungen und mikrothermometrische Messungen von Flüssigkeitseinschlüssen herangezogen.

So kann bereits durch die Ausbildung von Satteldolomit (Phase U) als Hohlraumfüllung bzw. Verdrängungsphase auf eine Bildung aus salinaren Lösungen bei 60 bis 150 °C unter neutralem pH geschlossen werden (RADTKE &

MATHIS 1980). Die Dominanz primärer zweiphasiger wässriger Flüssigkeitseinschlüsse, wie sie in den allen Quarzanwachssäumen und Karbonatzementen bis auf Proben der Phase E2 beobachtet wurde, verweisen auf Bildungstemperaturen > 50 °C (GOLDSTEIN 2001).

Im Idealfall erhält man bei der Messung der Homogenisierungstemperatur einer Flüssigkeitseinschlussgeneration eine Gauss-Verteilung. Der Mittelwert kann dann als gute Annäherung gedeutet werden und daraus nach einer Druckkorrektur die Temperatur des Einschließens ermittelt werden. Handelt es sich um primäre Flüssigkeitseinschlüsse in einem Zement, entspricht der Einschlusstemperatur die Bildungstemperatur der Kristalle.

Bei den vorliegenden Messungen zeigen nur Messungen in der Phase C bei Probe Bo-180z eine Gauss ähnliche Normalverteilung (Abb. 30). Dies wurde vor allem durch die große Anzahl der Messungen erreicht, die an den übrigen Proben nicht vorgenommen wurden. Da aber die Stabilität der Einschlüsse und die Reproduzierbarkeit der Messungen auch in dieser Probe gering ist, die Messungen der Schmelztemperatur eine weite Streuung haben und die minimale Homogenisierungstemperatur ($T_h = 58$ °C) vom Mittelwert (129 °C) weit abweicht, muss auch hier angezweifelt werden, ob aus der Temperatur $T_h = 129$ °C auf die Bildungstemperatur geschlossen werden kann.

Einige Verteilungsmuster (Abb. 30), z.B. So-326z, L19-509z oder Sh-87z, lassen zwei Maxima der Temperaturen vermuten. Dies könnte auf nicht erkannte sekundäre Einschlussgenerationen hindeuten. Hierauf verweist auch die Streuung, die bei einigen Proben in der Salinität, aber auch im Kationengehalt zu beobachten ist. Die Fluidgenerationen sind jeweils wässri-

ger Natur, aber mit unterschiedlicher Salinität, Chemismus und Bildungstemperatur.

Besonders in Probe So-326z ist dies wahrscheinlich, da in diesem Zement Phase A von Phase B durchschlagen und somit die Einschlüsse überprägt sein können. Ebenso kann das zweite Maximum durch die Messtechnik hervorgerufen sein (GOLDSTEIN 2001; GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994).

Die Kluftezemente wurden kurz vor oder im Zuge der Heraushebungsphase von Schultern und Becken sowie der Neuorientierung des Stressfeldes gebildet (Kap. 6.1). Die Kluftezemente waren so später starken Scher- und Druckbewegungen ausgesetzt. Die Betrachtungen der Kathodenlumineszenzbilder hat ergeben, dass das Kristallwachstum wechselnden Rahmenbedingungen unterworfen war und viele Zemente sekundäre Fluidüberprägung erfuhren. Eine Reäquilibration vieler Einschlüsse ist somit wahrscheinlich. Die Verzwillingung und die beobachtete undulöse Auslöschung der Kristalle hat möglicherweise Einfluss auf das Volumen der Einschlüsse genommen und somit die ursprüngliche Homogenisierungstemperatur nach oben verschoben. Bei der beobachteten Abschnürung, die bei einigen Einschlüssen stattgefunden hat, ist teilweise nicht auszuschließen, dass sie nach der Bildung der Blase stattgefunden hat. In sehr kleinen Einschlüssen ist eine Blase meist nicht sichtbar.

Sekundäre Einschlussgenerationen sind häufig einphasig, was auf Bildungstemperaturen unter 50 °C hinweist.

Die Stabilität der Messungen in Quarzanwachssäumen ist dagegen sehr hoch und die Streubreite gering. Damit können diese Messungen für die Bestimmung der Bildungsbedingungen

herangezogen werden. Die Streuung könnte im Gegensatz zu Karbonatzementen, für die nur eine kurze Bildungszeit veranschlagt wird, auf langsame Bildung bei zunehmender Versenkung und zunehmender Temperatur zurückgeführt werden.

Für die Ermittlung der Bildungstemperatur ist eine Druckkorrektur nötig, für die die Versenkungstiefe und die Salinität der Lösung bekannt sein muss (POTTER 1977). Die Anwachsäume entstanden vor der Bildung von Illit, möglicherweise also bei geringerer Versenkungstiefe als heute. Die genaue Mächtigkeit pliozäner Sedimente, die teilweise wieder erodiert wurden, ist nicht bekannt. Unter der Annahme von Bildungstiefen von 800 bis maximal 3000 m ergäbe sich ein Druck von 7 bis 30 MPa, dies wiederum eine positive Druck bedingte Temperaturkorrektur von 0 bis maximal 35 °C.

Bei den Sandsteinen des Odenwaldrandes kann von ähnlichen Bedingungen ausgegangen werden. Quarzanwachssäume können sich über längere Zeiträume und bei zunehmender Versenkung bilden, so dass auch die Minimaltemperaturen als real betrachtet werden und ein früheres Stadium geringerer Versenkung bzw. geringerer Temperatur anzeigen. Die Bildung der Säume geschah während eines früheren Diagenesestadiums als die Gesteine heute durchfahren.

In Rasterelektronenbildern kann die Illitisierung der Quarzanwachssäume (Abb. 34c) bzw. die Karbonatisierung beobachtet werden (Kap. 5.2.1). Eine Erhöhung der Temperatur, die die Sandsteine erfuhren, über die Homogenisierungstemperaturen der Einschlüsse in den Quarzanwachssäumen hinaus ist wahrscheinlich. Idiomorpher authigener Illit bildet sich bei Temperaturbereichen ab 130 °C (BJØRLYKKE 1994). Die später gebildeten Dolomitzemente in den Sandstei-

nen ergeben in einer Probe ähnliche Temperaturergebnisse (Et-371m mit $T_h = 115\text{ °C}$ in 1962 m Tiefe), während in einer anderen Probe höhere Temperatur gemessen werden (Wm-367m mit $T_h = 130\text{ °C}$ in 2311 m Tiefe). Dies würde auf eine größere Versenkung nach Bildung der Anwachsäume und vor der Bildung des Dolomits hinweisen, sollten die Dolomit ausscheidenden Lösungen in größerer Tiefe auch höhere Temperatur besitzen. Auch RÜCKHEIM (1989) maß im Dolomitzement höhere Temperaturen ($T_h \sim 130\text{ °C}$) als in sekundärem Quarz ($T_h \sim 120\text{ °C}$).

Wie LAMPE et al. (2001) durch Vitrinitmessungen und Modellierung nachwies, können kurzzeitige Zirkulationen heißer Lösungen (ca. 130 °C) im Oberrheingraben lokal und auf Schichtmächtigkeiten von 500 m beschränkt sein. SMITH et al. (1998) gibt als rezente Fluidtemperatur bei einer Teufe von 2200 m im Granit der Region Soultz-sous-Forêts (Kap. 3.5) eine Temperatur von 150 °C an. Fluideinschlüsse in Quarzneubildung ergeben entsprechende Temperaturen bis zum Maximum von 175 °C . Die Quarzneubildung ist im Gleichgewicht mit dem rezenten Fluidsystem im Granit, so dass sie als rezent oder gering während der Geschichte (Tertiär) stattgefunden betrachtet werden kann.

Die Karbonatzementationen der Versenkungsdiagenese (Phase U, A, B, C) fanden nach der Bildung der Quarzanwachssäume statt (Abb. 10), häufig bei größerer Versenkungstiefe. Höhere Lösungstemperaturen sind bei größerer Teufe nicht zwingend. Bildungstemperaturen von 130 bis 150 °C , wie sie die Messungen der Homogenisierungstemperaturen implizieren, könnten somit reale Bildungstemperaturen der Zemente darstellen. Es ergibt sich wiederum das Problem der Druckkor-

rektur, die unbekannte Versenkungstiefe. Es wird wieder eine positive Korrektur von 0 bis maximal 35 °C vorgeschlagen. Auch BAKKER (1999) und GENG (1996) maßen in Flüssigkeitseinschlüssen von jungtertiärem Satteldolomit- und Kalzitzement im Muschelkalk des Oberrheingrabens Temperaturen von $T_h = 80$ bis 155 °C .

In der Sandsteinprobe So-324m, Pechelbronner Schichten aus einer heutigen Teufe von 59 m, konnte neben Dolomitzement auch Illit identifiziert werden. Somit haben auch die Sedimente und Kluftzemente dieser Region hohe Temperaturen erfahren. Für die Bohrung und Region von Schliengen würden die Temperaturmessungen (Abb. 30) darauf hindeuten, dass vor der Hebung bei maximaler Versenkung eine Temperaturanomalie mit erhöhtem Wärmefluss existiert hat.

Auf die Kalzitphasen bezogen ergeben Betrachtungen der Homogenisierungstemperaturen keine die Bildungstemperatur betreffenden Aussagen, die nicht von ihrer unterschiedlichen Formstabilität abhängig ist. Diese wiederum scheint bei Lösungen höherer Salinität größer zu sein. Geringere Formstabilität aber verursacht höhere Durchschnittstemperaturen. So bewegen sich die Phasen A, B und C in ähnlichem Minimaltemperaturbereich wie der Dolomit, wenn man von hohen Mittelwerten der gering salinaren Einschlüsse absieht. Einschlüsse der Proben der Phase E2 scheinen geringeren Temperaturbereichen anzugehören. Probe As-212z gehört aufgrund seiner überwiegend einphasigen Einschlüsse eher einem Temperaturbereich kleiner 50 °C an.

Die Bildungstemperaturen der Quarzanwachssäume und der Karbonatzementphasen können aufgrund der oben diskutierten unbekanntem Faktoren und der Messunsicherheiten nicht

bestimmt werden. Als grobe Annäherung wird für die Kalzitmente (Phase A, B, C) ein Temperaturbereich von 90 bis 130 °C vermutet, für Phase E2 Temperaturen < 90 °C und für die Dolomitmente 95 bis 110 °C. Für die Quarzanwachssäume werden Temperaturbereiche von 84 bis 140 °C vermutet. Es wird nochmals betont, dass keine sichere Aussage darüber hinaus möglich ist, dass die Zweiphasigkeit der wässrigen Einschlüsse Einschluss-temperaturen größer 50 °C verlangt (GOLDSTEIN 2001).

Die Homogenisierungstemperatur der Öleinschlüsse ist bezüglich der Bildungstemperatur nicht interpretierbar, da der Inhalt unbekannt ist.

6.5 Salinität

Die Abschätzung der Salinität – des gelösten Stoffbestandteils der wässrigen Lösungen (HANOR 1987) – über die Messung der Schmelztemperatur von Eis in den Flüssigkeitseinschlüssen der Zemente lässt Aussagen über eine mögliche Herkunft der wässrigen Lösungen zu. Sehr geringe Salinitäten kennzeichnen Phase E2, C und B als Ausscheidungen von Lösungen mit überwiegend meteorischer Herkunft, die noch wenige Stoffe aufgenommen und geringe Wechselwirkung mit dem Gestein erfahren haben.

Höhere Salinitäten wie in den Phasen A und U kennzeichnen im diagenetischen Environment Formations- und Tiefenwässer. Die Quarzanwachssäume als Produkte von Formationswässern sind ein guter Indikator, welche Salinitäten bereits in geringerer Versenkungstiefe als die Karbonatphasen im Sediment erreicht werden. Höhere Salinität kann durch zunehmenden Stoffaustausch während der Diagenese produziert werden und durch Lau-

gung von Evaporitgesteinen, wie sie sowohl in den tertiären als auch in den unterlagernden mesozoischen Sedimenten auftreten.

Für den Stoffbestand rezenter Thermalwässer werden ebenfalls tertiäre und mesozoische Evaporitgesteine als Erklärung herangezogen (HE et al. 1999; HE 1998; HELDMANN 1997; HOFMANN & BAUMANN 1986), aber auch fossile Wässer der Pechelbronner Schichten und des Muschelkalks, dem so genannten Grabensalinar (HELDMANN 1997). Es werden Beträge von 326 000 mg/l gelöster Stoffbestand erreicht (CARLÉ 1975).

Die Herkunft der Salinität in Tiefenwässern ist bislang nicht geklärt, die Theorien ziehen das gravitative Absinken hochsalinärer Wässer in den Untergrund bei Bildung von Evaporiten, die Freisetzung von Lösungen aus Mineraleinschlüssen, die Lösung intergranulärer Salze, die Hydrolyse silikatischer Minerale und fossile marine Wässer mit nachfolgender Aufkonzentration heran (BEHR et al. 1993; BENDER 1995; SPENCER 1987; STOBER & BUCHER 1999b).

Die höhere Salinität der Einschlüsse der Phasen A und U als derjenigen in den Quarzanwachssäumen könnte auf größere Versenkungstiefe hindeuten, zumindest handelt es sich um Lösungen mit verschiedenem Chemismus. Die Ähnlichkeit der Salinität von Phase A und U legt die Vermutung nahe, dass es sich hier um ein ähnliches Fluid handelt (siehe auch Kap. 6.7.2).

Die salinaren Phasen A und U zeigen darüber hinaus an, dass die Salinität der Lösungen in der Grabenmitte höher ist, und die Lösungen am Grabenrand durch gering mineralisierte Oberflächenwässer dominiert werden. Auch die rezenten Mineralwässer zeigen ab-

nehmende Salinität zum Grabenrand hin (HELDMANN 1997).

Die zweiten Maxima der Schmelztemperaturmessungen (Tab. 11) werden dahingehend interpretiert, dass es sich um inhomogene Lösungen bzw. im Falle der Überprägung der Karbonatphase um sekundäre Einschlussgenerationen handelt.

6.6 Ionengehalt der Fluide

Die Messungen der Schmelztemperatur (Eis) der Flüssigkeitseinschlüsse sowie die Ramanspektroskopie weisen nach, dass alle Karbonatzemente und Quarzanwachssäume aus wässrigen Lösungen ausgeschieden wurden, deren Hauptkomponenten Natriumchlorid sowie weitere Chloride aus Magnesium, Eisen und Calcium sind (Abb. 17).

Natriumchlorid ist ein Hauptbestandteil aller wässrigen Lösungen, Magnesium kann sich in Formationswässern schon früh durch die Rekristallisation von marin gebildetem Hoch-Magnesium-Kalzit in Niedrig-Magnesium-Kalzit anreichern. Postvariszische Tiefenwässer werden als Calciumchlorid- bis Natrium-Calciumchlorid-dominierte Lösungen beschrieben (BEHR et al. 1993; FRITZ & LODEMANN 1990; MULLIS 1987; STOBER 1995). Gerade im Falle des kristallinen Schwarzwaldes beschreiben STOBER & BUCHER (1999a, b) die Tiefenwässer als überwiegend natriumreich, da die Bereitstellung von CO_2 die Fällung des Calciums in Form von Karbonat und damit die Entfernung aus dem Tiefenwasser ermöglicht.

CO_2 ist in Hydrogenkarbonatwässern enthalten, die aus dem Grundgebirge und dem Vulkangebiet des Kaiserstuhl

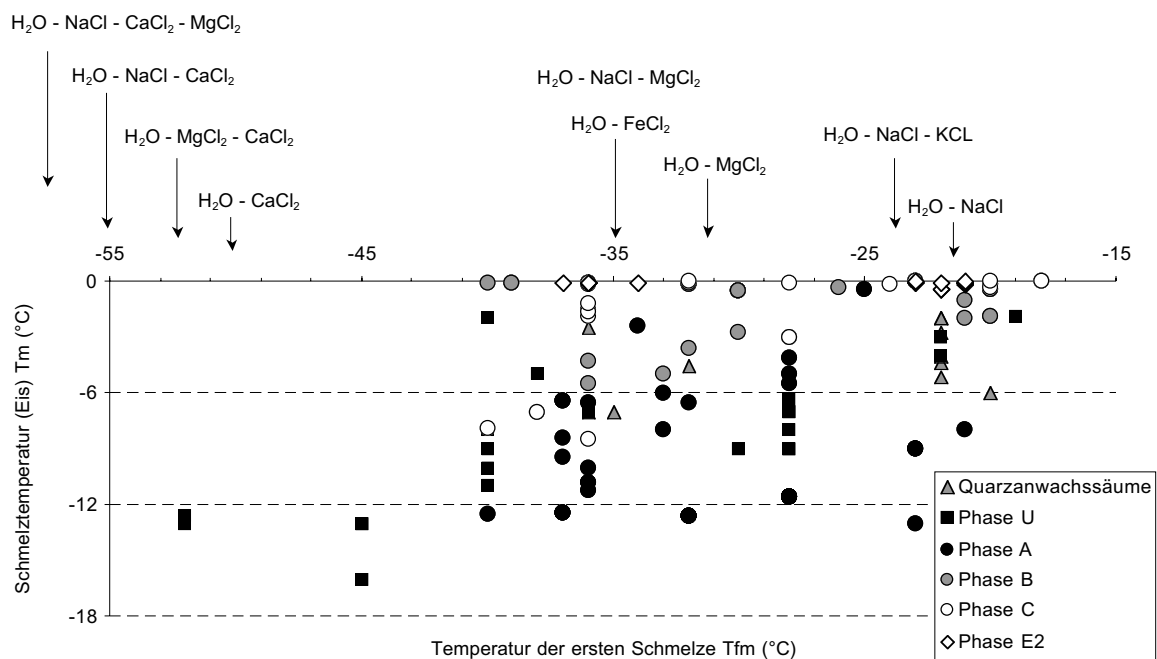


Abb. 17: Temperaturen der sichtbaren ersten Schmelze und der Schmelztemperaturen von Eis der Flüssigkeitseinschlüsse sowie eutektische Temperaturen von Salzsystemen (HEIN et al. 1996; LUZHNYAYA & VERESHTCHETINA 1946; POTTER et al. 1978; SCHÄFER & LAX 1960)

stammen. CO₂-Säuerlinge im Schwarzwald werden auf oxidiertes organisches Material zurückgeführt (HELDMANN 1997).

Calcium-Natrium-Systeme werden nur in Einschlüssen des eisenreichen Satteldolomits nachgewiesen (Abb. 17), was auf einen Einfluss von Tiefenwässern hindeutet, den Einfluss von Tiefenwässern für die Kalzitemente aber nicht ausschließt.

6.7 Stabile Isotope

6.7.1 Isotopie von Sediment und Zement

Dominierend die Temperatur, untergeordnet die Sauerstoffugazität, der Druck und der pH-Wert einer Lösung bestimmen neben der Zusammensetzung der Lösung selbst das Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ ausgefallter Karbonatzemente (OHMOTO 1972). Die Lösung von Karbonat, der Abbau organischen Materials und magmatische Quellen liefern den für die Bildung von Karbonatzementen benötigten Kohlenstoff und bestimmen das Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ (OHMOTO & RYE 1979). Nach LOHMANN (1988) und MORAD (1998) wird das Isotopenverhältnis von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Karbonatzementen – verglichen mit dem Verhältnis mariner Karbonatbildung – auf die folgenden Einflüsse zurückgeführt: Erhöhte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verweisen auf niedrige Temperaturen und Evaporation bzw. Hypersalinität, erniedrigte Werte verweisen auf erhöhte Temperaturen und/oder meteorische Diagenese. Erhöhte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können auf bakterielle Methanogenese zurückgeführt werden und erniedrigte auf die Oxidation von organischem Material. Stark erniedrigte Werte können zudem auf bakterielle Sulfatreduktion oder

thermische Dekarboxylierung (Temperatur $> 75\text{ }^\circ\text{C}$) von organischem Material im Sediment zurückgeführt werden. Diese Prozesse beeinflussen jeweils die Isotopenverhältnisse der Porenlösungen und damit auch die Isotopenzusammensetzung des ausgefallten Zements.

Mit Versenkungstiefe und Zeit nehmen die diagenetischen Effekte auf die Isotopenzusammensetzung von Karbonatgesteinen zu (HOEFS 1997). Weil Fluide weniger Kohlenstoff als Sauerstoff enthalten, ist das Kohlenstoffverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ durch Diagenese schwächer beeinflusst als das Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$.

Verwendet man die Angaben von VEIZER et al. (1999) für marine Karbonate ($\delta^{18}\text{O} = +3,5$ bis $-2,5\text{ }‰$ PDB) und die Angaben von GRIMM (1994) für planktonische und benthische Foraminiferen des nördlichen Grabens (Abb. 18, Abb. 22) als Referenz für das Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ mariner Karbonatbildung im Tertiär, so sind alle Messwerte der Gesteins- und Zementproben, bis auf wenige Tonsteine, eine Kalksteinprobe und Probe L19-510z mit Zementphase K erniedrigt, lassen also entweder auf den Einfluss meteorischer Wässer und/oder auf Bildungen bei erhöhter Temperatur schließen. Dies gilt auch für die Messungen an Foraminiferen aus der Bohrung Schliengen (GRIMM 1994) aus dem südlichen Grabenbereich. GRIMM (1994) vermutet neben diagenetischer Umwandlung für die anomal niedrigen Isotopenverhältnisse ($\delta^{18}\text{O} = -6,6$ bis $-8,2\text{ }‰$ PDB) vor allem Ursachen, die im Liefergebiet der Sedimente und in der Positionierung des Meeresarmes liegen. SAKAI & KANO (2001) aber wiesen nach, dass bei der Verwendung von planktonischen Foraminiferen als Referenz für marine Karbonatbildung – besonders bei Flachwasser-

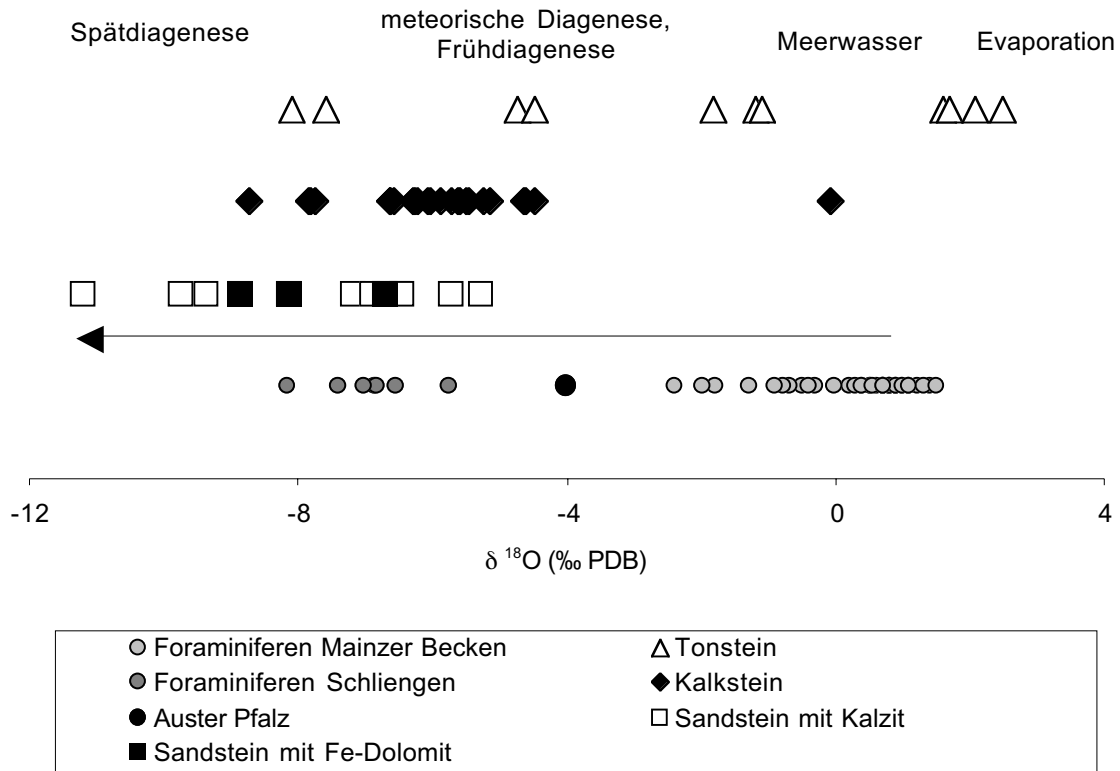


Abb. 18: Isotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ der Gesamtgesteinsproben; Daten der Foraminiferen nach GRIMM (1994)

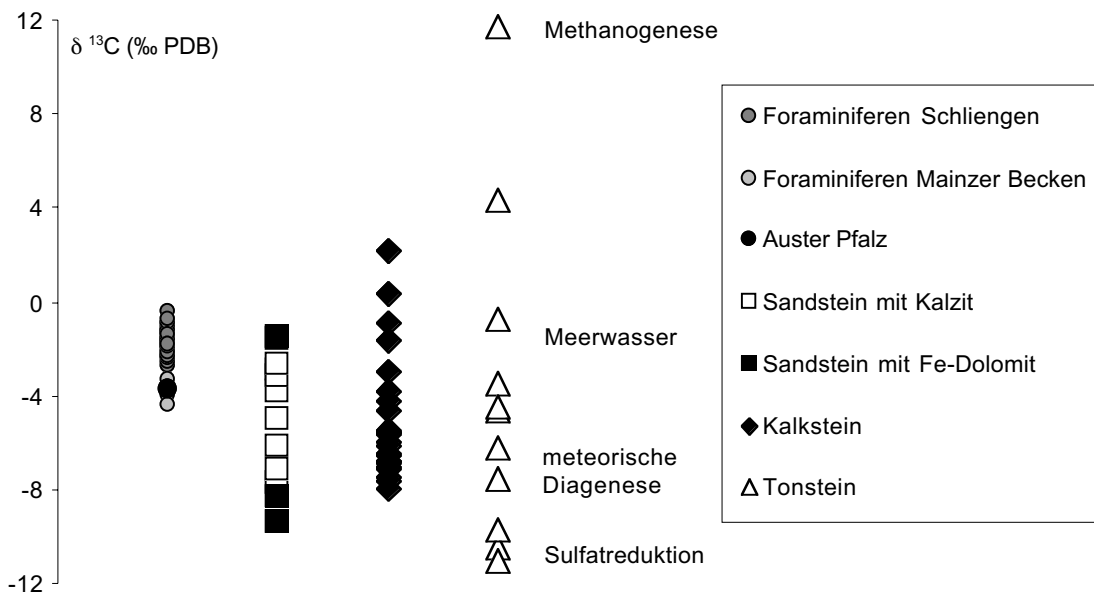


Abb. 19: Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ der Gesamtgesteinsproben; Daten der Foraminiferen nach GRIMM (1994)

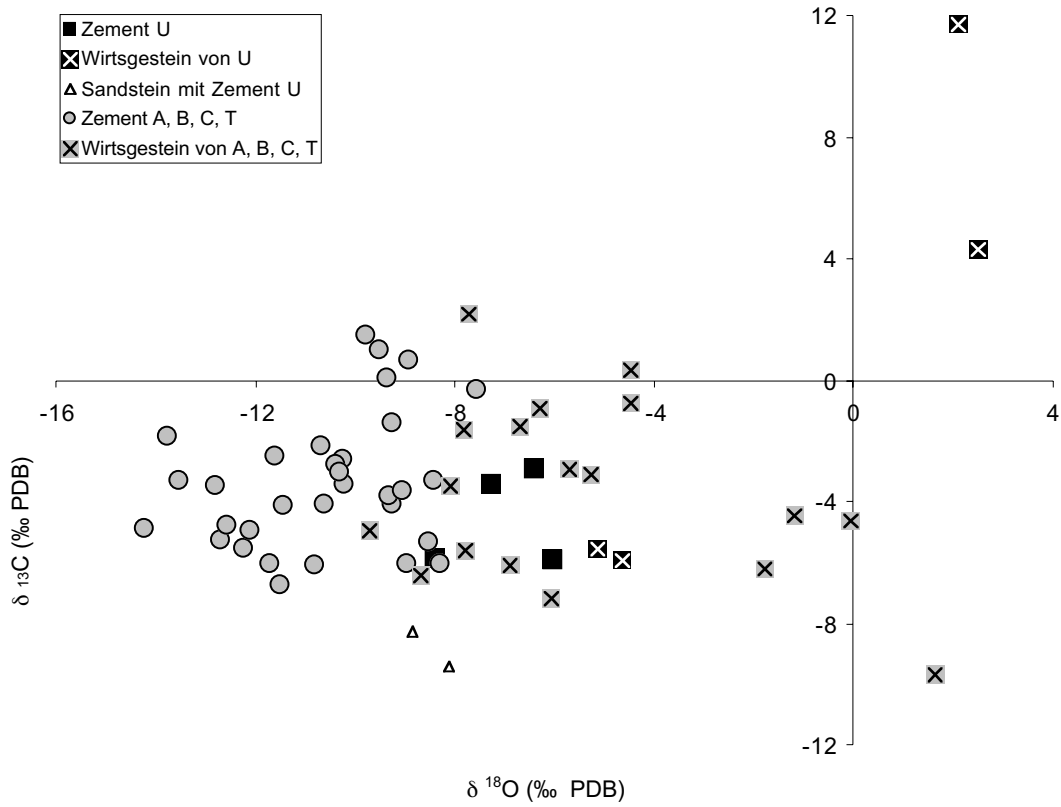


Abb. 20: Isotopenverhältnisse von Sauerstoff und Kohlenstoff von Karbonatzementphase A, B, C, U, T und Wirtsgestein

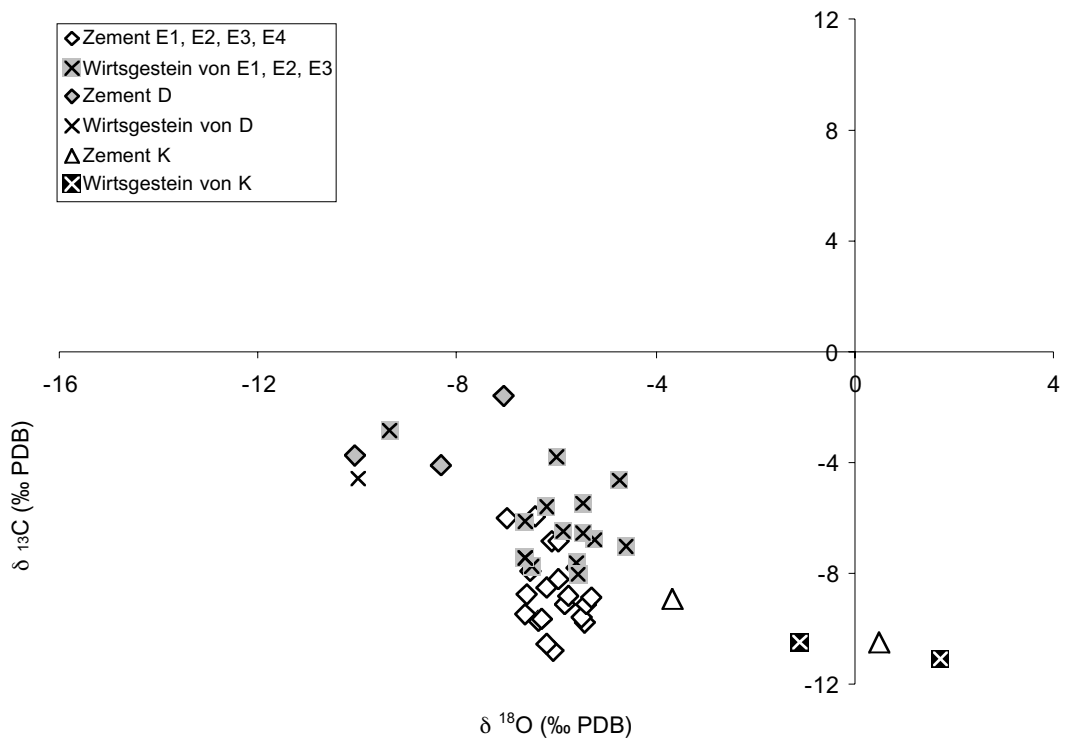


Abb. 21: Isotopenverhältnisse von Sauerstoff und Kohlenstoff von Karbonatzementphase E1, E2, E3, E4, D, K und Wirtsgestein

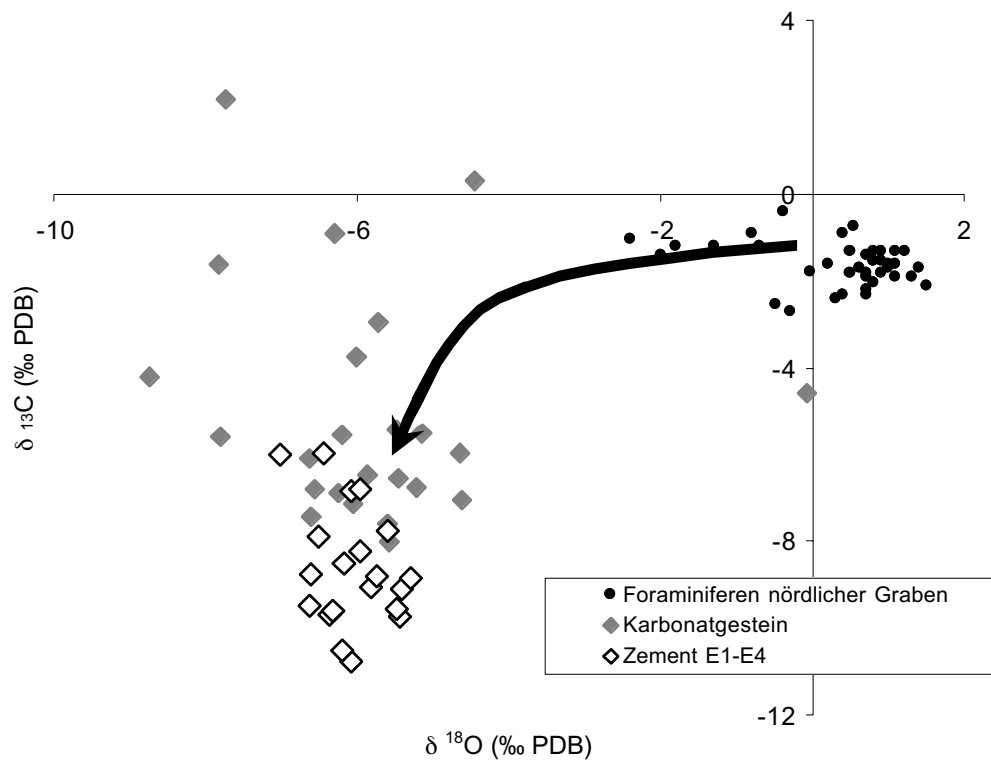


Abb. 22: Isotopenverhältnisse von Sauerstoff und Kohlenstoff von Karbonatzement E1, E2, E3, E4, Karbonatgestein und Foraminiferen des nördlichen Grabens; Daten der Foraminiferen nach GRIMM (1994)

karbonaten – äußerste Vorsicht geboten sei und durch Prüfung mit dem Rasterelektronenmikroskop eine Alteration ausgeschlossen werden müsste.

Eine Muschelschale aus dem Obermiozän (Probe Ap-104s) des mittleren Grabenabschnitts liegt mit ihrem Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ zwischen den Foraminiferen von Schliengen und von Kriegsfeld und Bodenheim (Abb. 18). Die hellorange leuchtende Kathodenlumineszenzfarbe der Schale lässt diagenetische Umwandlung vermuten. Das Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ ist also wahrscheinlich gegenüber seinem ursprünglichen Verhältnis erniedrigt. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass auch die Foraminiferen des südlichen Grabens ursprünglich Verhältnisse aufwiesen, die näher den marinen Werten lagen.

Der Karbonatanteil von Sandsteinen kann sehr niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen. Neben Karbonatdetritus und Schalenresten setzt sich der Messwert hauptsächlich aus dem diagenetischen Porenzement zusammen. Sehr niedrige Werte (ca. $\delta^{18}\text{O} < -8$ ‰ PDB) gehen auf spätdiagenetische Zemente zurück, die bei hohen Temperaturen ausgefällt wurden.

Besonders sticht hier der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ($-11,2$ ‰ PDB) von Probe Bo-380m der Odenwaldvorbergzone hervor, das auf ein weit fortgeschrittenes Diagenestadium bzw. eine Bildung bei hoher Temperatur hinweist. Dieser Wert wird von den anderen Sandsteinproben nicht erreicht, und weist auf die besondere thermische Entwicklung hin, wie sie auch bei Messungen der Homogenisierungstemperatur von Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzanwachs-

säumen einer anderen Sandsteinprobe (Bo-146m) der Odenwaldvorbergzone zu beobachten ist (Tab. 10; Abb. 30). Die Sandsteine der Bohrung Sandhausen (Sh-87m, Sh-88m, Sh-89m), die im so genannten „Heidelberger kalten Loch“ positioniert sind (DOEBL 1970; WERNER & DOEBL 1974; Kap. 3.5), erreichen diese Werte bei weitem nicht ($\delta^{18}\text{O} = -5,3$ bis $-6,9$ ‰ PDB). Lediglich Probe Am-123m zeigt einen hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-9,4$ ‰ PDB. Da diese Probe der Elsässer Molasse entstammt, sollte nur mit einer geringen Versenkungstiefe von maximal 1000 m gerechnet werden, während die Proben der Bohrung Sandhausen einer Teufe von 2602 bis 2898 m entstammen.

Die nochmalige Erniedrigung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Zementproben der Phasen A, B, C und U gegenüber ihrem Wirtsgestein (Abb. 20) erlaubt die Interpretation, dass die Zementphasen bei erhöhten Temperaturen gebildet wurden, die bei tieferer Versenkung vorherrschen. Der Isotopengehalt der Lösung wird bei dieser Interpretation vernachlässigt.

Ebenfalls für das Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ mariner Karbonate werden die an Foraminiferen von GRIMM (1994) gemessenen Werte und die Angaben von VEIZER et al. (1999) ($\delta^{13}\text{C} = +3,2$ bis $-0,5$ ‰ PDB) herangezogen. Betrachtet man die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Gestein und Zement (Abb. 19, Abb. 20, Abb. 21), so ist eine Erhöhung in den Tonsteinen der Bohrung Worms zu beobachten (Wo-345m, Wo-346m), was auf Prozesse der bakteriellen Methanogenese im Sediment hinweisen könnte (MORAD 1998).

Viele Karbonatgesteine und Zementproben zeigen eine Erniedrigung der

$\delta^{13}\text{C}$ -Werte gegenüber denen mariner Karbonatbildung, sie lassen eine Anreicherung leichten Kohlenstoffs im Fluid durch Oxidation organischen Materials vermuten. Dies geschieht üblicherweise in Oberflächenwässern (ALAN & MATTHEWS 1977), was Erniedrigung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses $\delta^{13}\text{C}$ zum Indikator für meteorische Wässer macht. In besonderem Maße gilt dies für die Zementphasen E1 bis E4 (Abb. 21).

Ähnlich starke Erniedrigungen des Kohlenstoffisotopenverhältnisses $\delta^{13}\text{C}$ weisen die Proben der Zementphase K inklusive ihres Wirtsgesteins auf. Zusammen mit hohem Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ scheint ein meteorische Diagenese wenig wahrscheinlich. Nach MORAD (1998) kann eine bakterielle Sulfatreduktion Erniedrigung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses $\delta^{13}\text{C}$ im Sediment verursachen, was sich auf den Karbonatanteil des Sediments und des Zementes auswirkt. Sulfatreduktionsprozesse im Sediment laufen dann ab, wenn wie im vorliegenden Fall genügend Sulfat aus marinem oder brackischem Porenwasser, organischem Material oder durch die Lösung von Sulfatmineralen, z.B. Gipszement, vorhanden ist. Als weitere Sulfatquelle käme Oxidation von Pyrit in Frage, die aber nicht beobachtet wurde.

Auch zwei Sandsteinproben, deren Isotopensignal vom Porenzement der Phase U dominiert wird, zeigen niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abb. 20), verweisen somit auf den Einfluss von meteorischem Wasser oder von Sulfatreduktionsprozessen auf die Zement auscheidende Lösung.

Noch niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind in den Zementen der Vulkanite zu beobachten (Abb. 6). Als Wert für den CO_2 -Gehalt des Mantels wird

$\delta^{13}\text{C} = -4 \pm 2,5 \text{ ‰}$ angegeben, Krustenkontamination von Magma kann das Verhältnis auf $\delta^{13}\text{C} = -12 \pm 2,5 \text{ ‰}$ herabsenken (SIGURDSSON et al. 2000). Das benötigte CO_2 für die Karbonatzemente entstammt der Entgasung des Magmas, das in der Kruste kontaminiert wurde. Der Karbonatit mit seinem höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ($-6,2 \text{ ‰ PDB}$) scheint einer Schmelze zu entstammen, deren Krustenkontamination geringer ist.

Das niedrige Sauerstoffisotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ des Karbonatits ($-20,4 \text{ ‰ PDB}$) dagegen kann mit einer Bildung bei hoher Temperatur in Zusammenhang gebracht werden, die bei der Bildung der Zemente nicht mehr vorherrschte. Eine Einflussnahme der vulkanischen Gase konnte – abgesehen von den Zementen und Alterationen der Vulkanite – in den tertiären Sedimenten isotopengeochemisch nicht nachgewiesen werden.

Zemente der Phase D unterscheiden sich von Phase E2 durch erniedrigte $\delta^{18}\text{O}$ - und höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abb. 7, Abb. 21), und weisen so durch ihre Isotopenverhältnisse eine andere Genese nach. Ob es sich bei diesen Zementen wie bei den Zementphasen A bis C um Produkte erhöhter Temperatur und damit der Versenkungsdiagenese handelt, kann hier nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Faserkalzite T mit ähnlichen Isotopenverhältnissen wie Phase A und C (Abb. 6) resultieren laut KIRIAKOULAKIS et al. (2000), die ähnliche Kristallausbildung mit vergleichbaren Isotopenverhältnissen untersuchten, aus später bakterieller Produktion und eventuell reaktivierter Sulfatreduktion. Die negativen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verweisen auf modifizierte Porenwässer und erhöhte Tem-

peraturen, also Bedingungen der Versenkungsdiagenese.

6.7.2 Wechselwirkung zwischen Sediment und Fluid

Detaillierte Betrachtungen der Isotopenverhältnisse der Zementphasen (Abb. 20) lassen den Schluss zu, dass nicht nur die Ausbildung der jeweiligen Zementphase Einfluss hat (Kap. 5.3.4), sondern manchmal auch eine Abhängigkeit des Verhältnisses des Wirtsgesteins oder älterer Zementphasen besteht. Je stärker der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wirtsgesteins bereits abgereichert ist, desto stärker ist auch derjenige des Zementes abgereichert. Eine Beziehung zwischen Mittelwert der Homogenisierungstemperaturen der Zementproben und des Sauerstoffisotopenverhältnisses $\delta^{18}\text{O}$ ist nicht vorhanden. Diese Beobachtung ist aber bei der geringen Probenanzahl nicht zu erwarten. Des Weiteren besteht ein Zusammenhang zwischen dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Zementphase und dem des Wirtsgesteins. Hat das Wirtsgestein der Zementphasen A bis C einen hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, so trifft dies auch auf die Zementphasen zu.

Die Zementphasen A bis C zeigen keine signifikanten Verteilungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, unterscheiden sich aber von den Zementphasen K und E und den Dolomiten durch geringere Werte. Im Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ scheinen die stärker erniedrigten Werte von Phase A und noch stärker von Phase B auf einen größeren Einfluss meteorischer Wässer im Vergleich zu Phase C hinzuweisen (Abb. 6). Aber besonders Phase C hat Wirtsgesteine mit größeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, die ihren Einfluss geltend machen.

Besonders deutlich wird der Einfluss des Wirtsgesteins bei Betrachtung der Phase U. Wird der Dolomit zement im

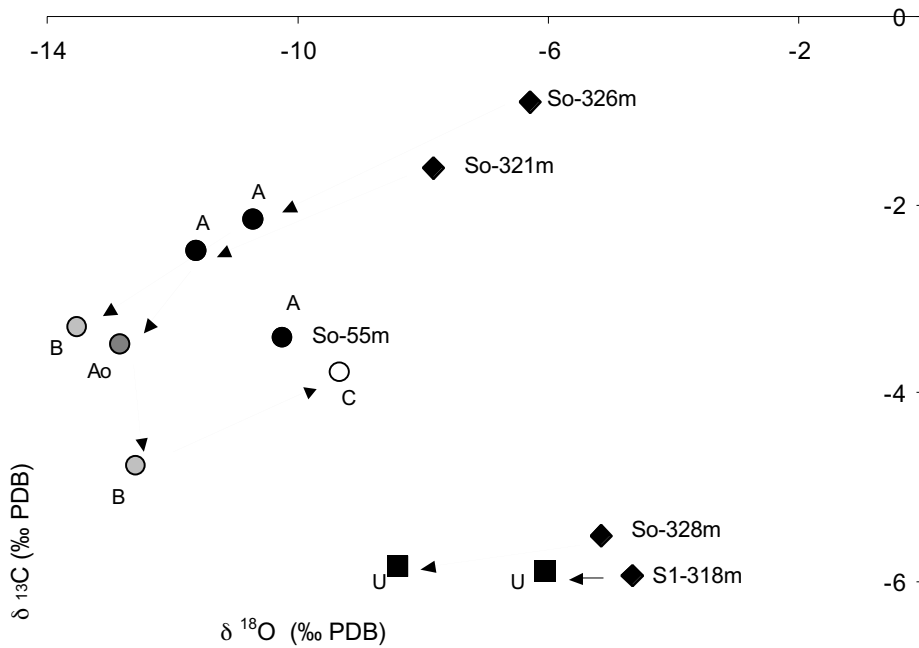


Abb. 23: Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Proben der Bohrung Schliengen; das Gesamtgestein besteht aus Kalkstein

Die eisenreichen Dolomitzemente der Bohrung Schliengen sind räumlich an Kalksteine gebunden, welche hohe $\delta^{18}\text{O}$ und abgereicherte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen, während die sich kreuzenden Kalzitzementphasen an Kalkstein mit abgereicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten gebunden sind.

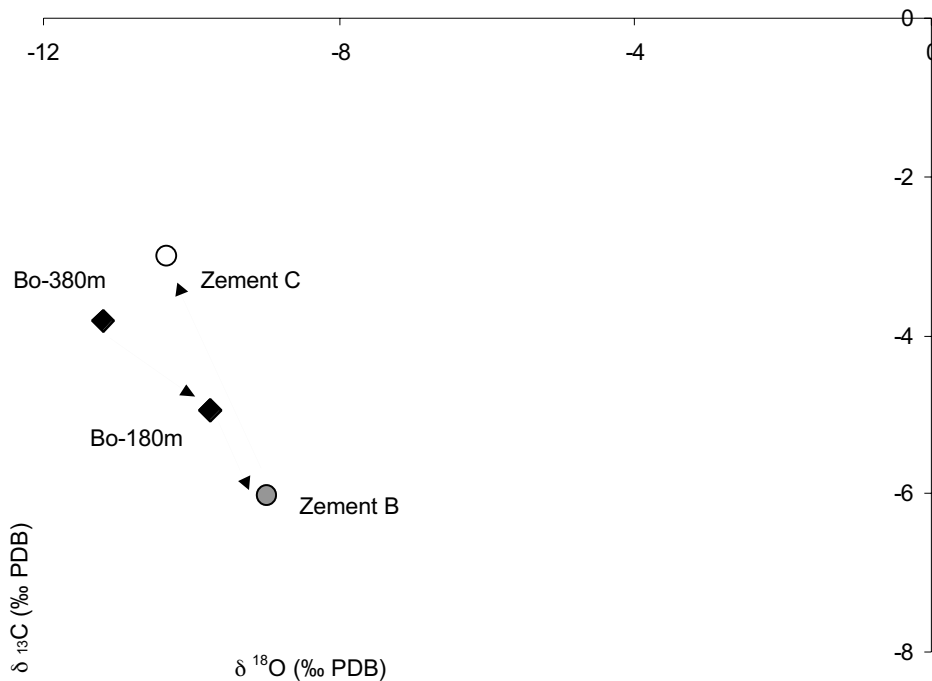


Abb. 24: Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Proben des Aufschlusses Großsachsen; das Gesamtgestein besteht aus karbonatisch zementiertem Sandstein

Die Sandsteinprobe Bo-380m wurde ca. 100 m entfernt von den Proben Bo-180 genommen. Der Karbonatanteil der Sandsteinproben setzt sich hauptsächlich aus spätdiagenetischem Porenzement und geringen Mengen Karbonatdetritus und Schalenresten zusammen.

kalkhaltigen Tonstein oder Kalkstein gefällt, zeigt er Werte, die denjenigen des Kalksteins entsprechen, wird er aber im kalkfreien Sandstein ausgeschieden, liegt keine unmittelbare Karbonatquelle vor und der Zement zeigt vermutlich das unbeeinflusste Verhältnis der Lösung (Abb. 20).

Betrachtungen der mehrfach beprobten Bohrungen Schliengen 1 und 1001 (Abb. 23) und des Aufschlusses Großsachsen (Abb. 24) zeigen darüber hinaus, dass das Absolutverhältnis der Zementphasen stärker vom Wirtsgestein abhängig ist als vom jeweiligen Fluid. Die Tendenz aber von Phase A und B, sich gegenüber dem Wirtsgestein abzureichern, ist sichtbar, und die Tendenz von Phase C sich anzureichern ebenso. Die Entwicklung der Isotopenverhältnisse von einer Zementphase zur nächsten zeigt durch Beobachtung der beiden Proben So-321 und So-326, dass Wirtsgestein und ältere Zementphasen großen Einfluss auf die Verhältnisse haben. So unterscheidet sich von Zement A der jüngere Zement Ao – und eben nicht, wie erwartet, der Zement B – von So-321 im ähnlichen Maße wie Zement B von So-326. Die Erniedrigung des Sauerstoffisotopenverhältnisses $\delta^{18}\text{O}$ wird jeweils als Erhöhung der Temperatur gedeutet, die Erniedrigung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses $\delta^{13}\text{C}$ als stärkerer Einfluss meteorischer Wässer.

Bei der Bohrung Schliengen scheint die Stoffzusammensetzung des Wirtsgesteins sogar im Zusammenhang mit der Ausbildung der Zementphase zu stehen, die Zementphasen A und U scheinen auf ein ähnliches Fluid zurückzugehen, die bei entsprechender Übersättigung Dolomit ausfällen konnten, ansonsten aber Kalzit fällte. Auch die Salinität der primären Flüssigkeits-einschlüsse stimmt überein (Kap. 6.5).

Bei den oligozänen Sandsteinproben aus Großsachsen vom Rand des Odenwaldes (Bo-180m, Bo-380m) kann beobachtet werden, wie die Isotopenmessdaten des Gesamtgesteins durch die Kluftzementation kontaminiert werden (Abb. 24). Die Isotopen-daten der Sandsteine ergeben sich aus dem spätdiagenetischen kalziti-schen Porenzement, geringen Mengen Karbonat von rekristallisierten Schalenresten und frühdia-genetischem Zement. Die Probe Bo-380m aus größerer Entfernung von der Kluftfüllung beinhaltet weniger Porenzement der Phase B und C, wie dies bei Probe Bo-180m aus wenigen Zentimetern Entfernung zur Kluft beobachtet wurde. Auch mikroskopisch und mit Kathodenlumineszenz kann die Überprägung des Porenzementes des Wirtsgestein aufgrund der Änderung von Struktur und Farbe der Kristalle bestätigt werden. Dies schlägt sich im Isotopenverhältnis nieder. Das Isotopensignal von Bo-180m nähert sich demjenigen des ersten Kluftzementes (Phase B), das heißt $\delta^{18}\text{O}$ ist erniedrigt und $\delta^{13}\text{C}$ erhöht. Der Einfluss der Fluide nimmt demnach mit Entfernung zur Kluft ab.

Einen Einfluss des Wirtsgesteins bezüglich des Isotopengehaltes, unerheblich ob es sich um Sandstein, Kalkstein oder Tonstein handelt, auf Zemente der Phasen E1 bis E4 ist nicht zu beobachten (Abb. 21, Abb. 22).

6.7.3 Isotopengehalt der Fluide

Verwendet man die in Kap. 6.4 versuchte Annäherung an die Bildungstemperaturen der Kalzitzemente, so kann man nach der Gleichung von FRIEDMAN & O'NEIL (1977) das Isotopenverhältnis des Fluids abschätzen – unter der Voraussetzung, dass der Zement im Gleichgewicht mit dem Fluid ausgefällt wurde (Abb. 26). Im vorigen

Kapitel (Kap. 6.7.2) wurde gezeigt, dass eine Wechselwirkung zwischen Sediment und Fluid bezüglich der Sauerstoffisotopengehalts gering ist. Für die Abschätzung des Isotopenverhältnisses des Fluids wird sie vernachlässigt. Eine ähnliche Abschätzung ist möglich für Dolomit nach der Gleichung von DUTTON & LAND (1985) (Abb. 25).

Zusätzlich aufgetragen wurden die gemessenen Isotopenverhältnisse von rezenten Thermalwässern aus Tiefbohrungen im Oberrheingraben und das von PRESTEL (1989) berechnete Verhältnis für Grundwasser im Miozän und Pliozän.

Die beobachteten Zementphasen (A, B, C, U) der Versenkungsdiagenese

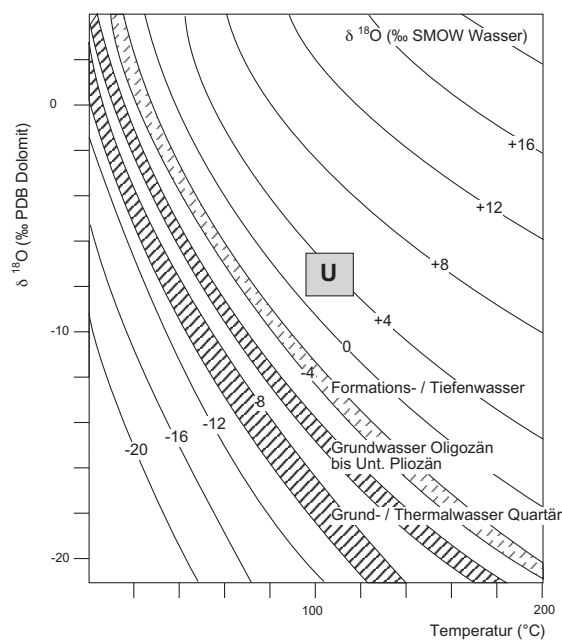


Abb. 25: Isotopenverhältnis von Dolomit ausfallenden Wässern nach der Gleichung:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{Dolomit-Wasser}} = 3,34 \cdot (10^6 / T^2) - 3,34$$

von DUTTON & LAND (1985);

Isotopengehalte rezenter Wässer des Oberrheingrabens nach AQUILINA et al. (1997), BENDER (1981), BERTLEFF et al. (1988), CARLÉ (1975), FRIEDRICHSEN (1981) und RÜCKHEIM (1989) sowie fossilen Grundwassers des Molassebeckens nach PRESTEL (1989)

entsprechen mit ihren Isotopenverhältnissen nicht den rezenten Tiefen- und Formationswässern und auch nicht rezentem oder tertiärem Grundwasser. Die Karbonatzemente der Versenkungsdiagenese implizieren Lösungen mit einem Gehalt von $\delta^{18}\text{O} = -1$ bis $+8$ ‰ SMOW (Abb. 26). Die Dolomitausscheidung lässt sich auf Fluide mit $\delta^{18}\text{O} = 0$ bis $+6$ ‰ SMOW eingrenzen (Abb. 25). Diese Abschätzung stimmt mit GENG (1996) und RÜCKHEIM (1989) annähernd überein, die ebenfalls Zementausscheidungen im Oberrheingraben auf ihren Isotopengehalt hin untersuchten. Tertiäres Meerwasser hatte etwa Werte von $\delta^{18}\text{O} = -2$ bis $+4$ ‰ SMOW, berücksichtigt man Untersuchungen von GRIMM (1994) und VEIZER et al. (1999) (Kap. 6.7.1).

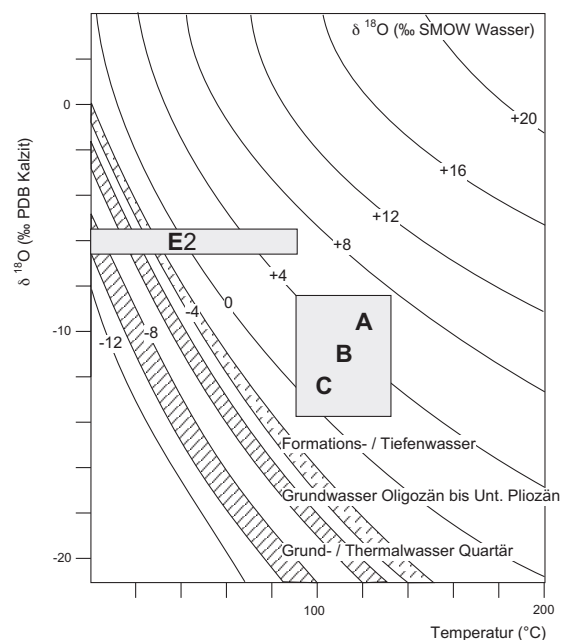


Abb. 26: Isotopenverhältnis von Kalzit ausfallenden Wässern nach der Gleichung:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{Kalzit-Wasser}} = 2,78 \cdot (10^6 / T^2) - 2,89$$

von FRIEDMAN & O'NEIL (1977);

Isotopengehalte rezenter Wässer des Oberrheingrabens nach AQUILINA et al. (1997), BENDER (1981), BERTLEFF et al. (1988), CARLÉ (1975), FRIEDRICHSEN (1981) und RÜCKHEIM (1989) sowie fossilen Grundwassers des Molassebeckens nach PRESTEL (1989)

Miozäne oder pliozäne Tiefen- und Formationswässer hatten eine andere isotopengeochemische Zusammensetzung, als dies rezent der Fall ist. Als Erklärung bietet sich an, dass sich die rezente Formationswässer den Grundwässern durch einen wesentlich höheren meteorischen Anteil mehr nähern als diejenigen Formationswässer, die im Obermiozän oder Pliozän zur Ausfällung der Zemente führten. Das Klima war trockener und der marine Einfluss noch spürbar. Die Schultern waren vor der erneuten Hebung stark eingeebnet. Das Potenzial für den Abfluss meteorischen Wassers war deutlich geringer. Der Einfluss mariner und hochsalinärer Lösungen in den Formationswässern, die mit den Sedimenten versenkt und bei Bildung von Evaporiten in den Untergrund abgesunken sind, ist im Sauerstoffisotopenverhältnis sichtbar.

Karbonatzemente der meteorischen Phase E2 stehen mit tertiärem oder quartärem Grundwasser im Gleichgewicht, sofern es sich um Proben niedriger Bildungstemperaturen handelt (Abb. 26). Es wurde bereits diskutiert, ob die in den Flüssigkeitseinschlüssen gemessenen Temperaturen nicht viel zu hoch sind (Kap. 6.4) und keine realen Verhältnisse wiedergeben.

6.8 Postvulkanische hydrothermale Bildungen

Die letzte Phase der magmatischen Abfolge – der Vorgänge der Mineralabscheidung während des aktiven Vulkanismus – ist das hydrothermale Stadium im Temperaturbereich 400 bis 100 °C, das heißt bei Unterschreiten der kritischen Temperatur des Wassers und starker Anreicherung leichtflüchtiger Stoffe (MATTHES 1987). Neben den magmatischen Fluiden tritt vor

allem erwärmtes Grundwasser auf, das Spalten und Klüfte, die bei Druckentlastung und Abkühlung der Vulkanite entstehen, sowie blasiges vulkanisches Gestein durchströmt. In den Hohlräumen kommt es zu hydrothermalen Mineralabscheidungen aufgrund abnehmender Löslichkeit durch fallende Temperatur. Es können große Kristalldrüsen entstehen, bei den tertiären Vulkanen des Oberrheingrabens vor allem aus verschiedenen Zeolithen und Kalzit (BETZ 1973; HENTSCHEL 1976; WIMMENAUER 1959).

Der Stoffbestandteil der Hydrothermen liegt als gelöste Ionen vor. Er wird auf juveniles Wasser, auf magmatische Restlösungen, auf erwärmtes lokales Grundwasser und auf überprägtes Gestein, sowohl erstarrte Vulkanite als auch durchdrungenes Nebengestein, zurückgeführt. Die Wärme des Magmenkomplexes bewirkt die Bildung hydrothermalen Konvektionszellen und den Aufstieg von Hydrothermen. So lassen sich Blei, Zink und Arsen aus magmatischen Restlösungen, aber auch aus Karbonatmineralen, Feldspäten und Biotit des Nebengesteins, im vorliegenden Fall Granit, Sand- und Kalkstein, herleiten (MATTHES 1987).

Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ der Kalzitzemente in den Vulkaniten zeigen eine magmatische Herkunft des Kohlendioxids, wobei das Magma eine Kontamination durch die Kruste erfuhr (Kap. 6.7.1). Die Strontiumisotope zeigen im Falle des Kaiserstuhls sowohl bei postvulkanischen Zementen, als auch bei späterer Kluffzementation (Probe Ak-383z) eine magmatische Herkunft, im Falle des Pechkogels eine Herkunft aus dem Grundwasser oder aus Tiefenwässern (Kap. 6.3).

Es wurde bereits diskutiert, dass ein Einfluss magmatischer Fluide auf Zemente in den tertiären Sedimenten isotopengeochemisch nicht nachgewie-

sen werden konnte. Die Fluide haben, was CO₂-Gehalt und Strontium betrifft, somit keinen messbaren Beitrag zur Fluidentwicklung des Beckens über die unmittelbaren Vulkangebiete hinaus geleistet.

6.9 Diageneseverlauf

Diagenese fasst alle Vorgänge zusammen, die aus einem losen Sediment ein Sedimentgestein produzieren. Diagenese beginnt unmittelbar nach Ende der Ablagerung und endet, etwas unscharf definiert, mit dem Beginn der Metamorphose. Diagenese umschließt Prozesse der Kompaktion, Zementation, Rekristallisation, Mineralersatz, Minerallösung, Verkohlung, dem Abbau von organischem Material und der Generation von Kohlenwasserstoffen.

Diese Prozesse sind Folgen einer Abweichung des Gesteins-Flüssigkeits-Systems von einem thermodynamischen Gleichgewicht. Reaktionen zielen darauf ab, diesen Gleichgewichtszustand wiederherzustellen, z.B. durch stärkere Kompaktion, Ausfällung von Zement, Lösung von Mineralphasen und der Schaffung von neuem (sekundärem) Porenraum.

Diagenese findet statt bei einem Auflastdruck von 0,1 MPa bis 100 MPa (1 bar bis 1 kbar) und bei Temperaturen geringer als 300 °C. Dies entspricht einer maximalen Versenkungstiefe von 10 bis 15 km.

Im Folgenden wird die diagenetische Alteration der Sedimente unterteilt in den Bereich der Frühdiagenese, den Bereich der meteorischen Diagenese unter dem Einfluss von meteorischen Wässern und in den Bereich der Versenkungsdiagenese unter dem Einfluss erhöhten Druckes und erhöhter Temperatur.

6.9.1 Frühdiagenese

Frühe Karbonatzementation durch CO₂-reiche meteorische Wässer stellt einen bedeutenden Anteil der Zementbildung und Karbonatproduktion der tertiären Gesteine des Oberrheingraben. Vielfach ist eine weitere Kompaktion und Umwandlung der Minerale in tieferer Versenkung durch die frühe Zementation verhindert worden.

Die frühdiagenetische, karbonatische Zementation (Phase E1) fand hinsichtlich Wassertiefe und Landnähe in unterschiedlichem Milieu statt. Die Kalk- und Sandsteine haben periodisches Trockenfallen und den Einfluss meteorischer Wässer erfahren, während Ton- und Mergelsteine meist unter mariner Bedeckung und dem Einfluss von Meerwasser blieben (Kap. 6.7.1). Die Zementation erfolgte je nach Milieu durch Süßwasser oder schwach saline Lösungen (DURINGER & GALL 1993, HARTMANN & STAPF 1988, HERRMANN & KOCH 1988, KADOLSKY & KOCH 1988, KLUPSCH et al. 1988; STAPF & HARTMANN 1981; STEIN 1985). Als sehr frühe diagenetische Karbonatbildung ist Mikrit vertreten (Abb. 34j), gefolgt von Hundezahn- und granulären Zementen. Unter vados-meteorischen Bedingungen wurden Gravitations- und Meniskuszemente ausgeschieden, unter meteorisch-phreatischen Bedingungen granuläre Zemente.

Die lakustrinen Sedimente wurden in der Regel unter reduzierenden Bedingungen versenkt. Vergesellschaftung mit Pyrit lässt auch in den übrigen Sedimenten auf reduzierende Bedingungen im Sediment schließen.

Die Eisenoxidzemente der Sedimente zeigen fossile Grundwasserspiegel an. Das benötigte Eisen stammt aus Bodenhorizonten oder von verwitterten Tonmineralen.

Begleitet wird fröhdiagenetische Zementation von Lösungs- und Rekristallisationsprozessen sedimentären und biogenen Karbonats. Der Lösungsprozess produzierte den nötigen Stoffbestand der meteorischen Wässer für Karbonatzemente, sowohl der Früh- als auch der Versenkungsdiagenese in tieferen Beckenbereichen (Kap. 6.9.3).

Im Oberrheingraben ist die Frühdiagenese vom hohen Anteil an organischem Material in den Sedimenten geprägt. So ist die Lösung von Aragonit und die Rekristallisation von Hoch-Magnesium-Kalzit zu Niedrig-Magnesium-Kalzit nicht immer vollständig, wenn laut HERRMANN & KOCH (1988) organisches Material und reduzierende Bedingungen den Einfluss von Porenwasser vermindern. Auch geringe Porosität – vor allem in tonreichen Gesteinen – hat die vollständige Überprägung (Rekristallisation) verhindert.

Frühe Sulfatzementation trat in salinaren Randbecken bei erhöhter Evaporation auf, sie erfolgte unter marinen bis hypersalinen Bedingungen. Gips wurde sowohl isoliert in kleinen Hohlräumen als auch unter extremer Konzentration von Sulfat im hypersalinen Milieu im Porenraum von Konglomeraten ausgeschieden. Der Porenraum wurde vollständig ausgefüllt. Barium für die Zementation mit Baryt soll nach KRIMMEL & EMMERMANN (1980) durch Lösungen aus dem Untergrund – wohl in Form von Thermalwässern – zugeführt worden sein.

6.9.2 Meteorische Diagenese

Kluft- und Porenzemente

Bei Versenkung der tertiären Gesteine in die phreatische Zone und auch bei der erneuten Hebung in die phreatische, kühle Zone nahe der Oberfläche wurden Karbonatzemente (Phase E2) im Poren- und Klufttraum ausgeschieden.

Die Genese der Zementphase E2 ist petrographisch schwer zu interpretieren. Ebenso ist die Einordnung in eine diagenetische Abfolge (Abb. 10) kaum möglich. Einige der Kluftzemente deuten aufgrund ihrer einphasigen Flüssigkeitseinschlüsse auf Bildungstemperaturen unter 50 °C hin (Kap. 6.4). Diejenigen mit zweiphasigen Einschlüssen wurden in größerer Tiefe und bei höherer Temperatur oder auch unter Beteiligung hydrothormaler Aufstiegswässer gebildet.

Niedrige Kohlenstoffisotopenverhältnisse (Kap. 6.7.1) verweisen auf meteorische Wässer. Auch die geringe Salinität (Kap. 6.5) und die Spurenelementarmut (Kap. 6.2.2) vieler Proben kann als Indiz für Oberflächenwässer gewertet werden.

Zemente der Phase E2 mit hohen Spurenelementgehalten deuten eher auf eine Bildung in größere Tiefe hin, einer Beteiligung von Aufstiegswässern oder einer erhöhten Wechselwirkung der Lösung mit dem Nebengestein (HANOR 1987).

Die fehlende Lumineszenz der meisten Kluft- und Porenzemente geht vermutlich auf ihren geringen Mangangehalt zurück. Die hellgelb und orange lumineszierenden schmalen Zonen können auf einen Wechsel von oxischen und anoxischen Bedingungen meteorischer Aquifere hinweisen (MEYERS 1991; 1978).

Wiederholte Nutzung der Klüfte und des Porenraums als Zirkulationsweg und Ausfällung unter ähnlichen Bedingungen wird anhand eines mehrfachen Generationenwechsels der meteorischen Zemente deutlich.

Häufig ging der Zementation ein Lösungsprozess voraus, dies deutet auf aggressive Wässer und den Wechsel von Lösung und Fällung hin.

Sedimente wurden dann besonders stark durch meteorischen Fluidfluss überprägt und Hohlräume zementiert, wenn die Wässer ungehindert Zutritt hatten: an der Erdoberfläche, über Klüfte und Störungen und in den klastischen Gesteinen guter Porosität und Permeabilität.

Dolomitisierung

Seltener magnesiumreicher Fluidfluss verursachte in den Cerithienschichten des Mainzer Beckens lokal eine Dolomitisierung der ansonsten kalzitreichen Sedimente. Die Dolomitisierung erstreckt sich Schicht gebunden über einige Quadratmeter (mündliche Mitteilung M. HOFFEINS, Heidelberger Zement AG).

Karst

Nach Hebung in entsprechende Krustenstockwerke oder flacher Versenkung der Kalksteine in das Grundwasserniveau konnte unter warm-humidem Klima Verkarstung einsetzen. Bei Verkarstung werden Karbonatgesteine im Süßwasser bei entsprechendem CO₂-Partialdruck gelöst und die im Wasser gelösten Produkte abtransportiert.

Die Karstzemente (Phase E3) wurden aus dem Grundwasser der phreatischen Zone ausgeschieden und spiegeln außer der Hydrochemie die Geo-

chemie des verkarsteten Kalksteins wieder.

Das Wachstum und die Radialstrahlen der Kristalle zeigen in Richtung des austretenden Porenwassers, Zonierungen gehen auf Änderungen der Temperatur und des Wasserspiegels zurück (LOHMANN 1988).

Verwitterung

Je nach Position im Graben unterlagen alle Sedimente im oberen Miozän einer mehr oder minder starken Hebungsphase, die mit der reaktivierten Hebung der seitlichen Schultern und dem Aufstieg von Schweizer Jura und Rheinischer Masse einhergeht. Daneben traten im Graben lokale Hebungsphasen im Bereich von Horsten und Salzdiapiren auf. Einige Schollen der Sedimentfüllung wurden soweit gehoben und vom weiteren Absenkungsgebiet abgekoppelt, dass sie der Erosion und der Verwitterung unterlagen sind.

Die freigelegten Sedimente verwitterten unter humidem Klima, das durch organische Säuren aggressive Verwitterungslösungen stellte. Karbonat und instabile Silikate wurden gelöst. Eisen und Mangan wurden im oxidierenden Grundwasser- und Oberflächenmilieu als Oxid oder Hydroxid ausgefällt, sichtbar in der typisch ockergelben Färbung der Sedimente. Unter reduzierenden Bedingungen wird Pyrit ausgeschieden.

Bei entsprechendem CO₂-Partialdruck fiel gelöstes Karbonat bei Wasseraustritt an der Oberfläche oder im Boden aus (Phase E4). Die farbliche Zonierung der Sinter könnte auf schwankendem Einbau von Eisen- und Manganionen hinweisen, und dies auf Temperaturschwankungen (PINNEKER 1992).

Geraten Sedimente mit primärem Aragonit und Hoch-Magnesium-Kalzit un-

ter den Einfluss der Witterung, so werden die Karbonatminerale bei Abtransport von Magnesium heutzutage innerhalb von 10 bis 20 Jahren in stabilen Niedrig-Magnesium-Kalzit umgewandelt (KOCH & ROTHE 1985).

6.9.3 Versenkungsdiagenese

Während der Versenkungsdiagenese der tertiären Sedimente kam es zu wiederholten Zementationen im Poren- und Kluftraum, zu Mineralumwandlungen, Dehydration von Sediment und Mineral und zur Kompaktion und Lösung, ohne dass ein oberflächennaher Einfluss nachzuweisen ist. Die Prozesse wurden außer von steigendem Druck und Temperatur vom Fluidsystem gesteuert.

Im Folgenden wird auf die Diagenese-prozesse von Sandsteinen sowie auf die Sulfat- und Karbonatzementation während der Versenkungsdiagenese getrennt eingegangen.

6.9.3.1 Sandsteindiagenese

Blieb eine gewisse Porosität nach frühdiagenetischer Zementation (Kap. 6.9.1) erhalten oder entstand sekundäre Porosität, so wurde bei zunehmender Versenkung und Kompaktion aus dem Porenwasser authigener Quarz oder Kalzit ausgefällt. Sekundäre Porosität bildete sich nach Lösung des frühdiagenetischen Zementes durch aggressive Lösungen, z.B. meteorischen Wassers anderer Karbonatsättigung oder organische Säuren, die beim Abbau von organischem Material freigesetzt wurden.

Die Quarzzementation begann in ca. 1000 m Tiefe, selten schon früher. Der Drucklösung von Silikaten folgte die direkte Ausfällung von Feldspat- und Quarzanwachssäumen. Als weitere Si-

likatquelle trat die Smektit-Illit-Transformation hinzu, bei der Kieselsäure frei wird. Karbonat wurde in situ bei der Lösung instabilen Aragonits im Sandstein frei oder durch Lösungen herant transportiert.

Durch Kompaktion, ablaufende Stoffumsetzungen und migrierende Fremdlösungen ändert sich das konnate Porenwasser zum spezifischen Formationswasser, das sich geochemisch vom konnatem unterscheidet. Es ist zunehmend reduzierend, der Ionengehalt und die Salinität steigt.

Im geschlossenen System der absinkenden Sandsteine wurden bei steigender Temperatur, steigendem Druck und bei Anwesenheit organischer Säuren Feldspäte und Tonminerale zu Kaolinit transformiert. Bei Versenkung in 1700 m Tiefe wurden auch Chlorit und Illit gebildet und in seltenen Fällen Zinkblende ausgeschieden. Kaolinit wurde mit höherem Kalium/Magnesium-Verhältnis und höheren Temperaturen thermodynamisch instabil und in Illit umgewandelt.

Die Hauptfaktoren der Prozesse wurden durch den Temperaturanstieg und die ursprüngliche Sedimentzusammensetzung bestimmt. So wird Illit nur bei Versenkung in entsprechende Tiefe und Bergtemperatur beobachtet, Chlorit nur im detritusreichen Konglomerat.

Erhielten die Sandsteine Zufuhr karbonatreicher Wässer, kam es zur Karbonatisierung der Feldspäte oder zur Karbonatzementausfällung im freien Porenraum. Die Zementausfällung geht vermutlich auf Fluidfluss im offenen System zurück. Die beobachtete Korrosion von Quarzanwachssäumen in karbonatisch zementiertem Sandstein weist auf die Aggressivität dieser Lösungen hin, die sich chemisch vom Porenwasser des Sandsteins unterscheiden.

Die Formationswässer waren überwiegend reduzierend, wenn auch die Umwandlung von Dolomit in Eisenoxide auf Einfluss oxidierender Fluide bis in Teufen von 1500 m hinweist.

Eindringende flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe stoppten den weiteren Diageneseablauf, da die Formationswässer verdrängt und an der notwendigen Zirkulation für die Lösungs-Fällungsprozesse gehindert wurden.

RÜCKHEIM (1989) beobachtet im nördlichen Graben in den Pechelbronner Schichten zwei Phasen der Kaolinitausscheidung, zwischen denen es zur Fe-Dolomit-/Ankeritzementation kam. Die zweite Phase Kaolinit verdrängte dabei offenbar den Fe-Dolomit. Diese Beobachtung konnte zwar nicht bestätigt werden, sie wäre aber eine Erklärung dafür, dass die Frage der Ausscheidungsabfolge Kaolinit – Fe-Dolomit nicht geklärt werden konnte. Ebenfalls beschreibt RÜCKHEIM (1989) bedeutende Bildungen von Siderit, sowohl der Früh- als auch der Spätdiagenese vor der Fällung eisenreichen Dolomits.

Weitere Kaolinitbildung kann durch tief hinabsteigende, untersättigte, meteorische Fluide verursacht worden sein (MORAD et al. 2000).

Bei der Umwandlung von Feldspat, Biotit, Amphibol und detritischen Tonmineralen gehen Ca, Na, K, Cl, HCO_3 , SiO_2 und SO_4 in die Porenlösung über, sowohl durch Transformation und Lösung der Minerale selbst und ihrer Festeinschlüsse, als auch durch die Öffnung von Flüssigkeitseinschlüssen. Der Feststoffgehalt der Formationswässer steigt mit zunehmender Versenkung an (MORAD et al. 2000; STÖBER & BUCHER 1999b). Die Mineralum-

wandlungen führen auch zur Bildung der Kompaktionswässer, die einen nach oben gerichteten Stofftransport in Gang halten.

6.9.3.2 Sulfatzementation

In Sandsteinen und Konglomeraten hat die vollständige frühdiagenetische Zementation des Porenraums mit Gips die weitere Kompaktion und Diagenese verhindert. Lediglich die Dehydratation des Gipses zu Anhydrit durch größere Auflast und steigende Temperatur ist zu beobachten.

Eine mögliche Lösung oder bakterielle Sulfatreduktion sedimentären oder frühdiagenetischen Gipszementes ist nicht nachzuweisen. Dies kann aber aufgrund der Kohlenstoffisotopie einiger Sedimente und einiger Karbonatzemente vermutet werden (Kap. 6.7.1). Deren niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deuten auf Sulfatreduktionsprozesse im Sediment hin. Das Sulfat wird hierbei hauptsächlich durch Lösung von Sulfatzement bereitgestellt (MACHEL 2001). Bei diesen Prozessen kam es zur Ausscheidung von Pyrit, weiterer Sulfide und elementarem Schwefel, sofern nicht der Schwefelwasserstoff in Lösung ging (HOLSER 1992).

Spätere Sulfatzemente in Sandsteinen mit wechselndem Gehalt an Calcium, Barium und Strontium gehen auf konzentrierte Porenwässer zurück, in denen sich Sulfat angereichert hat. Die Zufuhr von Barium lässt eine Beimischung externer Wässer, möglicherweise von Tiefenwässern aus dem umgebenden Paläozoikum und Kristallin vermuten. PAUWELS et al. (1993) stellten fest, dass rezente Thermalwässer am westlichen Grabenrand im Gleichgewicht mit Baryt stehen. Beim Anstieg und Abkühlung dieser Wässer sinkt die Löslichkeit von Baryt, so dass dieser ausfällt.

Klufffüllungen aus Anhydrit und Gips (Phase M), wie sie in großer Anzahl im Grabeninneren auftreten, sind auf sulfatreiche Fluide zurückzuführen. Eine Möglichkeit der Sulfatanreicherung wäre die Lösung von Evaporitablagerungen des Tertiärs und des Mesozoikums. Heute erbohrte Sulfatwässer im südlichen Oberrheingraben stammen aus Schichten des Muschelkalks und Keupers (HELDMANN 1997).

Die faserige Ausbildung in Richtung der Klufföffnung verweist auf gleichzeitiges Wachstum während der Öffnung der Kluff. Die aufeinander folgenden Generationen gleicher Petrographie lassen Reaktivierung ähnlicher Fluidsysteme vermuten.

6.9.3.3 Karbonatzementation

Im Folgenden wird für die Bildung von Karbonatzementen die flache/mittlere von der tiefen Versenkungsdiagenese unterschieden. Eine Temperatur von 75 °C wird als grober Übergang angenommen, wenn die bakteriellen Reaktionen weitgehend abgeschlossen sind und Drucklösung vorherrscht.

Flache/Mittlere

Versenkungsdiagenese

Mergel- und Tonsteine, aber auch Sandsteine wurden durch die Auflast kompaktiert, Gas und Wasser wurde ausgetrieben. In Kalksteinen entstanden Stylolithen. Karbonat wurde gelöst und an anderer Stelle wieder ausgefällt.

Mit sich verändernder Zusammensetzung der Porenwässer änderten sich die Minerale, die mit diesen Lösungen im Gleichgewicht standen. Die Salinität und der Ioneninhalt des Porenwassers stieg, unter erhöhtem Druck und erhöhter Konzentration fielen Kalzit- und Sulfatzemente aus.

Die Sedimente durchliefen Zonen der Sulfatreduktion. Sulfatreduktion durch biogeochemische Prozesse können die Karbonatalkalinität erhöhen. Das führte zur Karbonatübersättigung und daraus resultierender Ausfällung (Phase K), neben der Ausscheidung von Pyrit. Der Abbau von organischem Material führte zu Methanogenese und bakterieller Oxidation und wiederum zu obigen Mineralausscheidungen.

Lokal wurden Mergel- und Kalksteine dolomitisiert, wohl in Folge der Mischung von meteorischem und marinem Porenwasser oder in Folge der Anreicherung von Magnesium im Porenwasser.

Erste Störungen in den Sedimentschichten infolge unregelmäßiger Absenkung führten zur Entstehung freien Zementationsraums, auch in nur schwach verfestigtem Sediment. Karbonatzemente fielen als Blockkalzite aus (Phase K, D).

Faserkalzite (Phase T) wurden durch zunehmende Aufweitung des Kristallisationsraumes während der Kristallisation gebildet. MARSHALL (1982) vermutet einen Zusammenhang mit Überdruckphasen, da der lithostatische Druck überwunden werden muss. Überdruck entsteht bei Erwärmung des Porenwassers oder bei der Reifung von organischem Material durch Freisetzung von Bitumen, Methan, CO₂, Wasser etc. Die von MARSHALL (1982) und WOLFF et al. (1992) beschriebenen Faserkalzite werden als Produkte der Versenkungsdiagenese gedeutet, gebildet in Tiefen von 200 bis 300 m. KIRIAKOULAKIS et al. (2000) befürworten Faserkalzite als Resultat von später bakterieller Produktion und Sulfatreduktion. Wie die Untersuchungen der Sauerstoffisotopenverhältnisse zeigten (Kap. 6.7.1), wurden Zemente der Phase T bei höheren Temperaturen gefällt, als dies bei lediglich 300 m Tiefe zu vermuten ist. Damit ist eine Bil-

dung in Überdruckzonen ohne Beteiligung von Bakterien wahrscheinlicher.

Tiefe Versenkung

Bei zunehmender Versenkung und bei höherer Temperatur folgte nach der Drucklösung von Karbonat die Bildung von meist mit Eisen angereichertem Blockkalzit (Phase U, A, Ao, B, C). Durch die Lösung instabiler Minerale in zunehmend reduzierendem Porenwasser erhöhte sich im Formationswasser Ionengehalt und Sättigung. Aus diesem wiederum wurden Karbonate und Sulfate mit höherem Spurenelementgehalt gefällt und der Porenraum weiter verringert.

Kalzit und eisenreicher Dolomit sowie bei sulfatreichen Wässern Anhydrit füllten Restporenraum und aufreißende Klüfte. Auf einander folgende Kluffzementationen durchkreuzten sich.

Die Karbonatzementphasen treten in unterschiedlichen lithologischen Einheiten auf, gehören also nicht geschlossenen Formationswassersystemen von Schichtverbänden an.

Die Kluffbildung trat in Folge tektonischer Aktivität auf: durch unterschiedlich starke Absenkung der Grabenschollen, durch Scherspannung und Hebungsphasen (Kap. 3.1, 3.4). Öffnete sich freier Kluffraum, so erfolgte die Zementation entweder bereits mit Öffnung der Kluff oder später ausgehend von den Rändern. Dasselbe gilt für die Entstehung von offenem Porenraum durch sekundäre Lösung. Im geschlossenen System sank bzw. änderte sich die Hydrochemie mit zunehmender Kristallisation. Dies kann sich im geänderten Chemismus des Kristalls zeigen, was eine Änderung der Kathodenlumineszenzfarbe nach sich ziehen würde (Phase B). Sank die Konzentration unter die Sättigung, so blieben offene Drusen mit freiem Porenraum übrig.

Der Satteldolomit (Phase U) wurde im Poren- und Kluffraum aus salinaren Lösungen unter neutralem pH bei wechselnden Wachstumsraten, worauf die gekrümmten Kristallflächen hinweisen (RADTKE & MATHIS 1980), ausgeschieden. Das benötigte Magnesium konnte sich möglicherweise in den Formationswässern durch die Rekristallisation marinen Hoch-Magnesium-Kalzits anreichern. Als Quelle des Eisens (Kap. 6.2.4) dienten Tiefenwasser, alttertiäre Bohnerze und mesozoische Sedimente.

Die Blockkalzitphasen wurden teils aus salinaren (Phase A), teils aus niedrig salinaren Lösungen (Phase B und C) ausgeschieden. Nach der Ausfällung haben sie starke Druckeinwirkung erfahren, wie ihre polysynthetische Zwillinglamellierung beweist (MATTHES 1987). Diese Strukturen zeigen an, dass Deformation auch noch nach der Extensionstektonik, die zur Öffnung der Klüfte führte, angehalten hat.

Die Farbgebung der Kathodenlumineszenz der Blockkalzite werden im wesentlichen von den Elementen Eisen als Auslöser und Mangan als Aktivator beeinflusst. Weitere Elemente wie Seltene Erden, Blei, Nickel etc., die ebenfalls für die Lumineszenz eine Rolle spielen können (MACHEL 2000), sind in den vorliegenden Zementen nicht in ausreichender Menge vorhanden. Die Zonierungen (Phase B und C), besonders die Sektor- und Intersektorzonierung (Phase C) lassen auf eine Ausfällung im offenen System schließen, wo die Verhältnisse von pH/Eh, Salinität, Sättigung, Fluidzusammensetzung und Temperatur nicht stabil waren (REEDER & PAQUETTE 1989). Sektorzonierung wird durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten der Kristallflächen verursacht (REEDER & PAQUETTE 1989). Viele Fest- und Flüssigkeitseinschlüsse rufen die Trübung der Kristalle hervor, sie deuten

auf ein schnelles Wachstum der Kristalle hin (ROEDDER 1984).

Einige Proben lassen durch fleckige Lumineszenz, modifizierte Lumineszenz oder gestörten Kristallverband die Überprägung der Kristalle durch jüngere Fluide vermuten. Dies wird auch durch sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in diesen Kristallen nachgewiesen.

Die Kluftezemente sind teilweise in unmittelbarer Nähe der Klüfte und Risse auch in Lösungshohlräumen der Sedimenten zu beobachten, das heißt der Kluftezementation ging vermutlich eine Lösungsphase voraus, soweit es sich nicht um Lösungs-Fällungsprozesse handelte.

Späterer Pyritausfällung entlang der Klufthorizonte nach der Heraushebung ging stets eine Lösungsphase voraus.

6.10 Fluidentwicklung

6.10.1 Herkunft der Fluide

Die Verfolgung von Karbonatzementen oder auch nur Zonen spezifischer Kathodenlumineszenz kann zur Rekonstruktion fossiler Aquifere und regionalen Fluidflusses herangezogen werden (MEYERS 1991, 1978, 1974; ZEEH et al. 1997).

Da der Satteldolomit und die Phasen A (inklusive A₀), B und C über die ganze Länge des Grabens zu beobachten sind, können sie als Hinterlassenschaft von Fluidfluss betrachtet werden, der auch den ganzen Graben erfasste.

Auch im heutigen Oberrheingraben wird ein über Störungen verbundener Aquifer vermutet, so spricht CARLÉ (1975) von einem kommunizierenden System der rezenten Thermalwässer.

Die Verwandtschaft der kalzitischen Zemente (Phase A, B und C) ist petro-

graphisch und geochemisch offensichtlich. Geochemisch weisen sie alle auf widersprüchliche Genese und Herkunft der ausfällenden Lösungen hin (Tab. 15). Geht man davon aus, dass die geochemischen Signaturen jeweils korrekt sind, dann repräsentieren sie jeweils nur einen Anteil der ausfällenden Lösungen. Sie setzen sich aus Mischungen von Wässern unterschiedlicher Herkunft zusammen, wie dies bereits von verschiedenen Autoren für Sedimentbecken postuliert wurde (CARPENTER 1978; CLAYTON et al. 1966; HANOR 1987).

Die Mischung von Wässern unterschiedlicher Karbonatsättigung verursacht je Zusammensetzung der Wässer Zementation oder Lösung (Abb. 27) (GILES 1997). Mischung bei höherer Temperatur resultiert eher in Fällung als in Lösung.

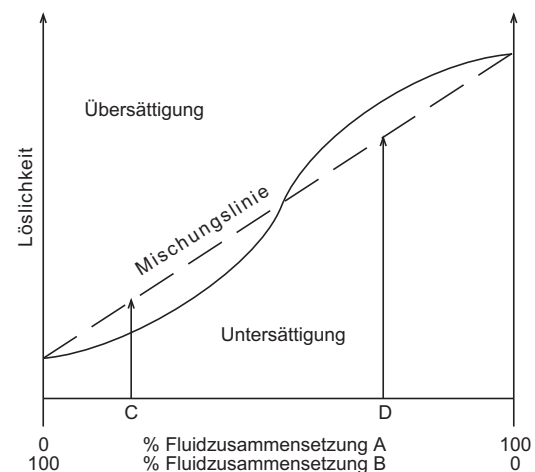


Abb. 27: Mischungskorrosion und Fällung (verändert nach GILES 1997): Die Löslichkeit eines Mineral als Funktion der Fluidmischung der Endmember A und B, beide im Gleichgewicht mit dem Mineral

Gestrichelt ist die Linie des Mischungsfluids. Die Löslichkeit verhält sich nicht linear, so wird bei Mischungszusammensetzung C Fällung und bei D Lösung verursacht.

Der Anteil jeweiliger Wässer und ihre Stoffanlieferung für die Kalzimente variiert. Betrachtet man die Strontiumisotope, so haben Zemente der Phase C den höchsten Anteil an Strontium, der von Tiefenwässern geliefert wird und Phase A den niedrigsten. Die Kohlenstoffisotope deuten auf größeren Einfluss meteorischer Wässer für Phase B hin, die geringe Salinität der Flüssigkeitseinschlüsse tut dies eindeutig für Phase C. Die Flüssigkeitseinschlüsse von Phase U und A scheinen mit ihrer hohen Salinität und Gehalt an Magnesiumionen auf eine Dominanz salinärer Formationswässer zurückzugehen, wie sie in den Quarzanwachsäumen vorliegt.

Betrachtet man die Elementverhältnisse sowie die Sauerstoffisotope im Vergleich mit der Bildungstemperatur, ist in den meisten Zementphasen noch eine marine Komponente nachzuweisen. Die marine Komponente geht aus den Formationswässern hervor, die

sich aus eingeschlossenem versenktem Porenwasser zusammensetzt, außerdem aus gelösten Evaporitgesteinen, aus bei der Bildung dieser Gesteine gravitativ abgesunkenen Solen und aus durch Kompaktion hydrathaltiger Minerale ausgepressten Lösungen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Einspeisung alter mesozoischer mariner Aquifere (HE et al. 1998).

Da die Sand- und Kalksteine bereits frühdiagenetisch durch meteorische Wässer beeinflusst wurden, können nur in den Sedimenten der tieferen Meeresbereichen marine Porenwässer versenkt worden sein. Quantitativ betrachtet müssen so zur Beeinflussung des gesamten Fluidsystems mit Meerwasser noch die oben erwähnten Prozesse herangezogen werden.

Auf die geochemische Zusammensetzung wirkte neben dem Chemismus der Lösung noch die Wechselwirkung mit dem Sediment ein, die von dessen

	Magmatische Fluide	Meteorisches Wasser	Marines Wasser	Formations- wasser	Tiefen wässer
Petrographie	Vk, Vp	E1, E3, E4	E1	U ⁺	
Hydrochemie		A, B, C	A, B, C	(D, T, A, B, C) ⁺	D, T, A, B, C,
Spurenelement- gehalt		E1, E2, E3, E4, C		A, B, C, U	U, T
⁸⁷Sr/⁸⁶Sr	Vk	Vp, E2, A			U, B, C
Bildungs- temperatur				(E2, A, B, C) ⁺	
Salinität		E2, B, C		Q, U, A	U, A
Ionengehalt der Fluide				Q, U, A, B, C	U
δ¹⁸O				(D, T, U, A, B, C) ⁺	
δ¹³C	Vk, Vp	E1, E2, E3, E4			
δ¹⁸O der Fluide		E1, E3, E4	E2, U, A, B, C		

Tab. 15: Hinweise auf die Herkunft der Fluide aus den geochemischen Signaturen der Zemente

Sowohl Hinweise auf eine Bildung bei der Versenkungsdiagenese (gekennzeichnet mit einem Sternchen) als auch Ähnlichkeiten mit rezenten Thermal- und Mineralwässern (gekennzeichnet mit einem Kreuz) wurden hier als Annäherung unter „Formationswasser“ eingefügt.

Lithologie abhing. So nahm die Lösung durch Alteration im Sand- und Tonstein vermutlich einen höheren Elektrolytgehalt auf und gab diesen auch in den ausgefällten Zement ab, wogegen die Lösung im Kalkstein vor allem Einfluss auf die Isotopie des ausgefällten Karbonats hatte.

Berücksichtigt man die regionale Verteilung der Zemente, so nimmt der Einfluss von meteorischem Wasser aber auch von Tiefenwässern in den Randzonen des Grabens zu. Phase C mit ihrer geringen Salinität dominiert neben Zementen der Phase D und E2 (ebenfalls meteorischer Herkunft) die Vorbergzonen. Das bedeutet aber auch, dass der Einfluss der salinaren Formationswässer zu den Randbereichen abnimmt.

Die Ereignisse, die zum Absatz der Zemente führten, gehen nicht auf exakt vier bzw. drei Aquiferbildungen zurück. Zwar weisen die kreuzenden Kluftgenerationen auf Zeitintervalle hin, trotzdem wird ein sich langsam entwickelndes System vermutet, das lokal Zement ausfällte oder Lösung bewirkte, solange eine Mischungskonzentration entsprechende Über- oder Untersättigung erfuhr. Gerade die Mischungsprozesse und die unterschiedliche Zufuhr der Mischungskomponenten macht den Charakter des Fluidsystems im Umbruch des marin beeinflussten Grabens hin zu einem Graben mit terrestrischer Sedimentation und lokaler Hebungs- sowie Schertektonik aus (Abb. 28). Die meteorische Dominanz nahm solange zu, bis sie im Pleistozän den heutigen Stand (PERSON & GARVEN 1992; WERNER & PARINI 1980) erreichte und sich das System stabilisierte.

Einige Beobachtungen treffen auch auf das rezente System der Thermalwässer zu (CARLÉ 1975; HE et al. 1997; HELDMANN 1997; HOFMANN & BAUMANN

1986), aber die Gewichtung mag sich geändert haben. So war die marine geochemische Signatur der Formationswässer bedeutend größer als dies heute der Fall ist.

6.10.2 Paläofluidsystem

Terrestrische und flachmarine Sedimente gerieten nach Ablagerung unter den Einfluss meteorischer Wässer, die Lösung, Rekristallisation und Zementation bewirkten. Tone und Mergel des tiefmarinen sowie lakustrinen Milieus waren bereits nach der Ablagerung reduzierenden Bedingungen ausgesetzt.

Diagenetische Prozesse wie Lösung, frühdiagenetische Zementation und Konkretionsbildung wurden dominiert vom Porenwasser, also konnatem Wasser. Der Abbau des organischen Materials während der Versenkung durchlief Zonen der Sulfatreduktion und Methanogenese. Diese Prozesse beeinflussten auch die weitere Versenkungsdiagenese, es konnten sich Überdruckzonen ausbilden.

Schneller Anstieg der Temperatur und des Auflastdruckes beschleunigten die Diagenese von organischem Material sowie von Tonmineralen. Im Sandstein führte die Kompaktion zur Quarzzementation. Alle Gesteine standen unter dem Einfluss von Formationswässern mariner und meteorischer Herkunft, sowie Formationswässern, die durch Entwässerung hydrathaltiger Minerale generiert wurden und durch gravitativ abgesunkene Solen entstanden. Der Stoffgehalt des Formationswassers stieg mit der Versenkung stark an.

Während der tektonischen Umgestaltung ab dem oberen Miozän und dem zunehmend feuchteren Klima änderte sich das bis dahin herrschende Fluidsystem, das durch Kompaktion und freie Konvektion dominiert war. Aufrei-

ßende Klüfte und stark aktivierte Haupttrandstörungen stellten für die Fluidmigration weit- und tiefreichende Wegsamkeit bereit (Abb. 28). Der Aufstieg der Schultern und vermehrter Niederschlag verstärkten die Grundwasserneubildung. Der Abfluss zum Graben hin und der Fluiddruck der aufsteigenden Flanken beeinflussten zunehmend das Fluidsystem.

Die näher rückenden Alpen und die Hebung des Faltenjuras verursachten eine Strömungsrichtung gen Norden. Im Graben begann sich langsam ein

gravity-driven flow-system auszubilden, wie auch PERSON & GARVEN (1992) aufgrund ihrer Modellierung vermuten. Kluffnetz und poröse Sandsteine – durch Lösungsprozesse z.B. im Buntsandstein – stellten den Raum für den Aufstieg und die Entwicklung von Konvektionszellen mit erhöhtem Wärmefluss. Diese Mobilisierung der Fluide, sowie die Mischung von Formationswässern mariner Signatur mit absteigenden meteorischen Wässern führte zur Karbonat- und Calciumsulfat-Ze-

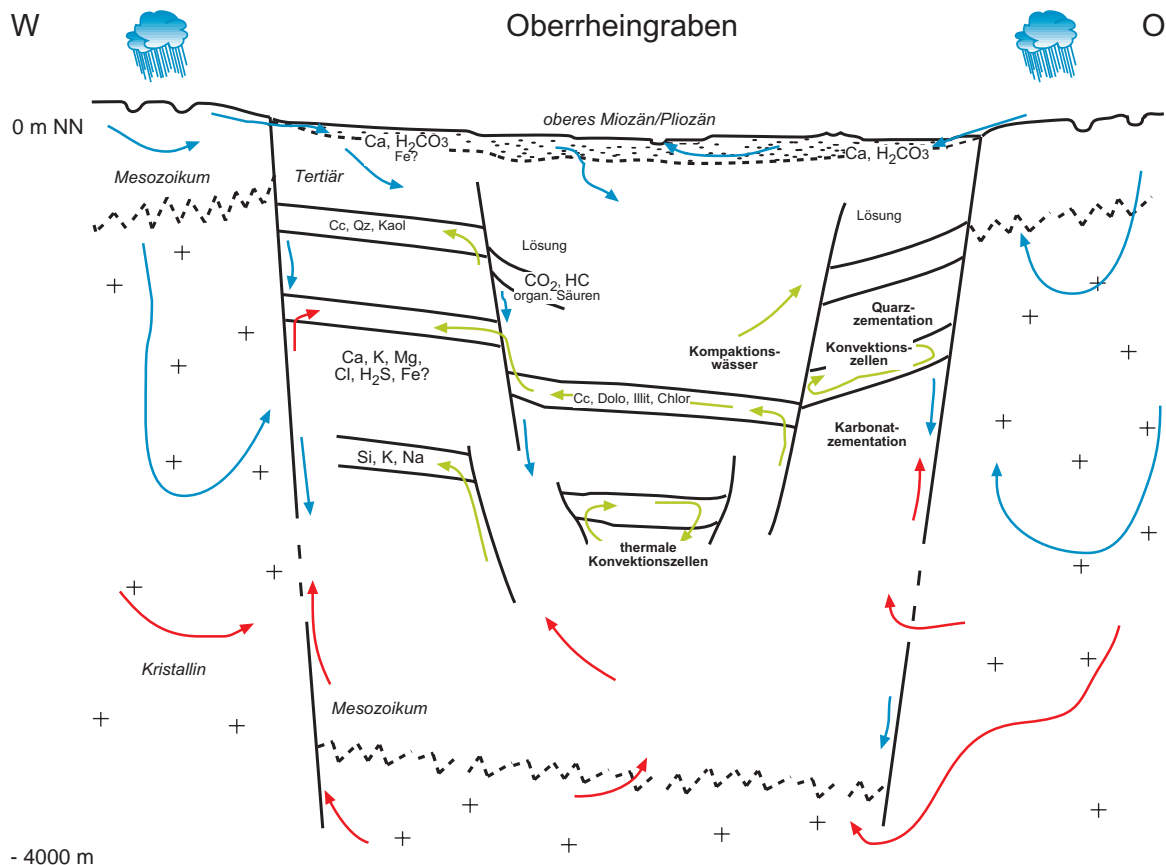


Abb. 28: Profilskizze des Paläofluidsystems im Oberrheingraben zur Zeit des oberen Miozän bzw. Pliozän

Pfeile - blau: meteorische Wässer; grün: saline Formationswässer; rot: Tiefenwässer

Cc: Kalzit; Chlor: Chlorit; Dolo: Dolomit; Kaol: Kaolinit; Qz: Quarz

In porösen Sedimenten zirkulieren saline Formationswässer. In Lockersedimenten und offenen Klüften können meteorische Wässer tief hinabsteigen. Im kristallinen Untergrund werden sie erwärmt und steigen als Tiefenwässer – eventuell zusammen mit Tiefenwässern anderer Herkunft – wieder auf. Alle Wässer treten in unterschiedlichem Maße mit dem Nebengestein in Wechselwirkung. Kommt es zur Mischung verschiedener Wässer und zur Übersättigung, wird Karbonatzement gefällt.

mentation in Klüften und freiem Porenraum.

Die Migrationswege und hydrothermalen Konvektionszellen umfassten neben der tertiären Sedimentfüllung in gewissem Maße auch das unterlagernde Mesozoikum und Kristallin. Thermale Tiefenwässer aus Aquiferen des Kristallins, eventuell Formationswässer der mesozoischen Sedimente und insbesondere Stoffaustausch der Wässer mit dem Gestein hinterließen ihre Spuren in den zirkulierenden Fluiden im Tertiär und in den Zementen. In welchem Maße ein Zustrom und Austausch von Grundwasser mit den Gesteinen der Flankengebirge bestand, bleibt ungeklärt. Eine Bohrung am Ostrand traf die Hauptrandstörung in 2500 m Teufe relativ trocken und durch Kataklastite („Mylonitgneiss“) abgedichtet an (BERTLEFF et al. 1988). Die Störungen wurden von Kohlenwasserstoffen in Gegenrichtung, also vom Graben in die Schultern, passiert (GERMANN et al. 1994; RÜGER 1928). Vermutlich war dies auch für Lösungen aus den Schultern – zumindest kurzzeitig – bei Aktivierung der Störungen der Fall, wie dies bei der Hebungs- und Schertektonik im Obermiozän zu erwarten ist.

Zunehmende Stabilisierung des Fluidsystems erhöhte den Einfluss meteorischer Wässer. Das Potenzial der Zementation nahm ab, da das Angebot an freiem Karbonat sank und die Zementation sowie beginnende Ölmigration die Migrationswege unterbrach. Der Fluidfluss der Grabenränder wurde weniger durch saline Formationswässer beeinflusst, da meteorische und Tiefenwässer einfacheren Zugang hatten.

Ob der Vulkanismus des Obermiozän eine Rolle durch Produktion von Wärme, wie dies von LÜDERS (1994) für

Vererzung und Verkieselung im Südschwarzwald vermutet wird, und durch Produktion von Kohlendioxid spielte, bleibt ungeklärt. Chemische Signaturen im Sedimentbecken hat der Vulkanismus über die Vulkanite hinaus nicht hinterlassen.

Neben eisenreichem Satteldolomit wird im unterlagernden Muschelkalk des Oberrheingrabens auch spätdiagenetischer Blockkalzit beschrieben (GENG 1996), der denen der tertiären Sedimente gleicht. Im unterlagernden Granit wuchs der Dolomit auf Kosten von Biotit, der sowohl Eisen als auch Magnesium lieferte (LEDÉSERT et al. 1999). WERNER & FRANZKE (1994) erwähnen in grabennahen Klüften des kristallinen Schwarzwaldes ebenfalls die tertiäre Bildung eisenreichen Dolomits in Vergesellschaftung mit Baryt und Siderit.

Der Fluidfluss im oberen Tertiär betraf also außer den Grabensedimenten auch unterlagerndes Mesozoikum, den stark hydrothermal beeinflussten unterlagernden Granit (CATHELINEAU et al. 1997; LEDÉSERT et al. 1999), sowie den Randstörungen unmittelbar angrenzenden Buntsandsteins (Bleichung: BAUER 1994) und auch das Kristallin der Schultern (Erzbildung: GERMANN et al. 1994; SEELIGER 1963; Kohlenwasserstoffeinwanderung: RÜGER 1928).

Neben der Fluidentwicklung im tieferen Untergrund des Beckens kam es in Randnähe unter geringmächtiger Bedeckung zur Überprägung und Zementation durch saure Wässer aus den umgebenden Schultern. Diese Lösungen waren überwiegend meteorisch dominiert mit Stoffkomponenten, die durch aggressive Lösung im mesozoischen Deckgebirge und kristallinen Grundgebirge erworben wurden.

6.10.3 Ergebnisse im über-regionalen Zusammenhang

Das große Ereignis, das Mitteleuropa im Miozän erfuhr, war die Hebung der Zentralalpen und das weitere Vorrücken des Alpenbogens nach Norden (RATSCHBACHER et al. 1991). Die Grabeneinsenkung im Alttertiär sowie die Neuorientierung des Stressfeldes im Obermiozän stehen im Zusammenhang mit dem Alpenorogen. Die Hebung der Zentralalpen hat nicht nur im alpinen Deckbau des Ost- und Südalpins für Fluidfluss gesorgt (ZEEH et al. 1997), sondern auch das Vorland, das den Rheingraben einschließt durch den Abstrom freigesetzter heißer Fluide beeinflusst, wenn auch nur entfernt (WALTER 2001).

Die Fluidflüsse des jüngsten Tertiärs im Oberrheingraben stehen möglicherweise im Zusammenhang mit Vererzungen in den aufsteigenden Schultern (DILL 1994; HELD & GÜNTHER 1993; HOFMANN & EIKENBERG 1991; LÜDERS 1994; MÖLLER et al. 1982; SEELIGER 1963; WERNER & FRANZKE 2001 etc.). Diese gehen im allgemeinen auf Tiefenwässer zurück, die Reservoirs im Grundgebirge bis zu 10 km Tiefe entstammen (BEHR et al. 1993). Eine Reaktivierung variszischer Störungen im Zuge der Riftbildung als Aufstiegsbahnen ist des Öfteren diskutiert worden (EISBACHER 1996; MULLIS 1987; WERNER & FRANZKE 2001).

Aber auch im Rheinischen Block können Fluidmobilisierungen beobachtet werden. KIEPER & BROCKAMP (1995) vermuten bei der Dolomitisierung grabennaher paläozoischer Riffkomplexe den Einfluss von Wässern des Oberrheingrabens.

Der Offenburger Trog im Schwarzwald und die weitere Umgebung erfuhren einen Fluidfluss, nachgewiesen in Quarzanwachssäumen permotriassischer Sedimente, der möglicherweise

ebenfalls tertiären Alters ist (REINL 2000). Das gleiche gilt für Fluidgenerationen, die in Kluftezementen der Tiefbohrungen des Faltenjura untersucht wurden (MULLIS 1987).

In der KTB-Bohrung der Oberpfalz wurden Kluftezemente tertiären Alters beprobt, die nicht im chemischen Gleichgewicht mit den rezenten salinaren Fluiden stehen. Sie sollen auf ein Fluidsystem aus aufsteigenden salinaren Fluiden und von absteigenden „Paläowässern“ zurückgehen, das durch die Hebung der Oberpfalz und Einsenkung des Egergrabens bedingt war. Wie beim Rheingraben entspricht das rezente Fluidsystem nicht mehr dem tertiären (LODEMANN et al. 1997).

6.11 Ausblick

Zur weiteren Rekonstruktion der tertiären Fluid- und Grundwassersysteme im Oberrheingraben und der angrenzenden Schultern könnten Untersuchungen der Genese von Kluftezementen aus Anhydrit und Gips in den tertiären Sedimenten und beteiligter Fluide von essentieller Bedeutung sein.

Die Verfolgung der Karbonatzementation und des Fluidflusses in das unterlagernde Mesozoikum und den Granit könnte zum umfassenden Verständnis der fluidalen Prozesse eines kontinentalen Rifts beitragen. Die zeitliche Einordnung der hydrothermalen Alterationen des Granits und mögliche Zusammenhänge wären zu bestimmen.

Untersuchungen der Permeabilität bzw. deren Änderung und die Rolle der Haupttrandstörungen sollten die Frage klären, ob und in welchem Maße ein Fluidaustausch zwischen Graben und Schultern stattfindet. Hier könnte bei der Verkieselung der so genannten

Quarzriffe entlang von Schwarzwald und Vogesen angesetzt werden.

Zum weiteren Verständnis der Fluidgeschichte des Oberrheingrabens während der Riftentwicklung im Tertiär sind Untersuchungen nötig, die über die eingeschränkte Probennahme der tertiären Schichten hinausgehen. Kluftminerale in mesozoischen Schichten, aufgeschlossen an den Haupttrandstörungen und aus Bohrungen würden weitere wertvolle Hinweise liefern. Geplante tief reichende Geothermiebohrungen, z.B. bei Speyer, werden wertvolle Informationen über rezent zirkulierende Fluide bereitstellen.

Isotopenchemische Untersuchungen an sulfatischen Kluftmineralen (Anhydrit und Gips) im Vergleich mit sedimentären Sulfaten und sulfathaltigen Mineralwässern wären ein weiterer wichtiger Faktor.

Aufschlüsse im Tertiär des Oberrheingrabens nehmen im Zuge von Grubenstilllegung, Deponien, Renaturierung, Geländebefestigung in den Weinbergen und Überbauung immer mehr ab. Noch 1980 begehbare Aufschlüsse sind heute entweder durch hohe Wasserstände (Flutung der Auen) oder Befestigung und Renaturierung, Aufgabe und Verwilderung von Weinbergen nicht mehr offen zugänglich, verschüttet oder unter Wasser. Hinzu kommt der unbedingte Geotopschutz, der die geologische Beprobung untersagt. Die Erdölprospektion ist nur noch in wenigen Fällen im Oberrheingraben im Gange, weitere Kernbohrungen sind in nächster Zukunft nicht zu erwarten. Die Pflege vorhandener Bohrungen ist für viele Institutionen nicht finanzierbar, so dass wertvolles Material verloren gehen wird.

7 Literaturverzeichnis

- AGARD, J.; FLUCK, P.; WEIL, R.; WIMMENAUER, W.; SECONDI, B. (1975): Carte métallogénique des massifs des Vosges et de la Forêt-Noire. 1:400000 – BRGM, Paris, France; 1 Karte
- AQUILINA, L.; PAUWELS, H.; GENTER, A.; FOUILLAC, C. (1997): Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben; geochemical investigation of a geothermal reservoir. – *Geochim. Cos. Acta* **61**; 4281-4295
- BAKKER, R. J.; BECHSTÄDT, T. (1999): Diagenetic development and fluid characteristics of the Muschelkalk in the Oberrheingraben (SW Germany). – *ECROFI XV; Terra Nostra* **99/6**, 18-19
- BALDERER, W.; FONTES, J. C.; MICHELOT, J. L. (1987): Isotopic investigations of the water-rock system in the deep crystalline rock of northern Switzerland. In: FRITZ, P.; FRAPE, S. K. (eds): Saline water and gases in crystalline rocks. – *Spec. Paper, Geol. Ass. Canada* **33**; 175-195
- BARTH, S. (1970): Stratigraphie und Tektonik der Tertiärscholle von Rot-Malsch im Rheingraben. – *Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver.* **52**; 71-95
- BASTING, R. (1977): Geologie und Hydrologie der Thermalwässer von Badenweiler. – unveröff. Dipl. Arb. Universität Heidelberg; 95 S.
- BAUER, A. (1994): Diagenese des Buntsandsteins im Bereich der Rheingraben-Westrandstörung bei Bad Dürkheim. – *Mitt. Poll.* **81**; 215-289
- BAUMANN, A.; HOFMANN, R. (1988): Strontium isotope systematics of hydrothermal vein minerals in deposits of West Germany. – *Geol. Rd.* **77**; 747-762
- BEHR, H. J.; GERLER, J.; HEIN, U. F.; REUTEL, C. J. (1993): Tectonic brines und basement brines in den mitteleuropäischen Varisziden; Herkunft, metallogenetische Bedeutung und geologische Aktivität. In: GROOS-UFFENORDE, H.; JAHNKE, H.; SCHINDLER, E. (eds): Otto Heinrich Walliser; Festschrift. – *Göttinger Arb. Geol. Pal.* **58**; 3-28
- BEHR, H. J. (1989): Die geologische Aktivität von Krustenfluiden. – *Nds. Akad. Geowiss. Veröffl.* **1**; 4-75
- BENDER, K. (1995): Herkunft und Entstehung der Mineral- und Thermalwässer im nördlichen Schwarzwald. – *Heidelberger Geowiss. Abh.* **85**, 145 S.
- BERTLEFF, B.; JOACHIM, H.; KOZIOROWSKI, G.; LEIBER, J.; OHMERT, W.; PRESTEL, R.; STÖBER, I.; STRAYLE, G.; VILLINGER, E.; WERNER, J. (1988): Ergebnisse der Hydrogeothermiebohrungen in Baden-Württemberg. – *Jh. Geol. LA BW* **30**; 27-116
- BETZ, V. (1973): Über Mineralfunde vom Katzenbuckel/Odenwald. – *Der Aufschluss* **24**; 87-89
- BJØRLYKKE, K. (1994): Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins. – *Geol. Soc. Spec. Publ.* **78**; 127-140
- BODNAR, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. – *Geochim. Cos. Acta* **57**; 683-684
- BOENIGK, W. (1982): Der Einfluss des Rheingraben-Systems auf die Flussgeschichte des Rheins. In: Graben; geology and geomorphogenesis. – *Zt. Geomorphologie* **42**; 167-175
- BRAITSCH O.; HERRMANN A. G. (1965): Konzentrations-, Dichte- und Temperaturverteilung in der unteroligozänen Salzlagoone des Oberrheins. – *Geol. Rd.* **54**; 344-356
- BRUN, J. P.; GUTSCHER, M. A.; BLUM, R.; BOIS, C.; BURG, J. P.; COLLETTA, B.; DÜRBAUM, H.; DAMOTTE, B.; DURST, H.; FUCHS, K.; GROHMANN, N.; HÜBNER, M.; KARCHER, T.; KESSLER, G.; KLÖCKNER, M.; LUCAZEAU, F.; LÜSCHEN, E.; MARTHELOT, J.-M.; MEIER, L.; RAVAT, M.; REICHERT, C.; VERNASSA, S.; VILLEMEN, T.; WENZEL, F.; WITTLINGER, G. (1992): Deep crustal structure of the Rhine Graben from DE-KORP-ECORS seismic reflection data; a summary. – *Tectonophysics* **208**; 139-147
- BURKE, E A J (2001): Raman microspectrometry of fluid inclusions. – *Lithos* **55**; 139-158
- BURKE, W. H.; DENISON, R. E.; HETHERINGTON, E. A.; KÖPNICK, R. B.; NELSON, H. F.; OTTO, J. B. (1982): Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. – *Geology* **10**; 516-519
- CALVEZ, J.-Y.; LIPPOLT, H. J. (1980): Strontium isotope constraints to the Rhine Graben volcanism. – *N. Jb. Min. Abh.* **139**; 59-81

- CAMPOS-ENRIQUEZ, J. O.; HUBRAL, P.; WENZEL, F.; LUESCHEN, E.; MEIER, L. (1992): Gravity and magnetic constraints on deep and intermediate crustal structure and evolution models for the Rhine Graben. – *Tectonophysics* **206**; 113-135
- CANALS, A.; CARPENTIER, B.; HUC, A. Y.; GUILHAUMOU, N.; RAMSEY, M. H. (1993): Microanalysis of primary fluid inclusions in halite; constraints for an evaporitic sedimentation modeling; application to the Mulhouse Basin (France). In: HUC, A. Y.; SINNINGHE-DAMSTE, J. S. (eds): Origin and significance of the organic matter in evaporites; application to the Mulhouse Basin; a research project performed by the European Network of Organic Geochemical Laboratories (ENOG). – *Org. Geochem.* **20**; 1139-1151
- CARLÉ, W. (1958): Rezente und fossile Mineral- und Thermalwässer im Oberrheintal-Graben und seiner weiteren Umgebung. – *Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver.* **40**; 77-105
- CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. – *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH*; 643 S.
- CARPENTER, A. B. (1978): Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. – *Oklahoma Geol. Surv. Circ.* **79**; 60-77
- CATHELINEAU M.; BANKS D. A.; AYT OUGOUGDAL M.; PIRONON J.; BOIRON M. C.; DUBESSY J.; YARDLEY B. W. D. (1997): Fluid mixing during brine and oil migration in the Rhine Graben (Soultz deep drilling) at the basement-sedimentary cover contact; new fluid chemistry data. In: BOIRON, M.-C.; PIRONON, J. (eds): Proceedings of the XIVth European current research on fluid inclusions. Proceedings of the ... European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI) **14**; 60-61
- CHAUDHURI, S. (1978): Strontium isotopic composition of several oil field brines from Kansas and Colorado. – *Geochim. Cos. Acta* **42**; 329-331
- CHAUDHURI, S.; CLAUER, N. (1992): Signatures of radiogenic isotopes in deep subsurface waters in continents. In: CLAUER, N.; CHAUDHURI, S. (eds): Isotopic signatures and sedimentary rocks. – *Lecture Notes in Earth Sciences* **43**; 497-529
- CLAUER, N.; CHAUDHURI, S. (1992): Isotopic signatures and sedimentary rocks. – *Lecture Notes in Earth Sciences* **43**; 529 S.
- CLAUSER, C. (1989): Conductive and convective heat flow components in the Rhinegraben and implications for the deep permeability distribution. In: BECK, A. E.; GARVEN, G.; STEGENA, L. (eds): Hydrogeological regimes and their subsurface thermal effects. – *Am. Geophys. U.*; 59-64
- CLAUSER, C.; VILLINGER, H. (1990): Analysis of conductive and convective heat transfer in a sedimentary basin, demonstrated for the Rheingraben. – *Geophys. J. Int.* **100**; 393-414
- CLAYTON, R. N.; FRIEDMAN, I.; GRAF, D. L.; MAYEDA, T. K.; MEETS, W. F.; SHIMP, N. F. (1966): The origin of saline formation waters, I. Isotopic composition. – *J. Geophys. Res.* **71**; 3869-3882
- DILL, H. G. (1994): Facies variation and mineralization in Central Europe from the late Paleozoic through the Cenozoic. – *Eco. Geol. Bull. Soc. Eco. Geol.* **89**; 268-287
- DOEBL, F.; (1970): Die geothermischen Verhältnisse des Ölfeldes Landau/Pfalz. In: ILLIES, J. H.; MÜLLER, S. (eds): Graben Probleme. – *E. Schweizerbarth, Stuttgart*; 110-116
- DOEBL, F.; BADER, M. (1970): Die Geologie des Gebietes der Kleinen Kalmit (westlich Landau/Pfalz) zur Zeit des Tertiärs. – *Mitt. Poll.* **17**; 14-23
- DOEBL, F.; HELING, D.; HOMANN, W.; KARWEIL, J.; TEICHMÜLLER, M.; WELTE, D. (1974): Diagenesis of Tertiary clayey sediments and included dispersed organic matter in relationship to geothermics in the Upper Rhine Graben. In: ILLIES, H.; FUCHS, K. (eds): Approaches to taphrogenesis. – *E. Schweizerbarth, Stuttgart*; 192-207
- DROMGOOLE, E. L.; WALTER, L. M. (1990): Inhibition of calcite growth rates by Mn^{2+} in $CaCl_2$ solutions at 10, 25, and 50 °C. – *Geochim. Cos. Acta* **54**; 2991-3000
- DURINGER, P. (1997): Dynamics of graben shoulder fan-deltas and rift lakes – example of the upper Rhine Graben (Lower Tertiary, Eastern France, Southwestern Germany). – *Gaea heidelbergensis* **4**; 159-168
- DURINGER, P. (1995): Dynamik der detritischen Ablagerungen am Rande des Oberrheingrabens (Obereozän-Unteroligozän). – *Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver.* **77**; 167-200

- DURINGER, P.; GALL, J. C. (1993): Les écosystèmes microbiens marqueurs des variations des niveaux lacustres en contexte de fan-deltas; exemple du rift rhénan méridional (Europe occidentale). – *Geol. Rd.* **82**; 30-41
- DURINGER, P.; GALL, J. C. (1994): Morphologie des constructions microbiennes en contexte de fan-delta Oligocène; exemple du rift rhénan (Europe occidentale). – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **107**; 35-47
- DUTTON, S. P.; LAND, L. S. (1985): Meteoric burial diagenesis of Pennsylvanian arkosic sandstones, Southwestern Anadarko Basin, Texas. – *AAPG Bull.* **69**; 22-38
- EISBACHER, G. H. (1996): Einführung in die Tektonik. – Enke, Stuttgart; 374 S.
- VON ELLER, J.-P. (1976): Vosges – Alsace. – *Guides géologiques régionaux*; 182 S.
- ESTENFELDER, P.; HEL, K. E.; REINER, P. (1976): Bad Dürkheim – ein traditionsreiches Heilbad in neuem Licht. – *Heilbad und Kurort* **29**; 111-118
- FLUCK, P.; WEIL, R.; WIMMENAUER, W.; AGARD, J. (1975): Gîtes minéraux de la France; Vol. 2, Géologie des gîtes minéraux des Vosges et des régions limitrophes. – *Mém. BRGM* **87**; 186 S.
- FONTES, J. C.; FILLY, A.; GAUDANT, J.; DURINGER, P. (1991): Origine continentale des évaporites paléogènes de Haute Alsace; arguments paléocéologiques, sédimentologiques et isotopiques. – *Bull. Soc. Géol. Fr.* **162**; 725-737
- FRANKE, W.; DALLMEYER, R. D.; WEBER, K. (1995): Geodynamic Evolution. In: DALLMEYER, R. D.; FRANKE, W.; WEBER, K. (eds): *Pre-Permian Geology of Central and Eastern Europe*. – Springer; 579-593
- FRIEDMAN, I.; O'NEIL, J. R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. – *US Geol. Surv. Prof. Paper* 440-KK; 12 S.
- FRIEDRICHSEN, H. (1981): Geothermal systems in the Upper Rhine Graben and northern Black Forest; a chemical and stable isotope study. In: ILLIES, J. H. (ed): *Mechanism of graben formation*. – *Tectonophysics* **73**; 125-140
- FRTZ, P.; LODEMANN, M. (1990): Die salinaren Tiefenwässer der KTB-Vorbohrung. – *Die Geowissenschaften* **8/9**; 273-278
- GAO, G.; ELMORE, R. D.; LAND, L. S. (1992): Geochemical constraints on the origin of calcite veins and associated limestone alteration, Ordovician Viola Group, Arbuckle Mountains, Oklahoma, USA. – *Chem. Geol.* **98**; 257-269
- GAUPP, R.; NICKEL, B. (2001): Die Pechelbronn-Schichten im Raum Eich-Stockstadt (Nördlicher Oberrheingraben; Blatt 6216 Gernsheim). – *Geol. Jb. Hessen* **128**; 19-27
- GENG, A. (1996): Diagenesis of the Middle Triassic Muschelkalk, Southwestern Germany. – unveröff. Diss. Universität Heidelberg; 85 S.
- GENG, A.; ZEEH, S. (1995): Diagenesis of Middle Triassic Muschelkalk carbonate rocks of the Rhine graben and adjacent areas (Southwest Germany). – *Z. dt. Geol. Ges.* **146**; 372-385
- GERMANN, A.; LANG, R.; WERNER, W.; FRIEDRICH, G. (1994): Zur Mineralogie und Geochemie der Erzgänge im Bergbaurevier Freiamt – Sexau im Mittleren Schwarzwald. – *Abh. Geol. LA BW* **14**; 119-154
- GEYER, O. F.; GWINNER, M. P. (1986): Geologie von Baden-Württemberg. – E. Schweizerbarth, Stuttgart; 472 S.
- GILES, M. R. (1997): Diagenesis: A quantitative perspective. – Kluwer Academic Publishers; Dordrecht; Boston, London; 526 S.
- GOLDSTEIN, R. H. (2001): Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. – *Lithos* **55**; 159-193
- GOLDSTEIN, R. H.; REYNOLDS, T. J. (1994): Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. – *SEPM Short Course* **31**; 199 S.
- GOUZE, P.; COUDRAIN-RIBSTEIN, A. (2002): Chemical reactions and porosity changes during sedimentary diagenesis. – *Appl. Geochem.* **17**; 39-47
- GRIESSHABER, E.; O-NIONS, R. K.; OXBURGH, E. R. (1992): Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest, Germany. – *Chem. Geol.* **99**; 213-235
- GRIMM, K. I. (1994): Paläökologie, Paläogeographie und Stratigraphie im Mainzer Becken, im Oberrheingraben, in der hessischen Senke und in der Leipziger Bucht während des Mittleren Rupeltons (Fischschiefer/Rupelium/Unteroligozän). – *Mitt. Poll.* **81**; 7-193

- GRIMM, K. I. (1991): Biostratigraphie, Paläogeographie und Paläoökologie des Fischschiefers (Mittlerer Rupelton/Mitteloligozän) im Mainzer Becken. – Mainz. Geowiss. Mitt. **20**; 249-278
- GROBE, M.; MACHEL, H. G. (2001): Herkunft und Genese von Dolomit im Devonischen Briloner Riffkomplex, Nordöstliches Rheinisches Schiefergebirge. – Schriftenreihe dt. Geol. Ges. **13**; 42
- HANLE, A. (1990): Pfälzerwald und Weinstraße. – Meyers Naturführer; Meyers Lexikonverlag, Mannheim; 167 S.
- HANOR, J. S. (1987): Origin and migration of subsurface sedimentary brines. – SEPM Short Course **21**; 247 S.
- HARTMANN, D.; STAPF, K. R. G. (1988): Zur Mikrofazies, Genese und Diagenese von Lagunen-Sedimenten in den Hydrobiontschichten (Unter-Miozän) des nördlichen Mainzer Beckens. – Mitt. Poll. **75**; 143-196
- HE, K.; STÖBER, I.; BUCHER, K. (1999): Chemical evolution of thermal waters from limestone aquifers of the Southern Upper Rhine Valley. – Appl. Geochem. **14**; 223-235
- HEIN, U. F.; VAN DEN KERKHOFF, A. M.; HORN, E. E. (1996): Kompaktkurs Fluideinschlüsse – Theorie, Messverfahren, Interpretation. – IGDL Göttingen, Universität Göttingen, unveröff.; 46 S.
- HEINRICHS, G.; UDLUFT, P. (1999): Natural arsenic in Triassic rocks: a source of drinking-water contamination in Bavaria, Germany. – Hydro. J. **7**; 468-476
- HEITEL, H.; HEYL, K. E.; KÄRCHER, T.; STAHMER, G. (1987): Der Oberrheingraben zwischen Bad Dürkheim und Grünstadt (Unterhaardt) (Exkursion A am 21. April 1987). – Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **69**; 43-52
- HEITEL, H.; HOBERGER, K. H. (1987): Hydrogeologie der nördlichen Vorderpfalz (Exkursion E am 25. April 1987). – Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **69**; 109-119
- HELD, U. C.; GÜNTHER, M. A. (1993): Geologie und Tektonik der Eisenerzlagerstätte Nothweiler am Westrand des Oberrheingrabens. – Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **75**; 197-215
- HELDMANN, H. (1997): Zur Herkunft salinärer Wässer am Rande des südlichen Oberrheingrabens. – Jh. Geol. LA BW **37**; 125-156
- HELING, D. (1980): Tonmineraldiagenese und Paläotemperaturen im gebleichten mittleren Buntsandstein am Westrand des Oberrheingrabens. – N. Jb. Min. Mh. **1980**; 1-10
- HELING, D. (1979): Die Diagenese der Tonsteine und Silttonsteine im mittleren Oberrheingraben. – Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen **27**; 75-85
- HELING, D. (1978): Diagenesis of illite in argillaceous sediments of the Rhinegraben. – Clay Minerals **13**; 211-220
- HELING, D. (1974): Diagenetic alteration of smectite in argillaceous sediments of the Rhinegraben (SW Germany). – Sedimentology **21**; 463-472
- HELING, D. (1969): Relationship between initial porosity of Tertiary argillaceous sediments and paleosalinity in the Rhinegraben (SW Germany). – J. Sed. Petr. **39**; 246-254
- HELING, D.; STEIN, M. (1982): Petrographische Beobachtungen – insbesondere an vulkanischen Bestandteilen – in Sand- und Siltsteinen des Oberrheingraben-Tertiärs. – Oberrh. Geol. Abh. **31**; 1-17
- HENTSCHEL, G. (1976): Die Zeolithe im Limburgit von Sasbach/Kaiserstuhl. – Der Aufschluss **27**; 285-288
- HERRMANN, T.; KOCH, R. (1988): Submarine und meteorische Diagenese einer oolithischen Schrägschichtungseinheit im Kalktertiär von Mainz-Weisenau – Obere Cerithienschichten, Untermiozän – (Mainzer Becken). – Geol. Jb. **A110**; 53-67
- HOEFS, J. (1997): Stable Isotope Geochemistry. – Springer; 201 S.
- HOFMANN, R.; BAUMANN, A. (1986): Sr isotopic composition of brines from West German thermal springs. – N. Jb. Geol. Pal. Mh. **10**; 591-598
- HOFMANN, R.; BAUMANN, A. (1984): Preliminary report on the Sr isotopic composition of hydrothermal vein barites in the Federal Republic of Germany. – Min. Deposita **19**; 166-169
- HOFMANN, B.; EIKENBERG, J. (1991): The Kunkelbach Uranium deposit, Schwarzwald, Germany: Correlation of radiometric ages (U-Pb, U-Xe-Kr, K-Ar, ²³⁰Th-²³⁴U) with mineralogical stages and fluid inclusions. – Economic Geol. **86**; 1031-1049

- HOLSER, W. (1992): Stable isotope geochemistry of sulphate and chloride rocks. In: CLAUSER, N.; CHAUDHURI, S. (eds): Isotopic signatures and sedimentary rocks. – Lecture Notes in Earth Sciences **43**; 153-176
- HOWSON, M. R.; PETHYBRIDGE, A. D.; HOUSE, W. A. (1987): Synthesis and distribution coefficients of low-magnesium calcites. – Chem. Geol. **64**; 79-87
- HUCK, C. (1999): Kartierung der Vorbergzone des Odenwaldes im Raum Heppenheim Bergstraße. – unveröff. Kart. Arb. Universität Heidelberg; 77 S.
- HÜTTNER, R. (1991): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens – Ein Überblick mit historischer Rückschau. – Geol. Jb. **E48**; 17-42
- ILLIES, J. H. (1981): Mechanism of graben formation. – Tectonophysics **73**; 1-266
- ILLIES, J. H. (1965): Bauplan und Baugeschichte des Oberrheingrabens; ein Beitrag zum 'Upper Mantle Project'. – Oberrh. Geol. Abh. **14**; 1-54
- JOACHIM, H. (1995): Bornit-Vorkommen Grötzingen-Berghausen bei Karlsruhe; eine Grabenrandmineralisation? – Mineralien-Welt **6**; 38-46
- KADOLSKY, D.; KOCH, R. (1988): Pseudoriffe im Landschneckenkrak und in den tieferen oberen Cerithienschichten (Oberoligozän) des Mainzer Becken). – Geol. Jb. **A110**, 135-163
- KATZ, A. (1973): The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90 °C and one atmosphere. – Geochim. Cos. Acta **37**; 1563-1586
- KATZ, A.; SASS, E.; STARINSKY, A.; HOLLAND, H. D. (1972): Strontium behaviour in the aragonite-calcite transformation; an experimental study at 40-98 °C. – Geochim. Cos. Acta **36**; 481-496
- KELLER, T. J.; GREGG, J. M.; SHELTON, K. L. (2000): Fluid migration and associated diagenesis in the Greater Reelfoot rift region, Midcontinent, United States. – GSA Bull. **11**; 1680-1693
- KESSLER, P. (1909): Die tertiären Küstenkonglomerate in der Mittelrheinischen Tiefebene mit besonderer Berücksichtigung der elsässischen Vorkommen. – Mitt. Geol. LA Elsass-Lothringen **7**; 167-290
- KIEPER, J.; BROCKAMP, O. (1995): Hydrothermale Fluide am nördlichen Rheingraben: Zur Dolomitisierung grabennaher Massenkalk im Tertiär. – Z. dt. Geol. Ges. **146**; 386-398
- KINSMAN, D. J. J. (1969): Interpretation of Sr²⁺ concentration in carbonate minerals and rocks. – J. Sed. Petr. **39**; 486-508
- KIRIAKOULAKIS, K.; MARSHALL, J. D.; WOLFF, G. A. (2000): Biomarkers in a Lower Jurassic concretion from Dorset (UK). – J. Geol. Soc. London **157**; 207-220
- KLUPSCH, N.; RAMSAY, A. T. S.; ROTHE, P. (1988): Intertidal- und Supratidal-Phasen im Kalktertiär-Profil (Oberoligozän – Untermiozän) Mainz-Weisenau. – Geol. Jb. **A110**; 165-172
- KOCH, R.; ROTHE, P. (1985): Recent meteoric diagenesis of Miocene Mg-calcite (Hydrobrien beds, Mainz basin, Germany). – Facies **13**; 271-286
- KOMNINO, A.; YARDLEY, B. W. D. (1997): Fluid-rock interactions in the Rhine Graben; a thermodynamic model of the hydrothermal alteration observed in deep drilling. – Geochim. Cos. Acta **61**; 515-531
- KÖTTER, W. (1966): Beiträge zur Kenntnis des Kalisalzvorkommens von Buggingen Baden. – Diss. TH Stuttgart; 132 S.
- KRIMMEL, M.; EMMERMANN, K.-H. (1980): Geochemische Untersuchungen an Baryten. – Mainz. Geowiss. Mitt. **9**; 127-166
- LAMPE, C.; PERSON, M.; NÖTH, S.; RICKEN, W. (2001): Episodic fluid flow within continental rift basins: some insights from field data and mathematical models of the Rheingraben. – Geofluids **1**; 42-52
- LAND, L. S.; PREZBINDOWSKY, D. (1981): Origin and evolution of saline formation waters, Lower Cretaceous carbonates, South-central Texas. – AAPG Bull. **65**; 947 S.
- LANG, R. (1993): Die Mineralisation der Grube Caroline bei Sexau, Schwarzwald. – unveröff. Dipl. Arb. RWTH Aachen; 71 S.
- LAUBSCHER, H. P. (1973): Faltenjura und Rheingraben; zwei Grossstrukturen stossen zusammen. – Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **55**; 145-158
- LEDÉSERT, B.; BERGER, G.; MEUNIER, A.; GENTER, A.; BOUCHET, A. (1999): Diagenetic-type reactions related to hydrothermal alteration in the Soultz-sous-Forêts Granite, France. – Eur. J. Min. **11**; 731-741

- LIPPOLT, H. J.; MERTZ, D. F.; HUCK, K. H. (1986): The genesis of the Clara and Friedrich-Christian vein deposits (Central Schwarzwald (FRG): Evidence from Rb-Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, K-Ar, and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ investigations. – *Terra cognita* **6**; 49-57
- LIPPOLT, H. J.; TODT, W.; HORN, P. (1974): Apparent Potassium-Argon Ages of Lower Tertiary Rhine Graben Volcanics. In: ILLIES, J. H.; FUCHS, K. (eds): Approaches to Taphrogenesis. – E. Schweizerbarth, Stuttgart; 213-221
- LODEMANN, M.; FRITZ, P.; WOLF, M.; IVANOVICH, M.; HANSEN, B. T.; NOLTE, E. (1997): On the origin of saline fluids in the KTB (continental deep drilling project of Germany). – *Appl. Geochem.* **12**; 831-849
- LOHMANN, K. C. (1988): Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to studies of paleokarst. In: JAMES, N. P.; CHOQUETTE, P. W. (eds): Paleokarst. – Springer; 58-80
- LÜDERS, V. (1994): Geochemische Untersuchungen an Gangartmineralen aus dem Bergbaurevier Freiamt – Sexau und dem Badenweiler Quarzriff. – *Abh. Geol. LA BW* **14**; 173-1190
- LUTZ, M.; CLEINTUAR, M. (1999): Geological results of hydrocarbon exploration campaign in the southern Upper Rhine Graben. – *Bull. Appl. Geol.* **4**; 3-80
- LUZHNAYA, N. P.; VERESHTCHETINA, I. P. (1946): Sodium, calcium, magnesium chlorides in aqueous solution: –57 to +25 °C (polythermic solubility). – *Zh. Prikl. Khimii.* **19**; 723-733
- LYSAK, S. V. (1992): Heat flow variations in continental rifts. – *Tectonophysics* **208**; 309-323
- MACHEL, H. G. (2001): Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings; old and new insights. – *Sed. Geol.* **140**; 143-175
- MACHEL, H. G. (2000): Application of Cathodoluminescence to Carbonate Diagenesis. In: PAGEL, M.; BARBIN, V.; BLANC, P.; OHNENSTETTER, D. (eds): Cathodoluminescence in Geosciences. – Springer; 271-301
- MACHEL, H. G.; BURTON, E. A. (1991): Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite, and their implications for studies of carbonate diagenesis. In: BARKER, C. E.; KOPP, O. C.: Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects. – SEPM Short course **25**; 37-54
- MACHEL, H. G.; MASON, R. A.; MARIANO, A. N.; MUCCI, A. (1991): Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In: BARKER, C. E.; KOPP, O. C.: Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects. – SEPM Short course **25**; 9-25
- MARTINI, E.; ROTHE, P.; HÖFS, J. (1988): Isotopenuntersuchungen an Nannoplankton-Massenvorkommen in den Corbicula- und Hydrobienschichten im Raum Frankfurt am Main und Mainz (Miozän). – *Geol. Jb.* **A110**; 229-236
- MARSHALL, J. D. (1982): Isotopic composition of displacive fibrous calcite veins: Reversals in porewater composition trends during burial diagenesis. – *J. Sed. Petr.* **52**; 615-630
- MATTHES, S. (1987): Mineralogie; Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. – Springer; 444 S.
- MCINTIRE, W. L. (1963): Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology. – *Geochim. Cos. Acta* **27**; 1209-1264
- MEERE, P. A.; CATHELINÉAU, M.; DUBOIS, M.; AYT OUGOUGDAL, M.; ROYER, J. J. (1995): Are quartz veins forming under Strasbourg today? A fluid inclusion study. – *Terra Abstr.* **7**; 185
- MEYERS, W. J. (1991): Calcite cement stratigraphy: an overview. In: BARKER, C. E.; KOPP, O. C. (eds): Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects. – SEPM Short course notes **25**; 133-148
- MEYERS, W. J. (1978): Carbonate cements: their regional distribution and interpretation in Mississippian limestones of Southern New Mexico. – *Sedimentology* **25**; 371-400
- MEYERS, W. J. (1974): Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico. – *J. Sed. Petr.* **44**; 837-861
- MÖLLER, P.; MAUS, H.; GUNDLACH, H. (1982): Die Entwicklung von Flussspatmineralisationen im Bereich des Schwarzwaldes. – *Jh. Geol. LA BW* **24**; 35-70
- MORAD, S. (1998): Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. In: MORAD, S. (ed): Carbonate cementation in sandstones. – IAS Spec. Publ. **26**; 1-26

- MORAD, S.; KETZER, J. M.; DE ROS, L. F. (2000): Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. – *Sedimentology* **47**; 95-120
- MUCCI, A.; MORSE, J. W. (1983): The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths; influences of growth rate and solution composition. – *Geochim. Cos. Acta* **47**; 217-233
- MULLIS, J. (1987): Fluideinschluss-Untersuchungen in den Nagra-Bohrungen der Nordschweiz. – *Ecl. Geol. Helv.* **80**; 553-568
- MUMM, H.-M. (2000): Die Erschließung der Thermalquelle und der Bau des Radium-Solbads. 1912 bis 1928. – Heidelberg Jahrbuch zur Geschichte der Stadt 2000, Jahrgang **5**; 55-76
- MÜNCH, H.-G. (1981): Zur Geologie des Geothermie-Projektes Bühl. – *Aufschluss* **32**; 335-344
- NIVIERE, B.; WINTER, T. (2000): Pleistocene northwards fold propagation of the Jura within the southern Upper Rhine Graben; seismo-tectonic implications. In: CLOETINGH, S. A. P. L. (ed): Environmental tectonics and climate; the Netherlands Environmental Earth System Dynamics Initiative (NEESDI). – *Global and Planetary Change* **27**; 263-288
- PAUWELS, H.; FOUILLAC, C.; FOUILLAC, A.-M. (1993): Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben; origin of compounds and water-rock interactions. – *Geochim. Cos. Acta* **57**; 2737-2749
- PERSON, M. A.; GARVEN, G. (1994): A sensitivity study of the driving forces on fluid flow during continental-rift basin evolution. – *Geol. Soc. Am. Bull.* **106**; 461-475
- PERSON, M. A.; GARVEN, G. (1992): Hydrologic constraints on petroleum generation within continental rift basins; theory and application to the Rhine Graben. – *AAPG Bull.* **76**; 468-488
- PINNEKER, E. V. (1992): Das Wasser in der Litho- und Asthenosphäre. – Borntraeger, Berlin; 263 S.
- PFLUG, R. (1982): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens. – Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt; 145 S.
- POTTER, R. W. (1977): Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O. – *J. Res. US Geol. Surv.* **5**; 603-607
- POTTER, R. W.; CLYNNE, M. A.; BROWN, D. L. (1978): Freezing point depression of aqueous sodium solutions. – *Econ. Geol.* **73**; 284-285
- POUTOUKIS, D.; MICHELOT, J. (1994): Origin and evolution of evaporitic brine formations in the Mulhouse Basin, France. – *Bull. Geol. Soc. Greece* **30**; 211-219
- PRESTEL, R. (1989): Isotopengehalt von Kluft-Calciten aus dem Malm-Kern der Bohrung Saulgau GB 3. – *Abh. Geol. LA BW* **13**; 161-180
- RAAB, M.; FRIEDMAN, G. M.; SPIRO, B.; STARRINSKY, A.; ZAK, I. (2000): The geological history of Pliocene-Pleistocene evaporites in Mount Sedom (Israel) and how strontium and sulfur isotopes relate to their origin. – *Carbonates and Evaporites* **15**; 93-114
- RADTKE, B. M.; MATHIS, R. L. (1980): On the formation and occurrence of saddle dolomite. – *J. Sed. Petr.* **50**; 1149-1168
- RATSCHBACHER, L.; FRISCH, W.; LINZER, H. G. (1991): Lateral extrusion in the Eastern Alps. Part 2: Structural analysis. – *Tectonics* **10**; 257-271
- RAY, J. S.; RAMESH, R.; PANDE, K. (1999): Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites; evidence for recycled inorganic carbon. – *Earth Plan. Sc. Letters* **170**; 205-214
- REEDER, R.; PAQUETTE, J. (1989): Sector zoning in natural and synthetic calcites. – *Sed. Geol.* **65**; 239-247
- REINL, C. (2000): Hydrothermale Alteration des Deckgebirges (Rotliegendes und Buntsandstein) im Offenburger Trog, Schwarzwald. – Dissertation, Universität Bremen, Libri Books on Demand; 107 S.
- RICHTER, D. K.; ZINKERNAGEL, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie. – *Geol. Rdsch.* **70**; 1276-1302
- ROBERTS, B.; RICHTER, D. K.; BUHL, D.; STRAUSS, H.; RIEDEL, D.; NEUSER, R.; VEIZER, J. (1989): Isotope systematics of the Rhine Basin; Dreissena polymorpha. – *Ber. DMG* **1989**; 153
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions. – *Reviews in Mineralogy* **12**, 644 S.

- ROTHAUSEN, K.; SONNE, V.; KLUPSCH, N.; ROTHE, P.; SCHÄFER, P. (1987): Das Mainzer Becken (Exkursion D am 23. und 24. April 1987). – Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **69**, 91-108
- ROTHAUSEN, K.; MARTINI, E.; ROTHE, P.; SONNE, V.; TOBIEN, H.; EILER, H. (1988): Das Kalktertiär des Mainzer Beckens (O-Oligozän – U-Miozän). – Geol. Jb. **A110**; 17-52
- ROTHAUSEN, K.; SONNE, V. (1984): Mainzer Becken. – Samml. Geol. Führer **79**; 203 S.
- ROTHER, P.; KOCH, R.; SCHÄFER, P. (1997): Tertiary carbonate deposits in the northwestern Rhinegraben (Mainz Basin): biostratigraphy, facies and diagenesis. – *Gaea heidelbergensis* **4**; 169-182
- ROTHER, P.; HÖFS, J.; SONNE, V. (1974): The isotopic composition of Tertiary carbonates from the Mainz Basin: an example of isotopic fractionations in 'closed basins'. – *Sedimentology* **21**; 373-395
- RÜCKHEIM, J. (1989): Migrations- und Akkumulationsgeschichte der Erdöle des nördlichen Oberrheingrabens und deren Beziehung zur Diagenese der klastischen Speichergesteine. – Ber. Kernforschungsanlage Jülich Nr. **2307**, 282 S.
- RÜCKHEIM, J.; LEYTHAEUSER, D.; BJØRLYKKE, K. (1992): Migrations- und Akkumulationsgeschichte der Erdöle des nördlichen Oberrheingrabens und deren Beziehung zur Diagenese der klastischen Speichergesteine. In: Vorträge der Frühjahrstagung des DGMK-Fachbereiches Aufsuchung und Gewinnung. – Berichte – Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas and Kohle e.V. Tagungsbericht 9203; 13
- RÜGER, L. (1928): Geologischer Führer durch Heidelbergs Umgebung. – Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg; 351 S.
- RÜGER, L. (1932): Hundert Jahre geologische Forschung am Rheintalgraben. – *Badische geol. Abh.* **4**; 81-114
- SAKAI, S.; KANO, A. (2001): Original oxygen isotopic composition of planktic foraminifers preserved in diagenetically altered Pleistocene shallow-marine carbonates. – *Marine Geology* **172**; 197-204
- SCHÄFER, K.; LAX, E. (1960): Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6.Aufl, II. Band, 2. Teil, Bandteil a: Gleichgewichte, Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene. – Springer, Berlin; 865 S.
- SCHÄFER, P. (2000): Zur Stratigraphie und Genese der tertiären Sedimente zwischen Eisenberg und Lautersheim im südwestlichen Teil des Mainzer Beckens. – Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver. **82**; 175-222
- SCHELLSCHMIDT, R.; CLAUSER, R. (1996): The thermal regime of the Upper Rhine Graben and the anomaly at Soultz. – *Z. angew. Geol.* **42**; 40-44
- SCHLEICHER, H.; BAUMANN, A.; KELLER, J. (1991): Pb isotopic systematics of alkaline volcanic rocks and carbonatites from the Kaiserstuhl, upper Rhine rift valley, F.R.G. – *Chem. Geol.* **93**; 231-243
- SCHLEICHER, H.; KELLER, J.; KRAMM, U. (1990): Isotope studies on alkaline volcanics and carbonatites from the Kaiserstuhl, Federal Republic of Germany. In: WOOLLEY, A. R.; ROSS, M. (eds): Alkaline igneous rocks and carbonatites. – *Lithos* **26**; 21-35
- SEELIGER, E. (1963): Die Paragenese der Pb-Zn-Erzlagerstätte am Gänseberg bei Wiesloch (Baden) und ihre genetische Beziehungen zu den Gängen im Odenwaldkristallin, zu Alt-Wiesloch und der Vererzung der Trias des Kraichgaues. – *Jh. LA BW* **6**; 239-299
- SIGURDSSON, H.; HOUGHTON, B.; MCNUTT, S. R.; RYMER, H.; STIX, J. (2000): Encyclopedia of volcanoes. – Academic Press; 1417 S.
- SISSINGH, W. (1997): Comparative Tertiary stratigraphy of the Rhine Graben, Bresse Graben and Molasse Basin: correlation of Alpine foreland events. – *Tectonophysics* **300**; 249-284
- SITTLER, C. (1970): Die Korrelationsmöglichkeiten der ältesten tertiären Ablagerungen des Rheingrabensystems unter Berücksichtigung ihres Tonmineralbestandes. In: ILLIES, J. H.; MÜLLER, S. (eds): Graben Problems. – E. Schweizerbath, Stuttgart; 69-75
- SITTLER, C. (1965): Le paléogène des fossés rhénan et rhodanien. Études sédimentologiques et paléoclimatologiques. – *Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine* **24**; 392 S.

- SITTLER, C.; BAUMGÄRTNER, J.; GÉRARD, A.; BARIA, R. (1995): Natürliche Energiegewinnung im Unter-Elsass (Frankreich): Erdöl, Erdwärme und Wasserkraftwerke am Rhein. – *Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver.* **77**; 47-102
- SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. – *Appl. Geochem.* **17**; 517-568
- SMITH, M. P.; SAVARY, V.; YARDLEY, B. W. D.; VALLEY, J. W.; ROYER, J. J.; DUBOIS, M. (1998): The evolution of the deep flow regime at Soultz-sous-Forêts, Rhine Graben, eastern France; evidence from a composite quartz vein. – *J. Geophys. Res. B11, Solid Earth and Planets* **103**; 27223-27237
- SPENCER, R. J. (1987): Origin of Ca-Cl brines in Devonian formations, western Canada sedimentary basin. – *Appl. Geochem.* **2**; 373-384
- SPÖTL, C.; PITMAN, J. K. (1998): Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of a burial-diagenetic concept. – *Spec. Publ. Int. Ass. Sed.* **26**; 437-460
- SPUHLER, L. (1957): Einführung in die Geologie der Pfalz. – Pfälzische Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Speyer; 432 S.
- STAHMER, G. (1978): Das Tertiär der Vorbergzone zwischen Ungstein und Grünstadt. – unveröff. Dipl. Arb. Universität Heidelberg; 67 S.
- STAPF, K. R. G. (1988): Kalkalgen-Cyanobakterien-Riffe in den Hydrobienschichten des Mainzer Beckens (Untermiozän). – *Geol. Jb.* **A110**; 311-335
- STAPF, K. R. G.; HARTMANN, D. (1981): Zur Stratigraphie und Fazies der Hydrobienschichten im Steinbruch Budenheim bei Mainz (Tertiär, Unter-Miozän, Mainzer Becken). – *Mitt. Poll.* **69**; 82-109
- STAUSBERG, C. (1997): Zur Hydrochemie der Mineral- und Thermalwässer von Bad Dürkheim und Bad Bergzabern. – unveröff. Dipl. Arb. Universität Heidelberg; 55 S.
- STEIN, M. (1985): Tonmineraldiagenese und Geochemie tertiärer Ton- und Sandsteine im mittleren Oberrheingraben. – unveröff. Diss. Universität Heidelberg; 232 S.
- STELLRECHT, R. (1964): Der tertiäre Vulkanismus bei Forst am Pfälzer Rand des Oberrheingrabens. – *Jber. Mitt. Oberrh. Geol. Ver.* **46**; 97-128
- STOBER, I. (1995): Die Wasserführung des kristallinen Grundgebirges. – Enke, Stuttgart; S. 191
- STOBER, I.; BUCHER, K. (1999a): Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. – *Appl. Geochem.* **14**, 237-254
- STOBER, I.; BUCHER, K. (1999b): Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks. – *Terra Nova* **11**, 181-185
- STOBER, I.; RICHTER, A.; BROST, E.; BUCHER, K. (1999): The Ohlsbach Plume; discharge of deep saline water from the crystalline basement of the Black Forest, Germany. – *Hydr. J.* **7**; 273-283
- TEICHMÜLLER, M.; TEICHMÜLLER, R. (1979): Zur geothermischen Geschichte des Oberrheingrabens. – *Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen* **27**; 109-120
- TEMPLETON, A. S.; CHAMBERLAIN, C. P.; KOONS, P. O.; CRAW, D. (1998): Stable isotopic evidence for mixing between metamorphic fluids and surface-derived waters during Recent uplift of the Southern Alps, New Zealand. – *Earth Planet. Sci. Letters* **154**; 73-92
- TRAVÉ, A.; LABAUME, P.; CALVET, F.; SOLER, A. (1997): Sediment dewatering and pore fluid migration along thrust faults in a foreland basin inferred from isotopic and elemental geochemical analyses (Eocene southern Pyrenees, Spain). In: CLOETINGH, S.; FERNANDEZ, M.; MUNOZ, J. A.; SASSI, W.; HORVATH, F. (eds): Structural controls on sedimentary basin formation. – *Tectonophysics* **282**; 375-398
- TRICCA, A.; STILLE, P.; STEINMANN, M.; KIEFEL, B.; SAMUEL, J.; EIKENBERG, J. (1999): Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges Mountains (France), the river Rhine and groundwater. – *Chem. Geol.* **160**; 139-158
- TRUNKO, L. (1984): Karlsruhe und Umgebung; Nördlicher Schwarzwald, südlicher Kraichgau, Rheinebene, Ostrand des Pfälzer Waldes und der Nordvogesen. – *Samml. Geol. Führer* **78**; 227 S.
- TRUNKO, L.; MUNK, W. (1998): Geologische Beobachtungen in drei tertiären Aufschlusskomplexen im Randbereich des Mittleren Rheingrabens. – *carolinea* **56**; 9-28

- TUCKER, M. E.; WRIGHT, P. (1990): Carbonate Sedimentology. – Blackwell Scientific Publications; 482 S.
- VEIZER, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. – Soc. Econ. Pal. Min., Short Course **10**; 3-1-3-100
- VEIZER, J.; ALA, D.; AZMY, K.; BRUCKSCHEN, P.; BUHL, D.; BRUHN, F.; CARDEN, G. A. F.; DIENER, A.; EBNETH, S.; GODDERIS, Y.; JASPER, T.; KORTE, C.; PAWELLEK, F.; PODLAHA, O. G.; STRAUSS, H. (1999): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. – Chem. Geol. **161**; 59-88
- VILLEMIN, T.; ALVAREZ, F.; ANGELIER, J. (1986): The Rhinegraben: extension, subsidence and shoulder uplift. – Tectonophysics **128**; 47-59
- WAGNER, G. A. (1976): Spaltspurendatierung an Apatit und Titanit aus den Subvulkaniten des Kaiserstuhls. – N. Jb. Min. Mh. **9**; 389-393
- WALTER, U. (2001): Karbonatzemente als Schlüssel zur Rekonstruktion des Paläoporenwasserstromes innerhalb der westlichen Nördlichen Kalkalpen und des Alpenvorlandes (Österreich, Deutschland). – Gaea heidelbergensis **8**; 109 S.
- WERNER, D.; PARINI, M. (1980): The geothermal anomaly of Landau/Pfalz; an attempt of interpretation. – J. Geophys. **48**; 28-33
- WERNER, D.; DOEBL, F. (1974): Eine geothermische Karte des Rheingrabenuntergrundes. In: ILLIES, J. H.; FUCHS, K. (eds): Approaches to taphrogenesis. – E. Schweizerbarth, Stuttgart; 182-191
- WERNER, W.; FRANZKE, H. J. (1994): Zur Tektonik und Mineralisation der Hydrothermalgänge am Schwarzwaldrand im Bergbaurevier Freiamt – Sexau (Mittlerer Schwarzwald). – Abh. Geol. LA BW **14**; 27-98
- WERNER, W.; FRANZKE, H. J. (2001): Postvariszische bis neogene Bruchtektonik und Mineralisation im südlichen Zentralschwarzwald. – Z. dt. Geol. Ges. **152**; 402-437
- WERNER, W.; FRANZKE, H. J.; LÜDERS, V. (2000): Zur Genese der Zink-Blei-Lagerstätte Schauinsland bei Freiburg i.Br. – Erzmetall **5/2000**; 273-285
- WIMMENAUER, W. (1972): Einführung zur Exkursion in den Kaiserstuhl und zu einigen anderen Vulkanitvorkommen seiner Umgebung. – Fortsch. Min. **50**; 57-69
- WIMMENAUER, W. (1959): Die Mineralien des Kaiserstuhls. – Der Aufschluss **10**; 181-202
- WITTMANN, O. (1949): Stratigraphie und Paläogeographie des Tertiärs nördlich von Basel. – Z. dt. Geol. Ges. **101**; 146-163
- WOLFF, G. A.; RUKIN, N.; MARSHALL, J. D. (1992): Geochemistry of an early diagenetic concretion from the Birchi Bed (L. Lias, W. Dorset, UK). – Org. Geochem. **19**; 431-444
- WOLFF-BÖNISCH, B.; RACZEK, I.; TODT, W.; HORN, P.; HÖLZL, S. (1996): Wo kommt der Wein tatsächlich her? Strontium-Isotopen-Zusammensetzung zur Herkunftsbestimmung von Wein. – Ber. DMG **1996**; 318
- ZEEH, S.; GENG, A. (2001): Entstehung und Diagenese von Dolomit in der Muschelkalk-Gruppe (Mitteltrias) SW-Deutschlands. – N. Jb. Geol. Pal. Abh. **221**; 359-395
- ZEEH, S.; WALTER, U.; KUHLEMANN, J.; HERLEC, U.; KEPPENS, E.; BECHSTÄDT, T. (1997): Carbonate cements as a tool for fluid flow reconstruction; a study in parts of the Eastern Alps (Austria, Germany, Slovenia). In: MONTANEEZ, I. P.; GREGG, J. M.; SHELTON, K. L. (eds): Basin-wide diagenetic patterns; integrated petrologic, geochemical, and hydrologic considerations. – SEPM Spec. Publ. **57**; 167-181
- ZIEGLER, P. A. (1992): European Cenozoic rift systems. – Tectonophysics **208**; 91-111

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der im Text verwendeten Abkürzungen

Te	eutektische Temperatur
T _{fm}	erstes Schmelzen des Eises
Th	Homogenisierungstemperatur
T _m	Schmelztemperatur des Eises
T _p	peritektische Temperatur
äq. Gew. % NaCl	äquivalente Gewichtsprozent NaCl
ÄT	Älteres Tertiär
BNS	Bunte Niederrödnner Schichten
CeS	Cerithienschichten
CoS	Corbículaschichten
CM	Cyrenenmergel
EB	Eozäner Basiston
FM	Foraminiferenmergel
FS	Fischschiefer
GM	Grüne Mergel
HS / UHS / OHS	Hydrobienschichten / Untere/Obere
JT I / JT II	Jungtertiär I / Jungtertiär II
LK	Landschneckenkalk
LM	Lymnäenmergel
MA	Elsässer Molasse
MeK	Melanienkalk
MS	Melettaschichten
OK	Oligozäne Küstenkonglomerate
OM / UMS / OMS	Oligozäner Meeressand / Unterer Meeressand / Oberer Meeressand
Plei	Pleistozän
PIK	Planorbekalke
PS / UPS / MPS / OPS	Pechelbronner Schichten / Untere / Mittlere/Obere
Ru	Rupelton
Sido	Siderolithikum

Probenbezeichnung

Übertageaufschlüsse	A, B mit	j	Vorbergzone des Schweizer Jura
		m	Region von Mulhouse
		o	Vorbergzone des Odenwalds
		p	Vorbergzone des Pfälzer Waldes / Haardt
		s	Vorbergzone des Schwarzwaldes
		v	Vorbergzone der Vogesen
Bohrproben	D1, D3, Et...Wt	z	Mainzer Becken
			Ort, Nummer der Bohrung
		-18, -40...-510	laufende Nummer
		m	Gesamt-, Wirtsgestein
	z	Poren-, Klutzement	

Beispiel: As-221z bezeichnet Zement der Probe Nr. 221 aus einem Übertageaufschluss der Vorbergzone des Schwarzwaldes.

Probe	Stratigraphie	Aufschluss	Literatur	TK 25	Wert
Aj-234	OK/Rupel	Flüh		8510	R 3386 9 H 5262 3
Aj-235	OK/Rupel	Wolschwiller	ELLER 1978; KESSLER 1909	8510	R 3378 9 H 5258 7
Aj-238	OK	Bouxwiller		8410	R 3375 1 H 5258 7
Ak-383	Miozän	Kaiserstuhl	WIMMENAUER 1972		R 3401 9 H 5330 7
Ak-386, 387	Miozän	Kaiserstuhl	WIMMENAUER 1972		R 3396 3 H 5326 8
Ak-389	Miozän	Kaiserstuhl	WIMMENAUER 1972		R 3396 0 H 5335 2
Am-119, 120	OK/GM/MeK	Tagolsheim	ELLER 1978	8309	R 3369 8 H 5280 5
Am-121	OK/PIK	Altkirch	DURINGER 1995; ELLER 1978	8309	R 3367 4 H 5279 0
Am-122, 123	MA	Heidwiller	ELLER 1978	8309	R 3368 0 H 5281 7
Ap-100	UMS, OMS	Neuleiningen	KESSLER 1909	6414	R 3437 9 H 5490 5
Ap-101	UMS, OMS	Battenberg	STAHMER 1978; KESSLER 1909	6414	R 3438 2 H 5488 8
Ap-104	Pliozän	Rott		6913	R 3419 9 H 5432 0
As-211	CoS	Bruchsal		6817	R 3471 9 H 5444 8
As-212	OK	Dinglingen	KESSLER 1909	7313	R 3414 4 H 5357 3
As-221	OK	Badenweiler	Büchlein, geol Lehrpfad	8111	R 3400 1 H 5298 6
As-223	OK/Sannois	Bellingen		8211	R 3391 8 H 5289 2
As-227	GM/PIK/Sannois	Istein	KESSLER 1909	8311	R 3391 3 H 5281 1
As-229, 230	MA	Fischingen	WITTMANN 1949	8311	R 3395 7 H 5280 6
Av-112 bis 116	OK/Sannois	Strangenberg	DURINGER 1995; KESSLER 1909	8009	R 3369 2 H 5314 9
Av-390	BNS/FM	Barr		7510	R 3386 8 H 5363 4
Az-393	CoS/Inf	Engelstadt		6014	R 3434 0 H 5530 5
Bo-146	OM	Heppenheim	HUCK 1999	6317	R 3475 9 H 5485 7
Bo-180	OM	Großsachsen	KESSLER 1909	6417	R 3475 6 H 5486 0
Bo-380	OK	Großsachsen	KESSLER 1909	6417	R 3475 5 H 5486 0
Bp-150	CoS	Deidesheim		6515	R 3439 7 H 5473 9
Bp-151	LK	Forst		6515	R 3440 3 H 5476 3
Bp-152	OMS	Leistadt		6515	R 3439 8 H 5484 2
Bp-157	Eozän	Forster Basalt	STELLRECHT 1964	6514	R 3439 6 H 5476 7
Bp-177	OMS	Eschbach	TRUNKO & MUNK 1998	6814	R 3428 4 H 5449 9
Bp-182	CeS	Grünstadt		6414	R 3437 4 H 5492 9
Bp-184	Ces/LK	Herxheim		6415	R 3441 0 H 5486 4
Bp-186	CeS/LK	Leistadt	HANLE 1990	6415	R 3439 4 H 5483 5
Bp-188	Ces/LK	Kallstadt	STAHMER 1978	6515	R 3439 9 H 5484 4
Bz-156	OMS	Wendelsheim	ROTHAUSEN & SONNE 1984	6213	R 3427 8 H 5516 3

Tab. 16 a) Proben mit Aufschlusslokalitäten

Probe	Teufe	Strat.	Bohrungen	Literatur	TK 25	Wert
D1-506	944	UHS	Dudenhofen 102	BOIGK 1981	6616	R 3453 945 H 5464 680
D1-507	956	CoS	Dudenhofen 102		6616	R 3453 945 H 5464 680
D3-503	1610	MS	Dudenhofen 3a		6616	R 3455 675 H 5465 650
Et-371	1963	PS	Eichstädt 3	GAUPP & NICKEL 2001	6216	R 3456 301 H 5512 375
He-18	1940	OHS	Heuchelheim 2			R 3449 680 H 5493 140
Hf-40	201	BNS	Hagsfeld 1		6916	R 3461 680 H 5430 950
Hf-45	979	OPS	Hagsfeld 1		6916	R 3461 680 H 5430 950
Hf-47	1474	UPS	Hagsfeld 1		6916	R 3461 680 H 5430 950
HZ-401	66	CoS	Weisenau HE 05/91		6015	R 3449 550 H 5537 390
HZ-403	70	CoS	Weisenau HE 05/91		6015	R 3449 550 H 5537 390
HZ-412	78	CoS	Laubenheim 01/93		6015	R 3449 485 H 5536 440
Ko-352	1318	MS	Königsstädten 1		6016	R 3462 550 H 5536 679
Ko-358	1687	PS	Königsstädten 1		6016	R 3462 550 H 5536 679
L19-202, 509	700	UHS	Leopoldshafen 19		6916	R 3457 370 H 5437 885
L19-508, 510	817	CoS	Leopoldshafen 19		6916	R 3457 370 H 5437 885
L2-331	1958	LM	Landau 2	STEIN 1985	6714	R 3437 904 H 5453 523
Of-361	559	PS	Offenburg 4		7513	R 3411 940 H 5367 885
Rm-366	2082	LM	Rülzheim 1		6815	R 3447 290 H 5444 880
S1-318	170	ÄT	Schliengen 1	SCHAD et al. 1955	8211	R 3392 130 H 5292 240
Sh-86	2164	BNS	Sandhausen 1	STEIN 1985	6617	R 3473 790 H 5465 810
Sh-87	2606	MS	Sandhausen 1	DOEBL et al. 1974	6617	R 3473 790 H 5465 810
Sh-88	2742	OPS	Sandhausen 1		6617	R 3473 790 H 5465 810
Sh-89	2898	MPS	Sandhausen 1		6617	R 3473 790 H 5465 810
So-320	69	OPS	Schliengen 1001	SCHAD et al. 1955	8211	R 3392 010 H 5289 670
So-321	63	OPS	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-324	59	OPS	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-325	77	OPS	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-326	90	MPS	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-327	99	UPS	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-328	151	LM	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-52	50	FM	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
So-55	100	UPS	Schliengen 1001		8211	R 3392 010 H 5289 670
St-349	1880	PS	Stockstadt 28	GAUPP & NICKEL 2001	6216	R 3462 806 H 5517 013
Wm-367, 368	2311	PS	Wattenheim 1	GAUPP & NICKEL 2001	6316	R 3457 739 H 5506 662
Wo-344	1420	HS	Worms 4		6316	R 3456 850 H 5498 790
Wo-345	1427	HS	Worms 4		6316	R 3456 850 H 5498 790
Wo-346	1437	HS	Worms 4		6316	R 3456 850 H 5498 790
Wt-373	1775	PS	Weiterstadt 1			R 3467 610 H 5528 120

Tab. 16 b) Proben mit Bohrlochlokalitäten

8.4 Elementanalyse und Isotopenanalyse

Probe	Gestein	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$	Probe	Zement	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$
Aj-235m	Kalkstein	-2,93	-5,73	Aj-234z	C	-3,63	-9,05
Aj-238m	Kalkstein	0,34	-4,48	Aj-235z	B	-5,99	-8,32
Ak-383m	Karbonatit	-6,22	-20,36	Aj-238z	C	1,48	-9,78
Am-119m	Kalkstein	-6,79	-6,57	Ak-383z	Vk	-10,23	-6,74
Am-120m	Kalkstein	-5,57	-7,82	Ak-386z	Vk	-11,21	-6,48
Am-123m	Sandstein	-2,83	-9,37	Ak-387z	Vk	-10,63	-4,81
Ap-104m	Sandstein	-7,11	-6,46	Ak-389z	Vk	-10,62	-6,22
As-211m	Kalkstein	-6,08	-6,64	Am-119z	B	-6,05	-10,82
As-212m	Kalkstein	-5,42	-5,49	Am-120z	B	-5,51	-12,25
As-221m	Kalkstein	-4,58	-0,09	Am-121z	B	-4,86	-14,25
As-223m	Kalkstein	2,22	-7,74	Am-122z	E2	-10,74	-6,10
As-227m	Kalkstein	-7,13	-6,07	Ap-100z	E4	-8,84	-5,32
As-229m	Sandstein	-7,68	-6,52	As-211z	E2	-8,73	-6,62
Av-116m	Kalkstein	-7,40	-6,63	As-212z	E2	-8,21	-5,87
Av-390m	Sandstein	-1,55	-7,18	As-221z	C	-1,84	-13,78
Bo-180m	Sandstein	-4,94	-9,74	As-223z	C	0,84	-9,23
Bo-380m	Sandstein	-3,80	-11,20	As-227z	B	-6,01	-11,71
Bp-150m	Kalksandstein	-6,51	-5,47	As-229z	E2	-9,33	-6,61
Bp-151m	Kalkstein	-7,58	-5,62	Av-112z	E2	-6,81	-6,11
Bp-177m	Kalkstein	-4,53	-10,02	Av-114z	E2	-9,66	-6,39
Bp-182m	Kalkstein	-6,45	-5,88	Av-116dz	D	-1,57	-7,07
Bp-184m	Kalkstein	-7,01	-4,63	Av-116ez	E2	-8,50	-6,20
Bp-186m	Kalkstein	-7,97	-5,60	Av-116wz	D	-3,71	-10,08
Bp-188m	Kalkstein	-6,74	-5,24	Av-390z	C	-0,29	-7,56
Bz-156m	Kalksandstein	-3,75	-6,03	Az-393z	E2	-8,18	-5,99
D1-506m	Tonstein	-4,45	-1,20	Bo-180bz	B	-6,03	-8,98
D1-507m	Tonstein	-6,17	-1,82	Bo-180cz	C	-3,01	-10,33
D3-503m	Tonstein	-0,73	-4,48	Bp-150z	E1	-7,74	-5,61
Et-371m	Sandstein	-8,25	-8,86	Bp-151z	E3	-10,50	-6,22
Hz-401m	Kalkstein	-6,85	-6,26	Bp-157z	Vp	-13,00	-6,22
Hz-403m	Kalkstein	-5,55	-6,22	Bp-177z	D	-4,06	-8,34
L19-508m	Tonstein	-10,45	-1,11	Bp-182z	E2	-9,71	-5,45
L19-509m	Tonstein	-9,67	1,60	Bp-184z	E1	-9,59	-6,33
L19-510m	Tonstein	-11,02	1,70	Bp-186z	E3	-9,53	-5,50
L2-331m	Tonstein	-7,55	-7,60	Bp-188z	E3	-9,08	-5,43
Of-361m	Tonstein	-4,58	-4,76	Bz-156z	E4	-7,86	-6,54
Rm-366m	Tonstein	-3,48	-8,10	D1-506z	B	-4,13	-11,44
S1-318m	Kalkstein	-5,93	-4,66	D1-507z	A	-3,29	-8,43
Sh-87m	Sandstein	-1,48	-6,70	D3-503z	A	-2,56	-10,28
Sh-88m	Sandstein	-6,08	-6,91	Hz-401z	E2	-7,09	-6,92
Sh-89m	Sandstein	-3,07	-5,27	Hz-403k	E2	-5,97	-7,03
So-321km	Kalkstein	-1,60	-7,84	L19-202z	T	-1,37	-9,28
So-325m	Sandstein	-2,59	-5,72	L19-508z	K	-8,87	-3,69
So-326m	Kalkstein	-0,89	-6,31	L19-509z	A	-5,28	-8,54
So-327m	Kalksandstein	-4,19	-8,75	L19-510z	K	-10,44	0,48
So-328m	Kalkstein	-5,50	-5,16	Of-361z	E2	-5,93	-6,46
Wm-367m	Sandstein	-9,37	-8,14	Rm-366z	B	-4,03	-10,62
Wo-345m	Tonstein	4,35	2,49	S1-318z	U	-5,88	-6,04
Wo-346m	Tonstein	11,72	2,07	Sh-86z	B	-4,05	-9,26

Tab. 17 a) Analysen der Isotopenverhältnisse von Sauerstoff $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ und Kohlenstoff $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$; Normierung auf Standard V-PDB

Probe	Zement	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
		(‰ PDB)	
Sh-87z	B	-2,77	-10,39
Sh-88z	B	-6,70	-11,54
Sh-89z	B	-4,92	-12,13
So-321aoz	Ao	-3,47	-12,83
So-321az	A	-2,49	-11,63
So-321bz	B	-4,77	-12,58
So-321cz	C	-3,77	-9,32
So-325z	B	-5,27	-12,71
So-326az	A	-2,15	-10,71
So-326bz	B	-3,29	-13,54
So-328z	U	-5,83	-8,40
So-52z	T	0,06	-9,38
So-55z	A	-3,41	-10,23
Wo-345z	U	-3,41	-7,27
Wo-346z	U	-2,90	-6,42

Tab. 17 b) Analysen der Isotopenverhältnisse von Sauerstoff $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ und Kohlenstoff $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$; Normierung auf Standard V-PDB

Probe	Gestein / Zement	$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$	Fehler	Sr (ppm)
Aj-234m	Kalkstein	0,707492	0,000012	72
Am-119m	Kalkstein	0,707512	0,000010	937
Aj-238z	Zement C	0,712000	0,000012	194
Ak-383z	Zement Vk	0,703774	0,000015	356
Ak-389z	Zement Vk	0,704645	0,000021	384
Am-120z	Zement B	0,710671	0,000017	323
Am-229z	Zement E2	0,708860	0,000022	42
As-223z	Zement C	0,712584	0,000017	114
As-227bz	Zement B	0,708978	0,000028	1964
Av-114z	Zement E2	0,709623	0,000022	49
Bo-180z	Zement C	0,711980	0,000018	151
Bp-157z	Zement Vp	0,709911	0,000017	189
L19-509z	Zement A	0,709594	0,000016	378
Of-361z	Zement E2	0,709738	0,000012	378
Sh-87z	Zement B	0,708549	0,000016	1051
So-55z	Zement A	0,709116	0,000014	1235
Wo-346z	Zement U	0,710449	0,000019	1687

Tab. 18: Analysen der Strontiumisotope $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$; Normierung auf NBS-Standard SRM 987 für den Wert: 0,710248.

Probe	Gestein	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)
Aj-234m	Kalkstein	<1	<1	<3	23	<0,3	2	79	83	0,2	9
Aj-238m	Kalkstein	<1	<1	6	9	<0,3	3	31	112	0,4	37
Am-119m	Kalkstein	1	<1	3	2	<0,3	<1	33	60	0,1	4
Am-229m	Sandstein	<1	5	3	20	<0,3	77	6	342	0,9	<2
Ap-101m	Sandstein	9	3	9	111	<0,3	30	313	1119	20	481
Ap-104m	Sandstein	1	2	3	13	<0,3	4	3	875	0,7	6
As-211m	Kalkstein	1	7	9	39	<0,3	14	11	665	1,3	89
As-212m	Kalkstein	<1	4	3	3	<0,3	1	13	230	0,3	4
As-221m	Kalkstein	1	5	5	51	<0,3	10	4	523	0,6	17
As-223m	Kalkstein	1	<1	13	31	<0,3	1	103	222	0,3	26
As-227m	Kalkstein	<1	1	6	8	<0,3	5	49	191	0,2	14
Av-116m	Kalkstein	1	12	19	89	<0,3	4	1	348	0,6	18
Bo-146m	Sandstein	3	2	579	43	3,5	2	424	73	0,7	148
Bo-180m	Sandstein	1	1	4	40	<0,3	2	1	1820	0,4	19
Bp-150m	Kalkstein	<1	4	3	3	<0,3	3	2	490	0,1	2
Bp-177m	Kalkstein	1	2	3	16	<0,3	3	108	237	0,4	29
Bp-182m	Kalkstein	<1	<1	<3	9	<0,3	8	17	350	0,6	15
Bp-186m	Kalkstein	<1	4	<3	6	<0,3	6	43	1485	0,1	7
Bp-188m	Kalkstein	<1	2	<3	7	<0,3	4	33	235	0,2	10
Bz-156m	Kalkstein	2	2	7	8	<0,3	10	120	164	0,3	16
HZ-401m	Kalkstein	<1	1	<3	<1	<0,3	2	2	528	0,2	8
HZ-403m	Kalkstein	1	1	5	5	<0,3	12	115	339	0,3	10
HZ-412m	Kalkstein	1	2	3	3	<0,3	4	1	507	0,3	6
L19-508m	Tonstein	<1	16	7	23	<0,3	34	10	551	2,2	21
L19-509m	Tonstein	<1	5	5	13	<0,3	11	4	660	2	13
L2-331m	Tonstein	2	6	3	30	<0,3	29	12	1506	3,1	10
Of-361m	Tonstein	11	42	43	25	<0,3	54	19	439	5,1	251
Rm-366m	Tonstein	<1	18	14	38	<0,3	41	13	636	3	21
Sh-87m	Sandstein	<1	4	3	28	<0,3	48	109	1479	2,4	7
So-321m	Kalkstein	2	4	7	30	<0,3	9	55	469	1,5	44
So-324m	Sandstein	<1	51	5	32	<0,3	18	6	661	1,7	6
So-326m	Kalkstein	1	3	8	7	<0,3	9	30	473	1,5	42
So-327m	Kalkstein	<1	<1	7	14	<0,3	6	8	655	0,5	4
Wo-345m	Tonstein	1	1	11	9	<0,3	5	39	718	1,7	4
Wo-346m	Tonstein	<1	2	5	17	<0,3	6	23	566	0,9	6

Probe	Gestein	Sr	Ca	Cr	Mg	Ba	Al	Na	K	W
		(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(ppm)
Aj-234m	Kalkstein	72	36,96	4	<0,01	8	0,02	0,01	<0,01	202
Aj-238m	Kalkstein	125	33,69	7	0,04	5	0,15	0,01	0,06	351
Am-119m	Kalkstein	937	37,63	2	0,21	26	0,03	0,02	0,01	225
Am-229m	Sandstein	172	18,16	51	0,48	18	0,43	0,01	0,09	<2
Ap-101m	Sandstein	22	0,37	23	0,03	606	0,24	0,02	0,18	6084
Ap-104m	Sandstein	141	25,16	3	0,15	60	0,19	0,01	0,1	4
As-211m	Kalkstein	258	32,09	10	0,05	52	0,16	0,01	0,05	2
As-212m	Kalkstein	222	35,9	6	0,06	18	0,08	0,02	0,04	113
As-221m	Kalkstein	113	19,85	15	6,27	36	0,16	0,09	0,07	2
As-223m	Kalkstein	226	39,03	5	0,03	164	0,04	0,01	0,02	359
As-227m	Kalkstein	194	32,87	5	0,05	16	0,16	0,02	0,12	194
Av-116m	Kalkstein	18	36,85	3	0,06	50	0,12	<0,01	0,06	3
Bo-146m	Sandstein	12	0,11	3	0,02	139	0,13	0,01	0,14	132
Bo-180m	Sandstein	63	14,82	<1	<0,01	45	0,03	0,01	0,02	3
Bp-150m	Kalkstein	83	22,3	<1	0,02	120	0,09	0,03	0,06	<2
Bp-177m	Kalkstein	315	22,1	2	0,17	36	0,12	0,02	0,08	264
Bp-182m	Kalkstein	185	43,63	<1	0,17	137	0,06	0,01	0,02	173
Bp-186m	Kalkstein	114	39,85	<1	<0,1	127	0,03	<0,01	0,01	407

Tab. 19 a) Elementanalyse der Gesteinsproben

Probe	Gestein	Sr	Ca	Cr	Mg	Ba	Al	Na	K	W
		(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(ppm)
Bp-188m	Kalkstein	942	35,12	3	0,19	69	0,16	0,01	0,06	242
Bz-156m	Kalkstein	74	10,76	2	0,14	157	0,31	0,03	0,2	167
Hz-401m	Kalkstein	600	39,53	<1	0,18	86	0,04	0,02	0,01	<2
Hz-403m	Kalkstein	219	38,93	1	0,1	172	0,05	0,01	0,02	340
Hz-412m	Kalkstein	453	37,33	4	0,12	107	0,1	0,02	0,04	<2
L19-508m	Tonstein	270	11,68	21	2,87	25	1,02	0,69	0,59	12
L19-509m	Tonstein	529	18,52	12	4,21	46	0,41	0,21	0,18	<2
L2-331m	Tonstein	787	13,34	23	5	408	1,63	0,25	0,65	20
Of-361m	Tonstein	654	12,04	21	1,11	134	0,95	0,85	0,54	7
Rm-366m	Tonstein	490	12,34	28	1,23	114	1,25	0,24	0,36	7
Sh-87m	Sandstein	254	12,87	43	2,38	92	0,5	0,05	0,09	120
So-321m	Kalkstein	312	31,53	10	0,3	88	0,19	0,03	0,11	412
So-324m	Sandstein	332	14,38	19	2,11	61	0,96	0,05	0,42	6
So-326m	Kalkstein	340	27,75	5	1,06	124	0,16	0,03	0,09	238
So-327m	Kalkstein	1795	26,87	9	0,26	106	0,29	0,05	0,14	102
Wo-345m	Tonstein	968	21,82	7	9,62	292	0,44	0,16	0,15	1051
Wo-346m	Tonstein	1893	20,54	7	10,2	460	0,45	0,17	0,15	555

Tab. 19 b) Elementanalyse der Gesteinsproben

Probe	Zement	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)
Aj-234z	C	1	1	<3	11	<0,3	2	1	156	0,96	31
Aj-238z	C	<1	<1	<3	<1	<0,3	<1	<1	431	0,02	3
Aj-238z	C	<1	<1	<3	2	<0,3	<1	1	306	0,02	2
Ak-383z	Vk	<1	<1	<3	369	0,3	<1	1	13	0,02	2
Ak-389z	Vk	<1	1	<3	2	<0,3	6	2	16	0,07	<2
Am-120z	B	<1	<1	<3	<1	<0,3	<1	<1	48	0,07	3
Am-122z	E2	<1	1	3	2	<0,3	17	1	34	0,13	3
Am-229z	E2	<1	1	4	3	<0,3	7	1	140	0,13	2
Ap-100z	E4	1	1	3	21	<0,3	2	2	64	0,05	2
As-211z	E2	<1	<1	<3	79	<0,3	22	11	284	0,23	16
As-212z	E2	<1	2	<3	22	<0,3	3	1	39	0,2	3
As-221z	C	<1	<1	<3	84	<0,3	73	2	570	1,68	82
As-223z	C	<1	<1	<3	6	<0,3	2	1	426	0,14	2
As-227bz	B	<1	<1	<3	<1	<0,3	2	1	20	0,04	3
As-227dz	B	<1	2	<3	3	<0,3	2	3	11	0,06	3
Av-114z	E2	<1	1	<3	2	<0,3	1	<1	<2	<0,1	3
Av-116dz	D	<1	1	3	17	<0,3	2	1	1080	0,77	3
Av-116ez	E2	1	3	10	11	<0,3	<1	1	103	0,06	2
Av-390z	C	<1	<1	5	<1	<0,3	15	5	1550	0,9	10
Az-393z	E2	1	<1	<3	3	<0,3	2	3	200	0,04	<2
Bo-180z	C	<1	<1	<3	4	<0,3	<1	<1	2694	0,67	2
Bp-157z	Vp	<1	<1	6	1	0,3	9	3	4031	0,3	<2
Bp-186z	E3	<1	<1	<3	<1	<0,3	<1	<1	9	<0,1	2
Hz-403k	E2	10	23	9	33	<0,3	126	43	5283	1,78	64
L19-202z	T	2	5	<3	909	<0,3	9	3	451	0,63	6
L19-509z	A	<1	1	<3	2	<0,3	2	<1	769	0,32	<2
L2-331z	M	<1	5	<3	6	0,7	2	7	24	0,06	7
Of-361z	E2	<1	<1	<3	15	<0,3	2	1	1424	1,18	<2
Rm-366z	B	1	13	7	16	<0,3	5	13	464	0,77	2
Sh-87z	B	1	9	<3	10	<0,3	160	3	1877	1,34	2
So-320z	M	3	1	33	41	0,4	8	2	39	0,46	39
So-321z	A	<1	<1	<3	<1	<0,3	1	<1	652	0,56	3

Tab. 20 a) Elementanalyse der Zementproben

Probe	Zement	Mo	Cu	PB	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)
So-324z	M	<1	5	<3	2	<0,3	2	2	20	0,07	7
So-326z	A	<1	<1	3	<1	<0,3	1	<1	519	0,4	2
So-55z	A	<1	<1	<3	4	<0,3	126	6	918	0,92	5
Wo-345z	U	2	5	<3	11	<0,3	2	2	81	6,99	<2
Wo-346z	U	2	<1	3	28	<0,3	88	1	373	3,03	3

Probe	Zement	Sr	Ca	Cr	Mg	Ba	Al	Na	K	W
		(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(ppm)
Aj-234z	C	147	41,53	3	<0,01	6	0,03	<0,01	0,01	2
Aj-238z	C	194	42,1	<1	<0,01	1	0,02	0,01	0,01	2
Aj-238z	C	166	35,34	<1	<0,01	1	0,02	0,01	0,01	2
Ak-383z	Vk	328	34,17	<1	<0,01	169	0,01	<0,01	<0,01	<2
Ak-389z	Vk	427	31,27	2	0,8	14	0,2	0,11	0,11	<2
Am-120z	B	315	39,59	<1	0,03	1	<0,01	<0,01	<0,01	<2
Am-122z	E2	46	41,65	2	0,03	15	0,1	<0,01	0,02	3
Am-229z	E2	42	41,07	5	0,01	15	0,1	0,01	0,02	2
Ap-100z	E4	274	40,98	3	0,2	23	0,04	0,01	0,02	<2
As-211z	E2	51	38,24	<1	0,01	53	0,02	0,01	<0,01	4
As-212z	E2	54	41,19	<1	<0,01	9	0,1	0,01	0,02	<2
As-221z	C	186	31,64	22	2,38	12	0,07	0,04	0,02	8
As-223z	C	114	42,72	<1	<0,01	31	0,05	<0,01	0,02	<2
As-227bz	B	1964	20,79	<1	<0,01	34	0,03	<0,01	0,02	<2
As-227dz	B	218	32,63	<1	0,19	42	0,06	0,02	0,02	2
Av-114z	E2	49	43,4	<1	<0,01	42	<0,01	0,01	<0,01	2
Av-116dz	D	54	43,97	<1	<0,01	30	0,01	<0,01	<0,01	4
Av-116ez	E2	25	21,68	<1	0,03	20	0,03	0,01	0,01	6
Av-390z	C	240	35,3	<1	<0,01	5	0,05	0,02	0,02	5
Az-393z	E2	503	33,37	<1	0,28	33	0,02	0,01	0,01	<2
Bo-180z	C	151	39,3	<1	<0,01	3	0,01	0,01	<0,01	2
Bp-157z	Vp	159	43,1	1	0,08	4	0,14	0,01	0,02	9
Bp-186z	E3	145	42,77	<1	0,04	5	<0,01	<0,01	<0,01	2
HZ-403k	E2	426	32,29	2	0,12	1264	0,18	0,02	0,07	<2
L19-202z	T	308	32,86	4	0,08	7	0,18	0,14	0,11	<2
L19-509z	A	378	38,1	<1	0,23	6	0,04	0,02	0,02	<2
L2-331z	M	1675	21,36	6	<0,01	24	0,06	0,01	0,03	<2
Of-361z	E1	378	40,74	<1	0,96	4	0,01	0,02	0,01	2
Rm-366z	B	7508	21,05	2	0,39	484	0,12	0,02	0,05	5
Sh-87z	B	1051	27,45	17	0,92	3027	0,01	<0,01	<0,01	2
So-320z	M	3256	19,41	5	0,01	108	0,1	0,01	0,05	3
So-321z	A	253	39,49	<1	0,13	12	0,01	0,01	0,01	<2
So-324z	M	267	40,3	<1	<0,01	3	0,05	<0,01	0,02	<2
So-326z	A	288	39,62	<1	0,18	3	0,02	0,01	0,01	<2
So-55z	A	1235	41,15	<1	0,23	9031	0,04	0,02	0,01	<2
Wo-345z	U	2576	25,47	7	6,09	2084	0,12	0,05	0,01	7
Wo-346z	U	1687	22,47	<1	8,76	270	<0,01	0,03	<0,01	7

Tab. 20 b) Elementanalysen der Zementproben

8.5 Mikrothermometrie

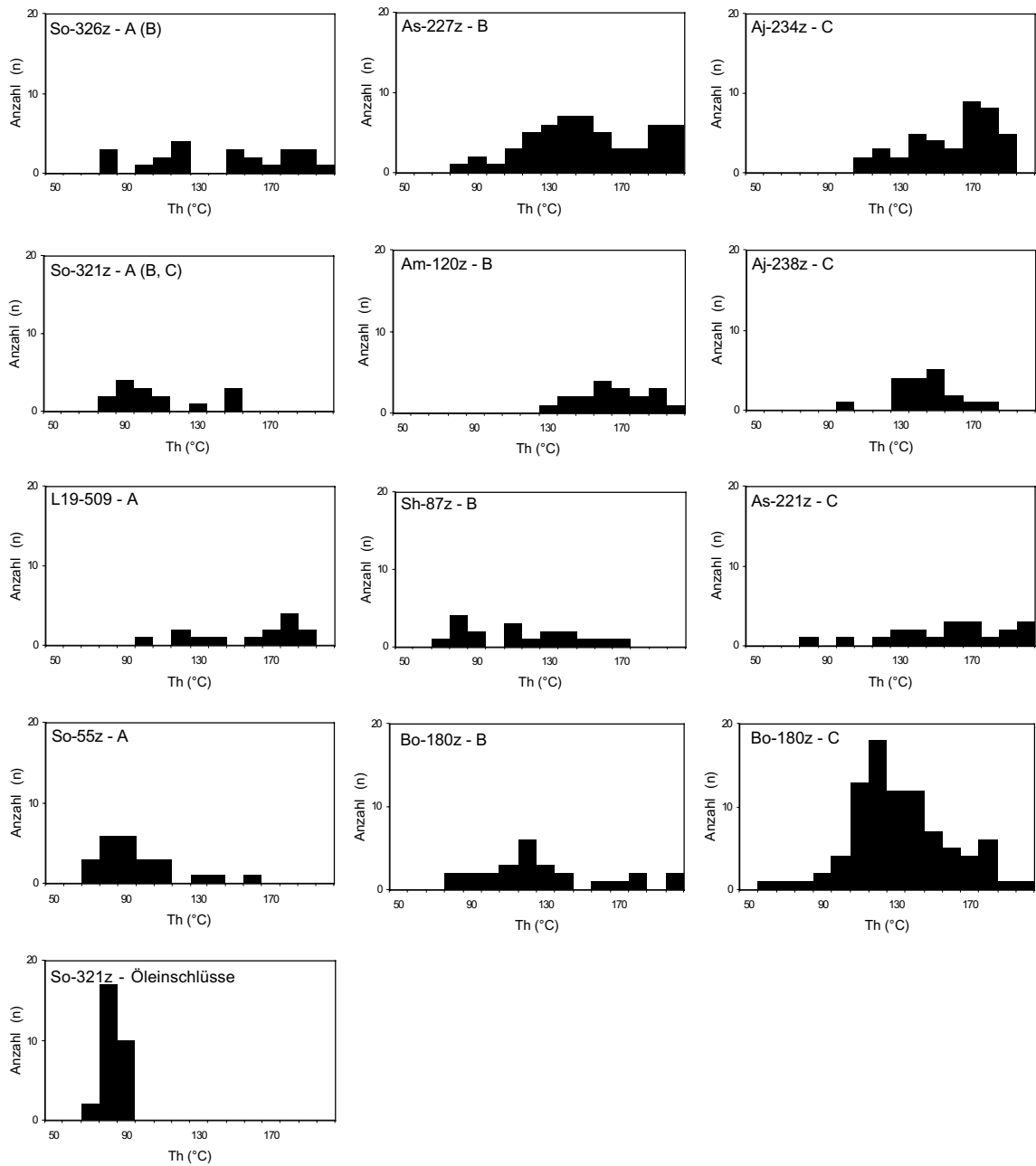


Abb. 30: Homogenisierungstemperatur Th von zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen in
a) Karbonatzement (Phase A, B und C)

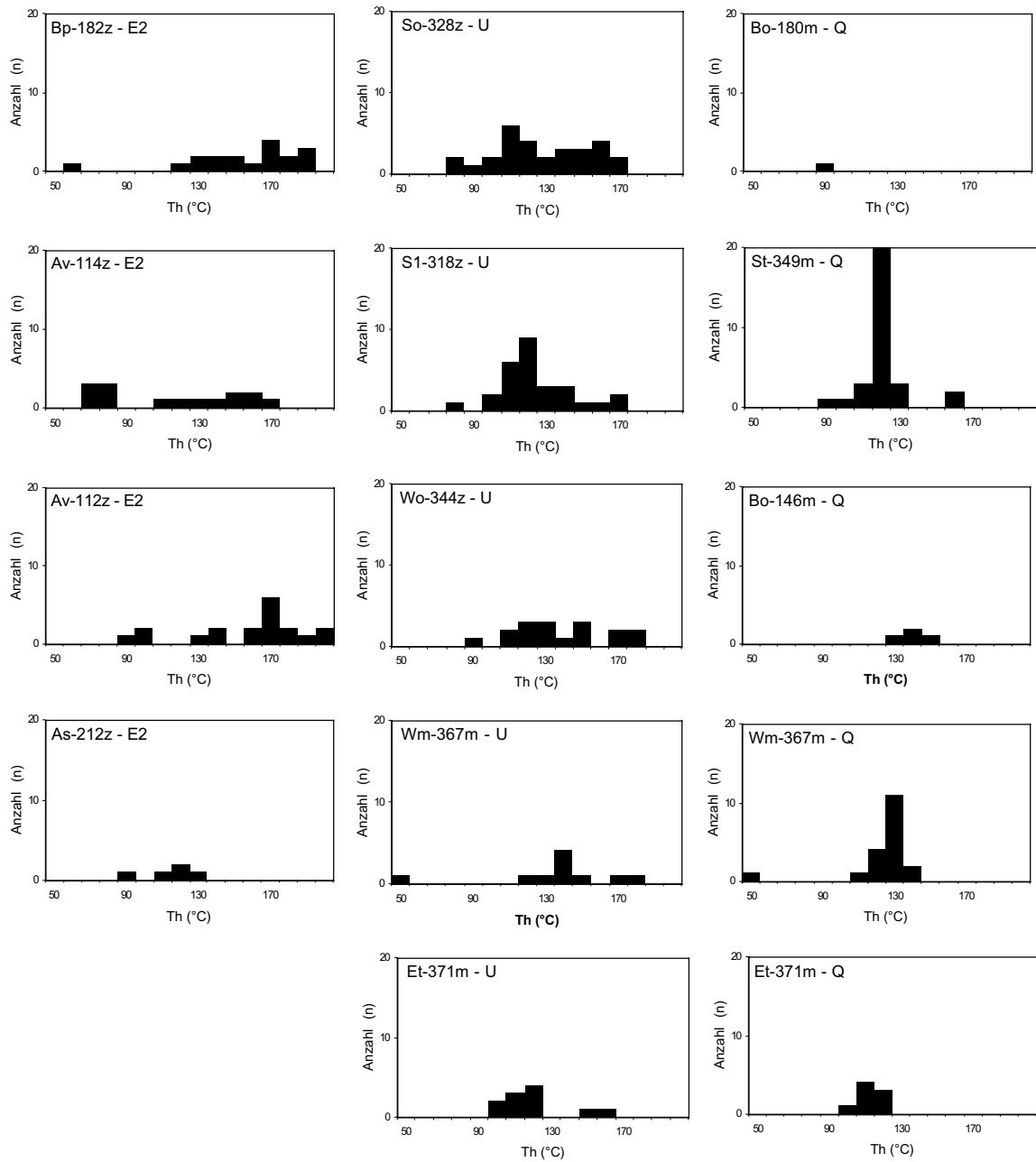


Abb. 30: Homogenisierungstemperatur Th von zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen
b) in Karbonatzement (Phase E2 und U) und Quarzanwachssäumen (Q)

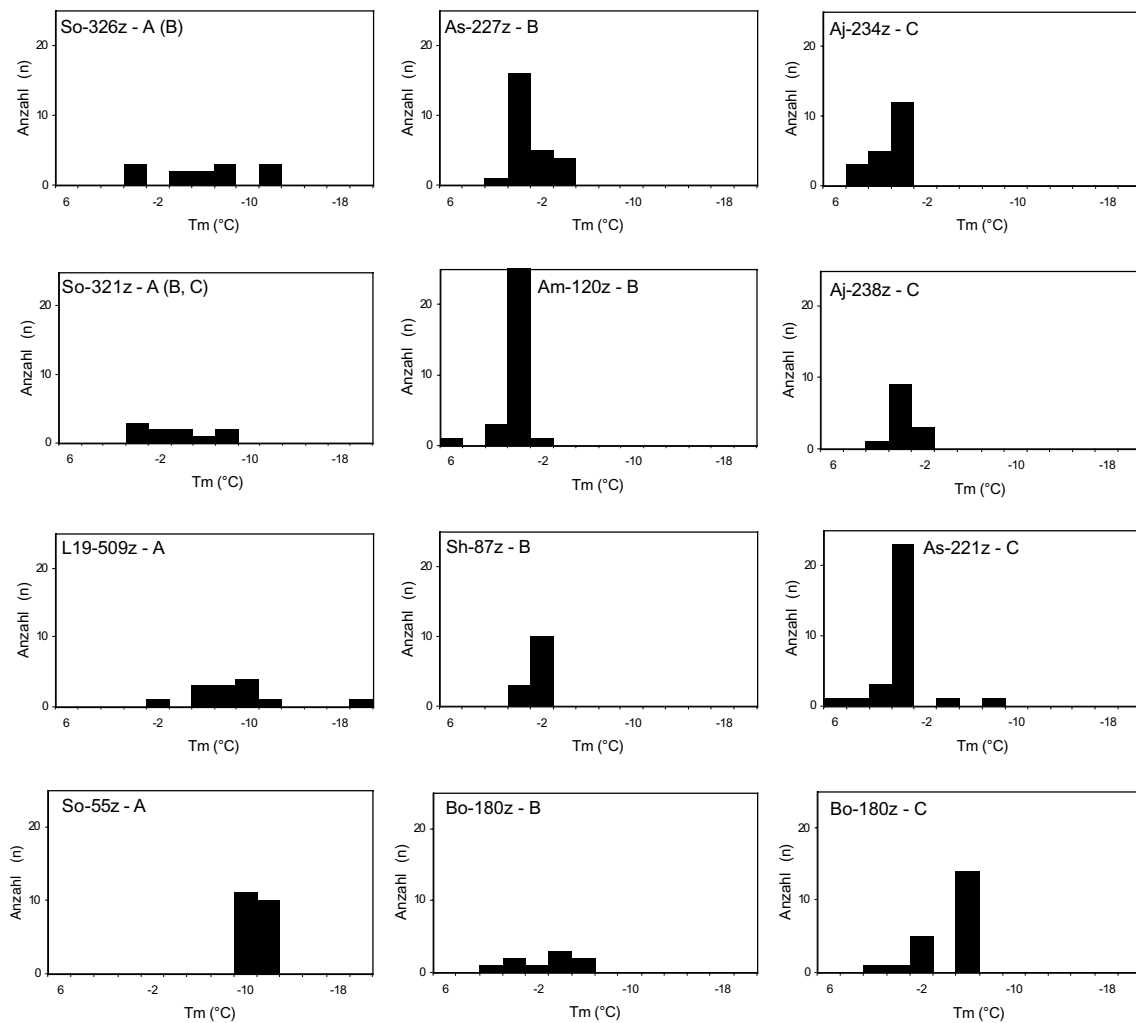


Abb. 31: Schmelztemperatur (Eis) T_m von zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen in
a) Karbonatzement (Phase A, B und C)

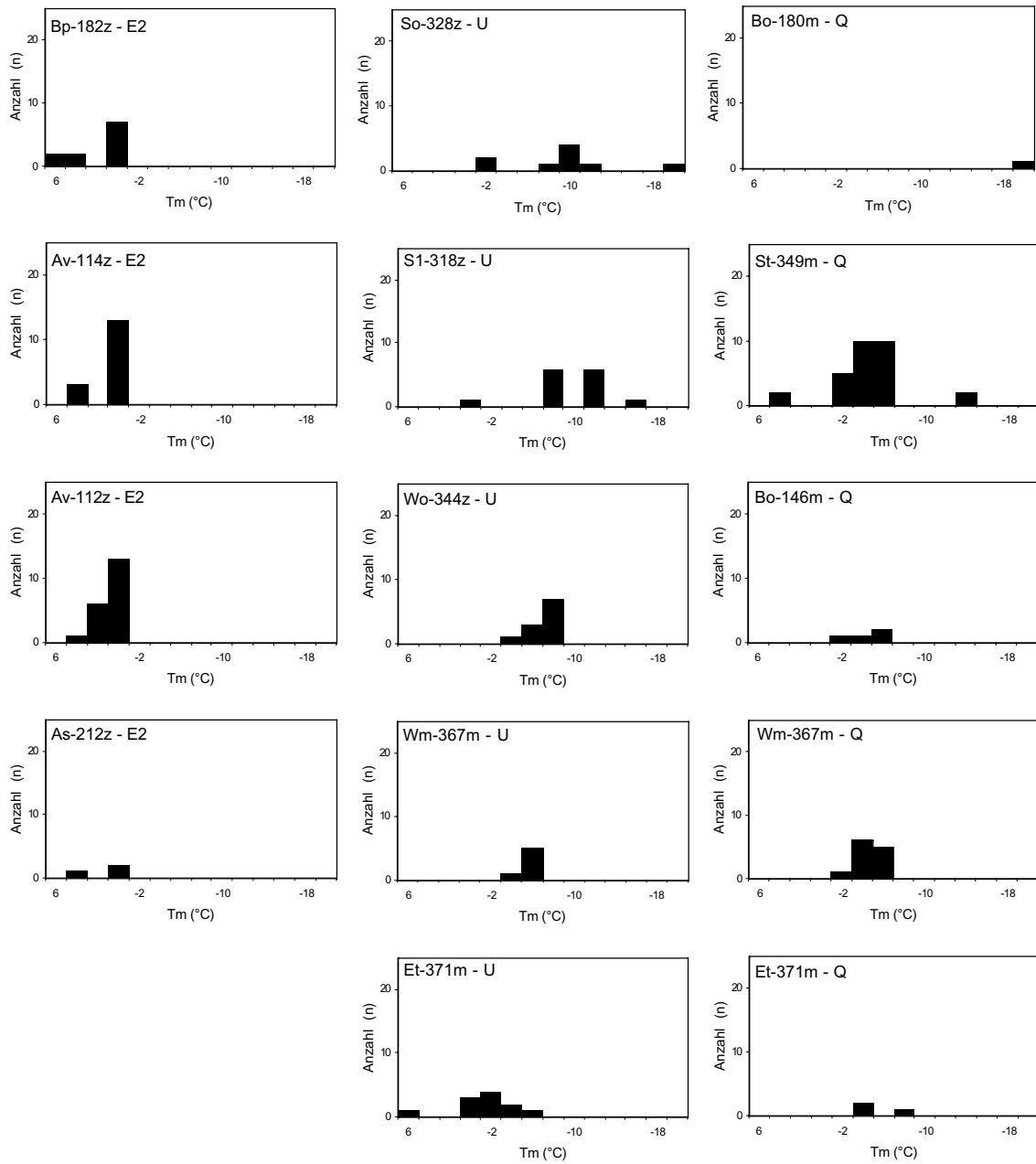


Abb. 31: Schmelztemperatur (Eis) T_m von zweiphasigen Flüssigkeitseinschlüssen in
 b) Karbonatzement (Phase E2 und U) und Quarzanwachssäumen (Q)

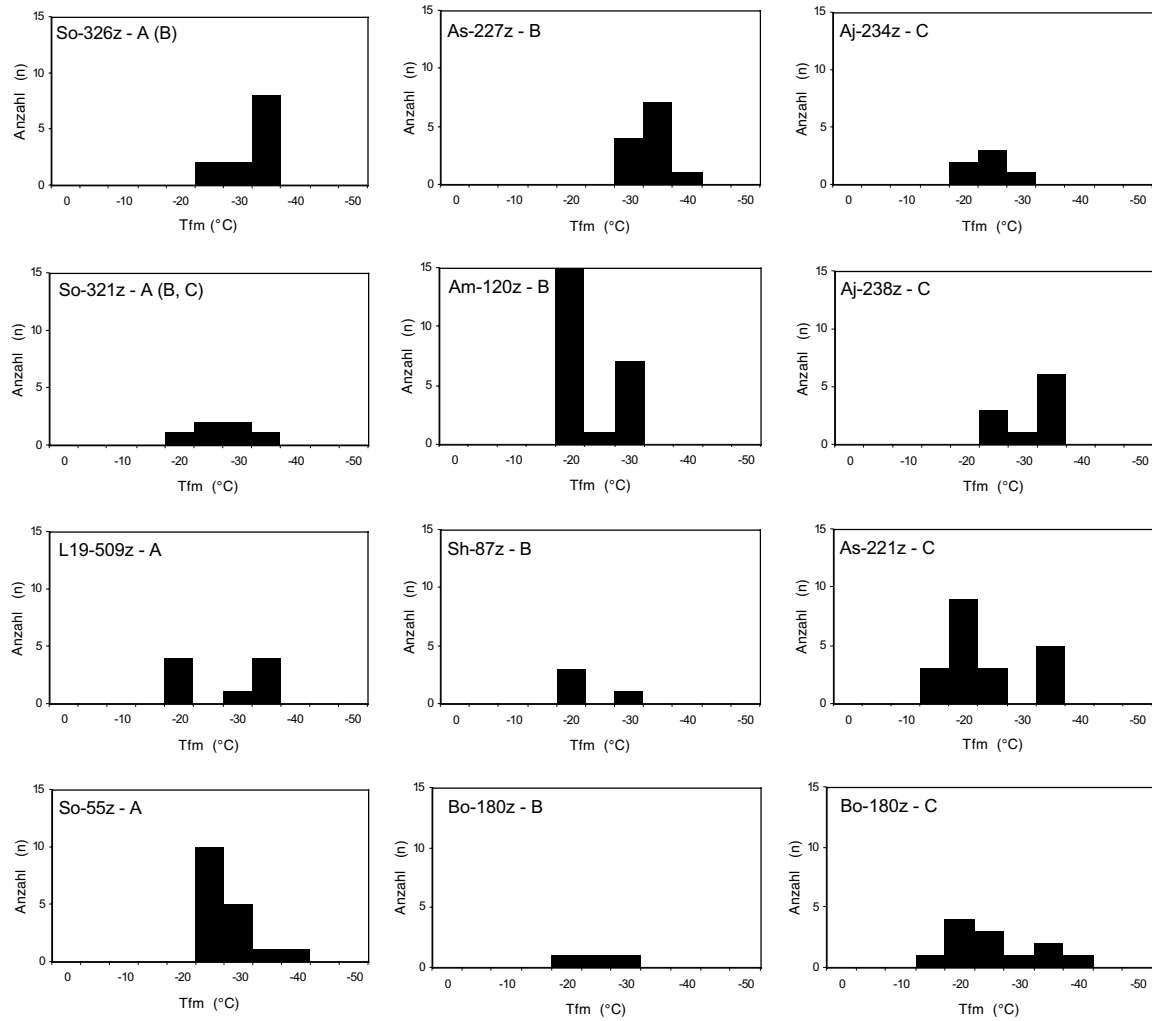


Abb. 32: Temperatur der ersten sichtbaren Schmelze Tfm der Flüssigkeitseinschlüsse in
a) Karbonatzement (Phase A, B und C)

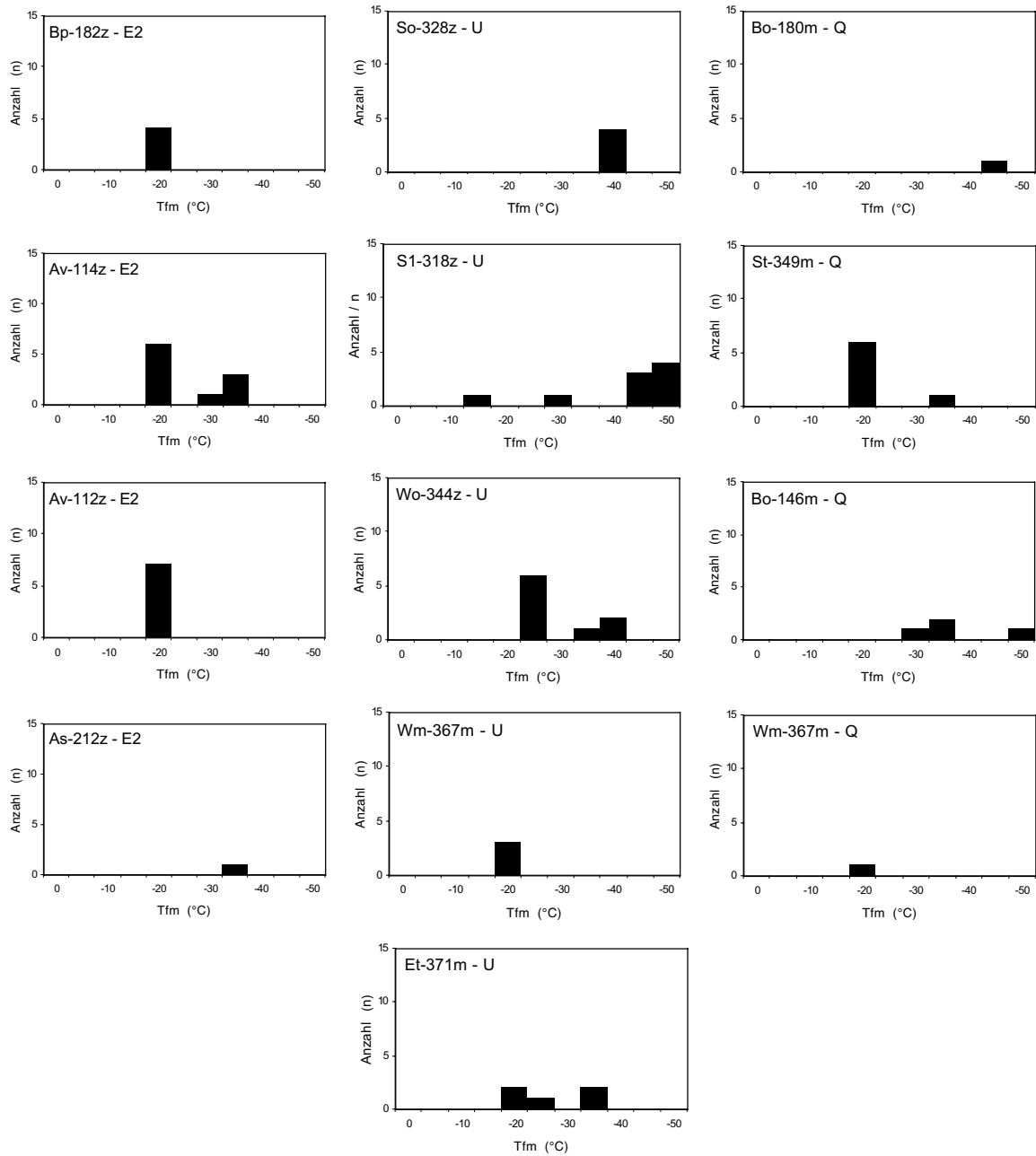
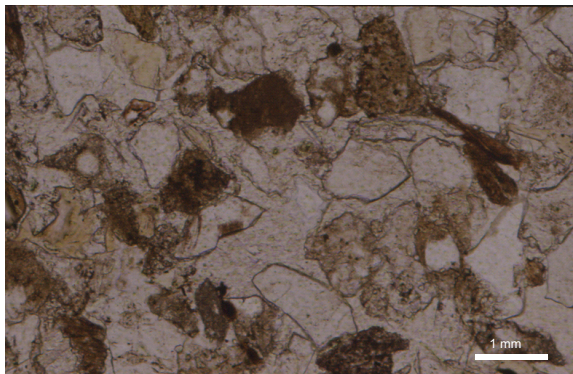
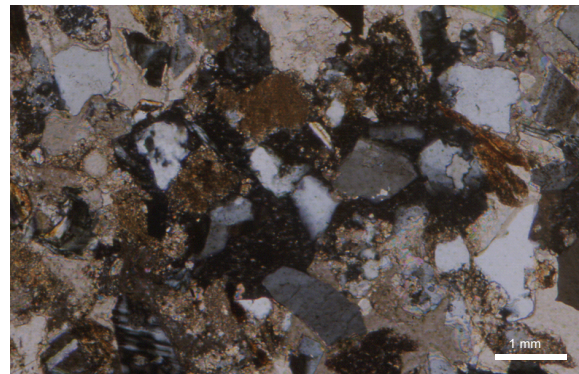


Abb. 32: Temperatur der ersten sichtbaren Schmelze Tfm der Flüssigkeitseinschlüsse in
 b) Karbonatzement (Phase E2 und U) und Quarzanwachssäumen (Q)

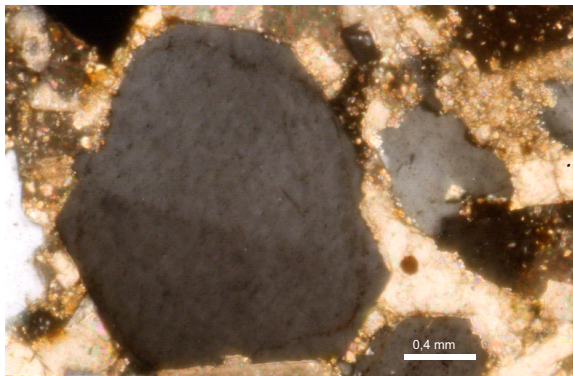
8.6 Dünnschliffphotos



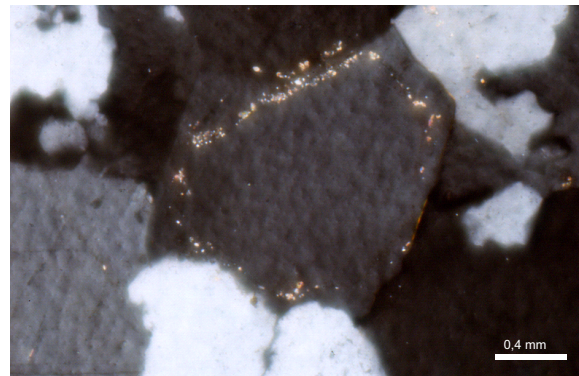
a1) Hf-40



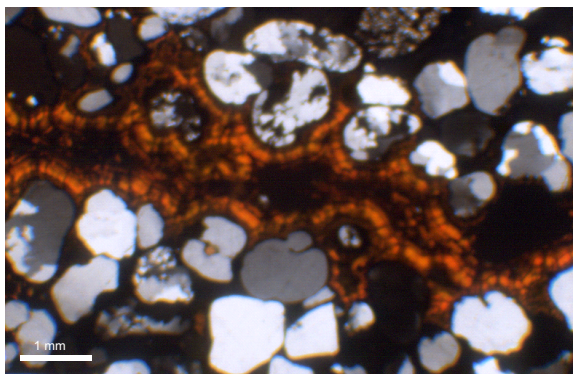
a2) Hf-40



b) Ap-104



c) Bo-146



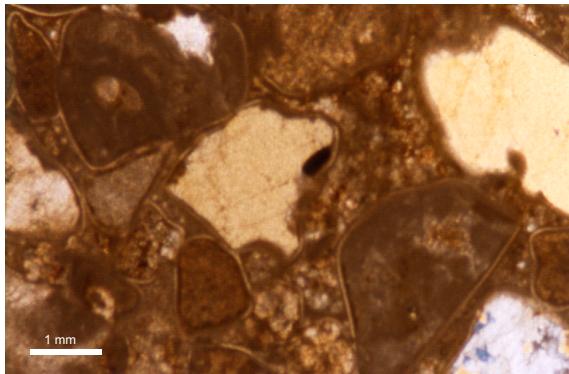
d) Ap-101



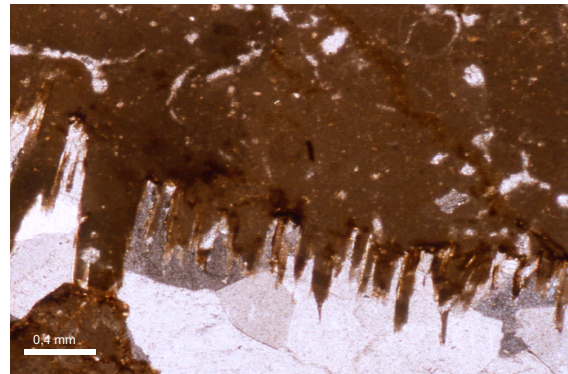
e) S1-318

Abb. 33: Dünnschliffe unter dem Polarisationsmikroskop

- a) Hf-40: Sandstein mit poikilitischer Kalzitcement; 1 Durchlicht, 2 gekreuzte Nicols
- b) Ap-104: Sandstein, Quarzanwachssäume und späterer Kalzitcement; gekreuzte Nicols
- c) Bo-146: Sandstein, Quarzanwachsaum mit Schmutzsaum aus Tonmineralen; gekreuzte Nicols
- d) Ap-101: Sandstein mit Zement aus Eisenhydroxiden; gekreuzte Nicols
- e) S1-318: eisenreicher Satteldolomit in Kalkstein



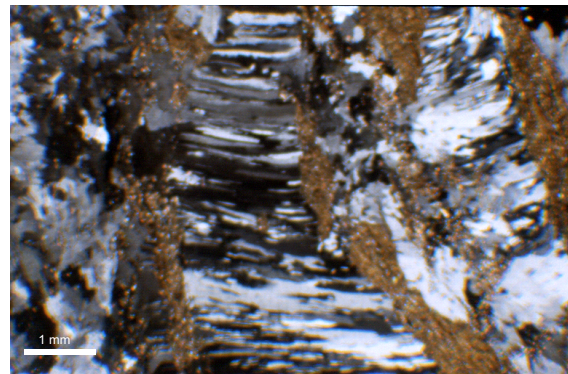
f) Av-114



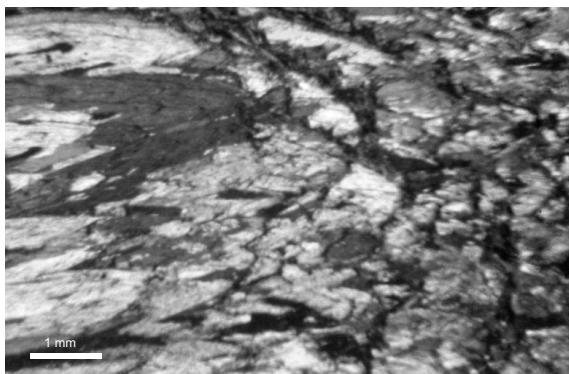
g) Am-120



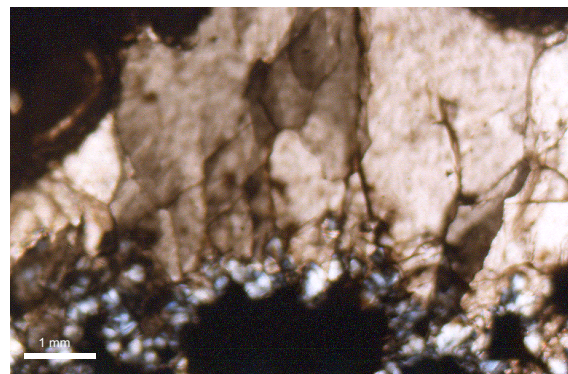
h) Am-120z



i) So-327



j) L19-202z



k) Ak-389

Abb. 33: Dünnschliffe unter dem Polarisationsmikroskop

- f) Av-114: Kalksandstein, verschiedene frühdiagenetische Karbonatzemente wie Mikritsäume, Meniskuszemente, granuläre Zemente etc.; gekreuzte Nicols
- g) Am-120: Kalkstein; Kluftzement B, geöffnet an einem Stylolith; gekreuzte Nicols
- h) Am-120z: Kalzitcement der Phase B mit polysynthetischen Zwillingen; gekreuzte Nicols
- i) So-327: Kalksandstein mit karbonatischem und sulfatischem Porenzement, Kluftzement aus Anhydritfasern; gekreuzte Nicols
- j) L19-202z: Faserkalzit der Phase T; gekreuzte Nicols
- k) Ak-389: Vulkanit, Zeolith und Blockkalzit Vk; gekreuzte Nicols

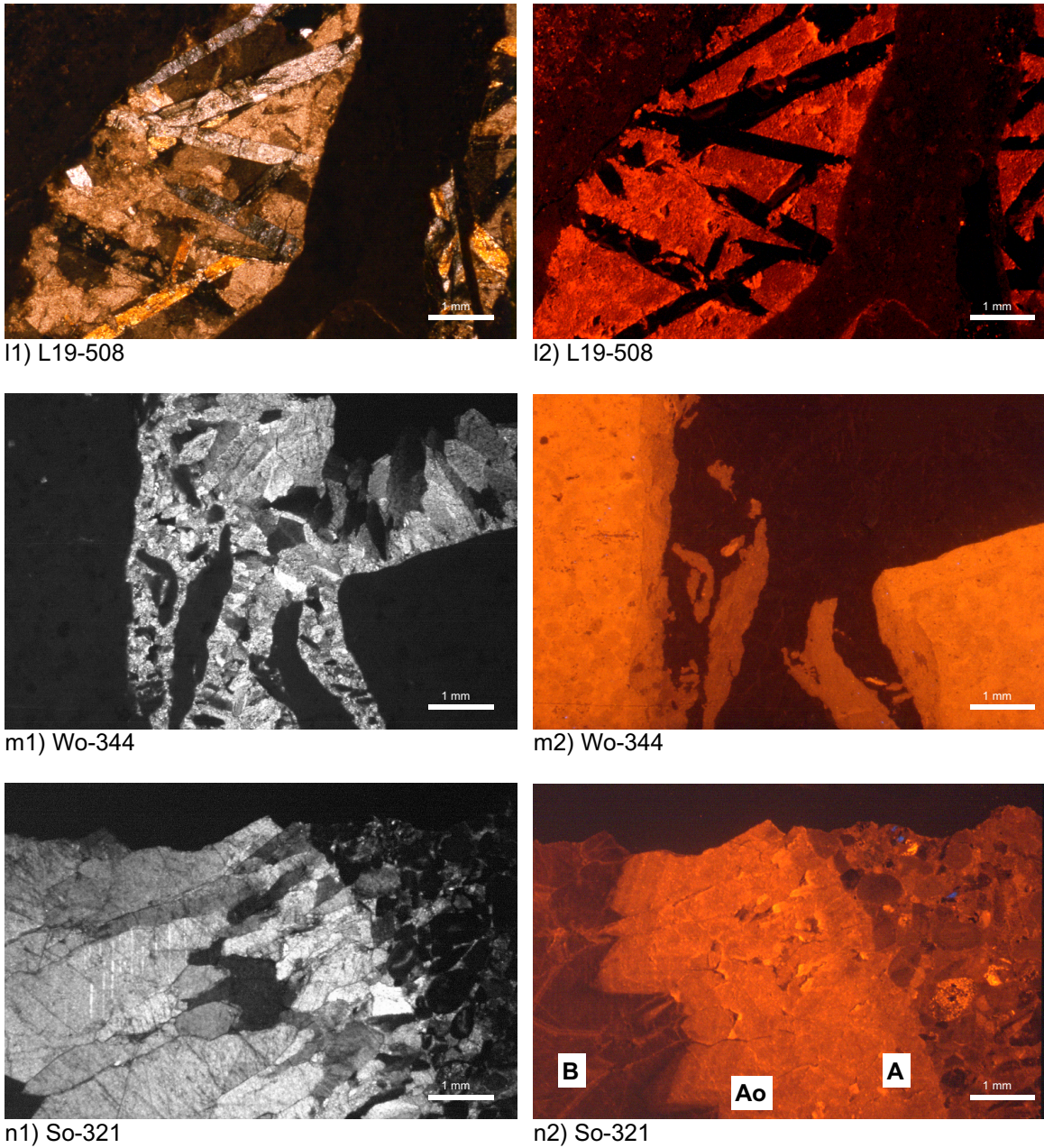
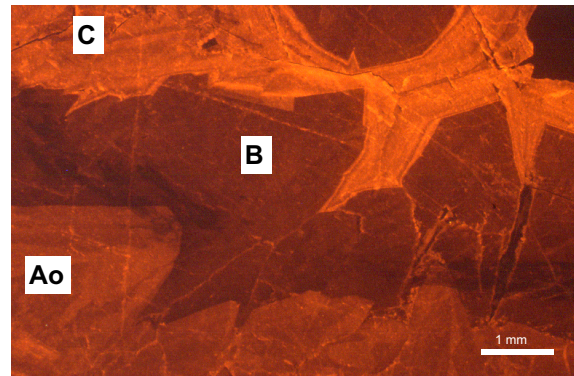


Abb. 33: Dünnschliffe unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop

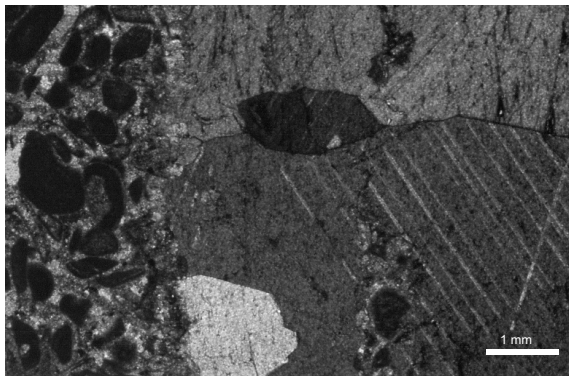
- l) L19-508: Tonstein mit Porenzement der Phase K und Gipsnadeln;
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- m) Wo-344: Tonstein mit eisenreichem Satteldolomit der Phase U, Alteration des Tonsteins am Kluffrand; 1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- n) So-321: Kalkstein mit Kluffzement der Phase A, Ao und B;
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz



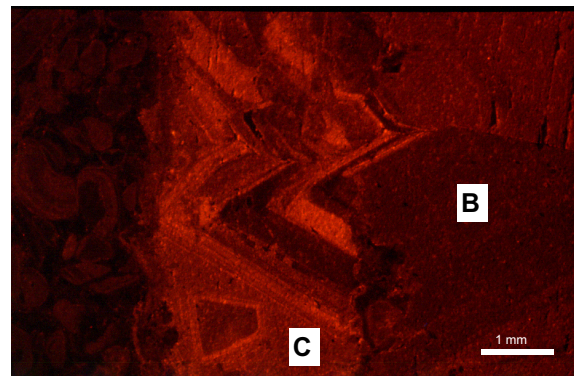
o1) So-321z



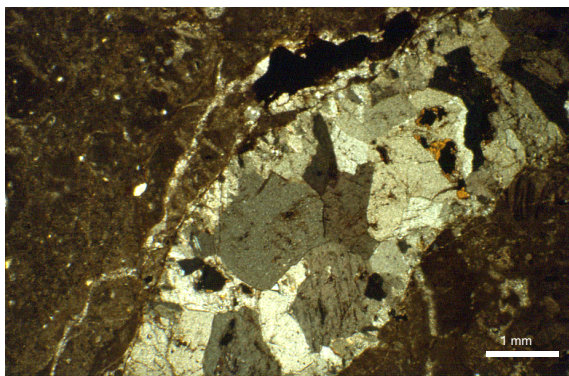
o2) So-321z



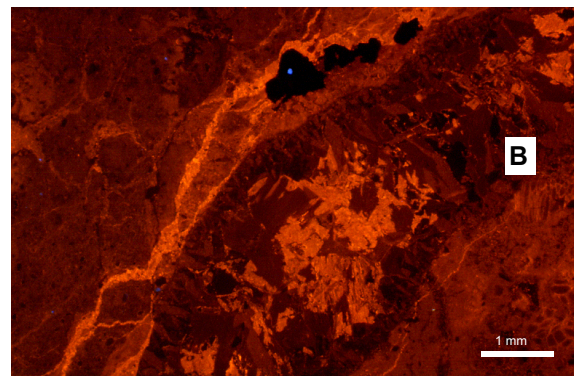
p1) As-223



p2) As-223



q1) As-227



q2) As-227

Abb. 33: Dünnschliffe unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop

- o) So-321z: Blockkalzit der Phase Ao, B und C; 1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- p) As-223: Kalkstein mit Kluftezement der Phase B und C; 1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- q) As-227: Kalkstein mit Kluftezement der Phase B, Alteration des Kluftezements durch späteres Fluid; 1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz

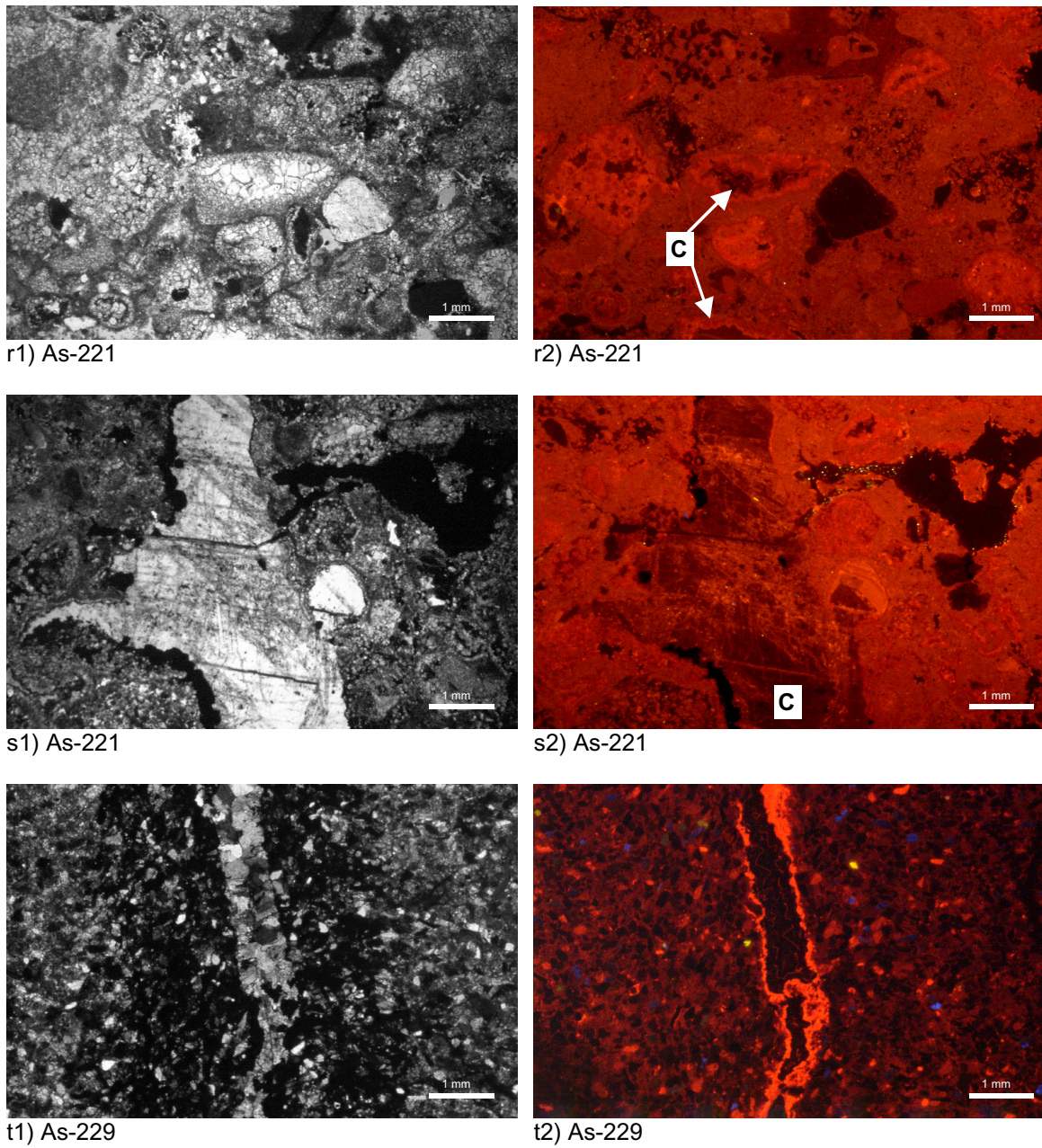
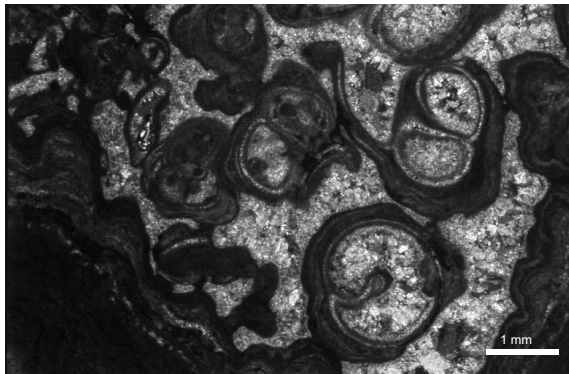
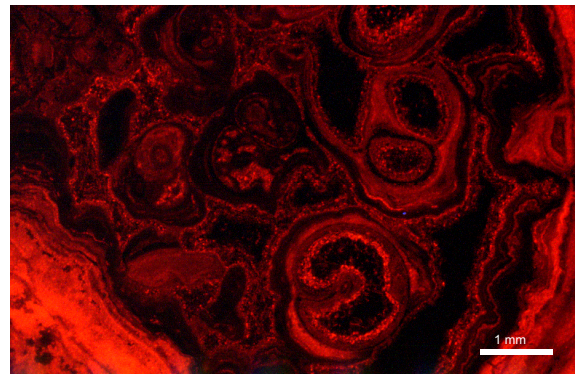


Abb. 33: Dünnschliffe unter dem Kathodenlumineszenzmikroskop

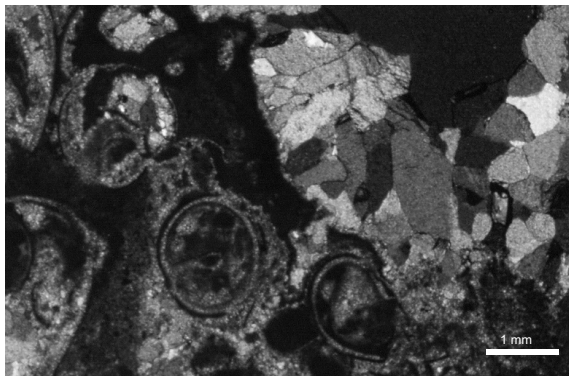
- r) As-221: Kalkstein mit früh- und spätdiagenetischen Zementen, jüngste Phase ist C;
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- s) As-221: Kalkstein mit Kluffzementen der Phase C, Alteration des Kluffzements durch späteres Fluid;
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- t) As-229: Sandstein mit Klufffüllung aus meteorischen Zementphasen (E2);
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz



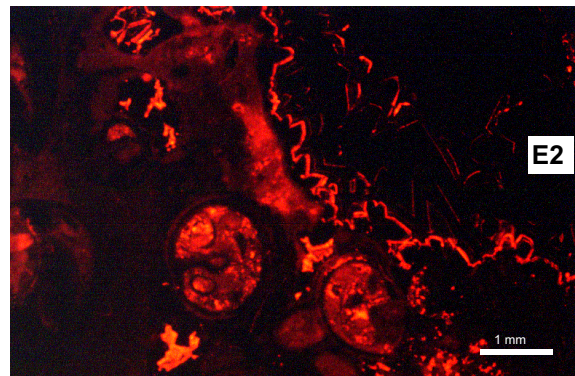
u1) Bp-152



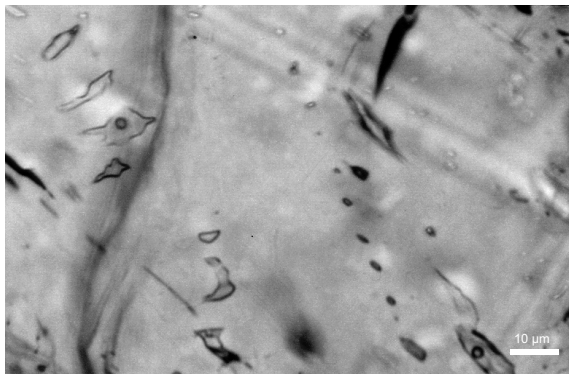
u2) Bp-152



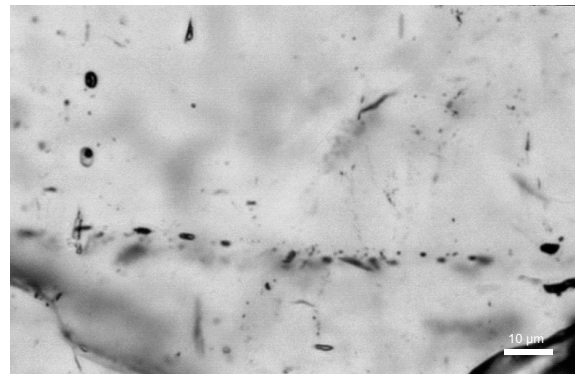
v1) Bp-182



v2) Bp-182



w) Aj-234z

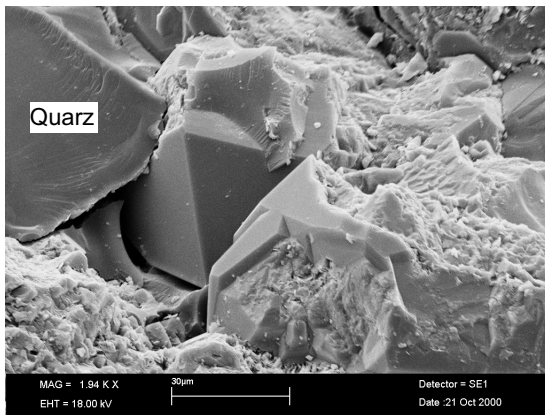


x) So-321z

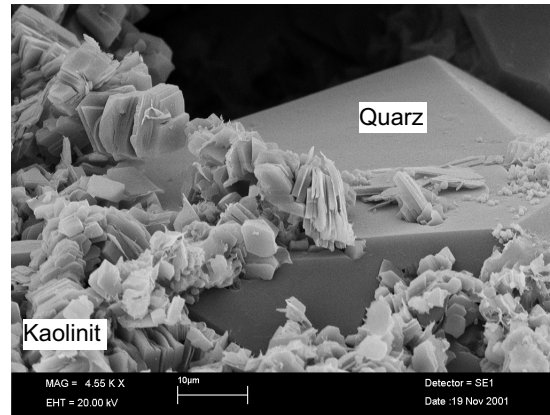
Abb. 33: Dünnschliffe unter dem Kathodenlumineszenz- und Polarisationsmikroskop

- u) Bp-152: Kalkstein, verschiedene frühdiagenetische Karbonatzemente;
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- v) Bp-182: Kalkstein mit frühdiagenetischem und spätdiagenetischem Karbonatzement der Phase E2;
1 gekreuzte Nicols, 2 Kathodenlumineszenz
- w) Aj-234z: ein- und zweiphasige Flüssigkeitseinschlüsse in Blockkalzit der Phase C; Durchlicht
- x) So-321z: sekundäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse in Blockkalzit; Durchlicht

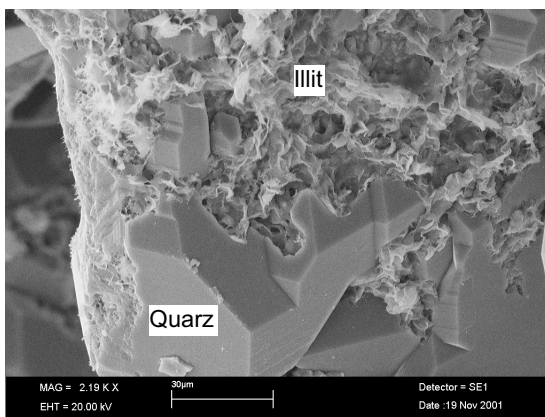
8.7 Rasterelektronenmikroskopiebilder



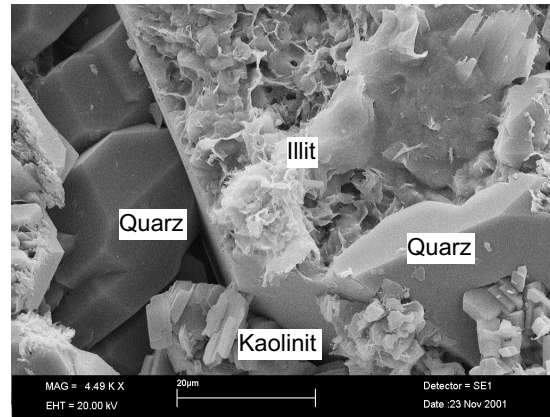
a) Sh-87m



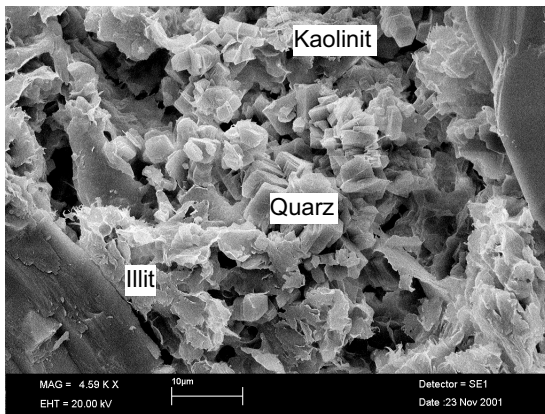
b) Et-371m



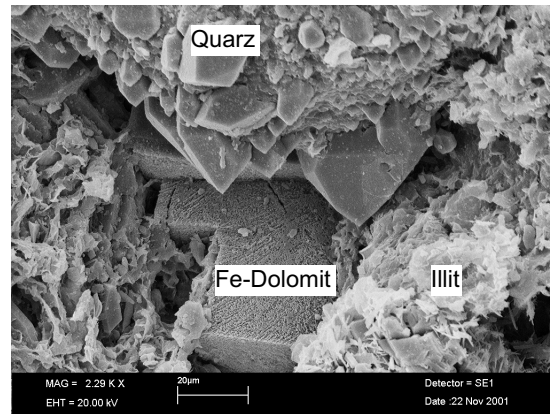
c) Wm-367m



d) Et-371m



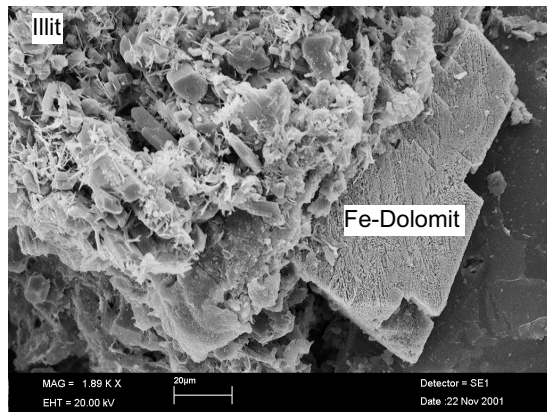
e) Et-371m



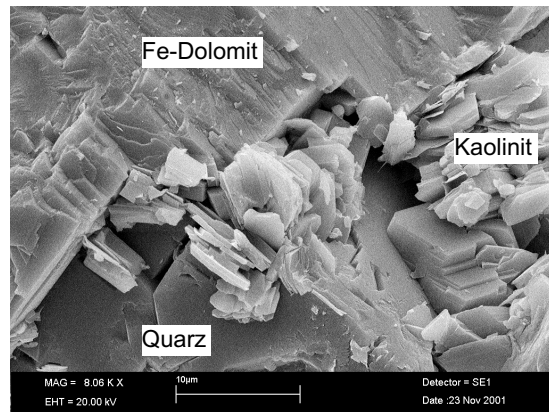
f) Wm-367m

Abb. 34: Sekundärelektronen-Detektor

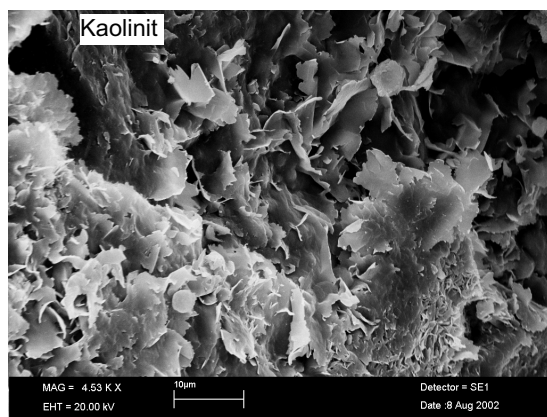
- a) Sh-87m: Sandstein; Drucklösung (Konkav-Konvex-Kontakte) und Quarzanwachssäume
- b) Et-371m: Sandstein; Quarzanwachssaum und aufgewachsene Kaolinit-Bücherstapel
- c) Wm-367m: Sandstein; Quarzanwachssaum, durch Illitwachstum korrodiert
- d) Et-371m: Sandstein; Quarzanwachssaum, aufge- und umwachsene Kaolinitbücherstapel, Quarz durch Illitwachstum korrodiert
- e) Et-371m: Sandstein; alterierter Feldspat, nun authigener Quarz und Kaolinit, beginnende Umwandlung in Illit
- f) Wm-367m: Sandstein; authigener Quarz, eisenreicher Dolomitzement und aufgewachsener Illit



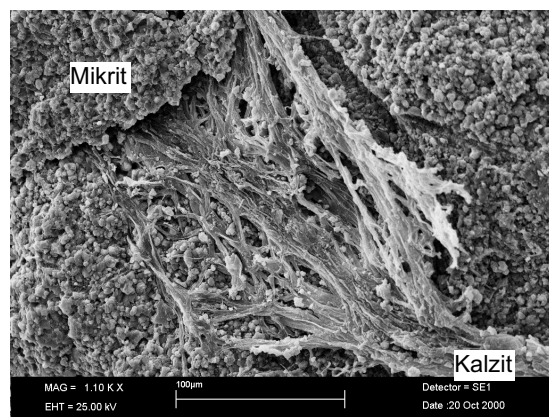
g) Wm-367m



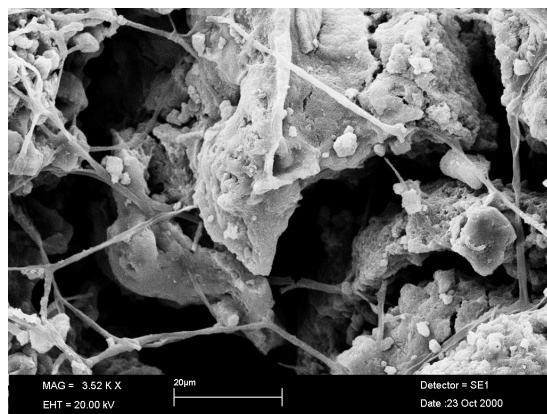
h) Et-371



i) He-18m



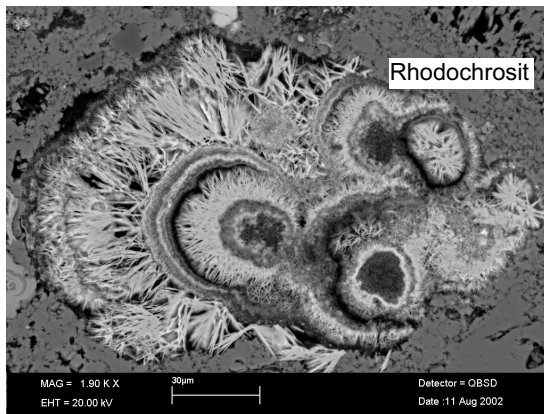
j) Bp-186m



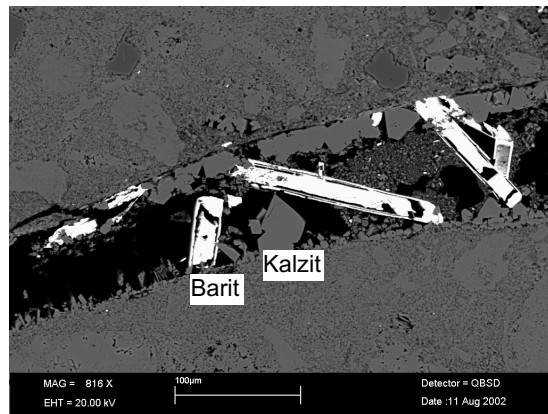
k) Bp-186m

Abb. 34: Sekundärelektronen-Detektor

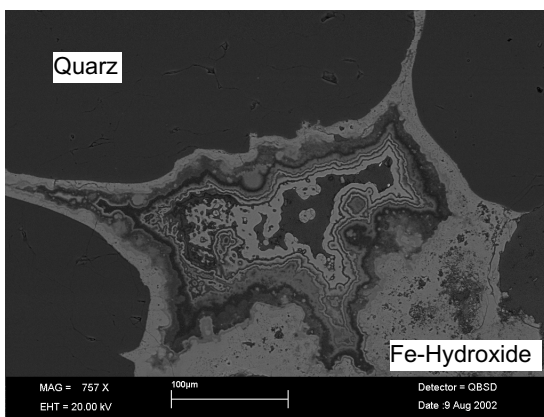
- g) Wm-367m: Sandstein; eisenreicher Dolomitzement und aufgewachsener Illit, der einen kaolinitisierten Feldspat alteriert
- h) Et-371m: Sandstein; Quarz mit Kaolinitbücherstapeln und eisenreichem Dolomitzement
- i) He-18m: Sandstein; fransig-plattiger Kaolinit
- j) Bp-186m: Kalkstein; fibröser Kalzit auf Mikrit
- k) Bp-186m: Kalkstein; Gipsnadeln auf Karbonat



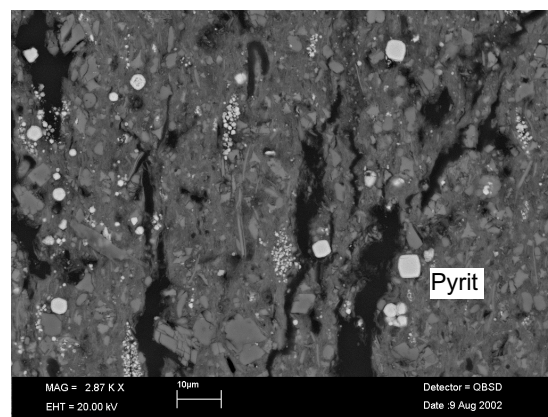
a) Hz-403k



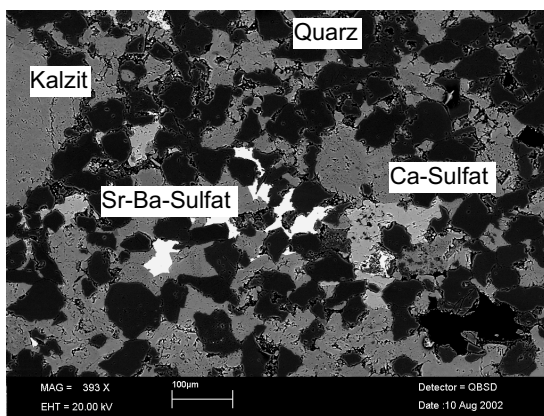
b) Hz-403k



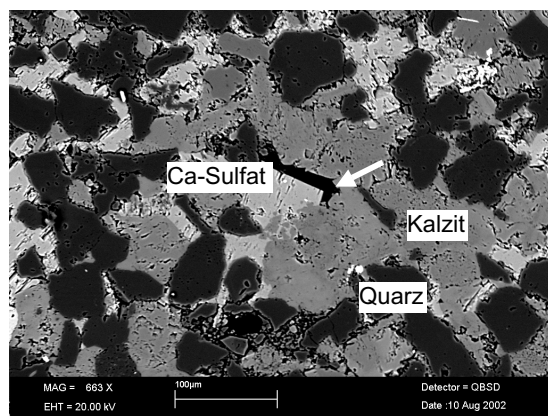
c) Ap-101m



d) L19-202m



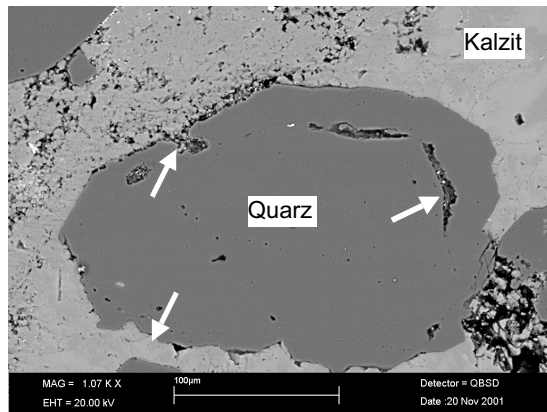
e) Hf-47m



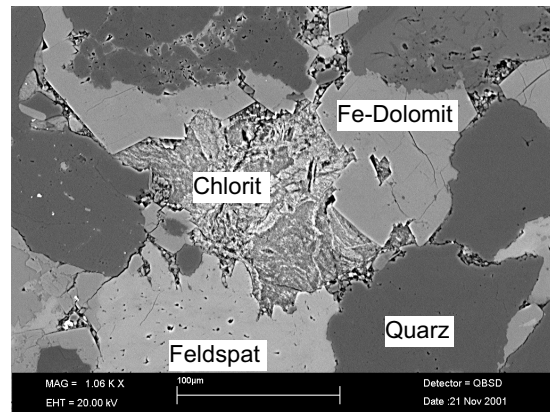
f) Hf-47m

Abb. 35: Rückstreuelektronen-Detektor

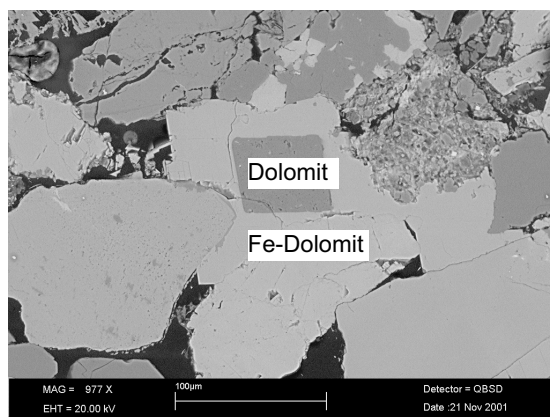
- a) Hz-403k: alterierter Kalkstein in einer Kluft; Rhodochrosit, auf Kosen von Karbonat gewachsen
- b) Hz-403k: alterierter Kalkstein in einer Kluft; Kalzit und Baryt im Lösungshohlraum eines Schalenrestes
- c) Ap-101m: Sandstein mit Zement aus Eisenhydroxiden und Eisenoxiden
- d) L19-202m: Mergelstein; fromboidaler Pyrit
- e) Hf-47m: Sandstein mit Kalzit- (grau), Anhydrit- (hellgrau), und Barium-Sulfatzement (weiß)
- f) Hf-47m: Sandstein mit primärem Kalzitcement (im freien Porenraum gewachsen und Karbonatisierung von Feldspat etc.) und sekundärem Anhydritcement (im freien Porenraum gewachsen)



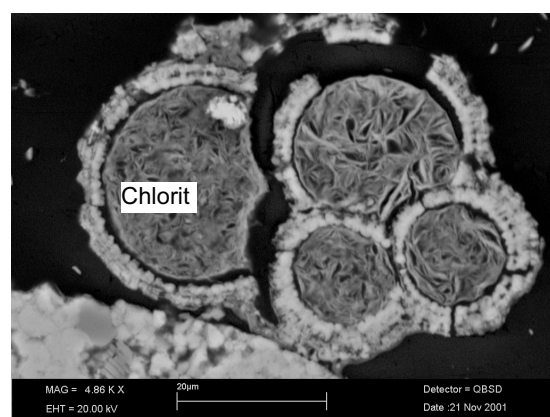
g) Bo-180m



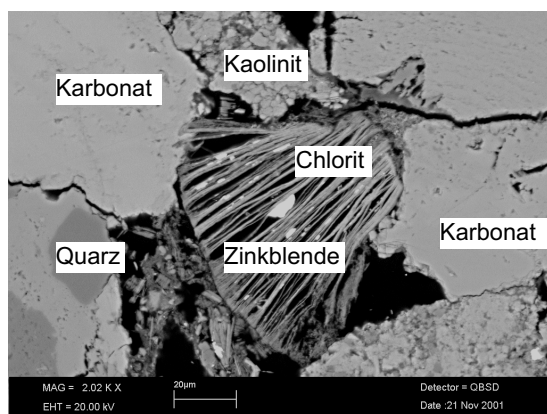
h) Sh-87m



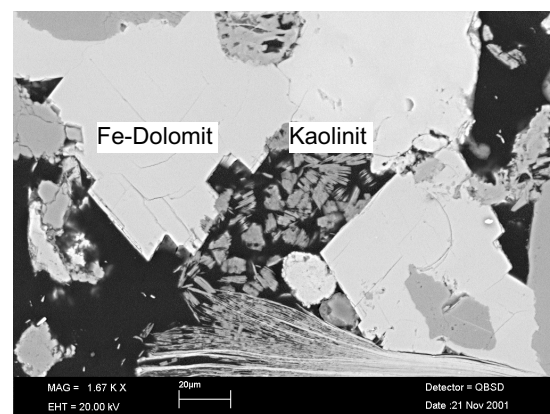
i) Ko-352m



j) Ko-352m



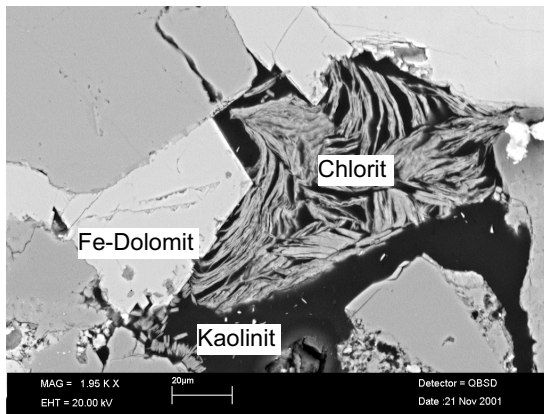
k) Ko-352m



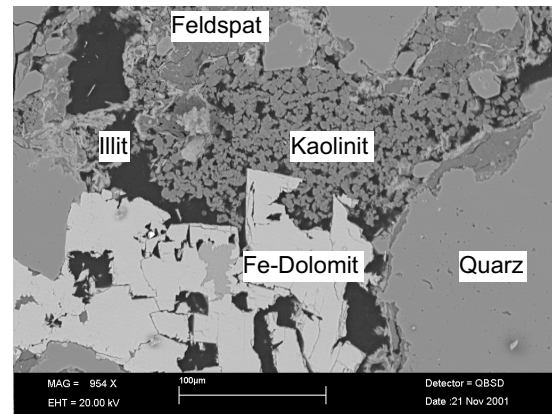
l) Ko-352m

Abb. 35: Rückstreuelektronen-Detektor

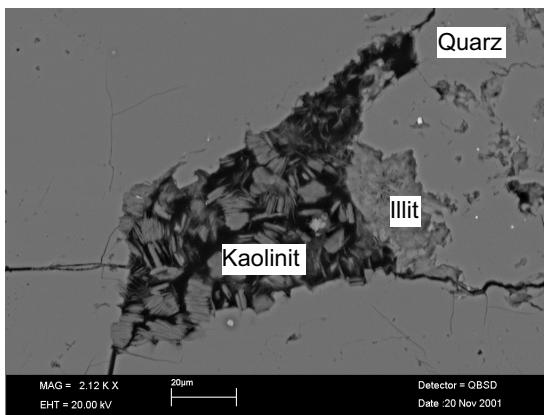
- g) Bo-180m: Sandstein; Quarzanwachssäume und Kalzitzement; die Quarzanwachssäume sind korrodiert
- h) Sh-87m: Sandstein; Eisenreicher Dolomitzement und Chlorit als sekundäre Phase
- i) Ko-352m: Sandstein; eisenreicher Dolomitzement, Kristall mit eisenarmen Kern
- j) Ko-352m: Sandstein; Schalenrest mit authigenem Chlorit im Hohlraum
- k) Ko-352m: Sandstein; Zinkblende verwachsen mit authigenem Chlorit
- l) Ko-352m: Sandstein; eisenreicher Dolomitzement und Kaolinit



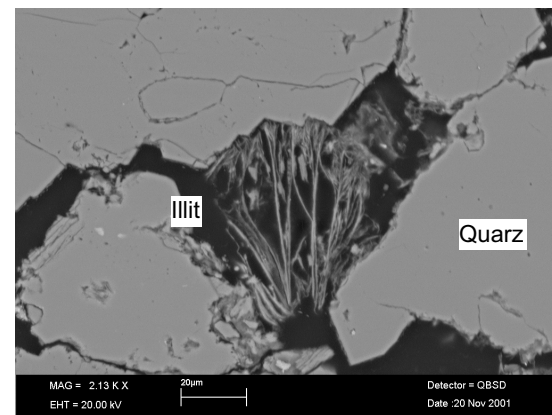
m) Ko-352m



n) Wt-373m



o) Wm-367m

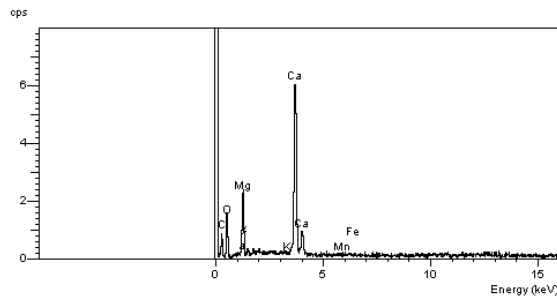


p) Wm-367m

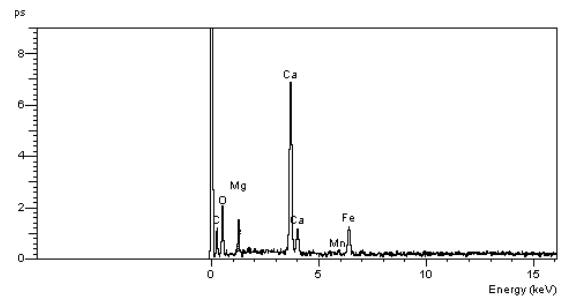
Abb. 35: Rückstreuelektronen-Detektor

- m) Ko-352m: Sandstein; eisenreicher Dolomitzement, Kaolinit und Chlorit
- n) Wt-373m: Sandstein; eisenreicher Dolomitzement, Kaolinit und Illit
- o) Wm-367m: Sandstein; Kaolinitbücherstapel, vermutlich auf Kosten von Feldspat gewachsen und Illit, gewachsen auf Kosten von Quarz
- p) Wm-367m: Sandstein; *pore-pritching-Illite*

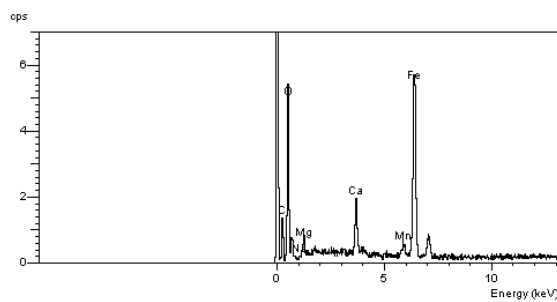
8.8 EDX-Spektrogramme



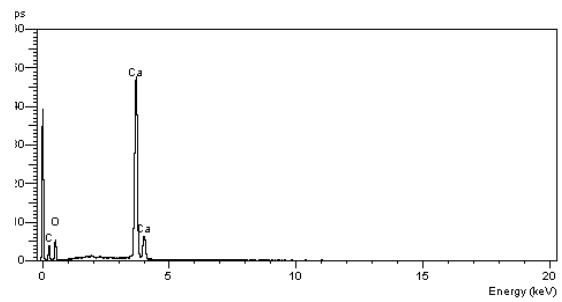
a) Dolomit



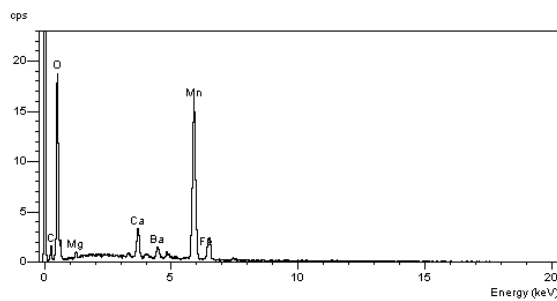
b) Fe-Dolomit



c) Ankerit



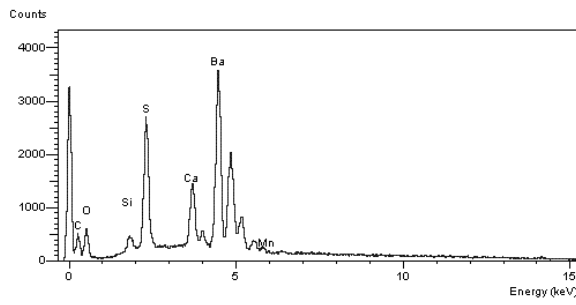
d) Kalzit



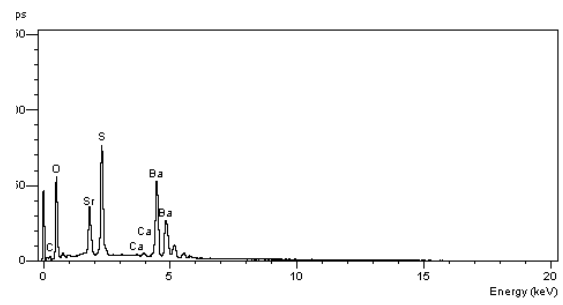
e) Rhodochrosit

Abb. 36: EDX-Spektrogramme diagenetischer Alterationsprodukte und Mineralneubildungen; die Peaks von Kohlenstoff und Gold werden von der jeweiligen Bedampfung der Probe hervorgerufen

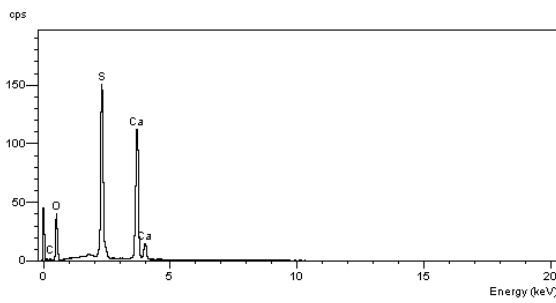
a bis e) Karbonatzemente



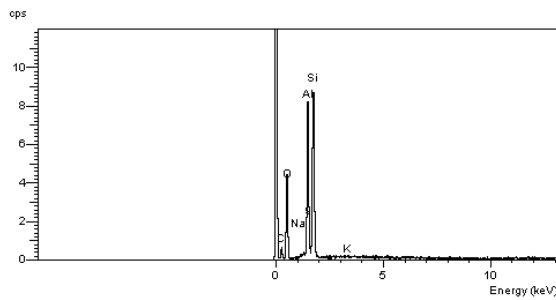
f) Baryt



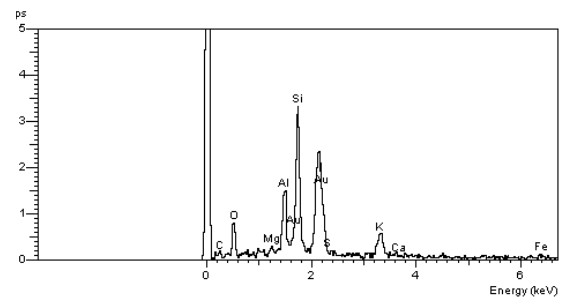
g) Strontium-Bariumsulfat



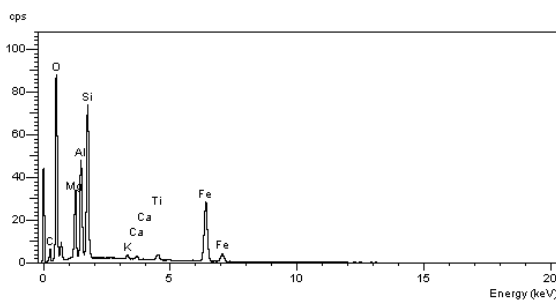
h) Anhydrit



i) Kaolinit



j) Illit



k) Chlorit

Abb. 36: EDX-Spektrogramme diagenetischer Alterationsprodukte und Mineralneubildungen; die Peaks von Kohlenstoff und Gold werden von der jeweiligen Bedampfung der Probe hervorgerufen

f bis h) Sulfatzemente

i bis k) authigene Tonminerale