

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Geologe Oliver Rügner
aus Mannheim
15. April 2000

Tonmineral-Neubildung und Paläosalinität
im Unteren Muschelkalk des
südlichen Germanischen Beckens

Gutachter:

Prof. Dr. Volker B. Schweizer

PD Dr. Laurence N. Warr

Tag der Disputation:

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Geologisch-Paläontologischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt und entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Volker B. Schweizer, dem ich an dieser Stelle für seine fachliche und persönliche Betreuung und sein förderndes Interesse herzlich danken möchte. Für die vielen konstruktiven Diskussionen und die kritische Begutachtung des Manuskripts danke ich Herrn PD Dr. Laurence N. Warr.

Meinen Studienkollegen Dr. H. Christmann, Dipl.-Geol. E. Schwöbel und Dipl.-Geol. H. Hofmann sei für ihre fachlichen und persönlichen Beiträge, ihre Unterstützung sowie ihre ständige Diskussionsbereitschaft gedankt. Des weiteren möchte ich allen Mitarbeitern des Geologisch-Paläontologischen Instituts, des Laboratoriums für Geochronologie, des Instituts für Umwelt-Geochemie, des Mineralogischen Instituts und der Heidelberger Zement AG, die mich bei der Durchführung der Analysen unterstützt haben, meinen Dank aussprechen.

Den Mitarbeitern der Geologischen Landesämter von Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz und Bayern sowie des Service Géologique, Luxembourg möchte ich für ihre Hilfe bei der Probenbeschaffung und für die Anregungen in den verschiedenen Phasen dieser Arbeit danken.

Der Forschungsabteilung der Hoechst AG, Frankfurt am Main danke ich für die kostenlose Bereitstellung von Verbrauchsmaterialien im Rahmen der Labortätigkeiten. Für die Unterstützung bei der Durchführung von Röntgenfluoreszenz-Analysen und die vielen fachlichen Diskussionen danke ich Herrn Dr. A. Rüttimann, Terrachem Analysenlabor GmbH, Mannheim. Herrn Dipl.-Ing. K. Mierswa sei für seine kompetente Beratung in patentrechtlichen Fragen und die Durchführung der Anmeldeformalitäten gedankt. Herrn Dr. J. Szulc, Universität Krakau danke ich für seine Hinweise und den regen Austausch während seiner Zeit in Heidelberg. Für die kostenlose Zusendung von Literatur danke ich Frau Dr. A. Götz und Herrn Dr. T. Simon. Mein Dank gilt weiterhin Herrn M. Gastner und Herrn H. Ebert für ihre stete Bereitschaft zur Zusammenarbeit und ihr großes Engagement bei der Lösung technischer Probleme.

Für ihre stete Ermutigung und menschliche Unterstützung in allen Phasen meines Studiums danke ich meiner Lebenspartnerin und meinem Vater.

Nicht zuletzt möchte ich auch für die finanzielle Unterstützung des Dissertationsvorhabens danken, die im Rahmen eines Promotionsstipendiums vom Land Baden-Württemberg für den Zeitraum von zwei Jahren gewährt wurde. Herrn Prof. Dr. D. Heling gilt hierbei mein besonderer Dank für die kritische Durchsicht und Begutachtung meiner Graduiertenförderungs-Anträge.

Zusammenfassung

Die Nichtkarbonatfraktion des Unteren Muschelkalks (Mittlere Trias) wurde anhand von sechs Bohrprofilen aus dem südlichen Germanischen Becken mittels konventioneller und isotopengeochemischer Methoden analysiert. Die Untersuchungen wurden an unverwittertem Bohrkernmaterial durchgeführt, das die Abfolge des Unteren Muschelkalks in unterschiedlichen Faziesbereichen erfaßt. Die Tonfraktion besteht im wesentlichen aus der Mineralphase Illit, daneben kommen Illit-Smektit, Kaolinit und Chlorit vor. Am Übergang zum Mittleren Muschelkalk tritt das Tonmineral Talk, im Oberen Buntsandstein (Röt) das Tonmineral Corrensit auf. Als Nichtkarbonate wurden neben Quarz, Feldspat und Sulfaten auch die Schwerminerale Hämatit, Goethit, Pyrit und Sphalerit röntgenographisch nachgewiesen.

In der Tonfraktion wurden Borkonzentrationen zwischen 150 und 275 ppm gemessen. Innerhalb der Muschelkalk-Abfolge lassen sich charakteristische Verteilungsmuster identifizieren, die in allen analysierten Profilen wiederkehren. Die hohe Korrelation der Wertegruppen weist darauf hin, daß über den wechselnden Borgehalt der Tonfraktion Paläosalinitäts-Schwankungen abgebildet wurden. Im Unteren Muschelkalk ist ein kontinuierlicher Anstieg der Werte festzustellen. Dabei zeigen die weiter südlich gelegenen Profile höhere Gehalte. Diese Tatsache spricht gegen eine zeitweise bestehende Meeresverbindung mit der Tethys im Pelson. Die höhere Streuung der Gehalte an der Grenze zum Mittleren Muschelkalk weist auf die zunehmende Einschnürung des südlichen Germanischen Beckens hin. Parallel dazu steigt auch der Magnesiumgehalt der Chlorite im oberen Teil der Abfolge an.

Die isotopische $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Datierung der Illite ergibt Alterswerte von 196 - 236 Ma (Fraktion 2 - 1 μm) sowie 175 - 208 Ma (Fraktion < 1 μm). Das Mineralbildungsalter der Illite liegt damit deutlich unter dem Sedimentationsalter des Unteren Muschelkalks. Die Altersdifferenz der Fraktionen 2 - 1 μm und < 1 μm deutet auf eine Mischung von authigenen und detritischen Illiten hin. In der feineren Fraktion wurden stets jüngere Alterswerte ermittelt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der von den vielen Autoren vertretenen Auffassung, daß die nichtkarbonatische Tonfraktion des Unteren Muschelkalks aus nicht bzw. nur wenig verändertem Verwitterungsmaterial besteht. In diesem Fall müßten die Illite ein mindestens karbonisches Entstehungsalter (> 295 Ma) besitzen.

Die mittels Rasterelektronenmikroskopie untersuchte Morphologie der Illite und Illit-Smektite sowie die Verteilung der Halbwertsbreiten belegen eine teufenabhängige Smektit-Illit-Transformation im zentralen Teil des Germanischen Beckens. Darüber hinaus impliziert die Analyse der Illit-Wachstumsmechanismen ein spezifisches Korngrößenwachstum durch Ostwald-Reifung. Im Verlauf dieses selektiven Lösungs-Fällungsprozesses wird in einem geschlossenen Reaktionssystem durch Verminderung der freien Grenzflächenenergie ein energetisch günstigerer Zustand angestrebt. Die Form der log-normalen Kristallitgrößenverteilungskurve weist darauf hin, daß noch kein finales Stadium erreicht wurde. Da während des Reifungsprozesses kein externer Stoffaustausch erfolgte, blieb die chemische Zusammensetzung der Illite weitgehend erhalten.

Inhalt

1. Einleitung

1.1 Zielsetzung	1
1.2 Bisherige Untersuchungen	4
1.3 Geologischer Rahmen	6
1.3.1 Paläogeographische Entwicklung	6
1.3.2 Lithologie und Faziesräume	9
1.3.3 Stratigraphische Gliederung	12

2. Probenmaterial

2.1 Lage der Bohrungen	18
2.2 Probenahme	19

3. Methodik

3.1 Probenaufbereitung	28
3.1.1 Unlöslicher Rückstand	28
3.1.2 Dispersion der Tonminerale	29
3.1.3 Korngrößentrennung	31
3.2 Mineralphasenanalyse	34
3.2.1 Präparation	34
3.2.2 Meßkonfiguration	38
3.2.3 Diffraktometrie an Tonmineralphasen	41
3.2.4 Quellfähigkeitsanalyse mittels Ethylenglykol	43
3.2.5 Nachweis von Kaolinit mittels Dimethylsulfoxid bzw. Formamid	44
3.2.6 Dehydration durch Glühen	46
3.2.7 Quantitative Bestimmungsmethoden	47
3.2.8 Bestimmung der Kristallitgrößen	50
3.2.9 Eichung der Kristallinitätsdaten	51
3.3 Geochemische Analysen	52
3.3.1 Bestimmung der Karbonatgehalte	52
3.3.2 Röntgenfluoreszenzanalysen	52
3.3.3 Bestimmung der Borgehalte (Tonfraktion)	53
3.4 $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Datierung (Tonfraktion)	53
3.4.1 Grundlagen	53
3.4.2 Meßpräparate	54

3.5 Lichtmikroskopische Untersuchungen	55
3.6 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	55

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Karbonatminerale	56
4.2 Rückstandsmenge	59
4.3 Silt/Ton-Verhältnis	64
4.4 Bestandteile des unlöslichen Rückstands	68
4.4.1 Quarz	68
4.4.2 Feldspat	69
4.4.3 Sulfatminerale	71
4.4.4 Schwerminerale	73
4.4.4.1 Hämatit	73
4.4.4.2 Goethit	75
4.4.4.3 Pyrit	76
4.4.4.4 Bleiglanz (Galenit)	77
4.4.4.5 Zinkblende (Sphalerit)	78
4.4.5 Phyllosilikate	79
4.4.5.1 Biotit	79
4.4.5.2 Muskovit	80
4.4.5.3 Illit	81
4.4.5.4 Illit-Smektit	84
4.4.5.5 Kaolinit	88
4.4.5.6 Chlorit	91
4.4.5.7 Corrensit	94
4.4.5.8 Talk	97
4.5 Quantitative Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands	100
4.5.1 Tonfraktion	100
4.5.2 Siltfraktion	104
4.6 Kristallinität und Kristallitgrößenverteilung	104
4.6.1 Verteilung der Halbwertsbreiten.....	105
4.6.2 Wachstumsmechanismen.....	111
4.7 Geochemische Untersuchungsergebnisse	117
4.7.1 Chlorit	117
4.7.2 Illit	122
4.7.2.1 Bor als Indikator der Paläosalinität	123
4.7.2.2 Borgehalte der Tonfraktion	126

4.8 Ergebnisse der Altersbestimmung	131
4.8.1 Auswahl der Präparate	131
4.8.2 $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter der Illite	132
5. Schlußfolgerungen	138
5.1 Prä- und synsedimentäre Prozesse	140
5.2 Postsedimentäre Prozesse	143
6. Literatur	148
7. Anhang	168

1. Einleitung

1.1 Zielsetzung

Tonminerale sind ein wichtiger Bestandteil von Sedimentgesteinen. Als charakteristische Eigenschaften besitzen sie eine große spezifische Oberfläche sowie eine geringe Teilchengröße. Ihr Durchmesser liegt in der Regel unterhalb von 0,002 mm ($< 2 \mu\text{m}$). Dieser Korngrößenbereich wird daher als Tonfraktion bezeichnet. Die meisten Tonminerale sind Phyllosilikate und besitzen eine pseudo-hexagonale, blättchenförmige Gestalt (*altgriech.* τὸ φύλλον: das Blatt)

Tonminerale entstehen durch die hydrolytische Verwitterung primärer Silikatminerale und werden in den Bodenhorizonten der unterschiedlichen Klimazonen angereichert. Im Zuge der Erosion wird ein Teil dieser Minerale mobilisiert und äolisch oder als suspendierter Detritus über die Flußsysteme ins Meer transportiert. Tonminerale, die den nahegelegenen Festlandsgebieten des Ablagerungsraums entstammen, werden als detritische (allothigene) Minerale bezeichnet (HILLIER 1995).

Wie die Tonmineral-Verteilung in den rezenten ozeanischen Sedimenten zeigt, ist für den größten Teil der Tonminerale eine detritische Herkunft anzunehmen. Das heutige Ablagerungsmuster läßt eine deutliche Zonierung erkennen, die parallel zu den Breitengraden verläuft und unterschiedliche Klimazonen reflektiert (HELING 1988). Aus aktualistischer Sicht sollte sich diese Abhängigkeit auch auf die älteren Sedimente der Erde übertragen lassen. Es kann daher angenommen werden, daß die Sedimentation der Tonminerale im Verlauf der Erdgeschichte von der paläogeographischen Lage der Festlandsgebiete abhängig war und ebenfalls stark durch klimatische Faktoren beeinflusst wurde.

In Kalksteinen treten Tonminerale meist in feinverteilter Form auf. Da die Ablagerung der Tonminerale gleichzeitig mit der Karbonatausscheidung erfolgt, entsteht häufig eine kalkig-mergelige Gesteinsfolge mit variablem Tonmineralgehalt. Durch eine wechselnde mineralogisch-geochemische Zusammensetzung des terrigenen Detritus kann im Verlauf der Sedimentation eine stratigraphische Zeitmarke entstehen (vgl. CHAMLEY 1989). Ein isochrones Signal wird dann abgebildet, wenn der detritische Tonmineralanteil in allen Faziesbereichen des Ablagerungsraums zeitgleich sedimentiert wird.

Im Unteren Muschelkalk (Mittlere Trias) könnte ein solches Signal z.B. durch eine wechselnde Zusammensetzung der Ausgangsgesteine in den umliegenden Liefergebieten entstanden sein (Böhmisches Massiv, Vindelizisches Land, London-Brabant-Massiv). Auch eine starke Veränderung der klimatischen Verhältnisse würde sich auf die Zusammensetzung der Tonfraktion auswirken (WEAVER 1989). Korrelierbare Horizonte, die eine Parallelisierung der Schichten ermöglichen, wären in dieser lithologischen Einheit besonders hilfreich, da mangels Leitfossilien bis heute keine biostratigraphische Zoneneinteilung existiert.

Der Untere Muschelkalk bildet im südlichen Germanischen Becken eine sehr gleichmäßig entwickelte Karbonatgesteinsfolge, in der kaum stratigraphisch verwertbare Leithorizonte auftreten.

ten. Die in der Vergangenheit aufgestellten lithostratigraphischen Gliederungen sind keineswegs einheitlich und können in der Regel nicht überregional korreliert werden. Aus diesem Grund wurde der Untere Muschelkalk u.a. von SCHWARZ (1970) in unterschiedliche Faziesräume gegliedert (s.a. GEYER & GWINNER 1991). Die nichtkarbonatische Tonfraktion der Muschelkalksedimente wurde jedoch im Hinblick auf ihren stratigraphischen Aussagewert bisher kaum untersucht. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich für die vorliegende Arbeit die grundsätzliche Fragestellung:

- I. Lassen sich als Alternative zur biostratigraphischen Gliederung aus der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Nichtkarbonatfraktion stratigraphisch verwertbare Profilmerkmale ableiten? Wurden eventuell durch andere sedimentologische oder geochemische Parameter isochrone sedimentäre Signale abgebildet? Ergeben sich hieraus möglicherweise Anhaltspunkte, die eine bessere Gliederung der Schichten innerhalb der Abfolge und am Übergang zum Buntsandstein bzw. Mittleren Muschelkalk zulassen?

Da für die Beantwortung dieser Frage ein statistisch relevantes Datenkollektiv benötigt wurde, war es zunächst notwendig, eine Bestandsaufnahme aller in der Nichtkarbonatfraktion vertretenen Mineralphasen im südlichen Germanischen Becken durchzuführen. Hierbei sollte repräsentatives Bohrkernmaterial aus unterschiedlichen Faziesbereichen beprobt werden, welches die gesamte Abfolge des Unteren Muschelkalks erfaßt (Kap. 2).

Bisher wurde die genetische Entwicklung von Tonmineralen in Karbonatgesteinen nur in geringem Ausmaß untersucht (vgl. KRALIK & SCHRAMM 1994). Über authigene Neubildungen von Tonmineralphasen in Karbonaten ist relativ wenig bekannt. Die meisten in der Vergangenheit vorgenommenen Untersuchungen wurden im Rahmen der Erdölexploration an Tonschiefern oder Sandsteinen durchgeführt (u.a. LEE et al. 1989). Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Speichervermögen der erdölführenden Schichten, welches u.a. davon abhängt, ob der Porenraum im Verlauf der Diagenese durch neugebildete Tonmineralphasen zementiert wurde (s.a. WEAVER 1958, ALMON et al. 1976, BOLES & FRANKS 1979, HAMILTON et al. 1989).

Eine Neubildung von Tonmineralen kann entweder syn- oder postsedimentär durch Anpassung an die chemische Zusammensetzung des Meer- bzw. Porenwassers oder im Zuge veränderter Druck- und Temperaturbedingungen stattfinden. Synsedimentäre Tonmineralphasen werden zum Zeitpunkt der Sedimentation gebildet. Sie besitzen ein ähnliches Alter wie die Karbonate und Evaporite des Ablagerungsraums. Postsedimentäre Tonmineralphasen entstehen durch sekundäre Wachstums- oder Umbildungsprozesse im Verlauf der Diagenese.

In Sedimentgesteinen wurde häufig angenommen, daß bis zu einer Versenkungstiefe von 2 km keine signifikante Modifikation des detritischen Tonmineralspektrums erfolgt (s. CHAMLEY 1989). In den diagenetisch verfestigten Kalksteinen erschien die Bildung sekundärer Tonmineralphasen aufgrund der vollständigen Zementation der mikritischen bzw. sparitischen Karbonatmatrix unwahrscheinlich. So wird auch im Fall des Unteren Muschelkalks von allen bisherigen Bearbeitern die Meinung vertreten, daß die Tonmineralfraktion im wesentlichen aus unverändertem

detritischen Verwitterungsmaterial besteht (u.a. FÜCHTBAUER 1950, STARKE 1970, TRUCKENBRODT 1976, LIPPMANN & BERTHOLD 1992).

Bei dieser Aussage handelt es sich jedoch in den meisten Fällen weniger um das Ergebnis analytischer Untersuchungen, sondern vielmehr um die Annahme, daß eine sekundäre Tonmineralneubildung in nichtmetamorphen Karbonatgesteinen kaum zu erwarten ist (s. HELLER-KALLAI et al. 1973). Gegen diese Annahme spricht, daß z.B. Smektite sehr empfindlich auf diagenetische Einflüsse reagieren und im Verlauf der Versenkung meist starken mineralischen Veränderungen unterliegen (HOWER et al. 1976). Da Veränderungen in der qualitativen oder quantitativen Zusammensetzung der Nichtkarbonatfraktion somit auch durch diagenetische Neu- oder Umbildungen verursacht werden können, ist häufig nicht klar, durch welchen Prozeß sie entstanden sind. Prinzipiell können Tonminerale sowohl detritischer als auch authigener Herkunft sein.

Die Deutung von mineralogisch-geochemisch signifikanten Profilvermerkmale ist somit indirekt auch mit der Frage nach der Herkunft und Entstehung der entsprechenden Mineralphasen verbunden. Aus diesem Zusammenhang leitet sich die zweite zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit ab:

- II. Handelt es sich bei den Nichtkarbonaten und insbesondere bei den Tonmineralen des Unteren Muschelkalks um ausschließlich detritische Bildungen? Wurden im Verlauf der diagenetischen Entwicklung des Sedimentgesteins auch authigene Tonmineralphasen gebildet? Reflektiert die Zusammensetzung der nichtkarbonatischen Tonfraktion das sedimentäre oder das diagenetische Environment?

Unter dem Aspekt, daß eventuell sekundär entstandene Tonmineralphasen existieren, erschien vor allem die Frage nach möglichen Tonmineral-Bildungsprozessen interessant:

- III. Wenn im Unteren Muschelkalk im Verlauf der Diagenese authigene Tonmineralphasen gebildet wurden, wann sind diese sekundären Neubildungen entstanden? Welcher Wachstumsprozeß ist dafür verantwortlich? Was sind die Einflußfaktoren der Reaktion?

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit, die genetische Entwicklung der Tonminerale am Fallbeispiel des Unteren Muschelkalks zu untersuchen und ihre Verwendbarkeit als stratigraphische Zeitmarken bzw. geochemische Faziesindikatoren zu klären. Mit Hilfe geeigneter Analysemethoden sollte versucht werden, die mineralogische und geochemische Zusammensetzung der Nichtkarbonate zu charakterisieren sowie möglicherweise vorhandene Neubildungen zu identifizieren. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Unterscheidung von authigenen und detritischen Mineralphasen sowie die möglichen Prozesse der Mineralbildung von Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit soll darüber hinaus die bestehende Kenntnislücke über die vertikale und laterale Verteilung der Tonminerale im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens schließen, indem sie das gesamte Nichtkarbonatspektrum in den zentralen und randnahen Faziesbereichen anhand von repräsentativem Bohrkernmaterial erfaßt.

Zur Bearbeitung dieser Fragestellungen waren die folgenden Analysemethoden vorgesehen:

Röntgenographische Analyse der Nichtkarbonate (qualitativ und quantitativ)
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Tonminerale
Diffraktometrische Bestimmung der Tonmineral-Kristallinitäten
Geochemische Spurenelementanalyse der Tonfraktion (RFA, ICP)
Isotopische $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Datierung von Tonmineralpräparaten

1.2 Bisherige Untersuchungen

Obwohl für den Unteren Muschelkalk Süddeutschlands eine Vielzahl lokaler lithostratigraphischer Bearbeitungen existiert, liegen zum silikatischen Mineralbestand vergleichsweise wenige Untersuchungen vor. Bei den in der Vergangenheit durchgeführten Arbeiten wurde meist Probenmaterial aus Tagesaufschlüssen verwendet. Da jedoch übertage anstehende Gesteinschichten stets Verwitterungseinflüssen ausgesetzt sind, muß eine Veränderung ihres Tonmineralspektrums in Betracht gezogen werden. Der Aussagewert von Proben aus Tagesaufschlüssen ist daher begrenzt.

Detaillierte sedimentpetrographische Analysen an unverwitterten Bohrkernen, die eine durchgehende Beprobung längerer Abschnitte beinhalten, wurden bisher lediglich ansatzweise durchgeführt (LIPPMANN & BERTHOLD 1992). Häufiger beschränkte man sich auf eine stichprobenweise Bestimmung des Mineralbestands, was aufgrund der geringen Anzahl von Proben zu nicht repräsentativen Ergebnissen führte. Über die laterale und vertikale Verteilung der nichtkarbonatischen Mineralassoziationen im Germanischen Muschelkalkbecken existieren daher nur sehr lückenhafte Daten.

Die ersten Untersuchungen zum silikatischen Mineralbestand des Unteren Muschelkalks wurden von FÜCHTBAUER in den Jahren 1949 - 1950 durchgeführt. Von 32 Gesamtgesteinsproben des Göttinger Muschelkalks (mu - mo) wurden die mineralogische und chemische Zusammensetzung der nichtkarbonatischen Rückstände bestimmt. Aus dem Unteren Muschelkalk wurden insgesamt 11 Proben aus Tagesaufschlüssen bearbeitet. Die Röntgenanalyse der Feinstfraktionen ergab eine vorherrschende Mineralassoziation von Illit und Quarz, wobei auch geringe Mengen von Kaolinit nachgewiesen wurden. Die Existenz des Vierschichtminerals Chlorit sowie quellfähiger Tonmineralphasen war im Unteren Muschelkalk zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt.

Im Gegensatz dazu identifizierte STARKE (1970) in 12 Proben aus dem Ostteil des Germanischen Muschelkalks (Mecklenburg, Brandenburg, Thüringen) außer Illit und Kaolinit auch Chlorit und quellfähige Illit-Montmorillonit-Strukturen. Aus dem Mittleren Muschelkalk wurden Chlorit-Smektit-Wechselagerungen beschrieben, die als Bildung eines salinar-lagunären Ablagerungsmilieus gedeutet wurden. Das Auftreten quellfähiger Mixed-Layer-Mineralen, u.a. auch von Corrensit, war zuvor bereits von LIPPMANN (1956) und BECHER (1965) im Oberen Buntsandstein beobachtet worden. Die Untersuchungen STARKES wiesen außerdem auf eine differenzierte Verteilung der Tonminerale im Ablagerungsraum hin.

TRUCKENBRODT (1976) konnte daraufhin am Beispiel der nordostbayerischen Randfazies zeigen, daß im Unteren Muschelkalk die Zusammensetzung der Tonfraktion innerhalb des Sedimentationsbeckens variiert. Dabei wurde neben 38 Proben aus natürlichen Aufschlüssen auch vier Proben einer Kernbohrung bearbeitet (Bohrung Wollau 2, HAUNSCHILD & SCHRÖDER 1960). Aufgrund der geringen Probenzahl stand jedoch auch bei diesen Untersuchungen keine statistisch relevante Datenmenge zur Verfügung. Als maximalen Vertikalabstand zweier Probenpunkte im Profil gibt TRUCKENBRODT (1976) eine Distanz von 15 m an. Stratigraphische Wechsel in der Zusammensetzung der Silikatfraktion konnten daher aufgrund der geringen Auflösung des Beprobungsrasters weder in qualitativer noch quantitativer Hinsicht erfaßt werden.

In neuerer Zeit wurden Daten zum silikatischen Mineralbestand des Unteren Muschelkalks von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) veröffentlicht. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden insgesamt 16 Proben einer 1987 bei Geislingen am Kocher abgeteufte Bohrung analysiert (Mittlerer Wellenkalk bis Röt). Zur Ergänzung des Profils wurden im Abstand von 5 - 10 m vier weitere Proben aus einem nahegelegenen Tagesaufschluß genommen (Basisschichten des mm bis *Spiriferina*-Bank). Die Arbeit von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) beinhalten neben röntgen-diffraktometrischen Analysen erstmals elektronenmikroskopische Aufnahmen sowie Daten zur Illitkristallinität.

In einer von GENG (1995) unternommenen Studie wurde die diagenetische Entwicklung der Muschelkalk-Karbonate in den internen und externen Bereichen des Oberrheingrabens untersucht. In diesem Zusammenhang wurden an Proben unterschiedlicher Versenkungstiefe Kristallinitäts- und Vitrinit-Reflektionsmessungen durchgeführt. Im Muschelkalk des Rheingrabens konnten insgesamt sechs Calcitcement-Generationen und vier Stadien der Dolomitisierung unterschieden werden.

Die von KLEINSCHNITZ (1996) durchgeführte Bearbeitung befaßt sich mit den Chlor- und Sulfidschwefelgehalten im Abbaugebiet des Unteren Muschelkalks von Karsdorf (Querfurter Mulde, Sachsen-Anhalt). Ziel dieser Untersuchungen war eine optimierte Gewinnung besonders chlorarmer Karbonate im Hinblick auf die Nutzung als Zementrohstoff. Dafür mußte die vorrangige Bindungsform des Chlors bestimmt werden. Im Verlauf der Bearbeitung zeigte sich, daß eine deutliche Korrelation mit dem petrographischen und geochemischen Charakter der Nichtkarbonatfraktion besteht. Der Chlorgehalt der Muschelkalk-Karbonate wird hauptsächlich von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Phyllosilikate gesteuert, obwohl diese in der Regel nur einen geringen Anteil des Gesamtgesteins ausmachen. Das Element Chlor ist vor allem an die Tonminerale Illit und Chlorit gebunden und wird anstelle von Hydroxyl-Ionen, bzw. in Form von Magnesiumhydroxylchlorid-Gruppen in die entsprechenden Strukturen eingebaut (vgl. JOHNS 1963).

Im Rahmen unveröffentlichter Diplomarbeiten wurden sedimentpetrographische Analysen zum Mineralbestand des Muschelkalks von MEDUNA (1982), MEYERING (1986) und SCHRÖDER (1987) durchgeführt. Dabei wurde neben natürlichen Profilen zum Teil auch Probenmaterial der Bohrungen Dinkelsbühl (Mittelfranken), Schleid und Bickendorf (Trier-Bitburger Mulde) bearbeitet.

1.3 Geologischer Rahmen

1.3.1 Paläogeographische Entwicklung

Nach dem Zerfall des Superkontinents Pangäa befand sich Mitteleuropa zu Beginn des Anis (241 Ma, MENNING 1992) im ariden Subtropengürtel der Nordhalbkugel in der Nähe des 20. Breitengrads.

In seinem Zentrum erstreckte sich das Muschelkalkmeer in Form des Germanischen Beckens vom Französischen Zentralmassiv (London-Brabant Massiv) bis zum Rand des Fenno-Scandisches Hochgebiets in Ost-Polen und war im Süden durch das Vindelizisch-Böhmische Massiv vom äquatornahen Tethysmeer getrennt.

Der morphologisch exponierte Ostteil des Rheinischen Schiefergebirges war durch eine Meeresstraße vom London-Brabanter Massiv getrennt (axiale Depression der Eifeler Nord-Süd-Zone) und bildete die sog. Rheinische Insel (WALTER 1992). Ihre Existenz wird jedoch teilweise angezweifelt (LUKAS 1991 u. 1993).

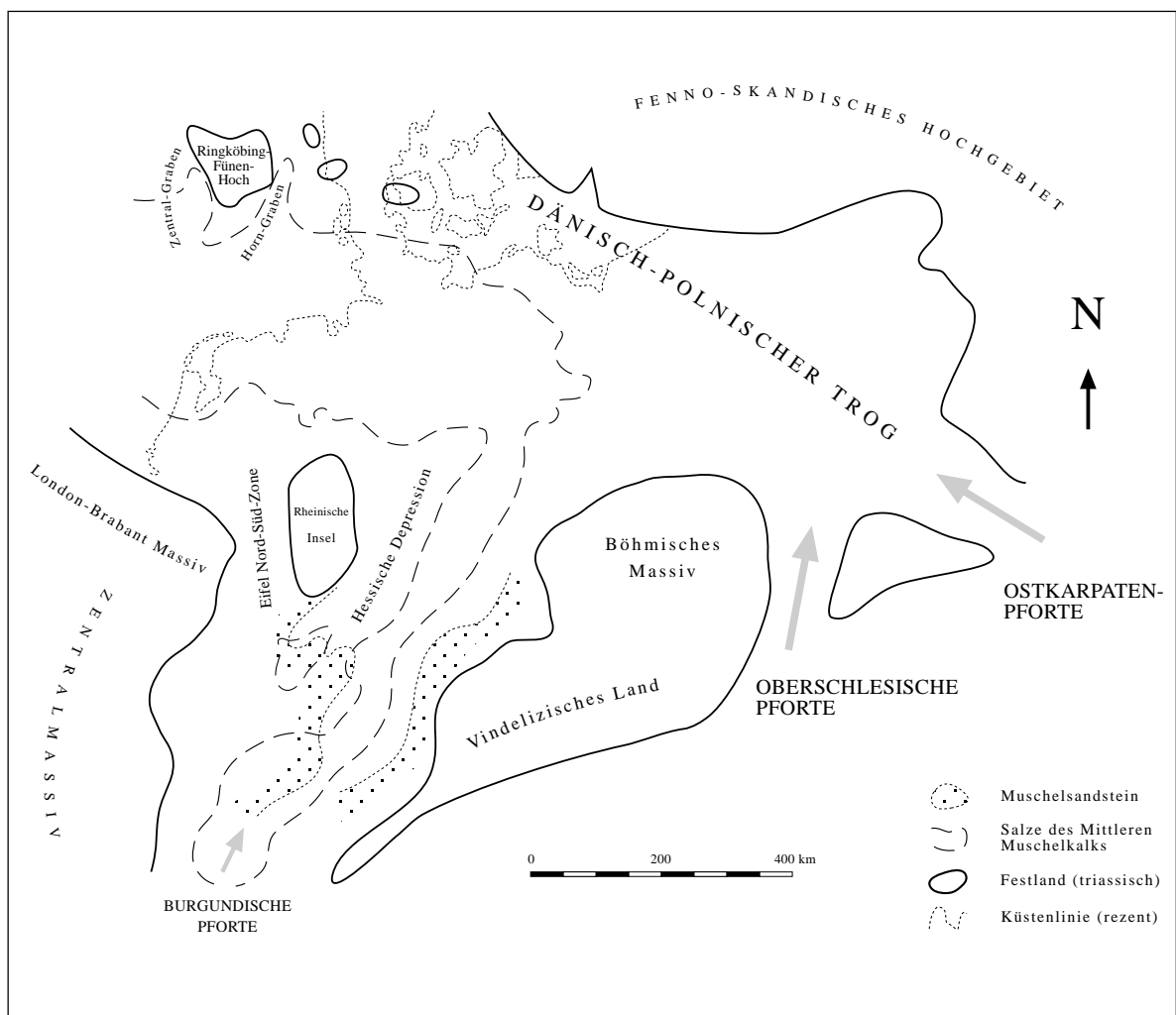
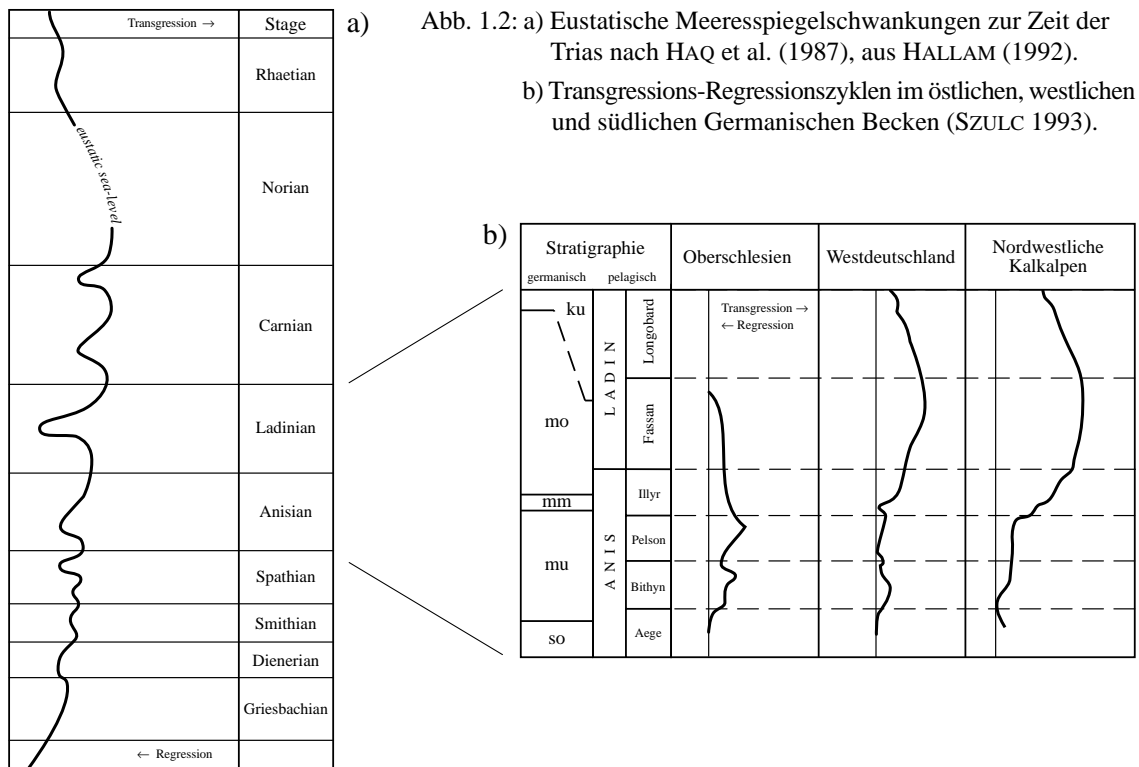


Abb. 1.1: Paläogeographie des Germanischen Beckens zur Zeit des Muschelkalks, umgezeichnet nach ZIEGLER (1990).

Nach Nordwesten erstreckte sich das Muschelkalkmeer über das heutige Nordseebecken und das Ringköbing-Fünen-Hochgebiet bis zur Ostküste Englands.

Die Transgression des Muschelkalkmeers begann während des mittleren Anis und wurde durch einen globalen Anstieg des Meeresspiegels ausgelöst (AIGNER & BACHMANN 1993). Hierbei drang das Wasser der Tethys über die Ostkarpatische und Oberschlesische Meerenge nach Polen und Norddeutschland sowie nach Westen in die südliche Nordsee ein. Nach Südwesten gelangte es entlang der Achse der Hessischen Depression bis in das Gebiet der Burgundischen Pforte.

Der Meeresvorstoß vollzog sich damit über ein Muster von Subsidenzonen, welches zu Beginn der Trias aufgrund vorangegangener tektonischer Dehnungsbewegungen entstanden war (Tornquist-Linie, Schlesisch-Mährische Transversalstörung, Dänisch-Polnische Senke, Hessische Depression, etc.).



Gemäß der Ausbreitungsrichtung der Transgression begann die Sedimentation im Ostteil des Germanischen Beckens wesentlich früher als in den übrigen Beckenbereichen. Nach SZULC (1993) wurden die ältesten Muschelkalksedimente Oberschlesiens (Gogoliner Schichten) bereits an der Grenze Aege - Bithyn im Unteren Anis gebildet. ZIEGLER (1990) postuliert dagegen, daß sich die Überflutung der Ablagerungsgebiete des Oberen Buntsandsteins ziemlich rasch vollzog und nicht weit über dessen Begrenzung hinausging. Der eher graduelle Verlauf der Transgression kommt auch in der Tatsache zum Ausdruck, daß zum Zeitpunkt vollmariner Karbonatsedimentation im Osten westlich des Rheins noch terrestrischer Volzien-Sandstein ab-

gelagert wurde (HAGDORN & SIMON 1988). In Übereinstimmung damit stellt KOZUR (1974) die intraklastenführenden Konglomeratbankschichten Nord-Baden-Württembergs ins Bithyn.

Nach HAGDORN et al. (1991) wurden die axialen Bereiche des südlichen Germanischen Beckens bereits vor dem Meeresspiegelanstieg im Unteren Anis durch eine Transgression im Röt überflutet. Dieser folgte im späten Skyth eine Regression, von der jedoch hauptsächlich der westliche Teil des Beckens betroffen war. Auch detaillierte Untersuchungen der Röt/Muschelkalkgrenze in Thüringen weisen darauf hin, daß sich die Transgression in mehreren Vorstößen und Rückzügen vollzog (ZIEGENHARDT 1966, JUBITZ 1958). Im Ostteil des Beckens (z.B. Polen) wurden zu diesem Zeitpunkt aufgrund der tethysnahen Lage bereits Karbonate sedimentiert.

Während im tieferen Unteren Muschelkalk lediglich über die Ostkarpaten-Pforte eine Meeresverbindung zur Tethys bestand, öffnete sich im höheren Unteren Muschelkalk (ab Mittlerer Wellenkalk) auch die Oberschlesische Pforte. Dies führte einerseits zu einem erhöhten Wasseraustausch mit der Tethys, andererseits auch zu einer besseren internen Zirkulation innerhalb des Randmeeres. Von Beginn des Oberen Wellenkalks (mu) bis in den Mittleren Muschelkalk bildete schließlich die Oberschlesische Pforte die Hauptverbindung zur Tethys. Die Ostkarpatische Meeresstraße blieb daneben bis in den oberen Bereich des Oberen Wellenkalks bis zur Pelson/Illyr-Grenze geöffnet (KOZUR 1974).

Aufgrund der wechselnden Meeresverbindung zur Tethys wurde der Germanische Faziesraum durch pelagische Faunen unterschiedlicher Herkunft bevölkert. Während die Faunen des Unter-Anis über die Ostkarpaten-Pforte vom nördlichen Teil des Tethysmeers her einwanderten (asiatische Provinz), entstammten die Faunen des höheren Anis der westlichen Tethys (australpine Provinz) und immigrierten über die Oberschlesische Meerenge (SENKOWICZOWA & SZYPERKO-SLIWCZYNSKA 1975, MOSTLER 1993).

Während des frühen Ladins wurde im Mittleren Muschelkalk der Zugang zur Tethys stark eingeschränkt (ZIEGLER 1990). Die Karbonatsedimente Polens enthalten eine verarmte Tethysfauna, wogegen im zentralen und westlichen Teil des südlichen Germanischen Beckens evaporitische Bedingungen vorherrschten. Dies wird durch das Auftreten weitverbreiteter dolomitischer, sulfatischer und chloridischer Ablagerungen in Norddeutschland, in der südlichen Nordsee und auch in der hessisch-burgundischen Senkungszone dokumentiert (GAERTNER & RÖHLING 1993). Im allgemeinen war die Bildung von Salzen auf den zentralen Teil beschränkt, da dieser im Vergleich zu den Beckenrandbereichen durch höhere Subsidenzraten gekennzeichnet war (WOLBURG 1969).

Nach KOZUR (1974) bestand bis zum zweiten Salinarzyklus des Mittleren Muschelkalks noch keine direkte Verbindung des südlichen Germanischen Beckens zur Tethys. Auch ZIEGLER (1990) nimmt an, daß ein Wasseraustausch mit dem Tethysmeer erst im Oberen Muschelkalk zustande kam, wodurch anschließend unter offenermarinen Bedingungen ausgedehnte Karbonatplattformen entstanden. Radiolarienfunde aus dem Unteren Muschelkalk des Südschwarzwalds (BRAUN 1983) weisen jedoch darauf hin, daß eventuell bereits im Pelson eine zeitweise Verbindung zur pelagischen Tethys im Süden existierte (HAGDORN et al. 1991, MOSTLER 1993). Diese These zeigt gewisse Parallelen zu den mikrofaziellen Daten von GÖTZ (1996), wonach die laterale

Verteilung der Faziestypen im mitteldeutschen Sedimentationsraum auf eine Zunahme der Wassertiefe von NNW nach SSE hinweist. Nach FRANK (1931) spricht das Auftreten von *Ceratites antecedens* zwischen *ecki*- und *vulgaris*-Hauptlager in Württemberg für die gelegentliche Überflutung einer im Süden gelegenen Schwellenregion (s.a. STRIGEL 1926).

Tektonisch ist die Öffnung dieser Meeresstraße auf Senkungstendenzen im Bereich des Rhonetalgrabens, der Hessisch-Burgundische Senke, des Nancy-Pirmasens-Beckens und des Trierer Beckens zurückzuführen (WOLBURG 1969, SCHRÖDER 1982). Die Entwicklung des Germanischen Beckens war somit an eine großräumige Dehnungstektonik gebunden, die durch das Entstehen globaler Riftsysteme im nordatlantischen und arktischen Raum sowie im Bereich der Tethys verursacht wurde. In Nordwest- und Mitteleuropa führte dies flexurbedingt zur Bildung eines komplexen Musters von Subsidenzzonen (WALTER 1992).

1.3.2 Lithologie und Faziesräume

Der Untere Muschelkalk tritt in der süddeutschen und lothringischen Schichtstufenlandschaft in der Regel als leicht nach SE bzw. NW einfallende, wellig geschichtete, dünnbankige Kalksteinformation zu Tage und wird von Gesteinen der höheren Mitteltrias bis obersten Jura bedeckt. Über der Schichtstufe des Unteren Muschelkalks folgt ein meist morphologisch flacherer Anstieg im Mittleren Muschelkalk, welcher überragt häufig nur in Form seiner Residualbildungen ansteht.

Westlich des Rheins ist der Untere Muschelkalk hauptsächlich im Saargebiet, der Pfalz sowie in Elsaß und Lothringen aufgeschlossen. Östlich des Rheins befinden sich klassische Aufschlußgebiete in Südhessen, Franken und in der Oberpfalz, im Kraichgau, im Odenwald und im Bauland sowie am Südostrand des Schwarzwalds.

Die Sedimente des süddeutschen Unteren Muschelkalks wurden in einem breiten Meeresarm abgelagert, der sich vom Zentrum des Germanischen Beckens aus nach Südwesten erstreckte (Abb. 1.1). Das kontinentale Randmeer wurde zur Zeit der unteren Mitteltrias von den Festlandsgebieten des Böhmischo-Vindelizischen Massivs und des Gallischen Lands (London-Brabant Massiv, Zentralmassiv) begrenzt.

Nach GEYER & GWINNER (1991) kann für weite Teile des Unteren Muschelkalks in Süddeutschland von einem sehr ebenen, seichten Sedimentationsraum mit geringer Wasserzirkulation ausgegangen werden. Auch SCHWARZ (1975) interpretiert die Entstehungsgeschichte dieser Gesteine als Ablagerungen eines fossilen Wattenmeers. Als rezenter Vergleich werden häufig die Verhältnisse am Persischen Golf herangezogen, wo auf einer flach einfallenden Rampe Karbonate sedimentiert werden (KENDALL & SKIPWITH 1969, SHINN 1969, PURSER & SEIBOLD 1973). Für das Muschelkalkmeer wird angenommen, daß die geringe Wassertiefe in Verbindung mit dem ganzjährig ariden Klima zur Bildung vertikaler Temperatur- und Salinitätszonen führte, wobei die salzhaltigeren Wassermassen der tieferen Beckenbereiche von Oberflächenwasser mit geringerer Salzkonzentration überlagert wurden (GEYER & GWINNER 1991). Durch diesen stabilen Gleichgewichtszustand stellten sich in Phasen geringer Wasserbewegung anoxische Bedin-

gungen ein, unter denen hauptsächlich mikritische Kalkschlämme im Wechsel mit fossilarmen Ton- und Mergelhorizonten sedimentiert wurden. Diese sogenannten Wellenkalk bilden den Hauptteil der Ablagerungen des Unteren Muschelkalks.

SEILACHER (1993) interpretiert dagegen die Karbonate des Wellenkalks als Sedimente einer tieferen Beckenfazies, in der das Bodenleben schon ursprünglich durch Übersalzung und Sauerstoffarmut reduziert wurde und begründet diese These mit dem Erhaltungszustand von Schalencephalopoden (*Beneckeia*) und dem Vorkommen von Radiolarien (vgl. BRAUN 1983) und *Solemya*-Gängen.

Im Hangenden des Röt setzt der Untere Muschelkalk mit dem Grenzgelbkalk ein, welcher im Nordschwarzwald auch als Liegende Dolomite (SCHMIDT 1907) bzw. als Plattendolomit (SCHWARZ 1970) bezeichnet wurde. Im nördlichen Kraichgau liegt sein Magnesiumkarbonatgehalt etwa bei 30 % (SIMON et al. 1992). Die meist fein geschichteten dolomitischen Mudstones enthalten lagenweise Anreicherungen von terrigenen Siliziklastika. Ihre Gelbfärbung ist nach PAUL & FRANKE (1977) durch die Freisetzung und anschließende Oxidation von Fe^{2+} aus dem Dolomit entstanden. Solche dedolomitierten Kalkmergel werden von TUCKER (1990) als charakteristische Sedimente des hohen Intertidals bzw. Supratidals gedeutet und entstehen rezent in den flachen Küstenebenen arider Gebiete (LUKAS & WENZEL 1988).

Die hangenden Gesteinsfolgen des Wellendolomits (mu1) und des Wellenkalks (mu2) bestehen dagegen aus feingeschichteten Mudstones des subtidalen Ablagerungsraums, die eine auffällige Linsen- bzw. Flaserschichtung besitzen. Diese lithologische Eigenheit wurde in der Vergangenheit immer wieder zur Namengebung verwendet. SCHWARZ (1970) deutete die Wellenkalk aufgrund ihres charakteristischen Aussehens als tidale Rhythmite. Dagegen kommt LUKAS (1992) auf der Basis von Mikrosondenprofilen zu dem Schluß, daß die Wellentextur auf Drucklösungserscheinungen zurückzuführen ist, da sie entlang sekundär entstandener „solution seams“ verläuft (s.a. KLOTZ 1991). Das Sedimentgefüge ist jedoch andererseits auch durch Fließ- und Strömungsmarken sowie subaquatische Rutschungs- und Belastungsstrukturen gekennzeichnet, die primären Ursprungs sind (debris flows, slumps, load casts, etc.).

Die relativ einförmigen Wellenkalkabschnitte werden von den Horizonten der Oolithbänke, der Terebratelbänke und der Schaumkalkbänke unterteilt. Als Leitbänke bilden sie die Grundlage der lithostratigraphischen Gliederung des Unteren Muschelkalks. Ihre Entstehung kann jedoch innerhalb des gesamten Ablagerungsraums nicht generell als isochron angesehen werden (Kap. 1.3.3). In Tagesaufschlüssen treten die Leitbank-Horizonte meist als harte, plattige oder körnige, zum Teil fossilführende Kalksteinbänke bzw. als detritische, bioklastenreiche Schillbänke in Erscheinung. Neben Intraklasten- und Bioklasten führenden Float-/Rudstones wurden auch Crinoiden-führende Peloid-Wacke-/Packstones sedimentiert.

Die zyklisch auftretenden Bio- und Intraklastbänke wurden von AIGNER (1979 u. 1985) als Tempestite interpretiert, in denen nach episodischen Sturmereignissen aufgearbeitete Schalenbruchstücke und Karbonatsande resedimentiert wurden. In den Zwischenmitteln der Leitbank-Horizonte treten zum Teil früh zementierte Mudstones (Hartgründe) auf, die auf Omissionsphasen durch erhöhte Hydroenergie hinweisen. Im südwestdeutschen Raum wird vor allem die zwi-

schen Terebratel- und Schaumkalkbank auftretende *Spiriferina*-Bank als Leithorizont angesehen. Die etwa 10 - 15 cm mächtige fossilreiche Kalkbank enthält außer dem Brachiopoden *Spiriferina hirsuta* zahlreiche Echinodermenreste. Bisweilen tritt sie auch geteilt, in Form von zwei dicht übereinander liegenden Horizonten auf (KOZUR 1974).

Nach GEYER & GWINNER (1991) wurde die Ausbreitung der benthischen Schalentierfauna durch diese kurzfristigen Sturmereignisse und die damit verbundene erhöhte Wasserzirkulation begünstigt. Während der Ruhephasen wurden die stenohalinen Organismen aufgrund der wachsenden Salzkonzentration stark reduziert. Als Folge des hohen Salzgehalts besitzt die Fauna des Unteren Muschelkalks eine auffällige Artenarmut und häufig auftretende Zwergformen.

Den Abschluß der Wellenkalk-Abfolge bilden nach SCHWARZ (1970) die *orbicularis*-Schichten (mu3), die ihren Namen durch die häufig auf Schichtflächen auftretende Muschel *Neoschizodus orbicularis* erhielten. Von einigen Autoren wird diese Schichtenfolge auch als *orbicularis*-Mergel bezeichnet (BECKSMANN 1954, LODEMANN 1958, SCHWEIZER & KRAATZ 1982). Das Auftreten von *Neoschizodus orbicularis* ist dabei jedoch nicht ausschließlich auf den mu3 beschränkt (vgl. LODEMANN 1961) und kann daher als biostratigraphisches Korrelationsmerkmal nicht verwendet werden.

Die *orbicularis*-Schichten bestehen aus tonhaltigen, zum Teil dolomitischen Karbonatlagen, in denen punktuell Stromatolithen sowie Sulfatschichten vorkommen. Die Fauna der *orbicularis*-Schichten ist stark verarmt. Aufgrund dieser faziellen Merkmale wurden sie von SIMON (1982) zum nachfolgenden Salinarzyklus gerechnet und in den Mittleren Muschelkalk gestellt (s.a. HAGDORN et al. 1991). Im Heilbronner Gebiet tritt im Hangenden der *orbicularis*-Schichten eine bis 1 m mächtige Gips- bzw. Anhydritschicht auf (GEYER & GWINNER 1991), die als Geislinger Bank bezeichnet wird (Locus typicus: Löwenberg bei Geislingen). Die Lithologie dieser Bank ist jedoch recht heterogen, da sie zum Teil aus den Auslaugungs- und Umwandlungsprodukten des Sulfatgesteins besteht. Am Rheingrabenrand bei Leimen ist sie als sparitisch/oolithische Kalksteinbank entwickelt (SIMON et al. 1992) und erinnert damit eher an die typische Erscheinungsform der Schaumkalkbänke. Da sie nicht im gesamten süddeutschen Raum auftritt (SCHWARZ 1970), läßt sie sich im Aufschluß selten eindeutig lokalisieren.

Nach Beschluß der Perm-Trias-Subkommission (1997) wurde die Grenze Unterer/Mittlerer Muschelkalk an die Obergrenze der Oberen (3.) Schaumkalkbank verlegt, da diese weit im Becken verfolgt werden kann. Die *orbicularis*-Schichten bilden demnach die Basis des Mittleren Muschelkalks (BACHMANN & BRUNNER 1998).

Im Unteren Muschelkalk Süddeutschlands treten regional sehr unterschiedlich entwickelte Abfolgen auf. Zwischen Mainfranken und Südschwarzwald sind in den beckenwärts gelegenen Bereichen drei große Faziesräume differenzierbar, die von VOLLRATH (1923) als Meininger, Mosbacher und Freudenstädter Fazies benannt wurden (s.a. SCHWARZ 1970). Im Gegensatz zu diesen karbonatisch ausgebildeten Einheiten ist der Untere Muschelkalk in den östlichen, südöstlichen und westlichen Randbereichen sandig entwickelt und besitzt dort stark reduzierte Mächtigkeiten (vgl. Abb. 1.1). WEISS (1869 a, b) bezeichnete die terrigenen Siliziklastika der saarländisch-lothringischen Randfazies („Grès Coquillier“) als sog. „Muschelsandstein“. GEYER

& GWINNER (1991) schlägt daher folgerichtig als Name für diesen vierten Faziesraum den Begriff „Lothringische Fazies“ vor. Muschelsandstein-Gebiete befinden sich darüber hinaus auch im westlichen Pfälzer Wald sowie in Franken, NE-Bayern und in der Oberpfalz.

In Baden-Württemberg streicht sandiger Unterer Muschelkalk nicht übertage aus, er wurde jedoch unter der Schwäbischen Alb und dem alpinen Molassebecken erbohrt. In Richtung auf die Schweizer Externmassive setzt er sich in Form des sog. Melser Sandsteins nach Süden fort (GEYER & GWINNER 1991).

Im südlichen Germanischen Becken wird der Untere Muschelkalk des Maingebiets (Würzburger Raum, Unterfranken) der sog. Meininger Fazies zugeordnet, er entspricht weitgehend den Profilentwicklungen in Thüringen und Norddeutschland (SCHWARZ 1970). Seine Mächtigkeit liegt zwischen 85 und 95 m.

Kraichgau, Bauland sowie die Untere Neckar-Region gehören zur Mosbacher Fazies. VOLLRATH (1928) faßte hier die Schichten von der Rötgrenze bis zur untersten Konglomeratbank unter dem Sammelbezeichnung „Mosbacher Grenzsichten“ zusammen, da er den Konglomeratbänken einen hohen stratigraphischen Leitwert beimaß. Diese Auffassung kann jedoch unter dem Gesichtspunkt der lateralen Faziesverschiebung nicht mehr aufrechterhalten werden. In der Mosbacher Fazies treten erstmals die dunklen Tonmergel der *buchi*-Schichten auf, welche auf ein ruhiges, zum Teil anoxisches Ablagerungsmilieu hinweisen.

Die Ausstrichgebiete (40 - 60 m) des Unteren Muschelkalks im Breisgau und am nördlichen und östlichen Schwarzwaldrand (Gebiet um Freudenstadt) werden der Freudenstädter Fazies zugeordnet. Die gesamte Abfolge ist hier stark dolomitisiert. Nach SCHWARZ (1970) sind die *orbicularis*-Schichten das einzige kalkig entwickelte Schichtglied.

Zwischen Mainfranken (ca. 100 m) und Südschwarzwald (ca. 50 m) nimmt die Mächtigkeit des Unteren Muschelkalks entlang der Beckenachse um etwa die Hälfte ab. Die Karbonatfazies Hessens rückt dabei im Laufe der Beckenentwicklung immer weiter nach Süden vor (HAGDORN et al. 1987).

Im Gegensatz zur Einteilung nach VOLLRATH (1923) und SCHWARZ (1970) wird das Schichtstufenland nach der 1995 veröffentlichten Nomenklatur des Geologischen Landesamts Baden-Württemberg in zwei Faziesbereiche (nördliches Schichtstufenland und südliches Schichtstufenland bzw. südlicher Oberrheingraben) unterteilt, deren Grenze etwa entlang der Linie Freudenstadt-Horb-Rottenburg verläuft (GEOL. LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG 1995). Nach BACHMANN & BRUNNER (1998) wird in Nordwürttemberg der obere, relativ fossilere Teil der Wellenkalke als Jena-Formation bezeichnet, der untere, mergeligere Teil als Freudenstadt-Formation.

1.3.3 Stratigraphische Gliederung

Im Gegensatz zum Oberen Muschelkalk treten im Mittleren und Unteren Muschelkalk keine Makrofossilien auf, die eine zuverlässige biostratigraphische Einteilung ermöglichen. Funde der Crinoiden *Dadocrinus* und *Silesiacrinus* und des Brachiopoden *Decurtella* sind im wesent-

lichen auf den Ostteil des Beckens beschränkt, da ihre Ausbreitung nach Westen durch ökologische Barrieren (höhere Salinität) verhindert wurde. Auch der Versuch einer mikropaläontologischen Einteilung mittels Conodonten und Ostracoden, der von KOZUR (1974) unternommen wurde, erbrachte aufgrund der starken faziellen Einflüsse keine detaillierte Untergliederung (HAGDORN et al. 1991). Für den Unteren Muschelkalk Süddeutschlands existiert daher bis heute keine biostratigraphische Zonengliederung.

Mangels Fossilfunden wurden daher seit dem letzten Jahrhundert in gleicher Fazies entwickelte Gesteinsserien zusammengefaßt und von verschiedenen Autoren nach lithostratigraphischen Gesichtspunkten gegliedert (ALBERTI 1834, WEISS 1869 a, b, ECK 1880, BORNEMANN 1886, FRANTZEN & KOENEN 1889, SCHALCH 1892, SCHMIDT 1907, VOLLRATH 1923, FRANK 1928, BARG 1933 u. 1934, etc.). Dabei konzentrierte man sich vor allem auf das Auftreten von bioklastenreichen Horizonten, welche eine überregionale Korrelation der Schichtenfolge ermöglichen sollten. Da es sich bei diesen sog. Leitbänken jedoch lediglich um relative Zeitmarken handelt, läßt ein beckenweiter Vergleich dieser Horizonte meist den Einfluß lateraler Faziesvariationen außer acht. Dies führte in der Vergangenheit dazu, daß sich die meisten stratigraphischen Gliederungen des Unteren Muschelkalks auf Faziesgrenzen beziehen (vgl. FRANK 1936).

Auch heute noch ist die Leitbankstratigraphie Grundlage der aktuellen stratigraphischen Nomenklatur, wobei bereits innerhalb von Baden-Württemberg differenziert werden muß (s. Kap. 1.3.2, nördliches bzw. südliches Schichtstufenland). Gerade in dieser regionalen Unterscheidung spiegelt sich das grundlegende Problem wieder, daß die großräumige Parallelisierung von Leitbänken im Prinzip der Waltherschen Faziesregel widerspricht. So wurde von den meisten Autoren beobachtet (z.B. LODEMANN 1958), daß sich die im Gelände gut identifizierbare Folge der sparitischen Schaumkalkbänke häufig in lateraler Richtung aufteilt, oder, daß einzelne Horizonte mitunter abrupt auskeilen. Die lithostratigraphischen Einheiten des Unteren Muschelkalks können daher nicht beckenweit, sondern höchstens innerhalb eines regional stark begrenzten, homogenen Ablagerungsraums als isochron angesehen werden (vgl. SCHWARZ 1985).

Eine Ausnahme in der Muschelkalk-Stratigraphie des süddeutschen Beckens bildet die *Spiriferina*-Bank, da sie schräg durch mehrere Faziesseinheiten verläuft (LODEMANN 1961). Ihre Entstehung wird von einigen Autoren auf ein punktuelles Sturmereignis zurückgeführt (PAUL & FRANKE 1977, AIGNER 1985, SEILACHER 1993, TÖRÖK 1993), wodurch sie als absolute Zeitmarke anzusehen wäre. Folgt man dieser Interpretation, so kommt ihr in Süddeutschland ein chronostratigraphischer Leitwert zu. Die Tatsache, daß sie die liegenden Schichten diskordant überlagert, beweist jedoch gleichzeitig, daß konkordant eingeschaltete Leithorizonte diachrone Faziesgrenzen markieren.

SCHWARZ (1970) interpretierte die *Spiriferina*-Bank als Brandungssaum eines Wattenmeers, welcher in sehr flachem, stark bewegten Wasser abgelagert wurde. Da er einen absolut gleichzeitig ablaufenden, überregionalen Sedimentationsprozeß für unvorstellbar hielt, deutete er sie als rasche Faziesausbreitung infolge kurzfristiger epirogenetischer oder klimatischer Vorgänge. Auch heute noch kann das Phänomen der zum Teil über sehr weite Flächen hin homogen entwickelten *Spiriferina*-Bank durch ein singuläres Sturmflutereignis nur schwer erklärt werden.

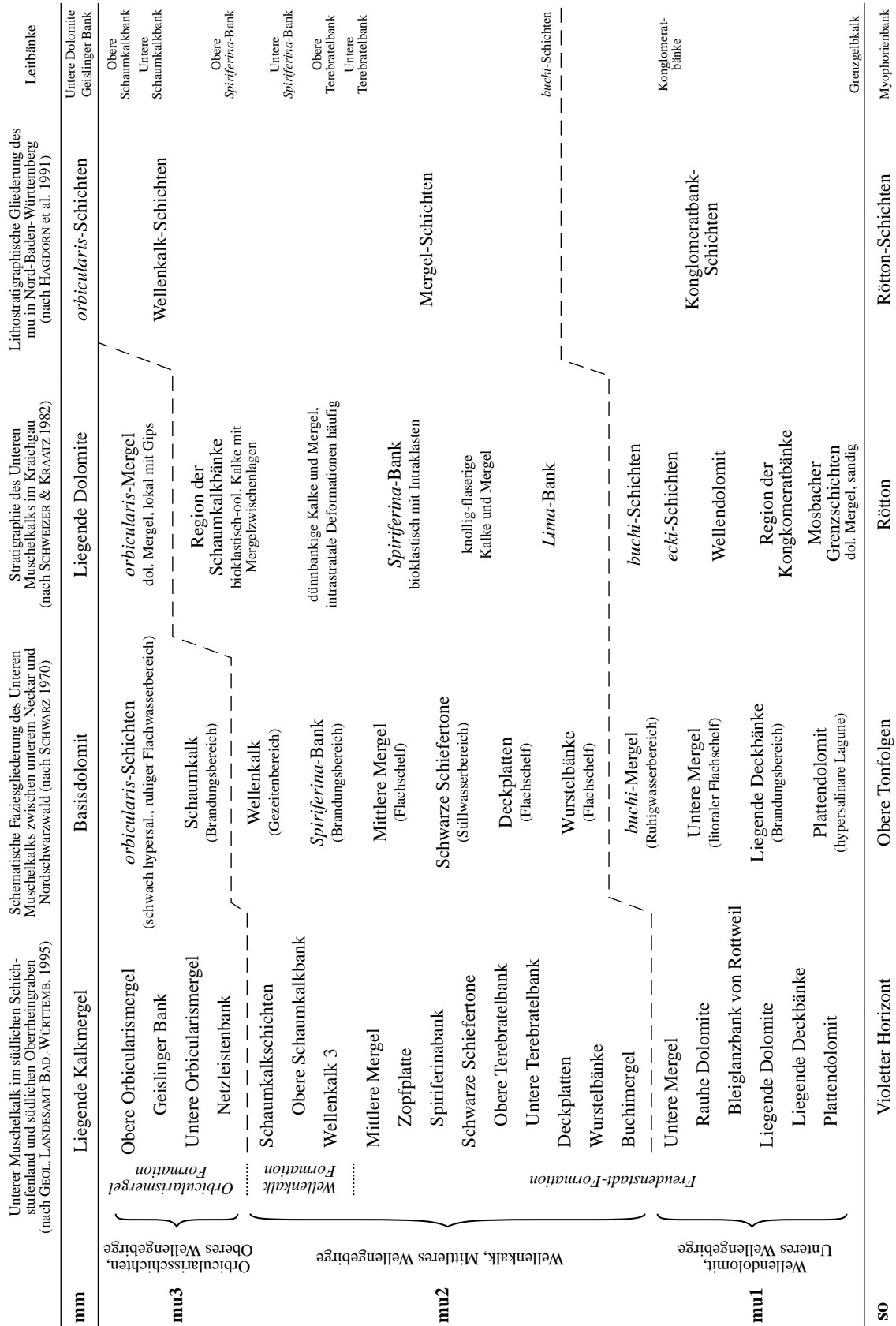


Abb. 1.3: Gliederung des mu im Zentrum des südlichen Germanischen Beckens (GLA BAD.-WÜRTTBG. 1995, SCHWARZ 1970, SCHWEIZER & KRAATZ 1982, HAGDORN et al. 1991).

In Anbetracht des damit verbundenen Horizontaltransports (vgl. SEILACHER 1993) erscheint die Ablagerung eines gleichmäßig entwickelten Bioklasten-Horizonts unwahrscheinlich. Die Entstehung einer tempestitischen Bruchschillage setzt dabei eine begrenzte Wassertiefe voraus, da in den tieferen Meeresbereichen keine großflächige Aufarbeitung der Bodensedimente angenommen werden kann (Abnahme der Wellenenergie mit der Wassertiefe). Das Sturmflut-Modell impliziert somit eine gleichmäßige Beckenmorphologie, da andernfalls Material aus flacheren Bereichen selektiv erodiert und in tieferen Beckenbereichen resedimentiert worden wäre.

Im Verlauf ihrer historischen Entwicklung wurde die Stratigraphie des Unteren Muschelkalks stark durch regionale Einflüsse geprägt. Da einzelne Schichtglieder bzw. Schichtkomplexe in verschiedenen Gebieten unterschiedlich benannt wurden, entstand im Lauf der Zeit eine große Vielfalt von Begriffen, die in der Literatur nicht einheitlich verwendet wurden. Rückblickend kann ein Großteil dieser regionalen stratigraphischen Bezeichnungen heute als Synonyme bzw. Homonyme angesehen werden. Abbildung 1.3 zeigt einen Vergleich von verschiedenen lithostratigraphischen Gliederungen im Zentrum des südlichen Germanischen Beckens.

Der Prozeß fortlaufender Neu- und Umbenennungen der lithostratigraphischen Einheiten dauert auch heute noch an. So schlugen HAGDORN et al. (1993) im Zuge einer Revision der gesamten Muschelkalk-Nomenklatur ein neues Benennungsschema vor. Nach dieser Terminologie wurde beispielsweise der obere Teil der *orbicularis*-Schichten sensu SCHWARZ (1970) in „*orbicularis*-Member“ (mmKO) umbenannt und der sogenannten Karlstadt-Formation (mmK) des Mittleren Muschelkalks (mm) zugeordnet (HAGDORN et al. 1993).

Im Gegensatz dazu wird diese Schichtenfolge bereits in dem 1995 veröffentlichten Symbolschlüssel für Geologie und Bodenkunde (GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG 1995) im südlichen Schichtstufenland als Obere Orbicularismergel (muOo) bezeichnet und in die Orbicularismergel-Formation (muO) des mu gestellt. Abweichend davon wurde im nördlichen Schichtstufenland für die Sequenz der Begriff Liegende Kalkmergel (mmDuK) vergeben. Als Schichtglied der Unteren Dolomit-Formation (mmDu) wird sie hier dem Mittleren Muschelkalk zugerechnet. Der untere Teil der *orbicularis*-Schichten wird dagegen lediglich als Orbicularismergel (muGO) bezeichnet und der Geislingen-Formation (muG) des Unteren Muschelkalks zugeordnet.

Die Tatsache, daß der Begriff *orbicularis*-Mergel zuvor bereits von mehreren Autoren homonym für die gesamte Abfolge der *orbicularis*-Schichten verwendet wurde (LODEMANN 1958 u. 1961, SCHWEIZER & KRAATZ 1982, AIGNER & BACHMANN 1993, etc.), trägt ein übriges zur terminologischen Begriffsverwirrung bei. So scheint bis heute auch noch keine einheitliche Benennung der lithostratigraphische Schichtglieder mit klar festgelegten Grenzen erreicht zu sein. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Bearbeitung die weitgehend anerkannte stratigraphische Nomenklatur nach SCHWARZ (1970) verwendet.

In neuerer Zeit wurde der Untere Muschelkalk nach dem Konzept der Sequenzstratigraphie in transgressiv-regressive Kleinzyklen untergliedert, die als sedimentologisches Abbild globaler Meeresspiegelschwankungen aufgefaßt werden. Nach AIGNER & BACHMANN (1993) können

im Unteren Muschelkalk zwei charakteristische Faziesreihen (Sequenzen, Systems Tracts) unterschieden werden (Abb. 1.4).

Die Basis des Rötquarzits (Fränkischer Chirotherien-Sandstein) stellt im Oberen Buntsandstein den Beginn einer transgressiven Sequenz dar („Transgressive Systems Tract“, TST), die bis in den basalen Teil des Unteren Muschelkalks anhält. Im Bereich der Terebratelbänke erreicht der Meeresspiegel seinen vorläufigen Höchststand. Im Anschluß daran setzen sich während der nachfolgenden Sequenz des „Highstand System Tracts“ (HST) wieder zunehmend regressive Tendenzen durch. Diese Entwicklung dauert über die lagunären bzw. sabkha-ähnlichen Karbonate der *orbicularis*-Mergel bis zur Basis der mm-Evaporite an. Hier erreicht der Meeresspiegel einen vorübergehenden Tiefststand, wodurch die Sequenzgrenze zum anschließenden „Lowstands Systems Tract“ (LST) markiert wird.

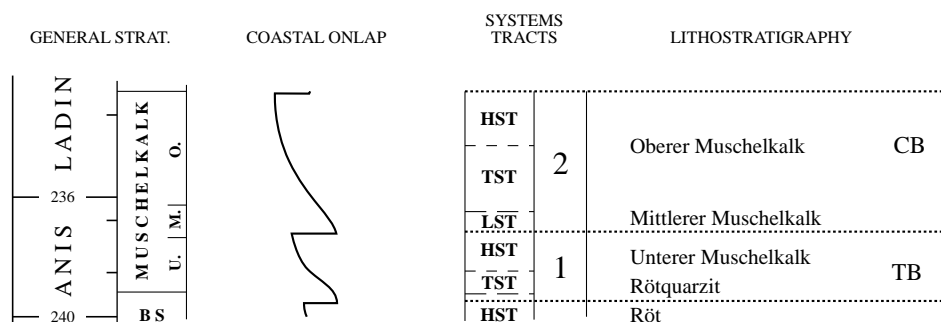


Abb. 1.4: Sequenzstratigraphische Gliederung des Germanischen Muschelkalks nach AIGNER & BACHMANN (1993); BS = Buntsandstein, CB = *cycloides*-Bank, TB = Terebratelbänke.

In Übereinstimmung damit interpretiert GÖTZ (1996) die einige Meter mächtigen Kleinzyklen der mitteldeutschen Oolithbänke als „high frequency sequences“ im Sinne von MITCHUM & VAN WAGONER (1991) innerhalb der ersten transgressiven Muschelkalk-Sequenz nach AIGNER & BACHMANN (1993). Nach DUVAL et al. (1992) bildet die Germanische Trias einen Transgressions-Regressionszyklus 2. Ordnung. Die von GÖTZ (1996) beschriebenen Parasequenzen entsprechen Zyklen 4. oder 5. Ordnung nach VAIL et al. (1977). Zyklen niedrigerer Ordnung wurden auf der flachen Rampe aufgrund ständiger Aufarbeitung nicht abgebildet (GÖTZ 1996).

Dagegen ergibt sich nach den von VISSCHER et al. (1993) veröffentlichten palynologischen Daten für das Profil Obernsees ein von AIGNER & BACHMANN (1993) abweichendes Gliederungsschema (Abb. 1.5). Der Beginn der transgressiven Sequenz (TST) ist hier an einen deutlichen Wechsel der terrestrischen Pollen- und Sporenvergesellschaftung verbunden, welcher sich erst im Bereich des Grenzgelbkalks (ggk) vollzieht. Die maximale Überflutungsfläche (MFS) wird bei 773,5 m im Grenzbereich Schieferntonfolge/Mittlere Mergel erreicht (SCHWARZ 1985) und durch ein Häufigkeitsmaximum der marinen Palynomorphen (Acritarchen) markiert (VISSCHER et al. 1993).

Nach den sedimentologischen und palynologischen Untersuchungen von GÖTZ & FEIST-BURKHARDT (1999) bildet der Untere Muschelkalk innerhalb der Germanischen Mitteltrias die erste von zwei Sequenzen dritter Ordnung. Die Zone der maximalen Meeresüberflutung (mf-

Zone) wird durch zwei markante Häufigkeitsmaxima des marinen Plankton im Liegenden und Hangenden der Unteren Terebratelbank gekennzeichnet (Zyklen IIe und IIIa, Wellenkalk-2- bzw. Terebratelbank-Member). Das im Profil Poppenhausen während des frühen HST auftretende Häufigkeitsmaximum wird als autozyklischer Ausreißer interpretiert (GÖTZ & FEIST-BURKHARDT 1999).

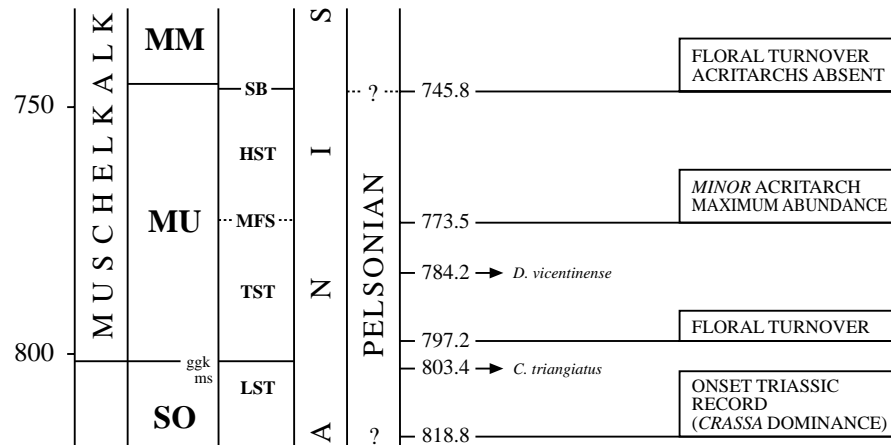


Abb. 1.5: Chronostratigraphische und sequenzstratigraphische Gliederung des Unteren Muschelkalks in der Forschungsbohrung Obernsees nach VISSCHER et al. (1993); SB = sequence boundary.

Eine zyklische Sedimentation wurde im Unteren Muschelkalk des Germanischen Beckens u.a. auch von SCHULZ (1972), SCHWARZ (1977), KRAMM (1986), KLOTZ (1990) und KNAUST (1995) beschrieben.

2. Probenmaterial

2.1 Lage der Bohrungen

Im Rahmen der vorliegenden Bearbeitung wurden insgesamt sieben Kernbohrungen aus den zentralen und randnahen Teilen des südlichen Muschelkalk-Sedimentationsraums untersucht. Im zentralen Bereich des Beckens wurden die vier Bohrprofile Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Waldshut bearbeitet, welche entlang der NNE-SSW-streichenden Beckenachse liegen. Am östlichen und westlichen Beckenrand wurden die Bohrungen Obernsees und Mersch beprobt. Von der Bohrung Kümmern 1 (Abb. 2.7 b) wurde ein lithologisches Profil aufgenommen. Die Abbildung 2.1 zeigt die geographische Lage der Bohrpunkte.

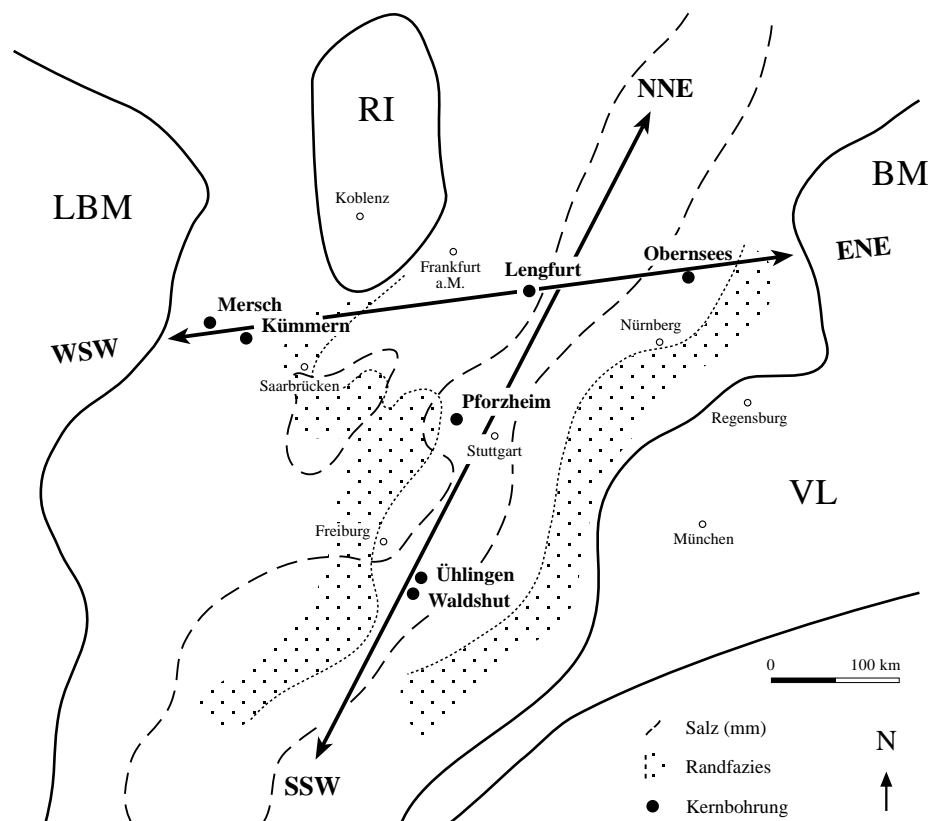


Abb. 2.1: Geographische Lage der beprobten Kernbohrungen im südlichen Germanischen Muschelkalkbecken.

Die ausgewählten Bohrkerne erfassen Ablagerungen des Unteren Muschelkalks aus verschiedenen Faziesbereichen. Während die Forschungsbohrung Obernsees noch der Übergangsfazies zugerechnet werden kann (vgl. TRUCKENBRODT 1976), beinhaltet die Kernbohrung Mersch die siliziklastisch geprägten Randsedimente des lothringischen Muschelsandsteins. Durch ihre extrem küstennahe Lage im Südwesten der Eifeler Nord-Südzone besitzt sie eine paläogeographische Sonderposition (Abb. 1.1). Im Gegensatz zu den in NNE-SSW-Richtung gelegenen Bohrprofilen

der zentralen Beckenbereiche liegen die Kernbohrungen des östlichen und westlichen Beckenrands mit der Bohrung Lengfurt auf einer WSW-ENE-streichenden Linie (Abb. 2.1). Das Profil der Bohrung Lengfurt vertritt den tieferen Bereich des Ablagerungsraums im südlichen Germanischen Becken. Auf einer Kernstrecke von über 85 m erfaßt es den Unteren Muschelkalk nur unvollständig.

Entlang der südwestlich verlaufenden Beckenachse kann eine kontinuierliche Verflachung des Sedimentationsraums beobachtet werden. Dies wird durch die reduzierten Mächtigkeiten des Unteren Muschelkalks in den Bohrungen Pforzheim und Ühlingen belegt.

Um eine Korrelation mit den bereits existierenden Daten zu ermöglichen, wurden in erster Linie Forschungs- und Erkundungsbohrungen beprobt, die von den Geologischen Landesämtern zur Verfügung gestellt werden konnten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beziehen sich damit größtenteils auf archiviertes und dokumentiertes Probenmaterial. Soweit möglich, wurden ausschließlich durchgehende Bohrkerne ohne größere Kernverluste bearbeitet. Mit Ausnahme der Bohrungen Lengfurt und Waldshut erfaßt das verwendete Kernmaterial die gesamte Schichtenfolge des Unteren Muschelkalks.

2.2 Probenahme

Kernbohrungen sind aufgrund ihres guten Erhaltungszustands für die sedimentpetrographische Analyse der nichtkarbonatischen Bestandteile in besonderer Weise geeignet. Im Gegensatz zu Tagesaufschlüssen unterliegen sie keinen Verwitterungseinflüssen. Übertage stehen z.B. die sulfatisch entwickelten Sedimente des Muschelkalks aufgrund fortgeschrittener Gipsauslaugung oft nicht mehr an. Eine Beprobung ist daher im Gelände meist nicht möglich. In Kernbohrungen sind diese Schichten dagegen vollständig erhalten.

Die Probenahme wurde in den Bohrkernlagern der Geologischen Landesämter von Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz und Bayern, der Heidelberger Zement AG (Leimen) und des Service Géologique Luxembourg durchgeführt. Die Entnahme der Bohrproben erfolgte unter Vorgabe eines vertikalen Rasters von max. 2,5 m. Um eine statistisch relevante Datenmenge zu erzeugen, wurden aus makroskopisch inhomogen entwickelten Bereichen möglichst repräsentative Stücke entnommen. Für die Analysen wurden die Proben mit entionisiertem Wasser gereinigt.

Kernbohrung Lengfurt (Heidelberger Zement AG, Leimen)

Die Kernbohrung Lengfurt (Mainfranken) wurde von der Heidelberger Zement AG zur Verfügung gestellt. Sie erfaßt die Schichten des Unteren Muschelkalks von der Wellenkalkfolge 8 bis zum Grenzgelbkalk, und erreicht bei 89,70 m in den Oberen Röttonen ihre Endteufe. Zwischen 8,50 m und 12,10 m wurde das Kernmaterial auf einer Strecke von 3,60 m teilweise zerbohrt. Die Mächtigkeit des Unteren Muschelkalks beträgt in diesem Beckenbereich zum Teil über 100m. Abbildung 2.2 zeigt die Position der Probenahmepunkte.

Kernbohrung Pforzheim (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Baden-Württemberg)

Die Bohrung Pforzheim (Baden) wurde im Kernlager des Geologischen Landesamts Baden-Württemberg beprobt. Sie wurde bis auf 73,00 m niedergebracht und erfaßt in ihrem oberen Teil den Basisdolomit des Mittleren Muschelkalks (5,35 bis 6,25 m). Bei 71,60 m erreicht sie den Oberen Buntsandstein. Das Kernmaterial erfaßt auf einer Strecke von 65,35 m den gesamten Unteren Muschelkalk (Abb. 2.3). Die Profilaufnahme erfolgte in Zusammenarbeit mit A. Etzold.

Forschungsbohrung Ühlingen 2 (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Baden-Württemberg)

Die Forschungsbohrung Ühlingen 2 (Abb. 2.4) wurde vom Geologischen Landesamt Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt und erschließt eine vollständige Abfolge des Unteren Muschelkalks am Südostrand des Schwarzwalds. Da neben dem Kernmaterial auch korrelierbare Gammastrahl-Log-Daten zur Verfügung stehen, eignete sich diese Bohrung gut als Referenzprofil für den Südtteil des Beckenzentrums (BECKER et al. 1997). Die Forschungsbohrung durchteuft insgesamt 7,40 m Oberen Muschelkalk, 50,80 m Mittleren Muschelkalk und 47,50 m Unteren Muschelkalk. Im Liegenden wurde sie 7,75 m in den Oberen Buntsandstein hinein abgeteuft (Endteufe: 113,45 m).

Kernbohrung Waldshut (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Baden-Württemberg)

Das Kurzprofil Waldshut (Abb. 2.7 a) wurde ebenfalls vom Geologischen Landesamt Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt. Es erfaßt auf einer Kernstrecke von 37,00 m den unteren Teil des Mittleren Muschelkalks (42,00 - 79,00 m) und mit einer Mächtigkeit von 11,00 m den obersten Teil des Unteren Muschelkalks (79,00 - 90,00 m, Obere und Untere Orbicularismergel). In der Waldshuter Abfolge tritt ein 3,24 m mächtiger Sulfathorizont auf, der von SIMON (1982) als Geislinger Bank bezeichnet wurde. Die Sulfatlage besteht aus massivem bis mosaikartigem, lagenweise tonflaserigem Gips bzw. Anhydrit (s.a. BECKER et al. 1997).

Forschungsbohrung Obernsees (Geologisches Landesamt Bayern)

Die Forschungsbohrung Obernsees (Oberfranken) wurde vom Geologischen Landesamt Bayern zur Verfügung gestellt. Sie durchteuft die randnahen Trias- und Perm-Sedimente an der Nordflanke des Vindelizischen Lands und erreicht bei 1341,70 m das paläozoische Grundgebirge (GUDDEN & SCHMID 1985, EMMERT et al. 1985). Das durchgehend gekernte Profil erfaßt zwischen 745,00 und 801,35 m den gesamten Unteren Muschelkalk (Mächtigkeit: 56,35 m). Im Bereich des Oberen Wellenkalks ist das Kernmaterial auf einer Strecke von 6,30 m (752,00 bis 758,30 m) zerbohrt (SCHWARZ 1985, s. Abb. 2.5: Kernverlust).

Geologische Erkundungsbohrung Mersch (Service Géologique du Luxembourg)

Die geologische Erkundungsbohrung Mersch (Luxemburg) wurde vom Service Géologique Luxembourg zur Verfügung gestellt. Durch ihre paläogeographische Lage an der Südöffnung der Eifeler N-S-Zone befindet sie sich in einer sehr landnahen Position zwischen dem Ardennischen Hochgebiet (London-Brabant-Massiv) und der Rheinischen Insel. Beginnend im Pseudomorphosenkeuper (km 1) durchteuft sie lückenlos die gesamte Abfolge der Mittleren und Unteren Trias und erreicht bei einer Teufe von 315 m das Devon (SCHWARZ 1975). Zwischen 194,60 m und 229,03 m umfaßt sie ein vollständig gekerntes Profil des Unteren Muschelkalks, welcher hier vor allem in sandig-siltiger Fazies vertreten ist. Das Bohrprofil Mersch zeichnet (Abb. 2.6) sich durch eine intensive Gipsführung und das Auftreten von Magnesit aus. Zum Teil treten auch Dolomit und Anhydrit auf (SCHWARZ 1977).

Forschungsbohrung Kümmern 1 (Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz)

Die Forschungsbohrung Kümmern 1 (Saargau) erfaßt auf einer Strecke von 3,12 m die basalen Sedimente des Mittleren Muschelkalks. Die Schichten des Unteren Muschelkalks wurden auf einer Kernstrecke von 15,35 m (3,52 - 18,87 m) nur unvollständig erbohrt. Aufgrund der reduzierten Gesamtmächtigkeit wird der untere Teil der Muschelkalk-Folge (Muschelsandstein, mu1) bereits bei 15,04 m erreicht. Ihre Endteufe erreicht die Bohrung bei 18,87 m. Die Profilaufnahme der Bohrung erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. A. Götz und Dr. S. Feit-Burkhardt (Geologisch-Paläontologisches Institut, Technische Universität Darmstadt). Eine detaillierte Beschreibung des Profils wurde in den Anhang gestellt.

Für die Bezeichnung der Proben wurde der abgekürzte Namen der Lokalität (2 Buchstaben) mit der Teufe (2 Nachkommastellen) kombiniert. Die Lokalitäten wurden nach dem folgenden Schema benannt:

Lengfurt	→	LF
Pforzheim	→	PF
Ühlingen	→	UE
Waldshut	→	WA
Obernsees	→	OS
Mersch	→	ME

Beispiel:

Die Probe mit der Bezeichnung LF 11,30 stammt aus dem Bohrkern Lengfurt und wurde in 11,30 m Teufe unterhalb des Ansatzpunkts entnommen. Für die Datenverarbeitung wurden die Probennamen entsprechend modifiziert. In Dateinamen wurden die Leerzeichen entfernt sowie die Kommata durch Bindestriche ersetzt (LF 11,30 → LF11-30).

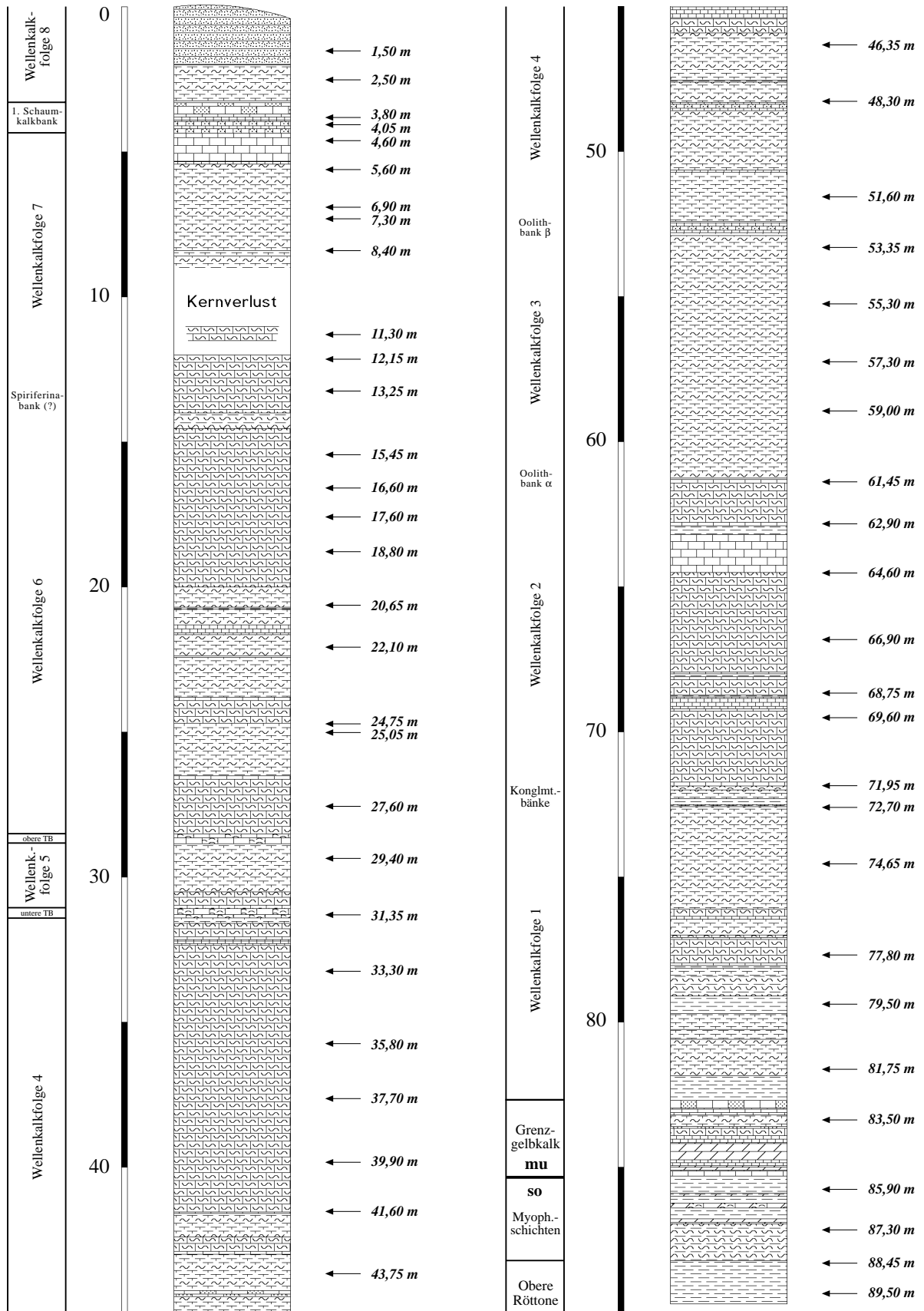


Abb. 2.2: Kernbohrung Lengfurt, TK 25 Blatt Nr.: 6123, Lengfurt/Marktheidenfeld (R: 35 46 340, H: 55 18 650), beprobte Kernstrecke: 88 m, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1970).

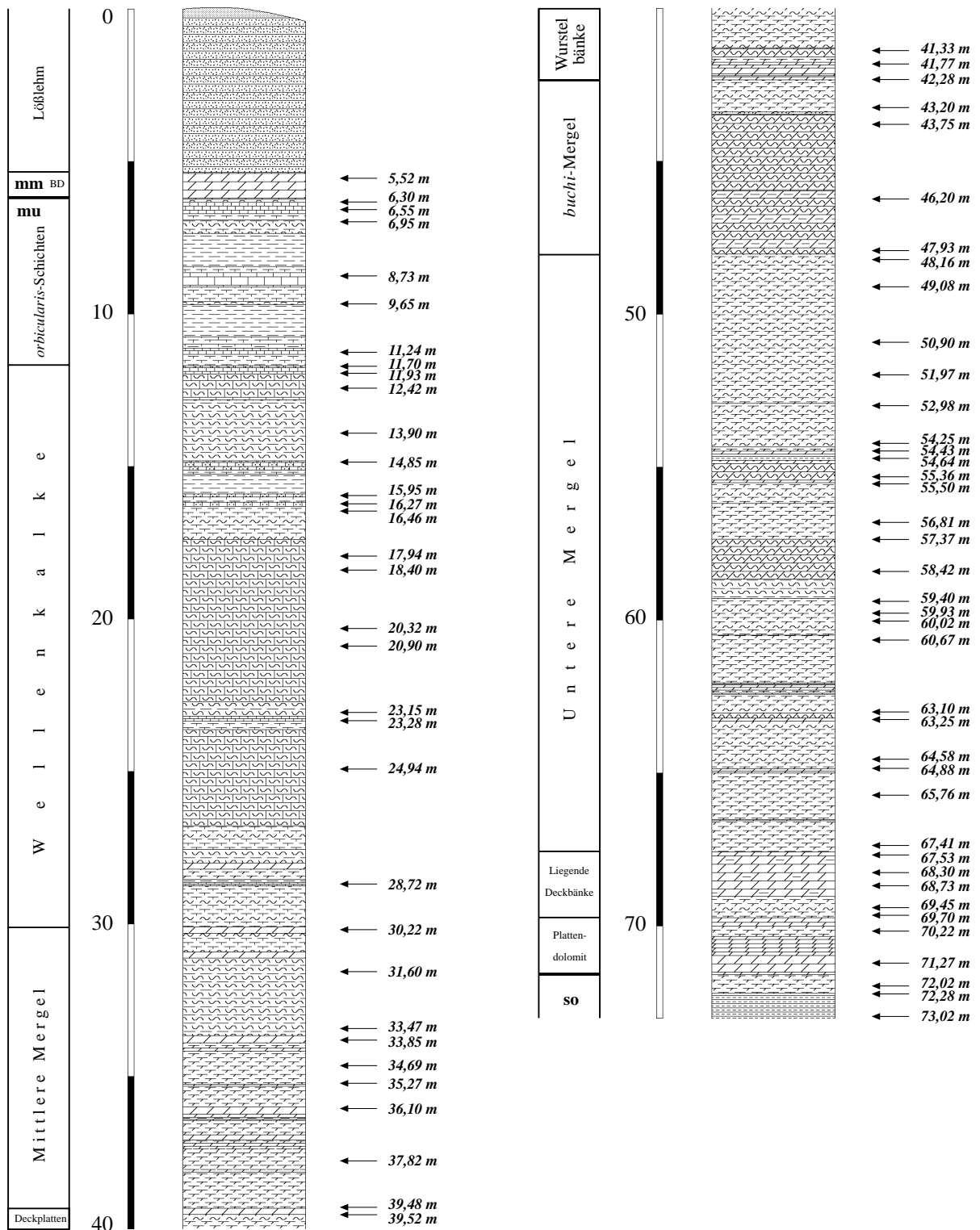


Abb. 2.3: Kernbohrung Pforzheim, TK 25 Blatt Nr.: 7118, Pforzheim Süd (R: 34 76 690, H: 54 17 850), beprobte Kernstrecke: 67,8 m, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1970).

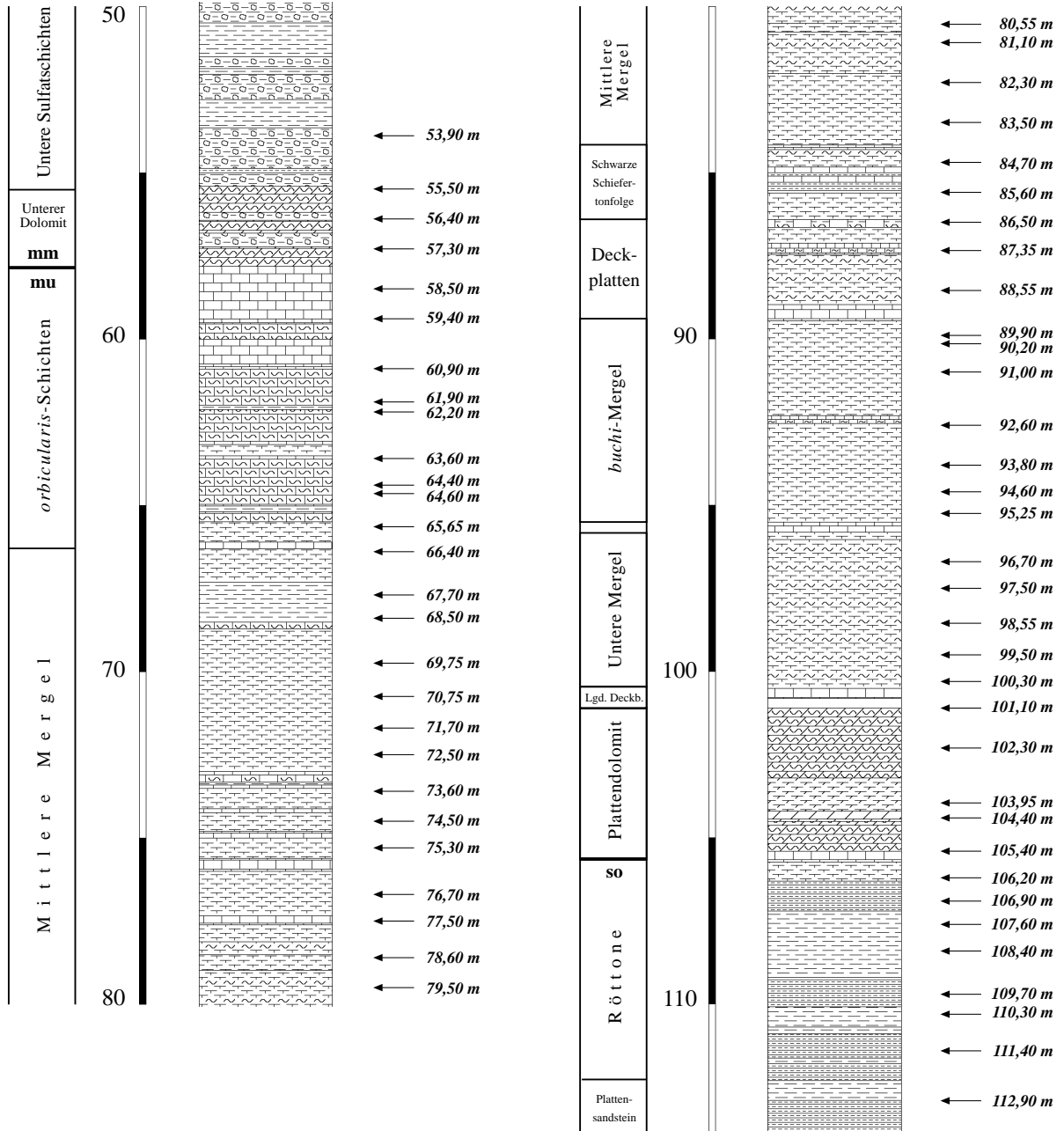


Abb. 2.4: Forschungsbohrung Ühlingen 2, TK 25 Blatt Nr.: 8215, Ühlingen/Birkendorf (R: 34 48 490, H: 52 84 930), beprobter Kernabschnitt: 59 m, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1970).

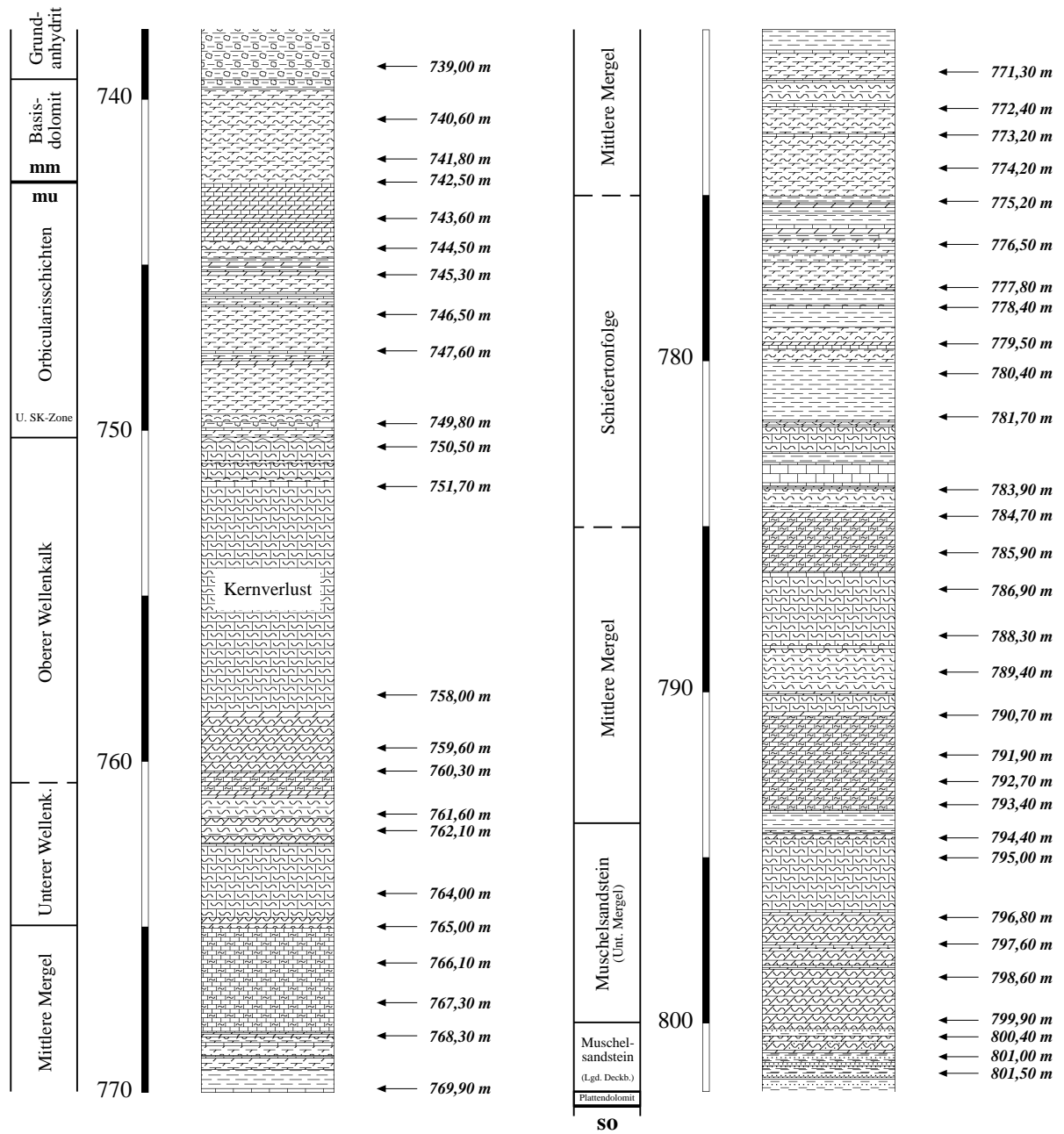


Abb. 2.5: Forschungsbohrung Obernsees, TK 25 Blatt Nr.: 6034, Mistelgau (R: 44 55 530, H: 55 31 030), beprobter Kernabschnitt: 62,5 m, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1970 u. 1985).

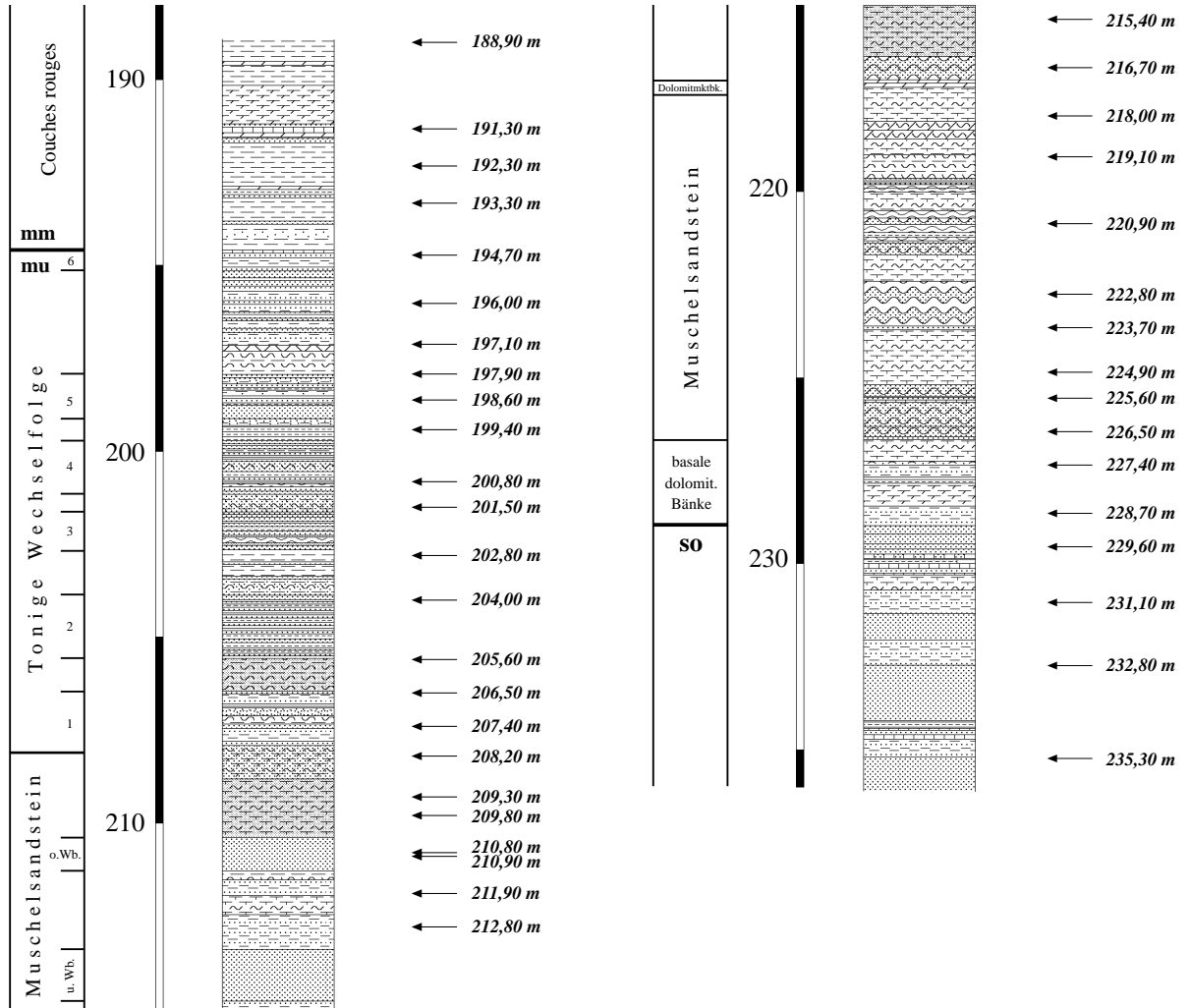


Abb. 2.6: Geologische Erkundungsbohrung Mersch (Koordinaten: x = 90830, y = 76120, z = 218 m ü. NN, SCHWARZ 1975), beprobter Kernabschnitt: 46,4 m, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1975 u. 1977).

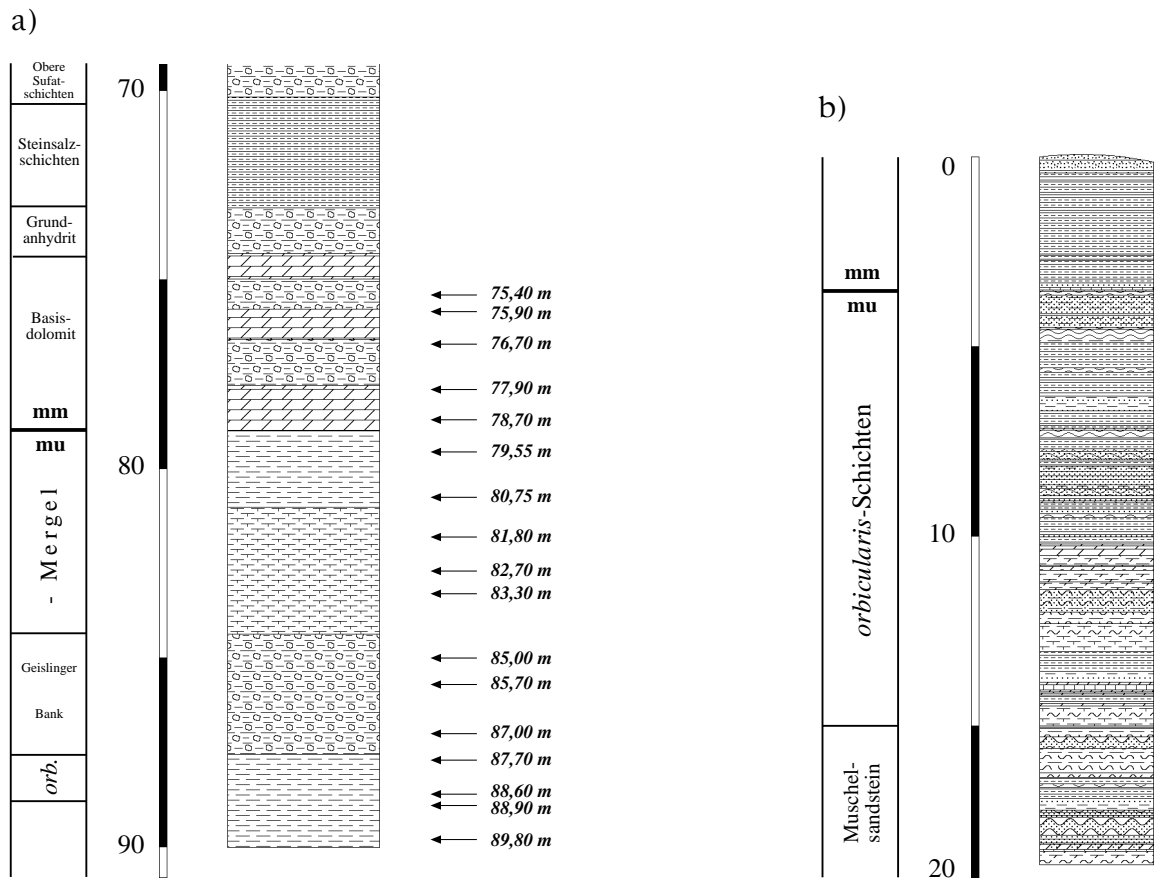


Abb. 2.7: a) Kernbohrung Waldshut, TK 25 Blatt Nr.: 8315, Waldshut-Tiengen (R: 34 42 578, H: 52 76 874), beprobte Kernstrecke: 14,4 m, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1970).

b) Kernbohrung Kümmern 1, TK 25 Blatt Nr.: 6304, Wincheringen (R: 25 35 980, H: 55 99 310), die Bohrung wurde nicht beprobt, stratigraphische Gliederung nach SCHWARZ (1970 u. 1985).

3. Methodik

3.1 Probenaufbereitung

3.1.1 Unlöslicher Rückstand

Für die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse (XRD, RDA) müssen die silikatischen Begleitminerale zunächst von der Karbonatfraktion getrennt werden. In einem speziellen Aufbereitungsverfahren wurden die Proben einer Säurebehandlung unterzogen, wodurch die karbonatischen Gesteinsbestandteile unter CO_2 -Entwicklung in Lösung gehen. Nach Beendigung dieser Reaktion befindet sich der unlösliche silikatische Rückstand (UR) in einer Säuresuspension. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Aufbereitungsschritte wird von OSTROM (1961) gegeben.

Das Auflösen der karbonatischen Komponenten wurde mit 0,3 M Monochloressigsäure ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$) durchgeführt, was eine eventuelle Schädigung der nichtkarbonatischen Minerale verhindert. Ihre ursprüngliche Korn- bzw. Aggregatform sowie ihre chemische Zusammensetzung bleibt daher weitgehend erhalten (NEY 1986). Bei der Verwendung von fünfprozentiger Salzsäure (HCl) besteht dagegen die Gefahr, besonders empfindliche Tonminerale (z.B. Chlorite) zu zerstören (vgl. ROBBINS & KELLER 1952, ELLINGBOE & WILSON 1964).

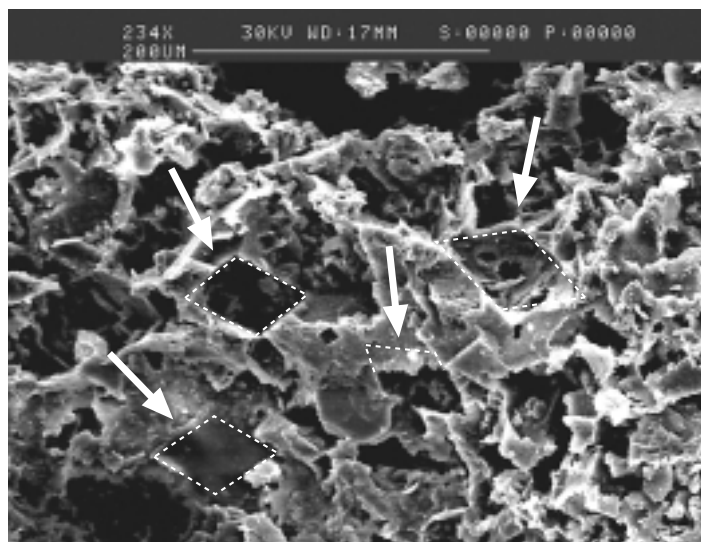


Abb. 3.1: REM-Aufnahme der Silikatfraktion nach der Behandlung mit Monochloressigsäure.

Die Abbildung zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe PF 23,28 nach Entfernung des karbonatischen Anteils mittels 0,3 M Monochloressigsäure. Die herausgelösten Karbonatminerale lassen sich aufgrund ihrer idiomorphen Kristallform leicht identifizieren. An den scharf abgegrenzten Rändern der herausgelösten Calcitrhoeder sind keinerlei Lösungserscheinungen der silikatischen Matrix erkennbar. Eine übermäßige Beanspruchung der Phyllosilikate durch die Säurebehandlung kann daher ausgeschlossen werden.

Nach OSTROM (1961) ist die Säureresistenz von Phyllosilikaten sehr unterschiedlich. Quellfähige Tonminerale und solche mit Wechsellagerungsstrukturen reagieren am empfindlichsten auf Säuren. Die Stabilität von Tonmineralen nimmt mit ihrem Kristallinitätsgrad zu und fällt mit der Konzentration der Säurelösung. Am XRD-Spektrum von gut kristallinem Chlorit konnte nach einer 72stündigen Behandlung mit 16,6 M Essigsäure bzw. 10 M Salzsäure keine Veränderung festgestellt werden. Quellfähiger, Na-saturierter Hectorit (Montmorillonit) zeigt dagegen bereits nach 48stündiger Reaktion mit 0,33 M Essigsäure bzw. 0,21 M Salzsäure eine wohl geringfügige, jedoch meßbare Verbreiterung seiner (001)-Reflexe (OSTROM 1961).

3.1.2 Dispersion der Tonminerale

Nach Absetzen der im sauren Milieu stark koagulierenden Tonmineralteilchen wurde die überstehende Monochloressigsäure dekantiert. Danach wurden die sedimentierten Schwebstoffe in mehreren Zyklen gewaschen, bis die Tonminerale in vollständig dispergierter, nicht geflockter Form vorlagen (vgl. McALLISTER 1958). Eine vollständige Dispersion der Teilchen ist für die darauffolgende Trennung nach Korngrößen notwendig, da die separierten Fraktionen ansonsten durch die abweichenden Stokesschen Äquivalentdurchmesser der Aggregate verfälscht werden (MCMANUS 1988). Die Aggregationsneigung der kolloidalen Tonminerale dispersion ist dabei im wesentlichen vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration der wäßrigen Lösung abhängig.

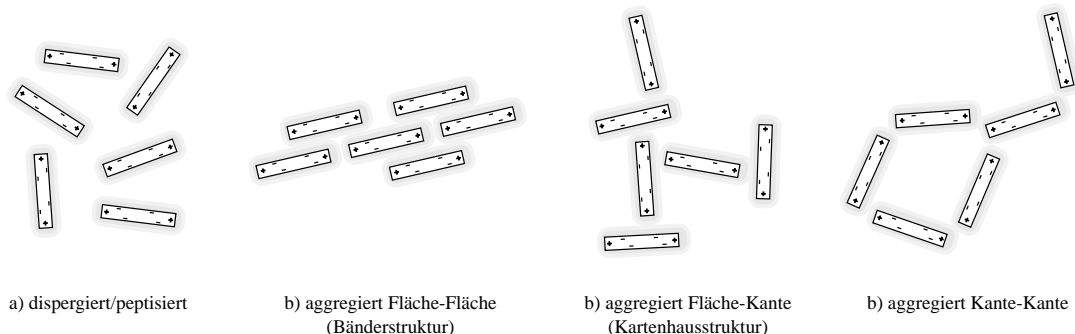


Abb. 3.2: Aggregationsformen der Tonminerale (umgezeichnet nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989).

Durch unterschiedliche Ladung der an der Oberfläche befindlichen diffusen Ionenschichten können sich verschiedene Aggregationsformen bilden (Abb. 3.2). Flächen-Flächen-Kontakte treten im gesamten pH-Bereich auf und bewirken die Bildung von Bänderstrukturen. Im sauren Milieu der Monochloressigsäure entstehen dagegen kartenhausförmige Aggregate, was auf eine Verkettung der positiv geladenen Kanten mit den negativ geladenen Flächen zurückzuführen ist.

Auch die Belegung der Tonmineralfächen mit höherwertigen Kationen führt zur Koagulation. An den negativ geladenen Flächen bildet sich dann eine Kationenschicht (*Sternschicht*), die über die diffuse Ionenschicht mit dem Elektrolyt korrespondiert. Bei höheren Salzgehalten werden vermehrt Kationen in der Sternschicht adsorbiert, was ladungsbedingt mit einer Kompression der diffusen Ionenschicht verbunden ist. Dabei nähern sich die Tonminerale kontinuierlich an, wodurch zunehmend die zwischen den Silikatschichten existierenden van-der-Waals-Kräfte wirken.

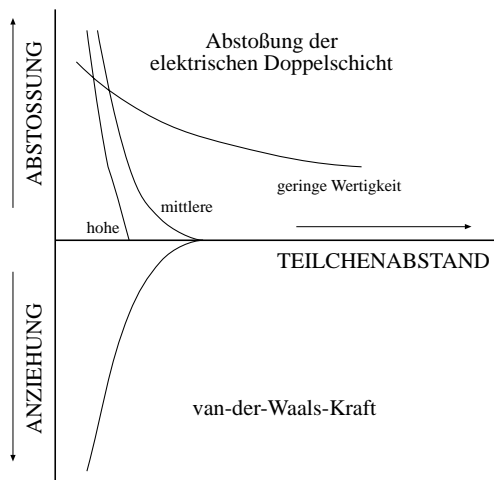


Abb. 3.3: Die Koagulationsneigung von Tonmineraldispersionen für verschiedene Kationenwertigkeiten (nach VELDE 1995).

Nach VELDE (1995) steigt die Adsorptionsneigung in der Sternschicht mit der Valenz des jeweiligen Kations, sie fällt jedoch mit dem Durchmesser der hydratisierten Form. Dadurch ergibt sich innerhalb des Periodensystems ein selektiver Kationeneintausch von Li^+ nach Al^{3+} (vgl. CARROLL 1959). Innerhalb dieser lyotropen Reihe nimmt die Kationeneintauschbarkeit mit der Wertigkeit zu, die kritische Koagulationskonzentration zu höherwertigen Kationen hin ab (Abb. 3.3). Für einwertige Kationen liegt sie in einem Bereich zwischen 25 und 150 mmol/l. Bei einer Belegung mit zweiwertigen Kationen kommt es bereits ab 0,5 - 3 mmol/l zu einer Aggregation der Teilchen (LAGALY 1993).

Um diesen Effekt weitestgehend zu vermeiden, wurden die Tonmineraldispersionen in Anlehnung an LAGALY & KÖSTER (1993) zur Fraktionierung in die sogenannte Natriumform gebracht. Bei diesem Verfahren werden die Teilchenoberflächen ausschließlich mit einwertigen Alkaliionen (z.B. Na^+) belegt. Um der Koagulationsneigung der Teilchen weiter entgegenzuwirken, wurde der pH-Wert der Lösung nach vollständigem Auswaschen der Säure auf einen Wert zwischen 7 und 7,5 eingestellt.

Auf die Zugabe von Anti-Koagulationsmitteln wie Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) wurde bewußt verzichtet, da auch der Zusatz von Polyanionen in sehr feinkörnigen Suspensionen eine Verbrückung der Teilchen fördern kann (Abb. 3.2, Kanten-Kanten-Kontakte).

Zur Trennung der Aggregate wurde die neutrale bzw. leicht alkalische Suspension zusätzlich ca. 5 - 10 Min. im Ultraschall-Desintegrator dispergiert, wobei für die Mehrzahl der Proben ein schonendes Ultraschallbad verwendet wurde. Suspensionen, die eine sehr hartnäckige Koagulationsneigung zeigten, wurden mit einer 20 kHz-Schallkopfeinrichtung (Titanresonator) behandelt.

Nach den von HUANG (1989) für illitisches Probenmaterial experimentell ermittelten Daten kann durch die Kavitationswirkung der Ultraschallbehandlung eine Steigerung der relativen Illit-(001)-Reflexintensitäten um bis zu 20% erreicht werden. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Geräte und deren Einstellparameter.

Tab. 3.1: Geräteparameter der Ultraschallbehandlung:

Hersteller	Fabrikat	Methode	Frequenz [kHz]	Leistung [W]	Zeit [min]
BANDELIN	Sonorex RK 106	Schwingwanne	35	2 × 240	5
BRANSON	Sonifier 450	Schallkopf	20	400	2

3.1.3 Korngrößentrennung

Nach Herstellung einer dispergierten Tonrührbe wurde der unlösliche Rückstand in Sand-, Silt- und Tonfraktionen aufgeteilt (Korngrößenabgrenzung nach DIN 4022 und 4220; Ton: < 2 µm, Silt (Schluff): 2 µm - 63 µm, Sand: 63 µm - 2mm). Die Sandfraktionen wurden, falls vorhanden, durch Naßsieben abgetrennt (Maschenweite: 63 µm). Größere Gesteinsfragmente wurden zuvor bereits durch Sieben entfernt.

Die Gewinnung der Tonfraktionen erfolgte mittels Zentrifuge (Heraeus-Sepatech, Megafuge 1,0). Hierbei wurde die folgende Sedimentationsgleichung zugrundegelegt (HATHAWAY 1958):

$$T = \frac{9\mu \cdot \ln(R2 / R1)}{8\pi^2 \cdot N^2 \cdot r^2 (p - p_0)} + \frac{2 (ta + td)}{3}$$

T = Laufzeit (Sekunden)

ta = Beschleunigungszeit (Sekunden)

td = Auslaufzeit (Sekunden)

N = Winkelgeschwindigkeit

R1 = Innerer Abstand zum Rotormittelpunkt

R2 = Äußerer Abstand zum Rotormittelpunkt

p = Durchschnittliche Partikeldichte (g/cm³)

p₀ = Dichte des Sedimentationsmediums (g/cm³)

π = Pi

μ = Viskosität

r = Durchschnittl.

Partikelradius

Zur Berechnung der korngrößen-spezifischen Laufzeiten wurde des weiteren das Computerprogramm *SediTools* (© R. Petschick, Geol.-Paläont. Institut, Universität Frankfurt) verwendet. Die ermittelten Werte wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Beschleunigungs- und Auslaufphasen entsprechend nach oben korrigiert. Die Trennung der einzelnen Kornfraktionen erfolgte unter Vorgabe folgender Parameter:

Tab. 3.2: Kornfraktionierung mittels Zentrifuge:

Korngröße	Methode	Temp. [°C]	Drehzahl [U/min]	R1 [cm]	R2 [cm]	Laufzeit [min]
> 63 µm	Naßsieben	20	–	–	–	–
< 2 µm	Zentrifuge	20	1000	7	17	4,0
< 1 µm	Zentrifuge	20	2000	7	17	4,0
< 0,5 µm	Zentrifuge	20	2000	7	17	15,0

Die granulometrische Klassifizierung der sehr feinkörnigen Probensubstanz wurde zum Teil durch adsorbierte Eisenoxide (*metallic coatings*) sowie organische Bestandteile (*z.B. Huminstoffe*) erheblich behindert, die zu diesem Zweck entfernt werden mußten.

Zur Reduktion der Eisenoxide wurde ein Verfahren nach TRIBUTH & LAGALY (1991) angewandt, in dem die Proben mit 0,3 M Natriumcitrat-Lösung und 1 M Natriumhydrogenkarbonat-Lösung versetzt und auf 75 °C erhitzt werden. Nach Zugabe einer äquivalenten Menge von Natriumdithionit konnten die hierdurch gelösten Eisenverbindungen mit 2 M Natriumchlorid-Lösung schonend ausgewaschen werden (s.a. MEHRA & JACKSON 1960, NEWMAN & BROWN 1987).

Die Entfernung der organischen Stoffe erfolgte durch Oxidation mit H_2O_2 . Nach MÜLLER (1964) hat auch diese Behandlung keinen schädigenden Einfluß auf die Stabilität der Tonminerale (s.a. NEY 1986).

Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde die Korngrößenverteilung der separierten Fraktionen mit Hilfe eines Lasergranulometers (Fabrikat: L.O.T. / GALAI, System: CIS-1) bestimmt. Dazu wurden die Probedispersionen mit vollentsalztem Wasser stark verdünnt und anschließend in einer langsam rotierenden 3,5 ml-Magnetrührzelle gemessen. Das verwendete Rührzellen-Modul erlaubt eine Bestimmung von Partikelkonzentrationen zwischen 1.000 und 100 Mio. Teilchen pro cm^3 .

Im Verlauf der Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß Lasergranulometer-Messungen von Dispersionen mit unregelmäßiger Partikelform zum Teil erheblichen Schwankungen unterliegen. Dieser Effekt tritt auch bei blättchenförmigen Tonmineralen auf, da deren kristalliner Habitus stark von der sphärischen Idealkornform abweicht. Durch strömungsparallele Ausrichtung der Teilchen in der Rührzelle konnte außerdem eine Abhängigkeit der gemessenen Korngrößenverteilung von der Geschwindigkeit des Magnetrührers beobachtet werden. Es zeigte sich auch, daß trotz Dispersion und Ultraschallbehandlung stets ein gewisser Anteil der Tonfraktion durch Aggregation in die Siltfraktion verschleppt wird. Die Maxima der Kornverteilungskurven lagen dabei in den angestrebten Bereichen.

Von einigen Rückstandspräparaten wurde die Erzmineralfraktion durch Schwereretrennung gewonnen (z.B. Probe OS740,60: Zinkblende). Hierfür wurde eine Dijodmethan-Schwerelösung (CH_2J_2) verwendet.

An den bei max. 60°C getrockneten Sand- und Siltfraktionen wurden die qualitativen und quantitativen XRD-Mineralphasenanalysen anhand pulverisierter Präparate durchgeführt. Zur röntgenographischen Untersuchung der Tonfraktion wurden Texturpräparate hergestellt, in denen die Phyllosilikate basisflächenorientiert vorliegen (s. Kap. 3.2.1). Abbildung 3.4 zeigt eine zusammenfassende Darstellung des gesamten Aufbereitungsschemas.

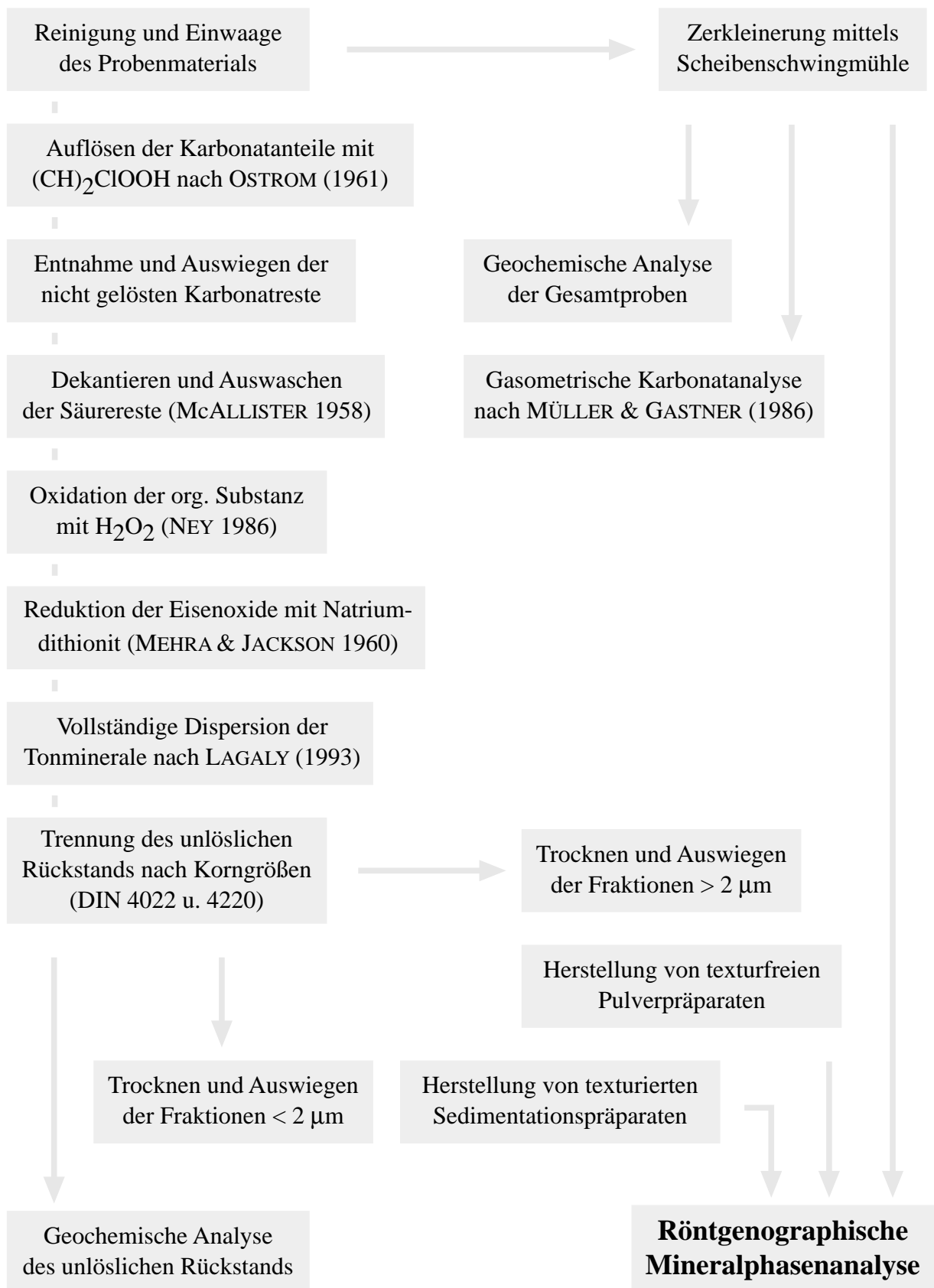


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Probenaufbereitungsschritte.

3.2 Mineralphasenanalyse

3.2.1 Präparation

Die Probenpräparation stellt eine der häufigsten Fehlerquellen bei der Durchführung der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse dar. Der präparative Fehler kann in seiner Größenordnung den der Diffraktometer-Messung übersteigen. Um die Auswirkungen dieser Einflußgröße zu eliminieren, wurden in der Vergangenheit spezielle probenspezifische Präparationstechniken entwickelt. Einen Überblick über die verschiedenen Verfahren geben GIBBS (1968), BROWN & BRINDLEY (1980) sowie BISH & REYNOLDS (1989).

a) Pulverpräparate

Zur Bestimmung des Mineralbestands wurden von den Gesamtproben sowie von den karbonatfreien Silt- und Sandfraktionen des unlöslichen Rückstands Pulverpräparate hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das vorzerkleinerte Probenmaterial in einer Scheibenschwingmühle auf eine Korngröße von ca. 10 - 20 μm gemahlen (800 U/min, 120 Sekunden). Als Mahlwerkzeug diente ein Schwingmühleneinsatz aus Achat.

Das Aufmahlen von heterogenen Mineralgemengen ist dabei im Hinblick auf die Röntgenanalyse stets problematisch. Da weiche Probenbestandteile schneller zerrieben werden als härtere (z.B. Calcit gegenüber Quarz), führt die unterschiedliche Resistenz der beteiligten Minerale zu einer vom Härtegrad abhängigen Korngrößendifferenzierung (s.a. BISH & REYNOLDS 1989). Hierbei ist auch die Form der Mineralkörner entscheidend. Blättchenförmige Partikel können im Gegensatz zu isometrischen Körnern meist nur sehr schwer oder sehr unvollständig zerkleinert werden. Die Homogenität der Gesamtprobe steigt daher mit zunehmender Mahldauer. Wie Abbildung 3.5 zeigt, bewirken lange Mahlzeiten jedoch gleichzeitig eine Abnahme der Reflexintensitäten (s.a. REAY 1981).

Da die Anzahl der in Reflexionsstellung befindlichen Kristalle mit wachsender Korngröße abnimmt, entsteht bei zu großen Mineralkörnern durch die starke Streuung der Intensitätswerte ein statistischer Fehler. ALLMANN (1994) gibt als optimale Korngröße für die röntgenographische Analyse von mono- bzw. polykristallinen Pulverpräparaten einen Bereich von 10 - 100 μm an. Nach KIRSCHNER (1987) sollte zur Durchführung reproduzierbarer Meßreihen eine maximale Korngröße von 100 μm nicht überschritten werden. MOORE & REYNOLDS (1997) erachten dagegen mit 5 - 10 μm ein wesentlich kleineres Korngrößenintervall als ideal.

Ein deutliches Unterschreiten dieser Korngröße führt zu einer zunehmenden Verbreiterung der Röntgenreflexe (FIEDLER 1966). Nach BISH & REYNOLDS (1989) wird dieser Effekt etwa ab einem Korndurchmesser von 1000 Å (0,1 μm) im XRD-Spektrum sichtbar.

Bei längerer Mahldauer besteht die Gefahr, die Kristallstruktur der Mineralkörner zu schädigen. Dabei kann es zu einer sukzessiven Amorphisierung der Kornoberflächen bzw. bei starker Erwärmung der Probensubstanz zu Modifikationsänderungen kommen (NEY 1986). Der

Zerkleinerungsprozeß kann somit das Ergebnis der diffraktometrischen Phasenanalyse erheblich beeinflussen (s.a. DRIEF & NIETO 1999).

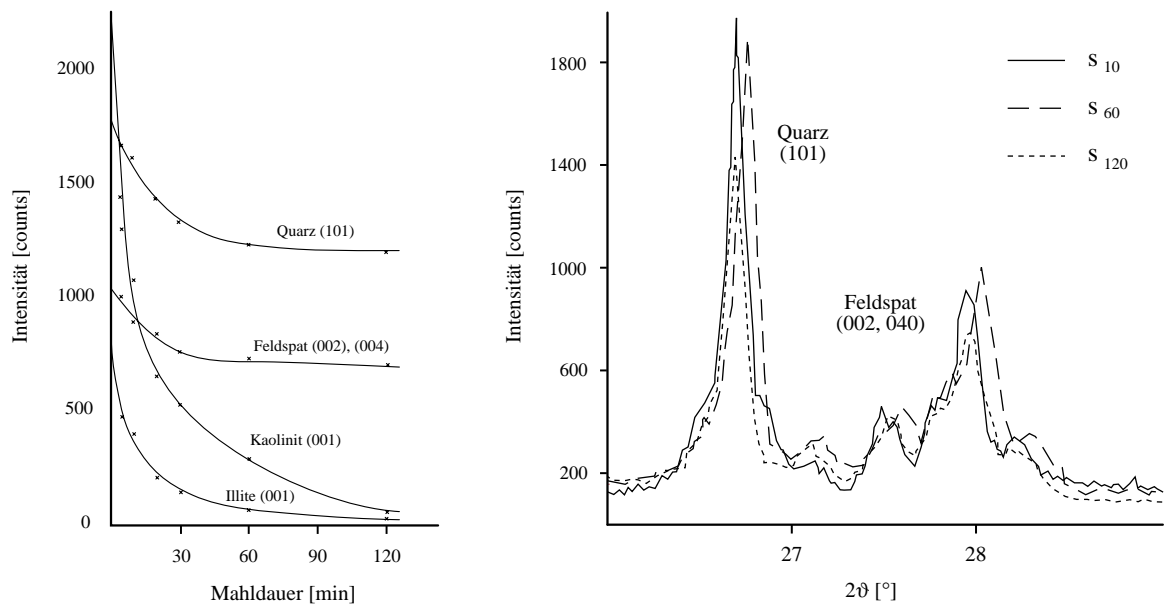


Abb. 3.5: Einfluß der Mahldauer auf die Reflexintensität (nach MILOSEVIC et al. 1992).

Zur Präparation wurde die gemahlene Substanz nach einer Methode von NISKANEN (1964) gleichmäßig in Präparatträger eingefüllt und mit einem Deckglas belegt, wodurch die Oberfläche der Probensubstanz mit dem Rand des Trägers eine horizontale Ebene bildet (Abb. 3.6).

Das Auflegen des Deckglases bewirkt eine Ausrichtung der angrenzenden Mineralkörner in bevorzugte Raumlagen, welche im wesentlichen vom Habitus der beteiligten Kristalle abhängig ist. Um diesen unerwünschten Textureffekt aufzuheben, wurde der gefüllte Präparatträger durch seitliches Aufklopfen homogenisiert (s. LERZ & KRÄMER 1965). Im Idealfall nehmen dadurch die orientierten Mineralkörner wieder eine zufällige Position ein. Zur Abdeckung der Präparate wurden in Anlehnung an GORSKI (1969) spezielle Deckgläser mit gleichmäßig aufgerauhter Oberfläche verwendet, da dies den Textureffekt wirksam verhindert.

Voraussetzung für die vollständige Auflösung der Texturierung ist eine größtmögliche Beweglichkeit der Mineralkörner im Pulverpräparat. Aus diesem Grund sollte das Volumen des Probenträgers nur bis zu max. 95 % mit Probensubstanz gefüllt werden. Ein starkes Andrücken des Deckglases bewirkt eine Verdichtung der Probenoberfläche und verhindert die anschließende Umorientierung der Mineralkörner.

Die Anforderungen an ein ideales Pulverpräparat lassen sich somit wie folgt formulieren:

Die pulverisierte Probensubstanz ist repräsentativ und homogen

Das Maximum der Korngrößenverteilung liegt zwischen 5 und 20 µm

Das Präparat besitzt die vorgeschriebene Referenzhöhe (vgl. Kap. 3.2.2)

Die räumliche Orientierung der Mineralkörner ist zufällig

Das Präparat besitzt eine ausreichende, konstante Packungsdichte

Das Präparat ist frei von Fremdbeimischungen

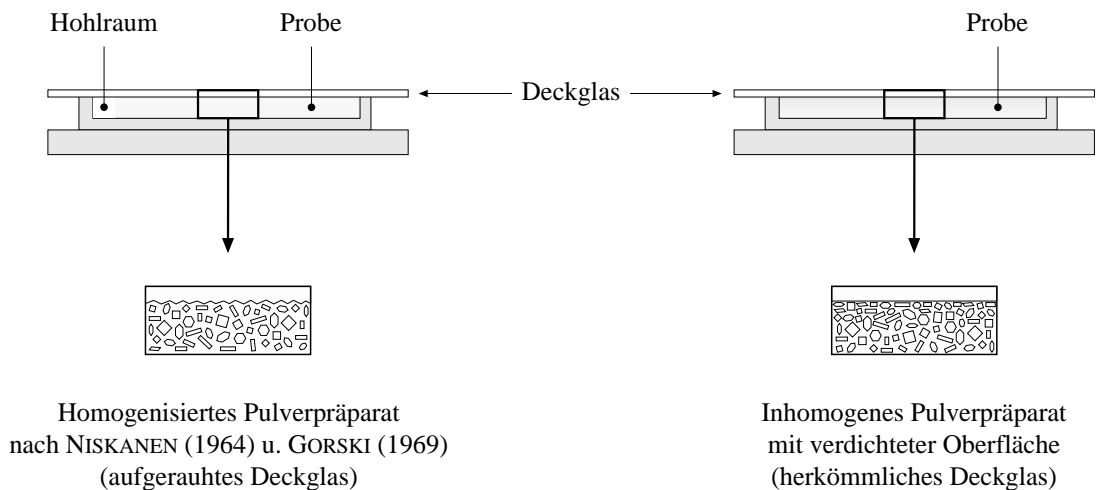


Abb. 3.6: Einfluß der Präparationstechnik auf die Homogenität von Pulverproben.

b) Texturpräparate

Die Identifizierung der Tonminerale wurde anhand von texturierten Sedimentationspräparaten durchgeführt (qualitative Analyse). Bei dieser Methode werden je 1,5 ml der wäßrigen Tondispersion (Fraktion $< 2 \mu\text{m}$) auf einen 9 cm^2 großen, quadratischen Glas-Objektträger pipettiert und anschließend getrocknet. Beim Absetzen der Schwebstoffe richtet sich ein statistisch relevanter Teil der Tonmineraleilchen aufgrund ihres tafeligen Habitus flächenparallel zur Oberfläche des Objektträgers aus (*Textureffekt*, vgl. Abb. 3.7).

Durch die Vorzugsorientierung der Netzebenen erzeugen die Präparate bei der Messung stark erhöhte (*00l*)-Basisreflexe, deren Intensität mit abnehmender Teilchengröße zunimmt (LAGALY & KÖSTER 1993). Im Gegensatz dazu werden die entsprechenden *hkl*- bzw. *hk0*-Reflexe fast vollständig unterdrückt. Da die qualitative Analyse von Phyllosilikaten auf der Bestimmung ihres Basisflächenabstands (d_{00l}) beruht, kann mit Hilfe dieser Präparationstechnik die Nachweisgrenze für Tonminerale deutlich verbessert werden (s.a. HEROLD 1968).

Während der Trocknungsphase des Präparats entsteht durch die geringere Sedimentationsgeschwindigkeit der feineren Fraktionen eine korngößenabhängige Schichtung (Gradierung). Dieser Entmischungseffekt konnte durch Auftragen einer sehr dicken Tonsuspension deutlich gemindert werden (s.a. GIBBS 1965 u.1968).

Um Intensitätsverluste durch eine eventuelle Durchstrahlung des Objektträgers unter großen 2θ -Winkeln zu vermeiden, wurden die Texturpräparate mit einer ausreichend dicken Tonschicht belegt. WARR & RICE (1994) geben für Tonmineralpräparate Werte von $> 3 \text{ mg/cm}^2$ bzw. ca.

0,18 mm an. Dagegen wurde an den von KÖSTER (1995) auf poröse Korundfilter zentrifugierten Proben das Röntgenspektrum von Korund bereits unterhalb einer Präparatdicke von 7 mg/cm² sichtbar.

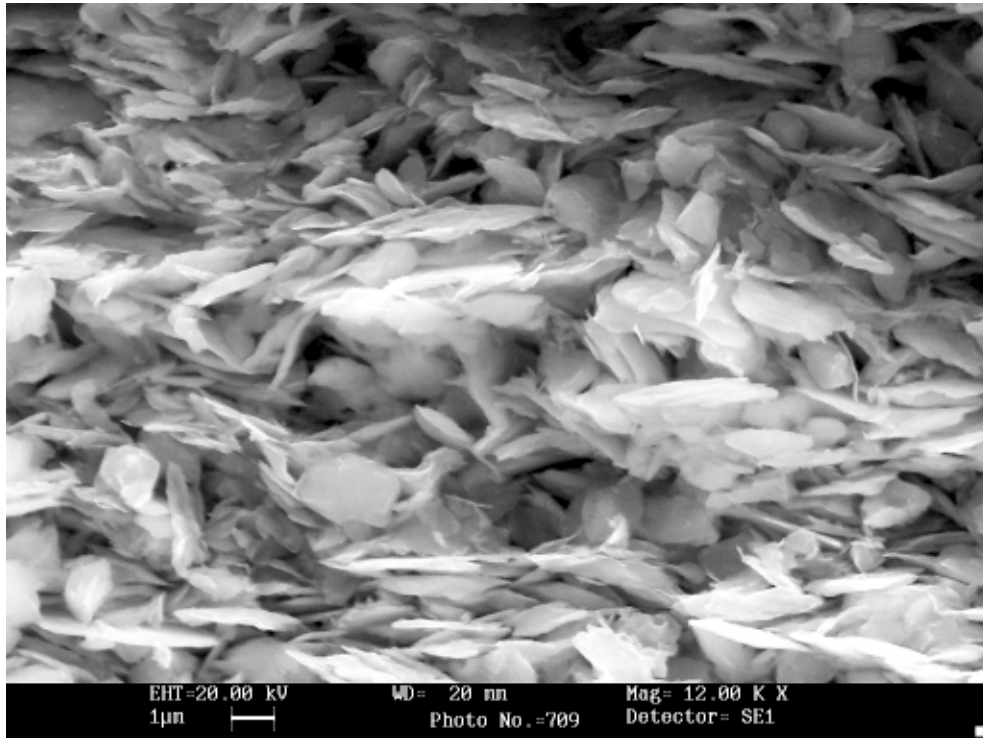


Abb. 3.7: REM-Aufnahme eines texturierten Tonmineralpräparats (Probe: UE 62,20).

Nach BISH & REYNOLDS (1989) ist die Schichtdicke vom Massenschwächungskoeffizienten (μ) des Probenmaterials, der Packungsdichte der Probe sowie von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängig. Legt man als Quelle $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung und für $\mu = 91 \text{ cm}^{-1}$ (Quarz) zugrunde, so ergibt sich im Winkelbereich von 40 bis 60 °[2 θ] eine Mindestschichtdicke von ca. 50 μm . Da für die qualitative Tonmineralanalyse die Messung der Beugungswinkel von 1,5 bis 50 °[2 θ] ausreicht, kann dieser Wert entsprechend variiert werden.

Um die maximale Reflexintensität bei minimalem Untergrundanteil zu erzeugen, wurde die Probenmenge pro Flächeneinheit nach ZEVIN & ZEVIN (1987) berechnet:

$$S = 10 G \mu^* / \sin \vartheta$$

Der Objektträger wird unter einem Beugungswinkel von 70 °[2 θ] durch einen Strichfokus der Länge 0,61 cm beleuchtet (vgl. Kap. 3.2.3). Die Breite des Fokus ist durch die Axialdivergenz der Primärstrahlblende vorgegeben. Sie beträgt für den verwendeten Probenträger max. 2,6 cm (innerer Abstand der Trägerschultern). Daraus resultiert eine bestrahlte Probenfläche (S) von max. 1,586 cm². Geht man bezüglich der Probensubstanz von einem Phasengemisch von 85 % Illit, 10 % Chlorit und 5 % Quarz aus, für welches ein mittlerer Massenschwächungskoeffizient

(μ^*) von ca. $48 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ angenommen werden kann, so ergibt sich für den Winkelbereich zwischen 0 und $70^\circ [2\theta]$ eine ideale Probenmenge (G) von $1,13 \text{ mg pro cm}^2$.

Bei sehr dünnen Texturschichten (z.B. geringe Probenmenge) wurde zur Verbesserung des Intensitäts-Untergrund-Verhältnisses ein speziell geschnittene Silizium-Einkristall-Objektträger verwendet (s.a. SCHLIEPHAKE 1970). Im Vergleich zu amorphen Trägersubstanzen (Glas, Kunststoff) wird ein vergleichsweise niedriger Beugungsuntergrund erzeugt.

Analog zu Kapitel 3.2.1 a) lassen sich die Eigenschaften eines idealen Texturpräparats formulieren:

- Die aufgetragene Probensubstanz ist repräsentativ und homogen
- Die maximale Korngröße des Präparats beträgt $2 \mu\text{m}$
- Das Präparat besitzt die vorgeschriebene Referenzhöhe
- Die Tonminerale sind parallel zur Basisfläche orientiert
- Das Präparat besitzt eine ausreichende Schichtdicke
- Das Präparat ist frei von Fremdbeimischungen

Diese Anforderungen lassen sich am besten mit der sog. Keramikfiltermethode verwirklichen (DREVER 1973, SYVITSKI & BAYLISS 1980). Bei dieser Technik wird die Tonsuspension mit Unterdruck durch poröse Keramikeinsätze gesaugt, wodurch auf deren Oberfläche ein sowohl homogener als auch hochtexturierter Belag entsteht (HARDY & TUCKER 1988). Die erforderliche Mindestschichtdicke kann dabei über entsprechende Durchlaufzeiten erreicht werden. Die Keramikfiltermethode ist jedoch mit einem hohen apparativen und finanziellen Aufwand verbunden, da die Keramikeinsätze nur einmal verwendet werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für die Röntgenanalyse texturierter Tonmineralproben ein spezieller Federblatt-Präparatsträger konstruiert. Eine Beschreibung der technischen Merkmale dieses Präparatsträgers wurde in den Anhang gestellt (Abb. A1 - A4).

3.2.2 Meßkonfiguration

Zur Durchführung der qualitativen und quantitativen Mineralphasenanalysen wurde ein Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie (Siemens D 500) im Rückstrahlverfahren verwendet. Bei dieser Methode wird ein divergierender Röntgenstrahl (*Primärstrahl*) in einem definierten Winkelbereich an einer ebenen Probe gebeugt, wobei die Intensität des reflektierten Strahlenbündels (*Sekundärstrahl*) in einem photoelektrischen Detektor (Szintillationszähler) gemessen wird. Beim verwendeten Einkreisdiffraktometer rotiert der Detektor mit zweifacher Winkelgeschwindigkeit auf einer Goniometervorrichtung um eine im Zentrum angebrachte Probe. Der Brennfleck der Röntgenröhre und die Detektorblende befinden sich auf dem Goniometerkreis. Die Probenoberfläche liegt dabei tangential am Fokussierungskreis an. Das Bragg-Brentano-Verfahren wird daher auch als *parafokussierend* bezeichnet.

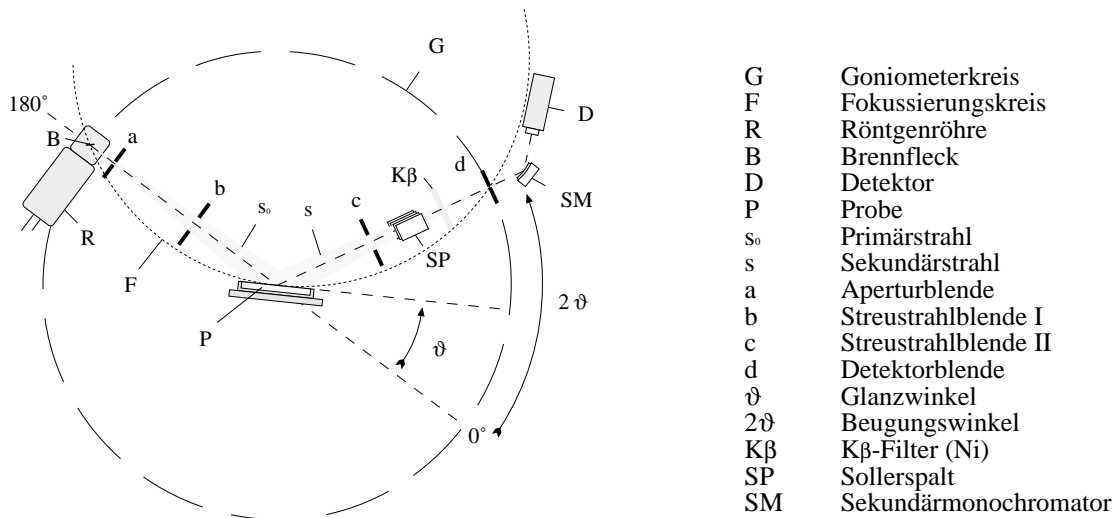


Abb. 3.8: Strahlengang des Bragg-Brentano-Einkreisdiffraktometers (Siemens D 500).

Zur Verbesserung des Auflösungsvermögens wurde die $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit Hilfe verschiedener axialer und lateraler Divergenz- bzw. Streustrahlblenden gebündelt (Abb. 3.8). Zur Eliminierung des $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ - Anteils der Röhre und der Fluoreszenzstrahlung der Probe wurde auf der Detektorseite ein optionaler Nickel- $\text{K}\beta$ -Filter sowie ein fest installierter Graphitmonochromator nach Johansson verwendet. Tab. 3.3 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Geräteparameter.

Tab. 3.3: Betriebs- und Einstelldaten des Bragg-Brentano-Diffraktometers (Siemens D 500):

Röntgenröhre		Goniometer	
Typ:	Cu-Feinfokus	Meßkreisdurchmesser:	401 mm
Leistung:	1,2 kW	Meßbereich:	1,5° bis 168° [2θ]
Röhrenstrom:	30 mA	Reproduzierbarkeit:	± 0,001° [2θ]
Hochspannung:	40 kV	Blenden	
Abstrahlwinkel:	6°	Variable Aperturblende:	< 10° [2θ]
Strahlung:	$\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$)	Aperturblende:	0,1°, 0,3°, 1°, 3°
	$\text{CuK}\alpha_2$ ($\lambda = 1,544426 \text{ \AA}$)	Streustrahlblenden:	0,1°, 0,3°, 1°, 3°
Detektor		Detektorblende:	0,018°, 0,05°, 0,15°
Szintillationszähler (Thallium-dotiertes NaJ)		Sollerspalt:	detektorseitig
$\text{K}\beta$ -Filter:	Nickel	Monochromator	
Probenhalter		Sekundärer Graphit-Kristallmonochromator	
Rotation:	30 U/min		

Standard-einstellung: Aperturblende: 1°; Detektorblende: 0,018°, 0,05° oder 0,15°; Sekundärmonochromator (kein Ni-Filter)

Die Auswertung der durchgeführten Meßreihen erfolgte anhand der Software Diffrac AT, (Ver. 3.3, ©Socabim, 1993), die in Kombination mit der PDF- bzw. JCPDS-Datenbank (©Powder Diffraction File bzw. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS 1986) instal-

liert wurde. Ferner wurden die von CHEN (1977), BRINDLEY & BROWN (1980) veröffentlichten Winkeltabellen sowie die von MOORE & REYNOLDS (1997) modellierten Vergleichsspektren verwendet.

Die physikalische Grundlage der röntgenographischen Phasenanalyse bildet das *Braggsche Reflexionsgesetz*. Eine kurze Darstellung der Zusammenhänge befindet sich im Anhang (Taf. 1, Fig. 1).

Fehlerquellen

Die Meßgenauigkeit der Bragg-Brentano-Methode wird vor allem durch instrumentelle und probenspezifische Faktoren beeinflusst, die sich auf unterschiedliche Weise auf das Beugungsspektrum auswirken. In der Regel treten sie als Abweichungen bezüglich der Form, Lage oder Intensität der Reflexe oder als Kombination dieser Effekte in Erscheinung (z.B. Peak-Verbreiterung bei gleichzeitig reduzierten Intensitäten). Ein Überblick über die verschiedenen Fehlerquellen wird u.a. von MOORE & REYNOLDS (1997) gegeben. Im folgenden seien die wichtigsten genannt:

„Flat Specimen Error“

Da beim Bragg-Brentano-Verfahren die Probenoberfläche kein konzentrisches Kreissegment darstellt, sondern als Tangente am Fokussierungskreis anliegt, entsteht ein durch die Meßgeometrie bedingter Fehler (δ bezeichnet den Öffnungswinkel der Divergenzblende):

$$\Delta 2\vartheta = 1/6 \cdot \delta^2 \cdot \cot \vartheta$$

Im Röntgenspektrum wirkt sich dieser Fehler in Form asymmetrischer Reflexverbreiterungen sowie durch einen generellen Versatz in Richtung kleiner 2ϑ -Winkel aus. Da sich der Durchmesser des Fokussierungskreises zu größeren Beugungswinkeln hin reduziert, nimmt sein Einfluß mit steigendem 2ϑ -Winkel zu.

Präparathöhenfehler

Durch eine Fehljustierung bezüglich der tangentialen Lage der Probenoberfläche zum Fokussierungskreis entsteht der sog. Präparathöhenfehler (s). Er stellt eine positive oder negative Abweichung von der gerätespezifischen Referenzhöhe dar und kann ggf. durch Rekalibrierung an einer internen Standardsubstanz eliminiert werden (R bezeichnet den Goniometerradius):

$$\Delta 2\vartheta = - 2 s (\cos\vartheta/R)$$

Fehler durch $K\alpha_2$ -Anteil

Aus dem Braggschen Reflexionsgesetz folgt, daß die präzise Bestimmung einer Reflexlage von der genauen Kenntnis der Wellenlänge des charakteristischen Röntgenlichts abhängt. Da es sich bei der verwendeten $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgrund der vorhandenen $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Anteile nicht um absolut monochromatische Strahlung handelt, sondern genau genommen um das polychromatische Spektrum eines engen Wellenlängenbereichs, entsteht ein vom Beugungswinkel abhängiger Dispersionseffekt. Dies erzeugt einen systematischen Fehler, welcher mit ansteigendem 2ϑ -Winkel in Form einer sukzessiven Reflexverbreiterung in Erscheinung tritt. Gleichzei-

tig kommt es zu einer Abnahme der absoluten Intensitäten, da sich die Reflexe aufgrund der zunehmenden Gangunterschiede immer mehr in unterschiedliche Wellenlängenbereiche aufteilen. Das $K\alpha_1$ -Profil trennt sich mit ansteigendem 2ϑ -Winkel vom $K\alpha_2$ -Profil.

Fehler durch Absorption

Während des Beugungsvorgangs kommt es zu einer Absorption der Röntgenstrahlen durch die im Strahlengang existierenden Luftmoleküle, die eingeschalteten optischen Elemente (Röhre, Detektor, Filter, Monochromator, Sollerbleche, etc.) sowie durch das Probenmaterial. Dabei werden die Röntgenquanten inelastisch gestreut (Compton-Effekt). Im Vergleich zum Primärstrahl führt dies zu einer Modifikation der spektralen Verteilung im Sekundärstrahl (Zunahme der Wellenlänge), was die Genauigkeit der d -Wert-Bestimmung mindert und die Verwendung eines Sekundärmonochromators notwendig macht (s. Abb. 3.8).

Winkelmeßfehler

Betrachtet man den Einfluß eines konstanten Winkelmeßfehlers $\Delta 2\vartheta$ auf die Genauigkeit der Bestimmung des Basisflächenabstands (d), so zeigt sich, daß unter niedrigen 2ϑ -Winkeln weit aus größere d -Wert-Abweichungen entstehen als unter hohen 2ϑ -Winkeln. Dieser Fehler kann jedoch mit Hilfe der Korrekturfunktion

$$\Delta d/d = \Delta \vartheta \cdot \cot \vartheta$$

nachträglich berichtigt werden.

Eine zusammenfassende Darstellung der apparativen Meßfehler wird auch von KLUG & ALEXANDER (1974), JENKINS (1989) und KERN (1992) gegeben. Zu den Auswirkungen präparativ bedingter Fehlerquellen siehe Kapitel 3.2.1.

3.2.3 Diffraktometrie an Tonmineralphasen

Die röntgenographische Identifizierung von Tonmineralen beruht auf der Messung ihres Basisflächenabstands (d), welcher durch Aufnahme der entsprechenden ($00l$)-Reflexe bestimmt werden kann. Die Position dieser Basisreflexe stellt auch für die Unterscheidung einzelner Phasen das wichtigste analytische Kriterium dar. Da ein Großteil der Tonminerale d -Werte zwischen 7 und 14 Å besitzt, liegen die diagnostisch relevantesten, von der ersten Basisfläche erzeugten (001)-Reflexe (*Reflexe erster Ordnung*) im Kleinwinkelbereich ($5 - 15^\circ [2\vartheta]$). Goniometeraufnahmen von Tonmineralpräparaten sollten daher bei hinreichend kleinen Winkeln beginnen und ein Meßintervall von ca. $50 - 70^\circ [2\vartheta]$ umfassen.

Das Beugungsverhalten der Röntgenstrahlen wird jedoch durch die speziellen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tonminerale in besonderer Weise beeinflusst. Es sind vor allem die folgenden Faktoren von Bedeutung:

Tonminerale sind in der Regel sehr klein (Korngrößenbereich: $< 2 \mu\text{m}$) und besitzen einen planaren bzw. tafeligen Habitus. Da bei sehr kleinen Kristallen eine geringere Zahl aufeinanderfolgender Netzebenen zur Beugung zur Verfügung steht, entsteht im Falle konstruktiver Interferenz ledig-

lich ein reduziertes Intensitätsmaximum. Des weiteren kann im Winkelbereich nahe der Bragg-Reflexe keine vollständige Auslöschung erreicht werden. An den Schultern der Reflexe kommt es daher zu meßbaren Restintensitäten. Der Zusammenhang zwischen der Kristalldicke (L) und der Halbwertsbreite (H_b) der gemessenen Reflexe wird durch die *Scherrer-Gleichung*

$$L = K \cdot \lambda \cdot 180 / H_b \cdot \cos \vartheta \cdot \pi$$

beschrieben (*Konstante* (K) ≈ 1). Danach nimmt die Reflexbreite mit abnehmender Teilchengröße zu. Aus dieser Tatsache resultiert, daß bei der pulverdiffraktometrischen Aufnahme von Tonmineralen in der Regel stark verbreiterte Reflexe mit geringen Intensitäten erzeugt werden.

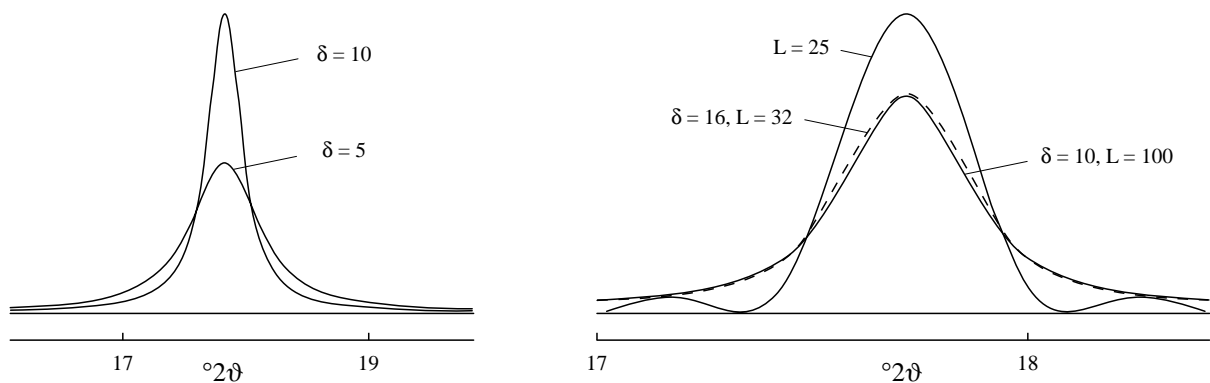


Abb. 3.9: a) Form des (002)-Interferenzreflexes in Abhängigkeit von der Größe der defektfreien Kohärenzbereiche (δ) einer 10 Å-Struktur ($L = 7 \delta$).

b) Einfluß der Kristalldicke (L) und der Größe der defektfreien Kohärenzbereiche (δ) auf die Form der (002)-Interferenzreflexe einer 10 Å-Struktur (umgezeichnet, nach REYNOLDS 1989).

Um diese Effekte zu kompensieren, wurden zur qualitativen Tonmineralanalyse spezielle Präparationstechniken angewandt, durch die die Phyllosilikatteilchen flächenparallel zur kristallographischen *ab*-Ebene orientiert wurden. Aufgrund der größeren Anzahl an beugungswirksamen Netzebenen wurden so die (*00l*)-Reflexe des Kristallgitters entsprechend verstärkt (vgl. Kap. 3.2.1).

Tonminerale besitzen außerdem eine hohe Anzahl von Gitterdefekten. Ihr kristalliner Bau ist im Vergleich zu den meisten Silikatstrukturen (z.B. Quarz, Feldspäte) relativ unvollkommen. Aufgrund der dadurch entstehenden Kleinwinkelgrenzen besteht jeder Kristall aus einem Mosaik von sehr kleinen Brechungsdomänen. Die Maximalgröße dieser Kohärenzbereiche liegt für Tonminerale bei ca. 1000 Å, ihr gegenseitiger Neigungswinkel ist meist sehr klein.

Die Form der erzeugten Röntgenreflexe hängt somit nicht nur von der Anzahl der Netzebenen ab, sondern auch von der Zahl der kristallinen Gitterdefekte und damit von der Größe der daraus resultierenden optischen Kohärenzbereiche. Von verschiedenen Autoren wird die Dimension dieser defektfreien optischen Kohärenzbereiche in *c*-Richtung (*defect free distance*) auch als Kristallitgröße bezeichnet (z.B. DALLA TORRE et al. 1996). Folgt man dieser Definition, so führt eine Abnahme der Kristallitgröße zu einer meßbaren Verbreiterung der Reflexe im XRD-Spektrum.

Ein spezieller Aspekt der röntgenographischen Analyse von Tonmineralen ist der extrem hohe Untergrundanteil der im Kleinwinkelbereich liegenden (001)-Reflexe. Außerdem wird unter sehr flachen Einfallswinkeln der auf der Probe abgebildete Strichfokus aufgrund der gegebenen Diffraktometer-Geometrie stark verbreitert. Die vom Primärstrahl beleuchtete Fläche kann dabei die maximale Probenfläche überschreiten, was letztendlich zu einer Bestrahlung des Präparatträgers führt (*beam overflow*). In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diesen Effekt mit Hilfe einer variablen Primärstrahlblende zu mindern. Die Breite des Strichfokus wird dadurch im Kleinwinkelbereich entsprechend begrenzt. Da hierdurch jedoch das bestrahlte Probenvolumen nicht mehr über das gesamte Spektrum hinweg konstant bleibt, wird der Massenschwächungskoeffizient der Matrix vom Beugungswinkel abhängig.

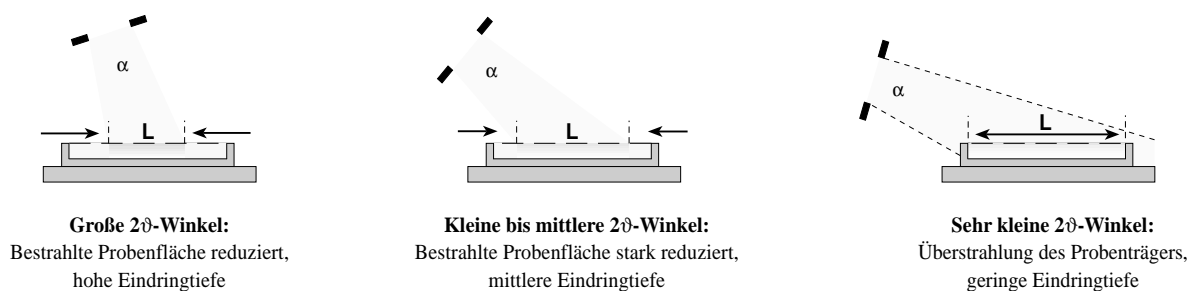


Abb. 3.10: Überstrahlung des Präparats im Bereich kleiner 2ϑ -Winkel.

Nach MOORE & REYNOLDS (1997) ergibt sich die beleuchtete Probenlänge (L) unter gegebenem Glanzwinkel (ϑ) aus der Beziehung $L = r \cdot \tan\alpha / \sin\vartheta$, wobei (r) der Radius des Goniometers und (α) der Öffnungswinkel einer festen Divergenzblende ist. Bei einer Standard-Probenlänge von 3cm (D 500-Präparatträger) und einer Primärstrahldivergenz von 1° kommt es somit ab $2\vartheta \leq 13,39^\circ$ zu einer Überstrahlung der Probe. Wie Taf. 1, Fig. 2 (s. Anhang) zeigt, ist auch die Geometrie des verwendeten Probenträgers von Bedeutung. Eine kreisförmige Probenfläche wird im Vergleich zu einer rechteckigen Fläche bereits unter wesentlich größeren Einfallswinkeln überstrahlt. Die Verwendung von Präparatträgern mit rundem Ausschnitt ist daher generell nicht zu befürworten.

3.2.4 Quellfähigkeitsanalyse mittels Ethylenglykol

Quellfähige Tonminerale nehmen in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit unterschiedliche Wassergehalte in ihre Schichtzwischenräume auf und erweitern dabei ihre Basisflächenabstände in der kristallographischen c -Richtung auf schlecht definierbare Werte (KÖSTER 1995). Beim Einbau der Wassermoleküle in 2:1-Phyllosilikate sind unter Erhaltung einer quasikristallinen Struktur Hydrationsstufen mit 1, 2 oder maximal 4 ausgebildeten H_2O -Schichten möglich.

Durch die gezielte Einlagerung von Ethylenglykol ($C_2H_6O_2$) oder Glycerin ($C_3H_8O_3$) wird dagegen eine Expansion auf einen charakteristischen d -Wert erreicht, anhand dessen sich quellfähige Tonminerale qualitativ nachweisen sowie röntgenographisch klassifizieren lassen (BRADLEY

1945). Der Schichtabstand quellfähiger Tonminerale ist dabei auch von der Kationenbelegung abhängig. In der vorliegenden Arbeit wurden die Proben zur Identifikation quellfähiger Strukturen mit reinem Ethylenglykol behandelt. Mit diesem Verfahren kann auch der quellfähige Anteil von Wechsellagerungsmineralen bestimmt werden.

Die lufttrockenen Texturpräparate wurden in einem Exsikkator 24 Stunden lang bei 50 - 60 °C einer Ethylenglykol-Atmosphäre ausgesetzt (BRUNTON 1955). Alternativ dazu können die Proben auch mittels eines in der Dünnschichtchromatographie gebräuchlichen Zerstäubers besprüht (CHRISTMANN 1995) oder mit einer Mischung aus 50% Ethanol und 50% Ethylenglykol getränkt werden (MOORE & REYNOLDS 1997). Um während der Messung eine gleichbleibende Aufweitung der Basisgitterabstände zu gewährleisten, wurden die Diffraktometerspektren direkt nach erfolgter Einlagerungsreaktion aufgenommen.

Die meisten Smektite sorbieren Ethylenglykol in Doppelschichten und vergrößern dadurch ihren Schichtabstand von ca. 15 Å auf etwa 16,6 - 17,1 Å (s.a. DOWDY & MORTLAND 1968). Bei Vermikuliten beschränkt sich die Aufnahme in der Regel auf eine monomolekulare Schicht. Sie zeigen daher im gequollenen Zustand etwas kleinere d -Werte. In Illit/Smektit-Wechsellagerungen (*I/S-Mixed-Layer*) reagieren nur die smektitischen Bereiche auf die Ethylenglykol-Behandlung. Als Folge der partiellen Aufweitung verschiebt sich der Glanzwinkelbereich des ersten Basisreflexes zwischen die Basisreflexe der reinen Komponenten (10 Å ... 17 Å). Nach MOORE & REYNOLDS (1997) können aus dieser 2θ - bzw. d -Wert-Position sowohl das quantitative Verhältnis der Komponenten als auch die Art der Wechsellagerungsstruktur bestimmt werden.

3.2.5 Nachweis von Kaolinit mittels Dimethylsulfoxid bzw. Formamid

Bei gleichzeitigem Auftreten der Tonminerale Chlorit und Kaolinit läßt sich die Anwesenheit von Kaolinit am lufttrockenen Texturpräparat nicht zuverlässig nachweisen, da die (001)-Reflexe des Kaolinit die entsprechenden Reflexe von Chlorit überlagern. Eine Aufspaltung der Interferenz bei 3,5 Å deutet in der Regel auf das Vorhandensein beider Mineralphasen hin (BISCAYE 1964), kann jedoch auch durch Fremdphasenreflexe verursacht werden. An dem bei 7,1 Å liegenden stärksten Kaolinitreflex tritt dieser Effekt jedoch nicht auf. Durch seine Position bei relativ kleinem 2θ -Winkel kann er kaum als Unterscheidungskriterium verwendet werden. Die Identifikation der Mineralphase Chlorit ist dagegen durch den bei 14,2 Å erscheinenden freien (001)-Basisflächenreflex stets möglich.

Bei Kaolinit-Chlorit-Phasengemengen besteht die Möglichkeit, die Kaolinitstruktur durch Erhitzen des Präparats auf 500 °C zu zerstören, was zu einem meßbaren Intensitätsverlust der 7,1Å- und 3,5 Å-Reflexe führt. Magnesiumarmer Chlorit kann aus kaolinithaltigem Probenmaterial evtl. durch Sieden in 1 N HCl-Lösung entfernt werden (MOORE & REYNOLDS 1997).

Ein deutlicherer Nachweis von Kaolinit kann jedoch durch die Einlagerung eines geeigneten Gastmoleküls zwischen die $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ -Schichten erreicht werden. Bei diesem Verfahren entsteht durch die intrakristalline Reaktionsfähigkeit des Kaolinit eine *Intercalationsverbindung*, die sich anhand ihrer aufgeweiteten Schichtabstände röntgenographisch bestimmen läßt. Da in

Zweischicht-Tonmineralen der Zusammenhalt der ungeladenen Schichten auf Dipolwechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung und van-der-Waals-Kräften beruht, eignen sich für die Einlagerungsreaktion vor allem Substanzen mit hohem Dipolmoment (LAGALY & KÖSTER 1993). In der vorliegenden Arbeit wurde der Nachweis von Kaolinit durch eine Behandlung der Proben mit Dimethylsulfoxid (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) bzw. Formamid (CH_3NO) durchgeführt.

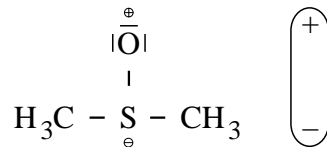


Abb. 3.11: Strukturformel des DMSO-Moleküls, elektrisches Dipolmoment.

In dem aus Sauerstoff, Schwefel und zwei Methylgruppen bestehenden DMSO-Molekül hat das Sauerstoffatom im Vergleich zum Schwefelatom die höhere Elektronegativität. Durch die Asymmetrie der Ladungsschwerpunkte und die unterschiedlichen Elektronegativitäten entsteht ein elektrisches Dipolmoment. Beim Einbau der Verbindung in die Kaolinitsschichten wird der elektronegativere Sauerstoff von der elektropositiveren OH-Schicht der $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder und der elektropositivere Schwefel von der elektronegativeren O-Schicht der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder angezogen, wodurch das Molekül polar gebunden wird.

Mit dieser Reaktion ist eine Aufweitung der Tetraeder-Oktaederschicht-Abstände verbunden, die im XRD-Spektrum eine Verschiebung des Kaolinit-(001)-Basisflächenreflexes von $7,1 \text{ \AA}$ ($12,9^\circ [2\theta]$) auf $11,1 \text{ \AA}$ ($24,9^\circ [2\theta]$) bewirkt.

Wie Abbildung 3.12 zeigt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Teilchengröße des Kaolinit abhängig. Für kleine Teilchen ($< 0,5 \mu\text{m}$) geht die Einlagerung stets von einer einzigen Reaktionsfront aus, in welcher die Schichtzwischenräume durch das seitliche Eindringen der DMSO-Moleküle am Rand keilförmig aufgeweitet werden. Der Einbau von DMSO in kleine Kaolinitteilchen verläuft daher in Stufen und ist mit entsprechend langen Reaktionszeiten verbunden.

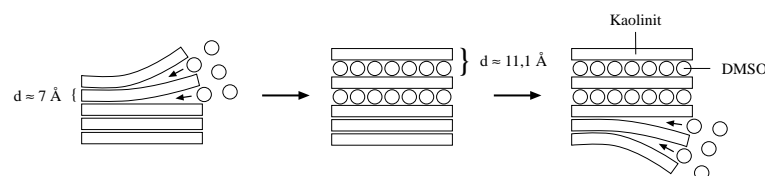


Abb. 3.12: Schrittweiser Einbau von DMSO-Molekülen in die Kaolinitstruktur (umgez., nach LAGALY 1993).

Die Chlorit-Reflexe zeigen im Gegensatz zu Kaolinit keinerlei Reaktion auf die DMSO- bzw. Formamidbehandlung. Die Chloritstruktur weist aufgrund der negativen Ladung des 2:1-Schichtverbands und der positiven Ladung der freien Oktaederschicht eine höhere Stabilität auf. Da in Chloriten die Stapelordnung auf eine willkürliche Translation um $\pm 1/3 b_0$ beschränkt ist, treten zwischen den polarisierten (OH)-Gruppen der freien Oktaederschicht und den benachbarten

Sauerstoff-Ionen der Tetraederschicht Wasserstoffbrückenbindungen auf, die sowohl eine Belegung mit Kationen als auch eine intrakristalline Quellfähigkeit verhindern (HEIM 1990).

Zum Nachweis der Intercalationsverbindung wurden die abgetrennten Tonfraktionen mit 10 ml konzentrierter DMSO-Lösung versetzt bzw. einer Formamid-Atmosphäre ausgesetzt (CHURCHMAN et al. 1984) und in geschlossenen Gefäßen ca. 2 - 3 Wochen bei max. 60 °C gelagert. Die DMSO-Proben wurden von Zeit zu Zeit durch Aufschütteln der Suspension homogenisiert. Nach der Herstellung der Texturpräparate konnte in den DMSO-behandelten Proben nur eine unvollständige Einlagerungsreaktion nachgewiesen werden. Der quantitative Umsatz der Reaktion läßt sich aus dem Intensitätsverhältnis des Kaolinit (I_K) und der entstandenen Intercalationsverbindung (I_I) bestimmen (*röntgenographischer Reaktionsgrad* $\alpha = I_I / (I_I + I_K)$).

3.2.6 Dehydration durch Glühen

Im Gegensatz zur Quellungsreaktion durch Einlagerung von Wassermolekülen oder Intercalationsverbindungen bewirkt ein Erhitzen der Präparate die Dehydration der Phyllosilikatstruktur. Während des Glühens der Präparate bei Temperaturen von 350 °C und 550 °C kommt es daher zu einer vollständigen Kontraktion des Basisflächenabstands (d). Das Verhalten von Tonmineralphasen unter Wärmeeinwirkung bildet somit ein weiteres analytisches Kriterium, um die Quellfähigkeit einer Struktur zu beurteilen. Für die in Tab. 3.4 aufgeführten quellfähigen Tonminerale verringern sich die Schichtabstände durch eine Hitzebehandlung von 60 Minuten auf die angegebenen charakteristische Werte.

Corrensit ist dabei als Wechsellagerung von trioktaedrischem Chlorit mit trioktaedrischem Smektit zu verstehen, der auch bei kurzzeitigem Erhitzen auf 550 °C keinen primären Basisreflex bei 28Å zeigt. Natürlicher Illit kann in seinen Schichtstapeln bis 15% smektitische Übergangsschichten enthalten, die auf eine Behandlung mit Ethylenglycol oder Glycerin reagieren (KÖSTER 1993). Sein (001)-Reflex liegt dann im lufttrockenen und glykolisierten Zustand abweichend von dem in der Tabelle angegebenen Wert bei einem entsprechend kleineren 2θ -Winkel (= größerer d -Wert). Da die meisten Illite solch geringe quellfähige Anteile aufweisen, kann das Mineral innerhalb dieses Toleranzbereiches auch als Illit und nicht als I/S-Wechsellagerungsmineral bezeichnet werden (BRINDLEY & BROWN 1980).

Tabelle 3.4: Die Schichtabstände einiger Tonminerale nach Quellungsreaktion und Hitzebehandlung:

Mineral	Strukturtyp	Oktaederschicht	d (001) lufttrocken [Å]	d (001) glykolisiert [Å]	d (001) 500-550 °C [Å]
Illit	Dreischichtmineral	dioktaedrisch	10	10	10
Illit-Smektit	Wechsellagerung	dioktaedrisch	10 - 17	10 - 17,7	10 - 11
Smektit	Dreischichtmineral	di-, trioktaedrisch	12 - 15	17 - 18	10
Corrensit	1:1-Wechsellagerung	trioktaedrisch	29	30 - 31	24

Die unterschiedliche Temperaturreistenz der einzelnen Tonminerale stellt ein weiteres diagnostisches Hilfsmittel der qualitativen Phasenanalyse dar. So vollzieht sich die Auflösung der Gitter-

struktur des Kaolinitis bereits bei Temperaturen von 450 - 500 °C. Im Vergleich dazu sind Illit und Chlorit wesentlich hitzebeständiger; ihre Silikatstrukturen bleiben bis ca. 550 °C stabil.

3.2.7 Quantitative Bestimmungsmethoden

Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung eines Phasengemischs ist im wesentlichen von physikochemischen Eigenschaften der Einzelkomponenten abhängig.

Tonminerale erzeugen im Vergleich zu kristallineren Mineralen wie Quarz, Calcit, Dolomit, Gips oder Feldspat aufgrund ihrer speziellen mineralogischen Beschaffenheit nur minimale Reflexhöhen. Im Beugungsspektrum hat dies in der Regel eine drastische Verringerung des Reflex-Untergrund-Verhältnisses zur Folge. Darüber hinaus ergeben sich bereits beim qualitativen Nachweis von Tonmineralphasen häufig Reflexüberlagerungen, was quantitative Messungen zusätzlich erschwert. In mehrphasigen Pulverpräparaten wie z.B. tonhaltigen Karbonaten oder Peliten ist daher die mengenmäßige Bestimmung der Phyllosilikatanteile in vielen Fällen nicht möglich oder mit einem nicht akzeptablen Fehler behaftet.

Röntgenspektren von texturierten Präparaten, wie sie im Rahmen der qualitativen Analyse hergestellt wurden (s. Kap. 3.2.1), liefern hingegen für Tonminerale ausreichende Reflexintensitäten. Auf der Basis dieses Präparationsverfahrens können jedoch aus folgenden Gründen keine quantitativen Bestimmungen durchgeführt werden:

Durch den Gradierungseffekt wird bei texturierten Präparaten keine ausreichend homogene Probensubstanz erzeugt. Die Präparate repräsentieren daher nicht die quantitative Zusammensetzung der Proben. Aufgrund der exponentiellen Abnahme der Strahlungsintensität mit der Eindringtiefe werden die Reflexe der an der Oberfläche befindlichen kleineren Mineralteilchen verstärkt.

Da die Intensität der Reflexe von der Dicke der texturierten Schicht, der Packungsdichte der Matrix und auch vom Grad der Orientierung abhängt, müssen diese Einflußfaktoren für vergleichende quantitative Aussagen in allen Proben identisch sein. Dies ist bei der Sedimentationsmethode durch Pipettieren auf Glasobjektträger nicht gewährleistet.

Zur mengenmäßigen Bestimmung muß das bestrahlte Probenvolumen über den gesamten Meßbereich konstant sein. Bei Texturpräparaten kann es jedoch aufgrund ihrer geringen Schichtdicke unter großen 2θ -Winkeln zu einer Durchstrahlung der Probe und damit zu Intensitätsverlusten kommen.

Für quantitative Untersuchungen können daher ausschließlich texturfreie Pulverpräparate verwendet werden (v. ENGELHARDT 1952 u. 1955, MÜLLER 1964, STOKKE & CARSON 1973).

Die auf dem Gebiet der quantitativen röntgenographischen Analyse entwickelten Methoden beruhen auf dem Zusammenhang zwischen der Reflexintensität einer Komponente und ihrer Stoffmengenkonzentration im Phasengemisch (s.a. RÖSCH 1968). Die Intensität der Reflexe wird jedoch auch durch Faktoren wie z.B. die Anzahl der zur Verfügung stehenden Netzebenen, die

Größe der optischen Kohärenzbereiche und das Absorptionsvermögen der Probenmatrix beeinflusst (vgl. Kap. 3.2.3). Dies hat zur Folge, daß im Prinzip jede Mineralphase individuelle Reflexformen erzeugt. Gleiche Reflexintensitäten im Beugungsspektrum können somit nicht als äquivalente Gehalte der entsprechenden Mineralphasen interpretiert werden (Abb. 3.13).

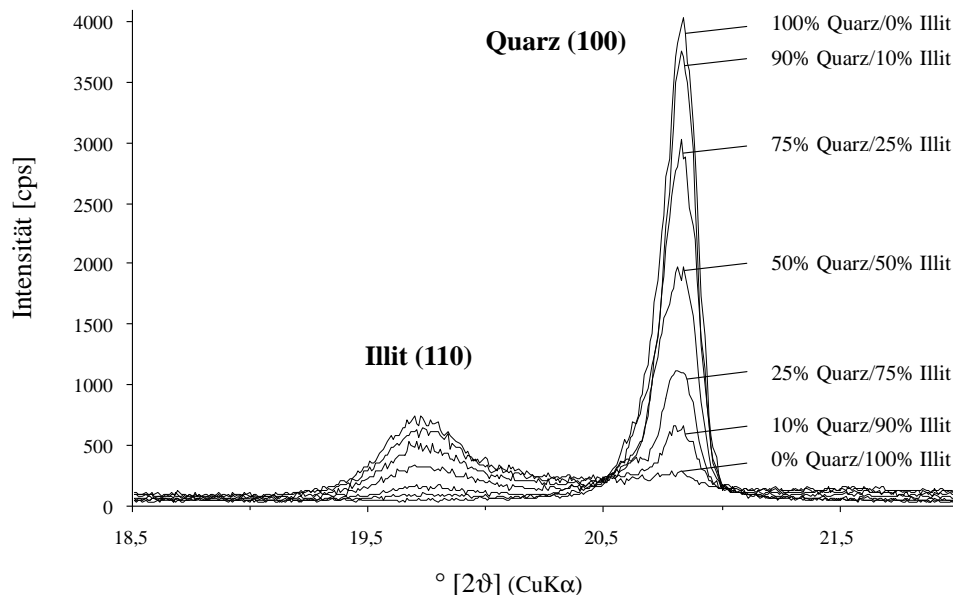


Abb. 3.13: Vergleich der Reflexintensitäten am Beispiel des Phasengemischs Quarz/Illit (Pulveraufnahmen).

Die Berechnung der Phasenanteile erfolgte auf Grundlage der von KLUG & ALEXANDER (1974) angegebenen Beziehung:

$$I_p = K_p (w_p / \rho_p) / \sum w_p \mu_p$$

Danach ist die Intensität I_p eines Reflexes der Phase P von ihrem Massenanteil w_p , ihrer Dichte ρ_p und dem mittleren Massenschwächungskoeffizienten $\sum w_p \mu_p$ des Phasengemischs abhängig. Um eine zusätzliche Beeinflussung durch unterschiedliche Kristallinitäts- und Fehlordnungsgrade der Minerale zu vermeiden, wurden zur Berechnung die integrierten Flächen der jeweiligen Mineralphasenreflexe verwendet (abzüglich Untergrund). Der gemittelte Massenschwächungskoeffizient $\sum w_p \mu_p$ der Probensubstanz kann dabei aus der Zusammensetzung aller Komponenten und der Wellenlänge λ des verwendeten Anodenmaterials errechnet werden. Tabelle 3.5 nennt einige Massenschwächungskoeffizienten, die den quantitativen Analysen der entsprechenden Mineralphasen zugrundegelegt wurden.

Tab. 3.5: Die Massenschwächungskoeffizienten einiger Silikat-, Karbonat- und Tonminerale ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$):

Calcit	Dolomit	Quarz	K-Feldspat	Illit	Muskovit	Chlorit	Montmorillonit	Pyrit
CaCO_3	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	SiO_2	KAlSi_3O_8	$\text{KAl}_2(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{KAl}_2(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{(Mg}_z\text{Al)}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$\text{(R, Al)}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	FeS_2
73,4	48,8	36,4	50,6	50,9	43,9	29,4	33,4	190,9

Die quantitative Bestimmung der Tonminerale wurde in der vorliegenden Arbeit anhand externer Standardproben durchgeführt, die für den Bereich der gemessenen Probenkonzentrationen lineare Eichkurven aufwiesen. Da eine direkte Analyse der Gehalte am Gesamtgestein nicht durchgeführt werden konnte (s.o.), wurden die silikatischen und karbonatischen Begleitminerale zuvor abgetrennt und die getrockneten Pulverpräparate der separierten Tonfraktionen verwendet. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Einwaagemengen wurden die ermittelten Gehalte anschließend auf das Gewicht der Gesamtproben bezogen.

Bei dieser Methode hängt die Qualität der Meßergebnisse vor allem von der Wahl geeigneter Referenzmaterialien ab, deren mineralogische Zusammensetzung im Idealfall mit der des Probenmaterials identisch ist. Für Tonmineralstandards ist diese Voraussetzung jedoch außerordentlich schwer zu erfüllen, da die meisten Phyllosilikate eine extrem hohe Variabilität besitzen. Ihre spezifischen Eigenschaften, wie Korngröße, Chemismus, Kristallinität, etc. sind in der Regel von genetischen Faktoren sowie durch die p-T-Bedingungen des Muttergesteins beeinflusst. Als Folge davon ist ihre Erscheinungsform in den verschiedenen geologischen Formationen zum Teil völlig unterschiedlich. Für die Analysen wurde daher das am häufigsten auftretende Tonmineral Illit aus der Nichtkarbonatfraktion des Unteren Muschelkalks abgetrennt und als Referenzmaterial verwendet (vgl. BRINDLEY 1980).

Zur quantitativen Auswertung wurde der Profilabschnitt $> 15^\circ [2\theta]$ verwendet, da die Röntgenreflexe im Bereich kleinerer Beugungswinkel in der Regel sehr starken Fehlerabweichungen durch Matrixeffekte, Untergrundstreuung bzw. Probenüberstrahlung unterliegen. Die beste Korrelation mit den Gehalten der Standardproben konnte im Winkelbereich von $18 - 25^\circ [2\theta]$ festgestellt werden.

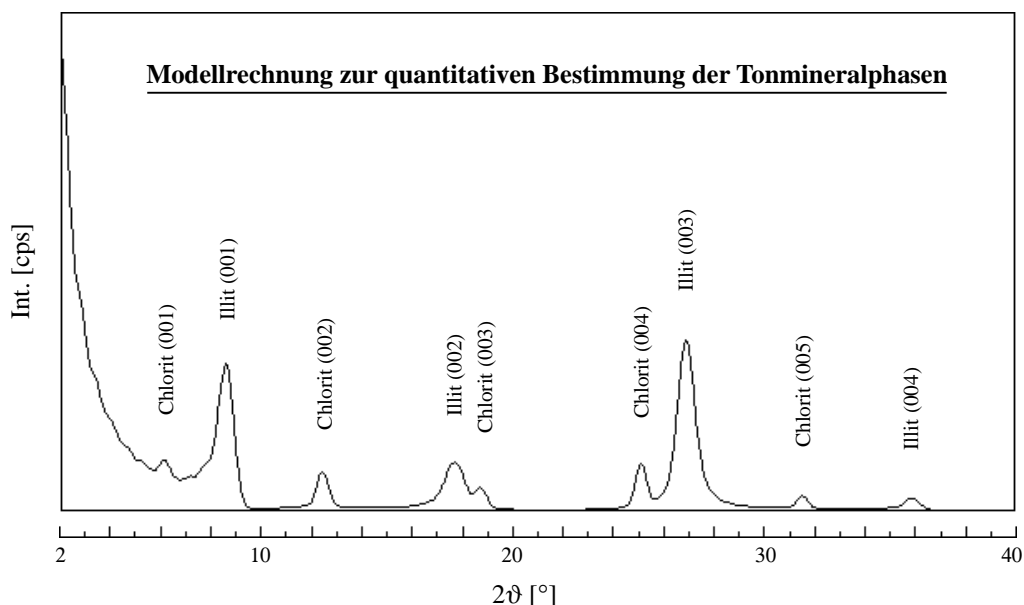


Abb. 3.14: Synthetisches Beugungsspektrum für das Phasengemisch 92 % Illit/8 % Chlorit (*Newmod 2.4*).

Zur Überprüfung der Resultate wurden die gemessenen Tonmineralspektren mit der von REYNOLDS (1985) entwickelten Software *Newmod* (Version 2.4, © 1994) simuliert, wobei die

röntgendiffraktometrischen Parameter der realen Messungen zugrundegelegt wurden (Anodenmaterial, Wellenlänge, Schlitzblenden, etc.). Das Programm *Newmod* erlaubt die Modellierung realistischer XRD-Profile für eine große Anzahl von Tonmineralen und Tonmineral-Phasengemischen.

Für die Computersimulation wurden die Beugungsspektren der identifizierten Phyllosilikate zunächst durch Überlagerung von getrennt berechneten $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Spektren erzeugt. Zur Modellierung des Gesamtspektrums wurden die synthetischen Spektren der Einzelphasen unter Vorgabe der gemessenen quantitativen Verhältnisse überlagert.

Die Abbildung zeigt das Modellspektrum für eine Phasenzusammensetzung von 92 % dioktaedrischem Illit und 8 % Chlorit (trioctaedrischer Klinochlor), wobei die Form der Illit-Reflexe unter Annahme eines smektitischen Anteils von 5% (unregelmäßige Wechsellagerung) nachgebildet wurde.

3.2.8 Bestimmung der Kristallitgrößen

Zur Bestimmung der diagenetischen Einflußfaktoren wurden aus den Röntgendiffraktometer-Meßdaten der Texturpräparate die relativen Halbwertsbreiten (FWHM) der Phyllosilikate Illit und Chlorit bestimmt. Basierend auf der sog. *Single-Line-Methode* wurden die mittleren Kristallitgrößen im Profil ermittelt. Aus diesen Daten können Rückschlüsse auf den Grad der Gesteinsdiagenese bzw. -metamorphose sowie auf mögliche Reaktionsmechanismen gezogen werden.

Realkristalle können – im Gegensatz zum Idealkristall – aus einer bestimmten Anzahl von Kristalliten bestehen, bei denen es sich physikalisch um kleinste optische Einheiten und somit um kohärente Brechungsdomänen handelt. Für diese sog. *microdomains* sind die Bedingungen des Bragg'schen Reflexionsgesetzes in idealer Weise erfüllt. Liegt die Größe dieser Kohärenzbereiche unter 200 nm, so kommt es durch Streuung zu einer zunehmenden Verbreiterung der Reflexe im Diffraktometerspektrum (KLUG & ALEXANDER 1974). Eine eventuelle Deformation der Kohärenzbereiche bewirkt dagegen eine Verschiebung der Röntgenreflexe in 2θ -Richtung. Die natürliche Form der gemessenen Reflexe resultiert aus einer Überlagerung dieser beiden Effekte. Durch die mathematische Beschreibung der Reflexform („Peak-fitting“) können Informationen über Kristallitgröße und Gitterdeformation erfaßt werden.

Die Modellierung der Reflexformen erfolgte über das Computerprogramm *Profile* (Ver. 1.00, ©Socabim). Die Durchführung erfolgte unter Verwendung einer Split-Pearson-VII-Funktion, da mit dieser auch asymmetrisch verbreiterte Tonmineral-Reflexe beschrieben werden können. Nach Berechnung der Grundform wurden die erzeugten Modellreflexe in einem iterativen Verfeinerungsprozeß vollständig an die gemessenen Röntgenreflexe angepaßt.

Die Daten zur Kristallitgrößenverteilung der Phyllosilikate wurden mit Hilfe der Computerprogramme *Crysize* (Ver. 2.2, © Sigma-C 1996) und *MudMaster* (EBERL et al. 1996) berechnet. Hierfür wurden die gemessenen Reflexparameter in Bezug zu einem mineralogisch-chemisch äquivalenten Referenzkristall gesetzt, welcher aus nichtdeformierten Kristalliten von mind. 500 nm Größe besteht. Dieser erzeugt im Röntgenspektrum keine meßbaren Reflexverbreiterungen.

In Anlehnung an die Richtlinien der IGCP 294 IC-Arbeitsgruppe (KISCH 1991) und die bei EBERL & ŠRODOŇ (1988) beschriebene experimentelle Verfahrensweise wurde hierfür ein 5 x 4 cm breiter, in 001-Richtung 60 - 80 μm dicker, pegmatitischer $2M_1$ -Muskovit-Einkristall verwendet (CIS-Standard: $MF1_c$).

3.2.9 Eichung der Kristallinitätsdaten

Nach KÜBLER (1966) wird der Diagenese- bzw. Metamorphosegrad eines Sediments durch die Halbwertsbreite (FWHM, $H_{b,rel.}$) der Illitreflexe im Röntgenspektrum charakterisiert.

Der problematischste Aspekt bei der Bestimmung der Illitkristallinität ist jedoch die Tatsache, daß diese Methode auf empirischen Daten beruht. Die gemessene Halbwertsbreite (FWHM) ist von den spezifischen XRD-Geräteparametern sowie der individuell verwendeten Präparations-technik abhängig. Jede Abweichung in der analytischen Verfahrensweise führt somit unweigerlich zu einer signifikanten Veränderung der Meßdaten (KISCH & FREY 1987). Eine zuverlässige Bestimmung des Metamorphosegrades oder ein Vergleich mit wissenschaftlichen Ergebnissen anderer Laboratorien war in der Vergangenheit häufig nicht möglich. Die gemessenen Halbwertsbreiten wurden daher unter Verwendung des *Crystallinity Index Standard (CIS)* nach WARR & RICE (1994) auf der Basis von fünf Referenzproben an einer Standardskala geeicht (Muskovit-Einkristall: $MF1_c$, South-West England: SW1, SW2, SW4, SW6). Hierfür wurden von den Referenzproben, deren Diagenese- bzw. Metamorphosegrad genau bekannt ist, ca. 2 - 3 mg/cm^2 dicke Texturpräparate hergestellt. Nach statistischer Messung der Halbwertsbreiten wurden die gewonnenen Daten gegen die CIS-Standardwerte aufgetragen.

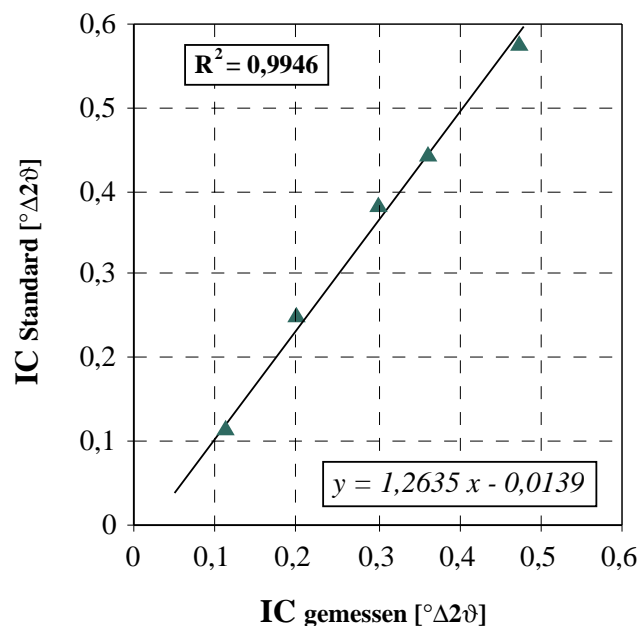


Abb. 3.15: Eichung am CIS-Standard, Korrelation der Meßwerte.

Die Eichung der Werte erfolgte durch Korrelation an der linear verlaufenden Regressionsgerade nach der Gleichung:

$$IC_{Standard} = 1,2635 \cdot IC_{gemessen} - 0,0139$$

Für das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten R wurde ein Wert von 0,9946 errechnet. Die Abbildung zeigt die am CIS normierten FWHM-Werte der Illit-(001)- und (002)-Reflexe.

3.3 Geochemische Analysen

3.3.1 Bestimmung der Karbonatgehalte

Die Analyse der Karbonatgehalte erfolgte gasometrisch mit der sog. ‚Mini-Karbonatbombe‘ (MÜLLER & GASTNER 1971 u. 1986). Bei dieser Methode wird die eingewogene Probenmenge mit einem Überschuß an HCl (20%) versetzt. Durch Reaktion mit dem in der Probe befindlichen Karbonat entsteht eine äquivalente Menge an CO₂, die mittels einer Halbleiterzelle gemessen wird. Unter konstanten Temperaturverhältnissen liegt die Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens bei ca. 0,5 % CaCO₃.

Nach Herstellung des unlöslichen Rückstands kann der Karbonatgehalt auch über den Gewichtsverlust berechnet werden (s. Kap. 3.1.1, Behandlung mit Monochloressigsäure). Diese Methode führt meist zu abweichend höheren Werten, da auch ein gewisser Anteil an organischer Substanz in Lösung geht. Eine weitere Möglichkeit bietet die quantitative röntgendiffraktometrische Bestimmung der enthaltenen Karbonatphasen.

3.3.2 Röntgenfluoreszenzanalysen

An ausgewählten Proben wurden mittels quantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die Konzentrationen der Haupt- und Spurenelemente bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Siemens-Röntgenfluoreszenzspektrometer des Typ SRS 3000 durchgeführt (Fa. Terrachem Analysenlabor GmbH, Mannheim).

Für die Präparate der Gesamtproben wurde das Bohrkernmaterial zuerst mit vollentsalztem Wasser gründlich gereinigt. Zur weiteren Bearbeitung wurden Proben ohne Verwitterungsrückstände bzw. Kluftbeläge ausgewählt. Anschließend folgte eine manuelle Zerkleinerung der selektierten Handstücke auf eine maximale Größe von 5 - 8 mm. Um das Kernmaterial nicht durch den Abrieb des Zerkleinerungswerkzeugs zu kontaminieren, wurden die Proben zuvor mit mehreren Papierlagen umwickelt. Das Aufmahlen der Probensubstanz erfolgte analog zur XRD-Analyse in einer Scheibenschwingmühle mit Achateinsatz (s. Kap. 3.2.1).

Der Anteil der Hauptelemente (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, TiO₂) wurde mit Hilfe von Schmelztabletten bestimmt. Zur Herstellung wurde je ein Teil Probenmaterial mit zehn Teilen di-Lithiumtetraborat (Li₂B₄O₇) verschmolzen. Die Messung der Spurenelemente

Barium, Chlor, Fluor und Schwefel erfolgte an Pulverpreßtabletten. Hierfür wurde eine homogene Mischung von zehn Teilen Probenmaterial und einem Teil Höchst-Wachs-C verwendet. Die Eichung der Meßwerte erfolgte unter Verwendung entsprechender Referenzproben.

3.3.3 Bestimmung der Borgehalte (Tonfraktion)

Da der Borgehalt von Illiten möglicherweise zur Rekonstruktion von Salinitätsschwankungen im Ablagerungsraum verwendet werden kann, wurden an den karbonatfreien Tonfraktionen der Kernbohrungen Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Waldshut Borgehalts-Messungen durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, daß Bor außer an Illite vor allem an organische Substanzen gebunden wird, wurden letztere vor der Analyse durch H_2O_2 -Behandlung entfernt. Das in Lösung gegangene Bor wurde anschließend in mehreren Zyklen mit vollentsalztem Wasser ausgewaschen. Um die Sedimentation zu beschleunigen, wurden die Suspensionen mit 0,5 N CaCl_2 -Lösung koaguliert. Die gemessenen Borgehalte beziehen sich somit ausschließlich auf den im Kristallgitter gebundenen Anteil dieses Elements.

Die Borgehaltsbestimmungen wurden von den ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, BC, Canada) mittels Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt (ICP-Analyse, ISO 9002). Die Nachweisgrenze dieser Meßmethode liegt bei 2 ppm Bor. Die maximale Abweichung der Wiederholungsmessungen betrug 5 ppm. Als Durchschnittsabweichung wurden 4,3 ppm berechnet.

3.4 $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Datierung (Tonfraktion)

3.4.1 Grundlagen

Im Rahmen der Untersuchungen wurde das Alter von Illiten an angereicherten Mineralpräparaten der Tonfraktion mit Hilfe konventioneller $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Technik datiert. Die Isotopen-Messungen wurden im Laboratorium für Geochronologie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Die $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Methode beruht auf dem radioaktiven Zerfall des ^{40}K -Isotops in $^{40}\text{Ca}_{\text{rad}}$ und $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ (WEIZÄCKER 1937) und wird in der Regel bei Gesteinen mit hohen Feldspat- und Glimmergehalten bzw. zur Datierung kaliumhaltiger Minerale angewandt. Beim Zerfall des Kaliumatoms entsteht durch Elektroneneinfang, β^+ -, β^- -Zerfall und Emission von γ -Strahlung ein Isotopenverhältnis von ca. 89% ^{40}Ca zu 11% ^{40}Ar . Aufgrund der Halbwertszeit von ^{40}K (1,3 Milliarden Jahre) ermöglicht die $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Methode Altersbestimmungen im erdgeschichtlichen Zeitabschnitt vom Präkambrium bis Holozän.

Da es sich bei dem Tochter-Isotop des ^{40}K um ein Gas handelt, besteht die Möglichkeit, daß ein Teil des radiogenen ^{40}Ar unter bestimmten Bedingungen aus dem Kristallgitter entweichen kann. Bei der Messung kann dies zu jüngeren Alterswerten führen, die im Vergleich zum wahren Abkühl-, bzw. Entstehungsalter niedriger liegen. Als Gründe für ein vorzeitiges Entweichen des

^{40}Ar sind vor allem Diffusionsverluste aufgrund von thermischer oder mechanischer Beanspruchung der Mineralkörner zu nennen (MCDUGALL & HARRISON 1999). Die geringe Halbwertszeit des ^{40}K führt jedoch andererseits im Vergleich zum Kernzerfall der $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ - und $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ -Isotope zu einer schnelleren Anreicherung meßbarer ^{40}Ar -Mengen und damit zu einer besseren Altersauflösung (SIMON 1968). Gegenüber diesen Verfahren ist die $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Methode nicht auf Minerale magmatischen Ursprungs beschränkt, sondern auch zur Datierung niedrigtemperierter Mineralneu- und Umbildungen geeignet (s. LIPPOLT & KIRSCH 1994 a, b).

Nach Entfernung der organischen Bestandteile wurden die in der Tonfraktion vorliegenden Mineralpräparate in Korngrößenbereiche von 1 - 2 μm und < 1 μm unterteilt. Um eine temperaturbedingte Argon-Entgasung zu vermeiden, erfolgte die Oxidation der C_{org} -Gehalte unter sehr langsamer Zugabe von H_2O_2 . Nach den experimentellen Untersuchungen von CLAUER et al. (1993) ist durch die Entfernung der Karbonate (Monochloressigsäure) und der organischen Bestandteile (H_2O_2 -Behandlung) keine signifikante Abweichung der Alterswerte zu erwarten (s.a. JABOYEDOFF & COSCA 1999).

Der Kaliumgehalt der Präparate wurde durch flammenphotometrische Analyse eines repräsentativen Probenaliquots bestimmt. Für die Messung der Alterswerte wurde die ^{40}Ar -Gasmenge der Probe durch Einleitung einer definierten Menge ^{38}Ar verdünnt (Isotopenverdünnungsanalyse). Nach massenspektrometrischer Messung der ^{40}Ar -, ^{38}Ar - und ^{36}Ar -Konzentrationen und Korrektur des ^{40}Ar -Luftargonanteils wurden die Mineralalter nach der Gleichung

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right) - \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_0 = \frac{\lambda_{\text{ec}}}{\lambda} \cdot \frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

$(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_0 = 295,5$ (Luftargon), λ_{ec} = Zerfallskonst. für Elektroneneinfang, $\lambda = \lambda_{\text{ec}} + \lambda_{\beta^-}$ = ges. Zerfallskonst.,
 $\lambda = 5,543 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{\text{ec}} = 0,581 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{\beta^-} = 4,962 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ (STEIGER & JÄGER 1977)

berechnet (s. DALRYMPLE & LANPHERE 1969). Hierbei wurde zur Korrektur des Luftargonanteils ein $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von 295,5 zugrundegelegt (NIER 1950).

3.4.2 Meßpräparate

In Abbildung 3.16 ist die gemessene Korngrößenverteilung der Illitpräparate am Beispiel der Probe OS 800,40 dargestellt. In der Fraktion < 1 μm konnte ein Anreicherungsgrad von rund 80 - 90 % erreicht werden. In der Fraktion 2 - 1 μm liegen dagegen nur ca. 60 - 70 % der Teilchen im angestrebten Korngrößenintervall, was auf eine Adhäsion kleiner Illite an größere Mineralkörner während der Trennungsvorgangs zurückzuführen ist. Insgesamt liegen jedoch lediglich 3 - 5 % der Mineralkörner außerhalb der Tonfraktion (< 2 μm). Anhand von Lasergranulometer-Analysen konnte festgestellt werden, daß bei der gravitativen Trennung (Zentrifuge) von blättchenförmigen Mineralen die Verschleppung feinerer Teilchen in die gröberen Fraktionen relativ hoch ist. Die Messung der Korngrößenverteilung von nichtsphärischen Mineralpartikeln ist dabei insgesamt kritisch zu bewerten (s.Kap. 3.1.3).

Probe: OS 800,40	< 2 μm	2-1 μm	< 1 μm
Median [μm]	1,01	1,11	0,67
Mittelwert [μm]	1,06	1,16	0,69
Standardabw. [μm]	0,40	0,43	0,17
Σ < 1 μm [%]	49,16	38,83	85,83
Σ 2-1 μm [%]	47,84	61,16	14,17

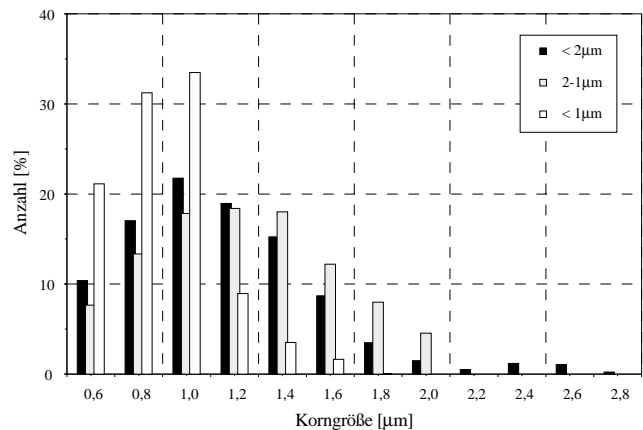


Abb. 3.16: Korngrößenverteilung der angereicherten Illit-Präparate für die $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Altersbestimmung am Beispiel der Probe OS 800,40 (Fraktionen: < 2 μm , 2-1 μm und < 1 μm).

3.5 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Zur petrographischen Analyse der Karbonatgesteine wurden von repräsentativen Handstücken der unbehandelten Gesamtproben Dünn- und Anschliffe hergestellt, an denen polarisationsmikroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden. Die fotografische Dokumentation der Ergebnisse erfolgte mit Hilfe einer Dünnschliff-Kamera und entsprechender Bildbearbeitungs-Software. An den separierten Silikatfraktionen der säureunlöslichen Rückstände wurden auflichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

3.6 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Institut für Angewandte Physik sowie am Institut für Umwelt-Geochemie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. In der ersten Untersuchungsreihe (Institut für angewandte Physik) wurden die Präparatoberflächen mit Hilfe eines Sputtergeräts (Balzers Union SCD004) für die Dauer von 160 Sekunden in einer Argon-Atmosphäre (0,04 mbar) mit Goldatomen bedampft. Dadurch bildete sich eine ca. 100 nm dicke leitfähige Goldschicht. Für die Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs Stereoscan 120 der Fa. Cambridge verwendet. Als Beschleunigungsspannung wurden 30 kV gewählt.

In der zweiten Untersuchungsreihe (Institut für Umwelt-Geochemie) wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Fabrikat: Leo 440) mit EDX-Vorrichtung (Oxford, Link Isis 300) verwendet. Für die Aufnahmen wurden die Probenoberflächen teilweise mit Gold- und teilweise mit Kohlenstoffatomen bedampft. Als Beschleunigungsspannung wurden 20 kV verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Karbonatminerale

Die Karbonatfraktion des Unteren Muschelkalks besteht in den Kernbohrungen Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Waldshut aus den Mineralen Calcit (CaCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) bzw. Ankerit ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$). Die Forschungsbohrung Obernsees enthält darüber hinaus geringe Mengen an Siderit (FeCO_3). Im Muschelsandstein der westlichen Randfazies (Kernbohrung Mersch) konnte neben Calcit und Dolomit auch reines Magnesiumkarbonat (Magnesit, MgCO_3) nachgewiesen werden (vgl. SCHWARZ 1977).

Calcit

Das Mineral Calcit wurde durch die Säurebehandlung in allen Proben vollständig gelöst und kommt somit nicht im unlöslichen Rückstand vor. Basierend auf den Ergebnissen der Gesamtgesteinsanalysen kann der im Unteren Muschelkalk auftretende Calcit als *low-Mg-calcite* (LMC) bezeichnet werden. Die Lage seines (104)-Reflexes variiert zwischen 3,03 und 3,04 Å. In Anlehnung an das von GOLDSMITH & GRAF (1958) angegebene Klassifikationsschema beträgt sein maximaler MgCO_3 -Gehalt ca. 2-3 %. Die gemessenen Halbwertsbreiten des Hauptreflexes liegen im Bereich von 0,24 bis 0,26 °[$\Delta 2\theta$] und sind damit typisch für ein diagenetisch verfestigtes Karbonatsediment (rekristallisierter Marmor, eigene Messung: 0,17 °[$\Delta 2\theta$]).

Dolomit, Ankerit

Dolomit tritt häufig als unvollständig gelöster Karbonatrest in der Silt- und Sandfraktion des Rückstands auf (Anhang, Taf. 4, Fig. 2) und besitzt unterschiedliche CaCO_3 -Gehalte.

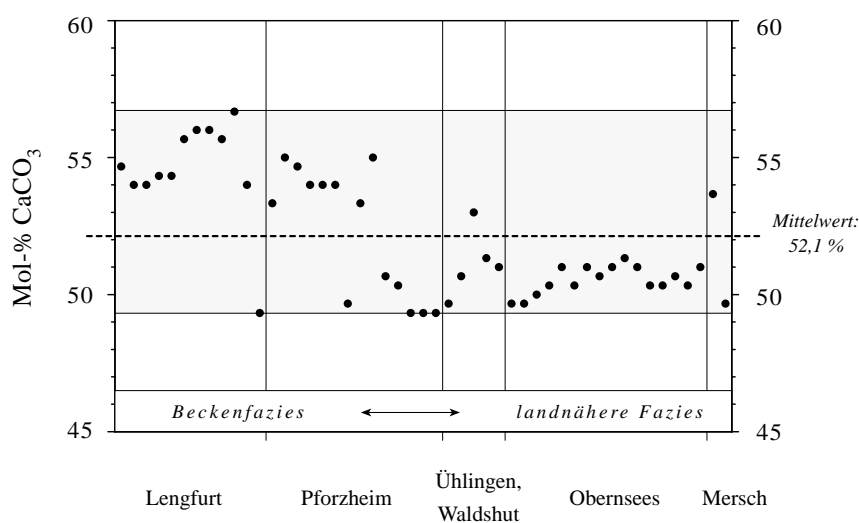


Abb. 4.1: Dolomit in der Siltfraktion des unlöslichen Rückstands, Ca/Mg-Verhältnisse nach GOLDSMITH & GRAF (1958). Der Dolomit-(104)-Reflex wurde am (100)-Reflex von Quarz geeicht.

In der Siltfraktion der Bohrungen Lengfurt, Pforzheim und Obernsees kommen Dolomite wesentlich häufiger vor als in den Bohrungen Ühlingen, Waldshut und Mersch (Abb. 4.1). Nach GOLDSMITH & GRAF (1958) bzw. LUMSDEN (1979) liegt ihr CaCO_3 -Gehalt zwischen 49,3 und 56,7 Mol-%. Im Bohrprofil Mersch wird Dolomit vielfach durch Magnesit vertreten.

Aus Abbildung 4.1 wird ersichtlich, daß die Dolomite der landnäheren Faziesbereiche wesentlich CaCO_3 -ärmer sind als die der Beckenfazies. In den Profilen Lengfurt und Pforzheim, in denen der Untere Muschelkalk die größten Mächtigkeiten besitzt, ist der CaCO_3 -Gehalt der Dolomite am höchsten.

Dieser Effekt könnte jedoch auch durch einen vermehrten Einbau von Eisen in den küstennahen Sedimenten verursacht worden sein, da die Substitution von Ca durch Fe zu einem vergleichbaren 2θ -Versatz der (104)-Reflexe führt (vgl. HARDY & TUCKER 1988). Die Existenz von Ankerit ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) kann somit nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund seiner nahezu identischen Reflexlagen kann das Mineral röntgenographisch nicht eindeutig von Dolomit unterschieden werden.

Wie aus der chemischen Zusammensetzung von Bohrproben des Zementwerks Leimen (Heidelberger Zement AG) hervorgeht, besitzen besonders die am Top der Abfolge auftretenden *orbicularis*-Schichten oft hohe MgCO_3 -Gehalte. Der Rückgang der CaCO_3 -Werte ist dabei auf einen vermehrten Einbau von Magnesium in die Karbonatstruktur zurückzuführen und wird nicht durch eine Zunahme der nichtkarbonatischen Rückstandsmenge verursacht. Zumindest im Profil Leimen könnten diese Schichten aufgrund ihrer quantitativen mineralogischen Zusammensetzung auch als „*orbicularis*-Dolomite“ bezeichnet werden.

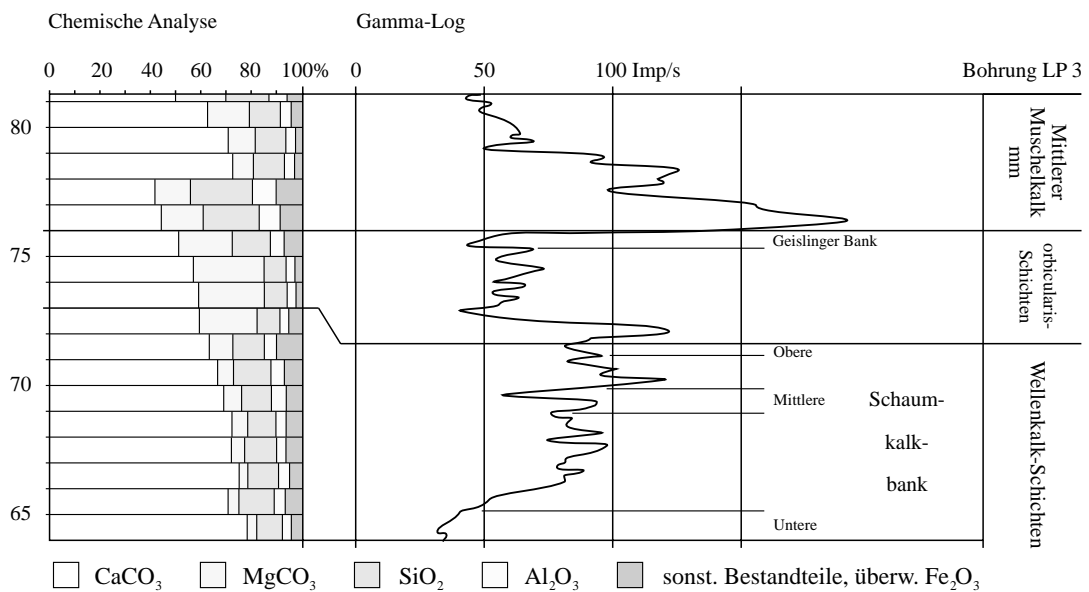


Abb. 4.2: Geochemische Zusammensetzung und Gamma-ray-Log im Bereich der *orbicularis*-Schichten, Bohrung LP3 (Leimen), chemische Analyse: Heidelberger Zement AG, aus SIMON et al. (1992).

Magnetit

Magnetit wurde anhand der in Abbildung 4.3 dargestellten Röntgenreflexe nachgewiesen. Das Mineral tritt ausschließlich in der Kernbohrung Mersch auf und kommt dort als karbonatischer Rückstand in 7 von 39 Siltproben vor. In den Proben ME 209,30 sowie ME 224,90 ist Magnetit gesteinsbildendes Mineral (s. Anhang, Taf. 3, Fig. 5 u. 6).

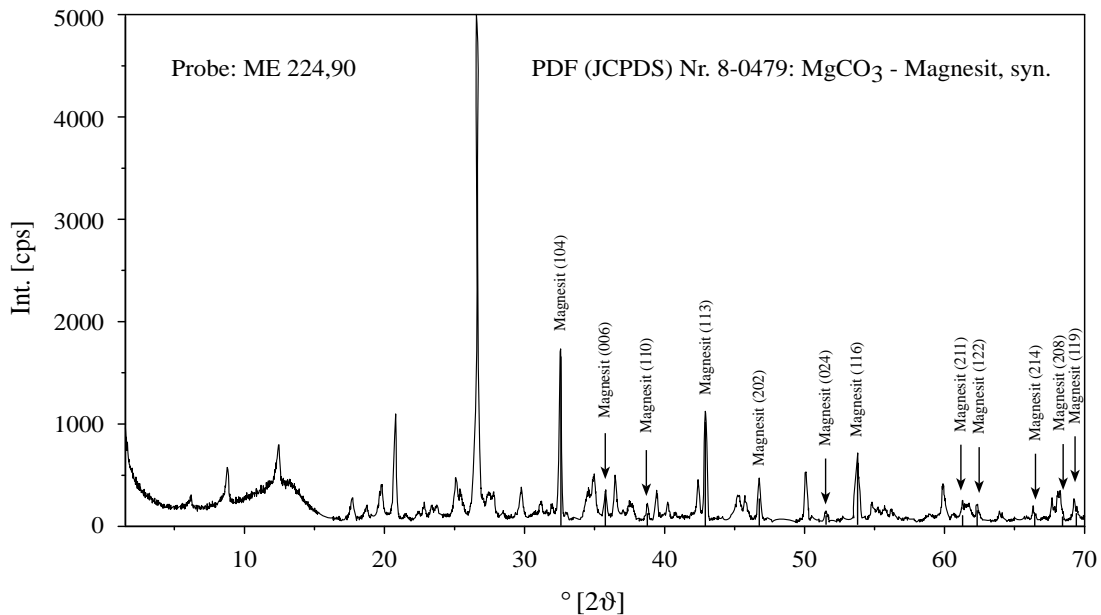


Abb. 4.3: Gemenge von Magnetit, Quarz, Muskovit und Chlorit in der Siltfraktion der Probe ME 224,90.

Das Auftreten von Magnetit in der Kernbohrung Mersch wurde bereits von SCHWARZ (1977) beschrieben. SCHWARZ (1977) führt dessen Entstehung auf eine metasomatische Umwandlung von primär vorhandenem Dolomit zurück. Er hält diesbezüglich sowohl eine katalytische Mitwirkung der Tonkomponenten als auch eine Abgabe von Magnesium aus Tonmineralen für möglich.

Siderit

Das Mineral Siderit wurde anhand seines freien (104)-Hauptreflexes bei ca. 31,9 °[2θ] identifiziert. Es tritt ausschließlich in der Probe OS 768,30 (Bohrung Obersees) in geringen Mengen auf. BRINDLEY (1980) gibt für Siderit einen Massenschwächungskoeffizienten von 151,5 cm²/g an. Es kann daher von Konzentrationen zwischen 3 und 5 % ausgegangen werden.

Bei dem in Probe OS 768,30 vorkommenden Siderit handelt es sich wahrscheinlich um eine sedimentär entstandene Toneisenstein-Konkretion. Von PAUL & FRANKE (1977) wurden geringe Mengen von Siderit infrarotspektrometrisch auch in zwei Proben des Röts nachgewiesen.

4.2 Rückstandsmenge

Die unlösliche Rückstandsmenge ergibt sich aus der Summe der Bestandteile, die durch die Säurebehandlung nicht in Lösung gehen (Kap. 3.1.1). Der in der Literatur häufig verwendete Begriff „nichtkarbonatischer Rückstand“ beinhaltet somit die Sulfatminerale, die Silikatminerale, die Schwerminerale sowie den Gehalt an organischer Substanz.

Die Zusammensetzung des nichtkarbonatischen Rückstands läßt sich im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens nach folgendem Schema unterteilen:

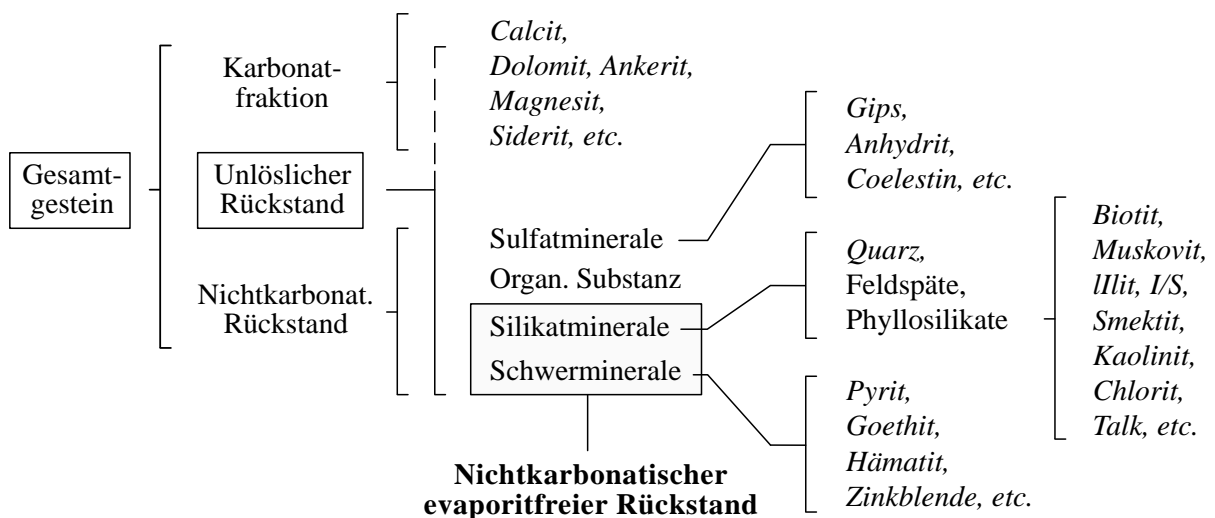


Abb. 4.4: Zusammensetzung der Karbonat- und Nichtkarbonatfraktion im Unteren Muschelkalk.

Je nach Gesteinszusammensetzung kann der unlösliche Rückstand auch nicht vollständig gelöste Karbonatrete enthalten (z.B. Dolomit oder Magnesit). Werden eventuell vorhandene Sulfatminerale durch die Säurereaktion gelöst, so wird dadurch die nichtkarbonatische Rückstandsmenge verfälscht (Abb. 4.4). Die Daten der vorliegenden Arbeit beziehen sich daher auf die nichtkarbonatische evaporitfreie Rückstandsmenge. Hohe Gehalte an organischer Substanz wurden durch zusätzliche H_2O_2 -Behandlung entfernt (Kap. 3.1.3).

In karbonatreichen Schichten wird die Gesamtrückstandsmenge durch die Bildung authigener Tonmineralphasen relativ wenig beeinflusst. Bei einem nichtkarbonatischen evaporitfreien Rückstandsgehalt von 10%, der zur Hälfte aus Phyllosilikaten besteht, führt eine sekundäre Erhöhung des Tonmineralanteils um 20% bezüglich der Rückstandsmenge lediglich zu einem Anstieg von 0,89 %. Ein sekundäres Tonmineralwachstum läßt sich somit über die Gesamtrückstandsmenge wesentlich schlechter nachvollziehen als über das Silt/Ton-Verhältnis (s. Kap. 4.3).

Abbildung 4.5 zeigt die Verteilung der Rückstandsmengen in den bearbeiteten Bohrungen. Zur stratigraphischen Orientierung wurden die Grenzen zum Buntsandstein und Mittleren Muschelkalk eingezeichnet. An den Profilen der Beckenfazies (Lengfurt, Pforzheim und Ühlingen) läßt

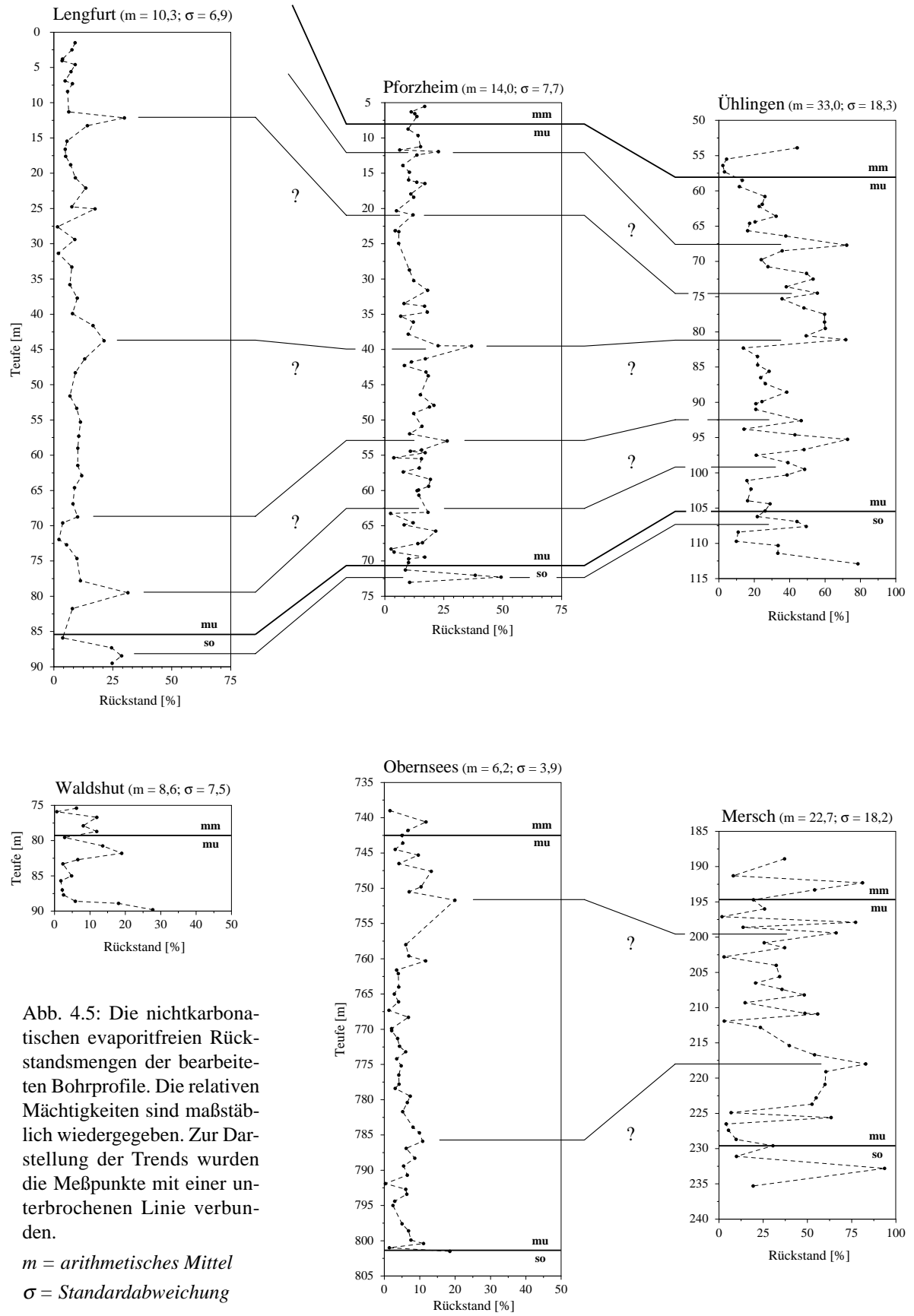


Abb. 4.5: Die nichtkarbonatischen evaporitfreien Rückstandsmengen der bearbeiteten Bohrprofile. Die relativen Mächtigkeiten sind maßstäblich wiedergegeben. Zur Darstellung der Trends wurden die Meßpunkte mit einer unterbrochenen Linie verbunden.

m = arithmetisches Mittel
 σ = Standardabweichung

sich ein ähnlicher Trend ausmachen. Im unteren Teil der Abfolge besitzt besonders der Übergangsbereich von den tonigen Schichten des Röt zu den Liegenden Dolomiten auffallend hohe Rückstandsgehalte. Danach ist im mittleren Teil ein deutlicher Anstieg zu erkennen, welcher etwa der Position der Schieferthonfolge entspricht. Im oberen Teil der Abfolge erscheint ein weiteres Maximum im Wellenkalk, das sich vor allem in den Bohrungen Lengfurt und Ühlingen relativ gut zuordnen läßt.

Eine gute Übereinstimmung zeigen die ca. 17 km voneinander entfernten Profile Ühlingen und Waldshut. Hier kann eine eindeutige stratigraphische Zuordnung der regional entwickelten Abfolgen auf Basis der Rückstandsmengen durchgeführt werden (Abb. 4.6).

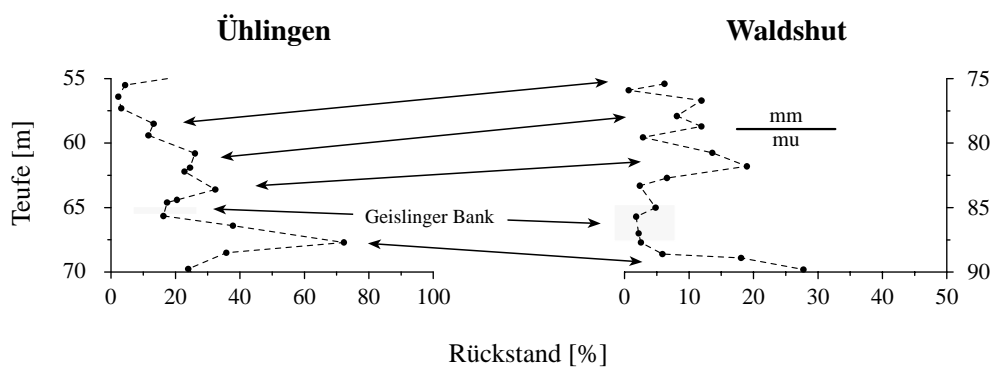


Abb. 4.6: Vergleich der Schichtenfolgen anhand der nichtkarbonatischen evaporitfreien Rückstandsmengen am Beispiel der Profile Ühlingen und Waldshut.

Im Gegensatz dazu lassen sich in den Bohrungen Obernsees und Mersch (westliche und östliche Übergangs- bzw. Randfazies) keine einheitlichen Trends identifizieren (Abb. 4.5). Ein direkter Vergleich der Meßwerte scheint hier nicht möglich zu sein. Diese Tatsache ist auch anhand der stark differierenden Mittelwerte (m) und Standardabweichungen (σ) nachvollziehbar (Obernsees: $m = 6,2 \%$, $\sigma = 3,9 \%$; Mersch: $m = 22,7 \%$, $\sigma = 18,2 \%$).

Die kontinuierliche Verflachung des Sedimentationsraums in südlicher Richtung, die durch die Abnahme der Mächtigkeiten angezeigt wird (s. Kap. 2.1), bewirkt gleichzeitig eine Zunahme der mittleren Rückstandsmengen (Profile Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen: $m = 10,3 \%$; $14,0 \%$; $33,0 \%$). Die höhere Streuung der Meßwerte ($\sigma = 6,9 \%$; $7,7 \%$; $18,3 \%$) weist ebenfalls auf eine immer küstennähere Position hin. Auch die Randfazies der Bohrung Mersch ist durch hohe mittlere Rückstandsmengen und eine hohe Standardabweichungen der Werte gekennzeichnet ($m = 22,7 \%$; $\sigma = 18,2 \%$). Die gemessenen Rückstandsmengen lassen damit einen Bezug zur paläogeographischen Lage der Profile im Sedimentationsbecken erkennen.

Insgesamt zeigen die Meßdaten der Profile Lengfurt und Pforzheim eine sehr gute Übereinstimmung mit den von BACKHAUS & FLÜGEL (1971) ermittelten Daten (Michelstädter Graben, Odenwald: $m = 9,1 \%$; Lengfurt: $m = 10,3 \%$; Pforzheim: $m = 14,0 \%$). Dies zeigt auch der Vergleich der ermittelten Rückstandsmengen mit den von BECKER (1995) und SCHWARZ (1977) gemessenen Karbonatgehalten (Bohrungen Ühlingen und Mersch). Zu den übrigen Bohrkernen liegen bisher keine Vergleichsmessungen vor.

Auf Basis der Rückstandsmengen ergeben sich somit im südlichen Germanischen Becken gewisse stratigraphische Gliederungsmöglichkeiten. Der beckenweite Vergleich der Rückstandsmengen erlaubt zwar keine zweifelsfreie Zuordnung der entsprechenden Maxima. Innerhalb regional begrenzter Gebiete, die in gleicher Fazies entwickelt sind, wird jedoch eine hohe Auflösung erreicht.

Die Korrelationsmöglichkeiten zeigen damit deutliche Parallelen zur Lithostratigraphie, die im kleinräumlichen Maßstab ebenfalls eine eindeutige Zuordnung von Schichtgliedern erlaubt. Die Parallelisierung von Abfolgen aus unterschiedlichen Faziesbereichen ist dagegen meist nicht möglich.

Karbonatgehalt

Die Karbonatfraktion setzt sich aus den in Kapitel 4.1 auftretenden Mineralphasen zusammen. Zur Bestimmung ihres quantitativen Anteils können verschiedene Methoden angewendet werden (Kap. 3.3.1). Mit zunehmender Konzentration der Lauge werden die Karbonatminerale von Evaporiten abgelöst. Der Gesamtkarbonatgehalt verhält sich umgekehrt proportional zur Rückstandsmenge.

Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Beziehung zwischen Rückstandsmenge und Karbonat- bzw. Evaporitgehalt sedimentologisch interpretiert werden. Geht man von einer ausschließlich primären Entstehung der Bestandteile aus, so hat ein erhöhter silikatischer Eintrag bei konstanter Evaporationsrate eine relative Abnahme des Karbonatanteils zur Folge. Andererseits führt eine höhere Evaporationsrate bei konstanter Zufuhr von siliziklastischem Material zu ansteigenden Karbonat- bzw. Evaporitgehalten (vgl. FLÜGEL 1968).

So weist z.B. die in Abbildung 4.6 dargestellte größere relative Mächtigkeit der Waldshuter Schichtenfolge auf eine höhere Evaporationsrate bei konstantem Detrituseintrag hin und läßt auf ein hypersalines Ablagerungsmilieu schließen. Dieser Sachverhalt wird auch durch die höhere Sulfatführung der Abfolge belegt (s.a. unterschiedliche Mächtigkeit der Geislinger Bank). Die vergleichsweise niedrigen Rückstandsgehalte deuten darauf hin, daß die Subsidenz des Beckens hier durch die Gipsfällung (Geislinger Bank) wesentlich stärker kompensiert wurde als im Profil Ühlingen.

Ein solcher Zusammenhang wurde von SEIBOLD (1952) auch für die Malmkalke des Oxford (Schwäbische Alb) angenommen. Durch diskontinuierliche Karbonatproduktion entsteht eine variable Verdünnung der Rückstandsmenge, die sich signifikanterweise nicht auf dessen Silt/Ton-Verhältnis auswirkt. Die Bestimmung des Karbonatgehalts kann somit unter gewissen Umständen eine kalzimetrische Korrelation der Schichtabfolge ermöglichen (GYGI 1969).

PAUL & FRANKE (1977) beobachteten im Bereich der Röt/Muschelkalk-Grenze bei Göttingen im Verlauf der Transgression eine Zunahme der Karbonatgehalte, durch die der terrigene Sedimentanteil kontinuierlich verdünnt wird. Die chemische Zusammensetzung der Nichtkarbonate bleibt dabei im wesentlichen gleich, was sich in konstanten relativen Konzentrationen der Elemente Eisen, Mangan, Phosphor und Vanadium ausdrückt (PAUL & FRANKE 1977).

Auch nach RICKEN (1992) ist die Entstehung rhythmischer Kalk-Mergel-Abfolgen oberhalb der Lysokline auf wechselnde Karbonatsedimentationsraten zurückzuführen. Die Karbonatbildung wird dabei hauptsächlich durch den lateralen CaCO_3 -Eintrag sowie durch die CaCO_3 -Produktion in den oberflächennahen Wasserschichten gesteuert.

Einfluß der Rückstandsmenge auf die Permeabilität

Ein häufig unbeachteter, jedoch wesentlicher Faktor ist der Einfluß der Rückstandsmenge auf die Durchlässigkeit des Gesamtgesteins. Der Untere Muschelkalk kann als Kluft- bzw. Karstgrundwasserleiter bezeichnet werden, wobei die Durchlässigkeit in erster Linie von der Richtung und der Intensität des Kluftsystems abhängt. Meist besitzt er eine intensive Feinklüftung mit Kluftabständen von wenigen cm. In bankigen Kalkstein-Sequenzen treten zum Teil auch wesentlich größere Klüfte auf. Nach SCHWAHN et al. (1993) liegt die mittlere Kluftdichte im Wellenkalk bei 5 - 25 Klüften pro Meter.

Daneben ist die Permeabilität der Muschelkalk-Karbonate schichtgebunden. Da in tonigen Lagen die Sammelkristallisation des Calcits durch Phyllosilikatpartikel gehemmt wird (MARSCHNER 1968), kann an diesen Stellen die Permeabilität erhöht sein (s.a. CLENNEL et al. 1993). Im Anschliff der Bohrproben zeigte sich dieser Effekt häufig in Form diffuser bräunlicher Lösungsschlieren. Auch von RICKEN (1986) wurden in Kalk-Mergelfolgen entlang schichtparallel eingeschalteter Tonsäume vermehrt Drucklösungserscheinungen festgestellt, wobei die Ausfällung des Karbonats in den angrenzenden, tonärmeren Lagen bzw. im Druckschatten kompaktionsbehindernder Störkörper erfolgt. Als Folge davon besitzen diese Bereiche meist eine geringere Porosität (WANLESS 1979, LUKAS 1992).

Unter diesem Aspekt wird die Entstehung der charakteristischen Wellenkalk-Textur von mehreren Autoren als diagenetisch bedingter Drucklösungsprozeß angesehen (sog. „Kompaktit“, KLOTZ 1991). FRIEDEL (1987) kommt dagegen auf der Basis von Dünnschliff-Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die stylolithische Texturierung der Muschelkalk-Karbonate bereits synsedimentär bis frühdiagenetisch entstanden sein muß, als sich das Sediment in einem plastischen, porenwasserreichen Zustand befand (s.a. ZIEGENHARDT 1966, ARCH & MALTMAN 1990). Die primären Deformationsstrukturen werden als permeable Migrationsbahnen der späteren Dolomitierung angesehen (FRIEDEL 1987).

Nach RICKEN (1985) variiert die mittlere Porosität von oberjurassischen bis oligozänen Kalk-Mergelfolgen je nach Rückstandsmenge zwischen 2 und 20 % (s.a. FÜCHTBAUER & RICHTER 1988). Auf Basis der gemessenen Rückstandsgehalte kann für die Muschelkalk-Karbonate im Zentrum des südlichen Germanischen Beckens von einer Porosität zwischen 2 und 5 % ausgegangen werden. Die sandige Randfazies der Kernbohrung Mersch besitzt dagegen deutlich höhere Rückstandsgehalte und somit auch eine wesentlich höhere Permeabilität (Abb. 4.5). Es werden Porositäten zwischen 5 und 20 % angenommen. FRIEDEL (1992) gibt für die sehr rückstandsarmen Schaumkalkbänke von Rüdersdorf (ca. 95 % CaCO_3) eine vergleichsweise hohe Porosität (5 - 30 %) an, wobei er von einer unvollständigen Zementation diagenetisch gelöster Bioklasten ausgeht.

4.3 Silt/Ton-Verhältnis

Unter der Annahme einer primären Gesteinszusammensetzung spiegelt das Silt/Ton-Verhältnis die Ablagerungsbedingungen des Sedimentationsraums wieder. Es kann somit Aufschluß über die ursprüngliche Korngrößenverteilung des detritischen Mineralbestands geben. In diese Betrachtungsweise muß der Aspekt sekundärer Mineralneubildungen miteinbezogen werden, da hierdurch die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Nichtkarbonatfraktion verändert wird.

Geht man in diesem Zusammenhang von der Entstehung kleiner Kristallisationskeime in der Tonfraktion aus, so würde dieser Wachstumsprozeß zu einer deutlichen Erniedrigung der Silt/Ton-Verhältnisse führen. Dagegen hätte ein sekundäres Größenwachstum von detritischen Komponenten eine Erhöhung des Silt/Ton-Verhältnisses zur Folge. Das Silt/Ton-Verhältnis reagiert somit im Vergleich zur Rückstandsmenge wesentlich sensibler auf diagenetische Einflußfaktoren.

Abbildung 4.7 zeigt die gemessenen Silt/Ton-Quotienten in den untersuchten Bohrprofilen. Analog zu den Gesamtrückstandsmengen (Abb. 4.5) wurden die Ober- und Untergrenzen des Unteren Muschelkalks eingezeichnet. In den Profilen Lengfurt, Pforzheim und Ühlingen kann das Maximum im Bereich der *buchi*-Mergel eindeutig zugeordnet werden. In den Bohrkernen Pforzheim und Ühlingen lassen sich darüber hinaus zwei weitere Extremwerte parallelisieren (Mittlere Mergel). Die Profile Obernsees und Mersch besitzen sehr unterschiedliche Silt/Ton-Verhältnisse. Sowohl die Mittelwerte als auch die Streuung der Daten differieren stark. Es kann keine Zuordnung der Meßwerte vorgenommen werden.

Entlang der NNE-SSW streichenden Beckenachse (Lengfurt - Pforzheim - Ühlingen) macht sich der zunehmende Siltanteil durch ein leicht ansteigendes Silt/Ton-Verhältnis bemerkbar ($m = 4,0; 4,9; 6,3$). Parallel zur Entwicklung der Rückstandsmengen (Kap. 4.2) kann auch hier eine höhere Streuung der Meßwerte beobachtet werden ($\sigma = 2,0; 2,4; 3,2$). Beide Tendenzen können auf die zunehmende Verflachung des Sedimentationsraums zurückgeführt werden. Die hohen Silt/Ton-Verhältnisse der Bohrung Waldshut ($m = 19,6; \sigma = 31,0$) könnten dabei auf eine küstennahe Position hindeuten.

Beim Vergleich der Profile Obernsees und Mersch fällt auf, daß das mittlere Silt/Ton-Verhältnis in der Bohrung Mersch trotz seiner extremen Randlage wesentlich niedriger liegt. Dieser Sachverhalt kann ausschließlich durch den Einfluß diagenetischer Faktoren erklärt werden (s.o.). Signifikant ist in diesem Zusammenhang die geringe Streuung der Meßwerte ($\sigma = 1,7$).

Die Gegenüberstellung der Silt/Ton-Quotienten ergibt insgesamt kein eindeutiges Zuordnungsschema. Das Silt/Ton-Verhältnis scheint im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens nicht als stratigraphisches Korrelationsmerkmal verwendbar zu sein. Die im Vergleich zu den Rückstandsmengen deutlich schlechtere Übereinstimmung der Daten kann als Hinweis auf die Existenz sekundär gebildeter Tonmineralphasen gewertet werden.

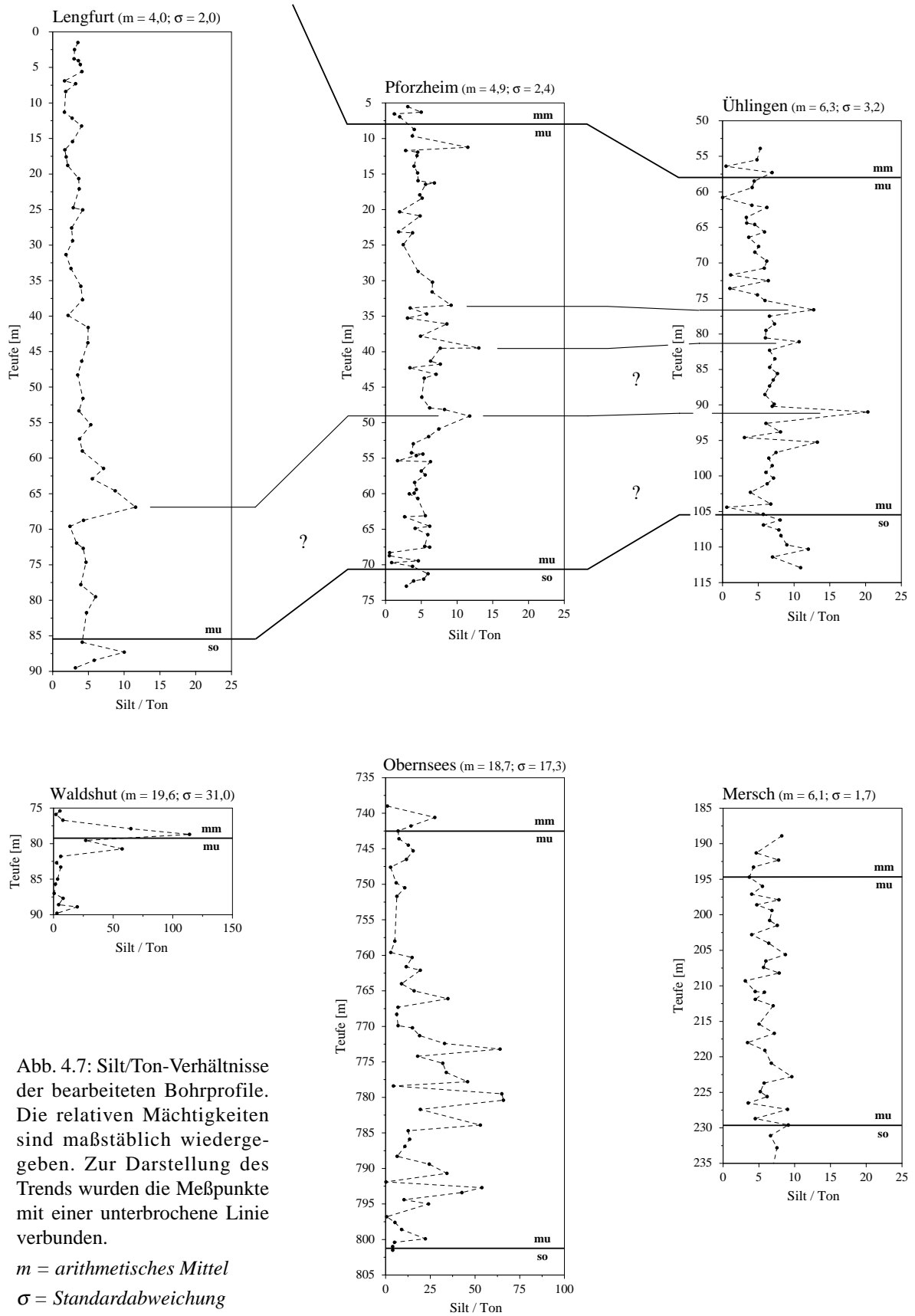


Abb. 4.7: Silt/Ton-Verhältnisse der bearbeiteten Bohrprofile. Die relativen Mächtigkeiten sind maßstäblich wiedergegeben. Zur Darstellung des Trends wurden die Meßpunkte mit einer unterbrochene Linie verbunden.

m = arithmetisches Mittel
 σ = Standardabweichung

Basierend auf Untersuchungen an den Malmkalken des Oberen Jura wurde von BAUSCH & POLL (1976) und BAUSCH (1987) für Kalkgesteine ein Zusammenhang zwischen dem Silt/Ton-Verhältnis und der Menge des unlöslichen Rückstands festgestellt. Danach ergibt sich für das gesamte Datenkollektiv im Diagramm unlösliche Rückstandsmenge gegen Silt/Ton-Verhältnis der positive Wertebereich eines hyperbolischen Kurvenzugs der Form $y = K/x$ ($K = \text{Konstante}$). Wie Abbildung 4.8 zeigt, kann eine ähnliche Beziehung auch im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens beobachtet werden.

In dem von BAUSCH (1987) vorgestellten Modell repräsentiert der vertikale Ast der Hyperbel Proben, die bei relativ konstantem Silt/Ton-Verhältnis unterschiedliche Rückstandsgehalte besitzen. Da der Wertebereich parallel zur Ordinate verläuft, wird eine diskontinuierliche Karbonatproduktion bei konstantem Detrituseintrag angenommen. Dieser Teil der Hyperbel wird auf den in Kapitel 4.2 beschriebenen Verdünnungseffekt zurückgeführt. Die Tatsache, daß ausschließlich relativ reine Kalke mit geringen Rückstandsmengen hohe Silt/Ton-Verhältnisse zeigen (horizontaler Teil der Hyperbel), konnte von BAUSCH (1987) nicht geklärt werden. Die diesbezüglich aufgestellte Hypothese eines „washing-out-Effekts“ widerspricht jedoch dem außerordentlich großen Kohäsionsvermögen kleiner Tonmineralteilchen.

Von CHRISTMANN (1995) wurden die unlöslichen Rückstände der Malmkalke als ausschließlich detritische Bildungen interpretiert.

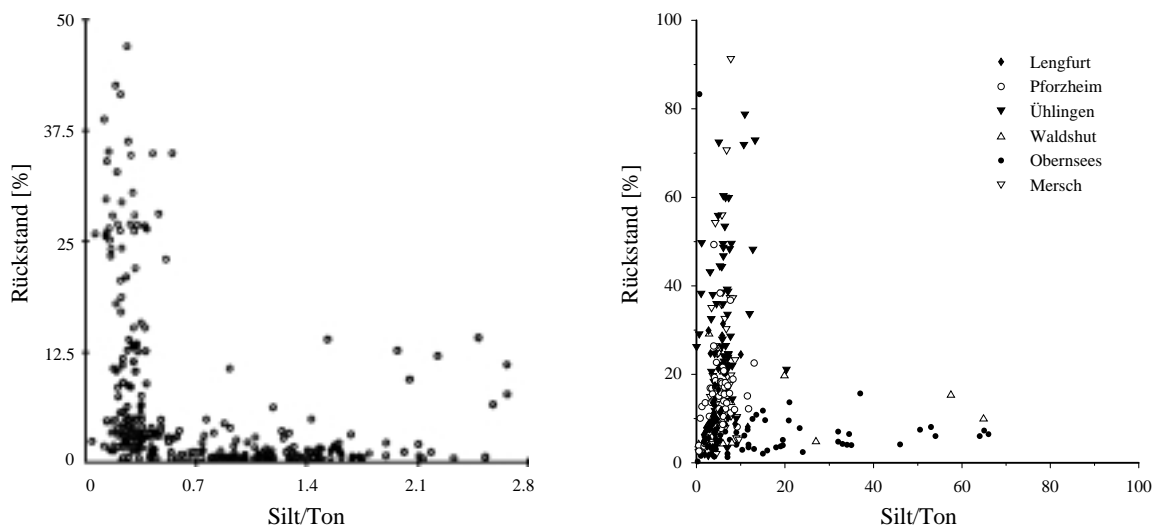


Abb. 4.8: Hyperbolische Anordnung der Meßwerte im Diagramm Rückstandsmenge gegen Silt/Ton-Verhältnis; links: Oberer Jura (BAUSCH 1987), rechts: Unterer Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens.

Wie der Vergleich mit den Daten aus dem Oberen Jura zeigt (BAUSCH 1987), liegt das durchschnittliche Silt/Ton-Verhältnis im Unteren Muschelkalk deutlich höher, wobei der horizontale Teil des Diagramms mit wesentlich weniger Daten besetzt ist.

Betrachtet man die Anordnung der Daten in den einzelnen Profilen, so lassen sich charakteristische Verteilungsmuster erkennen (Abb. 4.9). In der Beckenfazies vollzieht sich die Differenzierung der Meßwerte hauptsächlich über einen variablen Rückstandsgehalt. Die unterschiedliche

Streuung der Rückstandsmengen ist dabei von der paläogeographischen Lage der Profile innerhalb des Sedimentationsbeckens abhängig (Profile Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Mersch). Die Entwicklung von relativ rückstandsarmen Karbonaten im Beckenzentrum zu immer rückstandsreicheren Mergeln im Küstenbereich kann auf ein wechselndes Verhältnis von Karbonatproduktion und sedimentiertem Detritus zurückgeführt werden. In den karbonatreichen Abfolgen der Beckenfazies ist dabei keine signifikante Erhöhung der gemessenen Gesamtrückstandsmengen durch sekundär gebildete Tonmineralphasen zu erwarten (s. Kap. 4.2).

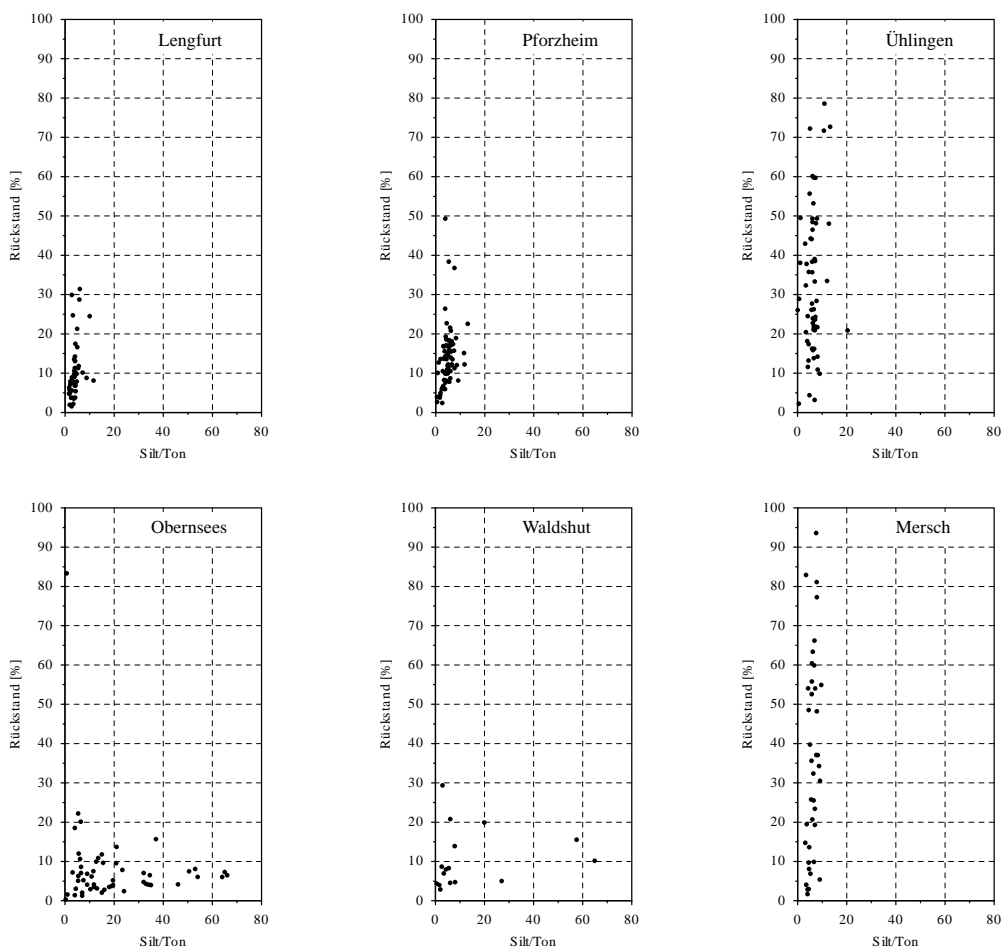


Abb. 4.9: Verhältnis der Rückstandsmenge zum Silt/Ton-Quotienten in den untersuchten Kernbohrungen.

Für die näher am Beckenrand gelegenen Profile kann angenommen werden, daß sich die Korngrößenverteilung durch den vermehrten Eintrag von gröberklastischem Material in Richtung der Siltkomponente verschiebt. Im unmittelbaren Küstenbereich ist darüber hinaus eine zunehmende Karbonatproduktion wahrscheinlich (SCHLAGER 1981). Dies könnte zu hohen Silt/Ton-Verhältnissen und niedrigen Rückstandsmengen führen, was den horizontal angeordneten Teil der Daten erklären würde. Eine Zunahme des Silt/Ton-Verhältnisses könnte jedoch auch durch ein sekundäres Größenwachstum der Nichtkarbonatminerale bewirkt werden.

Die Beurteilung der Profile Waldshut, Obernsees und Mersch ergibt diesbezüglich kein einheitliches Bild (Abb. 4.9). Hohe Silt/Ton-Verhältnisse treten hauptsächlich in den Bohrungen Obern-

sees und Waldshut auf. Dagegen besitzt die Kernbohrung Mersch trotz ihrer sehr randnahen Lage vergleichsweise niedrige Silt/Ton-Quotienten. Der horizontal angeordnete Teil der Daten (s. Abb. 4.8) kann daher nicht durch niedrige Rückstandsmengen und hohen Silt/Ton-Verhältnisse in der Randfazies erklärt werden. Im Hinblick auf die nachgewiesene Existenz authigener Tonmineralphasen in der Fraktion $< 2\mu\text{m}$ (Kap. 4.8) ist dieser Sachverhalt wohl auf eine diagenetisch bedingte Veränderung der ursprünglichen Korngrößenverteilung zurückzuführen.

4.4 Bestandteile des unlöslichen Rückstands

4.4.1 Quarz

Das Mineral Quarz tritt im Unteren Muschelkalk als Bestandteil der Silt- und Tonfraktion auf. Quarz ist in der Siltfraktion von allen untersuchten Proben vertreten und bildet hier zusammen mit Muskovit eine der Hauptkomponenten.

Im Vergleich zur Siltfraktion besitzt die Tonfraktion einen wesentlich niedrigeren Quarzgehalt (Abb. 4.10), der durch wechselnde Anteile an kryptokristallinen Mineralkörnern verursacht wird. Bei geringer Konzentration ($< 2\%$) läßt sich Quarz ausschließlich anhand des bei $20,8^\circ[2\theta]$ erscheinenden (100)-Beugungsreflexes identifizieren, da der stärkere (101)-Reflex durch Überlagerung mit der (003)-Interferenz von Illit als Unterscheidungskriterium ausscheidet. In ca. 11% der untersuchten Tonfraktionen liegt der Quarzgehalt unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze ($< 1\%$).

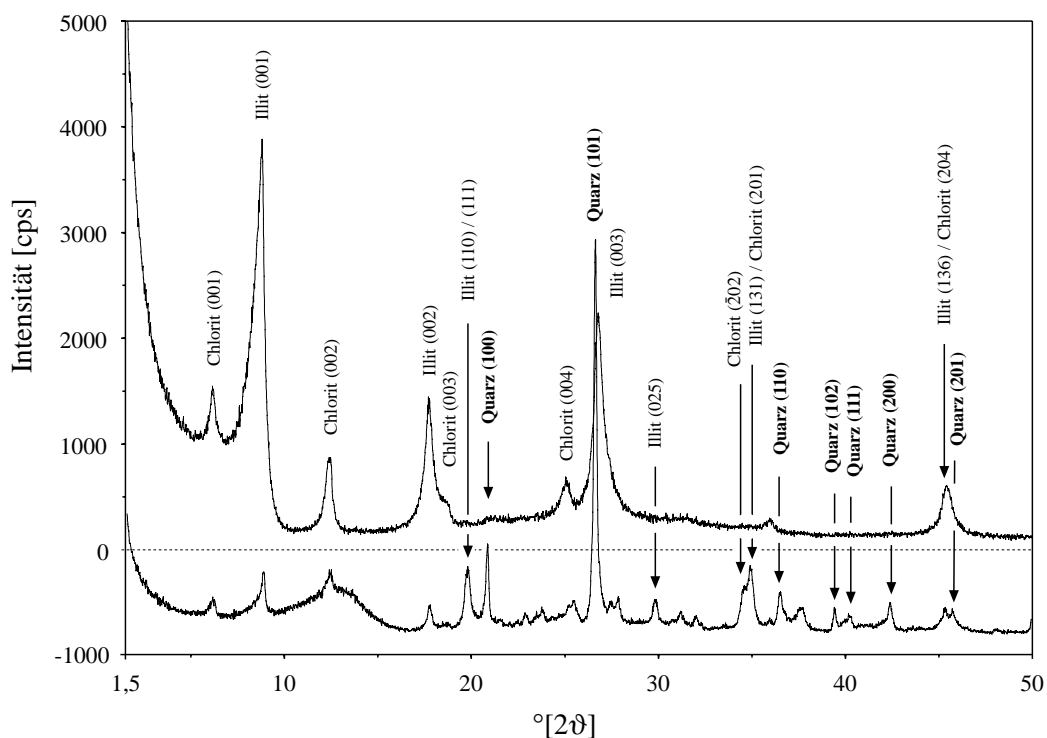


Abb. 4.10: Vergleich der Quarzkonzentrationen in der Ton- (oben) und Siltfraktion (unten).

Im Dünnschliff erscheint Quarz in Form typisch undulös auslöschender Mineralkörner, die unterschiedliche Rundungsgrade besitzen können (s. Anhang, Taf. 2, Fig. 2). Neben unregelmäßigen, zum Teil zerbrochenen Formen treten auch nahezu vollständig gerundete Mineralkörner auf. Es konnten keine vollständig idiomorph ausgebildete Kristalle beobachtet werden.

Diese Beobachtung deckt sich größtenteils mit den lichtmikroskopischen Untersuchungen von LIPPMAN & BERTHOLD (1992), die im Unteren Muschelkalk stark abgerundete Formen beschreiben (Korngrößenbereich: 6,3 - 63 μm) und dies als Indiz für eine detritische Herkunft ansehen. FÜCHTBAUER (1950) nimmt für den Unteren Muschelkalk eine gleichmäßige Zufuhr von detritischem Quarz aus den angrenzenden Liefergebieten an. Zeitliche Abweichungen von der Normalkonzentration führt er jedoch auf sekundäre Quarzneubildungen zurück, die in den Grobfractionen von kalkigen Schichten bis zu 20 % des unlöslichen Rückstands ausmachen können. Auch LUKAS (1992) erwähnt das Auftreten sowohl detritischer als auch diagenetisch entstandener Quarze (Umwachsungen) in den Terebratelbänken.

LIPPMAN & PANKAU (1988) beschreiben das Auftreten idiomorpher Quarzkristalle aus den unlöslichen Rückständen des Mittleren Muschelkalks (Nagold, Württemberg). Im Zentrum der authigenen Quarze läßt sich ein detritischer Kristallisationskeim erkennen. Ihr Häufigkeitsmaximum liegt in der Fraktion zwischen 63 und 125 μm . Auch FRIEDEL (1988) beschreibt authigene Quarzkörner von max. 50 μm Größe sowie mikrokristalline Quarzfüllungen von Foraminiferen aus den Hornsteinlagen des Mittleren Muschelkalks am Unteren Neckar.

4.4.2 Feldspat

In quantitativer Hinsicht tritt der Gehalt an Feldspäten weit hinter den von Quarz zurück. Dies ist in erster Linie auf die geringere Verwitterungsstabilität dieser Minerale zurückzuführen.

In der Siltfraction kommt als Kaliumfeldspat Orthoklas (KAlSi_3O_8) vor, die Plagioklasreihe wird durch geordneten Tieftemperatur-Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) vertreten (Abb. 4.11).

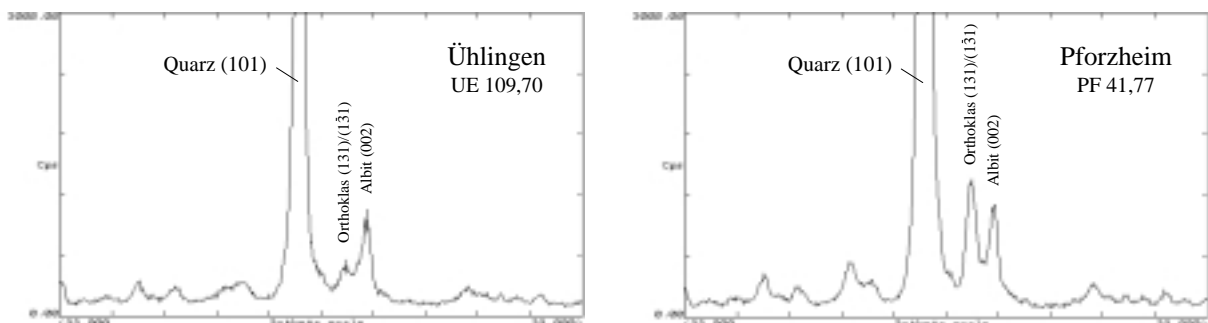
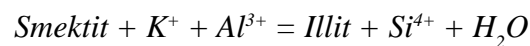


Abb. 4.11: Gemeinsames Auftreten von Orthoklas und Albit in Proben der Bohrungen Ühlingen und Pforzheim.

Mit Ausnahme der Profile Pforzheim und Obernsees liegt der Albitgehalt in der Siltfraction des Unteren Muschelkalks häufig über der Konzentration der Orthoklase. Diese Tatsache ist wahr-

scheinlich auf eine diagenetisch bedingte Auflösung der Kaliumfeldspat-Anteile zurückzuführen. Von HOWER et al. (1976) konnte nachgewiesen werden, daß sich die K_2O -Konzentration in den marinen Sedimenten der Golfküste (Texas, USA) mit zunehmender Versenkungstiefe von der gröberen in die feinere Fraktion verschiebt, der Gesamtkaliumgehalt jedoch konstant bleibt. Dieser Effekt wird durch eine fortschreitende Illitisierung der smektitischen Anteile verursacht, wobei das für diese Reaktion benötigte K^+ bzw. Al^{3+} aus der Zersetzung von Kaliumfeldspäten und Muskoviten stammt. Von HOWER et al. (1976) wird die folgende Reaktionsgleichung angegeben:



Auch nach FÜCHTBAUER & RICHTER (1988) ist im Stadium der Diagenese eine Zersetzung von Orthoklas zugunsten von Albit zu erwarten. Die Auflösung des K-Feldspats wird auf die Anwesenheit von sauren Lösungen zurückgeführt, die durch die Zersetzung von organischer Substanz bei der Diagenese entstehen (vgl. STILLE & SHIELDS 1997).

Da in den Bohrkernen Lengfurt, Pforzheim und Obernsees eine teufenabhängige Umwandlung der smektitischen Anteile in Illit nachgewiesen wurde (Kap. 4.5 u. 4.6), kann dieser gekoppelte Reaktionsprozeß auch auf den Unteren Muschelkalk übertragen werden. Eine graduelle Abnahme der Feldspatgehalte mit der Versenkungstiefe ist allerdings nicht festzustellen, die K-Feldspatkonzentration ist jedoch in der gesamten Abfolge des Unteren Muschelkalks relativ gering.

In den Siltfraction der Profile Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen, Obernsees und Mersch steigt der Kaliumfeldspat-Anteil an der Untergrenze des Muschelkalks leicht an. Diese Zunahme wird durch einen höheren Eintrag an detritischen Feldspäten verursacht und ist auf die veränderten Sedimentationsbedingungen im Buntsandstein zurückzuführen. Es kann nicht angenommen werden, daß die höheren Gehalte in den tiefer versenkten, permeableren Buntsandstein-Schichten durch ein geringeres Ausmaß der Illitisierung bewirkt werden.

Entgegen den Erwartungen besitzen die Präparate der Siltfraction in der randnahen Kernbohrung Mersch keine signifikant höheren Feldspatgehalte, sondern höhere Illit/Muskovit-, Chlorit- und Quarzanteile. In der Forschungsbohrung Obernsees fällt jedoch auf, daß bei gleichbleibender K-Feldspatkonzentration Albit nur in 2 von 53 Siltproben auftritt. – Die Tonfraction des gesamten Probenkollektivs zeigt sehr niedrige Gesamtfeldspatgehalte.

Nach FÜCHTBAUER & RICHTER (1988) kann eine Unterscheidung von detritischen und authigenen Feldspäten über ihre Triklinität vorgenommen werden. Sie ergibt sich aus der 2θ -Position der (131) - und $(\bar{1}\bar{3}1)$ -Reflexe und ist nach GOLDSMITH & LAVES (1954) durch den Triklinitätsindex

$$\Delta = 12,5 (d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}1})$$

definiert (vgl. SPÖTL 1992). Bei den Kaliumfeldspäten des Unteren Muschelkalks handelt es sich demnach um monokline, also eher detritische Minerale, die durch eine kaum meßbare (131) - $(\bar{1}\bar{3}1)$ -Interferenzaufspaltung gekennzeichnet sind (Abb. 4.11) und deren Δ -Wert zwischen 0 und $0,1 \text{ \AA}$ variiert (monoklin: $\Delta = 0$; triklin: $\Delta = 1$). Von MICHALIK (1990) wurden für die K-Feldspäte der Gogoliner Schichten (Unterer Muschelkalk, Schlesien) Triklinitätswerte zwischen

0 und 0,3 Å ermittelt. Auch unter dem Aspekt einer teufenabhängigen Illitisation der Smektitanteile erscheint die Bildung von authigenem K-Feldspat unwahrscheinlich.

Die Albite des Unteren Muschelkalks zeigen mit (131)-(1 $\bar{3}$ 1)-Winkeldifferenzen zwischen 1,0 und 1,1 °[2 θ] eine eindeutig trikline Symmetrie. Ihr optischer Achsenwinkel schwankt um 90° (s. TRÖGER 1967, FÜCHTBAUER & RICHTER 1988). Sie können daher zum größten Teil als authigene Bildungen interpretiert werden. Auch von BRAUCKMANN (1984) wurden an den Albiten des Oberen Muschelkalks Winkeldistanzen von 1,12 - 1,16 °[2 θ] gemessen.

FÜCHTBAUER (1950) beschreibt aus dem Unteren Muschelkalk von Göttingen sowohl sekundär gebildete trikline Kaliumfeldspäte als auch trikline Albite. Von MICHALIK (1990) konnten in den Gogoliner Muschelkalk-Schichten keine authigenen Albite nachgewiesen werden.

Nach den Untersuchungen von LANDMANN (1994) an Feldspäten aus dem Oberen Muschelkalk in Elsaß-Lothringen und im Kraichgau ist ein gemeinsames Vorkommen von authigenen und detritischen Feldspäten wahrscheinlich. Die Feldspatproben der Lokalitäten Remelfang und Vaucremont (Elsaß-Lothringen) konnten als authigene Bildungen identifiziert werden.

Das völlige Fehlen anorthitreicher Plagioklase in allen analysierten Proben kann entweder auf deren geringere Verwitterungsresistenz oder auf eine sekundäre Albitisierung zurückgeführt werden (FÜCHTBAUER & RICHTER 1988). Unter den Bedingungen der Diagenese besitzen reine K- und Na-Feldspäte eine höhere Stabilität.

4.4.3 Sulfatminerale

Gips und Anhydrit konnten in den beckenwärts gelegenen Profilen Lengfurt, Pforzheim und Ühlingen weder in der Silt- noch Tonfraktion des unlöslichen Rückstands nachgewiesen werden. Ein geringer Sulfatmineralgehalt der Proben ist jedoch aufgrund der durchgeführten Säurebehandlung nicht auszuschließen. Kleinere Gipsvorkommen und deren Residualbildungen wurden u.a. von GEYER & GWINNER (1991) aus dolomitischen Mergellagen des Plattendolomits sowie aus den *orbicularis*-Schichten beschrieben. Das Auftreten von Sulfatmineralen ist in der Regel im basalen und obersten Abschnitt der Schichtenfolge am wahrscheinlichsten.

Signifikante Gehalte von Gips und Anhydrit wurden dagegen in den randnahen Sedimenten der Profile Obernsees und Mersch sowie in den Schichten des Profils Waldshut beobachtet (s. Anhang, Taf. 4, Fig. 1; Taf 5, Fig. 1 u. 2; Taf. 6, Fig. 1). Besonderes Kennzeichen des Bohrprofils Mersch ist das Auftreten meist rötlich gefärbter Gipsknoten (SCHWARZ 1977), die über die gesamten Abfolge verteilt vorkommen. Gips tritt auch in Form schichtparallel eingeschalteter Faser-gipslagen und als kristalliner Zement auf. Anhydrit ist dagegen als Reliktmineral nur noch in geringerer Konzentration enthalten, da es durch Wasseraufnahme meist in umgewandelter Form vorliegt. Es tritt häufig im zentralen Teil der Gipsaggregate auf (vgl. SCHWARZ 1977).

Analog dazu ist auch das Bohrprofil Obernsees durch das wiederkehrende Auftreten von Gips- und Anhydriteinschaltungen gekennzeichnet, wobei diese im Bereich zwischen 739 m und 765m Teufe (Basisschichten des mm, *orbicularis*-Schichten sowie Oberer und Unterer Wellenkalk)

besonders häufig sind (s.a. SCHWARZ 1985). Entgegen den von EMMERT (1985) und EMMERT et al. (1985) veröffentlichten Profil- bzw. Bohrgut-Beschreibungen konnte in den Anhydritlagen auch Gips nachgewiesen werden (Beispiel: Probe OS 739,00; s. Anhang, Taf. 5, Fig. 1 u. 2).

Wie Untersuchungen zur Verteilung von Anhydrit und Gips im Mittleren Muschelkalk gezeigt haben, kann auch bei größerer Tiefenlage der Evaporite eine rein anhydritische Ausbildung der Sulfatschichten in der Regel ausgeschlossen werden. Trotz sehr mächtiger Geländeüberdeckung ist zumindest eine teilweise Hydratation der Sulfatminerale außerordentlich häufig. Die Wasseraufnahme führt zur Entstehung einer Gipslage, die entweder scharf abgesetzt ist oder schrittweise in Anhydrit übergeht. Nach FRIEDEL & SCHWEIZER (1991) geht die Vergipsung des Anhydrits überwiegend von grundwasserführenden Dolomitserien aus und kann sowohl deszendend als auch aszendend verlaufen. Nach HOLSER (1979) führt die Quellung von Anhydrit zu einer Volumenzunahme von 61 %, die jedoch im Mittleren Muschelkalk durch syngenetische Lösung und Abtransport des Sulfats weitgehend kompensiert wird (FRIEDEL & SCHWEIZER 1991).

Durch FLÜCKIGER et al. (1994) wurde nachgewiesen, daß die Umwandlung in Gips durch eingeschaltete Tonlagen beschleunigt wird, da auch aus diesen das für die Reaktion benötigte Wasser bezogen werden kann. Die Tonkomponente wirkt durch Ionentausch möglicherweise als Katalysator (MADSEN & NÜESCH 1990). Bis zu einem Tonanteil von 20 % verhält sich der Quelldruck des Anhydrits proportional zum Tonmineralgehalt (FLÜCKIGER et al. 1994). Im Mittleren und Unteren Muschelkalk liegt die mittlere Tonmineralkonzentration in der Regel unter 20% (Kap. 4.2, vgl. LIPPMANN & PANKAU 1988).

Bezüglich der Genese der Sulfathorizonte kann eine primäre Gipsfällung angenommen werden, wobei diese Mineralphase im Verlauf der Diagenese in Anhydrit umgewandelt wurde. Die heutigen Gipsvorkommen und deren Auslaugungs- und Umwandlungsprodukte sind durch sekundäre Hydratation des diagenetisch gebildeten Anhydrits entstanden (FRIEDEL 1988).

Das Auftreten höherer Sulfatmineral-Konzentrationen in den *orbicularis*-Schichten wurde von einigen Autoren als Indiz für den beginnenden Salinarzyklus des Mittleren Muschelkalks angesehen und als Kriterium zur Festlegung der Grenze zwischen Unterem und Mittleren Muschelkalk gewertet. In den *orbicularis*-Schichten Nordwürttembergs kommen Sulfatminerale meist in Form runder Einsprenglinge oder als kristalline Lagen vor. In Geislingen wird die oberste Sulfatschicht durch eine ca. 1 m mächtige Gipsbank repräsentiert, die von SIMON (1982) als sog. Geislinger Bank bezeichnet und zur lithostratigraphischen Grenzziehung verwendet wurde. Sie ist in der Bohrung Waldshut als 3,24 m mächtiger, massiger, zum Teil flaseriger Sulfathorizont entwickelt. Durch unterschiedlich starke Auslaugung tritt sie jedoch in mehreren Lokalitäten auch in Form eines porösen tuffähnlichen bis kavernoßen Kalks oder als schwach tonige, unverfestigte Schlufflage auf (SIMON 1982). Im Profil Ühlingen ist sie als sehr poröser Kalkmergel entwickelt (vgl. BECKER et al. 1997). Im nördlichen Kraichgau besteht sie dagegen aus sparitischem, oolithischem Kalkstein mit Schalenresten und mikritischen Kalksteinlinsen (SIMON et al. 1992). FRIEDEL (1988) konnte dagegen in einer Vielzahl von Bohrungen aus dem westlichen Kraichgau keine Sulfathorizonte nachweisen. Die Geislinger Bank kann somit aufgrund ihrer heterogenen Lithologie und Mächtigkeit nur eingeschränkt zur stratigraphischen Korrelation verwendet werden.

Nach BACHMANN & BRUNNER (1998) wird die Grenze zum Mittleren Muschelkalk - abweichend von der von SIMON (1982) vorgeschlagenen Festlegung - an der Obergrenze der Oberen (3.) Schaumkalkbank gezogen (Perm-Trias-Subkommission 1997, vgl. HAGDORN et al. 1993). Sie ist damit im Gegensatz zu der Grenzziehung nach SIMON (1982) nicht mehr unmittelbar an das Auftreten eines Sulfathorizonts gebunden. In Übereinstimmung mit KOZUR (1974) bilden die zum Teil gipsführenden *orbicularis*-Schichten nach dieser neueren Einteilung die Basis des Mittleren Muschelkalks.

Im Gegensatz dazu setzt nach BECKER et al. (1997) der Mittlere Muschelkalk in der Forschungsbohrung Ühlingen erst mit dem Auftreten von homogenen, massiven Dolomiten und Dolomitmergelsteinen ein. Die lithostratigraphische Gliederung orientiert sich damit an der von vielen Autoren einheitlich gezogenen, älteren Muschelkalkgrenze unterhalb des Basisdolomits (VOLLRATH 1923, LODEMANN 1956, SCHWARZ 1970 u. 1985, SCHWEIZER & KRAATZ 1982, FRIEDEL 1988, etc.). Zur besseren Vergleichbarkeit der Profile wird unter Bezugnahme auf SCHWARZ (1970) in der vorliegenden Arbeit an dieser Grenzziehung festgehalten (s. Kap. 1.3.3).

4.4.4 Schwerminerale

Als Schwerminerale werden Minerale mit einer Dichte $> 2,85 \text{ g/cm}^3$ bezeichnet (FÜCHTBAUER 1988). Nach HOHL (1985) beträgt die Dichte von Schwermineralen $> 2,9 \text{ g/cm}^3$. Für die nachstehend genannten Minerale werden von RÖSLER (1991) die folgenden mittleren Dichten angegeben: Hämatit: $5,25 \text{ g/cm}^3$, Goethit: max. $5,30 \text{ g/cm}^3$, Pyrit: $5,10 \text{ g/cm}^3$, Bleiglanz: $7,50 \text{ g/cm}^3$, Zinkblende: $4,05 \text{ g/cm}^3$. Das in Kapitel 4.1 beschriebene Karbonatmineral Siderit ist mit einer mittleren Dichte von $3,80 \text{ g/cm}^3$ ebenfalls ein Schwermineral.

4.4.4.1 Hämatit

Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tritt in der unlöslichen Silt- und Tonfraktion der Bohrungen Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Obernsees im Bereich der Röt/Muschelkalkgrenze auf (Proben: LF 88,45; LF 89,50; PF 72,28; PF 73,02; UE 106,90; UE 107,60; UE 108,40; UE 111,40; OS 801,50). Er kann anhand seiner relativ schwach erscheinenden Hauptreflexe bei $33,1$ und $35,6^\circ [2\theta]$ identifiziert werden und ist häufig an die Tonmineralfraktion gebunden.

In der küstennahen Muschelsandstein-Fazies des Bohrprofils Mersch kommt Hämatit in höheren Gehalten in der gesamten Abfolge vor und ist oft in intensiv rot gefärbten, tonigen Zwischenschichten angereichert. Das Mineral konnte hier über die *orbicularis*-Schichten hinaus bis in den Mittleren Muschelkalk hinein nachgewiesen werden. Am Südostrand des Schwarzwalds (Bohrprofil Waldshut) ist Hämatit dagegen in den Basisschichten des Mittleren Muschelkalks nicht enthalten. FRIEDEL (1988) beschreibt das akzessorische Auftreten von idiomorphem, tafeligem Hämatit inzwischen von Gipskristallen aus dem Mittleren Muschelkalk des Unteren Neckargebiets.

Die auffällig rote Gesteinsfarbe der Randfazies- und Rötsedimente ist stets mit einer Akkumulation von feinverteiltem Hämatit in der säureunlöslichen Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ verbunden (vgl. HINZE 1967). Auch nach den von SCHWARZ (1977) sowie FRANKE & PAUL (1982) durchgeführten Untersuchungen entsteht die Rotfärbung bei einem Fe (III)-Gehalt von mindestens 2%. Sie wird von diesen Autoren ebenfalls auf die Anwesenheit von Hämatit zurückgeführt (s.a. LIPPMANN 1956). Nach GUDDEN & SCHMID (1985) enthalten die Sedimente des Buntsandsteins in der Forschungsbohrung Obernsees durchschnittlich 3,4 % Fe_2O_3 .

Der häufig zu beobachtende Wechsel zu violettroten Tönen wird nach HOOKS & INGRAM (1955) durch eine unterschiedliche Korngröße bzw. einen wechselnden Agglomerationsgrad der Hämatit-Aggregate verursacht. Der Farbumschlag zu den einheitlich grau gefärbten Karbonaten des Unteren Muschelkalks vollzieht sich mit zunehmender Verdünnung durch die Karbonatphase, d.h. mit abnehmender Mineralkonzentration. Abgesehen von der Bohrung Mersch konnte Hämatit in den höheren Bereichen des Unteren Muschelkalks nur in der Bohrung Obernsees nachgewiesen werden.

Von PAUL & FRANKE (1977) wird die Entstehung von Hämatit auf eine diagenetische Umbildung primär gebildeter Eisenoxide bzw. Hydroxide zurückgeführt, die ursprünglich ebenfalls an die Tonfraktion gebunden waren. Diese Annahme deckt sich mit Untersuchungen an rezenten Flußsedimenten, bei denen in der Kornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ eine Umkrustung der Mineralpartikel mit schwerlöslichen Hydroxidüberzügen beobachtet werden konnte (sog. „metallic coatings“ FÖRSTNER & MÜLLER 1974).

Die Vergesellschaftung kolloidaler Eisenverbindungen mit blättchenförmigen Tonmineralteilchen ist auf deren große spezifische Oberfläche und ihr hohes Adsorptionsvermögen zurückzuführen (s.a. KUNTZE et al. 1994). Der detritische Tonmineraleintrag spielt damit für den Antransport von Eisenverbindungen eine wichtige Rolle. Nach CARROLL (1958) ist beim Eintritt der umkrusteten Phyllosilikatteilchen ins marine Milieu nicht mit einer Auflösung der Eisenbeläge zu rechnen.

Als primär sedimentierte Eisenverbindung kommt vor allem Ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in Frage. Ferrihydrit tritt als Verwitterungsprodukt hauptsächlich in semiariden bis wechselfeuchten Klimazonen auf und entsteht bei der Zersetzung eisenhaltiger Phyllosilikate (z.B. Biotit, HELING 1988). Der Phasenübergang nach Hämatit erfolgt im Gegensatz zu Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) über Dehydratation und interne Umstrukturierung und nicht über einen Lösungs-Fällungs-Prozeß (FEITKNECHT & MICHAELIS 1962). Die Entstehung von Hämatit wird durch einen Temperaturanstieg sowie niedrige H_2O - und C_{org} -Gehalte begünstigt.

Auf Grundlage der von SCHWERTMANN & MURAD (1983) durchgeführten experimentellen Analysen verläuft die Reaktion über einen kompetitiven Mechanismus, wobei das Kristallwachstum stark vom pH-Wert abhängig ist. Der maximale Hämatitanteil wird zwischen pH 7 und 8 erreicht.

4.4.4.2 Goethit

Das häufige Auftreten von Eisenhydroxid-Verbindungen konnte insbesondere in den unlöslichen Rückständen der Forschungsbohrung Obernsees beobachtet werden. Im Bereich der Mittleren Mergel (765 - 775 m), der Schieferntonfolge (775 - 785 m) sowie im oberen Teil des Muschel-sandsteins sind die Proben der Silt- und Tonfraktion durch eine auffällige gelbe bis gelbrote Färbung gekennzeichnet. Diese Tatsache steht im Gegensatz zur der vorwiegend grauen Färbung der Gesamtgesteinsproben (vgl. EMMERT et al. 1985) und läßt auf eine Anreicherung von Eisenhydroxid-Verbindungen in den Feinfraktionen schließen.

In Anbetracht der im Diffraktometerspektrum auftretenden undeutlichen Reflexe bei $21,2^\circ$, $33,2^\circ$, $35,9^\circ$ und $36,6^\circ$ [2 θ] wird die Rotfärbung der Rückstände wohl durch schlecht kristallisierten Goethit (α -FeOOH) bzw. Ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) verursacht. Eine eindeutige Bestimmung ist jedoch aufgrund der niedrigen Gehalte, der hohen Massenschwächungskoeffizienten sowie der koinzidierenden Reflexserien von Quarz und Illit schwierig.

In den übrigen Bohrprofilen tritt Goethit wesentlich seltener auf (z.B. LF 3,80; LF 4,05; LF 62,90; LF 81,75; PF 6,55; PF 9,65; PF 14,85; PF 23,15; PF 23,28; PF 35,27; PF 68,73; PF 69,70; UE 63,60; UE 65,65). Analog dazu zeigen die unlöslichen Rückstände eine geringere Gelbfärbung. Im Bohrkern Pforzheim konnte Goethit anhand seines deutlich in Erscheinung tretenden Hauptreflexes bei $21,2^\circ$ [2 θ] eindeutig identifiziert werden. Das Mineral besitzt hier offensichtlich eine höhere Kristallinität. Im Bohrprofil Mersch wird es dagegen nahezu vollständig durch Hämatit vertreten, die Goethitgehalte liegen hier im Bereich der röntgenographischen Nachweisgrenze. Im Bohrprofil Waldshut konnte das Mineral nicht identifiziert werden.

Das Auftreten von Goethit wird von PAUL & FRANKE (1977) als Produkt einer diagenetischen Dedolomitierung angesehen. Aufgrund günstiger Ionenradien-Verhältnisse wird zunächst Fe (II) in die Dolomitstruktur eingebaut. Während der Dedolomitierungsphase wird dieser Eisenanteil wieder freigesetzt und sekundär zu Fe (III) oxidiert. Die gelbe Verwitterungsfarbe der Grenzgelbkalke ist daher an eine erhöhte Konzentration von Brauneisen gebunden, welches mikrokristalline Calcit-Individuen als Imprägnation umgibt.

Eine ähnliche Theorie wird auch von LUKAS & WENZEL (1988) vertreten und auf alle gelbgefärbten Kalke des Unteren Muschelkalks bezogen (s.a. LUKAS 1992). Auch SCHÜLLER (1967) beschreibt das Auftreten von Brauneisen als Umrandung von Pseudooiden, in denen Dolomit durch Calcit verdrängt wurde. Die dolomitischen Pseudooide zeigen diesen Effekt nicht. Im Gegensatz dazu führt FÜCHTBAUER (1950) die Gelbfärbung der Kalke auf eine Zersetzung von Magnetitkörnern zurück.

Goethit entsteht im Verwitterungsmilieu bevorzugt aus einwertigen Fe (III)-Ionen durch Keimung und Kristallwachstum direkt aus der Lösung. Die Fe^{3+} -Ionen entstammen entweder der oxidativen Hydrolyse primärer Eisen(II)-Silikate oder der Auflösung weniger stabiler Eisen(III)-Verbindungen wie z.B. Ferrihydrit (SCHWERTMANN 1993). Im Gegensatz zu Hämatit ist Goethit auch unter extremen pH-Bedingungen stabil. Im Verlauf der Umbildungsreaktion aus Ferrihydrit beobachteten SCHWERTMANN & MURAD (1983) bei pH 4 und pH 12 maximale Goethit-Konzen-

trationen. Goethit könnte somit auch als primär entstandenes Verwitterungsprodukt sedimentiert worden sein.

Nach den experimentellen Untersuchungen von SINGH & KODAMA (1994) ist die Bildung von Goethit aus Fe-reichen Verwitterungslösungen im marinen Milieu unwahrscheinlich. Die Anwesenheit von Chlorid-Ionen behindert die unmittelbare Kristallisation der α -FeOOH-Struktur und bewirkt eine primäre Bildung der tetragonalen β -FeOOH-Modifikation Akaganeit. Diese kann über Auflösungs- und Rekristallisationsprozesse in Hämatit umgewandelt werden (LAGALY et al. 1997).

Nach SCHRÖCKE & WEINER (1981) geht Goethit erst mit steigender Temperatur unter Abspaltung von Wasser in Hämatit über, wobei bei 70 °C und 1atm Wasserdruck beide Minerale koexistieren. Die hohen Hämatit-Konzentrationen der Bohrung Mersch deuten insofern auf einen sekundären Umwandlungsprozeß hin.

Die Verteilung der Eisenoxide läßt einen paläogeographischen Zusammenhang mit der Biotitverwitterung erkennen (Kap. 4.4.5.1). Aufgrund vollständiger chemischer Zersetzung tritt Biotit in der Tonfraktion nicht auf und ist auch in den meisten Proben der Siltfraktion nicht nachweisbar. Nach SCHWERTMANN (1993) wird das bei der Biotitverwitterung freigesetzte Fe^{2+} nur zu einem geringen Teil wieder in Tonminerale eingebaut. Der weitaus größere Anteil fällt während des Transports im fluviatilen Milieu als schwerlösliches Fe(III)-Oxid aus (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Die hohe Koagulationsneigung dieser Verbindung führt beim Eintritt ins marine Milieu offensichtlich zu einer Anreicherung im Küstenbereich, die sich über die hohen Eisenoxidgehalte der Bohrungen Obernsees (Goethit) und Mersch (Hämatit) nachvollziehen läßt. Eine Umkristallisation nach Hämatit könnte im Profil Obernsees durch höhere C_{org} -Gehalte oder niedrigere Temperaturen behindert worden sein (vgl. SCHWERTMANN 1993).

Die metastabile Mineralphase Lepidokrokit (γ -FeOOH) konnte im Rahmen der durchgeführten Analysen nicht identifiziert werden. Goethit wurde von KLEINSCHNITZ (1996) auch im Unteren Muschelkalk der Querfurter Mulde (Sachsen-Anhalt) nachgewiesen. Die möglichen Umwandlungspfade der Eisenoxide sind im Anhang dargestellt (Taf. 10, Fig. 1).

4.4.4.3 Pyrit

Pyrit (FeS_2) tritt in ca. 80% der nichtkarbonatischen Ton- und Siltfraktionen auf und konnte anhand seiner Hauptreflexe bei 28,5°, 33,1° und 56,3° [2 θ] bestimmt werden.

Während Pyrit im Liegenden der *orbicularis*-Schichten als akzessorisches Begleitmineral in nahezu allen Rückstandsproben der Bohrungen Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Obernsees vertreten ist, ist es in diesen Profilen im oberen Teil der Abfolge (Grenzbereich zum Mittleren Muschelkalk) nicht vorhanden.

Im Bohrprofil Waldshut erscheint Pyrit ausschließlich unterhalb des Basisdolomits und ist im Hangenden der Probe WA 79,55 nicht mehr nachweisbar (Abb. 4.12).

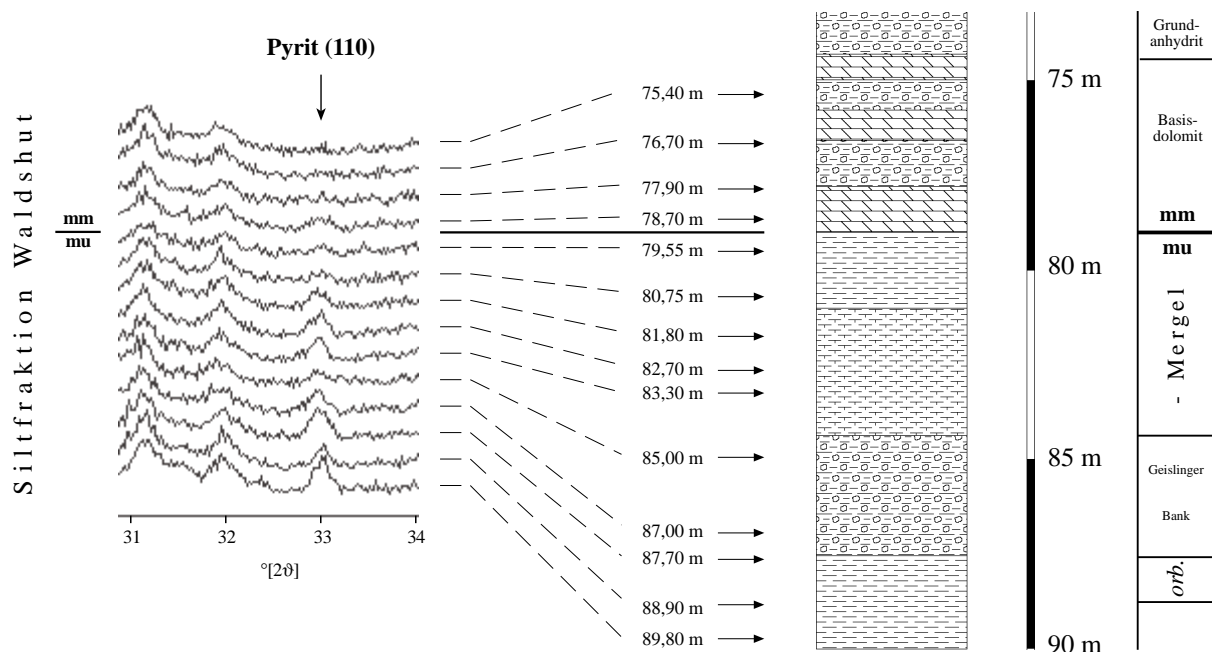
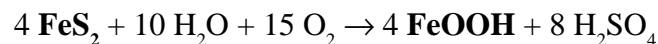


Abb. 4.12: Pyritgehalte in der Silfraktion der Kernbohrung Waldshut (Grenze Unterer/Mittlerer Muschelkalk).

Nach FÜCHTBAUER & RICHTER (1988) handelt es sich bei Pyrit um eine authigene Mineralneubildung, die unter reduzierenden Bedingungen in marinem Porenwasser entsteht. Aus dem Eisengehalt der detritischen Primärminerale bildet sich unter bakterieller Reduktion des im Meerwasser enthaltenen Sulfats über die Zwischenglieder Mackinawit (Fe_3S_4) und Greigit (Fe_{1+x}S) bereits im frühdiagenetischen Stadium Pyrit (SEIM 1990).

Pyrit kann entweder feinverteilt oder in Form von Konkretionen auftreten. SCHÜLLER (1967) beobachtete im Unteren Muschelkalk Nordhessens das Auftreten idiomorpher, weniger μm großer Pyritkristalle im Zentrum von fossilisierten Foraminiferen. Unter oxidierenden Bedingungen ist durch Ablauf der Hydrolisationsreaktion



auch eine spätere Umwandung von Pyrit in Goethit möglich.

Aufgrund der sehr hohen Massenschwächungskoeffizienten liegen die diffraktometrischen Nachweisgrenzen der Minerale Hämatit, Goethit und Pyrit für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei max. 2 - 3%. Nach BRINDLEY (1980) können die folgenden Daten zugrundegelegt werden: Hämatit: 215,9 cm^2/g ; Goethit: 195,0 cm^2/g ; Pyrit: 190,9 cm^2/g .

4.4.4.4 Bleiglanz (Galenit)

Von BECKER et al. (1997) wurde das Auftreten von feinverteilt Bleiglanz (Galenit, PbS) in den Liegenden Deckbänken der Forschungsbohrung Ühlingen-2 beschrieben. In den untersuchten Proben UE 100,30, UE 101,10 und UE 102,30 konnte das Mineral röntgenographisch nicht

identifiziert werden. Die Siltfraction des unlöslichen Rückstands (Probe UE 101,10) zeigt jedoch eine erhöhte Pyritkonzentration (Hauptreflex: $33,1^\circ [2\theta]$).

4.4.4.5 Zinkblende (Sphalerit)

In der Bohrung Obernsees konnte in einer Probe Zinkblende (Sphalerit, ZnS) nachgewiesen werden. Die Anreicherung befindet sich im Bereich des Basisdolomits an der Grenze Unterer/Mittlerer Muschelkalk und tritt in der Siltfraction der Probe OS740,60 auf. Sphalerit erscheint mit deutlichen Interferenzen bei $28,6^\circ$, $47,5^\circ$ und $56,3^\circ [2\theta]$. Die Erzführung der Probe ist makroskopisch nicht erkennbar. Das Mineral liegt in feinverteilter Form vor.

Die Metallführung der Forschungsbohrung Obernsees wurde bereits im Jahr 1983 untersucht (GUDDEN & SCHMID 1985). Von GUDDEN & SCHMID wurde diese Vererzungszone nicht erwähnt (s. EMMERT 1985, EMMERT et al. 1985, GUDDEN & SCHMID 1985, SCHWARZ 1985).

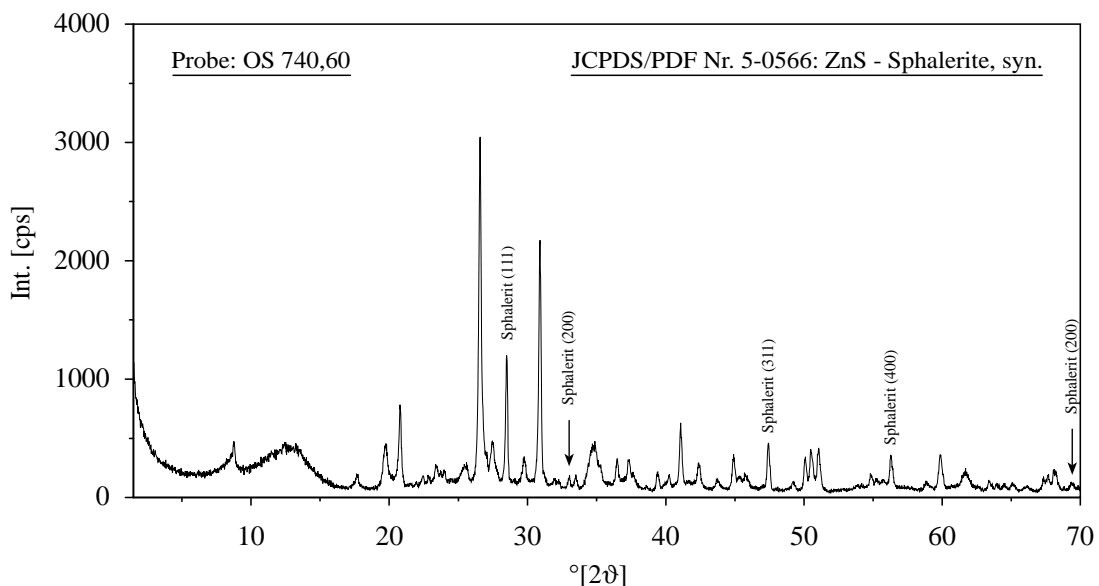


Abb. 4.13: Sphalerit in der Probe OS 740,60 (Röntgenspektrum der Siltfraction).

Bei dem schichtgebundenen Zinkblende-Vorkommen handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine synsedimentär entstandene Anreicherung, die auf die Mobilisation von Bunt- bzw. Schwermetallionen bei der Abtragung des vindelizischen Kristallins zurückzuführen ist. Im Bereich der Beckenränder ist eine Entstehung erzführender Horizonte somit nicht ungewöhnlich.

Zinkvererzungen wurden u.a. aus dem Unteren Muschelkalk bei Wiesloch beschrieben, wobei deren Entstehung auf die Bruchtektonik der Rheingraben-Randverwerfung zurückgeführt werden kann. Kleinere Vorkommen von Zinkblende wurden auch im obersten Wellenkalk von Niedernhall (Hohenloher Land) abgebaut (s.a. HAGDORN & SIMON 1988).

Am Gesamtgestein der Probe OS740,60 wurden mittels quantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse die folgenden Metallkonzentrationen bestimmt:

Tab. 4.1: Schwermetallgehalte der Probe OS 740,60, Angaben in ppm:

Zn	Fe	Ni	Pb	Cu	Cr
8750	6520	42	28	22	20

4.4.5 Phyllosilikate

Phyllosilikate sind Schichtsilikate, deren mehrlagige silikatische Blattstruktur durch parallel angeordnete $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder- und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaederschichten aufgebaut wird (LAGALY & KÖSTER 1993). Mit Ausnahme von Biotit und Muskovit fallen die im folgenden genannten Minerale aufgrund ihrer medianen Korngröße $< 2 \mu\text{m}$ auch in die Gruppe der Tonminerale.

4.4.5.1 Biotit

Der auch als Dunkelglimmer bezeichnete Biotit ist ein trioktaedrisches Dreischichtsilikat der Mischkristallreihe Phlogopit - Annit ($\text{KMg}_3[(\text{OH}, \text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] - \text{KFe}_3[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$). Biotit besitzt ein Mg/Fe-Verhältnis von ca. 3 : 2, in der Tetraederschicht sind 25% des Si^{4+} durch Al^{3+} substituiert. Innerhalb der Mischkristallreihe Phlogopit - Annit vollzieht sich der Wechsel des Chemismus über einen diadochen Ersatz von Mg^{2+} durch Fe^{2+} in den Oktaederschichten.

Biotit konnte ausschließlich in der säureunlöslichen Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ identifiziert werden. Unter dem Auflichtmikroskop wurde in einigen Proben das Auftreten bräunlich gefärbter, idiomorpher Glimmerblättchen beobachtet, die an ihren Rändern Entfärbungszonen aufweisen. Dies ist auf verwitterungsbedingte Lösungserscheinungen zurückzuführen, die von den Randbereichen aus in Richtung der Kristallzentren verlaufen.

Die Entfärbung wird durch das sukzessive Herauslösen der in oktaedrischer Koordination gebundenen Fe^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen verursacht. Als ausschlaggebende Faktoren kommen hierbei vor allem ein niedrigerer pH-Wert bzw. ein höherer Sauerstoffzutritt im nichtmarinen Milieu in Betracht. Die Biotite der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ können aufgrund dessen als detritische Bildungen aufgefaßt werden.

Die randliche Entfärbung detritischer Biotite wurde bereits von FÜCHTBAUER (1950) aus den mikroskopisch analysierbaren Fraktionen des Göttinger Muschelkalks beschrieben. Sehr ähnliche Entfärbungserscheinungen konnten auch in der tertiären Molasse des nördlichen Alpenvorlandes beobachtet werden (FÜCHTBAUER 1963). In den brackisch-marinen Sedimenten zeigten typisch rotbraun gefärbte granitische Biotite an den Rändern sowie an Einkerbungen grünlich-trübe Verfärbungen. In den Sedimenten der Süßwassermolasse dagegen konnte Biotit aufgrund fortgeschrittener Zersetzung in seiner ursprünglichen Farbgebung nicht mehr nachgewiesen werden. FÜCHTBAUER (1963) folgerte daraus, daß der Erhaltungszustand von Biotiten im wesentlichen von der Verweilzeit im limnisch-fluviatilen Milieu abhängig ist. Sowohl Abtragungs- als auch Transportgeschwindigkeit sind hierfür entscheidende sedimentologische Faktoren.

Im Vergleich zu Muskovit verhält sich Biotit gegenüber Verwitterungseinflüssen wesentlich weniger stabil. Das Endstadium der chemischen Zersetzung wird durch einen Zerfall in Eisenhydroxide und Tonminerale markiert. Nach HEIM (1990) sowie JASMUND (1993) ist eine Umwandlung in Hydrobiotit, Vermiculit, Illit/Muskovit und Chlorit möglich. Beim Eintritt ins marine Milieu wird die Biotitstruktur offensichtlich durch den ansteigenden pH-Wert und die höhere Mg-Ionenbelegung restabilisiert.

In der säureunlöslichen Silt- und Tonfraktion konnten mittels Röntgendiffraktometrie keine Biotite nachgewiesen werden. Seine Existenz ist jedoch nicht völlig auszuschließen, da Biotit auf Grundlage der Basisflächenabstände nicht eindeutig von Muskovit oder Illit zu unterscheiden ist. Die Position der gemessenen 060-Reflexe (1,502 - 1,503 Å) spricht dabei eher für Muskovit bzw. Illit (dioktaedrische 10 Å-Struktur, s. Kap. 4.4.5.3).

Aufgrund des zu erwartenden hohen Zerkleinerungsgrads und der mit der Korngröße abnehmenden Verwitterungsresistenz kann für die untersuchten Proben der Tonfraktion von einer außerordentlich geringen Biotitkonzentration ausgegangen werden. Auch nach HEIM (1990) tritt Biotit in der Tonfraktion gewöhnlich nicht mehr auf.

4.4.5.2 Muskovit

Das Mineral Muskovit (Hellglimmer, $KAl_2[(OH, F)_2/AlSi_3O_{10}]$) zählt aufgrund der 2/3-Besetzung seiner Hydroxid-Oktaeder mit Al^{3+} zu den dioktaedrischen Dreischichtstrukturen. Wie bei Biotit sind in der Tetraederschicht ca. 25% des Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt. Als Ladungsausgleich werden zwischen den Dreischichtpaketen Kaliumionen eingebaut, die sich in einem pseudo-hexagonalen Ring aus SiO_4 -Tetraedern befinden.

Nach NEWMAN & BROWN (1987) liegt der K_2O -Gehalt von Muskovit bei ca. 9 - 12 %. Die Stabilitätsgrenze von Muskovit wird im Vergleich zu Biotit schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen erreicht. Das Mineral kann dadurch aus einer granitischen Schmelze nur unter wesentlich höherem H_2O -Druck auskristallisieren (SCHRÖCKE & WEINER 1981).

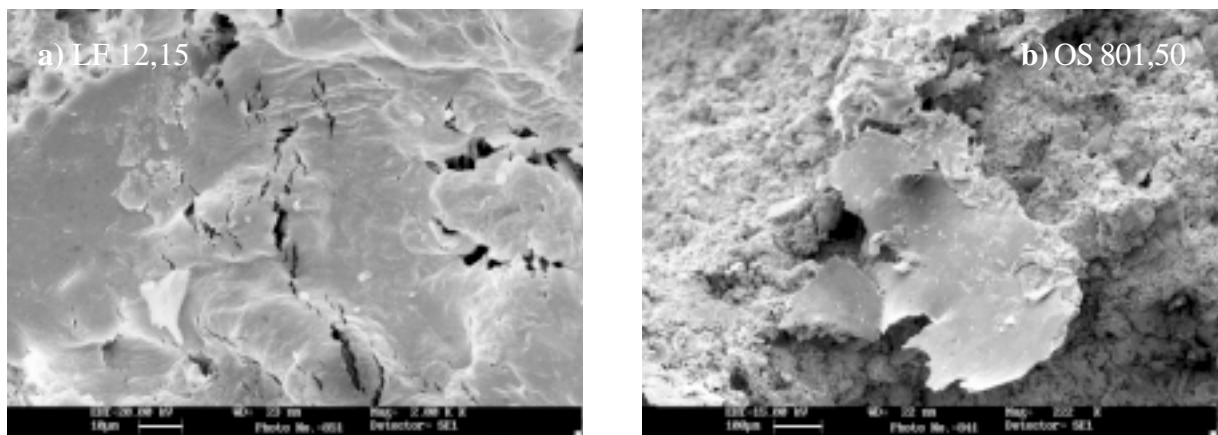


Abb. 4.14: a) Dehnung und Ribbildung in einer Hellglimmerlage aufgrund diagenetischer Kompaktion.
b) Großer verbogener Muskovitkristall (0,6 x 0,4 mm) mit unregelmäßig geformten Rändern.

Muskovit kommt zusammen mit Illit stets in der Siltfraktion des unlöslichen Rückstands vor und ist zusammen mit Quarz das mengenmäßig dominierende Mineral. In der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ tritt Muskovit in Form großer, zum Teil verbogener, meist unregelmäßig begrenzter Kristalle auf (Abb. 4.14 a). Die Muskovit-Partikel zeigen häufig deutliche Anzeichen postsedimentärer Beanspruchung, wobei kompaktionsbedingte Dehnungsstrukturen beobachtet werden konnten (Abb. 4.14 b). Aufgrund dieser morphologischen Erscheinungsform lassen sich die Muskovite der Grobfraktion ($>63 \mu\text{m}$) eindeutig als detritische Minerale identifizieren.

Muskovite sind im Gegensatz zu Biotiten relativ verwitterungsbeständig. Ihre Kaliumionen können im Zuge der chemischen Zersetzung durch Hydroniumionen (H_3O^+ -Moleküle) ersetzt werden, was zur Bildung von Illit („Hydromuskovit“) bzw. im sauren Milieu zur Bildung von Kaolinit führt. Nach den TEM-Untersuchungen von BANFIELD & EGGLETON (1990) vollzieht sich die Verwitterung von Muskoviten über die Bildung ungeordneter Illit/Smektit-Wechselagerungsfolgen mit relativ hohem Illitanteil (vgl. JASMUND 1993). Da die Umwandlung zu Illit lediglich mit einer sehr geringen Änderung des Basisflächenabstands verbunden ist, bleibt der strukturelle Bau des Muskovitgitters weitgehend erhalten (RÖSLER 1991).

In den submikroskopischen Feinfraktionen ist daher eine röntgenographische Unterscheidung von feinkörnigem Muskovit und Illit nicht möglich. Im Hinblick auf die mangelnde Differenzierbarkeit dieser Minerale wird die 10 \AA -Struktur in der vorliegenden Arbeit auch als Illit/Muskovit bezeichnet.

4.4.5.3 Illit

Nach ŚRODOŃ & EBERL (1984) handelt es sich bei Illit um ein Tonmineral ohne Wechselagerungsstruktur ($I_r = 1$), das im Vergleich zu Hellglimmer weniger K^+ und mehr H_3O^+ enthält. Es kann daher als Hydromuskovit in Tonteilchengröße aufgefaßt werden (s.o.). Nach RÖSLER (1991) liegt der K_2O -Gehalt von Illiten zwischen 2 und 9 %.

Von vielen Autoren wird Illit dagegen als das in geringem Maße quellfähige Endglied der Illit/Smektit-Wechselagerungsreihe angesehen, in der die maximal quellfähige Form ein reiner Smektit ist (z.B. HOWER & MOWATT 1966). Diese Definition entspricht weitgehend den realen Gegebenheiten, da die meisten natürlich vorkommende Illite smektitische Anteile $<5\%$ besitzen (REYNOLDS 1980).

Illit ist ein dioktaedrisches Dreischichtmineral ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) mit einem Basisflächenabstand von ca. 10 \AA . Nach den Untersuchungen von WEAVER & POLLARD (1973) wird im Vergleich zu Muskovit in den Tetraederschichten des Illits nur die Hälfte des Aluminiums eingebaut. Die Zentren der Oktaederschichten sind in der Regel zu etwa einem Achtel mit Mg^{2+} bzw. Fe^{2+} besetzt (WEAVER & POLLARD 1973).

Illit konnte in den Texturpräparaten der Tonfraktion anhand seiner Interferenzreflexe erster bis fünfter Ordnung nachgewiesen werden (10 \AA , 5 \AA , $3,3 \text{ \AA}$, $2,5 \text{ \AA}$ und $2,0 \text{ \AA}$). Das Mineral tritt vom Oberen Buntsandstein bis in den Mittleren Muschelkalk hinein in allen analysierten Rückstandsproben auf und bildet den quantitativen Hauptanteil der Tonfraktion. Bezogen auf

das gesamte Probenkollektiv schwankt der quantitative Anteil von Illit in der Tonfraktion zwischen 46 und 96 % (s. Kap. 4.5.1). Diese Beobachtung deckt sich weitgehend mit den zuvor durchgeführten Bearbeitungen, wobei von keinem der nachstehend genannten Autoren illitfreie Rückstandsproben beschrieben wurden (FÜCHTBAUER 1950, LIPPMANN 1956, BECHER 1965, STARKE 1970, TRUCKENBRODT 1976, MEYERING 1986, SCHRÖDER 1987, LIPPMANN & BERTHOLD 1992, GENG 1995, KLEINSCHNITZ 1996).

Aufgrund der Lage der 060-Interferenzen (1,502-1,503 Å) handelt es sich bei den Illiten des Unteren Muschelkalks stets um die dioktaedrische Varietät. Ihr Kaliumgehalt liegt zwischen 5 und 6 % (Kap. 4.8.2, Tab. 4.8). Bezüglich der quellfähigen Anteile treten sowohl innerhalb der Abfolgen als auch von Profil zu Profil signifikante Abweichungen auf (Kap. 4.4.5.4, Kap. 4.5).

Nach den Untersuchungen von LIPPMANN & BERTHOLD (1992, Profil Geislingen am Kocher), kommt Illit im Unteren Muschelkalk hauptsächlich als *1 Md*-Struktur vor. Aufgrund der schwachen Ausbildung der (112)- und (11 $\bar{2}$)-Interferenzen wird auch die Existenz einer *1 M*-Modifikation angenommen, deren quantitativer Anteil durch Vergleich der (112)- und (13 $\bar{3}$)-Intensitäten auf eine Größenordnung von 10 % geschätzt wird. Die Autoren werten das gemeinsame Auftreten der *1 Md*- und *1 M*-Polytypie als Indiz für eine detritische Herkunft. Für den Großteil der Illite wird somit eine Anlieferung durch Abtragung älterer Sedimente als wahrscheinlich erachtet (LIPPMANN & BERTHOLD 1992).

Im Gegensatz dazu führen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Röntgenspektren (*hkl*-Reflexe von Pulverpräparaten) zu dem Ergebnis, daß die Illite des Unteren Muschelkalks auch in der *2 M₁*-Modifikation vorliegen (vgl. TRUCKENBRODT 1976). Die röntgenographischen Daten weisen dabei auf eine Koexistenz der *1 M*- und *1 Md*-Polytypen hin. Die Reflexserien der nahezu reinen Illitpräparate (s. Anhang, Taf. 10, Fig. 2) konnten mittels des JCPDS/PDF-Standards Nr. 26-0911 indiziert werden. Nach SEKINO et al. (1973) handelt es sich hierbei um einen *2 M₁*-Illit, der aufgrund seines minimalen smektitischen Anteils auf die Behandlung mit Ethylenglykol kaum reagiert (Reflexverschiebung: 0,1 Å; SEKINO et al. 1973).

Nach RÖSLER (1991) kommen Muskovite am häufigsten als monoklin prismatische *2 M*-Strukturvarietät vor, wogegen Illite vorzugsweise in Form des monoklinen *1 Md*- bzw. *1 M*-Polytyps auftreten. Auch nach HEIM (1990) entspricht der *2 M₁*-Polytyp der Hochtemperaturmodifikation von Muskovit. BAILEY (1980) weist jedoch darauf hin, daß nach den Untersuchungen von LEVINSON (1955) bei Muskovit und Illit prinzipiell identischen Strukturvarianten auftreten können (s.a. MOORE & REYNOLDS 1997).

In der Tonfraktion von Sedimenten können somit feinkörnige detritische Illite und Muskovite neben sekundär gebildeten Illiten vorkommen. Aufgrund ihres eventuell identischen Strukturtyps ist eine eindeutige röntgenographische Unterscheidung dieser Phasen nicht möglich. Auch nach KÖSTER (1993) können auf Basis der polytypen Strukturvarietäten keine zweifelsfreien Aussagen über die Herkunft der Illite gemacht werden. Wie von INOUE et al. (1987 u. 1988) gezeigt werden konnte, treten dagegen während der diagenetischen Umwandlung von I/S-Wechselagerungsstrukturen in Illite unterschiedliche Polytypen auf (s. Kap. 4.4.5.4).

Im Rahmen der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten im Unteren Muschelkalk drei morphologische Erscheinungsformen beobachtet werden. Wie Abbildung 4.15 zeigt, treten meist Individuen mit rundlichen, unregelmäßig geformten Rändern (**a**) auf, die häufig wolkenartig zu polykristallinen Aggregaten verwachsen sind (s.a. Anhang, Taf. 7, Fig. 1 u. 2). Daneben lassen sich hexagonal geformte Blättchen (**c**) identifizieren, die eine relativ einheitliche Größe von ca. 2,5 μm besitzen. Sie zeigen zum Teil Verwachsungen parallel zur Basisfläche (s.u.). Vereinzelt kommen auch leistenförmige Partikel (**b**) vor, deren mengenmäßiger Anteil jedoch deutlich geringer ist. In dem in Abbildung 4.15 dargestellten Illitpräparat treten diese drei morphologischen Formen nebeneinander auf.

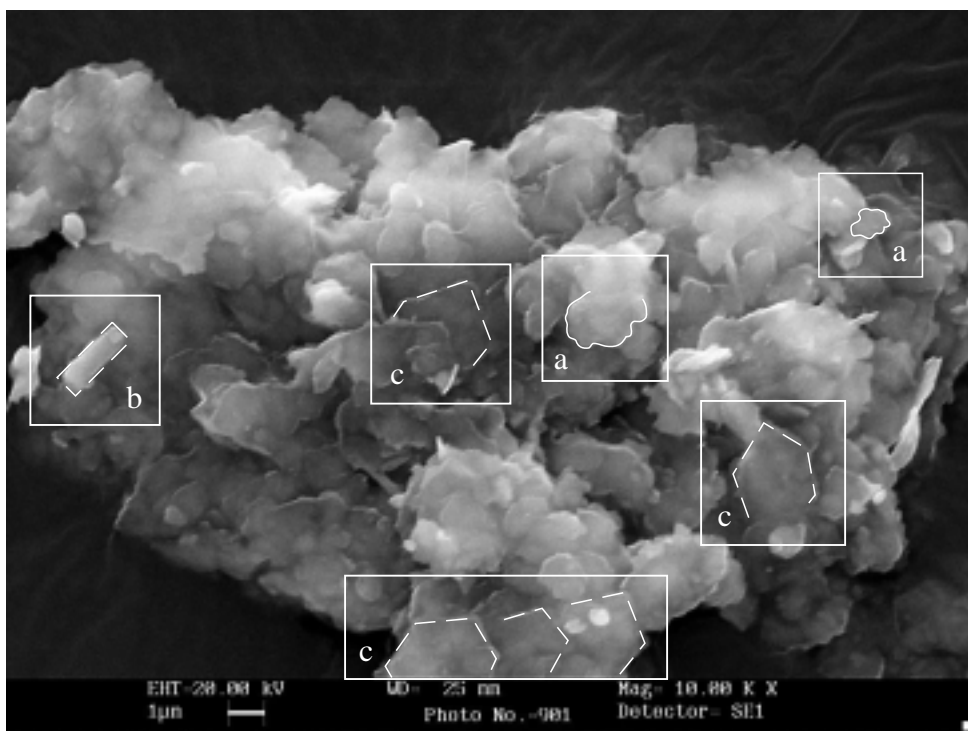


Abb. 4.15: Polykristalline Illitaggregate mit unregelmäßiger, pseudo-hexagonaler bzw. leistenförmiger Morphologie, zum Teil basisparallel verwachsen. Probe LF 64,60, REM-Aufnahme der an Illit angereicherten Fraktion.

Auf Grundlage dieser Beobachtungen sowie der röntgenographischen Daten kann angenommen werden, daß es sich bei (**a**) um einen $1Md$ - und bei (**b**) um einen $1M$ -Polytyp handelt. Die $2M_1$ -Modifikation wird durch die hexagonale Form (**c**) repräsentiert (s.o.). Eine intensive Verwachsung der Illitaggregate wurde auch von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) beobachtet. Nach KÖSTER (1993) können sich solche Verwachsungen über mehrere 100 Å in der Blättchenebene erstrecken. Wie bereits diskutiert, läßt die Bestimmung der Strukturvarietäten keine zweifelsfreien Rückschlüsse auf die Herkunft der Illite zu. Dagegen konnte durch isotopische Datierung von an Illit angereicherten Präparaten nachgewiesen werden, daß ein erheblicher Anteil dieser Illite authigen entstanden ist (Kap. 4.8).

4.4.5.4 Illit-Smektit

Als Illit-Smektite werden unregelmäßige, zum Teil auch nahezu geordnete Wechsellagerungen bezeichnet, die sowohl aus nicht quellfähigen Illitschichten als auch quellfähigen Smektitischen bestehen (KÖSTER 1993). Ihr Ordnungsgrad und ihre chemische Zusammensetzung ist oft sehr unterschiedlich. Illit-Smektite besitzen eine geringe Korngröße und können bei Na^+ -Belegung der Zwischenschichtkationen in Wasser zu sog. *fundamental particles* zerfallen, die aus mehreren Silikatschichten bestehen können (vgl. NADEAU et al. 1984). In der Natur treten Illit-Smektite oft in Sedimentgesteinen auf. Sie werden auch als I/S-mixed-layer bzw. I/S-Wechsellagerungsminerale bezeichnet (REYNOLDS 1980, KÖSTER 1993, MOORE & REYNOLDS 1997).

Im Unteren Muschelkalk kommen Illit-Smektite relativ häufig vor. Unter dem Rasterelektronenmikroskop konnten sehr kleine, unregelmäßig begrenzte Blättchen identifiziert werden (Abb. 4.16). Im Kleinwinkelbereich der Illit-(001)-Reflexe ist oft eine asymmetrische Reflexverbreiterung erkennbar, die durch Reflex-Modellierung aufgelöst werden kann. Da in keiner der Proben durch Glykolisieren ein scharfer Reflex bei $\sim 17 \text{ \AA}$ erzeugt werden konnte, liegt der maximale Smektitanteil der I/S-Wechsellagerungen im Unteren Muschelkalk bei ca. 50 % (MOORE & REYNOLDS 1997). In der Tonfraktion der analysierten Rückstandsproben ist der smektitische Anteil daher meist gering.

Es gibt kaum Hinweise auf die Existenz einer eigenständigen Smektitphase. Nach der Behandlung mit Ethylenglykol konnte nur in sehr wenigen Proben ein schwacher Reflex bei $\sim 17 \text{ \AA}$ beobachtet werden (Abb. 4.17 c).

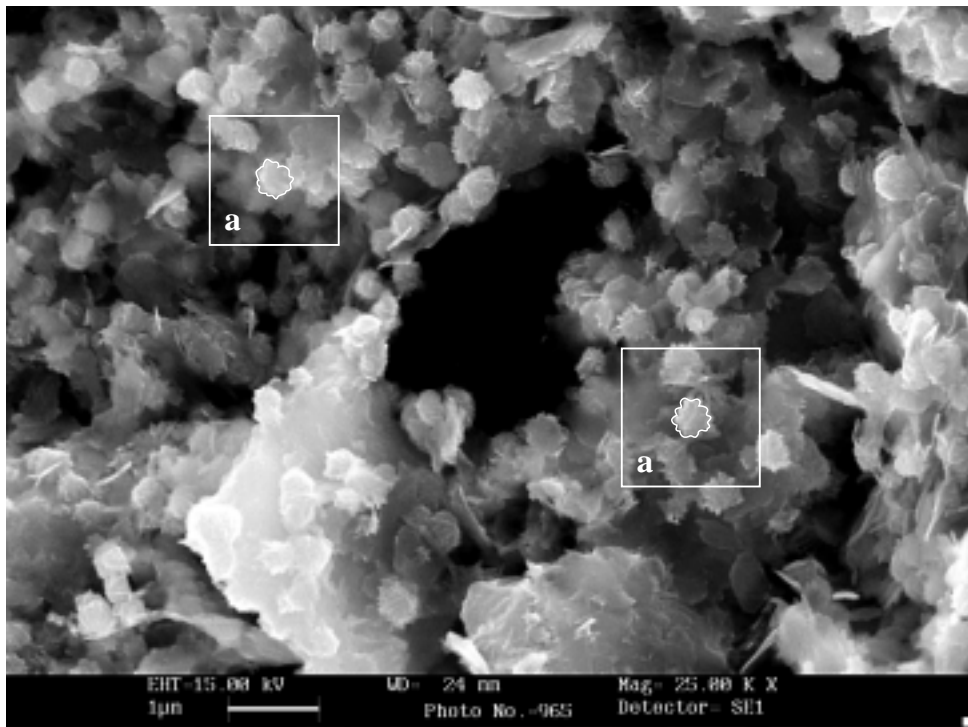


Abb. 4.16: Runde, unregelmäßig begrenzte Illit-Smektitblättchen, Größe: 0,2-0,5 μm , REM-Aufnahme der Probe PF 23,30 (*I Md*-Polytyp, s. MOORE & REYNOLDS 1997).

Die Halbwertsbreite der Illit-(001)-Reflexe wird durch die Existenz von I/S-Wechselagerungen stark beeinflusst. Abbildung 4.17 a - c zeigt charakteristische Reflexformen aus unterschiedlichen Profilschnitten.

Im Gegensatz dazu wird die Breite der Illit-(002)-Reflexe durch das Auftreten von Illit-Smektiten nicht beeinflusst. Der smektitische Anteil läßt sich somit über die Differenz der Halbwertsbreiten quantifizieren (KÖSTER 1993). Durch die Behandlung mit Ethylenglykol wird der Illit-(001)-Reflex auf seine normale Breite reduziert und repräsentiert dann den Anteil an nicht quellfähigem, reinem Illit (Abb. 4.17 d).

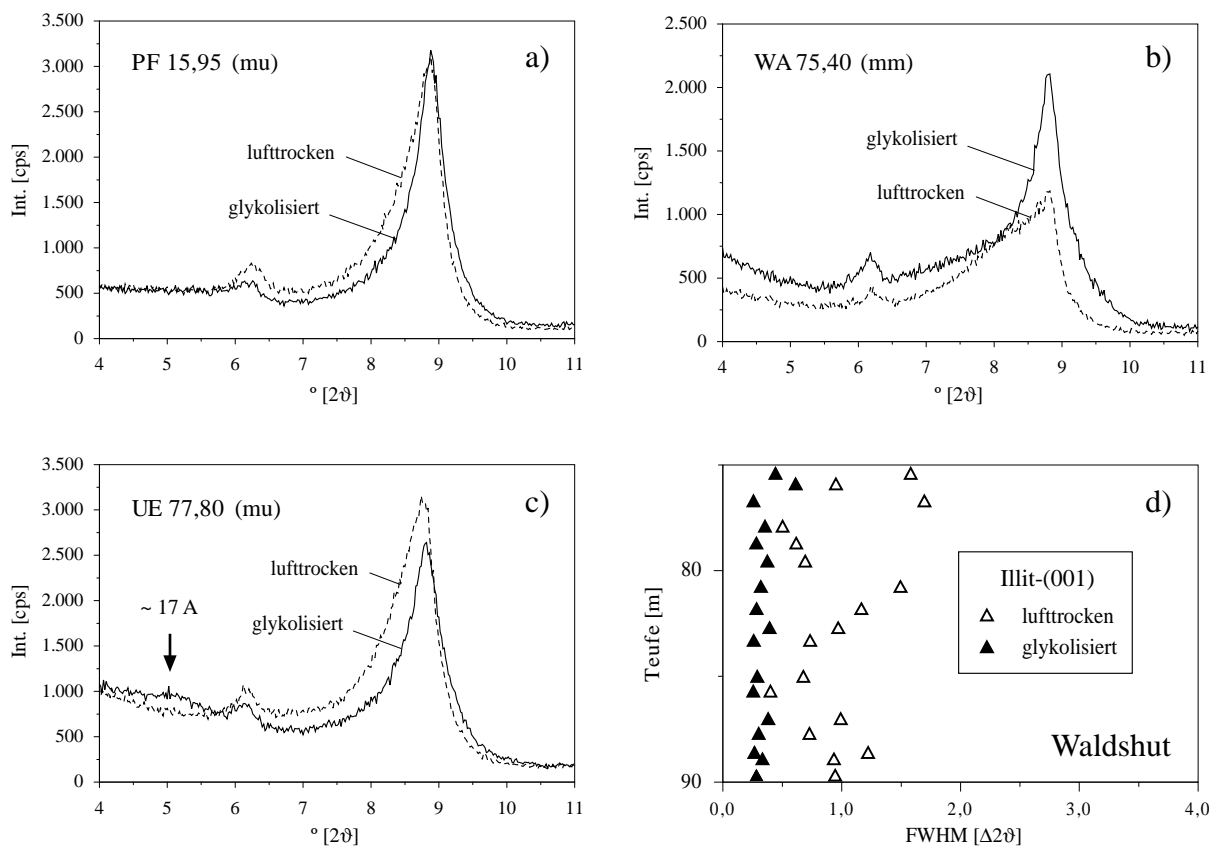


Abb. 4.17 a - d: Einfluß von I/S-Wechselagerungsmineralen auf die Halbwertsbreite und Form der Illit-(001)-Reflexe, Beispiele aus dem Unteren und Mittleren Muschelkalk.

In Kapitel 4.6, Abbildung 4.30 a - c sind die gemessenen (001)- und (002)-Halbwertsbreiten für alle untersuchten Proben dargestellt. Beim Vergleich der Meßwerte zeigt sich, daß der quantitative Anteil der I/S-Wechselagerungsstrukturen sowohl innerhalb der Abfolgen als auch von Profil zu Profil unterschiedlich ist. Dies kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß Illit-Smektite sehr empfindlich auf diagenetische Einflußfaktoren reagieren.

Wie die Abbildung 4.29 a und b (Kap. 4.5.1) zeigt, kommen I/S-Wechselagerungsminerale in der Kernbohrung Mersch nur in wenigen Proben vor, in den Bohrungen Ühlingen und Waldshut treten sie dagegen relativ häufig auf. Erhöhte I/S-Gehalte konnten im oberen Teil des Unteren Muschelkalks beobachtet werden (Profile Pforzheim, Ühlingen und Obersees; Abb. 4.29 a, b).

Im Mittleren Muschelkalk zeigt z.B. die Probe OS 739,00 einen stark verbreiterten (001)-Reflex (Kap. 4.4.5.8, Abb. 4.28).

In den Bohrungen Pforzheim und Mersch besitzen die (001)-Reflexe dagegen über größere Schichtkomplexe hinweg eine annähernd gleichbleibende Halbwertsbreite und erlauben keine eindeutige Zuordnung zu bestimmten stratigraphischen Einheiten (Abb. 4.30 a).

In den Profilen Lengfurt, Pforzheim, Waldshut und Obernees ist eine überproportionale Abnahme der (001)-Halbwertsbreiten mit zunehmender Versenkungstiefe erkennbar (Abb. 4.30 a - c). Parallel dazu nimmt die Kristallinität der Illite zu (Verschmälerung der (002)-Reflexe). Dies weist auf eine kontinuierliche Umwandlung der smektitischen Anteile hin.

Nach INOUE et al. (1987 u. 1988) vollzieht sich dieser Umwandlungsprozeß über I/S-Wechselagerungen mit immer illitreichereren Stapelfolgen bei gleichzeitiger Zunahme des Ordnungsgrads. Hierbei treten innerhalb von zwei Mischkristallsystemen (*solid solutions*) drei morphologischen Formen mit unterschiedlicher Polytypie auf. Im Anfangsstadium existiert eine ungeordnete I/S-Wechselagerungsstruktur (Reichweite 0), deren quellfähiger Anteil zwischen 100 und 50 % variiert (Mischkristall 1). Im Verlauf der Illitisierung entwickelt sich hieraus eine zunächst teilweise, später vollständig geordnete I/S-Wechselagerung (Mischkristall 2), wobei das Endstadium der Reaktion mit der Bildung von reinem Illit erreicht wird (quellfähiger Anteil < 5 %).

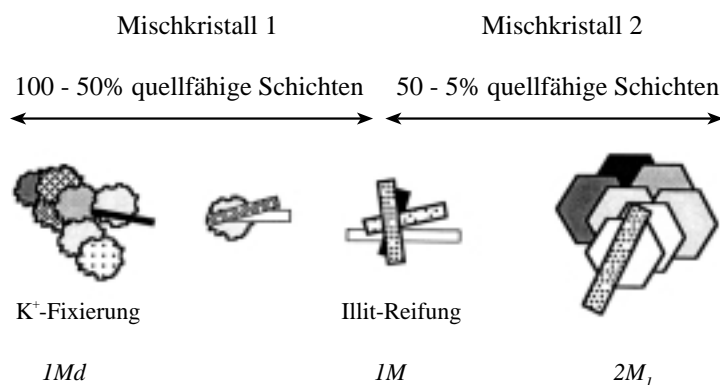


Abb. 4.18: *Two-solid-solution*-Modell nach INOUE et al. (1987), aus MOORE & REYNOLDS (1997).

Innerhalb der ersten Mischkristallreihe treten runde Partikel mit unregelmäßig begrenzten Rändern auf (*IMd*-Polytyp), die sich im Verlauf des Transformationsprozesses über leistenförmige Formen (*IM*-Polytyp) zu hexagonalen Blättchen (*2M₁*-Polytyp) entwickeln (zweite Mischkristallreihe). Nach INOUE et al. (1987) vollzieht sich die Umwandlung der Polytypen über eine fortschreitende Lösungs-Fällungsreaktion, die als Ostwaldscher-Reifungsprozeß angesehen werden kann (INOUE et al. 1988; vgl. Kap. 4.6.2).

Wie ein Vergleich der Abbildungen 4.15, 4.16 und 4.18 zeigt, treten diese drei morphologischen Erscheinungsformen (4.16: **a** und 4.15: **b**, **c**) auch in den unlöslichen Rückständen des Unteren Muschelkalks auf. Das *Two-solid-solution*-Modell scheint somit direkt auf die diffraktometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit übertragbar zu sein.

Die diagenetische Entwicklung vom $1 M_d$ - über den $1 M$ - zum $2 M_1$ -Polytyp wurde bereits von DUNOYER DE SEGONZAC (1970) beobachtet und ist im wesentlichen auf die zunehmende Temperaturstabilität innerhalb der Abfolge $1 M_d \rightarrow 1 M \rightarrow 2 M$ zurückzuführen (YODER & EUGSTER 1954, REYNOLDS 1963). Auch nach KÖSTER (1993) besitzen die aus Smektiten entstandenen authigenen Illite primär die $1 M$ -Modifikation (s.a. HEIM 1990), aus der sich mit fortschreitender Diagenese ein $2 M_1$ -Polytyp bildet.

Die auffallend geringe Häufigkeit der $1 M$ -Polytypie könnte unter diesem Aspekt möglicherweise auf ein thermisches Ereignis bzw. auf einen hohen Reifungsgrad (fortgeschrittenes Umwandlungsstadium) der Illite in den Schichten des Unteren Muschelkalks hinweisen. Die diagenetische Bildung von leistenförmigen Illiten könnte hierbei durch eine vollständige Zementation des Porenraums behindert worden sein.

Nach CHAMLEY (1989) vollzieht sich die Umwandlung der Illit-Smektite bei einem geothermischen Gradienten von $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$ ab einer Versenkungstiefe von 2,5 - 3 km. Dagegen wird von VELDE (1995) eine Phasenumwandlung von Smektiten, die unter Oberflächenbedingungen gebildet wurden, bereits innerhalb der ersten 1 - 1,5 km angenommen.

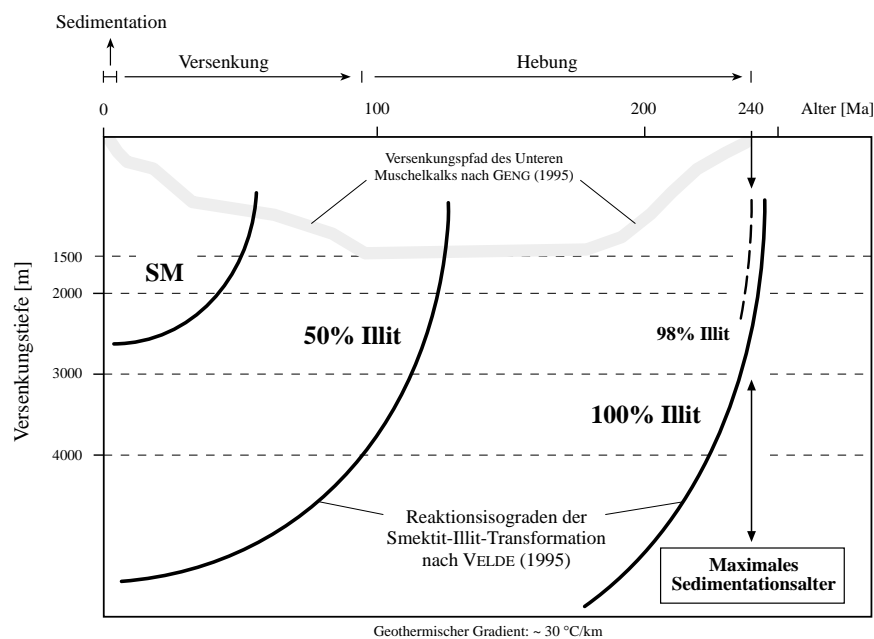


Abb. 4.19: Reaktionsisograden der Smektit-Illit-Transformation nach Velde (1995). Es läßt sich ein maximaler smektitischer Anteil von 2% ablesen. In das Diagramm wurde der erdgeschichtliche Versenkungspfad des Unteren Muschelkalks im Zentrum des Germanischen Beckens eingezeichnet (nach GENG 1995).

Gemäß den Reaktionsisograden des von VELDE (1995) angegebenen Modells (Abb. 4.19) müßten im Unteren Muschelkalk bei einem Gesteinsalter von max. 240 Ma bereits 98 % der I/S-Wechselagerungsminerale in Illit umgewandelt worden sein. Ein Großteil der Illite wäre somit im Verlauf der Diagenese authigen aus der Umwandlung von Smektiten bzw. Illit-Smektiten entstanden. Das Zeit/Versenkungstiefe-Diagramm nach VELDE (1995) läßt hierbei jedoch den potentiellen Einfluß reaktionskinetischer Prozesse außer acht. Eine Umwandlung von Illit-

Smektiten sowie ein sekundäres Neuwachstum von authigenen Illiten könnte auch durch kaliumhaltige alkalische Fluide ausgelöst worden sein.

Nach WEAVER (1989) ist das Endstadium der Tonmineraldiagenese durch eine vollständige Umwandlung der gesamten smektitischen Anteile in Illit und Quarz bzw. Illit, Chlorit und Quarz gekennzeichnet, welche häufig in paläozoischen Sedimenten beobachtet werden kann (sog. *Illit/Chlorit-Fazies*). Auch nach CHAMLEY (1989) ist neben der maximalen Versenkungstiefe und der damit verbundenen thermischen Beanspruchung vor allem der Faktor Zeit von Bedeutung.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Reaktionsmodellen wird der Nachweis authigener Illitphasen in der vorliegenden Bearbeitung durch die Ergebnisse der isotopischen Datierung erbracht (Kap. 4.8). Über die Entstehung von I/S-Wechselagerungsstrukturen und deren Verhalten den in verschiedenen geologischen Environments existieren in der Literatur unterschiedliche Auffassungen (s.a. CHAMLEY 1989). In diesem Zusammenhang sind neben dem *Two-solid-solution*-Modell (INOUE et al. 1987 u. 1988) vor allem das *Fundamental-Particle*-Modell (NADEAU et al. 1984) sowie das *MacEwan-Crystallite*-Modell (s. ALTANER & BETHKE 1988) von Bedeutung (vgl. MOORE & REYNOLDS 1997).

4.4.5.5 Kaolinit

Kaolinit ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$) ist ein Zweischichtsilikat und besitzt außer Si^{4+} und Al^{3+} keine strukturell gebundenen Kationen. Es entsteht vorzugsweise bei der Zersetzung feldspatführender Silikate bzw. unter dem Einfluß saurer Lösungen und tritt als Verwitterungsprodukt in der subtropisch-humiden Klimazone auf (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Nach KÖSTER (1993) variiert der mittlere Teilchendurchmesser von Kaoliniten zwischen 0,5 und 4 μm . Kaolinite kommen daher vor allem in der Mittel- und Grobtonfraktion vor ($> 0,2 \mu\text{m}$). Aufgrund ihrer hohen Kristallinität erzeugen sie deutliche Röntgenreflexe. Bei höheren Gehalten in der Tonfraktion sind Kaolinite häufig auch in der Siltfraktion nachweisbar.

Da in einem großen Teil der untersuchten Rückstandsproben auch Chlorite vorkommen, wurde Kaolinit im Rahmen der Analysen mittels Dimethylsulfoxid (DMSO) bzw. Formamid nachgewiesen (MACEWAN & WILSON 1980; s. Kap. 3.2.5). Durch die Behandlung mit DMSO konnte nach 30 Tagen noch keine vollständige Aufweitung der Kaolinitsschichten erzeugt werden. Anstatt des normalerweise bei $d = 11,2 \text{ \AA}$ erscheinenden diagnostischen DMSO-Reflexes (vgl. MOORE & REYNOLDS 1997) wurde lediglich eine Verlagerung der (001)-Interferenz auf $d = 7,58 \text{ \AA}$ beobachtet (Abb. 4.20). Dies deutet auf eine sehr langsam ablaufende bzw. nicht vollständig beendete Einlagerungsreaktion hin (s. Kap. 3.2.5). Durch die Behandlung mit Formamid konnte dagegen nach einer Reaktionszeit von 60 Tagen eine vollständige Expansion der Kaolinitsschichten erreicht werden, was anhand des u.a. von CHURCHMAN et al. (1984) und THENG et al. (1984) beschriebenen Reflexes bei $d = 10,1 \text{ \AA}$ zu erkennen ist (Abb. 4.21).

Aufgrund der diffraktometrischen Pulveraufnahmen handelt es sich bei dem nachgewiesenen 7\AA -Tonmineral um einen Kaolinit mit verzerrter *1 M*-Struktur (JCPDS/PDF Nr. 6-0221: Kaolinite, 1 Md), wobei in mehreren Proben die charakteristischen $(20\bar{2})$ -, $(13\bar{1})$ - und (131) -

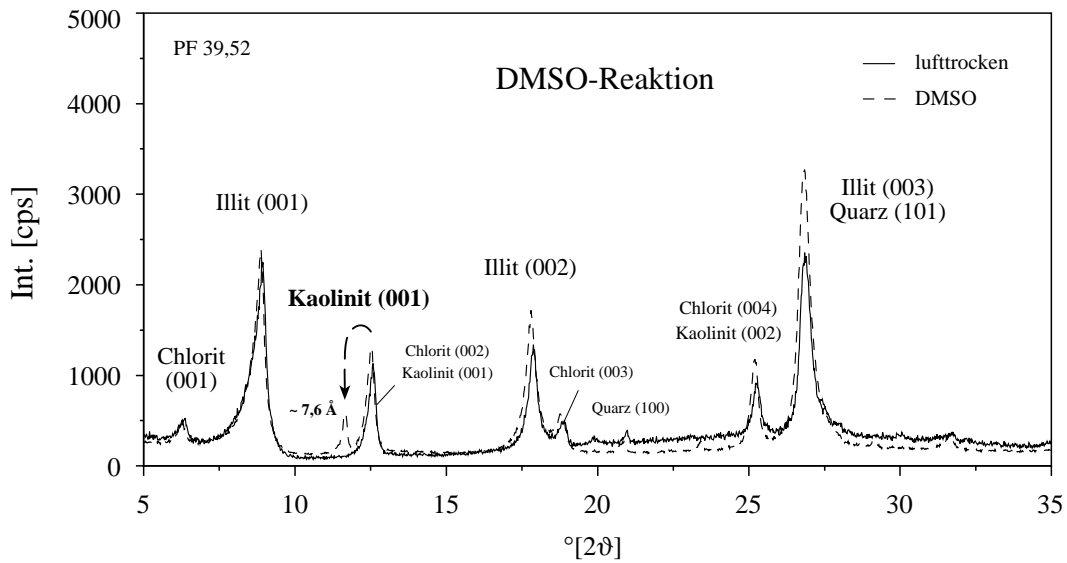


Abb. 4.20: Unvollständige Aufweitung der Kaolinitsschichten durch Einlagerung von DMSO-Molekülen, eine Expansion aller Schichten wird erst bei einem Versatz des (001)-Reflexes nach $d = 11,2 \text{ \AA}$ erreicht.

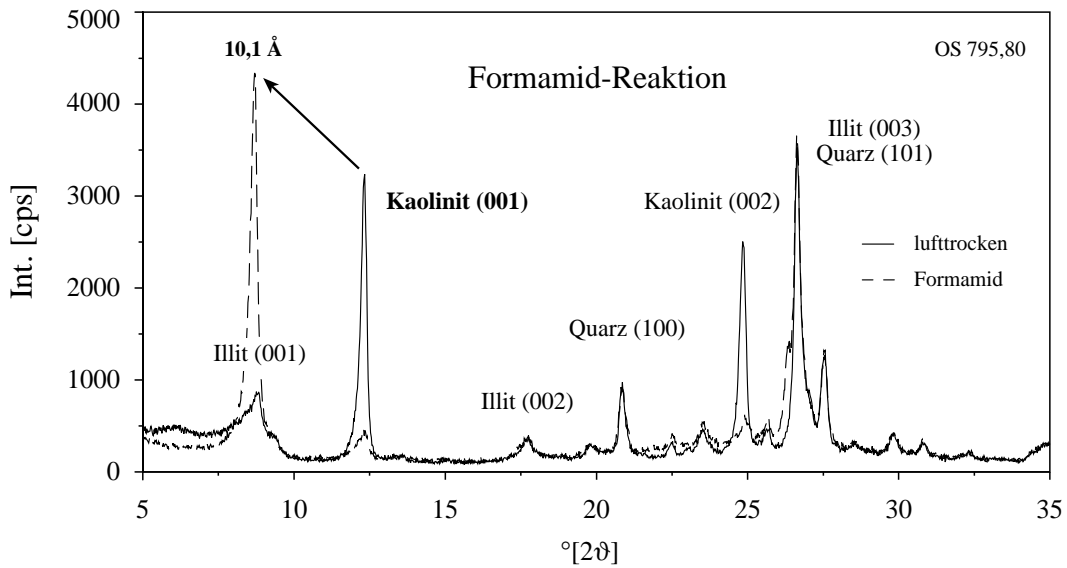


Abb. 4.21: Vollständige Aufweitung der Kaolinitsschichten durch Einlagerung von Formamid-Molekülen, die Intercalationsreaktion wird durch die Verlagerung des (001)-Reflexes auf $d = 10,1 \text{ \AA}$ angezeigt.

Reflexe bei $d = 2,34$ und $2,29 \text{ \AA}$ beobachtet werden konnten (BAILEY 1980). Für den (060)-Reflex wurde ein d -Wert von $1,49 \text{ \AA}$ gemessen. Es ergaben sich keine Hinweise auf die Existenz von Dickit, Nakrit oder Halloysit (s.a. MOORE & REYNOLDS 1997).

Von den untersuchten Profilen tritt Kaolinit am häufigsten in der Kernbohrung Obernsees auf. Das Mineral wurde in nahezu allen Präparaten der Tonfraktion nachgewiesen. Da Chlorite hier nur sehr vereinzelt vorkommen, kann Kaolinit anhand seines ersten Basisreflexes bei $d = 7,1 \text{ \AA}$ eindeutig identifiziert werden (s. Abb. 4.22, vgl. Kap. 3.2.5). Im Muschelsandstein (OS 796,80 - 801,00), in den Mittleren Mergeln (OS 788,30, OS 778,40) sowie im Übergangsbereich Mittlere Mergel/Unterer Wellenkalk (OS 764,00 - 768,30) wurden die höchsten Reflexintensitäten

gemessen. Im oberen Teil der Abfolge läßt sich dagegen ein merklicher Rückgang feststellen (Wellenkalk und *orbicularis*-Schichten). Im Mittleren Muschelkalk liegen die Gehalte im Bereich der Nachweisgrenze (Abb. 4.22). Diese Beobachtungen lassen sich auch anhand der Pulverpräparate der Siltfraktion nachvollziehen.

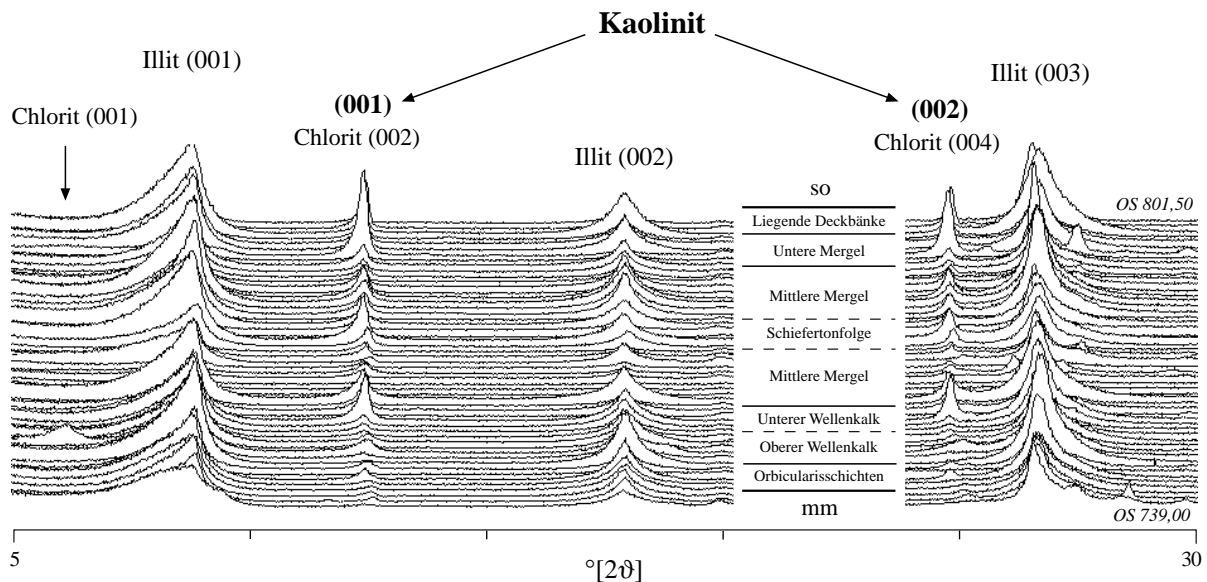


Abb. 4.22: Kaolinit in der Tonfraktion des unlöslichen Rückstands der Forschungsbohrung Obernsees.

In den entlang der NNE-SSW-streichenden Beckenachse gelegenen Bohrprofilen Lengfurt, Pforzheim sowie Ühlingen und Waldshut sind die Kaolinitgehalte sehr gering. Das Mineral läßt sich außer in wenigen Proben der Bohrung Pforzheim kaum nachweisen. Auch nach den Untersuchungen von TRUCKENBRODT (1976) ist das Auftreten größerer Mengen Kaolinit auf die Randfazies beschränkt. In der Bohrung Wollau 2 (Oberpfälzer Bucht, NE-Bayern) wurden anhand von 4 Proben (W1 - W4) Kaolinitgehalte zwischen 9 und 40 % gemessen (Fraktion 0,6 - 2 μm , TRUCKENBRODT 1976). STARKE (1970) beschreibt die Existenz von Kaolinit auch aus einigen Proben des Unteren Muschelkalks von Ost-Brandenburg (Beckenfazies). In dem von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) bearbeiteten Profil (Geislingen am Kocher, Beckenfazies) konnten keine Kaolinite nachgewiesen werden.

Von SCHWARZ (1975 u. 1977) werden bezüglich des Auftretens der Tonminerale Kaolinit und Chlorit in der Kernbohrung Mersch widersprüchliche Angaben gemacht. Nach SCHWARZ (1975, Seite 1) besteht die säureunlösliche Tonfraktion der Bohrung Mersch aus „Kaolinit, Illit und Chlorit“, nach SCHWARZ (1977, Seite 44) dagegen „überwiegend aus Illit und Kaolinit“.

Im Gegensatz dazu konnte nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit im Unteren Muschelkalk der Kernbohrung Mersch kein Kaolinit nachgewiesen werden (durchschnittlicher Beprobungsabstand: 1,15 m). In keinem analysierten Texturpräparat konnte die Winkellage des 7 Å-Reflexes durch die Behandlung mit DMSO oder Formamid (s.o.) beeinflusst werden. Auch durch Erhitzen auf 550 °C (Zerstörung der Kaolinitstruktur) konnte keine merkliche Schwä-

chung des 7 Å-Peaks herbeigeführt werden. Dagegen belegen die deutlichen Reflexe bei 14 Å außergewöhnlich hohe Chlorit-Konzentrationen (Abb. 4.23). Die hohe Intensität der geradzahli- gen Basisreflexe (002, 004, etc.) ist hierbei auf den erhöhten Eisengehalt der Chlorite zurück- zuführen (BROWN & BRINDLEY 1980, MOORE & REYNOLDS 1997).

In Anbetracht der exponierten Randlage der Bohrung Mersch und der großen Nähe zu potentiell- en Kaolinit-Liefergebieten (Ardennisches Hochgebiet, London-Brabant-Massiv, etc.) kann das Fehlen von Kaolinit nur durch eine sekundäre Umwandlung in Chlorit oder Illit erklärt werden. Der primäre Eintrag von detritischen Kaoliniten kann analog zum östlichen Beckenrand (Boh- rung Obersees) auch für die westliche Randfazies angenommen werden (Kap. 4.4.5.5).

Authigen entstandene Kaolinite sind vor allem aus Sandsteinen bekannt. Da ihre Entstehung ein saures Milieu voraussetzt, können sie nicht marin gebildet werden (MILLOT 1964). In Kalkstei- nen erscheint eine sekundäre Entstehung unter dem Einfluß von ionenreichen alkalischen Poren- lösungen unwahrscheinlich (s.a. BAUSCH 1980). Die Zirkulation saurer Fluide wird hier durch die Pufferwirkung der Karbonate wirksam verhindert (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht).

Für eine detritische Herkunft der Kaolinite des Untern Muschelkalks spricht vor allem die Tat- sache, daß sie in höherer Konzentration in der randnahe gelegenen Bohrung Obersees auftre- ten, in den Profilen der Beckenfazies jedoch weitgehend fehlen. Aufgrund ihres vergleichs- weiße großen Teilchendurchmessers (s.o.) ist eine Akkumulation im Küstenbereich zu erwar- ten. Der Rückgang der Gehalte im Mittleren Muschelkalk deutet auf die abnehmende Stabilität dieser Minerale im salinaren Milieu hin.

4.4.5.6 Chlorit

Chlorite sind Vierschichtminerale und bestehen aus negativ geladenen Talksichten (2:1-Struk- tur) und positiv geladenen (Mg, Fe)(OH)₆-Oktaeder-Zwischenschichten (Brucit-Schicht). Im Mischkristallsystem der Chlorite werden Mg-, Al-, Fe²⁺- und Fe³⁺-reiche Varietäten unterschieden (RÖSLER 1991). Von den insgesamt vier in der Natur vertretenen Strukturvarianten tritt der *Iib*-Polytyp mit ca. 80 % am häufigsten auf (BAILEY & BROWN 1962, HEIM 1990). Er kann sowohl in Metamorphiten als auch als hydrothermale oder authigene Bildung vorkommen. Eine eindeutige Unterscheidung nach Herkunft und Genese ist daher bei trioktaedrischen Chloriten nicht möglich (HEIM 1990).

Aufgrund der Lage der (060)-Interferenzen (1,54 - 1,55 Å) handelt es sich bei den Chloriten des Unteren Muschelkalks um tri-/trioktaedrische Minerale. Chlorit liegt vorwiegend als *Iib*-Struk- tur vor, was anhand der Position charakteristischer (*h0l*)-Reflexe bei 2,01, 2,26, 2,45 und 2,59 Å nachvollzogen werden konnte (MOORE & REYNOLDS 1997). Aufgrund der geringen Chloritanteile in der Tonfraktion kann keine Aussage über die Existenz weiterer Polytypen gemacht werden.

Mit Ausnahme der Bohrung Obersees kommt Chlorit zusammen mit Illit in nahezu allen Pro- ben vor. Sein Anteil liegt in der Tonfraktion der Profile Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Waldshut im Durchschnitt bei 3,6 %. In der Siltfraktion ist Chlorit teilweise durch einen sehr schwachen Reflex bei 14Å zu erkennen.

In der Kernbohrung Obernsees tritt Chlorit nur in einer Probe in deutlicher Konzentration auf (OS 751,70). In den übrigen Proben der Tonfraktion konnten mit Ausnahme der Probe OS 796,80 keine Chlorite nachgewiesen werden (Abb. 4.29 b). Auch von LIPPMAN & BERTHOLD (1992) wurde das Mineral im Profil Geislingen am Kocher nur in zwei Proben identifiziert (Obere Schaumkalkbank und Basisschichten des mm).

Im Gegensatz dazu treten in der Tonfraktion der Bohrung Mersch wesentlich höhere Chloritgehalte auf. Wie Abbildung 4.23 zeigt, erscheint das Mineral neben Illit mit relativ schmalen Basisreflexen, wobei das Verhältnis der (001)- bzw. (003)-Intensitäten zu den (002)- bzw. (004)-Intensitäten auf eine eisenreiche Varietät hindeutet (BROWN & BRINDLEY 1980). Der deutliche (002)-Reflex wird hierbei nicht durch die Existenz von Kaolinit verursacht. Das Mineral konnte in der Bohrung Mersch nicht nachgewiesen werden (s. Kap. 4.4.5.4).

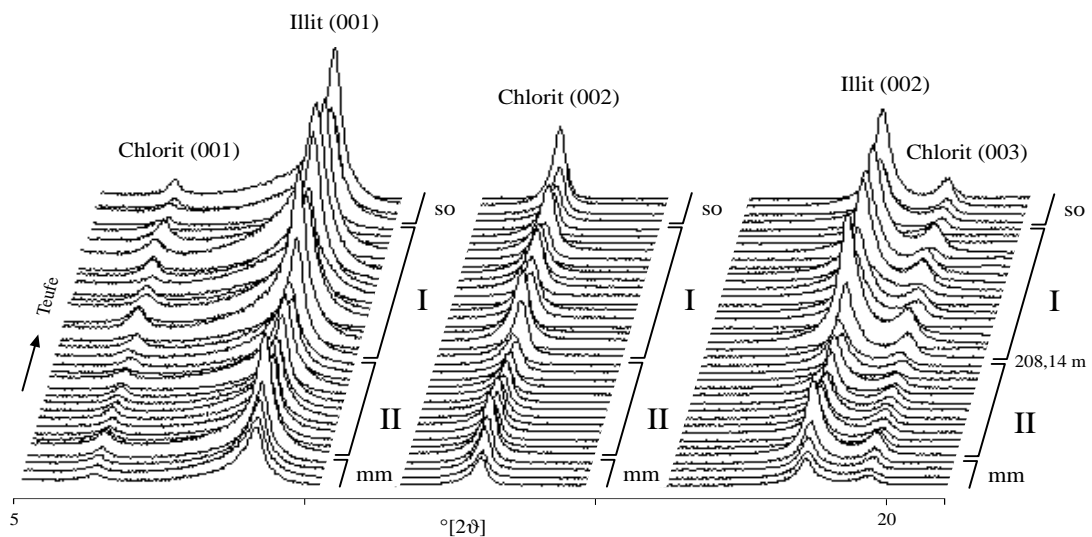


Abb. 4.23: Tonmineralassoziation von Chlorit und Illit im Profil der Kernbohrung Mersch, I = Muschelsandstein, II = Tonige Wechselfolge (Stratigraphie nach SCHWARZ 1975).

In der Profilübersicht (Abb. 4.23) fällt auf, daß im Unteren Teil der Abfolge (I) die Chlorit- und Illitgehalte in der Tonfraktion etwas höher liegen als im oberen Teil (II). Die Zweiteilung der Abfolge entspricht dabei genau der von SCHWARZ (1975) vorgenommenen lithostratigraphischen Untergliederung in Muschelsandstein (I) und Tonige Wechselfolge (II).

Vor dem Hintergrund der Analysenergebnisse kann der höhere Illit- bzw. Chloritgehalt der unteren Sequenz nicht auf einen sedimentären Wechsel des terrigenen Detrituseintrags zurückgeführt werden, sondern wird durch eine unterschiedliche Tonmineral-Neubildungsrate verursacht. Aufgrund der höheren Permeabilität der Muschelsandstein-Schichten (I) gegenüber der Tonigen Wechselfolge (II) muß im unteren Teil der Abfolge ein erhöhter Fluiddurchsatz angenommen werden, durch den ein verstärktes Illit- bzw. Chloritwachstum ausgelöst wurde. Die Einwirkung magnesiumreicher Fluide wird dabei durch das Auftreten von sekundär entstandenem Magnesit belegt, der die Karbonate häufig in Form von Umkristallisationen verdrängt (Kap. 4.1, Anhang: Taf. 3, Fig. 5 u. 6).

Die Illite der Kernbohrung Mersch besitzen des weiteren eine vergleichsweise hohe Kristallinität, was ebenfalls auf eine intensive diagenetische Überprägung hinweist (Kap. 4.6, Abb. 4.30 a). Auch der niedrige Gehalt an Illit-Smektiten sowie das völlige Fehlen von Kaolinit läßt eine Zufuhr von K- bzw. Mg-haltigen Lösungen vermuten. Es muß daher angenommen werden, daß primär eingetragene Tonminerale wie Illit-Smektit oder Kaolinit im Verlauf der Diagenese zu Illit bzw. Chlorit umgewandelt wurden (s.a. LIPPMAN & PANKAU 1988, MASON & MOORE 1985). Die auffallende Übereinstimmung mit der von SCHWARZ gezogenen Grenze (Abb. 4.23, Teufe: 208,14 m) ist somit nicht zufällig, sondern reflektiert die unterschiedliche Porosität bzw. Permeabilität der stratigraphischen Einheiten. Analog dazu beschreibt SCHWARZ (1977) hohe Magnesium- und niedrige Eisengehalte in den Muschelsandstein-Schichten sowie ein gegensätzliches Verhalten dieser Parameter in der Tonigen Wechselfolge. Die Tonmineralassoziation der Bohrung Mersch zeigt damit eine große Ähnlichkeit mit der von WEAVER (1989) und CHAMLEY (1989) beschriebenen *Illit/Chlorit-Fazies* des spätdiagenetischen Stadiums.

In den entlang der Beckenachse gelegenen Profilen Pforzheim und Ühlingen kann an der Grenze zum Buntsandstein ein deutlicher Rückgang der Chloritgehalte beobachtet werden, der den lithologischen Wechsel zu den Röttonen markiert (Abb. 4.24, ab PF 67,53 bzw. UE 106,20).

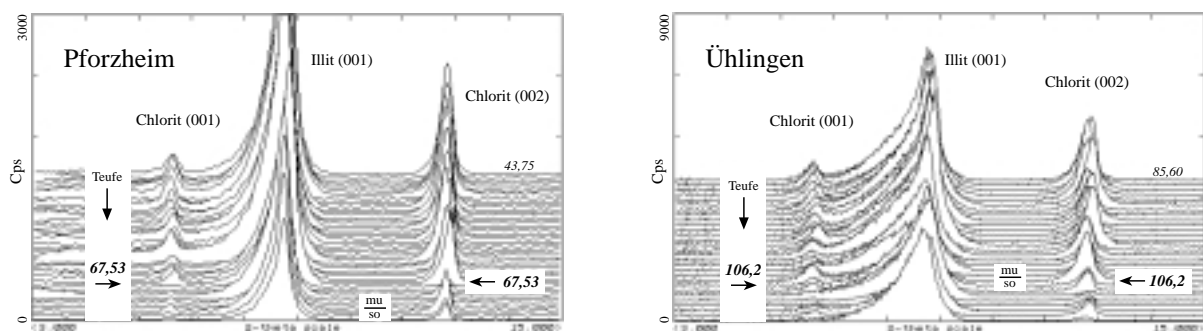


Abb. 4.24: Rückgang der Chloritgehalte an der Röt/Muschelkalk-Grenze, Proben aus der Tonfraktion der Bohrungen Pforzheim und Ühlingen.

In der Bohrung Lengfurt kann diese Tendenz jedoch nicht nachvollzogen werden. Dort ist Chlorit bis zum Auftreten von Corrensit in nahezu gleichbleibender Konzentration auch im Buntsandstein vorhanden. PAUL & FRANKE (1977) beobachteten dagegen im Bereich dieser Grenze eine Zunahme der Chloritgehalte im Röt. Ein eindeutig korrelierbarer Trend läßt sich auch im Bereich der mu-Obergrenze nicht feststellen. Während Chlorit im Mittleren Muschelkalk der Bohrung Pforzheim kaum mehr nachgewiesen werden kann, ist das Mineral in den Profilen Ühlingen und Waldshut als Durchläufer auch oberhalb der mu/mm-Grenze vorhanden. Im Bohrprofil Obersees fehlt es dagegen nahezu vollständig.

Chlorite entstehen durch Zersetzung bzw. metasomatische Umwandlung magnesiumreicher Mafite (z.B. Pyroxene, Amphibole) und sind ein charakteristisches Mineral in den Gesteinen der Grünschieferfazies. Chlorit tritt darüber hinaus häufig in paläozoischen Tonschiefern bzw. Phylliten sowie in metamorphen Gesteinsserien auf. Über die Herkunft und Stabilität von

Chloriten in jüngeren Sedimenten existieren in der Literatur zum Teil recht unterschiedliche Auffassungen. KÖSTER (1993) vertritt die Meinung, daß Chlorite, die in der Tonfraktion vorkommen, sowohl detritischer als auch authigener Natur sein können. Ein gewisser Teil wird als sedimentäre Neubildung angesehen. Bei den Chloriten, die in der Fein- und Mittelsiltfraktion (2 - 20 µm) auftreten, handelt es sich dagegen um detritische Minerale der Pennin- oder Prochloritreihe, die aus Chlorit-Glimmerschiefern und anderen Metamorphiten stammen. Sie zeigen häufig Verwachsungen mit Muskovit (KÖSTER 1993). HELING (1988) nimmt an, daß Chlorite aufgrund ihrer Verwitterungsstabilität im wesentlichen unverändert in die Sedimente gelangen und unter Umständen mehrere sedimentäre Zyklen durchlaufen können. Er hält jedoch bei ausreichender Magnesiumzufuhr auch eine früh- bis spätdiagenetische Entstehung aus Smektiten bzw. Kaoliniten für möglich. Dagegen stuft KONTA (1991) Biotite und Chlorite aufgrund ihrer hohen Fe- und Mg-Gehalte gegenüber chemischen Verwitterungseinflüssen als instabil ein. Diese Auffassung begründet er durch deren rasche Zersetzung in Bodenhorizonten der tropischen Klimazonen. DRONKERT et al. (1990) interpretieren die Chlorite der Trias-Evaporite als primär detritische Minerale, welche im Zuge der Diagenese schwach rekristallisiert wurden. WALKER (1993) kommt zu dem Ergebnis, daß die weitverbreiteten Chlorite des *IIB*-Polytyps in Sedimenten bei Temperaturen unter 200 °C ohne polymorphe Zwischenstufen in situ gebildet werden können.

Im marinen Milieu besitzen dioktaedrische Chlorite die Fähigkeit, Magnesium aus dem Meerwasser aufzunehmen, was u.a. von GRIM & JOHNS (1954) experimentell nachgewiesen wurde. Hinweise darauf ergeben sich auch aus den von LIPPMANN (1979) angegebenen Stabilitätsbeziehungen. Hohe Chloritkonzentrationen wurden daher beispielsweise auch in der magnesiumreichen Evaporitfolgen des Zechsteins und in der Salina Group (New York State, USA) beobachtet (MOORE & REYNOLDS 1997). Auf den Aspekt einer möglichen sysnsedimentären Chloritbildung wird in Kapitel 4.7.1 näher eingegangen.

4.4.5.7 *Corrensit*

Corrensit besteht aus einer Stapelfolge von trioktaedrischem Chlorit und quellfähigem Smektit oder Vermikulit. Von einigen Verfassern wurde die Struktur auch als *swelling chlorite* bezeichnet (MACEWAN & WILSON 1980). Beim röntgenographischen Nachweis von Corrensit ist neben der Lage der Reflexe im glykolisierten Zustand auch das Verhalten nach kurzzeitigem Erhitzen von Bedeutung (lufttrockene Präparate). Einen Überblick über die chemische Zusammensetzung von Corrensiten geben BRIGATTI & POPPI (1984).

Chlorit-Smektit ist nach Illit-Smektit die am zweithäufigsten auftretende Wechsellagerungsstruktur in Sedimentgesteinen (MOORE & REYNOLDS 1997). Nach WEAVER (1989) tritt die ungeordnete Varietät gegenüber der geordneten (regelmäßige ABAB-Stapelfolge) unter natürlichen Bedingungen weitaus häufiger auf. MOORE & REYNOLDS (1997) geben zu bedenken, daß aufgrund des schwer bestimmbareren Ordnungsgrads chloritreicher Strukturen die Verbreitung von regelmäßig geordneten Corrensiten unterschätzt werden könnte. Im Vergleich zu trioktaedrischen Chlorit-Smektiten sind trioktaedrische Chlorit-Vermikulite in der Natur relativ selten (WEAVER 1989).

Corrensit kommt häufig in den evaporitführenden permo-triassischen Sedimenten des Zechsteins bis Keupers vor und besitzt in der Regel hohe Magnesium- und niedrige Eisengehalte. Das Mineral wurde von mehreren Autoren im Bereich der Ober- und Untergrenze des Unteren Muschelkalks röntgenographisch identifiziert. In den Röttonen konnte es u.a. von LIPPMANN (1956), BECHER (1965), PAUL & FRANKE (1977) und DOUBINGER & BÜHMANN (1981) nachgewiesen werden. Von MARTIN-VIVALDI & MACEWAN (1957) sowie LIPPMANN & PANKAU (1988) wurde es aus dem Mittleren Muschelkalk beschrieben. In der vorliegenden Bearbeitung tritt das Mineral als regelmäßige Chlorit-Smektit-Wechselagerung im Oberen Buntsandstein der Kernbohrung Lengfurt auf. Im Unteren Muschelkalk selbst konnten bisher noch kein Corrensite nachgewiesen werden.

Aufgrund des bei $\sim 7,8 \text{ \AA}$ ($11,3^\circ [2\theta]$) auftretenden diagnostischen Reflexes sowie einer gemessenen Winkeldistanz der (002)/(002)- bzw. (004)/(005)-Interferenzen von $\Delta 2\theta = 14,48^\circ$ (glykolisiertes Präparat) kann die in Abbildung 4.25 dargestellte Struktur als eine regelmäßige trioktaedrische Chlorit-Smektit-Wechselagerung bezeichnet werden (sog. *low-charge-Corrensit*, Reichweite = 1). Das Röntgenspektrum läßt auf einen nahezu äquivalenten Chlorit- und Smektitanteil von ca. 50 % schließen (MOORE & REYNOLDS 1997).

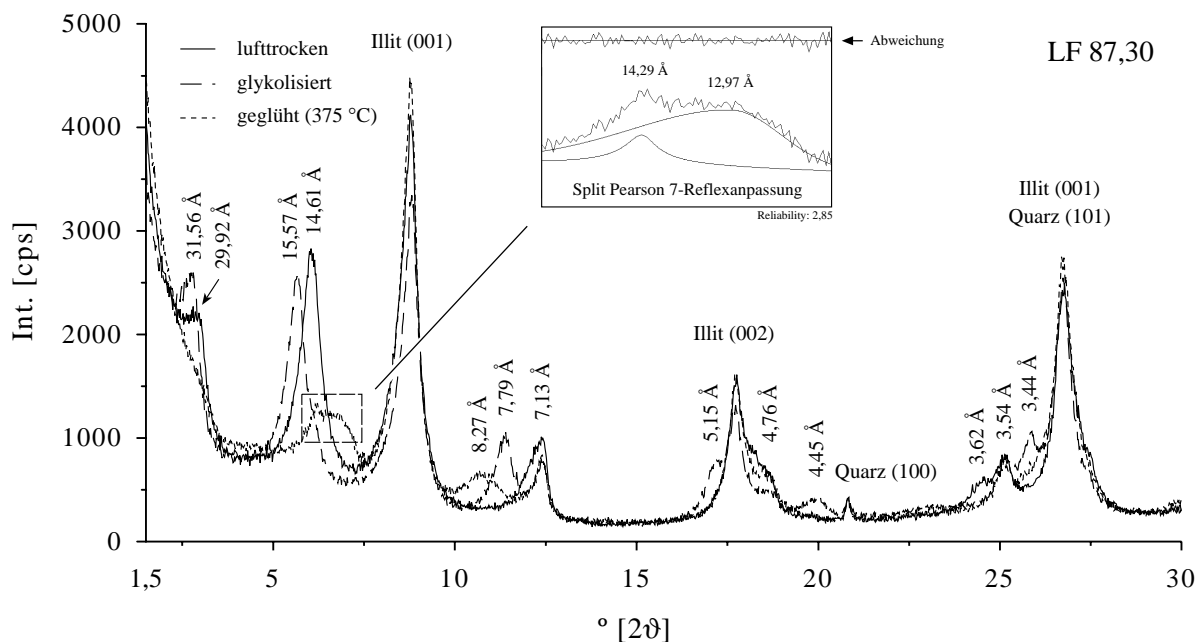


Abb. 4.25: Low-charge-Corrensit (Reichweite = 1) mit typischem (004)-Reflex (EG) bei $\sim 7,8 \text{ \AA}$ ($11,3^\circ [2\theta]$), Oberer Buntsandstein (Röt) der Kernbohrung Lengfurt, Probe LF 87,30 (Tonfraktion). Die Probe enthält außerdem Illit sowie geringe Mengen an Quarz.

Das Auftreten eines sog. *high-charge-Corrensits* (Chlorit-Vermikulit-Wechselagerung) kann unter dem Aspekt der erfolgten Einlagerungsreaktion ausgeschlossen werden. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß durch das kurzzeitige Erhitzen des lufttrockenen Präparats (550°C , 30 min) kein Basisreflex bei 28\AA erzeugt werden konnte (vgl. KÖSTER 1993).

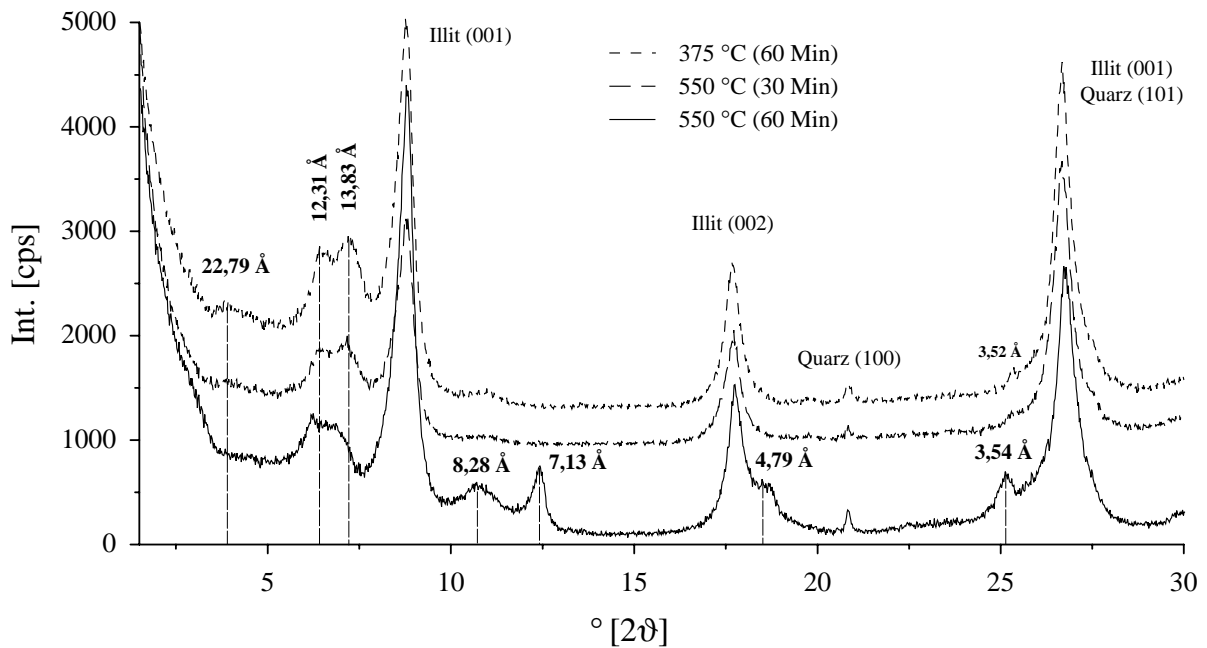


Abb. 4.26: Einfluß der Glühbehandlung auf charakteristische Reflexlagen von Corrensit (375 und 550 °C).

Von KULKE (1969) wurde auch Tosudit aus den Sedimenten der süddeutschen Trias beschrieben (Mittlerer Keuper, Tiefbohrung Memmingen). Tosudit besteht aus einer 1:1-Wechselagerung von dioktaedrischem Al-Mg-Chlorit mit Montmorillonit und zeigt am lufttrockenen Präparat einen sehr ähnlichen Basisreflex (30,4 Å). Der Reflex verschiebt sich nach der Behandlung mit Ethylenglykol auf 31,9 Å (KÖSTER 1993). Eine Verwechslung mit Corrensit kann aufgrund der Lage der 060-Interferenz (1,54 Å) und der fehlenden Temperaturreflexe bei 4,48 und 4,53 Å (geglühte Präparate: 300 und 500 °C, je 60 Min.) ausgeschlossen werden (s. SHIMODA 1969).

Da Corrensit bisher in rezenten marin-evaporitischen Ablagerungsräumen nicht nachgewiesen werden konnte, muß das Mineral sekundär entstanden sein (LIPPMAN & SAVASÇIN 1969, SCHLENKER 1971, HILLIER 1995). Corrensit wird folglich von vielen Autoren als das Produkt eines diagenetischen Umwandlungsprozesses aufgefaßt, wobei KÜBLER (1973) von Bildungstemperaturen zwischen 90 und 100 °C ausgeht. Nach HELING (1988) ist eine Entstehung von Corrensit aus Mg²⁺-reichem Smektit denkbar, welche sich möglicherweise über die Zwischenstufe einer I/S-Wechselagerung vollzieht. Von WEAVER (1989) wird als Voraussetzung für die Corrensitbildung eine hohe Magnesium-Verfügbarkeit in einem geschlossenen Reaktionssystem genannt.

Bezüglich der Diagenese der Buntsandstein-Schichten vertritt FÜCHTBAUER (1967 u. 1983) die Ansicht, daß bis zu einer Versenkungstiefe von ca. 1000 m das Ablagerungsmilieu die Art der Neubildungen stark beeinflusst. Die Entstehung von Corrensit oder Sudoit als frühdiagenetisch gebildeter Zement läßt somit einen gewissen Bezug zur Fazies erkennen und spiegelt die kontinental-ariden Sedimentationsbedingungen des Röts wieder (FÜCHTBAUER 1988). Im höheren Diagenesestadium werden bei zunehmender Ionenkonzentration in der Porenlösung eher milieu-

untypische, löslichkeitsabhängige Zementabfolgen gebildet. Hierdurch können auch frühdiagenetisch entstandene Corrensite wieder umgebildet oder verdrängt werden (FÜCHTBAUER 1988).

Von vielen Autoren wurde Corrensit vor allem aus evaporitischen Gesteinsereien beschrieben (s.o.). Sein Vorkommen wird u.a. auch von KÜBLER (1973) und BACKHAUS (1981) als fazies-signifikant angesehen. Bezüglich der Corrensitbildung könnte eine hohe Mg-Konzentration im Meerwasser von Bedeutung sein. Während der Evaporitbildung steigt sie auf das 3,6-fache des Normalgehalts an (MÜLLER 1988) und überträgt sich im Verlauf der Diagenese auf die chemischen Zusammensetzung der Porenlösung.

Im Rahmen neuerer analytischer Untersuchungen (ROBERSON et al. 1999) konnte gut kristallisierter R1-Corrensit ohne temporäres R0-Zwischenstadium nach 6 Stunden bei 500 °C bzw. 22 Tagen bei 350 °C aus Saponit (trioktaedrischer Mg-Smektit) synthetisiert werden. Durch diesen experimentellen Nachweis wird die Wechsellagerungsnatur des Corrensits in Frage gestellt. Aufgrund der Tatsache, daß zwischen reinem Chlorit und reinem Smektit keine kontinuierliche Wechsellagerungsreihe existiert, interpretieren die Autoren Corrensit als eigenständige Mineralphase im Mischkristallsystem Saponit - Chlorit (s.a. BEAUFORT et al. 1997, BEAUFORT & MEUNIER 1994).

4.4.5.8 Talk

Im Grenzbereich Unterer/Mittlerer Muschelkalk wurde in den Profilen Waldshut und Obernsees das Auftreten eines Tonminerals beobachtet, bei dem es sich aufgrund seiner Reflexpositionen wahrscheinlich um das Phyllosilikat Talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) handelt. Das Mineral erzeugt im Diffraktometerspektrum zwei deutlich sichtbare Basisinterferenzen bei 9,39 Å und 3,12 Å. Die weniger intensiven Strukturreflexe werden von der Reflexserie des Illits überlagert.

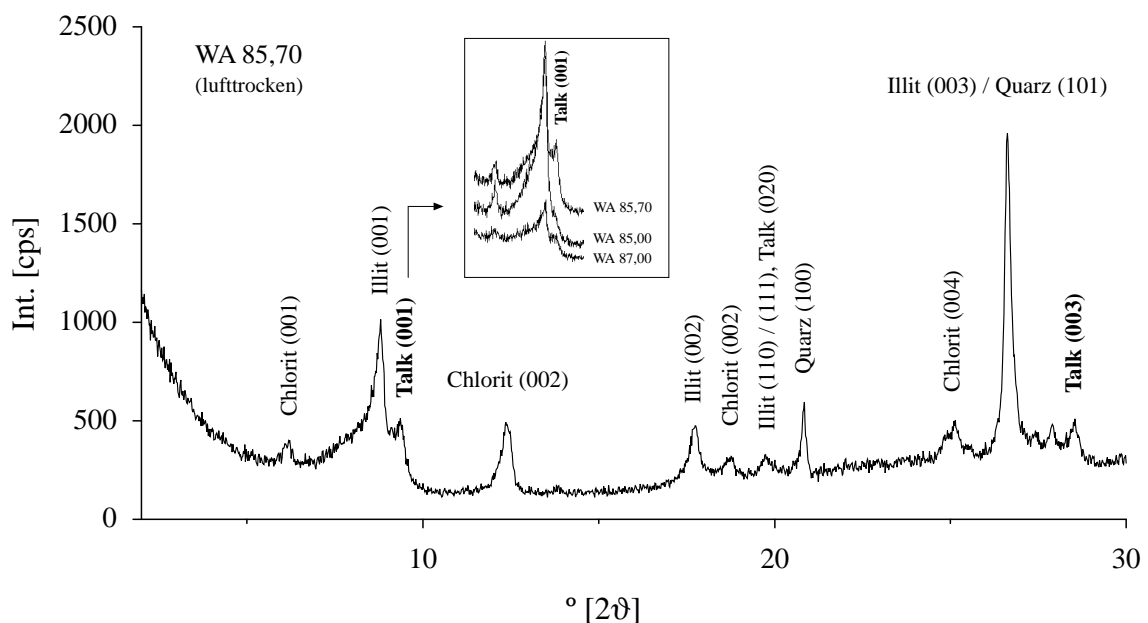


Abb. 4.27: Talk in den sulfatführenden Schichten der Bohrung Waldshut (Tonfraktion der Probe WA 85,70).

Das beschriebene Mineral tritt in der Bohrung Waldshut innerhalb der *orbicularis*-Schichten in einer etwa 3,20 m mächtigen Sulfatbank auf (Proben WA 85,00, 85,70 und 87,00), die nach den lithostratigraphischen Untersuchungen von BECKER et al. (1997) als Äquivalent der nordwürttembergischen Geislinger Bank angesehen wird (SIMON 1982). In der Probe WA 87,50 zeigen die genannten Reflexe (9,4 und 3,1 Å) die höchste Intensität.

Auch in der Forschungsbohrung Obernsees konnte das Mineral nachgewiesen werden. Es tritt im Grundanhydrit des mittleren Muschelkalks auf (Probe OS 739,00; vgl. SCHWARZ 1985). Die erste Basisinterferenz liegt hier bei 9,42 Å und wird von dem stark verbreiterten Reflex einer I/S-Wechsellagerung überdeckt. Abbildung 4.28 zeigt die Auflösung der komplexen Reflexform durch Split-Pearson-7-Modellierung am glykolisierten Texturpräparat.

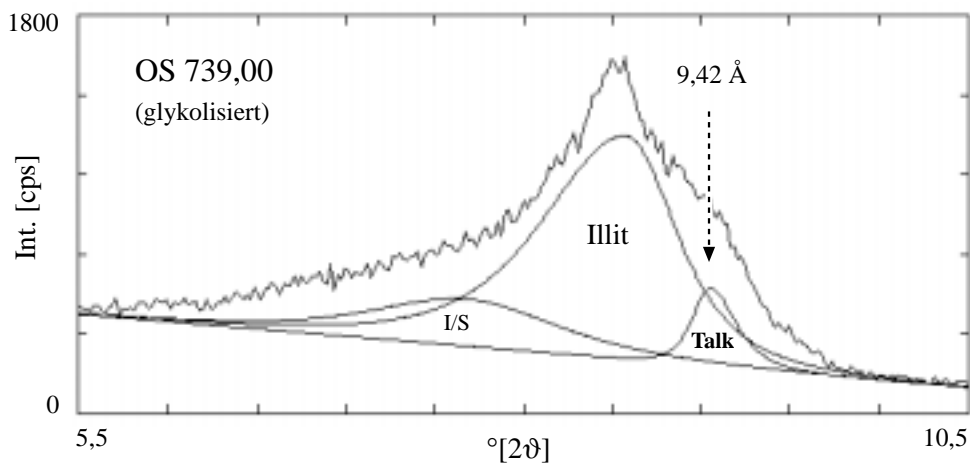
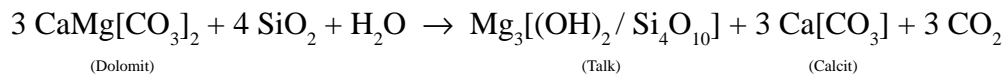


Abb. 4.28: Split-Pearson-7-Modellierung der überlagernden Phasenreflexe im Bereich 10 Å. Die (001)-Interferenz von Talk erscheint als Nebenreflex bei $d = 9,42 \text{ \AA}$.

Aufgrund der relativ unscharfen Reflexmorphologie (s. Abb. 4.28) könnte es sich bei der beschriebenen Mineralphase auch um Kerolit handeln ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; $n \approx 0,75 - 1,2$). Kerolit ist ein extrem feinkörniges Mg-Schichtsilikat, welches in chemischer und struktureller Hinsicht Talk sehr ähnlich ist. In Gegensatz zu Talk besitzt es eine zusätzliche H_2O -Komponente und erzeugt im XRD-Spektrum wesentlich breitere Beugungsreflexe. Nach BRINDLEY (1980) befindet sich dabei nur ein geringer Teil der Wassermoleküle in Zwischenschichtposition. Kerolit besitzt einen Basisflächenabstand von 9,6 Å und zeigt bei der Behandlung mit Ethylenglykol nur eine sehr schwache bzw. keine Intercalationsreaktion (BRINDLEY 1980). Der im Vergleich zu Talk größere Basisflächenabstand wird auf eine unregelmäßige Stapelordnung zurückgeführt (RAYNER & BROWN 1973). Durch Glykolisieren der Präparate konnte jedoch in keiner der vier Proben eine meßbare Reflexverlagerung erzeugt werden.

Talk entsteht häufig bei der Zersetzung magnesiumreicher Ultrabasite unter niedrigen Temperaturen bzw. hydrothermal auf Kosten von Magnesiumsilikaten durch Einwirkung von CO_2 -haltigen Lösungen. GARVIE & METCALFE (1997) beschreiben Mineralassoziation von Talk, Corrensit, Saponit und Chlorit als hydrothermale Gangfüllungen, was auf ähnliche Bildungsbedingungen

hinweist. Aus verschiedenen Talk-Lagerstätten ist auch eine kontaktmetasomatische Genese aus dolomitischen Kalksteinen bekannt (z.B. Göpfersgrün, Fichtelgebirge; HECHT et al. 1999), wobei ebenfalls Vergesellschaftungen mit Chlorit beschrieben werden (s.a. WEINELT 1987). Von RÖSLER (1991) wird in diesem Zusammenhang die folgende Reaktionsgleichung angegeben:



Talkvorkommen wurden von verschiedenen Autoren auch aus Salzlagerstätten beschrieben (PADAN et al. 1984, BODINE & MADSEN 1987, etc.). Nach EUGSTER & HARDIE (1978) ist im Verlauf der Laugenentwicklung die Bildung von Mg-Silikaten über verschiedene Reaktionspfade möglich. Zu einer Ausfällung von Sepiolith oder Talk kann es insbesondere nach der Abscheidung von Gips kommen, da hierdurch das Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers stark ansteigt (s.a. MÜLLER 1988). Von HELLER-KALLAI et al. (1973) wurde das Auftreten von Pyrophyllit bzw. Talk auch in Trias-Evaporiten beobachtet (südl. Israel und Sinai).

Auffällig ist in diesem Zusammenhang, daß Talk ausschließlich in sulfatführenden Schichten nachgewiesen werden konnte. Dieser Sachverhalt deckt sich mit den Untersuchungen von FÜCHTBAUER & GOLDSCHMIDT (1959), die im Staßfurt-Zyklus des Zechsteinsalzes talkhaltige Mineralparagenesen vorwiegend in Anhydriten beobachteten (Talk zusammen mit Illit, Chlorit, Montmorillonit und Wechsellagerungsmineralen). Auch die von BRAITSCH (1971) durchgeführten Analysen führten zu dem Ergebnis, daß das Auftreten von Talk an anhydritführende Gesteinsserien gebunden ist. Das Mineral kann demnach als authigene Bildung angesehen werden, die ähnlich wie Corrensit mit der Evaporitfazies assoziiert vorkommt.

Von CHAMLEY (1989) wird die Entstehung von Talk auf hydrothermale bzw. diagenetische Prozesse zurückgeführt. DRONKERT et al. (1990) interpretieren das Vorkommen von Talk in den triassischen Evaporiten der Nordschweiz (Nagra-Tiefbohrungen) im Sinne einer frühdiagenetischen Mineralvergesellschaftung. In den salinaren Folgen der Anhydritgruppe beobachteten sie in mikritischen Mudstones an den Rändern primär aragonitischer Ooide sekundäre Talksäume (s. Anhang, Taf. 9, Fig. 1). Als Voraussetzung für die Bildung der Minerale Talk und Corrensit wird die Anwesenheit von Illit und Chlorit in einer hypersalinen Lauge genannt.

WEAVER (1989) hält dagegen eine syndimentäre in situ-Entstehung für möglich und verweist auf die Tatsache, daß Talk häufig als Suspensionsfracht in rezemem Meerwasser vorkommt. So führt z.B. der Golfstrom, der durch höhere Wassertemperaturen und Salinitäten gekennzeichnet ist, große Mengen an suspendiertem Talk, welche nicht durch geogene oder anthropogene Einträge erklärt werden können. Auch der Antillenstrom, der von der südlichen Äquatorregion aus entlang des Schelfrands nach Norden verläuft, enthält in seinen Schwebstoffen hohe Anteile des Tonminerals Talk. WEAVER (1989) wertet dies als einen Hinweis darauf, daß ein Großteil dieser in Suspension befindlichen Talker möglicherweise in den oberen Wasserschichten der Ozeane rezem gebildet wird.

4.5 Quantitative Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands

4.5.1 Tonfraktion

Die Tonfraktion des Unteren Muschelkalks besteht im wesentlichen aus den Tonmineralen Illit, Illit-Smektit, Chlorit und Kaolinit, wobei Illit mengenmäßig stets den größten Anteil ausmacht. Des weiteren tritt in einigen wenigen Proben das Phyllosilikat Talk (Profile Waldshut und Obernsees) sowie an der Grenze zum Buntsandstein (Profil Lengfurt) Corrensit auf (Abb. 4.29 a, b).

Tabelle 4.2 zeigt die Durchschnittsgehalte der häufigsten Tonmineralphasen in den bearbeiteten Bohrprofilen. Die ermittelten Werte zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit den Daten von STARKE (1970), TRUCKENBRODT (1976), PAUL & FRANKE (1977), MEYERING (1986), SCHRÖDER (1987) sowie LIPPMANN & BERTHOLD (1992).

Tab. 4.2: Durchschnittsgehalte der häufigsten Tonminerale in der nichtkarbonatischen Tonfraktion [%]:

	Lengfurt	Pforzheim	Ühlingen	Waldshut	Obernsees	Mersch
Illit	87,1	88,1	81,9	76,6	81,7	79,3
Illit-Smektit	5,8	3,7	9,0	10,8	7,7	2,7
Chlorit	3,3	3,0	3,9	5,8	0,2	9,9
Kaolinit	0,6	0,7	0,7	1,1	5,4	-

Bezüglich der lateralen Tonmineralverteilung ergeben sich durch die auffällig hohen Kaolinitanteile der Bohrung Obernsees, die deutlich erhöhten Chlorit- und Hämatitgehalte in der Bohrung Mersch sowie die heterogene Verteilung der Illit-Smektitanteile signifikante Unterschiede (Abb. 4.29 a, b). Hierbei ist ein gewisser Bezug zur Paläogeographie erkennbar.

Die eher in der Beckenmitte gelegenen Profile Lengfurt und Pforzheim besitzen sehr geringe Kaolinitgehalte sowie hohe Illitanteile, was im Einklang mit ihrer küstenfernen Position steht. Analog dazu zeigt die randnäher gelegene Bohrung Obernsees höhere Kaolinitgehalte. Für die Bohrung Mersch kann davon ausgegangen werden, daß der detritisch eingetragene Kaolinitanteil durch Mg-reiche Porenlösungen in Chlorit umgewandelt wurde (Bildung von Magnesit, s. Kap. 4.1 u. 4.4.5.5). Als Folge besitzt die Bohrung Mersch höhere Chloritgehalte. Die randnahe Position der Profile Obernsees und Mersch ist durch erhöhte Anteile an Eisen gekennzeichnet, welches in der Bohrung Obernsees jedoch in schlecht kristallisierter Form vorliegt.

Die beckenweite Verteilung der Illit-Smektitgehalte ist dagegen hauptsächlich von diagenetischen Einflußfaktoren abhängig. Aufgrund der höheren Subsidenzraten im Beckenzentrum und der dadurch weiter fortgeschrittenen Smektit-Illit-Transformation sind die Illit-Smektitgehalte der Bohrungen Lengfurt und Pforzheim vergleichsweise gering. In den randnäheren, weniger tief versenkten Profilen Obernsees, Ühlingen und Waldshut liegen sie dagegen deutlich höher (Tab. 4.2). Die Kernbohrung Mersch bildet hier gleichermaßen eine Ausnahme, da angenommen werden kann, daß die primären Illit-Smektitanteile sowie möglicherweise vorhandene Smektite in Illite bzw. Chlorite umgewandelt wurden (s.o.).

Im Gegensatz zur lateralen Tonmineralverteilung ist die vertikale Verteilung im Beckenzentrum von diagenetischen Faktoren abhängig (Profile Lengfurt, Pforzheim und Obernsees). Die kontinuierlich abnehmenden Illit-Smektitgehalte sowie die parallel ansteigenden Illitkristallinitäten sprechen für eine Zunahme des Diagenesegrads mit der Versenkungstiefe (s. Kap. 4.6.1). In der Bohrung Lengfurt kann außerdem eine Zunahme der Chloritanteile mit der Teufe beobachtet werden (Abb. 4.29 a). Dagegen läßt sich im Profil Ühlingen, welches sich im flacheren Südteil des Beckens befindet, weder eine Abnahme der Illit-Smektitgehalte noch eine Zunahme der Illitkristallinitäten feststellen (s. Kap. 4.6.1).

Im Profil Mersch ist der Tonmineralanteil in erster Linie von der unterschiedlichen Lithologie der stratigraphischen Einheiten abhängig (Muschelsandstein, Tonige Wechselfolge, s. Kap. 4.4.5.5). Die primär eingetragene Tonmineralassoziation ist nicht mehr in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erhalten. Auch hier konnten Wachstumsmechanismen nachgewiesen werden. Der Tonmineralbestand des Unteren Muschelkalks zeigt damit eine gewisse Ähnlichkeit mit der sog. Illit/Chlorit-Fazies, die von mehreren Autoren als Charakteristikum des spät-diagenetischen Stadiums angesehen wird (WEAVER 1989, VELDE 1995). Für die Einstellung dieses offensichtlich relativ stabilen Zustands, der durch die Mineralvergesellschaftung Illit + Chlorit gekennzeichnet ist, sind im wesentlichen die Faktoren Temperatur, Druck, Zeit sowie reaktionskinetische Umbildungsprozesse (z.B. Smektit-Illit-Transformation) von Bedeutung.

Legt man nach dem Aktualismusprinzip das von mehreren Autoren (u.a. RATEEV et al. 1969, WINDOM 1976) beobachtete rezente Tonmineral-Verteilungsmuster der Weltmeere zugrunde, so kann für ozeanische Sedimente, die auf der geographischen Breite des südlichen Germanischen Beckens (15 - 20° N) abgelagert wurden, eine mittlere Tonmineralzusammensetzung von etwa 55 % Illit, 20 % Smektit, 20 % Kaolinit und 5 % Chlorit angenommen werden (RATEEV et al. 1969). Da sich die Angaben von RATEEV et al. auf die Tonmineralfraktion beziehen (d.h. die Summe aller Tonminerale in der Fraktion < 2 µm = 100 %), ergeben sich abweichend von Tabelle 4.2 für das gesamte Datenkollektiv des Unteren Muschelkalks folgende Vergleichswerte:

87,9 % Illit, 6,5 % Illit-Smektit, 1,6 % Kaolinit, 4,0 % Chlorit.

Es besteht somit ein deutliches Mißverhältnis zwischen der quantitativen Zusammensetzung der Tonmineralfraktion des Unteren Muschelkalks und der von rezenten marinen Sedimenten. Auch hieraus ergeben sich gewisse Hinweise auf eine Neubildung authigener Illite zu Lasten der smektitischen und kaolinitischen Anteile. Geht man davon aus, daß der Smektitgehalt der Illit-Smektite im Unteren Muschelkalk bei durchschnittlich 20 % liegt, so kann die Abweichung von den heutigen Werten durch eine hypothetische Umwandlung von 38,1 % der Gesamt-Tonmineralfraktion in Illit erklärt werden. Unter diesem Gesichtspunkt wäre auch die sekundäre Bildung von Chloriten im Profil Mersch wahrscheinlich (mu: 10,8 % Chlorit, rezent: ca. 5 % Chlorit).

Über den möglichen Eintrag von detritischen Smektiten kann im Unteren Muschelkalk keine zweifelsfreie Aussage gemacht werden. Er ist jedoch vor dem Hintergrund der rezenten Tonmineralverteilung nicht auszuschließen. Dabei kann nach CHAMLEY (1989) die Existenz von marinen Smektiten nicht ausschließlich auf vulkanogene Einträge zurückgeführt werden.

Der Tonmineralbestand des Unteren Muschelkalks im südlichen Germanischen Becken läßt weder in qualitativer noch quantitativer Hinsicht eine Abhängigkeit von bestimmten lithologischen Einheiten erkennen. Die laterale und vertikale Verteilung der Tonminerale resultiert im wesent-

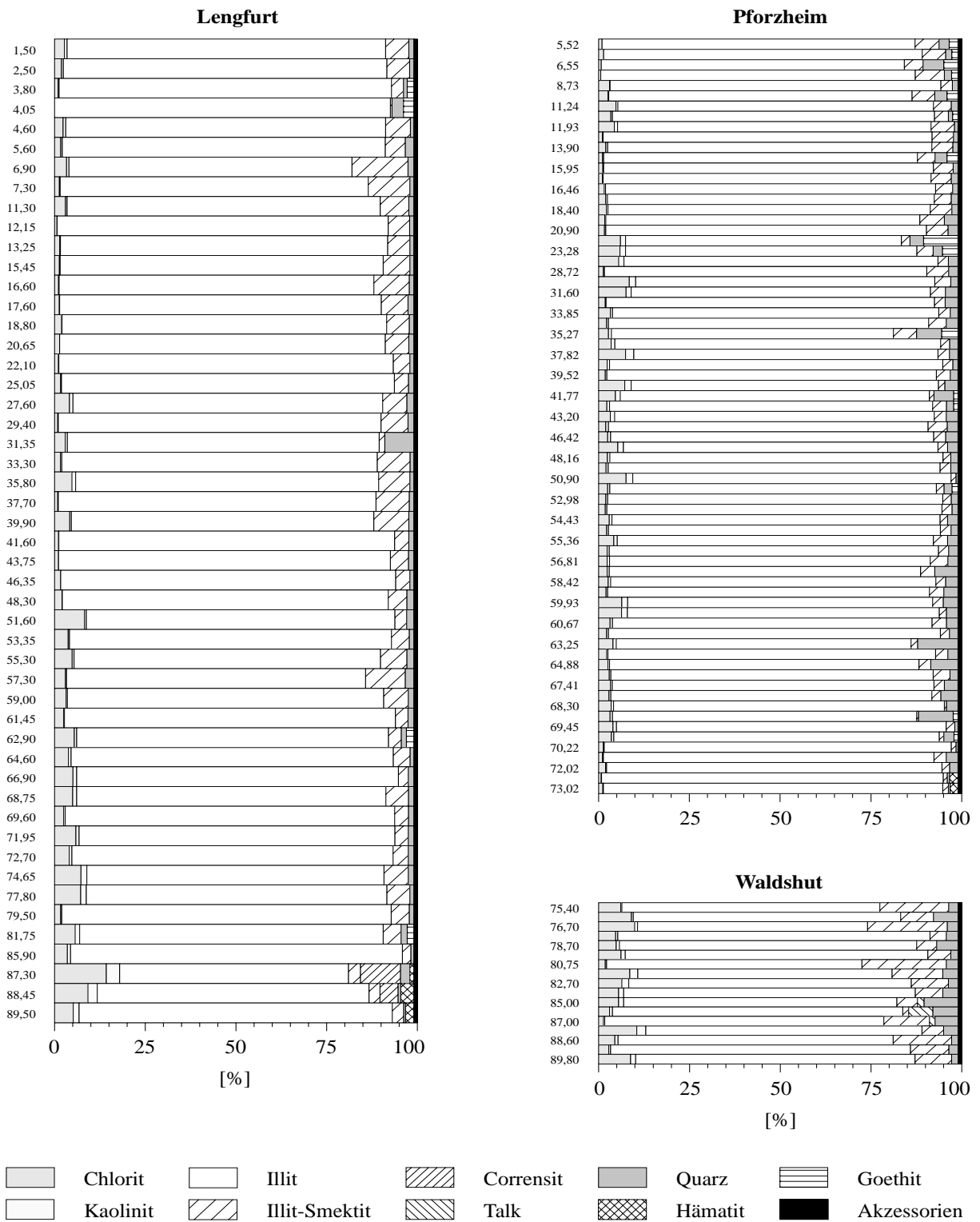


Abb. 4.29: a) Zusammensetzung der Tonfraktion in den Profilen Lengfurt, Pforzheim und Waldshut. Die vertikalen Probenabstände sind im Gegensatz zu den Gesamtmächtigkeiten nicht maßstäblich wiedergegeben.

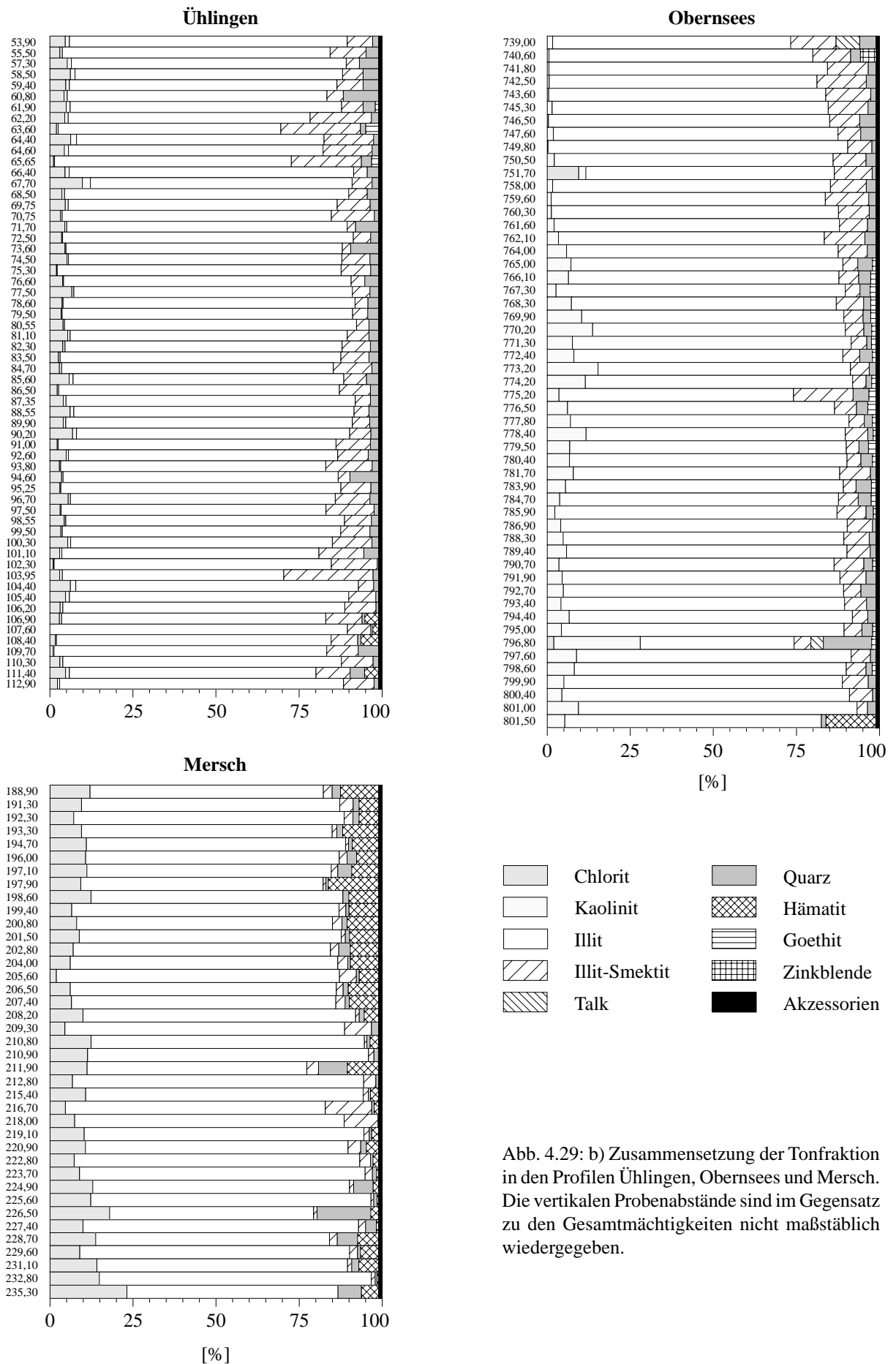


Abb. 4.29: b) Zusammensetzung der Tonfraktion in den Profilen Ühlingen, Obernsees und Mersch. Die vertikalen Probenabstände sind im Gegensatz zu den Gesamtmächtigkeiten nicht maßstäblich wiedergegeben.

lichen aus einer Überlagerung sedimentärer und diagenetischer Einflußfaktoren. Eine präzise stratigraphische Korrelation der Schichtenfolge ist nur über den Borgehalt der Illite möglich (Kap. 4.7.2.2).

4.5.2 Siltfraction

Die säureunlösliche Siltfraction besteht hauptsächlich aus Quarz, Muskovit (z.T. Illit), Feldspäten, sowie geringeren Anteilen von Kaolinit bzw. Chlorit.

Die Hauptgemengteile Quarz und Muskovit treten als Durchläuferminerale in sämtlichen Profilabschnitten auf. Aus der lateralen Verteilung der Feldspatgehalte leiten sich analog zu 4.5.1 gewisse Abhängigkeiten von der Lage der Profile innerhalb des Beckens ab. Im Bohrprofil Mersch konnten jedoch trotz der extrem randnahen Lage keine erhöhten Feldspatgehalte festgestellt werden. Die vertikale Verteilung der genannten Minerale zeigt außer einem generellen Anstieg der Feldspat- und Quarzgehalte an der Grenze zum Buntsandstein keine signifikanten Profilvermerkmale (s. Kap. 4.4.2).

In der Sandfraktion treten häufig silikatische Mineralaggregate sowie schwerlösliche Karbonatreste von Dolomit und Magnesit auf (s. Anhang, Taf. 4, Fig. 2). Aufgrund der nicht repräsentativen Stokesschen Äquivalent-Durchmesser der Aggregate können keine Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der Sandfraktion gemacht werden.

4.6 Kristallinität und Kristallitgrößenverteilung

Die Illitkristallinität resultiert aus der Halbwertsbreite (FWHM) der Illitreflexe im Diffraktometerspektrum und ist ein Maß für den Diagenese- bzw. Metamorphosegrad eines Sediments. Nach KÜBLER (1966) ist sie durch das Höhen-Breiten-Verhältnis des (001)-Peaks bei $d \approx 10\text{\AA}$ definiert. Dieses Verhältnis ist im frühdiagenetischen Stadium relativ klein und nimmt mit steigendem Diagenese- bzw. Metamorphosegrad kontinuierlich zu. Die Verschmälerung der Illit-Reflexe führt somit zu einer Abnahme der relativen Halbwertsbreite. Dies läßt sich auch an den Reflexen höherer Ordnung nachvollziehen. Ein vergleichbares Meßverfahren (*sog. „sharpness ratio“*) wurde auch von WEAVER (1958) angewendet.

Nach TEICHMÜLLER et al. (1979) erfordert die methodische Bestimmung der Illitkristallinität die Auswertung einer statistisch relevanten Datenmenge. Unter dieser Voraussetzung können nur bei einer Beprobung längerer Profilabschnitte Aussagen über eine tendenzielle Zu- oder Abnahme des Diagenese- bzw. Metamorphosegrads gemacht werden.

Der numerische Wert der Illitkristallinität wird von der Präparationstechnik sowie den röntgenographischen Meßbedingungen beeinflusst. Nach KLUG & ALEXANDER (1974) ist die Halbwertsbreite von der apparatespezifischen Reflexbreite des Meßgeräts (Diffraktometer) sowie der mineralspezifischen Reflexbreite des Probenmaterials abhängig. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich von Illitkristallinitätsdaten, die aus verschiedenen Bearbeitungen stammen,

in der Regel nicht möglich. Um diesen Mangel zu beheben, wurden in der vorliegenden Arbeit die gemessenen Werte nach dem Crystallinity-Index-Standard-Verfahren (CIS) von WARR & RICE (1994) an einer Referenzskala geeicht (s. Kap. 3.2.8 u. 3.2.9). Um die Entwicklung der Halbwertsbreiten im Profil zu beurteilen, wurden außer den (001)-Interferenzen der Illite auch deren (002)-Reflexe sowie die (003)-Reflexe der Chlorite vermessen. Hierbei wurde die sog. Peak-fitting-Methode angewendet (Kap. 3.2.8).

In der Tonfraktion werden die 10Å-Reflexe von Illit häufig durch die Anwesenheit quellfähiger Illit-Smektit-Phasen verbreitert. Die (001)-Halbwertsbreite der lufttrockenen Präparate ist dabei auch vom I/S-Gehalt abhängig (s. Kap. 4.4.5.4). Eine Behandlung mit Ethylenglykol führt bei illitreichen Wechsellagerungen häufig nur zu einer teilweisen Expansion der quellfähigen Anteile. Da die Illit-(003)-Reflexe mit der Position des Quarz-Hauptreflexes koinzidieren ($d = 3,34 \text{ \AA}$) stellen im Unteren Muschelkalk die Halbwertsbreiten der (002)-Reflexe den verlässlichsten Kristallinitätsindikator dar. Sie werden in der Regel nicht durch andere Phasenreflexe überlagert. Eine Vermessung von Interferenzen höherer Ordnung ist bei Diffraktometern mit Sekundärmonochromator durch den zunehmenden Versatz des $K\alpha_2$ -Spektrums ungünstig (vgl. Kap. 3.2.2).

Die Messung des verbreiterten I/S- bzw. Illit-(001)-Gesamtreflexes ermöglicht eine Abschätzung der relativen quellfähigen Anteile im Profil. Aus einer abnehmenden Differenz zur Halbwertsbreite der Illit-(002)-Peaks mit zunehmender Versenkungstiefe ergeben sich Hinweise auf eine teufenabhängige Umwandlung der Illit-Smektite.

Da die (001)-Reflexe des Chlorits im Kleinwinkelbereich des Diffraktometerspektrums liegen (hoher Untergrundanteil) und meist sehr geringe Intensitäten besitzen, sind sie zur Messung der Halbwertsbreiten nicht geeignet. Die Chlorit-(002)- und (004)-Reflexe werden durch die Basisinterferenzen der Kaolinite überlagert. Aussagen zur Chloritkristallinität können somit nur anhand der (003)-Reflexe gemacht werden, wobei auch hier die Messung dadurch erschwert wird, daß sich das Intensitätsverhältnis der geradzahigen zu den ungeradzahigen Basisreflexen in Abhängigkeit vom Chemismus der Chlorite stark verschiebt (s. Kap. 4.7.1).

4.6.1 Verteilung der Halbwertsbreiten

Die CIS-geeichten Halbwertsbreiten der Illit-(001)- und (002)-Reflexe sind in Abbildung 4.30 a- c dar gestellt. In den Profilen Lengfurt, Pforzheim, Waldshut und Obersees kann anhand der abnehmenden (002)-Werte ein Anstieg der Illitkristallinitäten mit der Teufe beobachtet werden. Besonders in der Bohrung Pforzheim nehmen die Halbwertsbreiten im Verlauf der Gesamtteufe von 73 m zu den liegenden Rötschichten hin deutlich zu.

Wie an der Konvergenz der Regressionsgeraden zu erkennen ist, nimmt in den genannten Bohrprofilen die Breite der (001)-Reflexe überproportional mit der Teufe ab. Dies weist auf einen Rückgang der smektitischen Anteile bzw. auf eine teufenabhängige Transformation in immer illitreichere Strukturen hin. Im Profil Pforzheim (Abb. 4.30 a) ist dieser Trend am deutlichsten ausgeprägt und schlägt sich in vergleichsweise hohen Korrelationskoeffizienten nieder ($R = 0,78$ bzw. $0,70$). Im Profil Waldshut ist dagegen die überproportionale Abnahme der (001)-

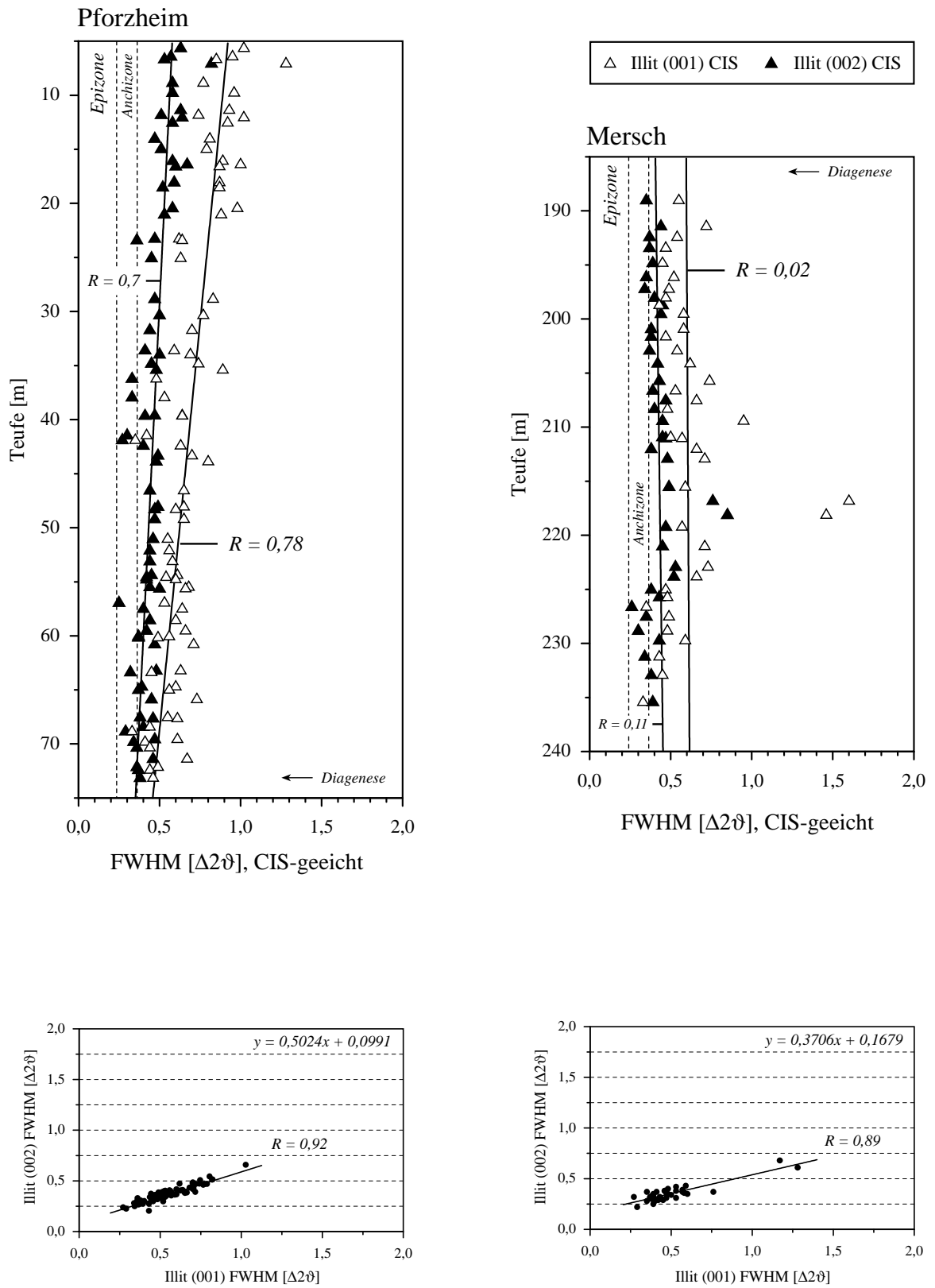


Abb. 4.30: a) Verteilung der Illit-(001)- und -(002)-Halbwertsbreiten (CIS-geeicht) in den Bohrkernen Pforzheim und Mersch.

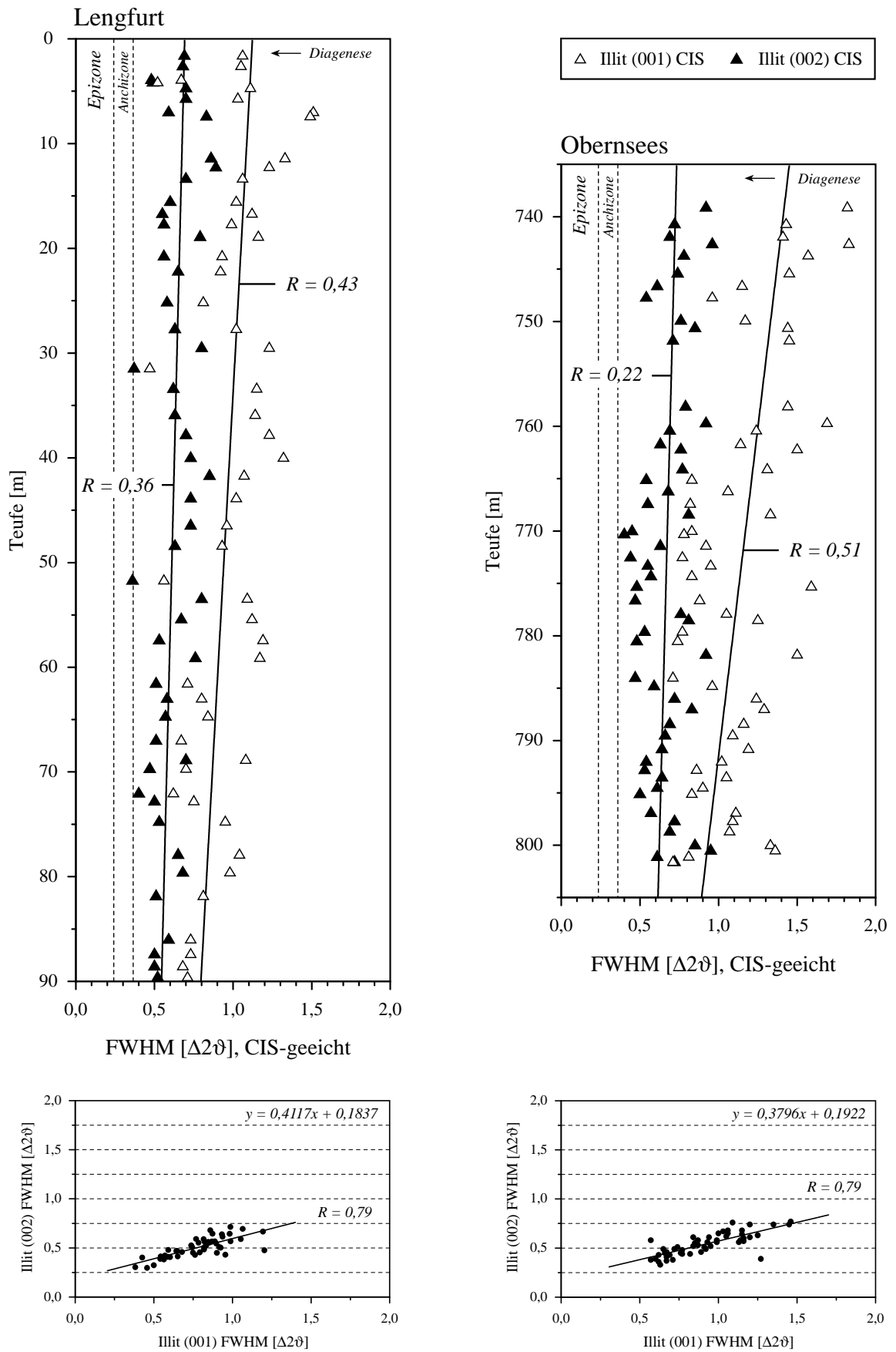


Abb. 4.30: b) Verteilung der Illit-(001)- und -(002)-Halbwertsbreiten (CIS-geeicht) in den Bohrkernen Lengfurt und Obernsees.

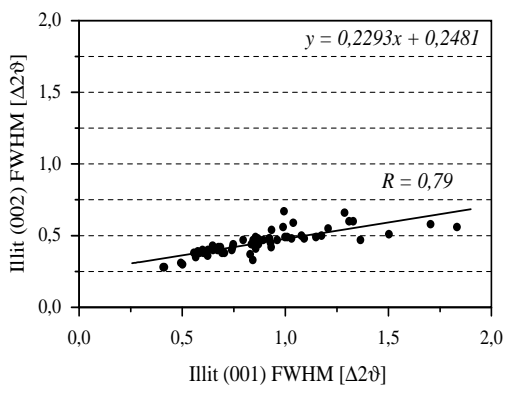
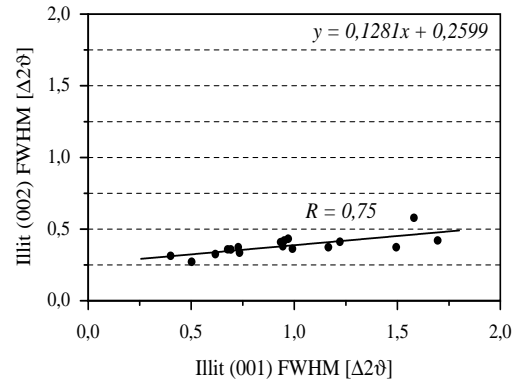
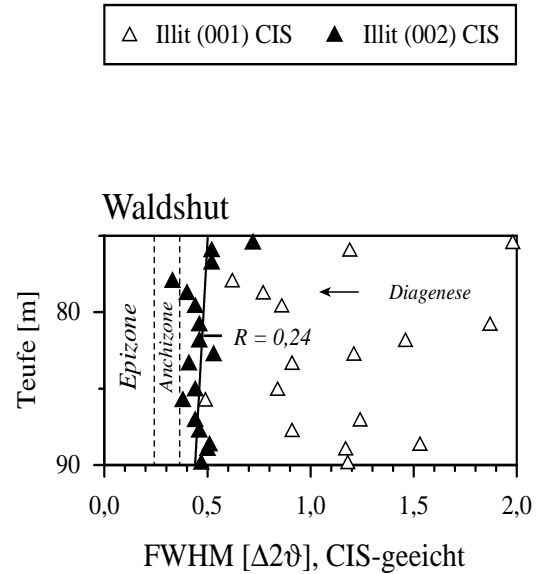
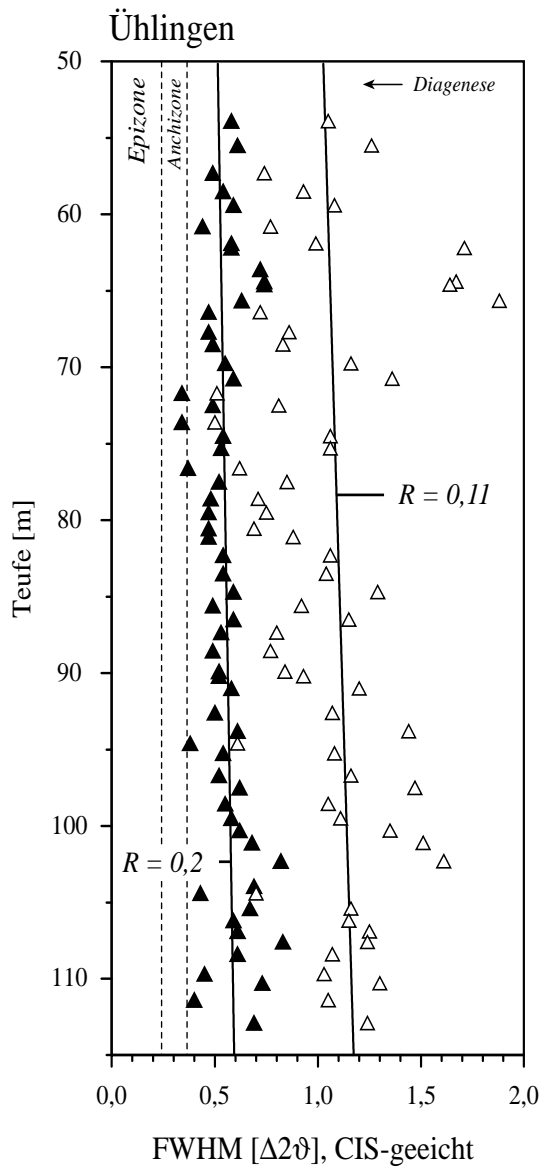


Abb. 4.30: c) Verteilung der Illit-(001)- und Illit-(002)-Halbwertsbreiten (CIS-geeicht) in den Bohrkernen Ühlingen und Waldshut.

Reflexbreite nicht eindeutig nachweisbar. Aufgrund der geringen Probenzahl wurde für die (001)-Reflexe keine Regressionsgerade eingezeichnet. Auch in der Kernbohrung Ühlingen ist keine generelle Zunahme der Illitkristallinität festzustellen (Abb. 4.30 c).

Zum Vergleich der Meßwerte wurden in die Diagramme der geeichten Halbwertsbreiten die CIS-spezifischen Grenzen der Diagenese-, Anchi- und Epizone nach WARR (1996) eingezeichnet (Illit-(002)-Reflexe: Diagenese: $> 0,36$; Anchizone: $0,36 - 0,23$; Epizone: $< 0,23$ $^{\circ}[\Delta 2\vartheta]$). Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß die Illitkristallinitäten in den Bohrungen Pforzheim und Mersch einen relativ hohen Diageneseegrad anzeigen, da sich hier ein Teil der (002)-Halbwertsbreiten in der Nähe der Grenze zur Anchizone befindet. Auch nach der Definition von KÜBLER (1966) sind diese Proben mit $\Delta 2\vartheta$ -Werten $< 0,42$ (Illit-001-Reflex, EG) der höheren Diagenese zuzuordnen, was anhand von glykolisierten Präparaten nachvollzogen werden konnte. Im Gegensatz dazu besitzen die Illite der Bohrungen Lengfurt, Obernsees, Ühlingen und Waldshut deutlich höhere Reflexbreiten.

In der Bohrung Mersch fällt auf, daß offensichtlich nur ein sehr geringer Teil der Illite quellfähige Smektitanteile besitzt (Teufenbereich: 205 - 220 m, vgl. Abb. 4.29 b). Auch im Profil Pforzheim weist die geringere Halbwertsbreite der (001)-Reflexe auf stark reduzierte Illit-Smektitanteile hin. Dieser Effekt kann auf eine diagenetisch bedingte Umwandlung in Illite zurückgeführt werden, die in diesen Profilen relativ weit fortgeschritten zu sein scheint (Korrelationskoeffizient der Illit-(001)/-(002)-Halbwertsbreiten: Pforzheim: $R = 0,92$; Mersch: $R = 0,89$). Im Gegensatz zum Profil Pforzheim ist dieser Prozeß in der Bohrung Mersch offensichtlich nicht von der Teufe abhängig.

Auf Basis der CIS-geeichten (002)-Halbwertsbreiten wurden nach der in Kapitel 3.2.8 beschriebenen Verfahrensweise für die mittlere Kristallitgröße der Illite die folgenden Wertebereiche berechnet. Tabelle 4.3 zeigt einen Vergleich der sog. Single-Line-Methode (Crysize 2.2, CIS-Standard $MF1_c$: $2M_1$ -Muskovitkristall) mit der Berechnungsmethode nach DRITS et al. (1998). Nach WARR & NIETO (1998) weisen diese Methoden mit 15 % bzw. 10 % gegenüber TEM-Messungen von Ultramikrotomschnitten die geringsten Durchschnittsabweichungen auf.

Tab. 4.3: Mittlere Kristallitgröße der Illite im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens [nm]:

	Lengfurt	Pforzheim	Ühlingen	Waldshut	Obernsees	Mersch
Single-Line-Methode	9,3 - 13,2	8,9 - 18,0	8,2 - 16,0	8,9 - 17,3	7,6 - 13,6	8,2 - 18,5
DRITS et al. (1998)	4,8 - 9,2	6,1 - 13,8	5,1 - 10,7	4,4 - 9,6	4,6 - 7,1	5,7 - 9,8

Gemäß den in Tabelle 4.3 errechneten Wertebereichen werden im Profil Pforzheim übereinstimmend die höchsten Kristallitgrößen erreicht. Die Dimension der kohärent streuenden Brechungsdomänen (s. Kap. 3.2.3) beträgt im Maximum 18,0 bzw. 13,8 nm. Von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) wird für die Illite des Unteren Muschelkalks von Geislingen am Kocher eine mittlere Kristallitgröße von 17,8 nm (178 Å) angegeben (gemessener Wertebereich: 126,2 - 196,3 Å), wobei dieser Wert über die Scherrer-Gleichung (s. Kap. 3.2.3) auf Basis der glykolisierten (001)-Reflexe berechnet wurde. Nach WARR & NIETO (1998) weist dieses Bestimmungsverfahren gegenüber TEM-basierenden Kristallitgrößenmessungen eine durchschnittliche Abweichung von 21% auf. LIPPMANN & BERTHOLD (1992) schließen aus dem ermittelten Wert, daß die

Illitkristallite des Geislinger Profils aus minimal 18 aufeinanderliegenden Elementarschichten zu 10Å bestehen. Für die Korrektur der Halbwertsbreiten wurde eine apparaturbedingte Breite von $0,15 \pm 0,03 \text{ }^\circ[\Delta 2\theta]$ zugrundegelegt.

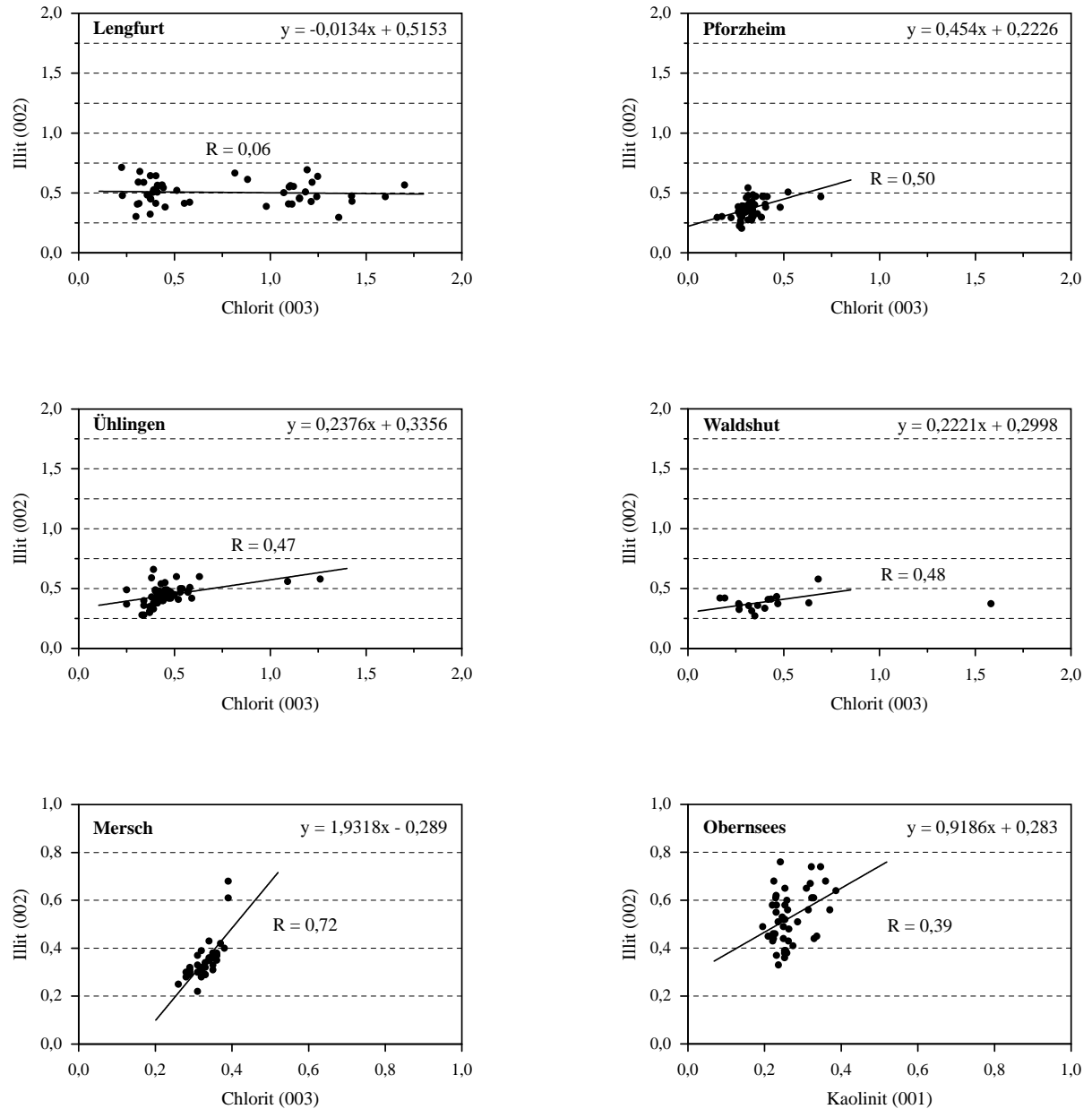


Abb. 4.31: Verhältnis der Halbwertsbreiten (FWHM, $^\circ[\Delta 2\theta]$) der Illit-(002)-Reflexe zur Halbwertsbreite der Chlorit-(003)- bzw. Kaolinit-(001)-Reflexe (Bohrkern Obernsees).

Abbildung 4.31 zeigt das Verhältnis der Illit- (002)-Halbwertsbreiten zur Halbwertsbreite der Chlorit-(003)-Reflexe. Da Chlorit im Profil Obernsees nur in zwei Proben auftritt (s. Kap. 4.5.1), wurde hier die Halbwertsbreite der Illit-(002)-Reflexe gegen die der Kaolinit-(001)-Reflexe aufgetragen. In den Bohrprofilen Pforzheim, Ühlingen und Waldshut zeigen die Korrelationskoeffizienten niedrige Werte ($R = 0,47 - 0,50$). In der Bohrung Obernsees kann ebenfalls keine

deutliche Korrelation mit der Halbwertsbreite der Kaolinite festgestellt werden ($R = 0,39$). Die Werte streuen hier stark. Auch im Bohrprofil Lengfurt existiert keine Abhängigkeit zwischen der Halbwertsbreite der Illite und der der Chlorite ($R = 0,06$). Lediglich im Bohrprofil Mersch besteht ein signifikanter Zusammenhang ($R = 0,72$) zwischen der Kristallitgröße der Illite und Chlorite (Abb. 4.31). Dies könnte darauf hinweisen, daß ein Teil der Illite und Chlorite durch die Umwandlung primärer Illit-Smektite bzw. Kaolinite entstanden ist, wodurch die Kristallinität beider Mineralphasen erhöht wurde (vgl. Kap. 4.4.5.6 u. 4.5.1).

Da die Kristallinität von Phyllosilikaten u.a. von der Teilchengröße, von der Defektdichte, vom Elektrolytgehalt sowie vom Zeit-Temperatur-Integral abhängig ist (DUNOYER DE SEGONZAC 1970), kann sie durch eine große Zahl von Steuerungsfaktoren beeinflusst werden. Unter diesem Aspekt deutet die Zunahme der Illitkristallinität mit der Teufe in den Profilen Lengfurt, Pforzheim, Waldshut und Obernsees auf einen p-T-t-gesteuerten Reaktionsprozeß hin. Hierfür spricht auch die sukzessive Abnahme der quellfähigen Anteile (Kap. 4.5.1). Die deutlichere Korrelation der Halbwertsbreiten von Chlorit und Illit sowie deren vergleichsweise atypische, von der Teufe unabhängige Verteilung könnte im Bohrprofil Mersch auf ein parallel ablaufendes Illit-Chlorit-Wachstum hinweisen.

4.6.2 Wachstumsmechanismen

Aus den Ergebnissen der quantitativen Analyse (Kap. 4.5), den gemessenen Kristallinitätsdaten (Kap. 4.6) sowie den Ergebnissen der isotopischen Datierung (Kap. 4.8) ergeben sich im Unteren Muschelkalk deutliche Hinweise auf postsedimentäre Tonmineral-Wachstumsprozesse. Die teufenabhängige Abnahme der I/S-Wechselagerungsanteile, die gleichzeitig ansteigenden Illit-Kristallinitäten sowie die vom Sedimentationsalter abweichenden, jungen Mineralbildungsalter sprechen eindeutig für eine Neubildung von authigenen Illiten. Dieser Sachverhalt wird durch die unterschiedliche morphologische Erscheinungsform der Illitkristalle bestätigt (Kap. 4.4.5.3).

Nach den Untersuchungen von EBERL & ŚRODOŃ (1988) sowie EBERL et al. (1998) lassen sich Informationen über das Wachstumsverhalten von Tonmineralphasen vor allem aus deren Kristallitgrößenverteilung ableiten, da diese direkt vom Mechanismus der Neubildung abhängig ist (s.a. LANSON & CHAMPION 1991). Mit Hilfe der Warren-Averbach-Methode (WARREN & AVERBACH 1950) kann die statistische Verteilung der kohärent streuenden Brechungsdomänen (\approx Kristallitgröße, s. Kap. 3.2.3) aus der Form der Röntgenreflexe im Diffraktometerspektrum berechnet werden (LANSON & KÜBLER 1994). Zur Bestimmung wurde das Computerprogramm *MudMaster* verwendet, welches die Kristallitgrößenverteilung über eine modifizierte Warren-Averbach-Methode errechnet (EBERL et al. 1996). Da im Unteren Muschelkalk die Form der Illit-(001)-Reflexe stark vom Anteil smektitischer Wechselagerungen beeinflusst wird (Kap. 4.4.5.4), wurden für die Berechnung der Verteilungshistogramme die Illit-(002)-Reflexe zugrundegelegt (vgl. Kap. 4.6).

Nach EBERL et al. (1998) ergeben sich im α - β^2 -Diagramm (Logarithmus der mittleren Kristallitgröße α gegen die Varianz des Logarithmus der Kristallitgröße β^2) für offene und geschlossene

Systeme charakteristische Wachstumspfade, die durch verschiedene Reaktionsprozesse gesteuert werden (Abb. 4.32). So steigt z.B. in einem offenen System bei kontinuierlicher Keimbildung und gleichzeitigem Größenwachstum der entstandenen Kristalle die Varianz der Kristallitgrößen (β^2) im Vergleich zur mittleren Kristallitgröße (α) überproportional an. Dagegen bleibt die Varianz (und damit die Streuung) der Kristallitgrößen bei einer durch Stoffzufuhr gesteuerten oder zufälligen Reifung in einem offenen Reaktionssystem konstant, die mittlere Kristallitgröße nimmt kontinuierlich zu (Abb. 4.32). Bei einer Ostwald-Reifung nimmt in einem geschlossenen System die Streuung der Kristallitgrößen mit zunehmender Kristallitgröße linear ab.

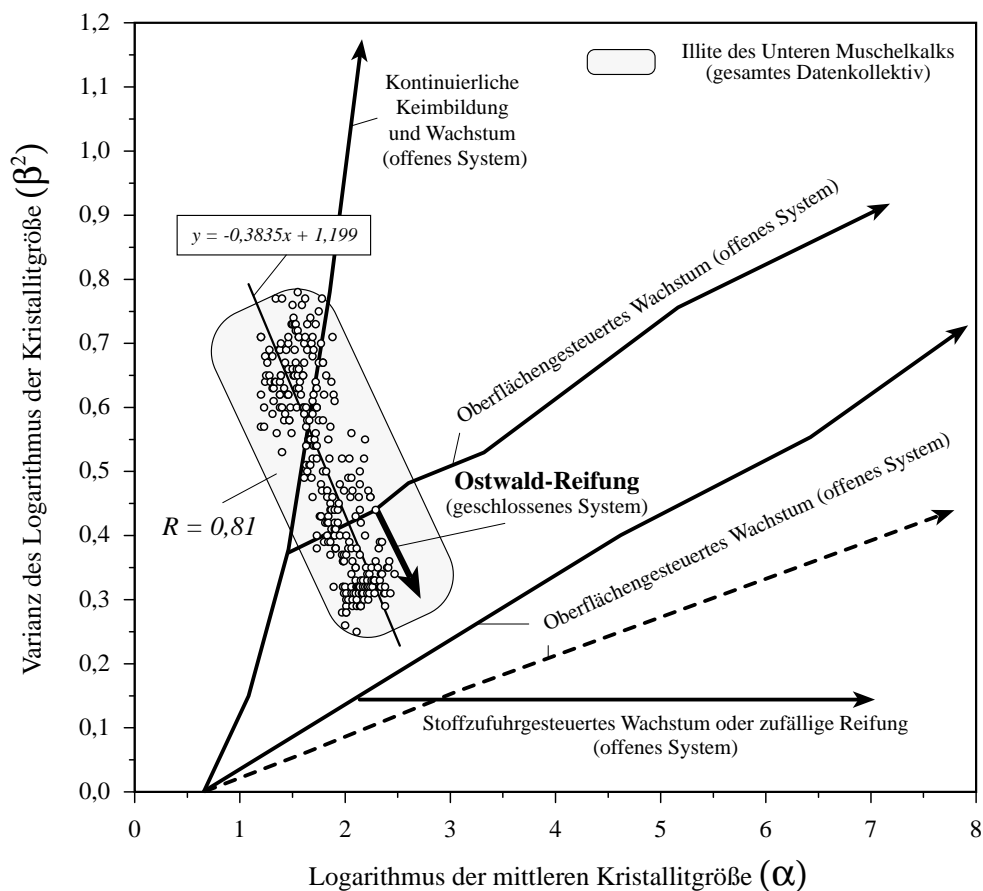


Abb. 4.32: Theoretische Wachstumspfade im α - β^2 -Diagramm nach EBERL et al. (1998). Das für die Illite des Unteren Muschelkalks berechnete Datenkollektiv (Tonfraktion, grau markiertes Feld) impliziert ein kontinuierliches Kristallitgrößenwachstum durch Ostwald-Reifung im geschlossenen Reaktionssystem.

Wie aus Abbildung 4.32 deutlich wird, markieren die für Illit errechneten Werte für Kristallitgröße und Varianz den Reaktionsprozeß einer fortgeschrittenen Ostwald-Reifung in einem geschlossenen Reaktionssystem. Der Korrelationskoeffizient liegt für das gesamte Datenkollektiv des Unteren Muschelkalks bei $R = 0,81$. Die in die Abbildung eingezeichnete Daten-Regressionsgerade ($y = -0,3835x + 1,199$) verläuft hierbei nahezu parallel zu dem von EBERL et al. (1998) angegebenen theoretischen Wachstumspfad. Die α - β^2 -Diagramme der einzelnen Bohrprofile sind in Abbildung 4.33 separat dargestellt.

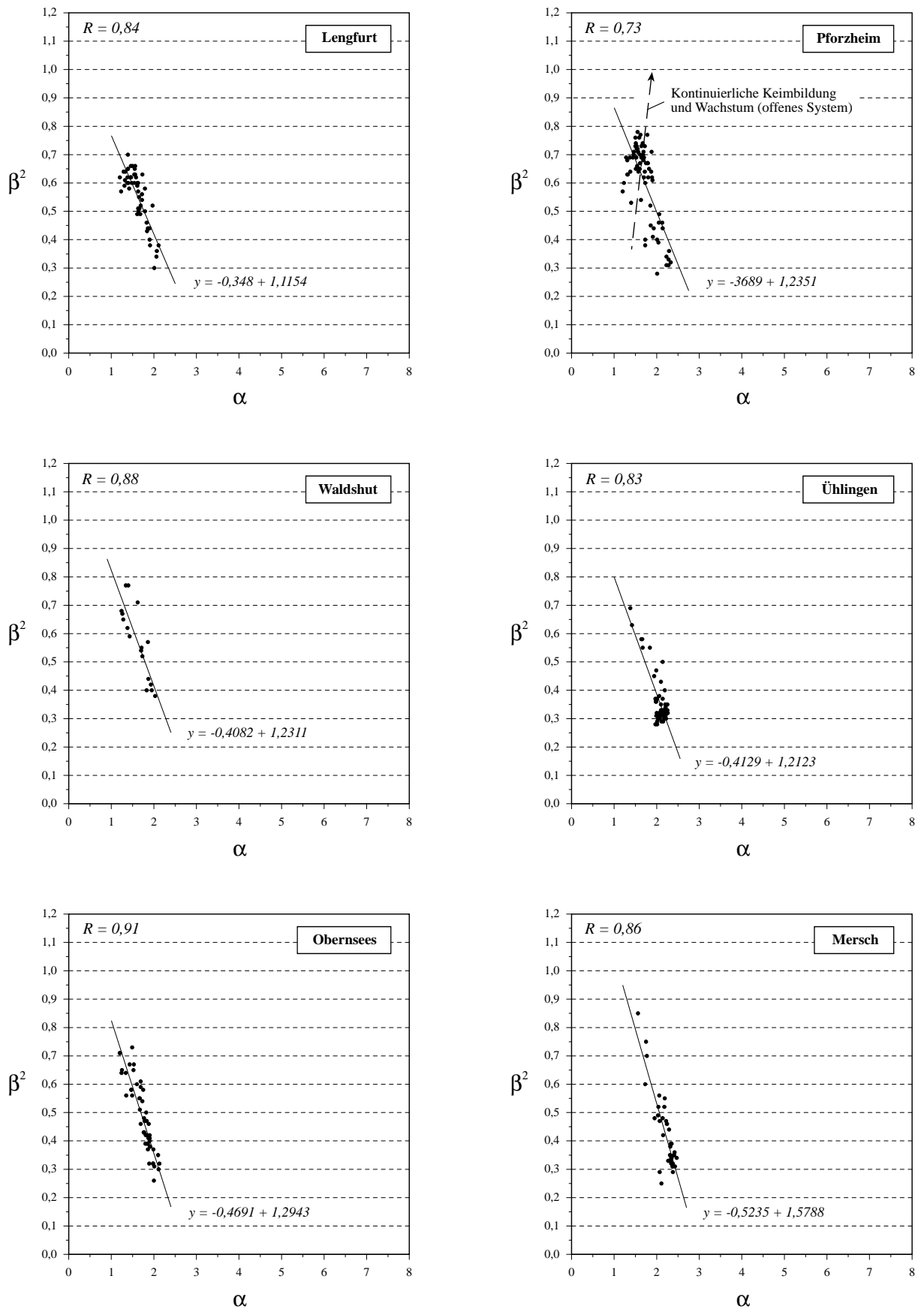


Abb. 4.33: Verteilung der Werte im α - β^2 -Diagramm für alle bearbeiteten Bohrprofile (Definition der Parameter α und β^2 nach EBERL et al. 1998).

Der Wachstumsmechanismus der Ostwald-Reifung verläuft über eine sukzessive Umwandlung von weniger stabilen, feinkörnigen zu stabileren, grobkörnigeren Mineralteilchen durch einen gleichzeitigen Lösungs-Fällungsprozeß in einem geschlossenen System (BARONNET 1984). Hierbei führt das aus der Auflösung von kleinen Kristallen stammende, gelöste Material zu einem Weiterwachstum der größeren Kristalle, für die bei der erreichten Größe eine relative Übersättigung der Lösung besteht (JASMUND 1993). Die selektive Rekristallisierung der kleineren Teilchen hat eine Zunahme der mittleren Kristallitgröße (α) sowie eine abnehmende Kristallitgrößenvarianz (β^2) zur Folge. Im geschlossenen Reaktionssystem nimmt daher die Gesamtzahl der Kristalle mit fortschreitender Reifung ab, ihr Gesamtvolumen bleibt dagegen konstant.

Unter thermodynamischen Gesichtspunkten läuft der Ostwaldsche Reifungsprozeß aufgrund einer Verminderung der freien Grenzflächenenergie sowie einer Zunahme des strukturellen Ordnungszustands ab. In Mehrstoffsystemen unterliegen die Teilchen im Innern einer Phase einer allseitig gleichmäßigen Krafteinwirkung, was ein Minimum an potentieller Wechselwirkungsenergie zur Folge hat. Für die Atome der Grenzflächen ist dieser Zustand aufgrund ungleichmäßig wirkender zwischenmolekularer Kräfte nicht gegeben (WAGNER 1982). Die Phasengrenzen sind daher gegenüber dem Phaseninneren energiereicher. Da die spezifische Oberfläche von Feststoffen mit abnehmender Teilchengröße zunimmt, besitzen vor allem sehr kleine Tonmineralteilchen eine vergleichsweise hohe freie Grenzflächenenergie. Durch Lösung und Umkristallisation der kleinen, energiereichen Kristalle zu größeren strebt das Stoffsystem einen sowohl energetisch günstigeren als auch höher geordneten Zustand an, wobei das thermodynamische Ungleichgewicht minimiert wird.

Da das Reaktionssystem im Lauf der Zeit an kleinen Mineralpartikeln verarmt, sinkt der Übersättigungsgrad der Lösung, was gleichzeitig zu einem Anstieg der kritischen Keimbildungsradien führt. Im fortgeschrittenen Stadium ist darüber hinaus die relative Energiedifferenz innerhalb der Teilchenpopulation geringer. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt daher mit zunehmender Reifung ab.

Nach EBERL et al. (1998) entstehen im Verlauf der Ostwald-Reifung vorwiegend rundliche Kristallformen. Diese morphologische Erscheinungsform wird nach BERNER (1981) durch den kontinuierlichen Lösungs-Fällungsprozeß verursacht (s.a. COLBECK 1986). Wie die raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, ist dies auch im Unteren Muschelkalk die vorherrschende Kristallform der Illite (Kap. 4.4.5.3, Abb. 4.15: (a)). Ähnlich stark gerundete Illite und Chlorite wurden auch von KRALIK & SCHRAMM (1994) aus den triassischen Karbonaten der nördlichen Kalkalpen (Berchtesgaden- und Tirolikum-Decke) beschrieben. Ihre Entstehung wird ebenfalls auf einen der „Ostwald-Reifung-ähnlichen Prozeß“ zurückgeführt (KRALIK & SCHRAMM 1994), wobei auch hier „steady-state“-Kornverteilungen beobachtet werden konnten (s.u.).

Nach NIELSEN (1964) und EBERL & ŚRODOŃ (1988) wird durch das fortschreitende Größenzunahme ein Kristallitgrößenhistogramm mit logarithmischer Normalverteilung erzeugt (sog. „steady-state“-Kornverteilung), das mit ansteigendem Reifungsgrad zunehmend flacher und symmetrischer wird (s.a. INOUE et al. 1988). Im Verlauf dieser Entwicklung verschiebt sich das Maximum zu größeren Werten hin. Eine ähnliche Kurvenform kann auch durch die sekundäre

Reifung einer primären Kristallpopulation mit ursprünglich asymptotischer Größenverteilung entstehen, die durch kontinuierliche Keimbildung und Wachstum in einem offenen Reaktionssystem entstanden ist (Abb. 4.32). Im Endstadium des Ostwaldschen Reifungsprozesses ergibt sich durch die Verlagerung des Verteilungsmaximums eine im Vergleich zur Normalverteilung asymmetrische Form, die jedoch aufgrund der abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit häufig nicht erreicht wird (EBERL et al. 1998).

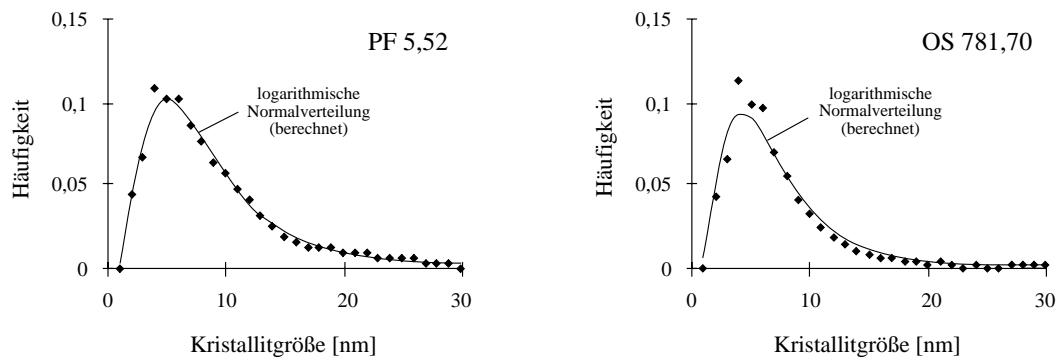


Abb. 4.34: Log-normale „steady-state“-Kristallitgrößenverteilung der Illite des Unteren Muschelkalks am Beispiel der Proben PF 5,52 und OS 781,70 (Tonfraktion).

Abb. 4.34 zeigt die typische Kristallitgrößenverteilungskurve der Illite des Unteren Muschelkalks anhand von zwei repräsentativen Beispielen. Die Histogramme wurden auf Basis der Illit-(002)-Reflexe berechnet. Die Kristallitgrößen streuen im Bereich zwischen 2 und 20 - 25 nm. Die Tatsache, daß das Häufigkeitsmaximum geringfügig zu niedrigeren Werten hin verschoben ist, kann als Indiz dafür gewertet werden, daß der Reifungsprozeß noch kein finales Stadium erreicht hat. Der Vergleich mit den von EBERL et al. (1998) berechneten Modellhistogrammen weist jedoch darauf hin, daß in den nichtkarbonatischen Tonfraktionen des Unteren Muschelkalks ein erheblicher Teil der Illite bereits rekristallisiert wurde.

Der Ostwaldsche Reifungsprozeß kann häufig auch zu einer intensiven Verwachsung der Kristalle führen („*coalescence*“ bzw. *crystal agglomeration*, EBERL et al. 1998). Nach Auflösen der Karbonatanteile wird im Unteren Muschelkalk ein komplexes, kartenhausartiges Netzwerk sichtbar (Wabenstruktur), das eine Rekonstruktion der in-situ-Wachstumsbedingungen ermöglicht. Wie Abbildung 4.35 zeigt, sind die Phyllosilikatpartikel häufig an Kanten-Flächenkontakten zusammengewachsen, wobei die Winkel der Wabenstruktur durch den idiomorphen Habitus der Karbonatrhomboeder bestimmt werden. Daneben konnten auch subparallele Verwachsungen beobachtet werden (Kap. 4.4.5.3).

Teilweise wurden die Karbonatminerale auch direkt umwachsen. Nach deren Auflösung werden inmitten der Glimmerblättchen bisweilen Öffnungen mit exakter Rhomboederform sichtbar, d.h., daß die Kristallisation der Phyllosilikate zumindest teilweise nach der Kristallisation der Karbonate erfolgt sein muß. Auch die häufig xenomorph ausgebildeten Kristallflächen weisen auf ein Wachstum im Porenraum der Karbonatminerale hin. Wie die in Abbildung 4.35 erkennbaren Gefügemerkmale belegen, ist hierbei das Kristalldickenwachstum gleichzeitig mit einem Wachstum in der a-b-Richtung verbunden.

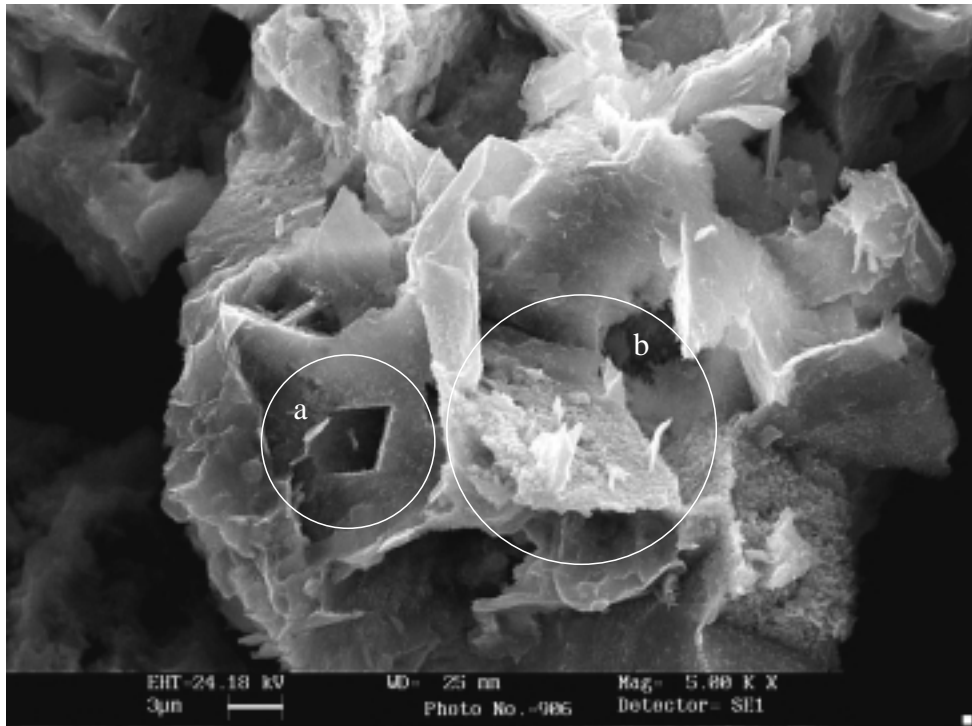


Abb. 4.35: Kartenhausartige Wabenstruktur: Die Karbonatminerale wurden zum Teil sekundär umwachsen (a); aufgewachsener Kristallrasen (b). REM-Aufnahme der Probe PF 6,55 (Lösungsrückstand).



Abb. 4.36: Diagenetische Porenfüllung durch authigene Tonmineral-Neubildung (c). REM-Aufnahme der Probe PF 6,55 (Lösungsrückstand).

Betrachtet man die Anordnung der Daten in den α - β^2 -Diagrammen der bearbeiteten Profile (Abb. 4.33), so läßt sich der Ostwaldsche Wachstumsmechanismus auch innerhalb der Datensätze der einzelnen Bohrungen nachvollziehen. Die höchsten Korrelationskoeffizienten ergeben sich in den Profilen Waldshut, Obernsees und Mersch. Während die Werte in den Profilen Lengfurt, Waldshut und Obernsees relativ gleichmäßig auf der Regressionsgerade streuen, hat in der Bohrung Ühlingen ein Großteil der Illite durch den Reifungsprozeß bereits eine relativ einheitliche Kristallitgröße erreicht.

Im Profil Pforzheim liegt ein kleiner Teil der Daten gleichzeitig auf dem theoretischen Reaktionspfad für kontinuierliche Keimbildung und Wachstum in einem offenen System (vgl. Abb. 4.33). Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf den Einfluß des Kluftsystems zurückzuführen, welches für die Wasserwegsamkeit im Gesteinskörper des Unteren Muschelkalks von übergeordneter Bedeutung ist (vgl. Kap. 4.2). Von OPPENLÄNDER & JOACHIM (1993) wurden gangförmige Barytmineralisationen aus dem Unteren Muschelkalk von Öschelbronn bei Pforzheim beschrieben, die durch eine starke Zerblockung des Deckgebirges im Zuge der lokalen Tektonik entstanden sind. Unter diesem Gesichtspunkt ist möglicherweise auch die relative Nähe der Bohrung Pforzheim zum Störungssystem des Rheingrabens von Bedeutung (ca. 25 km).

In Analogie dazu konnten im Bohrprofil Pforzheim in geringem Maße authigene Kristallneubildungen identifiziert werden, für die eine fluidgesteuerte Keimbildung in einem offenen Reaktionssystem angenommen werden kann. In Abbildung 4.36 ist erkennbar, daß ein Teil dieser Neubildungen als feiner Kristallrasen auftritt, der auf die größeren Glimmerblättchen der Wabenstruktur aufgewachsen ist. Daneben treten auch idiomorphe Tonmineral-Populationen als Porenfüllungen auf.

Grundsätzlich setzt jedoch der im Unteren Muschelkalk dominierende Reaktionsmechanismus der Ostwald-Reifung ein geschlossenes System voraus, das in den diagenetisch verfestigten Karbonatgesteinen aufgrund der weit fortgeschrittenen Zementation des Porenraums gegeben ist. Der gefundene Wachstumsprozeß reflektiert somit die lithologischen und hydrodynamischen Eigenschaften des Sedimentgesteins und erklärt darüber hinaus das mit der Korngröße abnehmende Mineralbildungsalter (Kap. 4.8).

4.7 Geochemische Untersuchungsergebnisse

4.7.1 Chlorit

Die Chemie des Mischkristallsystems der Chlorite wird hauptsächlich durch die Komponenten Fe, Mg und Al bestimmt. Chlorite können sowohl in den Oktaederzentren der Elementarschicht als auch in den eigenständigen $(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_6$ -Oktaederschichten wahlweise Eisen- oder Magnesiumionen enthalten. Man unterscheidet daher zwischen Magnesium-Chloriten (sog. Talk-Chloriten) und Eisen-Chloriten (sog. Ferro- bzw. Ferri-Chloriten).

Der durchschnittliche Anteil der Chlorite an der nichtkarbonatischen Tonfraktion liegt in den Proben des Unteren Muschelkalks lediglich bei ca. 4 % (s. Kap. 4.5.1). Da die quantitative

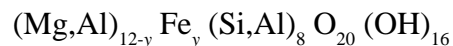
Abtrennung der Chlorite aus dem Mineralgemenge der Tonfraktion nicht möglich war, konnte eine direkte chemische Analyse der Chlorite (s. BAIN & SMITH 1994) an der separierten Mineralphase nicht durchgeführt werden.

Nach den Untersuchungen von BROWN (1955), BRINDLEY & GILLERY (1956) und OINUMA et al. (1972) können jedoch anhand der relativen Intensitätsverhältnisse der geraden und ungeraden (00l)-Reflexe Aussagen über die chemische Zusammensetzung von Chloriten getroffen werden (s.a. MOORE & REYNOLDS 1997).

Basierend auf der Methode von BRINDLEY & BROWN (1980) kann über das Verhältnis

$$\text{Intensity ratio } (I_r) = I(002) + I(004) / I(001) + I(003)$$

die Gesamtzahl (y) der im Chlorit enthaltenen Eisenatome berechnet werden. Hierbei wird eine variable Chloritformel



zugrunde gelegt, in der die maximal zwölf möglichen Eisenatome ($y = 0 \dots 12$) auf beide Oktaederschichten verteilt sind. Die jeweilige Fe-Besetzung der Oktaederzentren des 2:1-Verbands bzw. der Oktaederschicht kommt durch den Symmetriefaktor D zum Ausdruck. Dieser Faktor kann nach PETRUK (1964) über die Intensitätsquotienten $I(003) / I(005)$ der entsprechenden Chlorit-Reflexe errechnet werden. Ist die Anzahl der Fe-Atome in beiden Oktaederschichten identisch, so ist der Symmetriefaktor $D = 0$. Herrscht keine Gleichverteilung der Fe-Atome in den Oktaederschichten, so müssen in der o.g. Gleichung die gemessenen (001)- und (003)-Intensitäten nach der Beziehung

$$I(\text{symm.}) = I(\text{asymm.}) \cdot (55,5)^2 / (55,5 - 12,3 D)^2$$

um diesen Asymmetrieeffekt berichtigt werden. Danach läßt sich über das Intensitätsverhältnis (I_r) die Anzahl der Fe-Atome (y) durch Einsetzen in die Chloritformel ermitteln. Die entsprechenden Wertetabellen werden von BRINDLEY & BROWN (1980) sowie MOORE & REYNOLDS (1997) angegeben. Von den Intensitäten der Chlorit-(002)- und (004)-Reflexe wurden die anteiligen Intensitäten der Kaolinitreflexe abgezogen, die mittels Formamidpräparation bestimmt wurden (Kap. 3.2.5).

Abbildung 4.37 a, b zeigt die Intensitätsverhältnisse der (001)/(002)-Chloritreflexe am Beispiel der Bohrung Pforzheim. Etwa 80 % der Proben befinden sich in unmittelbarer Nähe oder direkt auf einer linear verlaufenden Regressionsgeraden. Für diese Proben ist das Intensitätsverhältnis $I(001)/I(002)$ und damit auch ihr Fe-Gehalt relativ konstant. Betrachtet man die Datenmenge isoliert, so ergibt sich rechnerisch ein Korrelationskoeffizient von 0,97. Die restlichen Proben fallen aus dem Datenkollektiv heraus (schraffierte Fläche). Sie besitzen im Vergleich zu den übrigen Proben größere (001)/(002)-Intensitätsquotienten und somit geringere Fe-Gehalte.

Betrachtet man die Position der berechneten Fe- und Mg-Al-Gehalte im Profil, so verschiebt sich der Chemismus der Chlorite im oberen Abschnitt zu erhöhten Mg-Al-Gehalten ($y = 0 \dots 6$). Im unteren Profilbereich zeigen die Chlorite dagegen höhere Fe-Gehalte ($y = 4 \dots 8$). Auf der

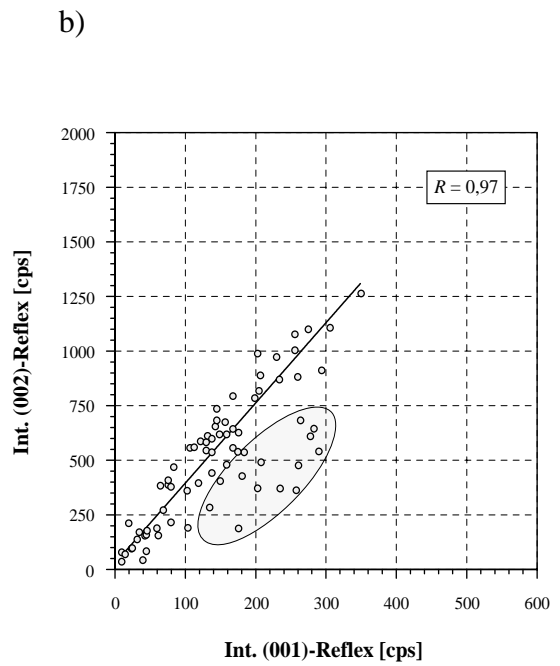
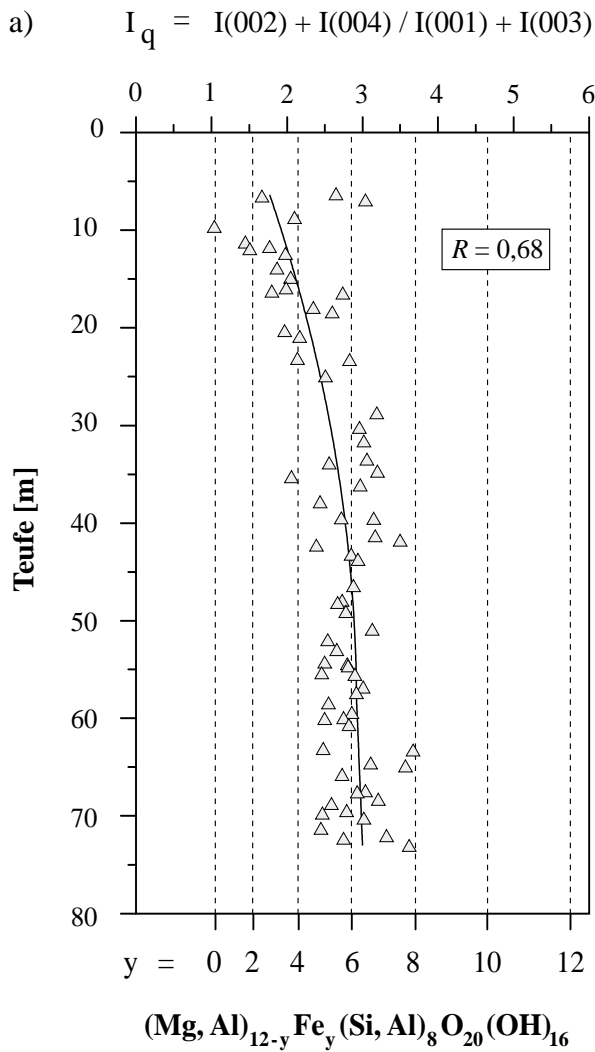
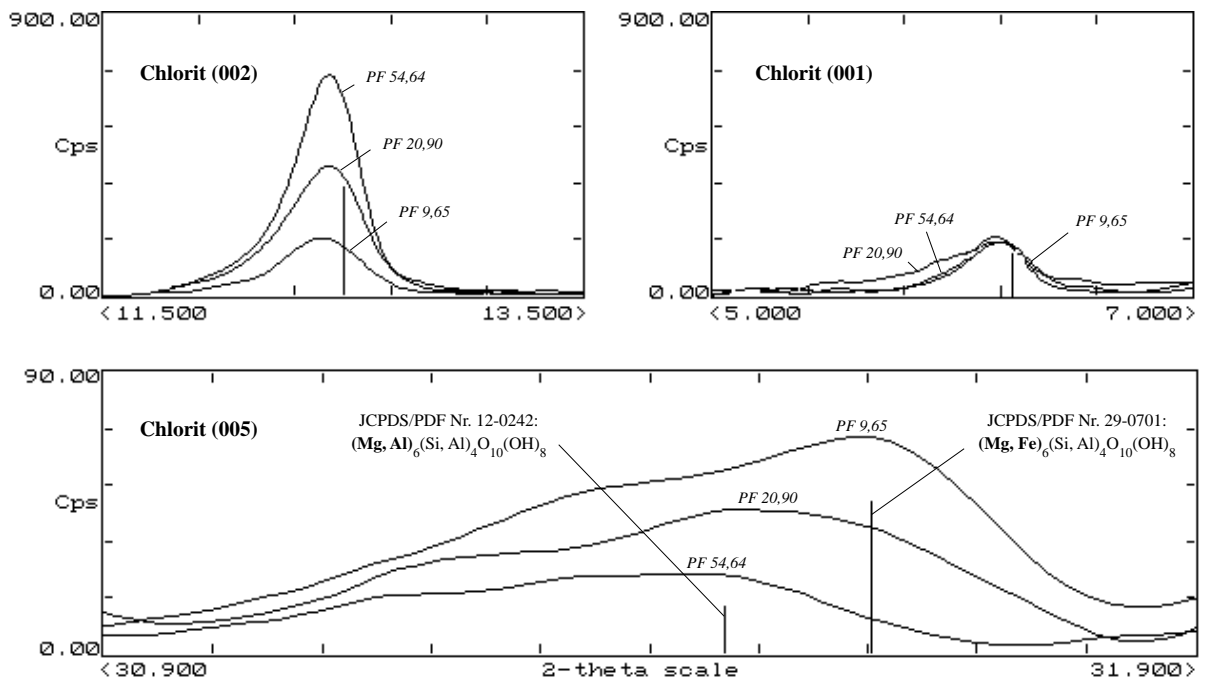


Abb. 4.37 a, b: Das Intensitätsverhältnis der geraden und ungeraden Chloritreflexe am Beispiel der Bohrung Pforzheim. Die chemische Zusammensetzung der Chlorite ist von der stratigraphischen Position im Bohrprofil abhängig.

Abb. 4.38: Verschiebung der (005)-Reflexe durch Einbau unterschiedlicher Kationen in die Chloritstruktur. XRD-Spektren der Tonfraktion aus unterschiedlichen Teufen (Profil Pforzheim).



Abszisse sind die berechneten Intensitätsverhältnisse (oben) sowie die Anzahl der Fe-Atome pro Formeleinheit (unten) aufgetragen (Abb. 4.37 a).

Diese Tendenz läßt sich auch anhand weiterer Faktoren verifizieren. Das in Abbildung 4.38 dargestellte Diagramm zeigt die Röntgenspektren von repräsentativen Texturpräparaten aus unterschiedlicher Teufe (PF 9,65; PF 20,90; PF 54,64). Während die Intensitäten der (ungeraden) Chlorit-(001)-Reflexe stets identisch sind (oben rechts), nehmen die Intensitäten der (geraden) (002)-Reflexe proportional zur Teufe zu (oben links). Dieser Effekt ist auf zunehmende Fe-Gehalte zurückzuführen und wird nicht durch zunehmende Kaolinitanteile verursacht (Kap. 4.5.1, Abb. 4.29 a). Am Chlorit-(005)-Reflex zeigt sich die Zunahme des Eisengehaltes zusätzlich durch eine Verschiebung der Peaklage zu höheren 2θ -Werten. Die Linien der JCPDS-Standards indizieren hier ebenfalls einen Mg-Al-Chlorit im oberen (JCPDS Nr. 12-0242) und einen Mg-Fe-Chlorit (JCPDS Nr. 29-0701) im unteren Teil der Abfolge. Der unterschiedliche Chemismus kommt dabei in den abweichenden Mineralformeln zum Ausdruck.

Als mögliche Ursache für den zunehmenden Mg-Gehalt der Muschelkalk-Chlorite ist vor allem der sich zum Hangenden hin ankündigende Salinarzyklus des Mittleren Muschelkalks von Bedeutung. Im Zuge ansteigender Salzgehalte wäre ein synsedimentärer Einbau von Magnesiumionen in detritische Chlorite denkbar (Zunahme der Mg-Konzentration). Auf eine kontinuierlich ansteigende Salinität des Meerwassers weisen auch die gemessenen Borgehalte hin (Kap. 4.7.2.2). Oberhalb der Probe PF 28,72 kann hier ebenfalls ein deutlicher Anstieg der Werte beobachtet werden, wobei auch die Streuung der Daten im oberen Teil der Abfolge höher ist.

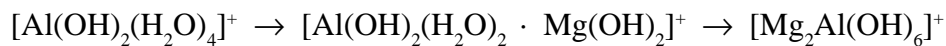
In den Bohrprofilen Lengfurt und Ühlingen ist die Tendenz zu Mg-reicheren Chloriten im oberen Teil der Abfolge dagegen weniger stark ausgeprägt. Für das Profil Mersch kann angenommen werden, daß die chemische Zusammensetzung der Chlorite im Verlauf der Diagenese durch Mg-Zufuhr (Magnesitbildung) stark modifiziert wurde (s. Kap. 4.1, 4.4.5.6 u. 4.5.1). In der Kernbohrung Obernsees wird Chlorit weitgehend durch Kaolinit vertreten.

Verschiedene Untersuchungen an rezenten marinen Sedimenten haben gezeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem Salzgehalt des Meerwassers und den Chlor- und Magnesiumgehalten von Chlorit besteht (HEIM 1990). Beim Eintritt in das marine Milieu werden die suspendierten Chlorite auf Kosten von Ca^{2+} mit höheren Anteilen an Na^{+} -, Mg^{2+} - und K^{+} -Ionen belegt, wobei Cl^{-} zum dominierenden Anion wird.

Nach den Untersuchungen von KLEINSCHNITZ (1996) ist Chlor im Unteren Muschelkalk hauptsächlich an die Tonmineralfraktion gebunden. Der unlösliche Rückstand enthält mit durchschnittlich 950 ppm deutlich mehr Chlor als die Karbonatphase (330 ppm). Dabei sind Dolomite als Chlor-Träger nicht relevant. In der säureunlöslichen Tonfraktion ist Chlor an Illite sowie an Mg-reiche Chlorite gebunden und wird anstelle von Hydroxyl-Ionen (Illite) bzw. in Form von Magnesiumhydroxylchlorid-Gruppen (Chlorite) eingebaut (KLEINSCHNITZ 1996).

Nach JOHNS (1963) findet im marinen Faziesbereich sowohl durch Kationenaustausch als auch durch eine Chloritneubildung aus Montmorilloniten eine verstärkte Bindung von Magnesium und Chlor statt. Im Verlauf dieser Chloritisierung werden neben reinem Brucit ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$) auch

Magnesiumhydroxylchlorid-Gruppen ($\text{Mg}(\text{OH},\text{Cl})_2$) als Zwischenschichten eingebaut (JOHNS 1963). Die Bildung chloritähnlicher Tonminerale im marinen Milieu wurde im Rahmen experimenteller Untersuchungen auch durch GRIM & JOHNS (1954) und POWERS (1957) nachgewiesen. Nach den Ergebnissen von ELDERFIELD (1976) entstehen durch Aufnahme von Magnesium und stufenweise Einlagerung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schichten in das Gitter alkalifreier Dreischichtminerale zunächst intermediäre, dioktaedrische Chlorite (D-Chlorite). Die Umwandlung zu trioktaedrischen Chloriten (T-Chlorite) vollzieht sich erst im diagenetischen Stadium. Die Magnesiumfixierung kann nach ELDERFIELD (1976) wie folgt formuliert werden:

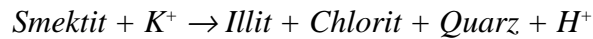


D-Chlorite könnten demzufolge auch im Unteren Muschelkalk autochthon entstanden sein. Im Rahmen der durchgeführten Diffraktometer-Analysen konnten jedoch keine dioktaedrischen Chloritstrukturen nachgewiesen werden. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß sich detritische Chlorite durch Mg-Einbau in ihrer Zusammensetzung an das chemische Environment des Ablagerungsraumes angepaßt haben. In beiden Fällen reflektiert der Wechsel des Chemismus eine Zunahme der Salinität im Sedimentationsbecken.

Auf Basis der von LIPPMANN (1979) angegebenen Stabilitätsbeziehungen müßte sich aus Illit + Quarz in Meerwasser normalerweise Klinochlor + Quarz bilden. Diese Reaktion ist in vielen marinen Tonen jedoch offensichtlich gehemmt (LIPPMANN 1979). Nach LIPPMANN & BERTHOLD (1992) kann dadurch die konkurrierende Reaktion der Dolomitbildung ablaufen, wodurch dem Porenwasser große Mengen an gelöstem Magnesium entzogen werden. Als Folge davon fällt die Dolomitisierung des Calcits in das Stabilitätsfeld des Muskovits (LIPPMANN & BERTHOLD 1992). LIPPMANN & BERTHOLD (1992) folgern hieraus, daß solange Calcit zur Verfügung steht, detritische Chlorite auch instabil werden können. Ihr Mg^{2+} -Gehalt würde dann im Zuge der Dolomitisierung verbraucht werden (LIPPMANN & BERTHOLD 1992). Unter diesem Aspekt muß jedoch auch die Auswirkung einer späteren Dedolomitisierung in Betracht gezogen werden. Eine Remobilisierung von Magnesium im Verlauf der Diagenese hätte mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Chloritisierung der Illite zur Folge.

Sekundär gebildete Mg-Chlorite könnten z.B. auch nach der Umwandlung von Mg-reichen Smektiten in Illit-Smektit (I/S-mixed layer) über die Zwischenstufe des Corrensits entstehen (vgl. Kap. 4.4.5.7). Auch nach CHAMLEY (1989) resultiert der Eisengehalt von diagenetisch gebildeten Chloriten in Kalk-Mergel-Abfolgen aus der Transformation smektithaltiger Primärminerale. Ihr Magnesiumgehalt wird dagegen auf eine Umbildung von *low-Mg*-Calciten (LMC) zu Mg-freien Calciten zurückgeführt (vgl. Kap. 4.1).

Eine Neubildung von Chloriten ist nicht nur in größerer Versenkungstiefe, sondern bereits während des frühdiagenetischen Stadiums möglich (HEIM 1990). Sie vollzieht sich unter günstigen chemischen Voraussetzungen bei hohen pH-Werten und entsprechender Mg-Konzentration. Nach HEIM (1990) treten Illit und Chlorit bei der diagenetischen Umwandlung von quellfähigen in nicht quellfähige Tonminerale in eine gewisse Konkurrenz. Dies ergibt sich auch aus der von BOLES & FRANKS (1979) angegebenen Reaktionsgleichung (vgl. Kap. 4.4.2):



Die Entstehung von Chlorit (anstelle von Illit) wird wahrscheinlich durch eine hohe Basizität sowie durch hohe $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ -Verhältnisse begünstigt. Chlorit-Neubildungen treten daher im Verlauf der diagenetischen Entwicklung häufig in salinaren Porenlösungen auf. Auch in jüngeren Sedimenten sind höhere Chloritanteile meist in lakustrischen oder marinen Tonen und Mergeln zu beobachten, die im salinaren Milieu abgelagert wurden (HEIM 1990).

Grundsätzlich ist im Unteren Muschelkalk sowohl eine detritische als auch eine authigene Herkunft der Chlorite denkbar (s. Kap. 4.4.5.6). Vor dem Hintergrund eines anzunehmenden Anstiegs der Mg-Konzentration im Meerwasser deutet ihr wechselnder Chemismus auf eine syn- bzw. postsedimentäre Anpassung an das geochemische Environment hin. Da Chlorite im Unteren Muschelkalk nur in geringen Mengen vorkommen und zum Teil durch Kaolinit vertreten werden, sind die Nachweismöglichkeiten begrenzt. Der Borgehalt der Illite stellt im Vergleich dazu einen wesentlich verlässlicheren Faziesindikator dar (Kap. 4.7.2.1 u. 4.7.2.2).

4.7.2 Illit

Mit Hilfe quantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde anhand einer repräsentativen Probe die chemische Zusammensetzung des Muschelkalk-Illits bestimmt. Hierfür wurde ein Tonmineralpräparat ($< 2 \mu\text{m}$) ausgewählt, in dem das Phyllosilikat Illit in relativ reiner Form vorliegt. Für die Analyse wurde die Probe PF 6,95 des Bohrprofils Pforzheim verwendet (*orbicularis*-Schichten), in der außer Illit nur sehr geringe Gehalte an Chlorit, Goethit und Quarz röntgenographisch nachweisbar sind. Das analysierte Präparat besteht zu über 90 % aus den Mineralphasen Illit und Illit-Smektit (s. Abb. 4.29 a). Der Illit-Smektit-Gehalt beträgt ca. 8 %.

Bei der Auswertung der geochemischen Meßdaten wurde die Tonmineralphase Chlorit mit einem Anteil von 1 %, Quarz und Goethit mit je 2 % entsprechend berücksichtigt. Für den quellfähigen Anteil des Illit-Smektits wurde ein hypothetischer Montmorillonitgehalt von 20 % angenommen. Zur Beschreibung der smektitischen Komponente wurde nach LIPPMANN & BERTHOLD (1992) die Zusammensetzung $(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67})[\text{Si}_4](\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ zugrundegelegt.

Die ermittelten Werte stimmen weitgehend mit der in der Literatur angegebenen Illit-Zusammensetzung überein (JASMUND & LAGALY 1993). Als P_2O_5 -Gehalt der Tonfraktion wurde 0,13%, als MnO-Gehalt 0,03 % gemessen. Wie die Ergebnisse der ICP-Analysen ergaben (Kap. 3.3.3 u. 4.7.2.2), liegt der Gesamt-Borgehalt der Tonfraktion bei 217 ppm (s.a. Anhang, Tab. A7). Bezogen auf den Illitanteil beträgt die Borkonzentration 0,03 %. Die Stoffkonzentration der Elemente Strontium, Barium und Mangan liegt unterhalb der Nachweisgrenze ($< 0,01$ %).

Für einen ebenfalls mittels Röntgenfluoreszenz analysierten Muschelkalk-Illit aus der nichtkarbonatischen Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ (Profil Geislingen am Kocher, Wellenkalk, Probe: 1.12) wurde von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) die folgende Formel angegeben:

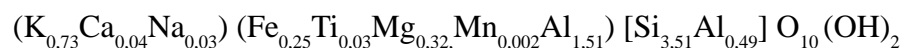


Tabelle 4.4 zeigt die von LIPPMANN & BERTHOLD (1992) gemessenen Elementkonzentrationen (D) im Vergleich zum Tonmineralpräparat PF 6,95 (C) sowie die chemische Zusammensetzung von zwei weiteren Illiten (A, B).

Tab. 4.4: Geochemische Zusammensetzung einiger Illite (C und D: Unterer Muschelkalk bei Pforzheim bzw. Geislingen):

[%]	A	B	C	D
SiO ₂	55,1	53,6	48,4	49,9
Al ₂ O ₃	22,5	21,7	21,6	24,2
Fe ₂ O ₃	5,28	2,87	4,11	4,74
Na ₂ O	0,08	k.A.	0,17	0,23
K ₂ O	8,04	7,08	7,32	8,12
CaO	0,02	k.A.	0,53	0,79
MgO	2,80	k.A.	3,23	3,08
TiO ₂	0,63	0,81	0,85	0,61

(k.A. = keine Angabe)

- A. Probe eines Illits aus Silver Hill, Jefferson Canyon, Montana (aus NEWMAN 1987).
- B. Probe eines Illits aus Eau Claire, Illinois Basin, Illinois (aus JASMUND & LAGALY 1993).
- C. Illitprobe aus der nichtkarbonatischen Tonfraktion des Unteren Muschelkalks (Profil Pforzheim, *orbicularis*-Schichten, Probe PF 6,95).
- D. Illitprobe 1.12 aus der nichtkarbonatischen Tonfraktion des Unteren Muschelkalks (Profil Geislingen am Kocher, Wellenkalk, LIPPMANN & BERTHOLD 1992).

4.7.2.1 Bor als Indikator der Paläosalinität

Bor gilt als marines Leitelement und erfüllt weitgehend die Anforderungen an einen geochemischen Faziesindikator. Unter entsprechenden Voraussetzungen kann es zur Rekonstruktion von Paläosalinitätsschwankungen verwendet werden. Auf den Zusammenhang zwischen der Salinität des Meerwassers und der Bor-Konzentration mariner Tone wurde erstmals von GOLDSCHMIDT & PETERS (1932) hingewiesen. Die Autoren nahmen an, daß die erhöhten Borgehalte von Meeresedimenten auf eine Adsorption von Borat-Ionen zurückzuführen sei (s.a. LANDERGREN 1945), und bezeichneten Bor als ein thalassophiles Element. GOLDBERG & ARRHENIUS (1958) stellten fest, daß der Borgehalt der Tonfraktion nicht ausgewaschen werden kann, und daß somit ein Großteil des Bors fest an die Tonminerale gebunden sein muß. Diese Beobachtung wurde durch die experimentellen Untersuchungen von HARDER (1959) und FREDERICKSON & REYNOLDS (1960) bestätigt. Untersuchungen zum Borgehalt von Illiten wurden in neuerer Zeit u.a. von GOLDBERG & GLAUBIG (1986), BEAUCHAMP (1990), STARKE (1991) und BEAUCHAMP et al. (1995) durchgeführt.

Nach WEDEPOHL (1984) enthält die obere kontinentale Kruste im Durchschnitt 10 ppm Bor. Die von VINOGRADOV (1962) und TAYLOR & MCLENNAN (1981) angegebenen CLARKE-Werte liegen mit 12 ppm und 10 ppm in ver gleichbarer Höhe. In primären Gesteinen kommt das Element hauptsächlich im Borosilikat Turmalin (ca. 10 % B), in Glimmern sowie zum Teil auch in Serpentin vor (GREW 1996). Turmalin tritt in der säureunlöslichen Tonfraktion des Unteren Muschelkalks nicht auf. In magmatischen und metamorphen Gesteinen enthalten Muskovite im Vergleich zu Biotiten wesentlich mehr Bor (SAUERER & TROLL 1990, PEREIRA & SHAW 1996). Tabelle 4.5 zeigt einen Überblick über den durchschnittlichen Borgehalt verschiedener Gesteine.

Tab. 4.5: Mittlerer Borgehalt von verschiedenen Gesteinstypen (nach WEDEPOHL 1984, Angaben in ppm):

	Ultrabasite	Basalt/Gabbro	Gneis/ Glimmerschiefer	Granit	Tonstein	Sandstein	Kalkstein
B [ppm]	3	5	9	9	100	35	20

Im Zuge der Verwitterung wird Bor in Form leicht löslicher Borsäure H_3BO_3 (bzw. $B(OH)_3$) mobilisiert und über den Oberflächenabfluß ins Sedimentationsbecken transportiert. Die durchschnittliche Borkonzentration von Fließgewässern beträgt ca. 10 $\mu g/l$ (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Im Vergleich dazu ist der mittlere Borgehalt von Meerwasser bei normaler Salinität (35‰) relativ hoch (4,5 mg/l, SEIM & TISCHENDORF 1990). Durch seine hohe Löslichkeit wird Bor mit zunehmendem Salzgehalt im Meerwasser angereichert und fällt erst im letzten Eindampfungsabschnitt u.a. in Form von Boracit aus (z.B. Zechstein 2 u. 3, MÜLLER 1988). In den Salzlagerstätten arider Gebiete kommt das Element auch als Na-, Mg- oder Ca-Borat vor.

Beim Eintritt ins marine Environment liegt Bor zunächst als undissoziiertes $B(OH)_3^0$ vor und wird im alkalischen Milieu als $B(OH)_4^-$ an die subaquatischen Sedimente adsorbiert. Die Adsorptionsneigung steigt mit zunehmendem pH-Wert stark an und erreicht zwischen pH 9,0 und 9,7 ihr Maximum (KEREN & MEZUMAN 1981). Bor wird dabei vorwiegend an Tonminerale und organische Substanzen sowie an Fe- und Al-Oxide gebunden. Das Phyllosilikat Illit besitzt dabei mit Abstand die höchste Adsorptionskapazität (HENRY & DUTROV 1996). Illit-Smektite können ebenfalls Bor adsorbieren. Durch Chlorit, Kaolinit und Montmorillonit wird dagegen ein vergleichsweise geringer Anteil fixiert (STARKE 1991, LEEMAN & SISSON 1996). Der selektive Einbau von Bor in Illite sowie in sericitische Verwitterungsprodukte wurde u.a. auch von COUCH & GRIM (1968) und MACKIN (1987) nachgewiesen.

Nach spezifischer Adsorption an die dioktaedrische 2:1-Schichtstruktur des Illits wird Bor in die äußeren Tetraederschichten des Kristallgitters eingebaut und kann als B^{3+} sowohl Al^{3+} als auch Si^{4+} ersetzen (HARDER 1970, SHEARER & PAPIKE 1986, LIANG et al. 1995). Die Kationenbelegung hat hierbei nach KEREN & O'CONNOR (1982) nur einen geringen Einfluß auf die Boradsorption. Durch den Einbau in die Phyllosilikatstruktur wird der silikatisch gebundene Anteil des Bors immobil und kann auch bei sinkender Konzentration nur sehr schwer wieder in die Lösung überführt werden.

Gegen eine ausschließlich adsorptive Bindung von Bor spricht vor allem die Tatsache, daß sich auch nach langer Verweilzeit in hochkonzentrierter Borsäure- oder Natriumtetraborat-Lösung kein Gleichgewicht einstellt (HARDER 1961 u. 1963). Bei einer Adsorption wäre dagegen nach kurzer Zeit mit einer vollständigen Belegung der Tonmineral-Grenzflächen zu rechnen. Auch der von vielen Autoren beobachtete Anstieg der Bor-Aufnahme mit der Temperatur widerspricht einem reinen Adsorptionsprozeß.

Die Menge des inkorporierten Bors ist außer von der Salinität des Meerwassers von weiteren geochemischen Faktoren sowie von der Illitkristallinität abhängig (PORRENGA 1967, COUCH 1971, WOLF & CHILINGARIAN 1976). Aufgrund höherer Defektdichte und randlicher Aufweitung sind besonders Illite mit geringer Kristallinität in der Lage, größere Mengen von Bor zu binden. Dieses Phänomen wird von FAIRCHILD et al. (1988) mit Hilfe des sog. „*core-rind*“-Modells beschrieben, nach dem Illitkristalle aus einem strukturell kohärenten Kern („*silicate core*“) und einem strukturell inkohärenten Rand („*frayed rind*“) bestehen (s.a. GAUDETTE et al. 1966). Da sich diese Zonierung mit zunehmender Kristallinität zugunsten des kohärenten Kernbereichs verschiebt, können gut kristallisierte Illite im Vergleich weniger Bor aufnehmen.

Der Einbau von Bor in Illite verläuft parallel zur spezifischen Fixierung des Elements Kalium, welches im pseudohexagonalen Ring der Tetraeder-Zwischenschicht gebunden wird. WALKER (1981) schlägt daher vor, das B/K₂O-Verhältnis zur geochemischen Faziesanalyse zu verwenden („*adjusted boron*“, s.a. WALKER & PRICE 1963). Dies setzt jedoch voraus, daß der gemessene Kaliumgehalt der Tonfraktion ausschließlich der Mineralphase Illit zugeordnet werden kann und nicht durch vorhandene Fremdphasen beeinflusst wird (z.B. Orthoklas, Albit, etc.).

Schwankungen der Bor- und Kaliumkonzentration in den karbonischen Tongesteinen der Yoredale Formation (Nordengland) wurden von WALKER (1981) in erster Linie auf die unterschiedliche Korngrößenverteilung in der Tonfraktion sowie auf den unterschiedlichen Verwitterungsgrad der Proben zurückgeführt. Diese Faktoren können für das analysierte Probenkollektiv (Profile Pforzheim, Ühlingen und Waldshut) weitgehend ausgeschlossen werden.

Auf der Grundlage von Borgehaltsmessung wurde in der Vergangenheit häufig versucht, ein allgemeingültiges Klassifikationsschema zur Unterscheidung limnischer und mariner Sedimente aufzustellen (ERNST 1963, SHIMP et al. 1969). Dieser Versuch scheiterte jedoch an der Tatsache, daß der Einbau von Bor in Illite kumulativ verläuft. Ein großer Teil der Sedimentgesteine wurde im Verlauf der Erdgeschichte mehrmals erodiert und resedimentiert, so daß sich der rezente Borgehalt der Illite aus der ursprünglichen Primärkonzentration und der Summe der danach erworbenen Borgehalte zusammensetzt. Die Aussage, daß Süßwassersedimente in der Regel < 50 mg/kg und marine Sedimente > 80 mg/kg Bor enthalten, ist somit an die Voraussetzung gebunden, daß nur ein sedimentärer Zyklus durchlaufen wurde. Auch HELING (1988) gibt zu bedenken, daß die Signifikanz von Bor als Faziesindikator dadurch herabgesetzt wird, daß der Borgehalt im Verlauf der chemischen Verwitterung nicht gelöscht wird.

Andererseits ermöglicht gerade die feste silikatische Bindung des Bors die Erhaltung von faziellen Informationen über geologische Zeiträume hinweg. Diese Feststellung deckt sich auch mit den Untersuchungen HARDERS (1961), der in pleistozänen Tonhorizonten, die durch Umlagerung

älterer Röttone sedimentiert wurden, Borgehalte zwischen 300 und 500 mg/kg feststellte. Nach den Untersuchungen von QUEST (1985) ist dagegen im warm-humiden Klimabereich eine Löschung der ererbten Borgehalte nicht generell auszuschließen (s.a. BOHOR & GLUSKOTER 1973, FAIRCHILD et al. 1988).

Nach GREW (1996) ist im Verlauf der Diagenese nicht mit Konzentrationsverlusten zu rechnen, da auch borhaltige Muskovite unter erhöhten p-T-Bedingungen stabil sind. Bor-Muskovit ($\text{KAl}_2[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) wurde z.B. von STUBICAN & ROY (1962) bei 2 kbar und 500 °C synthetisiert. Nach WERDING & SCHREYER (1996) ist über die Wechselwirkung borhaltiger Hellglimmer mit koexistierenden Fluidphasen relativ wenig bekannt. HENRY & DUTROW (1996) geben für Pelite/Psammiten im Stadium der Diagenese bzw. niedriggradigen Metamorphose bezüglich des relativen Borgehalts der Minerale das folgende Schema an:

Turmalin >> Illit > Muskovit > Montmorillonit > Albit > Kaolinit, Chlorit, K-Feldspat, Quarz

Für Karbonatsedimente (niedriggradige Metamorphose) wird die folgende Konzentrationsreihe angegeben (HENRY & DUTROW 1996):

Turmalin >> Illit > Muskovit >> Aragonit > Calcit, Dolomit, Quarz

Bis in das Stadium der mittleren Metamorphose ist somit Illit nach Turmalin das zweitwichtigste Bormineral.

4.7.2.2 Borgehalte der Tonfraktion

Geochemische Daten zum Spurenelement- bzw. Borgehalt der Illite liegen für den Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens bisher kaum vor. Hinweise auf die Borkonzentration der Illite ergeben sich lediglich aus den Arbeiten von HARDER (1961) sowie PAUL & FRANKE (1977). Die von diesen Autoren gemessenen Bor-Werte sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt. Im Rahmen der vorliegenden Bearbeitung wurden Borgehaltsmessungen an den Profilen Pforzheim, Ühlingen und Waldshut durchgeführt. Hierbei wurde von ca. 50 % der entnommenen Proben die Borkonzentration der nichtkarbonatischen Tonfraktion bestimmt. Die organische Substanz wurde vor der Messung mittels H_2O_2 entfernt (s. Kap. 3.3.3).

In diesen Bohrungen kann über die Abfolge des Unteren Muschelkalks hinweg eine kontinuierliche Zunahme der Borgehalte in der Tonfraktion festgestellt werden (Abb. 4.39). Die mittlere Borkonzentration steigt ausgehend vom Profil Pforzheim ($m = 188,1$ ppm) über die Bohrung Ühlingen ($m = 208,8$ ppm) in südlicher Richtung an und ist in der evaporitisch entwickelten Abfolge der Bohrung Waldshut (s. Kap. 2.2) am höchsten ($m = 219,7$ ppm). Die Steigung der Regressionsgeraden wird hierbei geringer. Dies deutet auf eine zunehmende Verflachung des Sedimentationsraums hin (vgl. Kap. 2.1 u. 4.2).

Die Standardabweichung der Daten wird zur Beckenmitte hin geringer (Pforzheim: $\sigma = 12,5$; Ühlingen: $\sigma = 18,4$; Waldshut: $\sigma = 50,3$). Innerhalb der Profile Pforzheim und Ühlingen zeigen die gemessenen Borgehalte im oberen Teil des Unteren Muschelkalks eine wesentlich stärkere Streuung (Abb. 4.39).

Tab. 4.6: Borgehalte im Unteren Muschelkalk von Göttingen (Niedersachsen), Gehalte in ppm:

B [ppm]	Illit, rein	Illit, rein	Röt-Mergel	Gesamtgestein		
	(aus Kalken)	(aus Dolomitbänken)	(< 2µm, H ₂ O ₂ -beh.)	Röt-Mergel	Grenzzugelkalk	Wellenkalk
HARDER (1961)	210	300	–	–	–	–
PAUL & FRANKE (1977)	–	–	160 - 205	35 - 115	30 - 60	50 - 60

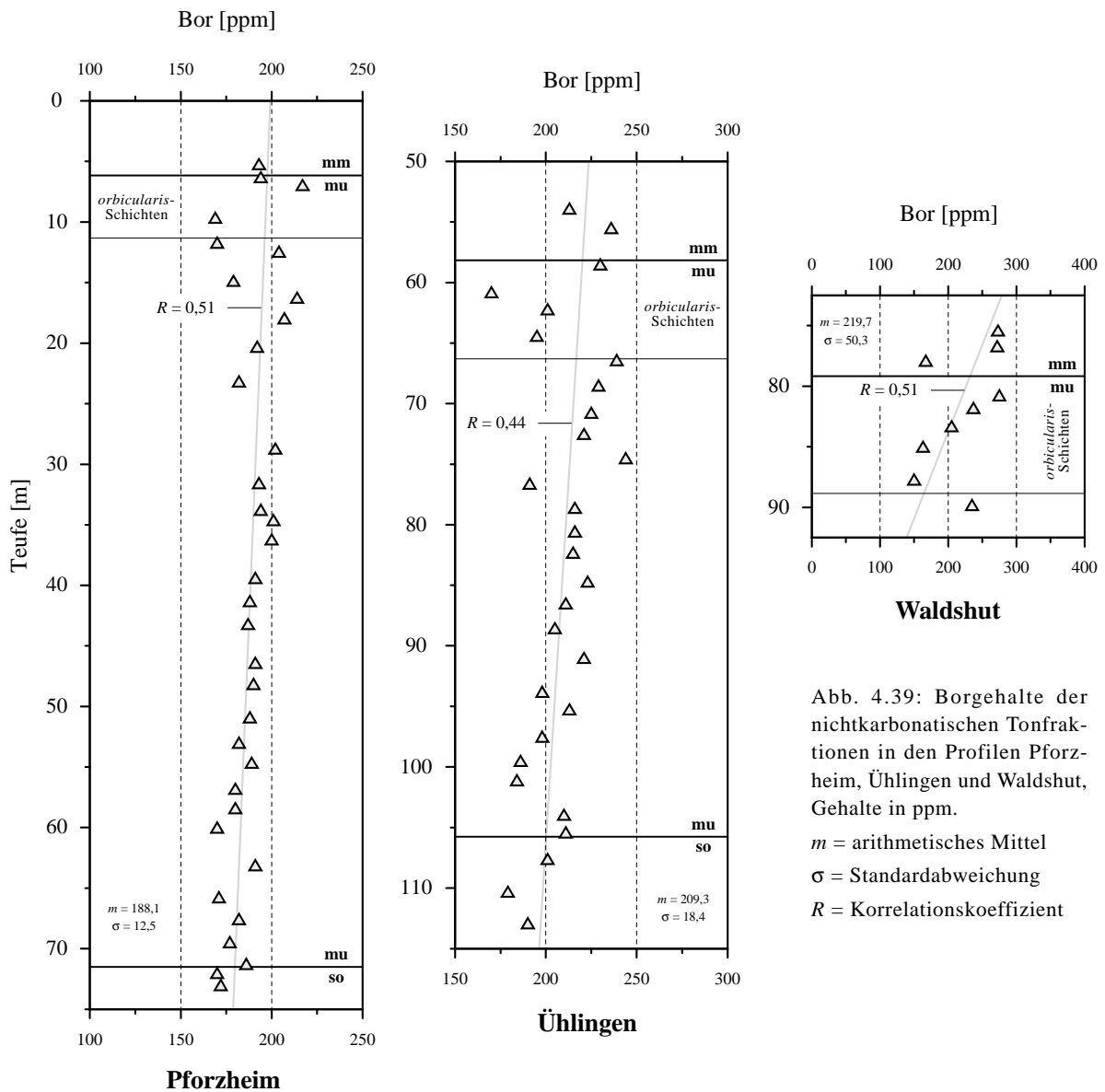


Abb. 4.39: Borgehalte der nichtkarbonatischen Tonfraktionen in den Profilen Pforzheim, Ühlingen und Waldshut, Gehalte in ppm.

m = arithmetisches Mittel
 σ = Standardabweichung
 R = Korrelationskoeffizient

Geht man davon aus, daß der Borgehalt der Tonfraktion im wesentlichen auf das silikatisch gebundene Bor der Illite und Illit-Smektite zurückzuführen ist (Kap. 4.7.2.1), so lassen sich auf Basis der quantitativen Daten (Kap. 4.5.1) für den Illitanteil der Tonfraktion die in Tabelle 4.7 angegebenen Konzentrationen errechnen. Hierbei wurde für die Illit-Smektite ein durchschnittlicher quellfähiger Anteil von 20 % zugrundegelegt.

Tab. 4.7: Mittlerer Borgehalt der Illite in den Profilen Pforzheim, Ühlingen und Waldshut, Gehalte in ppm:

Bor [ppm]	Pforzheim	Ühlingen	Waldshut
Mittelwert (m)	205,5	232,8	262,2
Minimum - Maximum	180,7 - 233,7	195,6 - 273,9	185,6 - 335,9
Standardabweichung (σ)	13,9	20,7	58,2

Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von HARDER (1961) angegebenen Werten (Tab. 4.6). Auch die von PAUL & FRANKE (1977) angegebene Bor-Konzentration der Röt-Mergel (160 - 205 ppm, Tonfraktion) stimmt weitgehend mit den Borgehalten des Röts in den Profilen Pforzheim und Lengfurt überein (Abb. 4.39).

Wie bereits im Verlauf vorangegangener Untersuchungen deutlich wurde (Kap. 4.7.2.1), können jedoch auf Basis der gemessenen Daten keine Aussagen über die absolute Salinität des Germanischen Muschelkalkmeers getroffen werden. Die Menge des eingebauten Bors ist von einer Vielzahl geochemischer Faktoren abhängig, wobei die Stoffmengenkonzentration im Meerwasser wohl einer der wichtigsten ist.

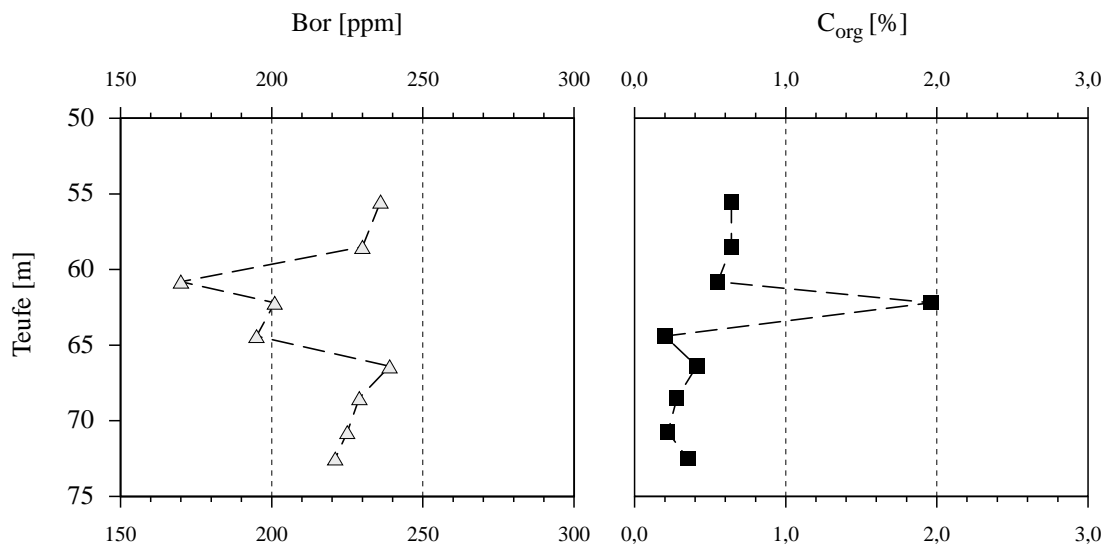


Abb. 4.40: Rückgang der Borgehalte in der nichtkarbonatischen Tonfraktion der Bohrung Ühlingen durch sprunghaften Anstieg der C_{org} -Konzentration (C_{org} -Gehalte nach BECKER 1995).

Der in Abbildung 4.39 zu beobachtende Rückgang der Borwerte in den *orbicularis*-Schichten (Profil Ühlingen) wird z.B. durch einen sprunghaften Anstieg der C_{org} -Konzentration verursacht (Abb. 4.40). Wie ein Vergleich mit den von BECKER (1995) gemessenen Gehalten zeigt, verläuft die Abnahme der Borgehalte parallel zu einem starken Anstieg der C_{org} -Werte. Im Konzentrationsbereich $< 1\%$ C_{org} scheint ein umgekehrt proportionales Verhältnis dieser Parameter jedoch nicht gegeben zu sein. Ein gegensätzliches Verhalten von Bor- und C_{org} -Konzentration wurde u.a. von EAGAR (1962) in den Tonsteinen des Oberkarbons beobachtet, wobei hier wesentlich

höhere C_{org} -Gehalte gemessen wurden. Da der Anteil an organischer Substanz im Liegenden der *orbicularis*-Schichten stetig abnimmt (BECKER 1995), ist diese Abhängigkeit somit im Unteren Muschelkalk eher von untergeordneter Bedeutung. Gegen ein prinzipiell antagonistisches Verhalten dieser Parameter spricht auch die Tatsache, daß organische Substanz eine hohe Affinität zu Tonmineralen besitzt und an deren Oberflächen häufig adsorptiv gebunden wird. Ein kompetitiver Reaktionsprozeß, der den selektiven Einbau des Bors in Illite merklich behindert, erscheint auch unter diesem Gesichtspunkt nur bei hoher C_{org} -Konzentrationen in der nichtkarbonatischen Tonfraktion wahrscheinlich.

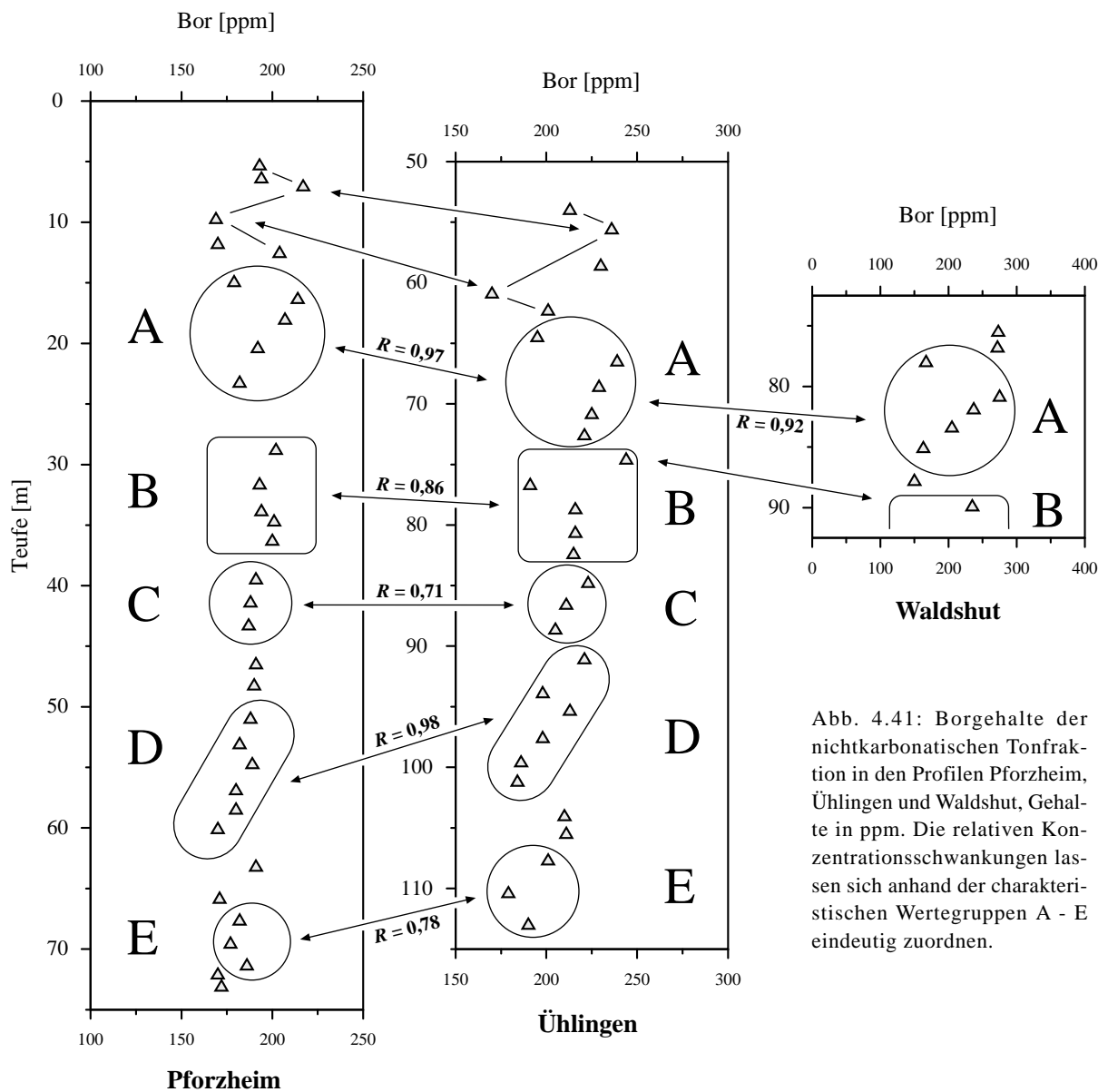


Abb. 4.41: Borgehalte der nichtkarbonatischen Tonfraktion in den Profilen Pforzheim, Ühlingen und Waldshut, Gehalte in ppm. Die relativen Konzentrationsschwankungen lassen sich anhand der charakteristischen Wertegruppen A - E eindeutig zuordnen.

Innerhalb der im Unteren Muschelkalk stetig ansteigenden B-Gehalte lassen sich mindestens fünf charakteristische Verteilungsmuster identifizieren, die innerhalb der Profile in gleicher stratigraphischer Position auftreten (Abb. 4.41). Die Wertegruppen (A - E) sind in Abbildung 4.41 durch entsprechende Markierungen hervorgehoben und können eindeutig zugeordnet werden.

Die Korrelationskoeffizienten (R) der korrespondierenden Gruppen sind ober- bzw. unterhalb der Verbindungspfeile angegeben. Im Maximum werden Werte von 0,97 bzw. 0,98 erreicht (Gruppen A und D, für $n = 3 - 6$).

Bis auf das Zwischenmittel der Gruppen C und D lassen sich nahezu alle Borgehaltsschwankungen korrelieren. Besonders auffällig ist hierbei, daß z.B. die Wertegruppe A (Bohrung Ühlingen) sowohl in dem ca. 150 km nördlich gelegenen tieferen (Bohrung Pforzheim), als auch in dem ca. 17 km südlich gelegenen flacheren Teil des Beckens (Bohrung Waldshut) wiederkehrt. Aus dem dargestellten Zuordnungsschema wird deutlich, daß sich im Unteren Muschelkalk offensichtlich ein zeitgleicher Wechsel der Borkonzentration nachvollziehen läßt. Diese Tatsache weist darauf hin, daß trotz unterschiedlicher Absolutgehalte über die relative Konzentrationschwankung des Bors ein geochemisches Paläosalinitätssignal abgebildet wurde. Eine zufällige Ähnlichkeit scheint aufgrund der sehr hohen Korrelationskoeffizienten ausgeschlossen zu sein (Abb. 4.41).

Geht man für den Unteren Muschelkalk von einer relativ gleichmäßigen Morphologie des Meeresbodens aus (u.a. SCHWARZ 1970), so könnte durch einen salinitätsabhängigen Einbau von Bor in die Illite ein geochemisches Signal entstanden sein, das sich im gesamten Muschelkalkbecken rekonstruieren läßt. Aufgrund der höheren Evaporationsrate in den küstennahen Randbereichen müßte hier die absolute Borkonzentration höher liegen. Analog dazu würde die beginnende Einschnürung des Beckens an der Grenze zum Mittleren Muschelkalk zu einem Anstieg der Borgehalte führen. Unter diesen Bedingungen wäre eine höhere Streuung der Werte, die durch einen eingeschränkten Wasseraustausch und den zunehmenden Einfluß der Beckenmorphologie verursacht wird, wahrscheinlich. Die gemessenen Analysenwerte scheinen diese Interpretation zu bestätigen.

Prinzipiell könnten diese zyklischen Schwankungen auch durch eine Ablagerung detritischer Illite mit unterschiedlichem Borgehalt entstanden sein. Gegen diese Annahme spricht jedoch, daß in diesem Fall die Tonfraktion des in der Beckenmitte gelegenen Profils Pforzheim aufgrund ihres höheren Illitanteils (\emptyset 88,1 %) im Vergleich zu den Profilen Ühlingen und Waldshut (\emptyset 81,9 bzw. 76,6 % Illit) höhere Borgehalte besitzen müßte (vgl. Kap. 4.5.1, Tab. 4.2). Darüber hinaus wäre aufgrund der unterschiedlichen sedimentären Transportmechanismen eine relativ schlechte Korrelation zwischen den tieferen und flacheren Beckenbereichen zu erwarten. Diese Aspekte werden jedoch durch die gemessenen Werte nicht bestätigt.

Auch die höhere Streuung der Borgehalte im oberen Teil der Abfolge kann nicht durch stark schwankende Detrituseinträge erklärt werden. Wie ein Vergleich mit den gemessenen Rückstandsmengen zeigt, ist in den entsprechenden Profilen weder ein Anstieg der Rückstandsgehalte noch eine signifikante Veränderung der Silt/Tonverhältnisse feststellbar (Kap. 4.2 u. 4.3).

Die Borkonzentration ist auch nicht von der Illit-Kristallinität abhängig (s. Kap. 4.6.1 u. 4.7.2.1). Die geringeren B-Gehalte im unteren Teil der Muschelkalk-Abfolge können im Profil Ühlingen nicht auf eine Zunahme der Illit-Kristallinität zurückgeführt werden. Die im Profil Pforzheim mit der Teufe ansteigende Kristallinität führt nicht zu einer überproportionalen Abnahme der Borkonzentrationen.

Aus der reproduzierbaren Veränderungen der Relativgehalte ergeben sich somit Korrelationskoeffizienten, die nur durch ein isochrones erdgeschichtliches Ereignis erklärt werden können. Die Summe der gewonnenen Daten weist darauf hin, daß die beobachteten Schwankungen in der Borkonzentration durch Salinitätsschwankungen verursacht wurden.

4.8 Ergebnisse der Altersbestimmung

4.8.1 Auswahl der Präparate

Mit Hilfe der konventionellen $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Methode (Kap. 3.4) wurden acht an Illit angereicherte Tonpräparate geochronologisch datiert. Da die Qualität der Meßergebnisse maßgeblich von der Reinheit des Probenmaterials und der Berücksichtigung aller in kristalliner und amorpher Form vorliegenden Begleitminerale abhängig ist, wurden für die Altersbestimmung die Proben LF 64,60, PF 6,95, UE 107,60 und OS 800,40 ausgewählt. Die säureunlösliche Tonfraktion dieser Proben besteht zu über 90 % aus Illit, daneben lassen sich nur geringe Mengen an Quarz bzw. Chlorit oder Kaolinit identifizieren. K-haltige Mineralphasen (z.B. Orthoklas, Mikroklin, etc.), durch die die gemessenen Mineral-Bildungsalter verfälscht werden könnten, sind in diesen Präparaten diffraktometrisch nicht nachweisbar.

Die Röntgenspektren der angereicherten Präparate (Fraktion $< 2 \mu\text{m}$) sind im Anhang (Taf. 10, Fig. 2) dargestellt. Mit Ausnahme der Probe LF 64,60 stammen die datierten Präparate aus dem Bereich wichtiger stratigraphischer Muschelkalkgrenzen (Abb. 4.42).

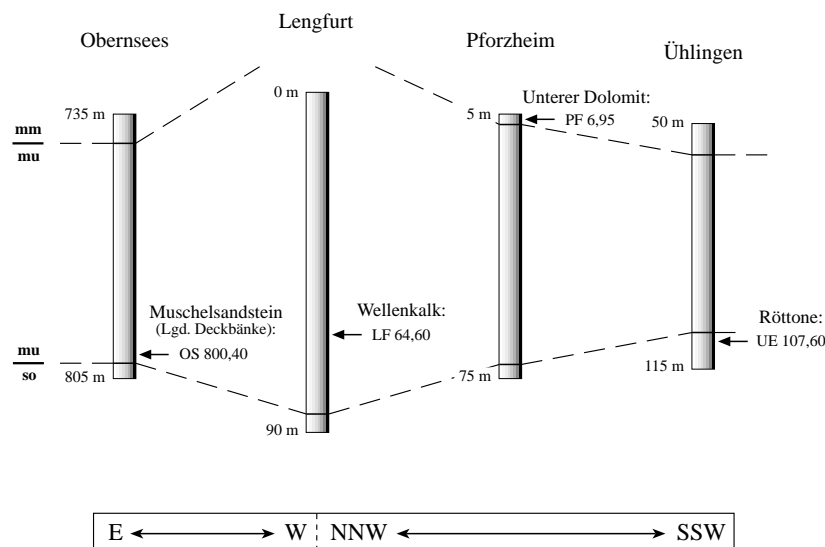


Abb. 4.42: Stratigraphische Position der datierten Illitpräparate.

Um Aufschluß über eine eventuelle Korngrößenabhängigkeit der Illit-Alterswerte und damit über die mögliche Koexistenz authigener und detritischer Mineralphasen zu erhalten (REUTER 1985, BONHOMME 1987), wurden die Tonfraktionen der Proben in die Korngrößenbereiche $2 - 1 \mu\text{m}$ und $< 1 \mu\text{m}$ unterteilt und separat datiert (s. Kap. 3.4).

4.8.2 $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter der Illite

Nach der auf isotopischen Altersdaten beruhenden phanerozoischen Zeitskala von ODIN (1994) umfaßt der Untere Muschelkalk die Zeitspanne zwischen 240 ± 5 Ma und 233 ± 6 Ma (Anis - Ladin). MENNING (1992) gibt für diesen erdgeschichtlichen Zeitraum das Altersintervall von 240 bis 237 Ma an (Anis: Aege - Illyr, vgl. HAGDORN & SEILACHER 1993). Von HELLMANN (1982) wurde die Anis/Ladin-Grenze anhand primär entstandener Sanidine aus Bentoniten der „Grenzbitumenzone“ (San Giorgio, Schweiz) auf 233 ± 5 Ma datiert (s.a. HELLMAN & LIPPOLT 1981).

Tab. 4.8: $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter der Illitpräparate (Fraktion 2 - 1 μm und < 1 μm):

Probe	Fraktion	Einwaage [mg]	K-Gehalt [%]	^{40}Ar [nl/g]	$^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ [%]	Alter [Ma]
LF 64,60	2 - 1 μm	52,07	5,24 $\pm 1\%$	51,33 $\pm 0,35$	92,9 $\pm 0,8$	235,9 $\pm 2,7$
LF 64,60	< 1 μm	52,09	5,65 $\pm 1\%$	48,43 $\pm 0,44$	92,0 $\pm 1,1$	208,1 $\pm 2,7$
PF 6,95	2 - 1 μm	30,24	5,31 $\pm 1\%$	50,72 $\pm 0,88$	84,6 $\pm 1,5$	230,4 $\pm 4,3$
PF 6,95	< 1 μm	30,97	5,81 $\pm 1\%$	46,14 $\pm 0,84$	84,2 $\pm 1,6$	193,6 $\pm 3,8$
UE 107,60	2 - 1 μm	28,84	5,94 $\pm 1\%$	57,73 $\pm 0,98$	85,0 $\pm 1,5$	234,2 $\pm 4,3$
UE 107,60	< 1 μm	30,00	5,78 $\pm 1\%$	42,31 $\pm 1,50$	72,1 $\pm 2,6$	179,2 $\pm 6,3$
OS 800,40	2 - 1 μm	30,64	6,03 $\pm 1\%$	48,46 $\pm 1,21$	78,7 $\pm 2,0$	195,8 $\pm 5,0$
OS 800,40	< 1 μm	32,94	5,62 $\pm 1\%$	40,21 $\pm 0,90$	80,7 $\pm 1,8$	175,3 $\pm 4,1$

Tabelle 4.8 zeigt die ermittelten ^{40}Ar -Mengen und die hieraus berechneten Altersdaten für die Korngrößenbereiche 2 - 1 μm und < 1 μm . Aus den Messungen ergeben sich für die Muschelkalk-Illite Alter zwischen Mittlerer Trias (Anis, 236 Ma) und Unterem Jura (Toarcium, 175 Ma). Diese vergleichsweise jungen Daten können nicht durch verwitterungsbedingte Einträge detritischer Illite bzw. Muskovite aus den angrenzenden Liefergebieten (Böhmisches Massiv, Vindelizisches Land, London-Brabant Massiv, etc.) erklärt werden. Für die Abtragungsprodukte der variscischen Kristallgebiete müssen karbonische Mineralabkühlungsalter von mindestens ~ 300 Ma angenommen werden (Karbon: 295 ± 5 - $355 \pm 3/5$ Ma, ODIN 1994). Erosionseinträge aus älteren paläozoischen Schichtenfolgen, deren Existenz zum Zeitpunkt der Muschelkalk-Sedimentation nicht ausgeschlossen werden kann, würden dagegen zu noch höheren $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alterswerten von > 350 Ma (Grenze Devon/Karbon) führen.

Aus den in Tabelle 4.8 dargestellten Ergebnissen kann geschlossen werden, daß ein erheblicher Anteil der Illite postsedimentär entstanden sein muß. Die in der Nähe der Grenze zum Mittleren

Muschelkalk genommene Probe PF 6,95 besitzt z.B. mit ca. 194 Ma. bzw. 230Ma. Alterswerte, die deutlich unter dem Sedimentationsalter des Muttergesteins liegen (Grenze mm/mu: 240 ± 5 Ma, ODIN 1994). Nur die gröbere Fraktion (2 - 1 μm) der Probe LF 64,6 lieferte $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter, die mit 236 Ma noch in das triassische Zeitintervall des Unteren Muschelkalks fallen. Alle übrigen Proben zeigen wesentlich jüngere Alterswerte. Für die Gesamtzahl der Proben beträgt der maximale Altersunterschied zwischen jüngster und ältester Probe ca. 60 Ma.

Die Altersdifferenz der Fraktionen 2 - 1 μm und < 1 μm deutet darauf hin, daß die nicht-karbonatische Tonfraktion des Unteren Muschelkalks aus einer Mischung von authigenen und detritischen Illiten besteht. Legt man auf Basis der analysierten Kornverteilung als mittlere Korngrößen der beiden Illit-Fraktionen 0,7 μm (Fraktion < 1 μm) und 1,2 μm (Fraktion 2 - 1 μm) zugrunde (s. Kap. 3.4, Abb. 3.16), lassen sich die Alterswerte im Korngrößenbereich < 0,2 μm wie in Abbildung 4.43 dargestellt durch Extrapolation ableiten. Nach HAMILTON et al. (1989) kann angenommen werden, daß in der ultrafeinen Fraktion (ca. 0,1 μm) eine maximale Anreicherung an neugebildeten Illiten erreicht wird (s.a. STILLE & SHIELDS 1997). Als Zeitpunkt der authigenen Illitbildung ergeben sich somit aus Abbildung 4.43 erdgeschichtliche Alter zwischen ca. 175 und 110 Ma (Mittlerer Jura - Unterkreide).

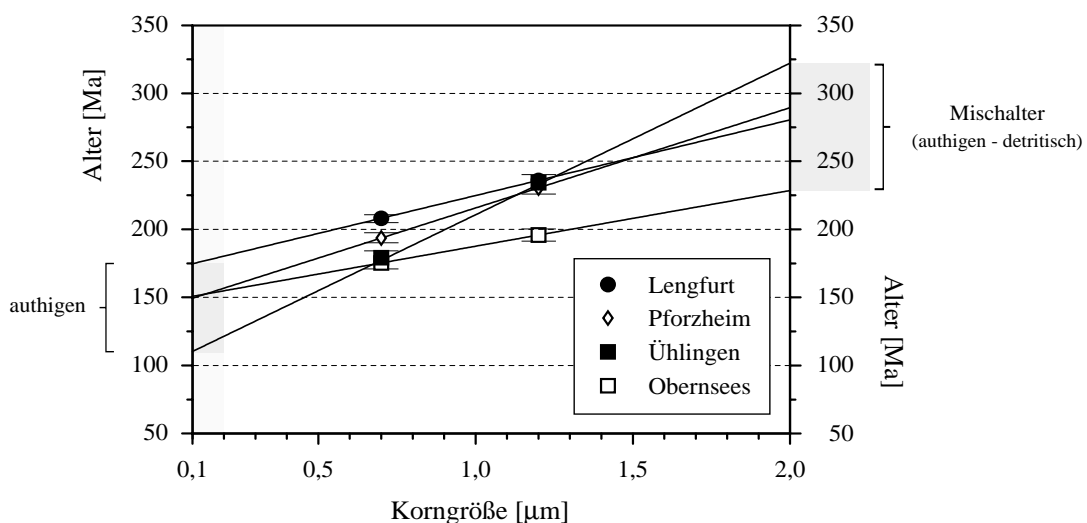


Abb. 4.43: Extrapolierte Korngrößen-Mischungsgeraden für die datierten Illitpräparate (Fraktion < 2 μm): Für die authigen gebildeten Illite (Korngröße 0,1 μm) ergeben sich $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter zwischen 175 und 110 Ma.

Für die zunehmend detritischen Illite bzw. Muskovite an der Grenze zur Siltfraktion (> 2 μm) lassen sich Mischalter zwischen 230 und 320 Ma ablesen (Abb. 4.43). Hierbei muß in Betracht gezogen werden, daß die $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter im Korngrößenbereich um 2 μm durch Restanteile an feineren Illitteilchen zu jüngeren Altern hin verschoben werden. Wie die Verteilung der Korngrößen zeigt (Kap. 3.4, Abb. 3.16), wird in der gröberen Fraktion durch die Anhaftung kleinerer Partikel ein geringerer Anreicherungsgrad erreicht. In der feineren Fraktion ist die Beeinflussung der Alterswerte durch Korngrößeneffekte weniger ausgeprägt. Für die sedimentär eingetragenen Illite der Siltfraktion kann daher ein karbonisches Alter angenommen werden ($> 295 \pm 5$ Ma, ODIN 1994).

Die in Abbildung 4.43 dargestellte Altersabschätzung geht von der Voraussetzung einer linearen Mischungsgeraden aus. Die Tatsache, daß die feinere Fraktion ($< 1 \mu\text{m}$) stets wesentlich jüngere Alterswerte besitzt, könnte jedoch auch durch mehrere Wachstumsgenerationen verursacht worden sein (CLAUER & CHAUDHURI 1995). Dies würde zu einer nichtlinear verlaufenden Mischungskurve führen (vgl. EVANS 1996).

Auf die Existenz unterschiedlich alter Illitgenerationen deutet das sehr weit gefaßte Zeitintervall der authigenen Entstehung hin, das sich aus der Extrapolation der Meßwerte ergibt (175 - 110 Ma). Hierbei kann jedoch nicht beurteilt werden, ob in der Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ eventuell noch jüngere Illitphasen ($< 110 \text{ Ma}$) nachweisbar sind. Aufgrund der begrenzten Anzahl der Messungen lassen sich keine genaueren Aussagen zur Altersstellung der Feinstfraktion treffen. Auf Basis der in Abbildung 4.43 dargestellten Mischungsgeraden wäre mit Ausnahme der Bohrung Obersees zumindest ein Teil der Illite detritisch.

Das mit abnehmender Korngröße immer jünger werdende $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Mischalter der Illite kann durch eine selektive Rekristallisation kleiner Illit-Partikel (Ostwald-Reifung) erklärt werden (Kap. 4.6.2), wobei radiogenes ^{40}Ar im Verlauf des Lösungs-Fällungsprozesses entweicht (PERRY 1974). Durch die Auflösung der kleineren Teilchen und das kontinuierliche Weiterwachstum der größeren entstehen mehrere Wachstumsgenerationen mit unterschiedlicher Korngröße (EBERL et al. 1990). Aufgrund der Tatsache, daß die größeren Illitblättchen einen älteren Kern besitzen, wird ihr $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter durch junge Anwachsäume nur geringfügig herabgesetzt. Kleine wieder ausgefällte Illitkristalle besitzen dagegen jüngere Mineralbildungsalter, da ihr $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Verhältnis durch die vollständige Auflösung zurückgesetzt wurde. Im Lauf des fortschreitenden Reaktionsprozesses entsteht somit zwischen den verschiedenen Wachstumsgenerationen ein zunehmendes Altersgefälle.

Sehr ähnliche Illit-Wachstumsmechanismen wurden z.B. von KRALIK & SCHRAMM (1994) in den diagenetischen Karbonaten der Berchtesgadener Decke (Nördliche Kalkalpen) beobachtet. Von MOSSMANN et al. (1992) wurde die ultrafeine Illit/Chlorit-Fraktion ($< 0,2 \mu\text{m}$) der obertriassischen Sandsteine (Rhät) des Pariser Beckens (Frankreich) mittels $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Technik auf $\sim 190 \text{ Ma}$ datiert. Dabei konnten auch jüngere Wachstumsgenerationen mit Mineralbildungsaltern von $\sim 150 \text{ Ma}$ und $\sim 80 \text{ Ma}$ nachgewiesen werden (s.a. CLAUER et al. 1996 a, SPÖTL et al. 1996). Die maximale Versenkungstiefe der Sedimente betrug lediglich 500m.

Vergleicht man die extrapolierten $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter der Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ (175 - 110 Ma) mit dem postsedimentären Versenkungspfad der Muschelkalkschichten im Zentrum des südlichen Germanischen Beckens (GENG 1995, Abb. 4.44), so fällt die authigene Illitbildung in den Zeitabschnitt der größten Versenkungstiefe (Mittlerer Jura - Unterkreide). Das Subsidenzmodell von GENG (1995) geht dabei - mit Ausnahme des Rheingrabens - von einer maximalen Gesteinsüberdeckung von ca. 1500 m und einer Maximaltemperatur von $105 \text{ }^\circ\text{C}$ aus. Für den älteren Grenzwert der Extrapolation (175 Ma), der ein beginnendes Illitwachstum markiert (vgl. HAGEDORN & LIPPOLT 1994), läßt sich eine Versenkungstiefe von 950 - 1050 m ablesen. Dies steht im Einklang mit den Angaben von VELDE (1995), wonach bereits innerhalb der ersten 1 - 1,5 km von einer Phasenumwandlung der smektitischen Anteile auszugehen ist.

Nach ARONSON & HOWER (1976) wird eine Abnahme der Alterswerte mit der Versenkungstiefe durch zunehmende Illitanteile innerhalb der I/S-Wechselagerungsminerale verursacht (s.a. GLAS-MANN et al. 1989). Auch für den Unteren Muschelkalk kann davon ausgegangen werden, daß ein Teil der neugebildeten Illite durch Umwandlung quellfähiger I/S-Schichten entstanden ist (vgl. Kap. 4.5.1 u. 4.6.1).

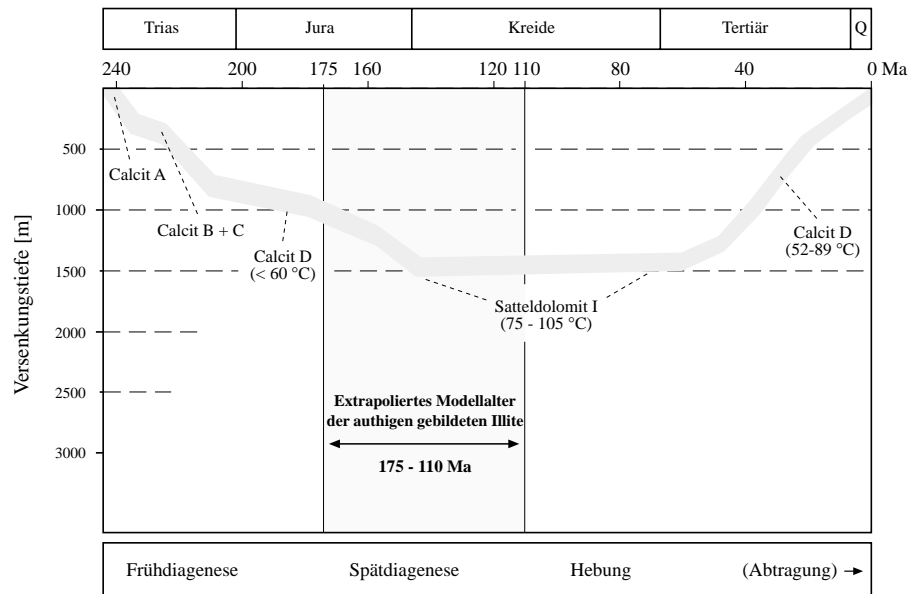


Abb. 4.44: Subsidenzmodell für die Schichten des Unteren Muschelkalks im Zentrum des südlichen Germanischen Beckens (mit Ausnahme des Rheingrabens), umgezeichnet nach GENG (1995).

Nach FURLAN (1996) ist in Gesteinen mit sehr niedrigem Metamorphosegrad die Tendenz zu jüngeren Illit-Alterswerten stark von der Lithologie abhängig. So ist sie beispielsweise in Sandsteinen größer als in Tonsteinen. Dieser Sachverhalt reflektiert, daß die Illit-Neubildungsrate stark von der Permeabilität des Muttergesteins beeinflußt wird (s.a. CLAUER et al. 1997).

Indizien für ein eher fluidgesteuertes Illitwachstum im Buntsandstein ergeben sich aus den auffällig jungen Alterswerten im Bereich der Röt-Muschelkalk-Grenze (UE 107,60: 179,2 Ma; OS 800,40: 175,3 Ma; Fraktion < 1 µm). Hier kann prinzipiell eine erhöhte Porosität angenommen werden. Im Vergleich dazu zeigen die Illite aus den Karbonaten des Wellenkalks und des Unteren Dolomits (mm) deutlich höhere Alterswerte (LF 64,60: 208,1 Ma; PF 6,95: 193,6 Ma; Fraktion < 1 µm).

Dieser Effekt könnte durch die unterschiedliche Lithologie der Schichten verursacht worden sein, wobei in den permeableren Sandsteinen aufgrund einer Stoffzufuhr durch Fluidzirkulation ein größerer Anteil an authigenen Illiten gebildet wurde (Tonmineral-Wachstum in einem offenen Reaktionssystem, vgl. Kap. 4.6.2). Bezüglich des Präparats UE 107,60 könnte somit aus der hohen Altersdifferenz (ca. 55 Ma.) der Fraktionen 2 - 1 µm und < 1 µm geschlossen werden, daß

das sekundäre Illitwachstum im Vergleich zur Probe OS 800,40 weniger weit fortgeschritten ist. Als Folge davon ist in der gröberen Fraktion (2 - 1 μm) die Verschiebung der $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alter zu jüngeren Werten geringer.

Sekundäres, fluidgesteuertes Tonmineralwachstum wurde von vielen Autoren aus Sandsteinen beschrieben. So ergibt z.B. die von LEE et al. (1989) durchgeführte isotopische Datierung der authigenen Illite und Illit-Smektite der permischen Rotliegend-Sandsteine (südl. Nordsee und Niederlande) mit Werten zwischen 175 und 100 Ma nahezu identische $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Bildungsalter. Das authigene Illitwachstum wird von den Autoren auf die hydrologisch aktiven Phasen der jungkimmerischen Bruchtektonik während des Oberen Jura und der Kreide zurückgeführt. Vergleichbare Illitbildungsalter (110 - 190 \pm 20 Ma) wurden auch von PAGEL et al. (1998) in den Trias-Sedimenten der Ardèche (Frankreich) ermittelt. Die maximale Versenkungstiefe der Schichten (ca. 1900 m) wurde zwischen 110 und 120 Ma erreicht. Flüssigkeitseinschlüsse aus Dolomitgängen belegen hier eine Zirkulation salinärer Paläofluide bei Temperaturen um 210 °C (PAGEL et al. 1998).

Wie Untersuchungen an hydrothermal gebildeten Illiten und Sericiten des Schwarzwalds und der Vogesen belegen (BONHOMME et al. 1983, LIPPOLT & SIEBEL 1991, MERTZ et al. 1991), lassen sich im südlichen Germanischen Becken neben der karbonischen Entstehungsphase (Vulkanite, Plutonite) auch tektonisch bedingte Bildungsprozesse während des Mesozoikums nachweisen. BROCKAMP et al. (1994) gibt für das Bildungsalter der Illite des Störungssystems Gernsbach-Käfersteige (Nordschwarzwald) Werte zwischen 119 und 99 Ma an, was auf die Existenz jüngerer Wachstumsgenerationen hinweist. Von WEMMER & AHREND (1992) wurden die Sericite der Bohrung Windisch-Eschenbach (Oberpfalz) auf kretazische Alter datiert. Auch LIPPOLT & KIRSCH (1994 a, 1994 b) ermittelten für die hydrothermal entstandenen Sericite des Mittelschwarzwälder Gneismassivs ein Entstehungsalter von etwa 110 Millionen Jahren.

ZWINGMANN et al. (1998) erklären diese vielerorts nachgewiesenen Illit-Neubildungsphasen zur Zeit des Jura und der Kreide durch einen episodischen Anstieg des hydrostatischen Drucks. Die großräumige Veränderung des hydrologischen Regimes wird dabei von der Mehrzahl der Autoren auf tektonische Spannungen innerhalb der europäischen Platte zurückgeführt, die durch die Öffnung des Atlantiks verursacht wurden (s.a. HALLIDAY & MITCHELL 1984, MOSSMANN et al. 1992, ZIEGLER 1992, GAUPP et al. 1993, CLAUER et al. 1996 b, etc.).

Auch von MOSSMANN et al. (1992) werden diese jungen Entstehungsalter auf periodische Vorstöße saliner Wässer entlang von Störungszonen zurückgeführt, wobei der aufwärtsgerichtete Fluidfluß als „hydrothermales Echo“ der großtektonischen Krustenverschiebungen interpretiert wird.

Wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, erfolgte im Gegensatz dazu das sekundäre Illitwachstum im Unteren Muschelkalk in einem geschlossenen Reaktionssystem aufgrund einer Verminderung der freien Grenzflächenenergie (Kap. 4.6.2). Es muß daher angenommen werden, daß großräumige Fluidbewegungen zur Zeit des Mesozoikums in erster Linie über das Kluftsystem ausgeglichen wurden und den Porenraum der diagenetisch verfestigten Karbonate nicht bzw. nur in sehr geringem Maße erfaßt haben.

Bezüglich der Entstehung der authigenen Muschelkalk-Illite (Röttone - Unterer Dolomit) können somit zusammenfassend die folgenden Aussagen gemacht werden.

Die nichtkarbonatische Tonfraktion ($< 2 \mu\text{m}$) der analysierten Proben besteht aus einer Mischung von detritischen und authigenen Illitphasen.

Der überwiegende Teil der Illite in den Fraktionen $< 1 \mu\text{m}$ und $2 - 1 \mu\text{m}$ wurde authigen gebildet. Es existieren wahrscheinlich mehrere Wachstumsgenerationen. Der Anteil detritischer Illite ist relativ gering. Der überwiegende Teil der Illite/Muskovite in der Siltfraktion ist detritisch.

Bei den detritischen Illiten handelt es sich um reliktsche Verwitterungsprodukte, die aus den umliegenden Liefergebieten eingetragen wurden. Sie besitzen ein mindestens karbonisches Entstehungsalter.

Der Vergleich mit dem Subsidenzmodell des Unteren Muschelkalks weist darauf hin, daß authigene Illite zur Zeit der größten Versenkungstiefe bei Maximaltemperaturen um $100 \text{ }^\circ\text{C}$ gebildet wurden.

Für die authigen entstandenen Illite des Unteren Muschelkalks erscheint eine quasi-kontinuierliche Entstehung durch Umwandlung smektitischer Anteile und fortschreitende Ostwald-Reifung am plausibelsten.

Eine Illit-Bildung durch die episodische Einwirkung von Paläofluiden ist in den Karbonatgesteinen unwahrscheinlich. Sie ist auf das Kluftsystem des Unteren Muschelkalks bzw. auf die Röt-Muschelkalk-Grenze beschränkt.

5. Schlußfolgerungen

Die Sedimente des Unteren Muschelkalks wurden unter dem Einfluß eines subtropisch-ariden Klimas in einem flachen Epikontinentalmeer mit erhöhter Salinität abgelagert. Durch die Erosion der variszischen Kristallingebiete bzw. älterer paläozoischer Schichten (> 295 Ma) gelangte detritisches Verwitterungsmaterial aus den umliegenden Liefergebieten in den Ablagerungsraum. Das Zusammenspiel von Karbonatausscheidung und Detrituseintrag führte vor ca. 233 - 240 Ma (Trias) zur Entstehung einer gleichmäßigen Kalksteinfolge mit variablem Nichtkarbonatgehalt, die heute im Zentrum des südlichen Germanischen Beckens eine Mächtigkeit von über 100 m erreicht.

Die chemische Zusammensetzung der detritischen Minerale wurde durch die erhöhte Salinität des Meerwassers beeinflusst. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen darauf hin, daß hierbei vor allem hohe Bor- und Magnesiumkonzentrationen eine entscheidende Rolle gespielt haben. Für das frühdiagenetische Stadium kann angenommen werden, daß sich der erhöhte Salzgehalt des Meerwassers auch auf die Porenlösung der Sedimente übertragen hat (FÜCHTBAUER 1988).

Nach vollständiger Kompaktion der Muschelkalkschichten erfolgte im Verlauf der Diagenese eine weitgehende Zementation der karbonatischen Matrix. Während des späten Jura wurde die Abfolge durch anhaltende Sedimentation im Germanischen Becken bei fortschreitender Subsidenz bis auf max. 1500 m versenkt. In der frühen Kreidezeit setzten sich allmählich tektonische Hebungstendenzen durch. Ab der Kreide/Tertiär-Wende beschleunigte sich dieser Vorgang, wodurch ein großer Teil der überlagernden mesozoischen Sedimente abgetragen wurde.

Die Hebung der mesozoischen Abfolge dauerte auch über das Tertiär hinweg bis zum Holozän an. Der Untere Muschelkalk kam dadurch in den Einflußbereich vadoser bzw. meteorischer Wässer. Entlang der Rheingrabenschultern wurde die Schichtenfolge bereits weitgehend erodiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf den tektonischen Sonderfall des Oberrheingrabens nicht näher eingegangen. Die Diagenese dieser Sedimente wurde von GENG (1995) untersucht.

Im Verlauf der komplexen genetischen Entwicklung wurde die Zusammensetzung der Nichtkarbonatfraktion somit durch prä-, syn- und postsedimentäre Prozesse geprägt. Hierbei waren sowohl klimatische, paläogeographische, sedimentäre als auch diagenetische und tektonische Einflüsse von Bedeutung. Die rezente Zusammensetzung der Tonmineralfraktion resultiert aus der Kombination dieser Faktoren.

Abbildung 5.1 zeigt die Entwicklung der Muschelkalkschichten im südlichen Germanischen Becken (mit Ausnahme des Rheingrabens) und gibt einen Überblick über die sedimentären und diagenetischen Mineral-Bildungsprozesse in der Nichtkarbonatfraktion.

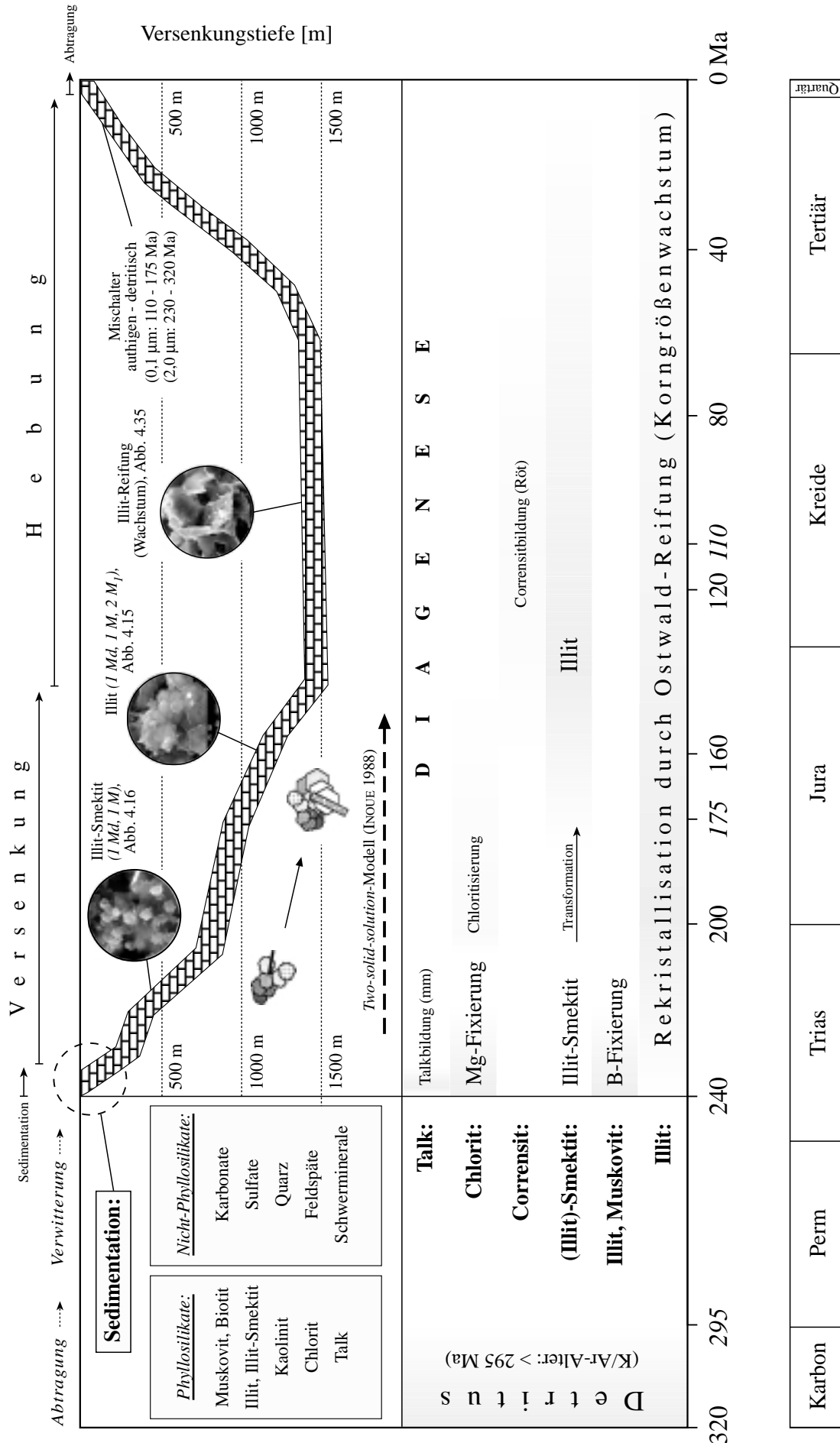


Abb. 5.1: Modell zur Beschreibung der Tonmineralassoziationen im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens (sedimentäre und diagenetische Prozesse).

5.1 Prä- und syndimentäre Prozesse

Während der Muschelkalksedimentation wurden die Phyllosilikate Biotit, Muskovit, Illit, Illit-Smektit (evtl. auch Smektit), Kaolinit sowie Chlorit als terrigener Detritus in den Ablagerungsraum eingetragen. Biotit wurde im Verlauf der chemisch-physikalischen Verwitterung zu Illit-Smektit (evtl. auch Smektit), Illit bzw. Chlorit umgewandelt. Muskovit wurde zu Sericit (feinblättriger Muskovit) bzw. Illit zerkleinert. Auch Chlorit wurde im subtropischen Klima vermutlich zu einem gewissen Teil zersetzt. Die Verwitterung der Feldspäte führte in den Liefergebieten zur Bildung von Kaolinit, Sericit und Illit.

Als Nicht-Phyllosilikate wurden vor allem Quarz, unvollständig verwitterte Feldspäte sowie ein geringerer Anteil an Schwermineralen eingetragen. Die Biotitverwitterung führte u.a. zur Bildung von Ferrihydrit. In der küstennahen Fazies ist zum Teil eine erhöhte Konzentration an Erzmineralen zu beobachten. Es treten schichtgebundene Schwermetallanreicherung (westliche Randfazies) bzw. hohe Hämatitgehalte (östliche Randfazies) auf.

Die Zufuhr von Verwitterungsmaterial in das Becken erfolgte hauptsächlich durch fluviatilen und äolischen Eintrag. Die gemessenen Daten lassen hierbei eine gewisse Beziehung zu den unterschiedlichen Transportmechanismen in verschiedenen Beckenbereichen erkennen. Die Randfazies enthält in der Regel mehr Silt. Kaolinit tritt in höheren Gehalten ausschließlich im küstennahen Profil Obernsees auf. Für den zentralen Teil des Muschelkalkbeckens kann ein stärkerer Eintrag durch äolische Transportmechanismen angenommen werden. Hierauf deutet der geringe Quarzgehalt sowie das niedrige Silt/Tonverhältnis in der Beckenmitte hin (Profil Lengfurt).

Nach Verlassen des terrestrischen Verwitterungsmilieus wurde die chemische Zusammensetzung der Nichtkarbonatfraktion stark durch die veränderten Bedingungen des marinen Environments geprägt (pH-Wert, Salinität, Kationenbelegung, Konzentrationsverhältnisse, etc.). Bor wurde im alkalischen Milieu an die subaquatischen Sedimente adsorbiert und durch anschließende Diffusion in das Kristallgitter von Illiten, Muskoviten und Illit-Smektiten eingebaut. Der Chemismus der Chlorite wurde durch den hohen Magnesiumgehalt des Meerwassers modifiziert.

Durch den salinitätsbedingten Einbau der Elemente Bor und Magnesium in die entsprechenden Gitterpositionen der Tonminerale entstand eine direkte Beziehung zwischen dem Salzgehalt des Meerwassers und dem Bor- und Mg-Gehalt der Illite und Chlorite. In Bohrungen aus unterschiedlichen Faziesbereichen treten daher in gleicher Position charakteristische Verteilungsmuster auf (Abb. 5.2, vgl. Kap. 4.7.2.2). Die Zunahme des Salzgehalts an der Grenze zum Mittleren Muschelkalk führte im küstennäheren Bereich (Profile Waldshut und Obernsees) wahrscheinlich zu einer syndimentären Entstehung des magnesiumreichen Phyllosilikats Talk (s. Abb. 5.1, vgl. Kap. 4.4.5.8).

Wie Abbildung 5.2 zeigt, vollzieht sich im Zentrum des Muschelkalkbeckens entgegen der von SIMON (1982) gemachten Aussage ein erster deutlicher Anstieg des Salzgehalts bereits im Liegenden der *orbicularis*-Schichten. In den Profilen Pforzheim und Ühlingen läßt sich der Beginn dieses Salinarzyklus im Teufenbereich bei ca. 25 bzw. 75 m lokalisieren (Wellenkalk bzw. Mitt-

lere Mergel). Parallel zur Zunahme der Borkonzentration steigt im Profil Pforzheim (Wellenkalk, ab 25 m Teufe) auch der Magnesiumgehalt der Chlorite an (vgl. Abb. 4.37 u. 4.38).

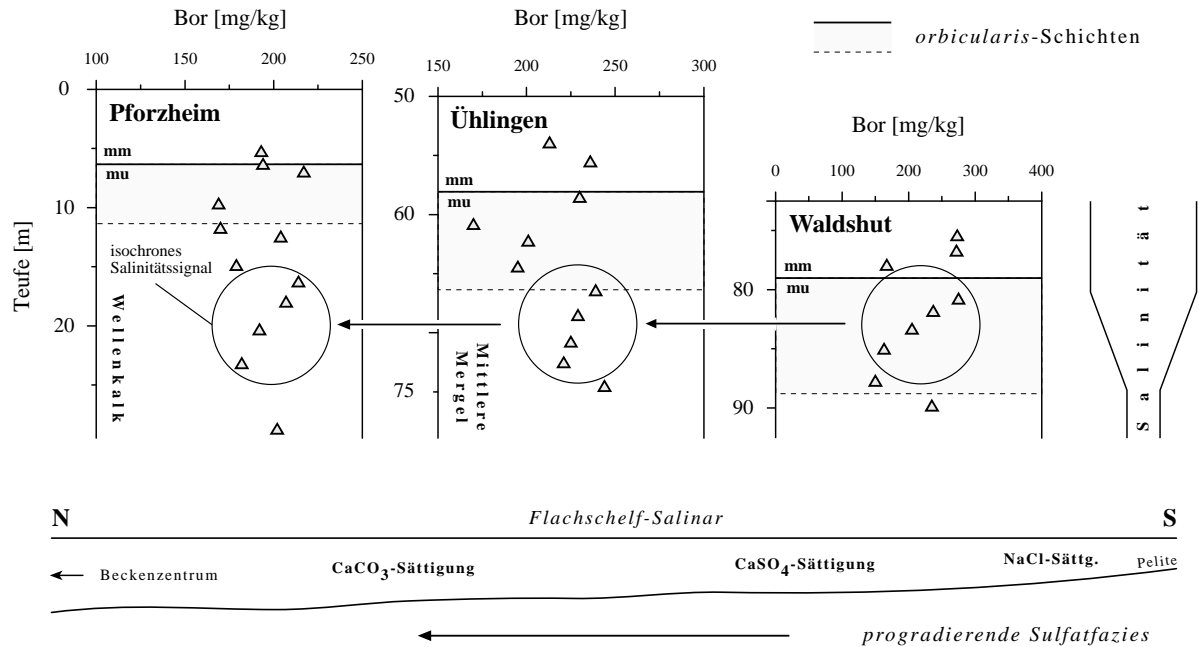


Abb. 5.2: Die Entstehung einer diachronen Faziesgrenze am Übergang zum Mittleren Muschelkalk durch einen nach Norden vorrückenden Sulfat-Faziesgürtel in einem Flachscheif-Salinar (unterer Teil der Abbildung umgezeichnet nach RICHTER-BERNBURG 1955).

Das wiederkehrende Konzentrationsmuster der Borwerte kann als isochrones Signal angesehen werden (s.a. Kap. 4.7.2.2, Abb. 4.41). Es belegt, daß die *orbicularis*-Mergel des Profils Waldshut, die Mittleren Mergel des Profils Ühlingen (oberer Teil) und die Wellenkalk des Profils Pforzheim (oberer Teil) gleichzeitig abgelagert wurden.

Der erste Anstieg der Salinität fand in den Profilen Pforzheim und Ühlingen bereits im Liegenden der *orbicularis*-Schichten statt (Abb. 5.2). Aufgrund der unterschiedlichen Beckenmorphologie und Wassertiefe wurde jedoch in diesen Profilen im Gegensatz zum Profil Waldshut der CaSO_4 -Sättigungspunkt noch nicht erreicht. Auch die nach Süden abnehmende Mächtigkeit und der gleichzeitig ansteigende Rückstandsgehalt der NNE-SSW gelegenen Profile Lengfurt, Pforzheim, Ühlingen und Waldshut zeigen eine kontinuierliche Verflachung des Ablagerungsraums in südlicher Richtung an.

Die häufig gipsführenden Schichten an der Grenze zum Mittleren Muschelkalk wurden somit im Zuge der Beckeneinschnürung in einem langsam von Süden her vorrückenden Sulfat-Faziesgürtel sedimentiert (Abb. 5.2). Sie markieren eine diachrone Faziesgrenze. Die nach Norden progradierende Sulfatfazies erreichte das mehr in der Beckenmitte gelegene Profil Pforzheim erst wesentlich später als die Profile Waldshut und Ühlingen (Abb. 5.2). Auch SCHWARZ (1970) interpretierte in diesem Zusammenhang die Entstehung der Schaumkalkbänke als sukzessiv progradierende Fazieseinheiten (Brandungsgürtel eines flachen Wattenmeers).

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse kann nicht angenommen werden, daß der erste Salinarzyklus des Mittleren Muschelkalks, wie von SIMON (1982) postuliert wurde, mit dem Auftreten einer Mergelfolge in den *orbicularis*-Schichten begonnen hat (s.a. HAGDORN et al. 1991). Auch die von SIMON (1982) auf Basis lithostratigraphischer Profilaufnahmen getroffene Aussage, daß dieser Zyklus in den Sulfatschichten der Geislinger Bank sein Maximalstadium erreicht (Abb. 5.3), muß auf Basis der vorliegenden Ergebnisse revidiert werden.

Die geochemischen Daten belegen, daß es sich bei den Sulfatschichten der Geislinger Bank um die Ablagerungen einer progradierenden Fazies handelt. Sie ist durch diachrone Grenzen gekennzeichnet und kann nicht als Salinarzyklus im Sinne eines isochronen erdgeschichtlichen Ereignisses interpretiert werden.

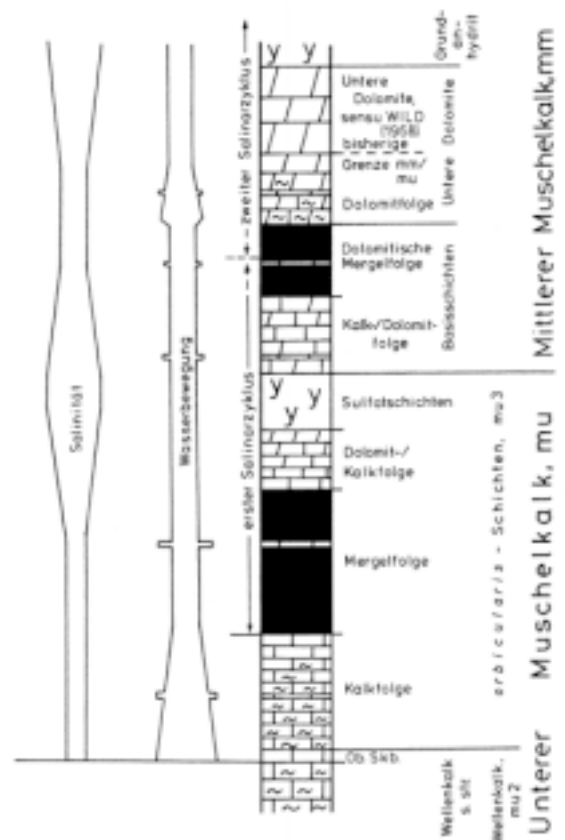


Abb. 5.3: Profil Geislingen am Kocher: Das Auftreten von Sulfaten wurde von SIMON (1982) als Maximalstadium des ersten Salinarzyklus an der Grenze zum Mittleren Muschelkalk interpretiert (s.a. HAGDORN et al. 1991).

Die höhere Streuung der Borkonzentrationen im oberen Teil der Abfolge (Kap. 4.7.2.2, Abb. 4.39) deutet auf eine fortschreitende Einschnürung des Muschelkalkbeckens hin. Ein anhaltender Rückgang der Borgehalte, der durch einen Wasseraustausch mit der Tethys infolge einer sich öffnenden Meeresverbindung erzeugt worden sein müßte, läßt sich in den bearbeiteten Profilen nicht beobachten.

Diese Daten sprechen gegen die von manchen Autoren geäußerte Vermutung, daß eventuell bereits zur Zeit des Unteren Muschelkalks über die Burgundische Pforte eine Meeresverbindung zur Tethys bestand (vgl. BRAUN 1983). Auch die Tatsache, daß die Borgehalte der Tonfraktion in südlicher Richtung zunehmen und innerhalb der Abfolgen zum Mittleren Muschelkalk hin ansteigen, spricht gegen die Öffnung einer Meeresstraße im Pelson (vgl. HAGDORN et al. 1991, MOSTLER 1993).

Die hohe Reproduzierbarkeit der relativen Borgehalts-Schwankungen ist im wesentlichen auf den Sachverhalt zurückzuführen, daß Illit in allen analysierten Tonfraktionen in quantitativer Hinsicht stets die vorherrschende Mineralphase ist. Aufgrund dieser Tatsache wird der Borgehalt der Tonfraktion offenbar nicht wesentlich durch potentiell borhaltige Fremdphasen beeinflusst. Aus der qualitativen und quantitativen mineralischen Zusammensetzung der Tonfraktion ergeben sich daher keine signifikanten Profilvermerkmale (vgl. SCHWARZ 1977, SCHRÖDER 1987).

Die gemessenen Bor-Konzentrationen lassen zwar keinen direkten Rückschluß auf die absolute Salinität im südlichen Germanischen Becken zu, es kann jedoch angenommen werden, daß der Salzgehalt zur Zeit des Unteren Muschelkalks kontinuierlich zugenommen hat. Die Salinitätschwankungen wurden im abgeschnürten, südlichen Germanischen Muschelkalkbecken durch eustatische bzw. klimatische Faktoren verursacht.

Die weitgehend identische Verteilung der Borgehalte in den Profilen zeigt (Kap. 4.7.2.2, Abb. 4.41), daß sich die lithostratigraphische Gliederung des Unteren Muschelkalks im wesentlichen an diachronen Faziesgrenzen orientiert. Da hierbei die Aspekte der Waltherschen Faziesregel weitgehend außer acht gelassen wurden, ist die Anwendbarkeit einer Leitbankstratigraphie im Unteren Muschelkalk grundsätzlich zu bezweifeln.

5.2 Postsedimentäre Prozesse

Während der Diagenese wurden die porenwasserreichen Karbonate stark kompaktiert. Ihr Wassergehalt ging dadurch mit zunehmender Sedimentüberdeckung zurück. Bis zu einer Versenkungstiefe von ca. 800-900 m kann angenommen werden, daß sich der Chemismus des Meerwassers auf die Zusammensetzung des Porenwassers übertragen hat (FÜCHTBAUER 1988).

Nach GENG (1995) vollzog sich die Zementation der Karbonate in mehreren Stufen (Kap. 4.8.2, Abb. 4.44). Der dispers verteilte Tonmineralanteil wurde hierbei in den Porenraum der mikritischen bzw. sparitischen Karbonatmatrix eingeschlossen. Im Verlauf der Karbonatdiagenese wurde dadurch die Sammelkristallisation der Calcite zum Teil behindert (Kap. 4.2).

Die rezente Verteilung der Tonminerale weist auf eine diagenetische Umwandlung der Illit-Smektite bzw. Smektite im zentralen Teil des Germanischen Beckens hin (Profile Lengfurt, Pforzheim und Obernsees). Die Umwandlung der quellfähigen Strukturen erfolgte wahrscheinlich ab einer Versenkungstiefe von 900 - 1000 m (vgl. VELDE 1995). Im Verlauf der Reaktion wurden durch Einbau von Kaliumionen in das Kristallgitter und sukzessive Dehydratation der smektitischen Anteile (p-T-Zunahme) immer illitreichere Wechsellagerungen gebildet (Kap. 4.4.5.4, *Two-solid-solution*-Modell, INOUE et al. 1988).

In den zentral gelegenen Bohrungen nimmt der smektitische Anteil innerhalb eines sehr kleinen Teufenintervalls relativ schnell ab, wobei die Kristallinität der Illite deutlich ansteigt. Dieser Zusammenhang belegt eine kontinuierliche Smektit-Illit-Transformation bei relativ geringer Versenkungstiefe in der Mitte des Sedimentationsbeckens. Ein großer Teil der primär abgelagerten Illit-Smektite bzw. Smektite wurde hier im Verlauf der postsedimentären Entwicklung bereits in Illite umgewandelt. In der weiter südlich gelegenen Bohrung Ühlingen konnte dagegen keine Zunahme der Illitkristallinität mit der Teufe beobachtet werden.

Es stellt sich daher die Frage, warum die Smektit-Illit-Umwandlung in den relativ flach versenkten Schichten des Unteren Muschelkalks über einen so geringen Teufenbereich hinweg erfolgte und warum sie ausschließlich im zentralen Beckenbereich stattfand. Dieser Effekt könnte möglicherweise durch eine höhere Subsidenzrate in der Beckenmitte und eine damit verbunde-

ne größere Sedimentüberdeckung verursacht worden sein. Andererseits würde auch ein hoher geothermischer Gradient zu einer schnellen Umwandlung der Illit-Smektite führen. In diesem Zusammenhang muß eine thermische Beanspruchung der Sedimente im Verlauf der tektonischen Genese des Rheingraben-Riftsystems entlang der NNE-SSW streichenden Beckenachse in Betracht gezogen werden. Die damit verbundene Verdünnung der Erdkruste im Tertiär könnte diesbezüglich eine entscheidende Rolle gespielt haben. Es ist daher anzunehmen, daß der p-T-gesteuerte Illitisierungsprozeß erst nach der weitgehenden Heraushebung der Muschelkalk-Abfolge in der jüngeren erdgeschichtlichen Vergangenheit zum Stillstand kam (Abb. 5.1: spätes Tertiär).

Wie bereits von KRALIK & SCHRAMM (1994) beobachtet wurde, zeigen Illite in Karbonatgesteinen gegenüber Tonschiefern offensichtlich eine generell höhere Kristallinität. KRALIK & SCHRAMM (1994) führten diesen Sachverhalt auf eine Kombination aus höherem Kaliumangebot je Illitkristall und dem verfügbaren rhomboedrischen Porenraum in Karbonaten zurück.

Unter den genannten Aspekten müssen auch für den quantitativ geringeren Chloritanteil diagenetische Bildungsprozesse in Betracht gezogen werden. Als Einflußfaktor scheint hierbei vor allem der Magnesiumgehalt des Meer- bzw. Porenwassers von Bedeutung zu sein (Kap. 4.4.5.6 u. 4.7.1). In der westlichen Randfazies führte dies u.a. zur Bildung von Magnesit. Darüber hinaus kann auch eine p-T-t-abhängige Umbildung nicht ausgeschlossen werden. Die relativ schlechte Korrelation der Illit- und Chlorit-Halbwertsbreiten weist jedoch auf unterschiedliche Bildungsbedingungen bzw. auf Wachstum zu unterschiedlicher Zeit hin (Kap. 4.6.1).

In der westlichen, klastisch entwickelten Randfazies (Bohrung Mersch) ist Chlorit wahrscheinlich durch Umwandlung primär eingetragener Kaolinite, Illit-Smektite oder Illite entstanden. Der Chloritisierungsprozeß wurde dort durch die höhere Permeabilität der Muschelsandsteinschichten begünstigt. Die rezente Tonmineralassoziation der Bohrung Mersch zeigt daher eine gewisse Ähnlichkeit mit der sog. Illit/Chlorit-Fazies paläozoischer Sedimente. Es ist anzunehmen, daß die Chloritisierung im Profil Mersch parallel zur Bildung von Magnesit im frühdiagenetischen Stadium erfolgte (Abb. 5.1).

Der nur im Röt auftretende Corrensit wurde im Verlauf der Diagenese in den Schichten des Buntsandsteins unter dem Einfluß Mg-haltiger Lösungen aus Smektiten gebildet. Geht man nach KÜBLER (1973) von einer Entstehungstemperatur zwischen 90 und 100 °C aus, so fällt die Corrensitbildung in den Zeitraum der größten Versenkungstiefe (Jura - Kreide, Abb. 5.1). Da Corrensit von vielen Autoren aus evaporitischen Gesteinsserien beschrieben wurde, kann sein Auftreten als faziessignifikant angesehen werden. Nach ROBERSON et al. (1999) handelt es sich bei diesem Mineral um eine eigenständige Phase im Mischkristallsystem Saponit - Chlorit.

Kaolinit kann im Unteren Muschelkalk als das einzige vollständig detritische Tonmineral angesehen werden. Da eine Entstehung im alkalischen Milieu der Karbonatsedimente sehr unwahrscheinlich erscheint, ist eine authigene Bildung weitgehend auszuschließen.

Von GENG (1995) wurden zwar sekundär gebildete Kaolinite aus den Muschelkalkschichten des Rheingrabens beschrieben, ihre Entstehung kann jedoch auf eine Zirkulation hydrothermalen

Fluide zurückgeführt werden, die sich im Verlauf des tertiären Riftinges über das Kluftsystem vollzog (GENG et al. 1996). Für die wesentlich weniger tief versenkten Schichten des übrigen Sedimentationsbeckens ist eine authigene Kaolinit-Genese nicht anzunehmen. Bezüglich der Kaolinite müssen somit Mineralbildungsalter > 240 Ma in Betracht gezogen werden.

Wie die Ergebnisse der isotopischen Datierung zeigen (Kap. 4.8), besitzen auch Illite aus Bohrprofilen, in denen keine teufenabhängige Zunahme der Illitkristallinität festgestellt werden konnte (Bohrung Ühlingen), junge $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Alterswerte. Es existiert somit außer der Smektit-Illit-Transformation ein weiterer diagenetischer Wachstumsprozeß.

Insgesamt liegen die berechneten Illit-Bildungsalter mit durchschnittlich 207 Ma deutlich unter dem Alter des Sedimentgesteins. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der von den meisten Autoren vertretenen Auffassung, daß die nichtkarbonatische Tonfraktion des Unteren Muschelkalks aus nicht oder nur wenig verändertem Verwitterungsmaterial besteht (u.a. FÜCHTBAUER 1950, STARKE 1970, TRUCKENBRODT 1976, LIPPMANN & BERTHOLD 1992).

Die Analyse des Illit-Wachstumsprozesses weist auf ein der Ostwald-Reifung ähnliches Korngrößenwachstum in einem geschlossenen Reaktionssystem hin (OSTWALD 1900). Diese Annahme wird durch die charakteristische Kristall-Morphologie der Illite (*Two-solid-solution*-Modell, INOUE et al. 1988), die logarithmische Normalverteilung der Kristallitgrößenhistogramme (BARONNET 1984) sowie durch einen Vergleich mit dem theoretischen Wachstumspfad nach EBERL et al. (1998) unterstützt. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist eine kontinuierliche Verringerung der freien Grenzflächenenergie sowie das Erreichen eines energetisch günstigeren Ordnungszustands.

Der Wachstumsprozeß der Ostwald Reifung setzt ein geschlossenes Reaktionssystem voraus, d.h. es erfolgt kein Stoffaustausch mit einem anderen Reaktionssystem. Ein solcher Zustand kann z.B. durch eine unzureichende Verbindung der Porenräume entstehen. In Gesteinen mit sehr geringer Permeabilität ist ein geschlossenes Reaktionssystem häufig aufgrund der sehr geringen Migrationsrate des Porenwassers gegeben. Dies läßt sich offenbar auf den dispers verteilten Tonmineralanteil in den Karbonaten des Muschelkalks übertragen. Aufgrund der geringen Porosität der mikritischen Matrix und der weitgehenden Zementation der Porenräume ist in den diagenetisch verfestigten Kalken kein hoher Fluiddurchsatz zu erwarten. Auch von KRALIK & SCHRAMM (1994) wird die Porenwasser-Migrationsrate in Karbonatgesteinen als außerordentlich gering eingeschätzt.

Die allmähliche Rekristallisation der Illite erfolgte wahrscheinlich über einen Lösungs-Fällungsprozeß, wobei das in Lösung gegangene Bor bei der Ausfällung wieder in die jüngeren Illite eingebaut wurde. Der synsedimentär erworbene Borgehalt der Illite steht somit nicht im Widerspruch zu deren jungem Mineralbildungsalter. Innerhalb der Muschelkalk-Abfolge fand dabei offensichtlich kein vertikaler Ausgleich der Borkonzentrationen statt. Auch die lithologischen Eigenschaften des Unteren Muschelkalks sprechen gegen einen vertikalen Austausch der Borgehalte (s.a. CHAMLEY 1989, S. 397: „The absence of any chemical gradient from limestones to marls in a given set of lithologic alternations points to the lack of appreciable vertical ion migration“).

Da es sich beim Unteren Muschelkalk um eine ebensolche Kalk-Mergel-Wechselfolge handelt, kann die Sequenz als eine alternierende Abfolge von mehr oder weniger karbonatreichen Bänken mit wechselndem Rückstandsgehalt und unterschiedlicher Permeabilität angesehen werden. Die geringere Porosität der weniger durchlässigen Lagen hat möglicherweise eine vertikale Migration der Spurenelemente verhindert. Auch tonführende Horizonte könnten sich als geochemische Barrieren ausgewirkt haben.

Während des späteren Mesozoikums und des Tertiärs wurden in vielen mitteleuropäischen Sedimenten hydrothermale Fluidbewegungen nachgewiesen. Vor dem Hintergrund der Ergebnisse ist anzunehmen, daß diese im Unteren Muschelkalk im wesentlichen über das offene Reaktionssystem der Klüfte verliefen. In der weitgehend zementierten Matrix der Karbonate wurde hierbei kein signifikantes Tonmineralwachstum ausgelöst.

In der jüngsten erdgeschichtlichen Vergangenheit (Quartär) gelangte ein Teil der Abfolge des Unteren Muschelkalks durch kontinuierliche Hebung und Erosion wieder an die Landoberfläche (Abb. 5.1). Rezent befinden sich die Sedimente des südlichen Germanischen Beckens im Einflußbereich meteorischer bzw. vadoser Wässer. Der Untere Muschelkalk kann diesbezüglich als ein zum Liegenden hin abgeschlossenes Kluftgrundwasser-Leitsystem angesehen werden, an dessen Untergrenze die Röttone einen hydraulischen Stauwasserhorizont bilden. Der Wasseraustausch mit den Schichten des Buntsandsteins ist dabei im wesentlichen auf tektonisch angelegte Störungsflächen beschränkt (BACKHAUS & SCHÖN 1985). In Anbetracht des höheren Wassergehalts der liegenden Schichten kann in diesem Bereich eine höhere Porenwasser-Migrationsrate angenommen werden. Hinweise darauf ergeben sich aus den vergleichsweise jungen $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Illit-Alterswerten im Bereich der Röt/Muschelkalkgrenze.

Die Herkunft und Entstehung der Nichtkarbonate muß daher stets im Zusammenhang mit der genetischen Entwicklung des Unteren Muschelkalks gesehen werden. Bezüglich der zeitlichen Einstufung der beschriebenen Prozesse wird für das südliche Germanische Becken das in Abbildung 5.1 dargestellte Modell vorgeschlagen.

Ausblick

Entgegen der allgemeinen Auffassung besteht die Tonmineralfraktion des Unteren Muschelkalks keineswegs aus weitgehend unverändertem, detritischem Verwitterungsmaterial. Ein erheblicher Teil der Nichtkarbonate entstand sekundär durch Neubildung im Zuge der Diagenese. Dies gilt vor allem für das in quantitativer Hinsicht dominierende Tonmineral Illit, das durch authigenes Korngrößenwachstum (Ostwald-Reifung) rekristallisiert wurde. Aufgrund der lithologischen Eigenschaften des Unteren Muschelkalks blieb jedoch während der Diagenese die geochemische Anpassung der Tonminerale an das marine Environment des südlichen Germanischen Beckens weitgehend erhalten. Die Nichtkarbonatfraktion des Unteren Muschelkalks liefert daher über die darin nachgewiesenen zyklischen Schwankungen des Borgehaltes gleichzeitig Hinweise auf die bei der Sedimentation herrschenden Salinitätsverhältnisse.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß sich insbesondere aus der Tonmineralfraktion in Verbindung mit konventionellen und isoto­pen-geochemischen Untersuchungen wichtige Faziesindikatoren und Zeitmarken ableiten lassen. Unter entsprechenden Voraussetzungen sollten diese Methoden auch auf die fossilfreien Bereiche des Oberen Muschelkalks und auf andere homogene Karbonatgesteinsfolgen anwendbar sein. Die Durchführung mineralogischer, geochemischer sowie geochronologischer Untersuchungen dürfte dort zu wertvollen neuen Erkenntnissen führen.

6. Literatur

- AIGNER, TH. (1979): Schill-Tempestite im Oberen Muschelkalk (Trias, SW-Deutschland). - N. Jb. Geol. Paläont., Abh., 157 (3), S. 326-343, Stuttgart.
- (1985): Storm depositional systems. Dynamic stratigraphy in modern and ancient shallow-marine sequences. - Lecture Notes in Earth Sci., 3, S. 1-174, Springer-Verlag, Berlin.
- AIGNER, TH. & BACHMANN, G.H. (1993): Sequence stratigraphy of the German Muschelkalk. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - S. 15-18, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- ALBERTI, F. v. (1834): Beitrag zu einer Monographie des bunten Sandsteins, Muschelkalks und Keupers und die Verbindung dieser Gebilde zu einer Formation. - 366 S., Cotta, Stuttgart u. Tübingen.
- ALLMANN, R. (1994): Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse, und Strukturbestimmung. - 228 S., Clausthaler Tektonische Hefte, 29, Verlag Sven von Loga, Köln.
- ALMON, W.R., FULLERTON, B. & DAVIES, D.K. (1976): Pore space reduction in Cretaceous sandstones through chemical precipitation of clay minerals. - J. Sedim. Petrol., 46, S. 89-96, Tulsa, Oklahoma.
- ALTANER, S.P. & BETHKE, C.M. (1988): Interlayer order in illite/smectite. - Am. Miner., 73, S. 766-774, Washington, D.C.
- ARCH, J. & MALTMAN, A. (1990): Anisotropic permeability and tortuosity in deformed wet sediments. - J. Geophys. Res., Vol. 95, B6, S. 9035-9045, Washington, D.C.
- ARONSON, J.L. & HOWER, J. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 2. Radiogenic argon evidence. - Geol. Soc. Amer. Bull., 87, S. 738-743, Boulder, Colorado.
- BACHMANN, G.H. & BRUNNER, H. (1998): Nordwürttemberg. Stuttgart, Heilbronn und weitere Umgebung. - Sammlung geol. Führer 90, Gebr. Borntraeger Verlag, Berlin.
- BACKHAUS, E. (1981): Der marin-brackische Einfluß im Oberen Röt Süddeutschlands - Z. dt. geol. Ges., 132, S. 361-382, Berlin.
- BACKHAUS, E. & FLÜGEL, E. (1971): Fazielle und geochemische Untersuchungen am Unteren Muschelkalk des Michelstädter Grabens (Odenwald). - Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., 99, S. 200-213, 2 Abb., 5 Tab., Taf. 15, Wiesbaden.
- BACKHAUS, E. & SCHÖN, F. (1985): Versuche zur Abhängigkeit einfacher bodenmechanischer Parameter bei veränderten Tonmineralgehalten am Odenwälder Buntsandstein. - In: HEITFELD, K.-H. (Hrsg., 1985): Ingenieurgeologische Probleme im Grenzbereich zwischen Locker- und Festgesteinen. - Springer-Verlag, Heidelberg.
- BAILEY, S.W. (1980): Structures of layer silicates. - In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (Hrsg., 1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. - S. 2-125, Miner. Soc., Monogr., 5, London.
- BAILEY, S.W. & BROWN, B.E. (1962): Chlorite polytypism: I. Regular and semi-random one-layer structures. - Am. Miner., 47, S. 819-850, Washington, D.C.
- BAIN, D.C. & SMITH, B.F.L. (1994): Chemical analysis. - In: WILSON, M.J. (Hrsg., 1994): Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. - S. 300-332, Chapman & Hall, London.
- BANFIELD, J.F. & EGGLETON, R.A. (1990): Transmission electron microscope study of biotite weathering. - Clays Clay Miner., 36, S. 47-60, Boulder, Colorado.
- BARG, H. (1933): Untersuchungen über Badischen Schaumkalk, Teil I. - Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N.F., 22, S. 121-142, 1 Kt., 3 Taf., Stuttgart.
- (1934): Untersuchungen über Badischen Schaumkalk, Teil II. - Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N.F., 23, S. 62-77, 8 Abb., Stuttgart.

- BARONNET, A. (1984): Growth kinetics of the silicates. A review of basic concepts. - *Fortschr. Miner.*, 62, S. 187-232, 28 Abb., Stuttgart.
- BAUSCH, W.M. (1980): Tonmineralprovinzen in Malmkalken. - *Erlanger Forsch., Reihe B, Naturwiss. u. Medizin*, Band 8, 33 Abb., 30 Tab., Erlangen.
- (1987): Significance and interpretation of the silt/clay ratio in insoluble residues of limestones. - *Chemie der Erde*, 46, S. 329-335, Jena.
- BAUSCH, W.M. & POLL, K.G. (1976): Nichtkarbonatische Rückstände von Malmkalken der Ostalpen. - *Geol. Rdsch.*, 65, (2), S. 579-592, Stuttgart.
- BEAUCHAMP, J. (1990): Diagenese et teneur en bore des illites; exemples pris dans l'Ardenne et le Briançonnais. - *Reunion Annuelle des Sciences de la Terre*. 13, 11 S., Soc. Geol. de France, Paris.
- BEAUCHAMP J., BENAOUISS, N. & COUREL, L. (1995): Ou etait donc le domaine marin dans le Maroc africain au Trias superieur? - *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie II. Sciences de la Terre et des Planetes* 321, 11, S. 1033-1040, Gauthier-Villars. Montrouge, France.
- BEAUFORT, D., BARONNET, A., LANSON, B. & MEUNIER, A. (1997): Corrensite; a single phase or a mixed-layer phyllosilicate in saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). - *Am. Miner.*, 82, 1-2, S. 109-124, Washington, D.C.
- BEAUFORT, D. & MEUNIER, A. (1994): Saponite, corrensite and chlorite-saponite mixed-layers in the Sancerre-Couy deep drill-hole (France). - *Clay Miner.*, 29, 1, S. 47-61, London.
- BECHER, A. (1965): Eine Tonmineralfolge vom Beckenrand zum Beckeninnern im Buntsandstein Nordost-Bayerns. - *Beitr. Miner. Petr.*, 11, S. 586-613, Heidelberg.
- BECKER, F. (1995): Die Forschungsbohrung Ühlingen 2: Buntsandstein und Muschelkalk am Südostrand des Schwarzwaldes zwischen Schlücht und Steina (Kreis Waldshut-Tiengen, SW-Deutschland). - unveröff. Diplomarb., Univ. Freiburg, 69 S., 19 Abb., 4 Fototaf., Freiburg im Breisgau.
- BECKER, F., LUTZ, M., HOPPE, A. & ETZOLD, A. (1997): Der Untere Muschelkalk am Südostrand des Schwarzwaldes - Lithostratigraphie und Gammastrahl-Log-Korrelationen. - *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, N.F. 79, S. 91-109, Stuttgart.
- BECKSMANN, E., (1954): Geologische Beschreibung der Höhle "Hohler Stein" (Gmkg. Eberstadt). - Dem Höhlen- und Heimatverein Eberstadt zugeeignet (maschinenschr. Manuskript), Heidelberg - Freiburg.
- BERNER, R.A. (1981), Kinetics of weathering and diagenesis. - In: LASAGA, A.C. & KIRKPATRICK, R.J. (Hrsg., 1981): Kinetics of geochemical processes. - *Reviews in Mineralogy* 8, S. 111-134, *Miner. Soc. Amer.*, Washington, D.C.
- BISCAYE, P.E. (1964): Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction. - *Am. Miner.*, 49, S. 1281-1289, Washington, D.C.
- BISH, D.L. & REYNOLDS, R.C. (1989): Sample preparation for X-ray diffraction. - In: BISH, D.L. & POST, J.E. (Hrsg., 1989): Modern powder diffraction. - *Reviews in Mineralogy* 20, S. 73-99, *Miner. Soc. Amer.*, Washington, D.C..
- BODINE, M.W. & MADSEN, B.M. (1987): Mixed-layer chlorite/smectites from a Pennsylvanian evaporite cycle, Grand County, Utah. - *Proc. Intern. Clay Conf.*, 8, S. 85-93.
- BOHOR, B.F. & GLUSKOTER, H.J. (1973): Boron in illite as an indicator of paleosalinity of Illinois coals. - *J. Sedim. Petrol.*, 43, 4, S. 945-956, Abb. 1-5, Tulsa, Oklahoma.
- BOLES, J.R. & FRANKS, S.G. (1979): Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. - *J. Sedim. Petrol.*, 49, S. 55-70, Tulsa, Oklahoma.

- BONHOMME, M.G. (1987): Type of sampling and comparison between K-Ar and Rb-Sr isotopic dating of fine fractions from sediments in attempt to date young diagenetic events. - Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sec.), 65, S. 209-222, Elsevier, New York.
- BONHOMME, M.G. BÜHMANN, D. & BESNUS, Y. (1983): Reliability of K-Ar dating of clays and silifications associated with vein mineralizations in Western Europe. - Geol. Rdsch., 72, S. 105-117, 2 Abb., 2 Tab., Stuttgart.
- BORNEMANN, I.G. (1886): Über den Muschelkalk. - Jb. preuß. geol. L.-Anst., 1888, S. S. 417-439, Berlin.
- BRADLEY, W.F. (1945): Diagnostic criteria for clay minerals. - Am. Miner., 30, S. 704-713, Washington, D.C.
- BRAITSCHE (1971): Salt deposits, their origin and composition. - 297 S., Springer-Verlag, Berlin.
- BRAUCKMANN, F.J. (1984): Hochdiagenese im Muschelkalk der Massive von Bramsche und Vlotho. - Bochumer Geol. Geotechn. Arb., 14, 195 S., Bochum.
- BRAUN, J. (1983): Mikropaläontologische und sedimentologische Untersuchungen an einem Profil im Unteren Muschelkalk in der Wutachschlucht (SE-Schwarzwald). - Unveröff. Diplomarb., Univ. Tübingen, 61 S., Tübingen.
- BRIGATTI, M.F. & POPPI, L. (1984): Crystal chemistry of corrensite: a review. - Clays Clay Miner., 32, S. 391-399, Boulder, Colorado.
- BRINDLEY, G.W. (1980): Quantitative X-ray analysis of clays. - In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (Hrsg., 1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. - Miner. Soc., Monogr., 5, S. 411-438, London.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (Hrsg., 1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. - 495 S., Miner. Soc., Monogr. 5, London.
- BRINDLEY G.W. & GILLERY, F.H. (1956): X-ray identification of chlorite species. - Am. Miner., 41, S. 169-186, Washington, D.C.
- BROCKAMP, O., CLAUER, N. & ZUTHER, M. (1994): K-Ar dating of episodic Mesozoic fluid migrations along the fault system of Gernsbach between the Moldanubian and Saxothuringian (northern Black Forest, Germany). - Geol. Rdsch., 83, 1, S. 180-185, Stuttgart.
- BROWN, G. (1955): The effect of isomorphous substitutions on the intensities of 00l reflections of mica- and chlorite type structures. - Miner. Mag., 30, S. 657-665, London.
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. (1980): X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. - In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (Hrsg.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. - Miner. Soc. Monogr. 5, S. 305-359, London.
- BRUNTON, G. (1955): Vapour pressure glycolation of oriented clay minerals. - Am. Miner., 40, S. 124-126, Washington, D.C.
- CARROLL, D. (1958): The role of clay minerals in the transportation of iron. - Geochim. Cosmochim. Acta, 14, S.1-27, London.
- (1959): Ion exchange in clays and other minerals. - Geol. Soc. Amer. Bull., 70, S. 749-780, Boulder, Colorado.
- CHAMLEY, H. (1989): Clay sedimentology. - 623 S., 234 Abb., 65 Tab., Springer-Verlag, Berlin.
- CHEN, P.-Y. (1977): Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. Department of Natural Resources Geological Survey, Occasional Paper 21, Bloomington, Indiana.
- CHRISTMANN, H. (1995): Mineralogische und geochemische Untersuchungen in Bank- und Schwammfazies im mittleren und höheren Weißen Jura (Kimmeridge - Tithon) Süddeutschlands. - 124 S., Diss. Univ. Heidelberg, Heidelberg.

- CHURCHMANN, G.J., WHITTON, J.S., CLARIDGE, G.G.C. & THENG, B.K.G. (1984): Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. - *Clays Clay Miner.*, 32, 4, S. 241-248, Boulder, Colorado.
- CLAUER, N. & CHAUDHURI, S. (1995): *Clays in crustal environments. Isotope dating and tracing.* - Springer-Verlag, Berlin.
- CLAUER, N., CHAUDHURI, S., KRÁLIK, M. & BONNOT-COURTOIS, C. (1993): Effects of experimental leaching on Rb-Sr and K-Ar isotopic systems and REE contents of diagenetic illite. - *Chem. Geol.*, 103, S. 1-4, Elsevier, New York.
- CLAUER, N., O'NEIL, S., FURLAN, S. & MOSSMANN, J.-R. (1996 a): Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris Basin, France: a reply to the discussion by Spötl et al. - *Clay Miner.*, 31, 2, S. 209-215, London.
- CLAUER, N., ŠRODOŇ, J., FRANCU, J. & SUCHA, V. (1997): K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite. - *Clay Miner.*, 32, S. 181-196, London.
- CLAUER, N., ZWINGMANN, H. & CHAUDHURI, S. (1996 b): Extent and importance of the Liassic hydrothermal activity in Western Europe based on isotopic constraints from contemporaneous mica-type minerals. - *Clay Miner.*, 31, S. 301-318, London.
- CLENNEL, M.B., BROWN, K.M., DEWHURST, D.N. & WESTBROOK, G.K. (1993): Microfabrics associated with the development of anisotropic hydraulic conductivity (permeability) in mudrocks. - *Geofluids'93, Contributions to an international conference on fluid evolution, migration and interaction in rocks*, S. 228-232, Belfast.
- COLBECK, S.C. (1986): Statistics of coarsening in water-saturated snow. - *Acta Metallurgica*, Vol. 34, S. 347-352.
- COUCH, E.L. (1971): Calculation from paleosalinities from boron and clay mineral data. - *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 55, S. 1829-1837, 5 Abb., 1 Tab, Tulsa, Oklahoma.
- COUCH, E.L. & GRIM, R.E. (1968): Boron fixation by illites. - *Clays Clay Miner.*, 16, S. 248-256, Boulder, Colorado.
- DALLA TORRE, M., LIVI, K.J.T., VELEN, D.R., FREY, D. (1996): White K-mica evolution from phengite to muscovite in shales and shale matrix melange, Diabolo Range, California. - *Contrib. Miner. Petrol.*, 123, S. 390-405, Springer-Verlag, Berlin.
- DALRYMPLE, G.B. & LANPHERE, M.A. (1969): Potassium-argon dating. Principles, techniques and applications to geochronology. - W.H. Freeman & Co., San Francisco.
- DOUBINGER & BÜHMANN (1981): Röt bei Borken und bei Schlüchtern (Hessen, Deutschland), Palynologie und Tonmineralogie. - *Z. dt. geol. Ges.*, 132, S. 421-449, Berlin.
- DOWDY, R.H. & MORTLAND, M.M. (1968): Alcohol-water interactions on montmorillonite surfaces: II. Ethylene glycol. - *Soil Science*, 105 (1), S. 36-43, Baltimore.
- DREVER, J.I. (1973): The preparation of oriented clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a filter membrane peel technique. - *Am. Miner.*, 58, S. 553-554, Washington, D.C.
- DRIEF, A. & NIETO, F. (1999): The effect of dry grinding on antigorite from Mulhacén, Spain. - *Clays Clay Miner.*, 47, 4, S. 417-424, Boulder, Colorado.
- DRITS, V.A., EBERL, D.D. & ŠRODOŇ, J. (1998): XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. - *Clays Clay Miner.*, 46, S. 38-50, Boulder, Colorado.
- DRONKERT, H., BLÄSI, H.-R. & MATTER, A. (1990): Facies and origin of triassic evaporites from the Nagra boreholes, Northern Switzerland. - Nagra Technical Report 87-02, Geol. Inst. Univ. Bern.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1970): The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. - *Sedimentology*, 15, S. 281-346, Blackwell Science, Oxford.

- DUVAL, B., CRAMEZ, C. & VAIL, P. (1992): Types and hierarchy of stratigraphic cycles. - Abstracts of Intern. Symp. Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy of European basins, S. 44-45, Dijon.
- EAGAR, R.M.C. (1962): Boron contents in relation to organic carbon in certain sediments of the British Coal Measures. - *Nature*, 196, S. 428-431, London.
- EBERL, D.D., DRITS, V.A. & ŚRODOŃ, J. (1998): Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. - *Am. Journal of Science*, Vol. 298, S. 499-533, New Haven, Conn.
- EBERL, D.D., DRITS, V.A., ŚRODOŃ, J., & NÜESCH, R., (1996, revised 2/3/99): MudMaster: a program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. - U.S. Geological Survey Open File Report, S. 96-171, Boulder, Colorado.
- EBERL, D.D., & ŚRODOŃ, J., (1988): Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. - *Am. Miner.*, 73, S. 1335-1345, Washington, D.C.
- EBERL, D.D., & ŚRODOŃ, J., KRALIK, M., TAYLOR, B.E. & PETERMANN, Z.E. (1990): Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. - *Science*, Vol. 248, S. 474-477, Washington, D.C.
- ECK, H. v. (1880): Beitrag zur Kenntnis des süddeutschen Muschelkalks. - *Z. dt. geol. Ges.*, 32 (1), S. 32-55, 1 Taf., Berlin.
- ELDERFIELD, H. (1976): Hydrogeneous material in marine sediments: excluding manganese nodules. - In: RILEY, J.P. & CHESTER, R. (Hrsg., 1976): *Chemical oceanography*, Vol. 5. - S. 137-216, Academic Press, New York.
- ELLINGBOE, J. & WILSON, J. (1964): A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals. - *J. Sedim. Petrol.*, 34, S. 412-418, Tulsa, Oklahoma.
- EMMERT, U. (1985): Der Muschelkalk in der Bohrung Obernsees. - *Geologica Bavaria*, 88, S. 97-102, München.
- EMMERT, U., GUDDEN, H., HAUNSCHILD, H. MEYER, R.K.F., RISCH, H. SCHMID, H. SCHUH, H. & STETTNER, G. (1985): Bohrgut-Beschreibung der Forschungsbohrung Obernsees. - *Geologica Bavaria*, 88, S. 23-47, München.
- ENGELHARDT, W. v. (1952): Röntgenographische Tonuntersuchungen mit dem Zählrohrgerät der Firma Philips. - *Dt. geol. Ges., Zs.*, Bd. 103, S. 405, 431, Berlin.
- (1955): Möglichkeiten der quantitativen Röntgenanalyse von Mineralgemischen (abgekürzte Zusammenfassung). - *Geol. Rdsch.*, 43 (2), S. 568-572, Stuttgart.
- ERNST, W. (1963): Diagnose der Salinitätsfazies mit Hilfe des Bors. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 10, S. 253-266, 1 Taf., 3 Abb., Krefeld.
- EUGSTER, H.P. & HARDIE, L.A. (1978): Saline Lakes. - In: LERMAN, A.B. (Hrsg., 1978): *Lakes - Chemistry, Geology, Physics*. - S. 237-293, Springer-Verlag, Berlin.
- EVANS, J.A. (1996): Dating the transition of smectite to illite in Palaeozoic mudrocks using the Rb-Sr whole rock technique. - *Journ. Geol. Soc.*, Vol. 153, S. 101-108, 3 Abb., 6 Tab., London.
- FAIRCHILD, I.J., HENDRY, G., QUEST, M. & TUCKER, M. (1988): Chemical analysis of sedimentary rocks. Boron paleosalinity studies. - In: TUCKER, M. (Hrsg., 1988): *Techniques in sedimentology*. - S. 342-344, Blackwell Science, Oxford.
- FEITKNECHT, W. & MICHAELIS, W. (1962): Über die Hydrolyse von Eisen(III)-perchlorat-Lösungen. - *Helv. Chim. Acta*, 26, S. 212-224, New York.
- FIEDLER, G. (1966): Quantitative röntgenographische Phasenanalyse von Mineralen. Teil I: Bestimmung von Quarz, Kaolinit und Montmorillonit. - *Z. angew. Geol.*, 12 (3), S. 130-135, 1 Abb., Berlin.
- FLÜCKIGER, A., NÜESCH, R. & MADSEN, F.T. (1994): Anhydritquellung. - In: KOHLER, E.E. (1994): *Ber. d. DTTG, Beitr. Jahrestg. Regensburg*, S. 146-153, J.F. Wagner, Trier.

- FLÜGEL, H.W. (1968): Some notes on the insoluble residues in limestones. - In: MÜLLER, G. & FRIEDMANN, G. (Hrsg., 1968): Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe, S. 46-54, 2 Abb., Springer-Verlag, Berlin.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. - 225 S., 83 Abb., 59 Tab., Springer-Verlag, Berlin.
- FRANK, M. (1928): Zur Stratigraphie und Paläogeographie des Wellengebirges im südlichen Schwarzwald. - Jh. Ver. vaterl. Naturkd. Württ., 84, S. 24-60, 4 Abb., Stuttgart.
- (1931): Marine Straßen und Faunenwanderungswege in Süddeutschland zur Triaszeit. - Geol. Rdsch., 22, S. 1-11, Stuttgart.
 - (1936) Der Faziescharakter der Schichtgrenzen der süddeutschen und kalkalpinen Trias. - Cbl. Miner. Geol. Paläont., (B), 1936, S. 475-502, Stuttgart.
- FRANKE, W. & PAUL, J. (1982): Über den Ursprung der Rotfärbung in Sedimentgesteinen aus der Bohrung Schwarzbachtal 1. - Senckenbergiana lethaea, 63, S. 285-292, Frankfurt.
- FRANTZEN, W. U. KOENEN, A. v. (1889): Über die Gliederung des Wellenkalks im mittleren und nordwestlichen Deutschland. - Jb. kgl. preuss. geol. L.-Anst. u. Bergakad., 1888, S. 440-452, Berlin.
- FREDERICKSON, A.F. & REYNOLDS, R.C. (1960): Geochemical method for determining paleosalinity. - Proc. 8th Natl. Conf. on Clays Clay Miner., 1959, S. 203-213, 5 Abb., 2 Tab., Pergamon Press, New York.
- FRIEDEL, C.-H. (1987): Alter und Genese transversaler Stylolithen im Unteren Muschelkalk (Mittlere Trias) Thüringens/DDR. - Z. geol. Wiss., 15 (1), S. 105-116, 7 Abb., Berlin.
- (1992): Bending of stylolite columns: Control by sedimentary structures and stress. - IAS 13th regional meeting on sedimentology, Jena.
- FRIEDEL, G. (1988): Die lithofaziellen Einheiten des Mittleren Muschelkalks (mm) am Unteren Neckar: Stratigraphie und Genese. - 122 S., Diss. Univ. Heidelberg, Heidelberg.
- FRIEDEL, G. & SCHWEIZER, V. (1991): Anhydrit und Gips - ihre Verteilung im Mittleren Muschelkalk nördlich von Heilbronn. - Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N.F., 73, S. 187-203, 5 Abb., 1 Tab., 1 Taf., Stuttgart.
- FÜCHTBAUER, H. (1950): Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalkes mit besonderer Berücksichtigung der Mineralneubildungen. - Heidelb. Beitr. Miner. Petrogr., Bd. 2, S. 235-254, Heidelberg.
- (1963): Zum Einfluß des Ablagerungsmilieus auf die Farbe von Biotiten und Turmalinen. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 10, S. 331-336, 3 Abb., Krefeld.
 - (1967): Der Einfluß des Ablagerungsmilieus auf die Sandstein-Diagenese im Mittleren Buntsandstein. - Sedim. Geol., 1, S. 159-179, Elsevier, Amsterdam.
 - (1983): Facies controls on sandstone diagenesis. - In: PARKER, A. & SELLWOOD, B.W. (Hrsg., 1983): sediment diagenesis. - Nato ASI Series C, 115, S. 269-288, D. Reidel, Dordrecht.
 - (1988): Sandsteine. - In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg., 1988): Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine. - S. 97-184, Schweizerbart, Stuttgart.
- FÜCHTBAUER, H. & GOLDSCHMIDT, H. (1959): Die Tonminerale der Zechsteinformation. - Beitr. Miner. Petr., 6, S. 320-345, Würzburg.
- FÜCHTBAUER, H. & RICHTER, D.K. (1988): Karbonatgesteine. - In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg., 1988): Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine. - S. 233-434, Schweizerbart, Stuttgart.
- FURLAN, S., CLAUER, N., CHAUDURI, S. & SOMMER, F. (1996): K transfer during burial diagenesis in the Mahakam Delta basin (Kalimantan, Indonesia). - Clays Clay Miner., 44, S. 157-169, Boulder, Colorado.

- GAERTNER, H. & RÖHLING, H.-G. (1993): Zur lithostratigraphischen Gliederung und Paläogeographie des Mittleren Muschelkalks im Nordwestdeutschen Becken. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - S. 85-103, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- GARVIE, L.A.J., METCALFE, R. (1997): A vein occurrence of co-existing talc, saponite and corrensite, Builth Wells, Wales. - *Clay Miner.*, 32, 2, S. 223-240, London.
- GAUDETTE, H.E., GRIM, R.E. & METZGER, C.F. (1966): Illite: a model based on the sorption behaviour of cesium. - *Am. Miner.*, 51, S. 1649-1656, Washington, D.C.
- GAUPP, R., MATTER, A., PLATT, J., RAMSEYER, K. & WALZEBRUCK, J. (1993): Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegend) gas reservoirs, Northwest Germany. - *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 77, S.1111-1128, Tulsa, Oklahoma.
- GENG, A. (1995): Diagenesis of the Middle Triassic Muschelkalk, Southwestern Germany. - Diss. Univ. Heidelberg, 86 S., Heidelberg.
- GENG, A., WARR, L.N. & BECHSTÄDT, T. (1996): Clay mineral crystallinity of diagenetic grade Middle Triassic Muschelkalk of the Rhine Graben, Southwest Germany. - *Acta Univ. Carolinae Geologica*, 38, S. 193-201, Heidelberg.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG (1995): Symbolschlüssel Geologie (Teil I) und Bodenkunde Baden-Württemberg. - *Inform. geol. L.-Amt Bad.-Württ.*, 5, S. 29-31, Freiburg im Breisgau.
- GEYER, O.F. & GWINNER, M.P. (1991): Geologie von Baden-Württemberg. - 4. Aufl., 472 S., Schweizerbart, Stuttgart.
- GIBBS, R.J. (1965): Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. - *Am. Miner.*, 50, S. 741-751, Washington, D.C.
- (1968): Clay mineral mounting techniques for X-ray diffraction analysis: a discussion. - *J. Sedim. Petrol.*, 38, S. 242-243, Tulsa, Oklahoma.
- GLASMANN, J.R., LARTER, S., BRIEDIS, N.A. & LUNDEGARD, P.D. (1989): Shale diagenesis in the Bergen high area, North Sea. - *Clays Clay Miner.*, 37, S. 97-112, Boulder, Colorado.
- GOLDBERG, E.D. & ARRHENIUS, G.O.S. (1958): Chemistry of pacific pelagic sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, S. 153-212, London.
- GOLDBERG, S. & GLAUBIG, R.A. (1986): Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite and illite. - *Soil Science Soc. Amer. Journ.*, 50, 6, S. 1442-1448, Madison, Wisc.
- GOLDSCHMIDT, V.M. & PETERS, C. (1932): Zur Geochemie des Bors. Teil I u. II. - *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl.*, S. 402-407 u. 528-545, Göttingen.
- GOLDSMITH, J.R. & GRAF, D.L. (1958): Relations between lattice constrains and composition of the Ca-Mg carbonates. - *Am. Miner.*, 43, S. 84-101, Washington, D.C.
- GOLDSMITH, J.R. & LAVES, F. (1954): The microcline-sanidine stability relations. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5: S 1-19, London.
- GORSKI, W. (1969): Ein Vergleich verschiedener Verfahren der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse. - *N. Jb. Miner., Abh.*, 111 (3), S. 279-288, Schweizerbart, Stuttgart.
- GÖTZ, A.E. (1996): Fazies und Sequenzanalyse der Oolithbänke (Unterer Muschelkalk, Trias) Mitteldeutschlands und angrenzender Gebiete. - *Geol. Jb. Hessen*, 124, S. 67-86, Wiesbaden.
- GÖTZ, A.E. & FEIST-BURKHARDT, S. (1999): Sequenzstratigraphische Interpretation der Kleinzyklen im Unteren Muschelkalk (Mitteltrias, Germanisches Becken). - *Zbl. Geol. Paläont., Teil I*, H. 7-9, S. 1205-1219, Stuttgart.

- GREW, E.S. (1996): Borosilicates (exclusive of tourmaline) and boron in rockforming minerals in metamorphic environments. - In: GREW, E.S. & ANOVITZ, L.M. (Hrsg., 1996): Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. - Reviews in Mineralogy 33, S. 387-480, Min. Soc. Amer., Washington, D.C.
- GRIM, R.E. & JOHNS, W.D. (1954): Clay mineral investigation of sediments in the northern Gulf of Mexico. - *Clays Clay Miner.*, 2, S. 81-103, Boulder, Colorado.
- GUDDEN, H. & SCHMID, H. (1985): Die Forschungsbohrung Obernsees - Konzeption, Durchführung und Untersuchung der Metallführung. - *Geologica Bavaria*, 88, S. 2-21, München.
- GYGI, R.A. (1969): Zur Stratigraphie der Oxford-Stufe (oberes Jura-System) der Nordschweiz und des Süddeutschen Grenzgebietes. - Beiträge zur geologischen Karte der Schweiz, N. F., 136, 122 S., 11 Abb., 9 Tab., 13 Taf., Bern-Zürich.
- HAGDORN, H. (Hrsg.) in coop. with SIMON, TH. & SZULC, J. (1991): Muschelkalk - A field guide. - 80 S., 78 Abb., 1 Tab., Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- HAGDORN, H., HICKETHIER, H., HORN, M. & SIMON, TH. (1987): Profile durch den hessischen, unterfränkischen und baden-württembergischen Muschelkalk. - *Geol. Jb. Hessen*, 115, S. 131-160, Wiesbaden.
- HAGDORN, H., HORN, M. & SIMON, TH. (1993): Vorschläge für eine lithostratigraphische Gliederung und Nomenklatur des Muschelkalks in Deutschland. In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - S. 39-46, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - 288 S., Sonderb. d. Ges. f. Naturkunde in Württemb., Bd. 2, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- HAGDORN, H. & SIMON, TH. (1988): Geologie und Landschaft des Hohenloher Landes. - *Forsch. Württ. Franken*, 28, 192 S., 2. Aufl., Sigmaringen.
- HAGEDORN, B. & LIPPOLT, H.J. (1994): Isotopische Alter von Zerrüttungszonen als Altersschranken der Freiamt-Sexau-Mineralisation (Mittlerer Schwarzwald). - *Abh. geol. L.-Amt Bad.-Württ.*, 14, S. 205-219, Freiburg im Breisgau.
- HALLAM, A. (1992): Phanerozoic sea-level changes. - The perspectives in paleobiology and earth history series. - 266 S., Columbia University Press, New York.
- HALLIDAY, A.N. & MITCHELL, J.G. (1984): K-Ar ages of clay-size concentrates from the mineralization of the Pedrouches Batholit, Spain, and evidence of Mesozoic hydrothermal activity associated with the breakup of Pangea. - *Earth Plant. Sci. Lett.*, 68, S. 239-289, 3 Abb., 1 Tab., Amsterdam.
- HAMILTON, P.J., KELLEY, S. & FALICK, A.E. (1989): K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs. - *Clays Clay Miner.*, 24, S. 215-231, Boulder, Colorado.
- HAQ, B.U., HARDENBOL, J. & VAIL, P.R. (1987): Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. - *Science*, 235, S. 1156-1167, Washington, D.C.
- HARDER, H. (1959): Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil II: Bor in Sedimenten. - *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, II., math.-phys. Kl., S. 123-183, Göttingen.
- (1961): Einbau von Bor in detritische Tonminerale. Experimente zur Erklärung des Borgehaltes toniger Sedimente. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21, S. 284-294, London.
- (1963): Inwieweit ist das Bor ein marines Leitelement? - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 10, S. 239-252, 2 Abb., 6 Tab., Krefeld.
- (1970): Boron content of sediments as a tool in facies analysis. - *Sedim. Geol.*, 4, S. 153-175, Elsevier, Amsterdam.
- HARDY, R. & TUCKER, M. (1988): X-ray powder diffraction of sediments. - In: TUCKER, M. (Hrsg., 1988): Techniques in sedimentology. - S. 191-228, Blackwell Science, Oxford.

- HATHAWAY, J.C. (1958): Procedure for clay mineral analysis used in the sedimentary petrology laboratory of the U.S. Geological Survey. - *Clays Clay Miner.*, 3, S. 8-13, Boulder, Colorado.
- HAUNSCHILD, H. & SCHRÖDER, B. (1960): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1:25.000, Bl. Nr. 6237: Grafenwöhr, 88 S., München.
- HECHT, L., FREIBERGER, R., GILG, H.A., GRUNDMANN, G. & KOSTITSYN, Y.A. (1999): Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates; genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Goepfersgruen (Fichtelgebirge, Germany). - *Chemical Geology*, 155, 1-2, S. 115-130, Elsevier, Amsterdam.
- HEIM, D. (1990): Tone und Tonminerale. Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie. - 157 S., Enke Verlag, Stuttgart.
- HELING, D. (1988): Ton- und Siltsteine. - In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg., 1988): *Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine*. - S. 185-232, Schweizerbart, Stuttgart.
- HELLER-KALLAI, L., NATHAN, Y. & ZAK, I. (1973): Clay mineralogy of Triassic sediments in southern Israel and Sinai. - *Sedimentology*, 20, S. 513-521, Blackwell Science, Oxford.
- HELLMANN, K.N. (1982): Dating of the Anisian-Ladinian boundary in the Alps. - In: ODIN, G.S. (Hrsg., 1982): *Numerical dating in stratigraphy, Part II*. - S. 868-871, Wiley & Sons, New York.
- HELLMANN, K.N. & LIPPOLT, H.J. (1981): Calibration of the Middle Triassic time scale by conventional K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of alkali feldspars. - *J. Geophysics*, 50, S. 73-88.
- HENRY, D.J. & DUTROW, B.L. (1996): Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. - In: GREW, E.S. & ANOVITZ, L.M. (Hrsg., 1996): *Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry*. - *Reviews in Mineralogy* 33, S. 503-557, Min. Soc. Amer., Washington, D.C.
- HEROLD, R. (1968): Die Herstellung von lufttrockenen oder glyzeringesättigten Texturpräparaten für die röntgenographische Untersuchung von blättchenförmigen Tonmineralen durch Zentrifugieren auf Membranfilter. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 2, S. 93-95, Schweizerbart, Stuttgart.
- HILLIER, S. (1995): Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. - In: VELDE, B. (Hrsg., 1995): *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. - S. 162-219, Springer-Verlag, Berlin.
- HINZE, C. (1967): Der Obere Buntsandstein (Röt) im südniedersächsischen Bergland. - *Geol. Jb.*, 84, S.637-716, Hannover .
- HOHL, R. (Hrsg., 1985): *Die Entwicklungsgeschichte der Erde*. - 7. Aufl., 703 S., Verlag W. Dausien, Hanau.
- HOLSER, W.T. (1979): Mineralogy of evaporites. - In: BURNS, E.G. (Hrsg., 1979): *Marine minerals*, *Miner. Soc. Amer.*, short course notes, S. 211-286, Washington, D.C.
- HOOKS, W.G. & INGRAM, R.L. (1955): The clay minerals and the iron oxide minerals of the Triassic "Red Beds" of the Durham Basin, North Carolina. - *Amer. Journ. Sci.*, Vol. 253, S. 19-25, New Haven, Conn.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, E.M. & PERRY, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, S. 725-737, Boulder, Colorado .
- HOWER, J. & MOWATT, T.C. (1966): The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. - *Am. Miner.*, 51, S. 825 - 854, 4 Tab, Washington, D.C.
- HUANG, S.L. (1989): The influence of disaggregation methods on X-ray diffraction of clay minerals. - *J. Sedim. Petrol.*, 59 (6), S. 997-1001, Tulsa, Oklahoma.
- INOUE, A., KOHYAMA, N., KITAGAWA, R. & WATANABE, T. (1987): Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. - *Clays Clay Miner.*, 35, 2, S.111-120, Boulder, Colorado.

- INOUE, A., VELDE, B., MEUNIER, A. & TOUCHARD, G. (1988): Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. - *Am. Miner.*, 73, S.1325-1334, Washington, D.C.
- JABOYEDOFF, M. & COSCA, M. (1999): Dating incipient metamorphism using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology and XRD modeling: a case study from the Swiss Alps. - *Contrib. Miner. Petrol.*, 135, S. 93-113, Springer-Verlag, Berlin.
- JASMUND, K. (1993): Bildung und Umbildung von Tonmineralen. - In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg., 1993): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt.* - S. 168-192, Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg., 1993): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt.* - 490 S., Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- JCPDS International Centre for Diffraction Data formerly the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1986): Powder diffraction file. Inorganic phases: alphabetical index (chemical and mineral name). - 618 S., International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pa.
- JENKINS, R. (1989): Instrumentation and experimental procedures. - In: BISH, D.L. & POST, J.E. (Hrsg., 1989): *Modern powder diffraction.* - *Reviews in Mineralogy* 20, S. 19-72, Miner. Soc. Amer., Washington, D.C.
- JOHNS, W.D. (1963): Die Verteilung von Chlor in rezenten marinen und nichtmarinen Sedimenten. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 10, S. 215-230, 14 Abb., 3 Tab., Krefeld.
- JUBITZ, K.B. (1958): Zur feinstratigraphisch-geochemischen Horizontierungsmethodik in Kalksedimenten (Trias). - *Geologie*, 7, S. 863-923, Berlin.
- KENDALL, C.G.S. & SKIPWITH, P.A.E. (1969): Geomorphology of a recent shallow-water carbonate province: Khor al Bazan, Trucial Coast, Southwest Persian Gulf. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 80 (5), S. 865-895, Boulder, Colorado.
- KEREN, R. & MEZUMAN, U. (1981): Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. - *Clays Clay Miner.*, 29, 3, S. 198-204, Boulder, Colorado.
- KEREN, R. & O'CONNOR, G.A. (1982): Effect of exchangeable ions and ionic strength on boron adsorption by montmorillonite and illite. - *Clays Clay Miner.*, 30, 5, S. 341-346, Boulder, Colorado.
- KERN, A. (1992): Präzisionspulverdiffraktometrie: Ein Vergleich verschiedener Methoden. - 175 S., Diplomarb. Univ. Heidelberg, Heidelb. Geowiss. Abh., 58, Heidelberg.
- KIRSCHNER, H. (1987): Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse. - 3. Aufl., 193 S., Vieweg, Brunswick.
- KISCH, H.J. (1991): Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. - *Journ. Metam. Geol.*, 9, S. 31-46, Blackwell Science, Oxford.
- KISCH, H.J. & FREY, M. (1987): Appendix: effect of sample preparation on the measured 10-Å peak width of illite (illite 'crystallinity'). In: FREY, M. (Hrsg., 1987): *Low Temperature Metamorphism.* - S. 301-304, Blackie & Son, Glasgow.
- KLEINSCHNITZ, M. (1996): Fazies, Diagenese und Geochemie des Unteren Muschelkalks am Südwestrand der Querfurter Mulde (Sachsen-Anhalt). - 311 S., Diss. Univ. Heidelberg, Heidelberg.
- KLOTZ, W. (1990): Zyklische Gliederung des Unteren Muschelkalks („Wellenkalk“) auf der Basis von Sedimentations-Diskontinuitäten. - *Zbl. Geol. Paläont.*, 9/10, S. 1359-1367, Stuttgart.
- (1991): Zementation und differentielle Kompaktion im Unteren Muschelkalk („Wellenkalk“). - *Zbl. Geol. Paläont.*, 11, S. 1603-1610, Stuttgart.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. (1974): X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. - John Wiley & Sons.

- KNAUST, D. (1995): Sequenzstratigraphie und Mikrofazies im Unteren Muschelkalk am Südrand des Thüringer Beckens. - *Nachr. Dt. Geol. Ges.*, 54, S. 100-101, Hannover.
- KONTA, J. (1991): Phyllosilicates in rivers: result of weathering, erosion, transportation and deposition. - *Proc. 7th Euroclay Conf. Dresden, '91*, S. 617-622, Greifswald.
- KÖSTER, H.M. (1993): Beschreibung einzelner Tonminerale. - In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg., 1993): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. - S. 33-88, Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- (1995): Die röntgenographische Identifizierung der silikatischen Tonminerale und beigemengter Akzessorien in Texturpräparaten. - *Z. geol. Wiss.*, 23, S. 287-300, Berlin.
- KOZUR, H. (1974): Biostratigraphie der germanischen Mitteltrias. - *Freib. Forschh.*, (C) 280 (1), S. 1-56, 280 (2), S. 1-71, 280 (3): 9 Anl. (= 12 Tab.), Leipzig.
- KRALIK, M. & SCHRAMM, J.M. (1994): Illit-Wachstum: Übergang Diagenese-Metamorphose in Karbonat- und Tongesteinen der Nördlichen Kalkalpen: Mineralogie und Isotopengeologie (Rb-Sr, K-Ar und C-O). - *Jahrb. Geol. B.-A.*, 137, H. 1, S. 105-137, Wien.
- KRAMM, E. (1986): Feinstratigraphische Untersuchungen im Unteren Muschelkalk Ostthessens. - *Beitr. Naturkde. Ostthessen*, 22, S. 3-21, 5 Abb., Fulda.
- KÜBLER, B. (1966): La cristallinité de l' illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. - *Colloque sur les Étages tectoniques*, S. 105-122, Univ. Neuchâtel Baconnière, Neuchâtel.
- (1973): La corrensite, indicateur possible de milieux de sédimentation et du degré de transformation d'un sédiment. - *Bull. Centre Rech. Pau, S.N.P.A.*, 7, S. 543-556, Pau.
- KULKE, H. (1969): Petrographie und Diagenese des Stubensandsteines (Mittlerer Keuper) aus Tiefbohrungen im Raum Memmingen (Bayern). - *Contrib. Miner. Petrol.*, 20, S. 135-163, Springer-Verlag, Berlin.
- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G. & SCHWERDTFEGER, G. (1994): *Bodenkunde*. - 5., neubearb. u. erw. Aufl., 424 S., 178 Abb., 4 Farbtaf., 188 Tab., Verlag E. Ulmer, Stuttgart.
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale. - In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg., 1993): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. - S. 89-167, Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- LAGALY, G. & KÖSTER, H.M. (1993): Tone und Tonminerale - In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg., 1993): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. - S. 1-32, Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- LAGALY, G., SCHULZ, O. & ZIMEHL, R. (1997): *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. - 560 S., Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- LANDERGREN, S. (1945): Contribution to the Geochemistry of boron. - *Ark. Kem. Miner. Geol.*, 19A, 25, S. 1-7 u. 19A, 26 u. S. 1-31, Stockholm.
- LANDMANN, A. (1994): *Kristallographische und genetische Untersuchungen an Feldspäten aus Muschelkalken Elsaß-Lothringens und des Kraichgaus*. - 137 S., unveröff. Diplomarb. Univ. Heidelberg, Heidelberg.
- LANSON, B. & CHAMPION, D. (1991): The I/S-to-Illite reaction in the late stage diagenesis. - *Amer. Journ. of Science*, Vol. 291, S. 473-506, 14 Abb., Denver.
- LANSON, B. & KÜBLER, B. (1994): Experimental determination of coherent scattering domain size distribution of natural mica-like phases with the Warren-Averbach technique. - *Clays Clay Miner.*, 42, S. 489-494, Boulder, Colorado.
- LEE, M.C., ARONSON, J.L. & SAVIN, S.M. (1989): Timing and conditions of Permian Rotliegend sandstone diagenesis, Southern North Sea: K/Ar and oxygen isotopic data. - *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 73, S.195-215, Tulsa, Oklahoma.

- LEEMAN, W.P. & SISSON, V.B. (1996): Geochemistry of boron and its implication for crustal and mantle processes. - In: GREW, E.S. & ANOVITZ, L.M. (Hrsg., 1996): Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. - Reviews in Mineralogy 33, S. 645-695, Min. Soc. Amer., Washington, D.C.
- LERZ, H. & KRÄMER, V. (1965): Ein Verfahren zur Herstellung texturfreier Röntgen-Pulverpräparate von Tonmineralen für Zählrohrgoniometer mit senkrechter Drehachse. - N. Jb. Miner., Mh., 2, S. 50-59, Schweizerbart, Stuttgart.
- LEVINSON, A.A. (1955): Studies in the mica group: Polymorphism among illites and hydrous micas. - Am. Miner., 40, S. 41-49, Washington, D.C.
- LIANG, J.J., HAWTHORNE F.C., NOVÁK, M., CERNY, P. & OTTOLINI, L. (1995): Crystal-structure refinement of boromuscovite polytypes using a coupled Rietveld-static-structure energy-minimization method. - Can. Miner., 33, S. 859-865, Ottawa.
- LIPPMANN, F. (1956): Clay minerals of the Röt member of the Triassic near Göttingen, Germany. - J. Sedim. Petrol., 26 (2), S. 125-139, Tulsa, Oklahoma.
- (1979): Stabilitätsbeziehungen der Tonminerale. - N. Jb. Miner., Abh., 136, S. 287-309, 6 Abb., 6 Tab., Schweizerbart, Stuttgart.
- LIPPMANN, F. & BERTHOLD, C. (1992): Der Mineralbestand des Unteren Muschelkalkes von Geislingen bei Schwäbisch Hall (Deutschland). - N. Jb. Miner., Abh., 164, S. 183-209, Schweizerbart, Stuttgart.
- LIPPMANN, F. & PANKAU, H.G. (1988): Der Mineralbestand des Mittleren Muschelkalkes von Nagold, Württemberg. - N. Jb. Miner., Abh., 158, S. 257-292, Schweizerbart, Stuttgart.
- LIPPMANN, F. & SAVASÇIN, M.Y. (1969): Mineralogische Untersuchungen an Lösungsrückständen eines württembergischen Keupergipsvorkommens. - Tscherm. mineral.-petrogr. Mitt., 13, S. 165-190, Wien.
- LIPPOLT, H.J., & KIRSCH, H. (1994a): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Untersuchungen an sericitisierten Plagioklasen des Frankenstein-Gabbros (NW-Odenwald) im Hinblick auf ihren Alterations-Zeitpunkt. - Geol. Jb. Hessen, 122, S. 123-142, Wiesbaden.
- LIPPOLT, H.J. & KIRSCH, H. (1994 b): Isotopic investigation of post-Variscan plagioclase sericitization in the Schwarzwald gneiss massiv. - Chemie der Erde, 54, S. 179-198, Jena.
- LIPPOLT, H.J. & SIEBEL, W. (1991): Evidence for multi-stage alteration of the Schwarzwald lamprophyres. - Eur. J. Min., 3, S. 587-601, 6 Abb., 5 Tab., Stuttgart.
- LODEMANN, W. (1956): Die Südspitze des Odenwaldes. Stratigraphie und Tektonik am Rheingrabenrand. - 134 S., 14 Abb., Diss. Univ. Heidelberg, Heidelberg.
- (1958): Stratigraphie des Unteren Muschelkalkes am südwestlichen Odenwaldrand südlich Heidelberg. - Jh. geol. L.-Amt Bad.-Württ., 3, S. 139-163, Freiburg im Breisgau.
- (1961): Zur Gliederung des Wellengebirges (mu) in Nordbaden. - Jh. geol. L.-Amt Bad.-Württ., 4, S. 39-47, Freiburg im Breisgau.
- LUKAS, V. (1991): Die Terebratel-Bänke (Unterer Muschelkalk, Trias) in Hessen - ein Abbild kurzzeitiger Faziesänderungen im westlichen Germanischen Becken. - Geol. Jb. Hessen, 119, S. 119-175, 11 Abb., 1 Tab., 3 Taf., Wiesbaden.
- (1992): Zur Diagenese der Karbonate des Unteren Muschelkalk (Trias). - N. Jb. Geol. Paläont., Abh., 185, S. 85-113, Stuttgart.
- (1993): Sedimentologie und Paläogeographie der Terebratelbänke (Unterer Muschelkalk, Trias) Hessens. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - S. 79-84, Goldschneck-Verlag, Korb, Stuttgart.
- LUKAS, V. & WENZEL, B. (1988): Gelbkalke des Unteren Muschelkalks (Trias) - Sabkha oder Subtidal - Bochumer geol. u. geotechn. Arb., 29, S. 121-124, Bochum.

- LUMSDEN, D.N. (1979): Discrepancy between thin section and X-ray estimates of dolomite in limestone. - *J. Sedim. Petrol.*, 49, S. 429-436, Tulsa, Oklahoma.
- MACEWAN, D.M.C. & WILSON, M.J. (1980): Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. - In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (Hrsg., 1980): *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. - S. 197-248, Miner. Soc., Monogr., 5, London.
- MACKIN, J.E. (1987): Boron and silica behavior in salt-marsh sediments: implications for paleo-boron distributions and the early diagenesis of silica. - *Am. J. Sci.*, 287, S. 197-241, New Haven, Conn.
- MADSEN, F.T. & NÜESCH, R. (1990): Langzeitquellverhalten von tonigen Sulfatgesteinen. - *Beitr. zur Geologie der Schweiz, Bull.* 85.
- MARSCHNER, H. (1968): Relationship between carbonate grain size and non-carbonate content in carbonate sedimentary rocks. - In: MÜLLER, G. & FRIEDMANN, G. (Hrsg., 1968): *Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe*, S. 55-57, 2 Abb., Springer-Verlag, Berlin.
- MARTIN-VIVALDI, J.L. & MACEWAN, D.M.C. (1957): Triassic chlorites from the Jura and the Catalan coastal range. - *Clay Miner. Bull.*, 3, S. 177-183, Oxford.
- (1960): Corrensite and swelling chlorite. - *Clay Miner. Bull.*, 4, S. 173-181, Oxford.
- MASON, B. & MOORE, C.B. (1985): *Grundzüge der Geochemie*. - 340 S., Enke-Verlag, Stuttgart.
- MCALLISTER, R.F. (1958): Rapid removal of marine salts from sediment samples. - *J. Sedim. Petrol.*, 28, S. 231-232, Tulsa, Oklahoma.
- MCDUGALL, I. & HARRISON, T.M. (1999): *Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method*. - 269 S., Oxford University Press New York, Clarendon Press Oxford.
- MCMANUS, J. (1988): Grain size determination and interpretation. - In: TUCKER, M. (Hrsg., 1988): *Techniques in sedimentology*. - S. 63-85, Blackwell Science, Oxford.
- MEDUNA, J.-U. (1982): *Mineralogische und geochemische Untersuchungen des Muschelkalks der Bohrung Dinkelsbühl*. - unveröff. Diplomarb. Univ. Erlangen, 118 S., Erlangen.
- MEHRA, O.F. & JACKSON, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. - *Clays Clay Miner.*, 7, S. 317-327, Boulder, Colorado.
- MENNING, M. (1992): Numerical time scale for the Permian and Triassic lithostratigraphic units of Central Europe. - IAS 13th Reg. Meeting Sedimentol., Jena.
- MERTZ, D.F., KARPENKO, M.I., IVANENKO, V.V. & LIPPOLT, H.J. (1991): Evidence for Jurassic tectonism in the Schwarzwald basement (SW Germany) by laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of authigenic feldspar. - *Naturwiss.*, 78, S. 411-413, 1 Abb., 1 Tab., Springer-Verlag, Berlin.
- MEYERING, M. (1986): *Das Profil des Unteren Muschelkalkes in Kernbohrungen bei Bickendorf/Südeifel*. - 142 S., unveröff. Diplomarb., Univ. Bochum, Bochum.
- MICHALIK, M. (1990): Non-carbonate minerals in Gogolin limestones (Lower Muschelkalk) of the Cracow-Silesian region. - Int. workshop - field seminar: *The Muschelkalk - sedimentary environments, facies and diagenesis, excursion guidebook and abstracts*, S. 33-35, Inst. Geol. Sciences, Jagellonian Univ., Krakau.
- MILLOT, G. (1964): *Geologie des argiles*. - 499 S., 75 Abb., 12 Taf., 15 Tab., Masson & Cie, Paris.
- MILOSEVIC, S., TOMASEVIC-CANOVIC, M., DIMITRIJEVIC, R., PETROV, M., DJURICIC, M., & ZIVANIVIC, B. (1992): Amorphization of aluminosilicate minerals during micronization process. - *Amer. Ceramic Soc. Bull.*, 71 (5), S. 771-775, Westerville, Ohio.
- MITCHUM, R.M. & WAGONER, J.C. v. (1991): High frequency sequences and their stacking patterns: sequence-stratigraphic evidence of high-frequency eustatic cycles. - *Sedim. Geol.*, 70, S. 131-160, Elsevier, Amsterdam.

- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C. (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. - 332 S., Oxford University Press, Oxford.
- MOSSMANN, J.-R., CLAUER, N. & LIEWIG, N. (1992): Dating thermal anomalies in sedimentary basins; the diagenetic history of clay minerals in the Triassic sandstones of the Paris Basin, France. - *Clay Miner.*, 27, 2, S. 211-226, London.
- MOSTLER, H. (1993): Das Germanische Muschelkalkbecken und seine Beziehung zum tethyalen Muschelkalkmeer. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): *Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991.* - S. 11-14, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- MÜLLER, G. (1964): *Methoden der Sedimentuntersuchung.* - 303 S., Schweizerbart, Stuttgart.
- (1988): *Salzgesteine (Evaporite).* - In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg., 1988): *Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine.* - S.435-500, Schweizerbart, Stuttgart.
- MÜLLER, G. & GASTNER, M. (1971): The 'Karbonatbombe', a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils and other materials. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 1971, S. 644-649, Schweizerbart, Stuttgart.
- (1986): Die neue Karbonatbombe (Minibombe): Ein einfaches Gerät zur Bestimmung des Karbonatgehalts in Feststoffen. - unveröff. Mitt. d. Inst. f. Sedimentforschung, Univ. Heidelberg.
- NADEAU, P.H., WILSON, M.J. MCHARDY, W.J. & TAIT, J.M. (1984): Interparticle diffraction: a new concept for interstratified clays. - *Clay Miner.*, 19, S. 757-769, London.
- NEWMAN, A.C.D. (Hrsg., 1987): *Chemistry of clays and clay minerals.* - 480 S., Miner. Soc., Monogr. 6, Longman, London.
- NEWMAN, A.C.D. and BROWN, G. (1987): The chemical constitution of clays. - In: NEWMAN, A.C.D. (Hrsg., 1987): *Chemistry of clays and clay minerals.* - S. 2-128, Miner. Soc., Monogr. 6, Longman, London.
- NEY, P. (1986): *Gesteinsaufbereitung im Labor.* - 157 S., Enke Verlag, Stuttgart.
- NIELSON, A.E. (1964): *Kinetics of precipitation.* - 151 S., Pergamon Press, New York.
- NIER, O. (1950): A redetermination of the relative abundances of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. - *Phys. Rev.*, 77, S. 789-793, New York.
- NISKANEN, E. (1964): Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. - *Am. Miner.*, 49, S. 705-714, Washington, D.C.
- ODIN, G.S. (1994): Phanerozoic time scale in 1994. - *Bull. Liais. Inform. IUGS Subcomm. Geochronol.* 12, S. 6-12, Paris.
- OINUMA, K., SHIMODA, S. & SUDO, T. (1972): Triangular diagrams in use of a survey of crystal chemistry of chlorites. - *Proc. Int. Clay Conf. 1972, Madrid. Preprints, Vol. 1,* S. 161-171. Division de Ciencias C.S.I.C., Madrid.
- OPPENLÄNDER, F. & JOACHIM, H. (1993): Barytgänge im Unteren Muschelkalk von Öschelbronn bei Pforzheim. - *Aufschluss*, 44, S.308-312, 7 Abb., Heidelberg.
- OSTROM, M.E. (1961): Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid. - *J. Sedim. Petrol.*, 31 (1), S. 123-129, Tulsa, Oklahoma.
- OSTWALD, W. (1900): Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxids und die Oberflächenspannung fester Körper. - *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaft.*, 34, S. 495-503.
- PADAN, A., WEAVER, C.E. & WAMPLER, J.M. (1984): The formation of evaporitic clay minerals, Paradox Formation, Utah. - *Clay Minerals Society annual meeting, program with abstracts 21,* S. 94.
- PAGEL, M., CLAUER, N., DISNAR, J.-R., MOSSMANN, J.-R., SUREAU, J.-F., STEINBERG, M., & VINCHON, C. (1998): Thermal history and timing of fluid flow at the Ardeche palaeomargin, France. - In: PARNELL

- J. (Hrsg., 1998): Dating and duration of fluid flow and fluid-rock interaction. - Geological Society Special Publications 144, S. 145-151, Geological Society of London.
- PAUL, J. & FRANKE, W. (1977): Sedimentologie einer Transgression: Die Röt/Muschelkalk-Grenze bei Göttingen. - N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 1977, S. 148-177, Stuttgart.
- PEREIRA, M.D. & SHAW, D.M. (1996): B and Li distribution in the Peña Negra complex: An alpha-track study. - Am. Miner., 81, S. 141-145, Washington, D.C.
- PERRY, E.A. (1974): Diagenesis and the K-Ar dating of shales and clay minerals. - Geol. Soc. Amer. Bull., 85, S. 827-830, 2 Abb., Boulder, Colorado.
- PETRUK, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the X-ray diffractometer. - Am. Miner., 49, S.53-71, Washington, D.C.
- PORRENGA, D.H. (1967): Influence of grinding and heating of layer silicates on boron sorption. - Geochim. Cosmochim. Acta, 31, S. 309-312, London.
- POWERS, M.C. (1957): Adjustment of land derived clays to the marine environment. - J. Sedim. Petrol., 27, S. 355-372, Tulsa, Oklahoma.
- PURSER, B.H. & SEIBOLD, E. (1973): The principle environmental factors influencing holocene sedimentation and diagenesis in the Persian Gulf. - In: PURSER, B.H. (Hrsg., 1973): The Persian Gulf. - S. 1-9, Springer-Verlag, Berlin.
- QUEST, M. (1985): Petrographical and geochemical studies of the Portland and Purbeck strata of Dorset. - Unpubl. PhD Thesis, University of Birmingham.
- RATEEV, M.A., GORBUNOVA, Z.N., LISITZYN, A.P. & NOSOV, G.L. (1969): The distribution of clay minerals in the oceans. - Sedimentology, 13, S. 21-43, 6 Abb., Blackwell Science, Oxford.
- RAYNER, J.H. & BROWN, G. (1973): The structure of talc. - Clays Clay Miner., 21, S. 103-114, Boulder, Colorado.
- REAY, A., (1981): The effect of disc mill grinding on some rock-forming minerals. - Miner. Mag., 44, S. 179-182, London.
- REUTER, A. (1985): Korngrößenabhängigkeit von K-Ar Datierungen und Illit-Kristallinität anchizonaler Metapelite und assoziierter Metatuffe aus dem östlichen Rheinischen Schiefergebirge. - Gött. Arb. Geol. Paläont. 27, 91 S., 32 Abb., 16 Tab., Göttingen.
- REYNOLDS, R.C. (1963): Potassium-rubidium ratios and polymorphism in illites and microclines from the clay-size fractions of proterozoic carbonate rocks. - Geochim. Cosmochim. Acta, 27, S. 1097-1112, London.
- (1980): Interstratified clay minerals. - In: BRINDLEY G.W. & BROWN, G. (Hrsg., 1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, S. 249-303, Miner. Soc., Monogr., 5, London.
 - (1985): NEWMOD[®] a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays: R.C. Reynolds, Jr., 8 Brook Dr., New Hampshire.
 - (1989): Diffraction by small and disordered crystals. - In: BISH, D.L. & POST, J.E. (Hrsg., 1989): Modern powder diffraction. - Reviews in Mineralogy 20, S. 145-182, Miner. Soc. Amer., Washington, D.C.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1955): Über saline Sedimentation. - Z. dt. geol. Ges., 105, S. 593-645, Berlin.
- RICKEN, W. (1985): Diagenetische Bankung: Zementbilanz, Geochemie und Fazies von Kalk-Mergel-Wechselfolgen. - 242 S., Diss. Univ. Tübingen, Tübingen.
- (1986): Diagenetic bedding: A model for marl-limestone alternations. - Lecture Notes Earth Sci., 6, 210 S., 94 Abb., 19 Tab., Springer-Verlag, Heidelberg.

- (1992): Variation of sedimentation rates in rhythmically bedded sediments. Distinction between depositional types. - In: EINSELE, G., RICKEN, W. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1992): Cycles and events in stratigraphy. - 955 S., 393 Abb., Springer-Verlag, Berlin.
- ROBERSON, H.E., REYNOLDS, R.C. & JENKINS, D.M. (1999): Hydrothermal synthesis of corrensite; a study of the transformation of saponite to corrensite. - *Clays Clay Miner.*, 47, 2, S. 212-218, Boulder, Colorado.
- ROBBINS, C. & KELLER, W.D. (1952): Clay and other non-carbonate minerals in some limestones. - *J. Sedim. Petrol.*, 22 (3), S. 146-152, Tulsa, Oklahoma.
- RÖSCH, H. (1968): Die quantitative röntgenographische Phasenanalyse; ein Vergleich verschiedener Analysenverfahren. - *N. Jb. Miner., Abh.*, 108 (3), S. 271-291, Schweizerbart, Stuttgart.
- RÖSLER, H. (1991): Lehrbuch der Mineralogie. - 5., unveränd. Aufl., 832 S., 685 Abb., 65 Tab., VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- SAUERER, A. & TROLL, G. (1990): Abundance and distribution of boron in the Hauzenberg (Bavaria) granite complex. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, S. 49-55, London.
- SCHALCH, F. (1892): Die Gliederung des oberen Buntsandsteins, Muschelkalkes und unteren Keupers nach den Aufnahmen auf Sektion Mosbach und Rappenu. - *Mitt. ghzgl. bad. geol. L.-Anst.*, II, 15, S. 449-612, 4 Taf., Heidelberg.
- SCHIEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1989): Lehrbuch der Bodenkunde, 12., neu bear. Aufl., - 491 S., 220 Abb., 1 Farbtaf., 102 Tab., Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHLAGER, W. (1981): The paradox of drowned reefs and carbonate platforms. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, Pt. I, 92, S. 197-211, Boulder, Colorado.
- SCHLENKER, B. (1971): Petrographische Untersuchungen am Gipskeuper und Lettenkeuper von Stuttgart. - *Oberrhein. geol. Abh.*, 20, S. 69-102, Stuttgart.
- SCHLIEPHAKE, R.W. (1970): Präparateträger für Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen an sehr dünnen Pulverpräparaten. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 1, S. 24-26, Schweizerbart, Stuttgart.
- SCHMIDT, M. (1907): Das Wellengebirge der Gegend von Freudenstadt. - *Mitt. geol. Abt. kgl. württ. statist. L.-Anst.*, Stuttgart.
- SCHRÖCKE, H. & WEINER, K.-L. (1981): Mineralogie. Lehrbuch auf systematischer Grundlage. - 952S., Verlag W. de Gruyter, Berlin.
- SCHRÖDER, B. (1982): Entwicklung des Sedimentbeckens und Stratigraphie der klastischen Germanischen Trias. - *Geol. Rdsch.*, 71, S. 783-794, Stuttgart.
- SCHRÖDER, M. (1987): Das Profil des Unteren Muschelkalkes im Kylltal bei Erdorf. - 87 S., unveröff. Diplomarb., Univ. Bochum, Bochum.
- SCHÜLLER, M. (1967): Petrographie und Feinstratigraphie des Unteren Muschelkalks in Südniedersachsen und Nordhessen. - *Sedim. Geol.*, 1 (4), S. 353-401, 23 Abb., 7 Tab., Elsevier, Amsterdam.
- SCHULZ, M.-G. (1972): Feinstratigraphie und Zyklengliederung des Unteren Muschelkalks in N-Hessen. - *Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, 41, S. 133-170, 2 Abb., 6 Tab., 5 Profiltaf., Hamburg.
- SCHWAHN, H.J., BÖTTCHER, H. & HEINISCH, W. (1993): Ingenieurgeologische Kartierung Kalksteintagebau Karsdorf. Baustoff-Service GmbH Dessau. - 13 S., Dessau (unveröff.).
- SCHWARZ, H.-U. (1970): Zur Sedimentologie des Unteren Muschelkalkes in Südwestdeutschland und angrenzenden Gebieten. - *Diss. Univ. Tübingen*, 297 S., Tübingen.
- (1975): Profil des Unteren Muschelkalkes in der Kernbohrung Mersch / Luxemburg. - *Publ. Serv. Geol. Luxemb.*, Bull. 6, 1975, Luxemburg.
- (1977): Sedimentationszyklen und stratigraphisch-fazielle Probleme der Randfazies des Unteren Muschelkalkes (Kernbohrung Mersch/Luxemburg). - *Geol. Rdsch.*, 66, (1), S. 34-61, Stuttgart.

- (1985): Das Profil des Unteren Muschelkalkes in der Forschungsbohrung Obernsees und seine paläogeographische Stellung. - *Geologica Bavaria*, 88, S. 83-95, 2 Abb., München.
- SCHWEIZER, V. unter Mitarb. von KRAATZ, R. (1982): Kraichgau und südlicher Odenwald. - Sammlung geol. Führer: 72, 203 S., Gebr. Borntraeger Verlag, Berlin.
- SCHWERTMANN, U. (1993): Oxide und Hydroxide. - In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg., 1993): Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. - S. 68-78, Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- SCHWERTMANN, U. & MURAD, E. (1983): Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. - *Clays Clay Miner.*, 31, 4, S. 277-284, Boulder, Colorado.
- SEIBOLD, E. (1952): Chemische Untersuchungen zur Bankung im unteren Malm Schwabens. - *N. Jb. Geol. Paläont., Abh.*, 95, (3), S. 337-370, 11 Abb., 2 Tab., Stuttgart.
- SEILACHER, A. (1993): Fossilagerstätten im Muschelkalk. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - S. 215-222, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- SEIM, R. (1990): Geochemie der Erdkruste. - In: SEIM, R. & TISCHENDORF, G. (Hrsg., 1990): Grundlagen der Geochemie. - S. 283-424, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- SEIM, R. & TISCHENDORF, G. (Hrsg., 1990): Grundlagen der Geochemie. - 632 S., 274 Abb., 130 Tab., 13 Anl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- SEKINO, H., NAGASHIMA, K. & HARADA, K. (1973): Manganese bearing hydromuscovite from Tanakamiyama pegmatite, Shiga Prefecture, Japan. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 1973, H. 4, S. 189-192, Schweizerbart, Stuttgart.
- SENKOWICZOWA, H. & SZYPERKO-SLIWCZYNSKA, A. (1975): Stratigraphy and palaeogeography of the Trias. - *Bull. Geol. Inst.*, 252, S. 131-147, Warschau.
- SHEARER, C.K. & PAPIKE, J.J. (1986): Distribution of boron in the Tip Top pegmatite, Black Hills, South Dakota. - *Geology*, 14, S. 119-123, Boulder, Colorado.
- SHIMODA, S. (1969): New data for tosudite. - *Clays Clay Miner.*, 17, S. 179-184, Boulder, Colorado.
- SHIMP, N.F., WITTERS, J., POTTER, P.E. & SCHLEICHER, J.A. (1969): Distinguishing marine and freshwater muds. - *Journ. Geol.*, 77, S. 566-580, Chicago.
- SHINN, E.A. (1969): Submarine lithification of Holocene carbonate sediments in the Persian Gulf. - *Sedimentology*, 12 (1-2), S. 109-144, Blackwell Science, Oxford.
- SIMON, TH. (1982): Zur Fazies der orbicularis-Schichten im nördlichen Baden-Württemberg und eine neue Festlegung der Grenze zum Mittleren Muschelkalk. - *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, N.F., 64, S. 117-133, 4 Abb., 1 Tab., Stuttgart.
- SIMON, TH., ENGESSER, W. & LEIBER, J. (1992): Stratigraphie des Unteren Muschelkalks im nördlichen Kraichgau. - *Jh. geol. L.-Amt Bad.-Württ.*, 34, S. 271-290, Freiburg im Breisgau.
- SIMON, W. (1968): Mineralien und Gesteine als geologische Zeitmesser. - *Aufschluss*, Sonderdruck, Heft 7/8, S. 185-194, Heidelberg.
- SINGH, S.S. & KODAMA, H. (1994): Effect of the presence of aluminum ions in iron solutions on the formation of iron oxyhydroxides (FeOOH) at room temperature under acidic environment. - *Clays Clay Miner.*, 42, 5, S. 606-613, Boulder, Colorado.
- SPÖTL, C. (1992): Authigenic alkali feldspar in Permian dolostones, Northern Calcareous Alps (Austria). - IAS 13th regional meeting on sedimentology, S. 133-135, Jena.
- SPÖTL, C., WORDEN, R.-H. & WALGENWITZ, F. (1996): Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris Basin, France: discussion. - *Clay Miner.*, 31, 2, S. 203-208, London.

- ŠRODOŃ, J. & EBERL, D.D. (1984): Illite. - In: BAILEY, S.W. (1984): Micas. - *Reviews in Mineralogy* 33, S. 495-544, Miner. Soc. Amer., Washington, D.C.
- STARKE, R. (1970): Verteilung und Faziesabhängigkeit der Tonminerale in den geologischen Systemen. - *Freib. Forschh.*, (C) 254, Mineralogie-Lagerstättenlehre, 185 S., Leipzig.
- (1991): Trace element content of clay minerals. - *Proc. 7th Euroclay Conf. Dresden*, S. 989-994, Greifswald.
- STEIGER, R.H. & JÄGER, E. (1977): Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, S. 359-362, Amsterdam.
- STILLE, P. & SHIELDS, G. (1997): Radiogenic isotope geochemistry of sedimentary and aquatic systems. - 217 S., 144 abb., 14 Tab., Springer-Verlag, Berlin.
- STOKKE, P.R. & CARSON, B. (1973): Variation in clay mineral X-ray diffraction results with the quantity of sample mounted. - *J. Sedim. Petrol.*, 43 (4), S. 957-964, 3 Abb., 5 Tab., Tulsa, Oklahoma.
- STRIGEL, A. (1926): Paläogeographisches vom süddeutschen Triasbecken. - *Centralbl. Miner. Geol. Paläont.*, (B) 14, S. 492-506, Stuttgart.
- STUBICAN, V. & ROY, R. (1962): Boron substitution in synthetic micas and clays. - *Am. Miner.*, 47, S. 1166-1173, Washington, D.C.
- SYVITSKI, J.P.M. & BAYLISS, P. (1980): Clay mineral X-ray diffraction analysis: Ag filter-pipette methods. - *J. Sedim. Petrol.*, 50 (2), S. 624-626, Tulsa, Oklahoma.
- SZULC, J. (1993): Early alpine tectonics and lithofacies succession in the Silesian Part of the Muschelkalk basin. A synopsis. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): *Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991*. - S. 19-28, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M. (1981): The composition and evolution of the continental crust: Rare Earth Element evidence from sedimentary rocks. - *Phil. Trans. R. Soc.*, A 301, S. 381-399.
- TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. & WEBER, K. (1979): Inkohlung und Illitkristallinität. Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 27, S. 201-276, Krefeld.
- THENG, B.K.G., CHURCHMANN, G.J., WHITTON, J.S. & CLARIDGE, G.G.C. (1984): Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite. - *Clays Clay Miner.*, 32, 4, S. 249-258, Boulder, Colorado.
- TÖRÖK, Á. (1993): Storm influenced sedimentation in the Hungarian Muschelkalk. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): *Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991*. - S. 133-142, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G. (1991): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen. - *Bericht der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.*, Gießen.
- TRÖGER, W.E. (1967): *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale*, Teil 2. - Textband: 822 S., Schweizerbart, Stuttgart.
- TRUCKENBRODT, W. (1976): *Tonminerale im Muschelkalk Nordost-Bayerns*. - 82 S., Diss. Univ. Erlangen-Nürnberg, Erlangen.
- TUCKER, M. (1990): Dolomites and dolomitization models. - In: TUCKER, M.E. & WRIGHT, V.P. (Hrsg., 1990): *Carbonate Sedimentology*. - S. 365-400, Blackwell Science, Oxford.
- VAIL, P.R., MITCHUM, R.M. & THOMPSON, S. (1977): Seismic stratigraphy and global changes of sea level, Part 4: global cycles of relative changes of sea level. - In: PAYTON, C.E. (Hrsg., 1977): *Seismic stratigraphy - Applications to hydrocarbon exploration*. - *Mem. Assoc. Petrol. Geol.*, 26, S. 83-97, Tulsa.

- VELDE, B. (Hrsg., 1995): Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. - 334 S., Springer-Verlag, Berlin.
- VINOGRADOV, A.P. (1962): Die Durchschnittsgehalte der chemischen Elemente in den Hauptarten der Eruptivgesteine (russ.). - *Geochimija*, 7, S. 555-571.
- VISSCHER, H., BRUGMAN, W.A. & v. HOUTE, M. (1993): Chronostratigraphical and sequence stratigraphical interpretation of the palynomorph record from the Muschelkalk of the Obensees well, South Germany. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (Hrsg., 1993): Muschelkalk. Schöntaler Symposium 1991. - S. 11-14, Goldschneck-Verlag, Stuttgart.
- VOLLRATH, P. (1923): Beiträge zur Stratigraphie und Paläogeographie des fränkischen Wellengebirges. - *N. Jb. Miner. Geol. Paläont., Beil.-Bd. (B)* 50 (1922), S. 120-288, Stuttgart.
- (1928): Zur vergleichenden Stratigraphie der Buntsandstein-Muschelkalkgrenzschichten zwischen Nordschwarzwald, Mosbach und Saargebiet. - *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N.F.*, 17, S. 30-35, Stuttgart.
- WAGNER, W. (1982): Grenzflächen und disperse Systeme. - In: WEISSMANTEL, C., LENK, R., FORKER, W. & LINKE, D. (Hrsg., 1982): Struktur der Materie. - S. 398-419, 1. Aufl., VEB Bibl. Inst. Leipzig, Leipzig.
- WALKER, C.T. (1981): Discrimination between random and significant chemical variation in clay size fractions of sedimentary rocks. - *N. Jb. Geol. Paläont., Mh.*, 10, S. 626-632, Stuttgart.
- WALKER, C.T. & PRICE, N.B. (1963): Departure curves for computing paleosalinity from boron in illites and shales. - *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 47, S. 833-841, Tulsa, Oklahoma.
- WALKER, J.R. (1993): Chlorite polytype geothermometry. - *Clays Clay Miner.*, 41, S. 260-267, Boulder, Colorado.
- WALTER, R. (Hrsg., 1992): Geologie von Mitteleuropa. - 5. vollst. neu bearb. Aufl., 561 S., Schweizerbart, Stuttgart.
- WANLESS, H. R. (1979): Limestone response to stress: pressure solution and dolomitization. - *J. Sedim. Petrol.*, 49, 2, S. 437-462, Tulsa, Oklahoma.
- WARR, L.N. (1996): Standardized clay mineral crystallinity data from the very low-grade metamorphic facies rocks of southern New Zealand. - *Eur. J. Miner.*, 8, S. 115-127, Stuttgart.
- WARR, L.N. & NIETO, F. (1998): Crystallite thickness and defect density of phyllosilicates in low-temperature metamorphic pelites: a TEM and XRD study of clay-mineral crystallinity-index standards. - *Can. Miner.*, 36, S. 1453-1474, Ottawa.
- WARR, L.N. & RICE, A.H.N. (1994): Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. - *Journ. Metam. Geol.*, 12, S. 141-152, Blackwell Science, Oxford.
- WARREN, B.E. & AVERBACH, B.L. (1950): The effect of cold work distortion on X-ray patterns. - *Journ. Appl. Phys.*, 21, S. 595-599, Woodbury, N.Y.
- WEAVER, C.E. (1958): Possible uses of clay minerals in search for oil. - 8th Nat. Conf. on Clays Clay Miner., S. 214-227, London.
- (1989): Developments in Sedimentology 44: Clays, Muds, and Shales. - 819 S., Elsevier Sci. Publ., Amsterdam.
- WEAVER, C.E. & POLLARD, L.D. (1973): Developments in sedimentology 15: The chemistry of clay minerals - 213 S., Elsevier Sci. Publ., Amsterdam.
- WEDEPOHL, K.H. (1984): Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle. - In: MERIAN, E. (Hrsg., 1984): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. - 722 S., Verlag Chemie, Weinheim.

- WEINELT, W. (1987): Speckstein und Talk. In: Der Bergbau in Bayern. - *Geologica Bavarica*, 91, S. 169-177, München.
- WEISS, E. (1869 a): Über die Gliederung der Trias in der Umgebung von Saarbrücken. - *N. Jb. Miner. Geol. Paläont.*, 1869, S. 215-219, Stuttgart.
- (1869 b): Die Entwicklung des Muschelkalks an der Saar, Mosel und im Luxemburgischen. - *Z. dt. geol. Ges.*, 21, S. 837-849, Berlin.
- WEIZÄCKER, C.F. v. (1937): Die Möglichkeit des dualen Beta-Zerfalls von Kalium. - *Physik. Z.*, 38, S. 623-624.
- WEMMER, K. & AHREND, H. (1992): Kontinentales Tiefbohrprogramm der Bundesrepublik Deutschland. Geochronologische Erfassung von retrograden Prozessen in Gesteinen der KTB Vorbohrung mit Hilfe der K-Ar-Methode. - *KTB-Report 92-4*, S. 349-372, 5 Abb., 7 Tab.
- WERDING, G. & SCHREYER, W. (1996): Experimental studies on borosilicates and selected borates.- In: GREW, E.S. & ANOVITZ, L.M. (Hrsg., 1996): *Boron. Mineralogy, petrology and geochemistry. - Reviews in Mineralogy 33*, S. 117-159, Min. Soc. Amer., Washington, D.C.
- WINDOM, H.L. (1976): Lithogeneous material in marine sediments. - In: RILEY, J.P. & CHESTER, R. (Hrsg., 1976): *Chemical oceanography, Vol. 5*. - S. 103-135, Academic Press, New York.
- WOLBURG, J. (1969): Die epirogenetischen Phasen der Muschelkalk- und Keuperentwicklung Nordwestdeutschlands, mit einem Rückblick auf den Buntsandstein. - *Geotekt. Forsch.*, 32, S. 1-65, Stuttgart.
- WOLF, K.H. & CHILINGARIAN, G.V. (1976): Diagenesis of sandstones and compaction. In: CHILINGARIAN, G.V. & WOLF, K.H. (Hrsg., 1976): *Developments in sedimentology 18A- 18B: Compaction of coarse-grained sediments*. - S. 281-286, Elsevier, Amsterdam.
- YODER, H.S. & EUGSTER, H.P. (1954): Syntheses and stability of the muscovites. - *Am. Miner.*, 39, S. 350-351, Washington, D.C.
- ZEVIN, L.S. & ZEVIN, I.M. (1987): X-ray diffractometry of low mass samples. - *Powder Diffraction*, 2, S. 78-81, Swarthmore, Pa.
- ZIEGENHARDT, W. (1966): Frühdiagenetische Deformationen im Schaumkalk (Unterer Muschelkalk) des Meßtischblattes Plaue (Thüringen). - *Geologie*, 15, S. 159-165, Berlin.
- ZIEGLER, P.A. (1990): *Geological Atlas of Western and Central Europe*. - 2. Aufl., 239 S., Shell Int. Petrol. Maatsch. B.V., Elsevier Sci. Publ., Amsterdam.
- ZIEGLER, P.A. (1992): European Cenozoic rift systems. - *Tectonophysics*, 208, S. 91-111, 8 Abb., Amsterdam.
- ZWINGMANN, H., CLAUER, N. & GAUPP, R. (1998): Timing of fluid flow in a sandstone reservoir of the North German Rotliegend (Permian) by K-Ar dating of related hydrothermal illite. - In: PARNELL J. (Hrsg., 1998): *Dating and duration of fluid flow and fluid-rock interaction*. - *Geological Society Special Publications 144*, S. 91-106, Geological Society of London, London.

7. Anhang

Federblatt-Präparatträger für texturierte Tonmineralproben

Im Rahmen der röntgendiffraktometrischen Analysen wurde ein neuer Präparatträger (Abb. A1 a) konstruiert, der zur Messung der texturierten Tonmineralproben verwendet wurde. Im Gegensatz zum herkömmlichen Träger mit Federring-Halterung (Abb. A1 b) besitzt der neue Federblatt-Präparatträger (Abb. A1 a) ein 0,15 mm dickes Edelstahl-Federblatt, das in zwei schräg angebrachte Vertiefungen eingespannt wird, sowie eine neu konzipierte Objektträgerhalterung. Durch diese Konstruktionsmerkmale konnte sowohl die Genauigkeit der Meßergebnisse als auch die Handhabung im Labor verbessert werden. Auf die wichtigsten Eigenschaften und die daraus resultierenden Vorteile bei der Tonmineralanalyse wird im folgenden kurz eingegangen.

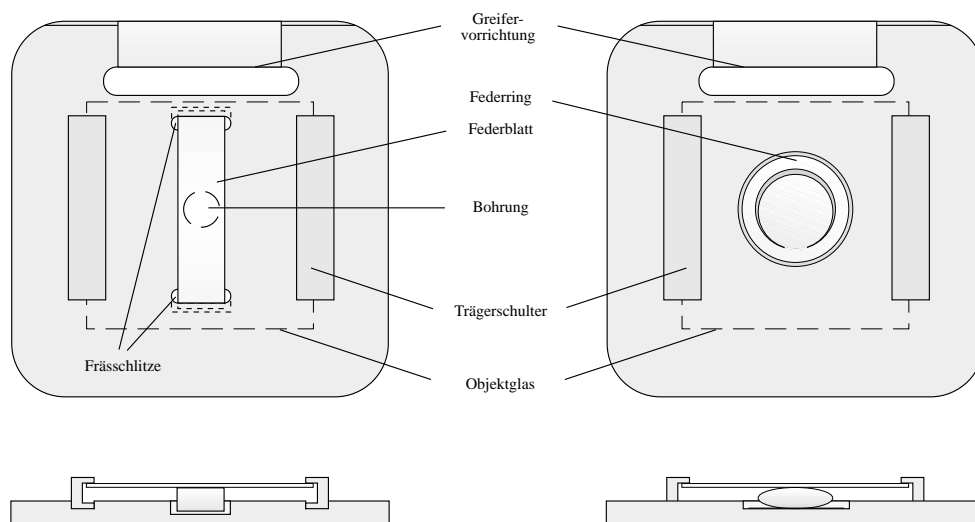


Abb. A1: a) Neu konstruierter Präparatträger mit Federblatt-Halterung (Objektglas eingesetzt).

b) Herkömmlicher Präparatträger mit Federring-Halterung (Objektglas eingesetzt).

Im Gegensatz zum herkömmlichen Federring-Träger wird beim Federblatt-Träger das eingesetzte Texturpräparat gleichmäßig von unten gegen die seitlichen Trägerschultern gedrückt. Das Federblatt liegt hierbei im Zentrum des Objektglases auf einer Fläche von ca. 0,5 cm² an (Abb. A2 a). Im Gegensatz zur Federring-Halterung wird das Texturpräparat dadurch exakt in der vorgeschriebenen Referenzhöhe gehalten. Ein einseitiges Kippen des Objektglases (Abb. A2 b) wird durch die zentrische Andruckfläche und die höhere Federkraft verhindert.



Abb. A2: a) Federblatt-Halterung mit richtig positioniertem Objektglas.

b) Federring-Halterung: Durch das Kippen des Objektglases entsteht ein Präparathöhenfehler.

Die in spezielle Aussparungen eingesetzten Schultern ermöglichen eine exakte Anpassung an die vorgegebene Referenzebene des Diffraktometers (Abb. A3). Unter Verwendung eines Kalibrierstücks kann die Referenzhöhe des Trägers bei der Herstellung auf $\pm 15 \mu\text{m}$ genau justiert werden. Dagegen beträgt die durchschnittliche Toleranz der Trägerschultern beim herkömmlichen Träger bis $250 \mu\text{m}$ (eigene Messung). In dem für die Tonmineralanalyse essentiellen Bereich kleiner Winkel entsteht durch diesen Präparathöhenfehler (s. Kap. 3.2.2) eine asymmetrische Verbreiterungen der Röntgenreflexe, da die Probenoberfläche nicht tangential am Fokussierungskreis anliegt. Nach JENKINS (1989) führt eine Abweichung von $15 \mu\text{m}$ bereits zu einem Winkelversatz von $0,01^\circ [2\theta]$.

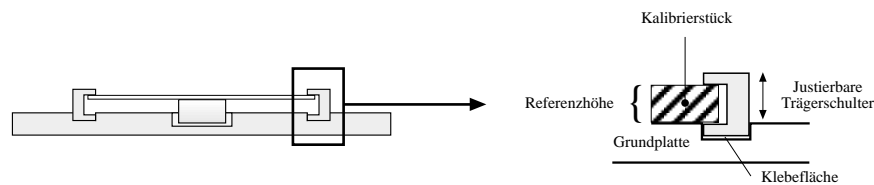


Abb. A3: Federblatt-Präparatträger mit justierbaren Trägerschultern, Funktionsweise des Kalibrierstücks.

Aufgrund der verbreiterten Auflageflächen der Trägerschultern (Abb. A3) besteht beim Federblatt-Träger im Vergleich zum Federring-Träger (s. Abb. A1 b) eine stabilere Verbindung mit der Grundplatte. Ein seitliches Verbiegen oder Abbrechen der Trägerschultern ist daher nicht möglich. Das Metallblatt des Federblatt-Trägers ist nicht eingeklebt. Es wird lediglich in die Vertiefungen der Grundplatte eingesetzt und ist durch seine Eigenspannung dauerhaft fixiert. Die Federkraft wirkt konstant. Beim Federring-Träger muß dagegen die Federkraft durch Aufbiegen nachjustiert werden, wodurch mit der Zeit eine Sollbruchstelle entsteht (Abb. A4 b).



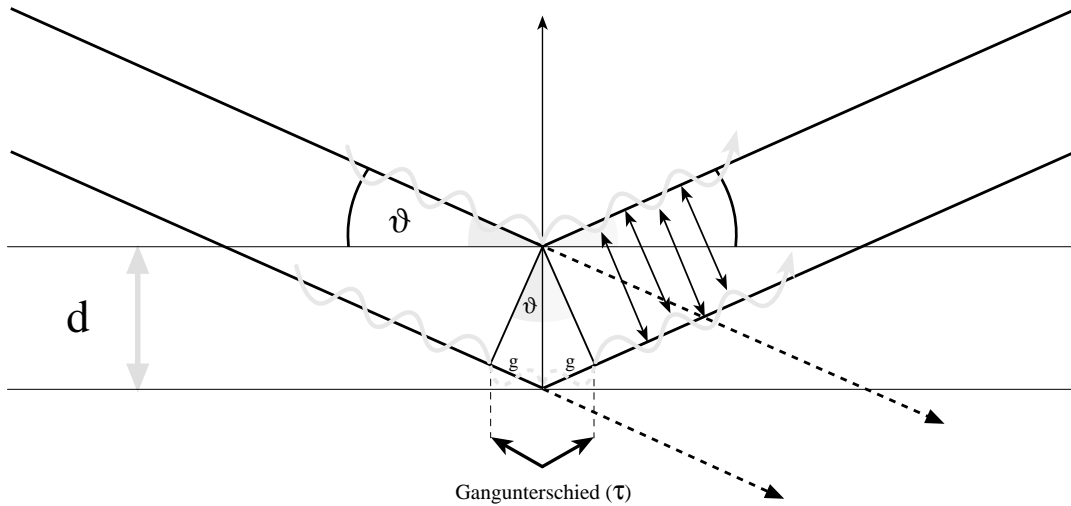
Abb. A4: a) Federblatt-Träger:
Elastisches, auswechselbares Federblatt.

b) Federring-Träger: Sollbruchstelle
durch Aufbiegen des Federrings.

Bei der Benutzung im Labor bietet der Federblatt-Träger eine Reihe von Vorteilen: Das Objektglas kann von beiden Seiten aus eingeschoben werden (Abb. A4 a). Im Gegensatz zum herkömmlichen Träger ist dadurch eine eventuelle Beschädigung der Feder ausgeschlossen. Das Federblatt läßt sich mit Hilfe eines spitzen Gegenstands über eine in der Grundplatte angebrachte Bohrung auswechseln (Abb. A4 a). Aufgrund seiner wesentlich einfacheren Form kann es jederzeit problemlos nachgefertigt werden (vgl. Abb. A1 a und A1 b).

Der Federblatt-Träger wurde für das 40-Proben-Magazin der Siemens-Diffraktometer-Modellreihe D 500 - D 500x konstruiert. Als Werkstoff wurde Hart-PVC verwendet. Die beschriebene Präparatträger-Konstruktion wurde patentrechtlich geschützt (Deutsches Patentamt, IPC: G0 1N 1/28, Gebrauchsmuster Nr. 297 11 535.9, Präparatträger zur lösbaren Halterung eines Objektträgers für Röntgendiffraktometer).

Tafel 1



$\sin \vartheta = g / d$ $g = d \cdot \sin \vartheta$	$\Rightarrow 2g = 2d \cdot \sin \vartheta$	$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$ <p>(Braggsches Reflexionsgesetz)</p>
---	--	--

Fig. 1: Braggsches Reflexionsgesetz: Beugung von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar.

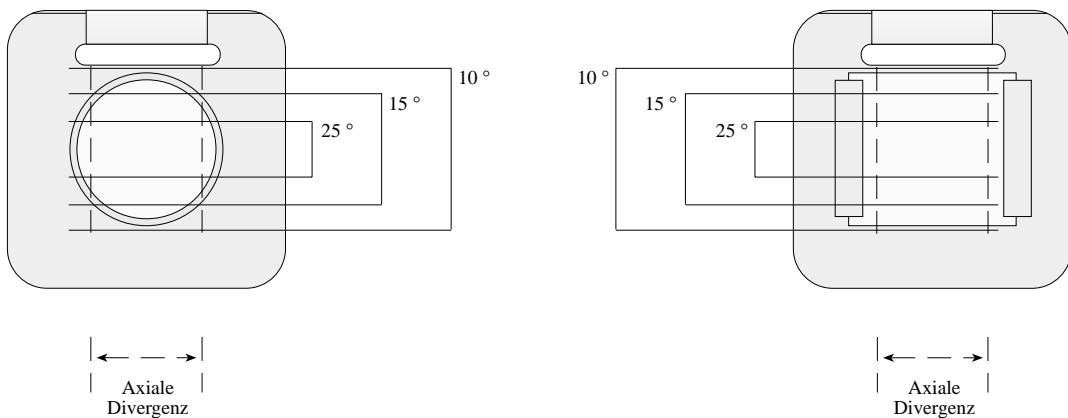


Fig. 2: Einfluß der Probenträger-Geometrie auf die Fläche des Strichfokus bei konstanter Axialdivergenz. Der kreisförmige Probenausschnitt wird bei einem Beugungswinkel von $15^\circ [2\vartheta]$ bereits überstrahlt.

Tafel 2

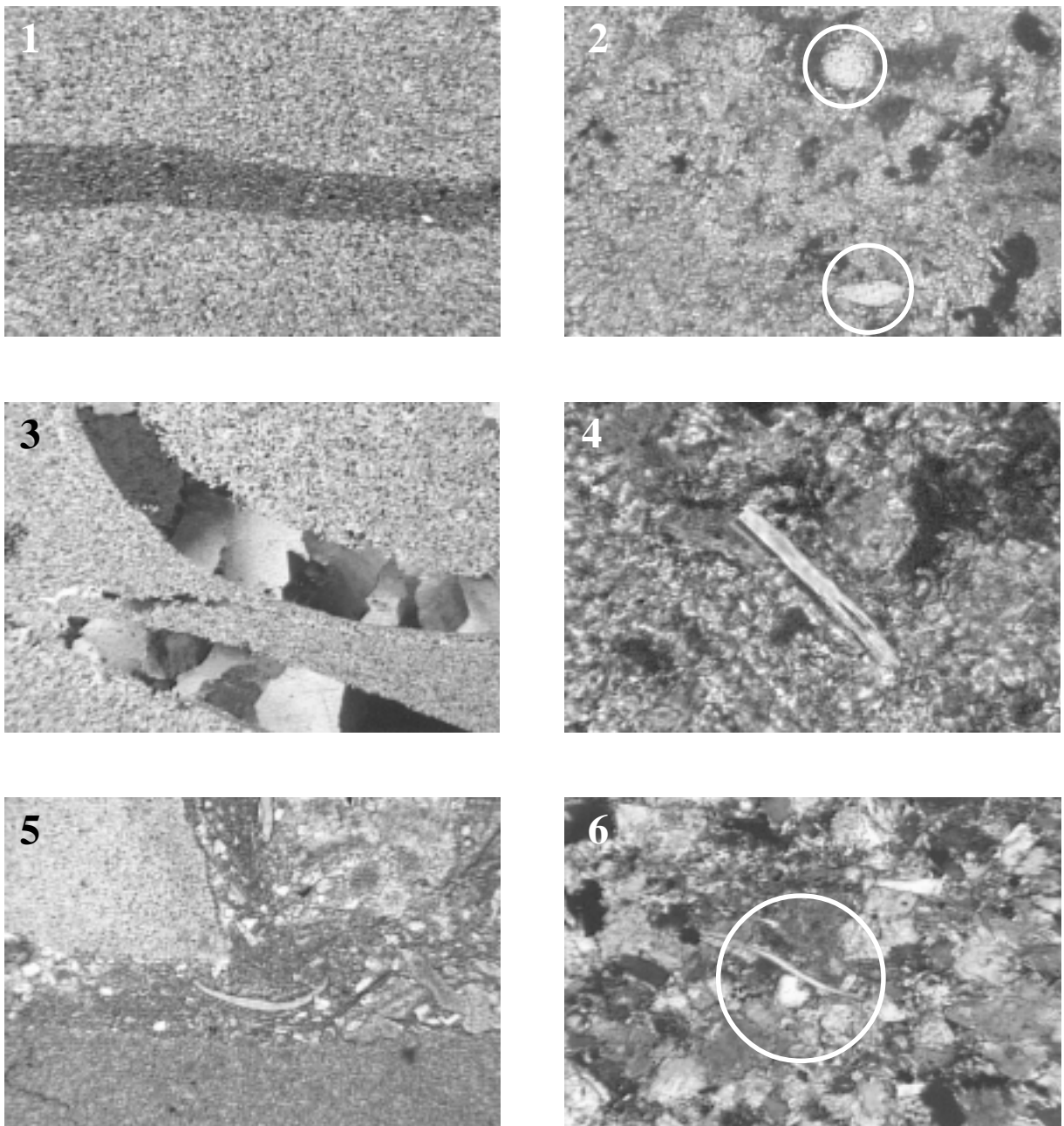


Fig. 1: LF 77,80: Mikritischer Kalkstein mit Tonsaum, Mudstone (Bildbreite: 1,6 mm; Nicols: +).

Fig. 2: LF 69,62: Undulös auslöschende Quarzkörner mit unterschiedlichem Rundungsgrad. Oberes Quarzkorn: stark gerundet, unteres Quarzkorn: wenig gerundet (Bildbreite: 0,4 mm; Nicols: +).

Fig. 3: LF 71,95: Gelöste Schalenbruchstücke mit Satteldolomit, Floatstone (Bildbreite: 3,2 mm; Nicols: +).

Fig. 4: PF 68,25: Idiomorpher Muskovitkristall in mikritischer Grundmasse (Bildbreite: 0,16 mm; Nicols: +).

Fig. 5: LF 69,62: Durch Kompaktion zerbrochene Mudstonelagen des Wellenkalks. In den Zwischenräumen befinden sich Schalenbruchstücke, Quarzkörner und toniges Material (Bildbreite: 3,2 mm; Nicols: ||).

Fig. 6: PF 35,27: Gebogener Hellglimmerkristall in dolomitischer Matrix (Bildbreite: 0,4 mm; Nicols: +).

Tafel 3

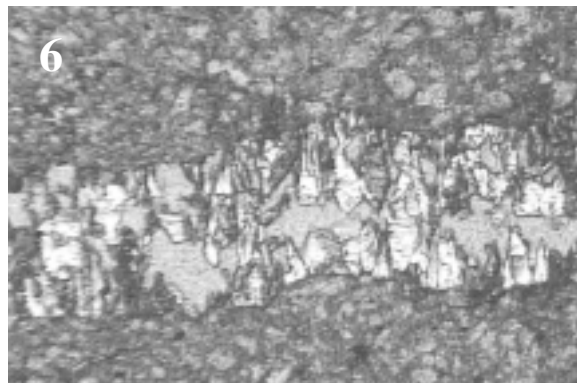
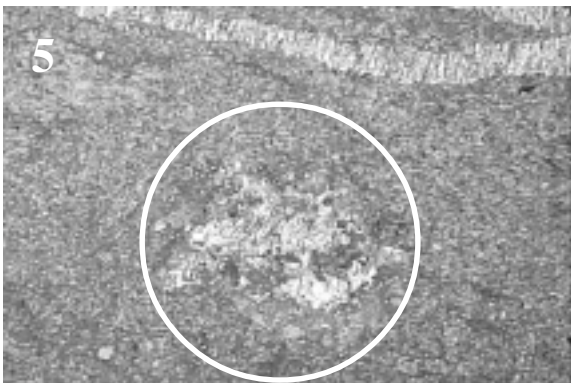
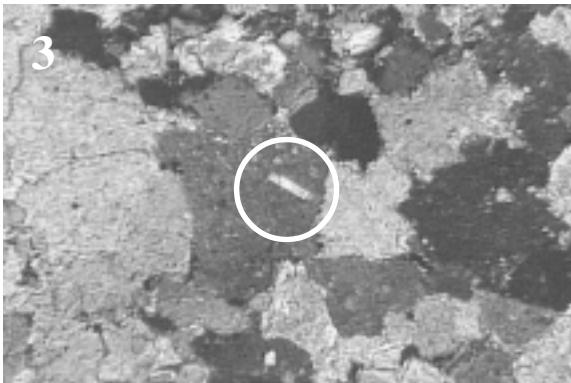
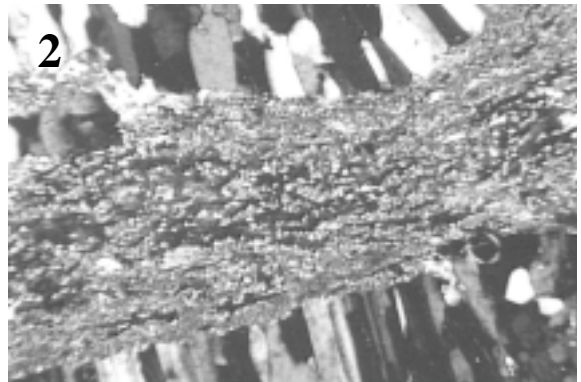
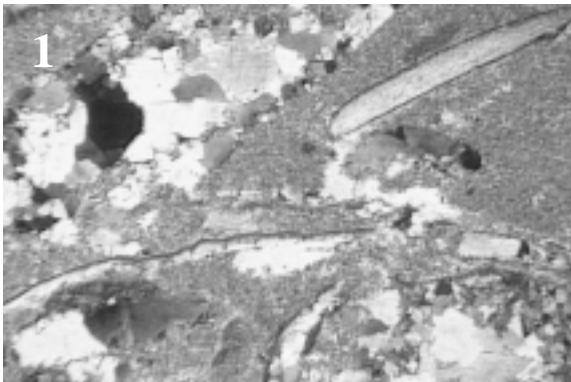


Fig. 1: LF 31,35: Schillbank mit Brachiopoden- Crinoiden- und Echinodermenbruchstücken, Schalenreste zum Teil mit Satteldolomit gefüllt (Bildbreite: 3,2 mm; Nicols: +).

Fig. 2: WA 75,40: Verdrängung von mikritischem Karbonat durch Fasergips (Bildbreite: 1,6 mm; Nicols: +).

Fig. 3: PF 68,25: Idiomorpher Muskovitkristall in grobkristallinem Dolomit, die primäre Karbonatmatrix wurde durch Sammelkristallisation vedrängt (Bildbreite: 1,6 mm; Nicols: +).

Fig. 4: PF 68,25: Leicht gebogener Hellglimmer, entlang der Korngrenzen der dolomitischen Matrix eingeregelt (Bildbreite: 0,4 mm; Nicols: +).

Fig. 5: ME 224,00: Magnesitknoten mit internem Mosaikgefüge, tonige Matrix (Bildbreite: 3,2 mm; Nicols: +).

Fig. 6: ME 210,90: Grobkristalline Magnesitlage in dolomitischer Matrix (Bildbreite: 1,6 mm; Nicols: +).

Tafel 4

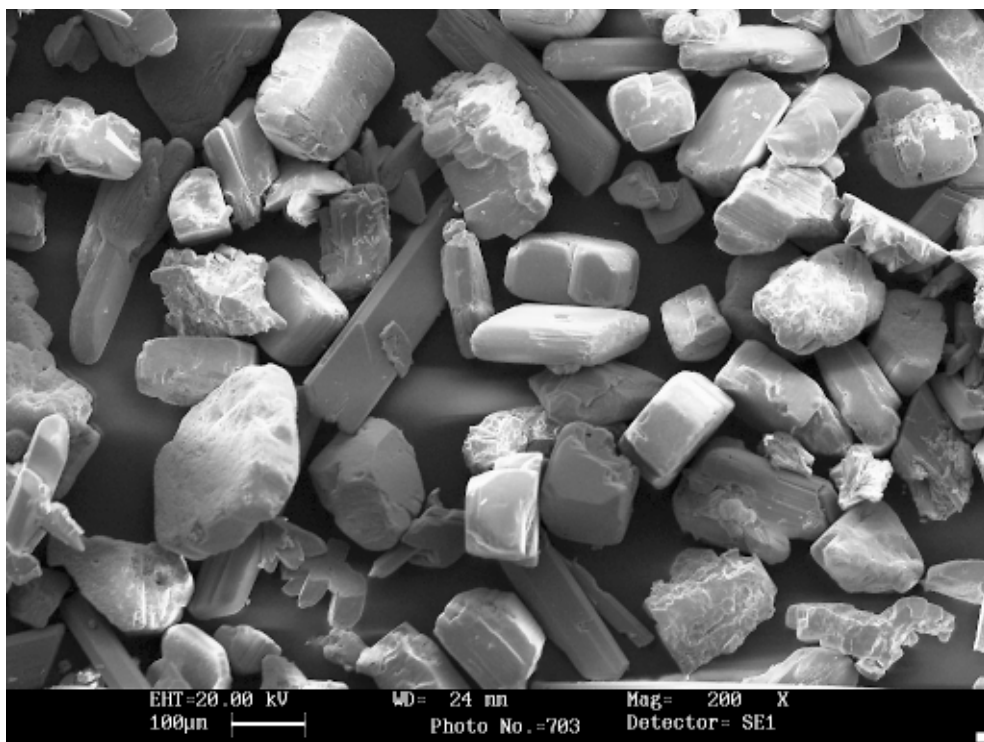


Fig. 1: Mineralgemenge von Anhydrit und Gips in der Sandfraktion der Probe OS 739,00 (Lösungsrückstand).

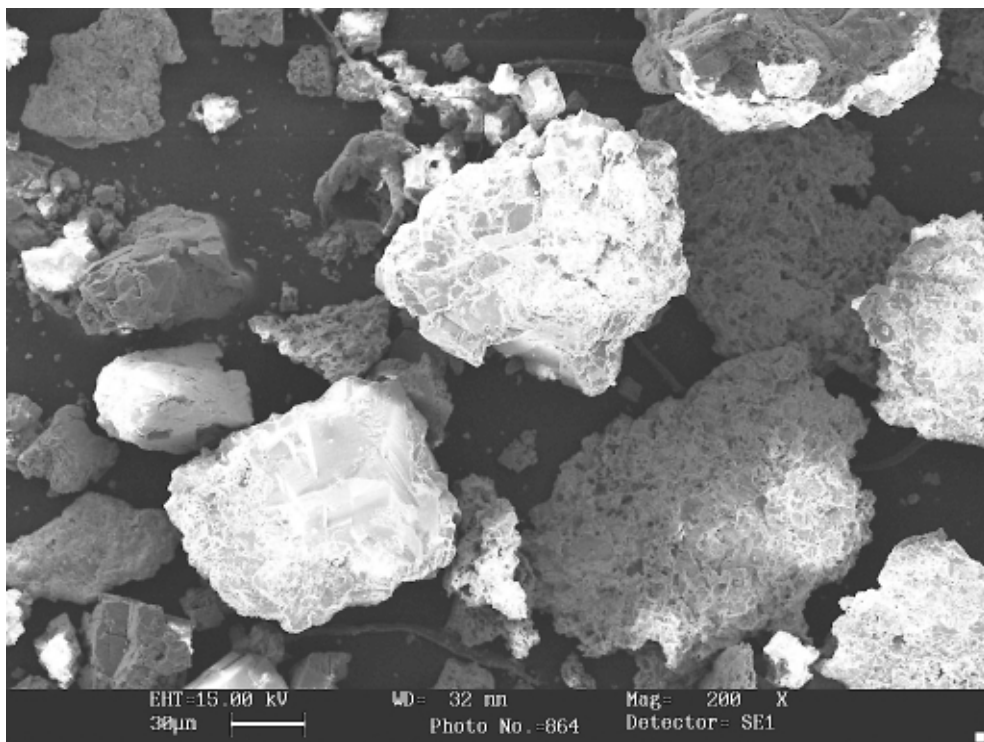


Fig. 2: Polymineralische Aggregate (z.T. dolomitisch) in der Sandfraktion der Probe PF 6,55 (Lösungsrückstand).

Tafel 5

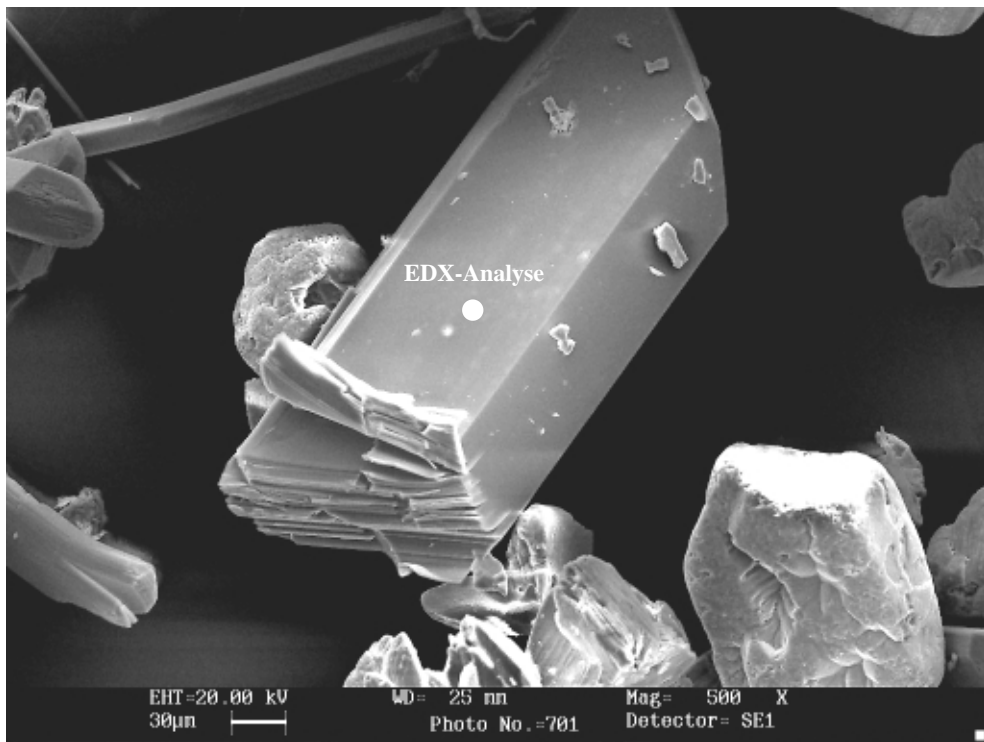


Fig. 1: Idiomorpher Gipskristall mit schichtartigem Aufbau (Probe OS 739,00; Lösungsrückstand).

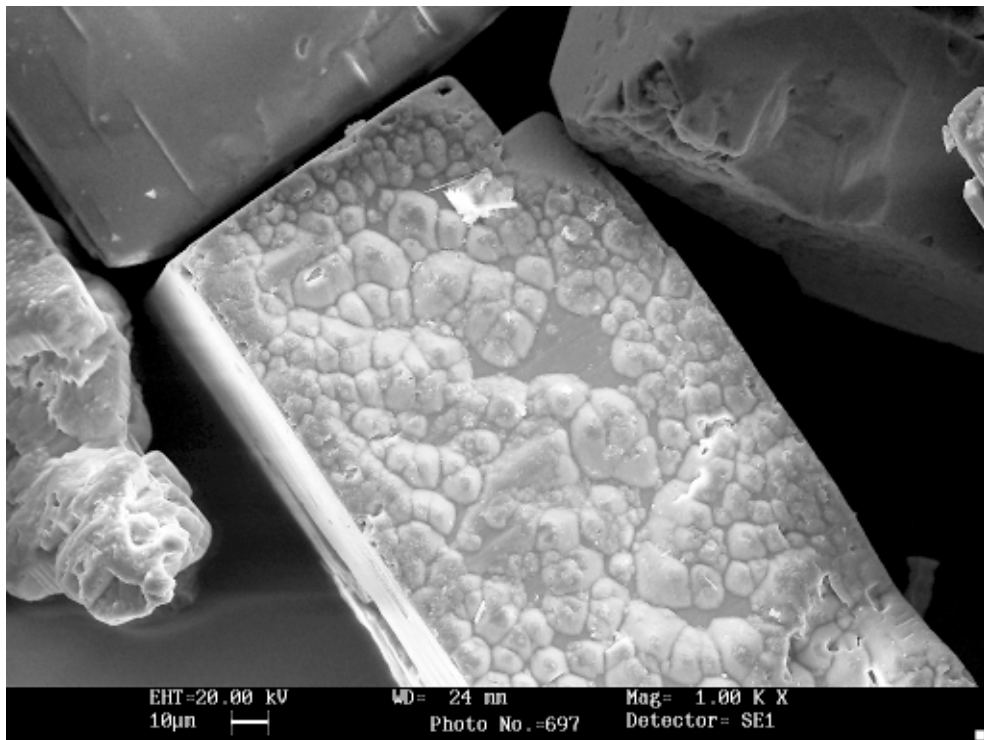


Fig. 2: Tafeliger Anhydritkristall, an der Oberfläche beginnende Umwandlung zu Gips (Probe OS 739,00; Lösungsrückstand).

Tafel 6

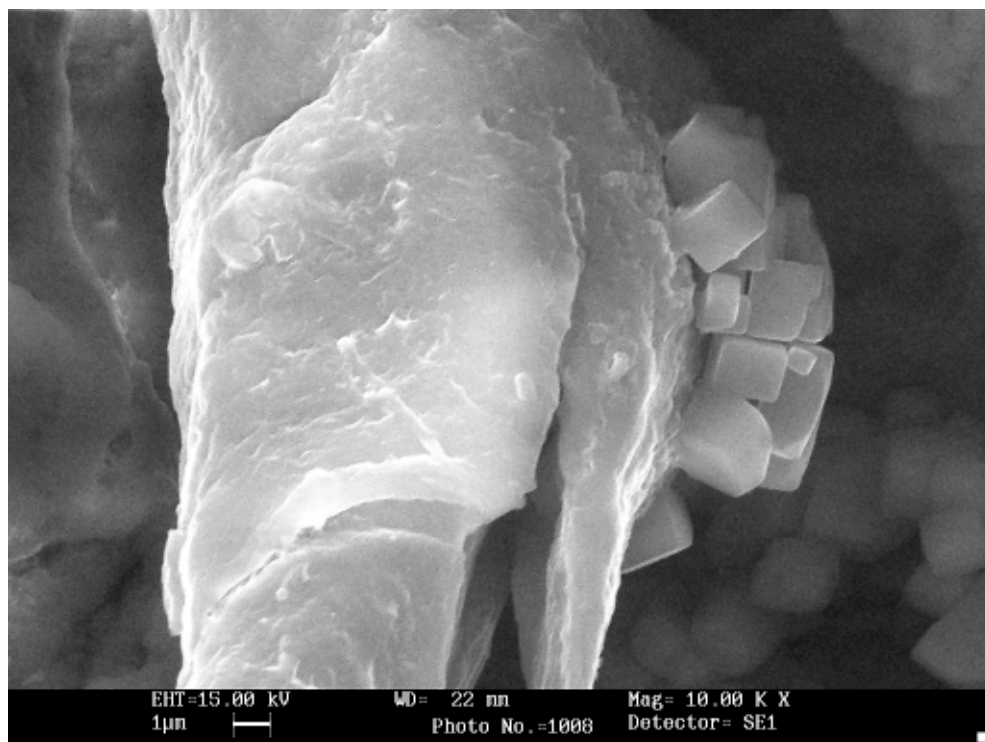


Fig. 1: Kubische Halitkristalle (Steinsalz, NaCl), auf Gips bzw. Anhydrit aufgewachsen (Probe WA 85,70).

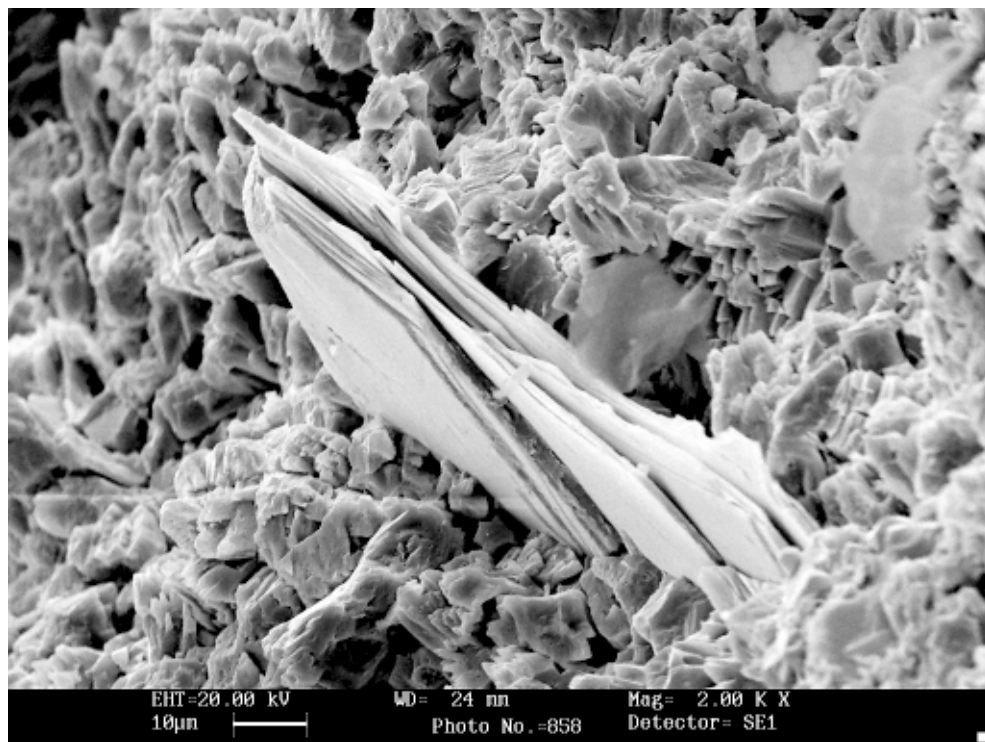


Fig. 2: Großer, idiomorpher Hellglimmerkristall in karbonatischer Matrix, vermutl. detritisch (Probe LF 35,80).

Tafel 7

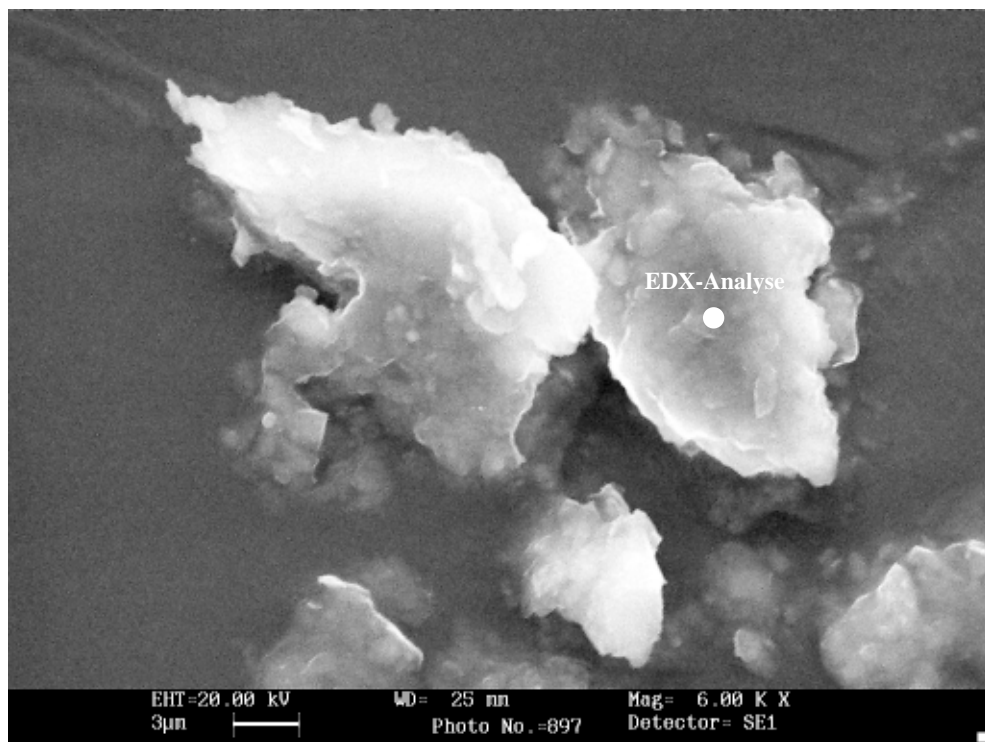


Fig. 1: Rundliche Illitaggregate, basisparallel verwachsen (Probe LF 64,60; an Illit angereicherte Tonfraktion).

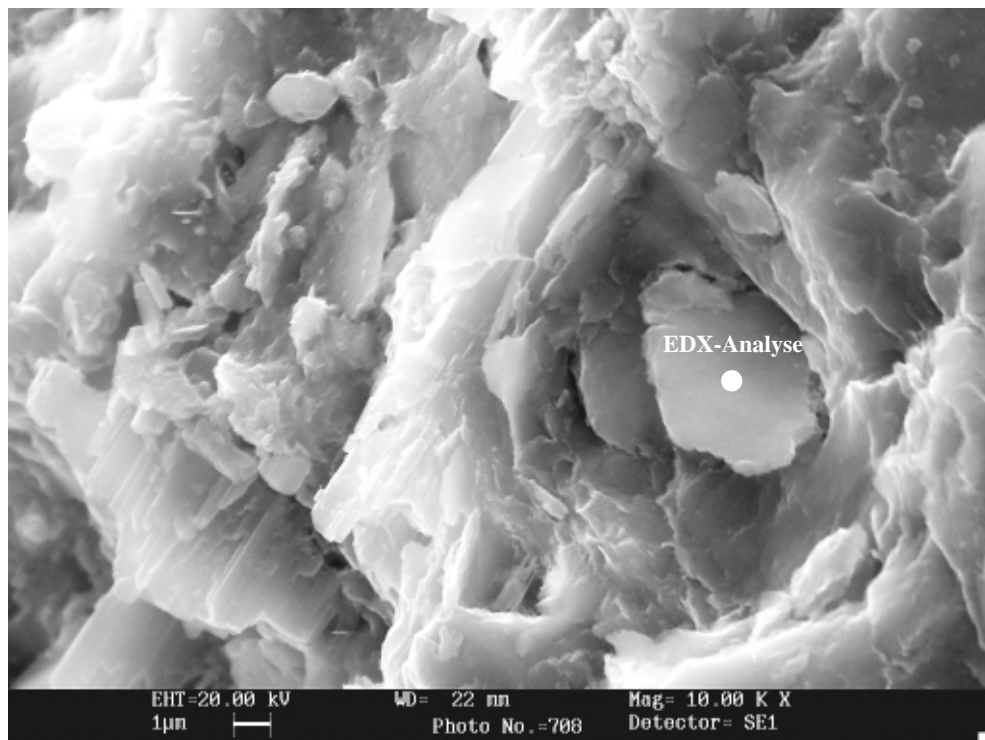


Fig. 2: Mineralgemenge von unregelmäßig begrenzten Illiten und Chloriten (Probe UE 110,30).

Tafel 8

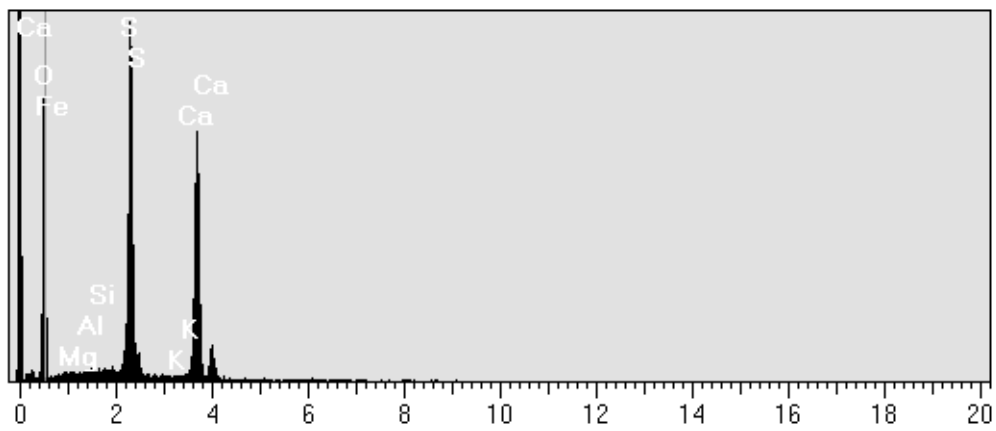


Fig. 1: EDX-Spektrum der Probe OS 739,00 (s. Taf. 5, Fig. 1)

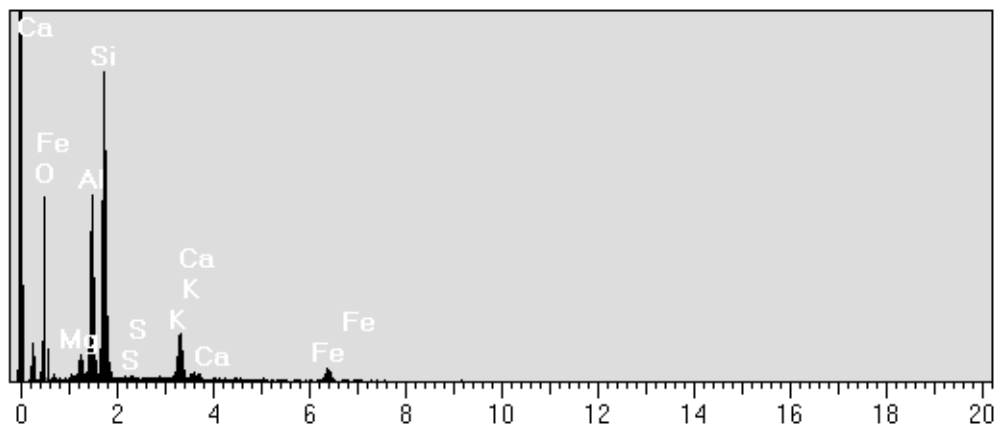


Fig. 2: EDX-Spektrum der Probe LF 64,60 (s. Taf. 7, Fig. 1)

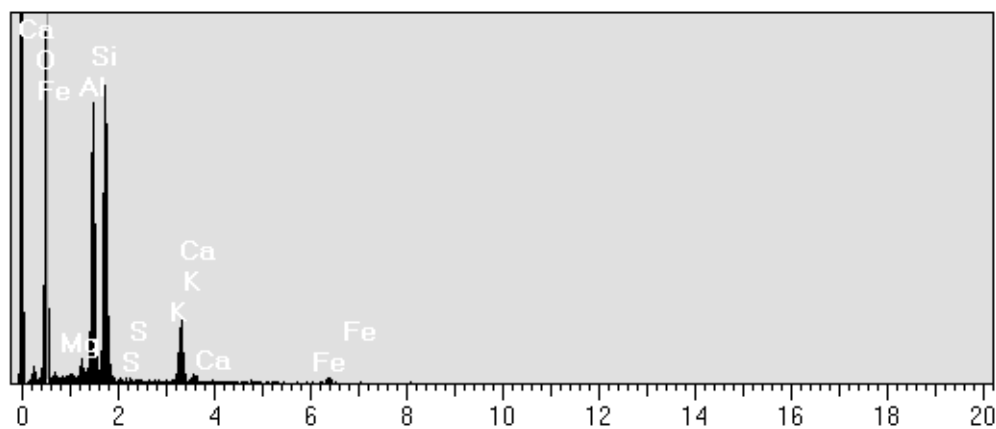


Fig. 3: EDX-Spektrum der Probe UE 110,30 (s. Taf. 7, Fig. 2)

Tafel 9

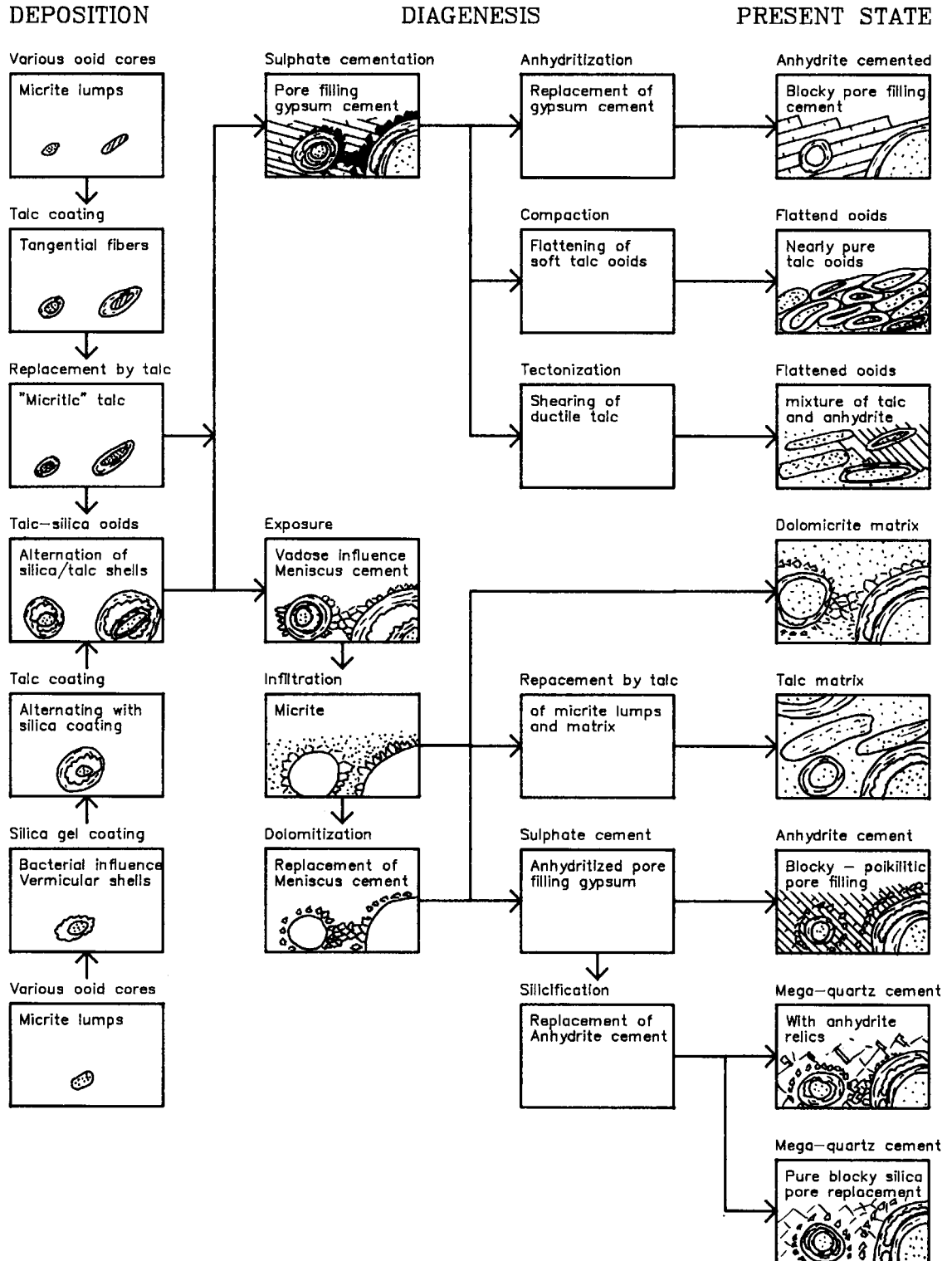


Fig. 1: Diagenetische Entstehung von Talk-Ooiden (aus DRONKERT et al. 1990).

Tafel 10

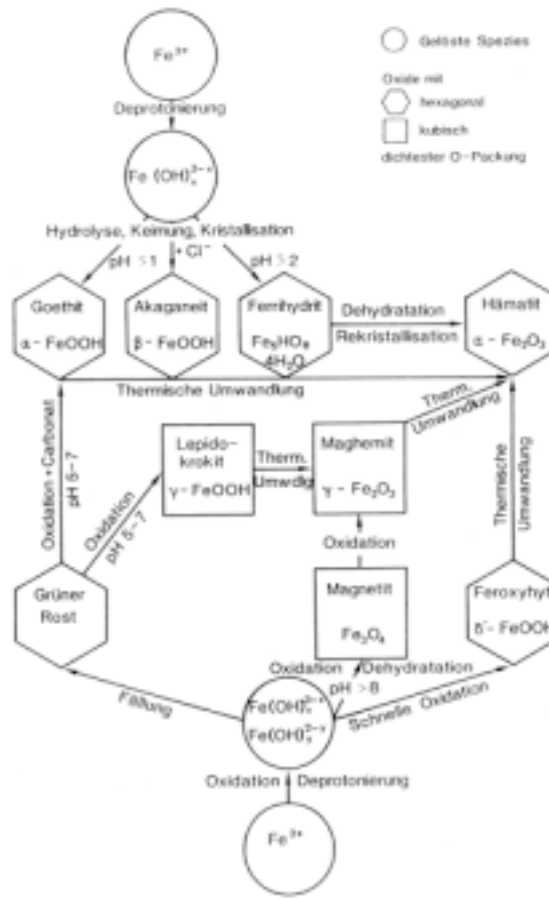


Fig. 1: Bildungs- und Umbildungspfade der Eisenoxide (aus JASMUND & LAGALY 1993).

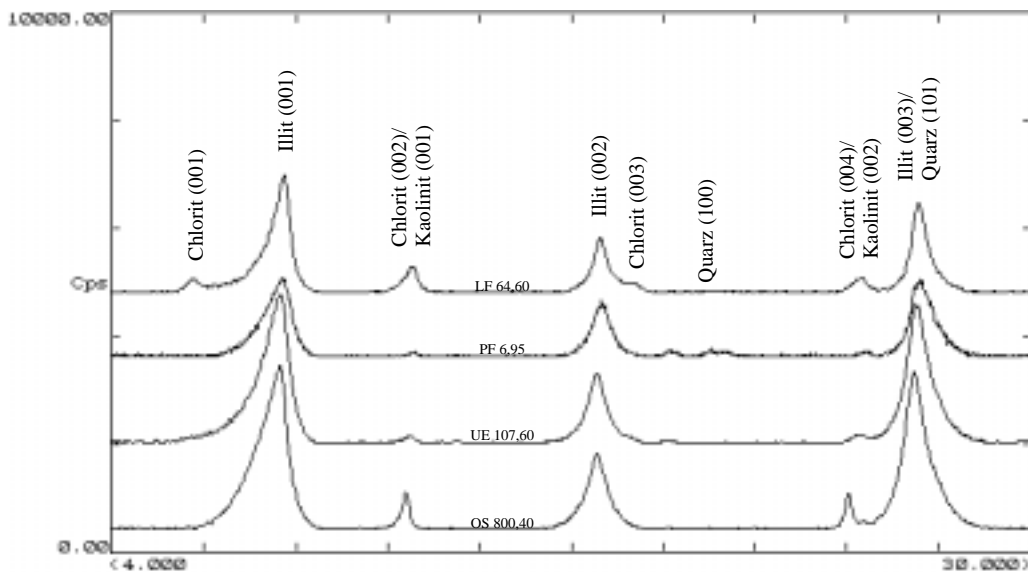


Fig. 2: $^{40}K/^{40}Ar$ -Datierung: Röntgenspektren der an Illit angereicherten Tonmineralpräparate (Fraktion $< 2 \mu m$).

Tab. A1: Kernbohrung Lengfurt/Marktheidenfeld (Beprobte Kernstrecke: 88 m, $\Sigma = 52$ Proben):

Teufe [m]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Silt [g]	Ton [g]	Rückst. [%]	Silt [%]	Ton [%]	Silt/Ton
1,50	470,0	394,7	5,30	1,50	9,03	7,04	1,99	3,53
2,50	568,2	483,8	4,90	1,60	7,70	5,81	1,90	3,06
3,80	724,0	648,6	2,10	0,70	3,71	2,79	0,93	3,00
4,05	577,4	511,8	1,80	0,50	3,51	2,74	0,76	3,60
4,60	724,8	644,4	5,80	1,50	9,08	7,21	1,87	3,87
5,60	588,5	511,4	4,50	1,10	7,26	5,84	1,43	4,09
6,90	449,0	382,4	2,00	1,20	4,80	3,00	1,80	1,67
7,30	709,8	635,0	4,50	1,40	7,89	6,02	1,87	3,21
8,40	513,5	460,4	2,00	1,10	5,84	3,77	2,07	1,82
11,30	486,8	403,3	3,30	2,00	6,35	3,95	2,40	1,65
12,15	389,9	367,5	4,90	1,80	29,91	21,88	8,04	2,72
13,25	521,8	443,8	8,90	2,20	14,23	11,41	2,82	4,05
15,45	556,1	495,2	2,50	0,90	5,58	4,11	1,48	2,78
16,60	522,9	444,2	2,40	1,40	4,83	3,05	1,78	1,71
17,60	745,9	694,2	1,70	0,90	5,03	3,29	1,74	1,89
18,80	469,1	390,7	3,80	1,80	7,14	4,85	2,30	2,11
20,65	707,6	534,2	12,40	3,40	9,11	7,15	1,96	3,65
22,10	679,8	606,7	7,80	2,10	13,54	10,67	2,87	3,71
24,75	631,6	545,2	4,90	1,70	7,64	5,67	1,97	2,88
25,05	436,5	347,2	12,60	3,00	17,47	14,11	3,36	4,20
27,60	737,7	346,2	4,50	1,70	1,58	1,15	0,43	2,65
29,40	621,2	536,0	5,60	2,00	8,92	6,57	2,35	2,80
31,35	442,3	368,8	0,94	0,50	1,95	1,27	0,68	1,87
33,30	557,2	482,7	4,10	1,60	7,65	5,50	2,15	2,56
35,80	885,4	769,5	6,30	1,60	6,82	5,44	1,38	3,94
37,70	498,6	410,2	7,10	1,70	9,95	8,03	1,92	4,18
39,90	555,9	456,3	5,40	2,50	7,93	5,42	2,51	2,16
41,60	707,3	592,4	15,90	3,20	16,62	13,84	2,79	4,97
43,75	709,9	629,1	14,30	2,90	21,29	17,70	3,59	4,93
46,35	611,4	495,3	12,20	3,00	13,09	10,51	2,58	4,07
48,30	486,6	388,1	7,00	2,00	9,14	7,11	2,03	3,50
51,60	699,8	569,9	7,20	1,70	6,85	5,54	1,31	4,24
53,35	610,6	518,9	7,00	1,90	9,71	7,63	2,07	3,68
55,30	533,6	449,5	8,00	1,50	11,30	9,51	1,78	5,33
57,30	589,9	477,5	9,40	2,50	10,59	8,36	2,22	3,76
59,00	819,1	717,8	8,30	2,00	10,17	8,19	1,97	4,15
61,45	419,6	339,7	7,12	1,00	10,16	8,91	1,25	7,12
62,90	540,9	480,1	6,10	1,10	11,84	10,03	1,81	5,55
64,60	517,7	429,0	7,00	0,80	8,79	7,89	0,90	8,75
66,90	778,9	701,3	5,80	0,50	8,12	7,47	0,64	11,60
68,75	865,4	781,0	6,90	1,60	10,07	8,18	1,90	4,31
69,60	860,6	778,9	2,18	0,90	3,77	2,67	1,10	2,42
71,95	419,7	320,2	1,68	0,50	2,19	1,68	0,50	3,35
72,70	606,3	509,1	4,28	1,00	5,43	4,40	1,03	4,28
74,65	652,9	566,2	7,00	1,50	9,80	8,07	1,73	4,67
77,80	767,3	688,6	7,10	1,80	11,31	9,02	2,29	3,94
79,50	354,3	283,0	19,20	3,20	31,42	26,93	4,49	6,00
81,75	714,4	634,4	5,21	1,10	7,89	6,51	1,38	4,74
85,90	619,0	333,7	8,70	2,10	3,79	3,05	0,74	4,14
87,30	400,0	283,1	26,03	2,60	24,49	22,26	2,22	10,01
88,45	815,2	670,6	35,45	6,10	28,73	24,52	4,22	5,81
89,50	421,3	279,3	26,70	8,40	24,72	18,80	5,92	3,18

Tab. A2: Kernbohrung Pforzheim (Beprobte Kernstrecke: 67,5 m, $\Sigma = 73$ Proben):

Teufe [m]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Silt [g]	Ton [g]	Rückst. [%]	Silt [%]	Ton [%]	Silt/Ton
5,52	307,10	174,90	16,81	5,41	16,89	12,71	4,09	3,11
6,30	390,00	289,70	7,28	1,46	11,18	7,26	1,46	4,99
6,55	488,00	346,10	9,83	7,96	12,72	6,93	5,61	1,23
6,95	323,00	199,50	11,10	5,60	13,59	8,99	4,53	1,98
8,73	462,00	300,00	12,78	3,18	9,85	7,89	1,96	4,02
9,65	509,00	385,50	11,75	3,13	14,10	9,52	2,53	3,75
11,24	505,00	400,60	14,50	1,26	15,13	13,89	1,21	11,51
11,70	564,00	463,00	3,20	1,14	6,32	3,17	1,13	2,81
11,93	574,00	491,30	15,30	3,40	22,71	18,50	4,11	4,50
12,42	616,00	529,50	9,50	2,16	13,58	10,98	2,50	4,40
13,90	607,50	546,20	3,70	0,93	7,62	6,04	1,52	3,98
14,85	424,10	296,50	9,08	2,02	10,41	7,12	1,58	4,49
15,95	698,50	582,20	9,59	2,11	10,09	8,25	1,81	4,55
16,27	512,90	405,40	12,70	1,86	13,54	11,81	1,73	6,83
16,46	447,20	385,40	8,90	1,59	16,97	14,40	2,57	5,60
17,94	398,50	293,10	9,60	2,01	11,03	9,11	1,91	4,78
18,40	614,20	506,80	11,00	2,15	12,24	10,24	2,00	5,12
20,32	648,80	538,20	3,60	1,83	4,94	3,25	1,65	1,97
20,90	375,00	257,10	11,60	2,40	11,94	9,84	2,04	4,83
23,15	338,60	234,00	1,75	0,96	4,38	1,68	0,92	1,83
23,28	265,40	187,40	3,59	0,95	5,93	4,60	1,22	3,78
24,94	538,40	432,00	3,98	1,61	5,86	3,74	1,51	2,47
28,72	582,70	491,30	7,80	1,71	10,40	8,53	1,87	4,56
30,22	585,30	491,40	9,90	1,51	12,22	10,54	1,61	6,56
31,60	568,90	505,90	9,90	1,52	18,13	15,71	2,41	6,51
33,47	585,80	495,80	6,60	0,72	8,13	7,33	0,80	9,17
33,85	442,00	409,50	4,20	1,22	16,83	12,92	3,75	3,44
34,69	498,80	456,10	6,50	1,13	18,01	15,22	2,65	5,75
35,27	398,60	303,10	4,57	1,49	6,73	4,79	1,56	3,07
36,10	527,70	504,00	2,49	0,29	12,06	10,50	1,22	8,58
37,82	468,60	441,90	2,20	0,45	9,93	8,24	1,69	4,89
39,48	718,20	656,20	12,00	0,92	22,56	19,35	1,48	13,04
39,52	556,80	537,60	6,20	0,81	36,77	32,29	4,22	7,65
41,33	400,60	375,80	3,40	0,54	17,14	13,71	2,18	6,30
41,77	469,80	410,80	3,60	0,47	11,27	6,10	0,80	7,66
42,28	501,40	399,30	5,69	1,67	8,26	5,58	1,64	3,41
43,20	429,20	367,60	9,40	1,33	17,42	15,26	2,16	7,07
43,75	505,50	431,00	11,20	2,07	18,40	15,03	2,78	5,41
46,42	630,70	571,10	7,50	1,48	15,07	12,58	2,48	5,07
47,93	400,80	355,00	8,20	1,33	20,81	17,90	2,90	6,17
48,16	625,60	567,50	9,80	1,19	18,92	16,87	2,05	8,24
49,08	306,90	268,50	4,00	0,34	12,24	10,42	0,89	11,76
50,90	420,20	369,70	7,00	0,94	15,72	13,86	1,86	7,45
51,97	391,70	352,90	3,50	0,58	10,52	9,02	1,49	6,03
52,98	241,60	213,50	5,90	1,52	26,41	21,00	5,41	3,88
54,25	544,50	489,80	6,60	1,82	15,56	12,07	3,33	3,63
54,43	417,70	356,10	5,60	1,07	10,83	9,09	1,74	5,23
54,64	237,90	196,10	5,80	1,35	17,11	13,88	3,23	4,30
55,36	405,90	325,80	1,33	0,79	3,80	1,66	0,99	1,68
55,50	535,10	454,90	10,30	1,64	15,52	12,84	2,04	6,28
56,81	277,00	244,70	3,80	0,76	14,58	11,76	2,35	5,00
57,37	346,20	273,10	4,60	0,83	7,81	6,29	1,14	5,54
58,42	426,70	369,80	8,70	2,14	19,31	15,29	3,76	4,07
59,40	381,30	331,60	7,50	1,74	18,59	15,09	3,50	4,31
59,93	394,40	361,20	3,80	0,95	14,31	11,45	2,86	4,00
60,02	239,60	215,80	2,50	0,75	13,66	10,50	3,15	3,33
60,67	439,60	396,40	5,10	1,13	14,42	11,81	2,62	4,51
63,10	474,50	406,20	10,50	1,89	18,30	15,37	2,77	5,56
63,25	356,70	329,50	0,40	0,15	2,43	1,47	0,55	2,67
64,58	364,40	323,70	4,20	0,68	11,99	10,32	1,67	6,18
64,88	469,50	402,40	3,27	0,79	8,18	4,87	1,18	4,14
65,76	362,50	320,80	7,70	1,30	21,58	18,47	3,12	5,92
67,41	241,90	213,50	3,40	0,62	15,95	11,97	2,18	5,48
67,53	370,40	297,00	8,08	1,31	13,99	11,01	1,78	6,17
68,30	465,50	378,80	0,44	0,77	2,67	0,51	0,89	0,57
68,73	816,10	714,40	0,30	0,57	3,94	0,29	0,56	0,53
69,45	598,20	521,40	10,20	2,22	16,91	13,28	2,89	4,59
69,70	888,40	789,70	0,53	0,62	10,09	0,54	0,63	0,85
70,22	304,80	272,00	2,60	0,69	10,03	7,93	2,10	3,77
71,27	334,80	283,80	3,80	0,64	8,71	7,45	1,25	5,94
72,02	318,00	308,10	3,20	0,60	38,38	32,32	6,06	5,33
72,28	234,50	225,60	3,50	0,89	49,33	39,33	10,00	3,93
73,02	196,20	173,50	1,78	0,61	10,52	7,83	2,69	2,91

Tab. A3: Kernbohrung Ühlingen (Beprobte Kernstrecke: 59 m, $\Sigma = 61$ Proben):

Teufe [m]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Silt [g]	Ton [g]	Rückst. [%]	Silt [%]	Ton [%]	Silt/Ton
53,90	285,50	208,90	28,50	5,40	44,26	37,21	7,05	5,28
55,50	498,30	445,20	1,93	0,40	4,38	3,63	0,75	4,82
56,40	339,50	326,10	0,10	0,20	2,24	0,74	1,49	0,50
57,30	538,00	513,00	0,69	0,10	3,18	2,78	0,40	6,94
58,50	473,60	399,70	7,97	1,80	13,22	10,78	2,44	4,43
59,40	604,10	515,30	8,30	2,00	11,60	9,35	2,25	4,15
60,80	389,60	282,50	0,50	27,40	26,05	0,46	25,58	0,02
61,90	752,90	657,00	18,90	4,60	24,50	19,71	4,80	4,11
62,20	286,60	226,40	11,80	1,90	22,76	19,60	3,16	6,21
63,60	398,50	279,10	29,70	8,90	32,33	24,87	7,45	3,34
64,40	572,10	484,00	13,90	4,10	20,43	15,78	4,65	3,39
64,60	423,10	347,20	10,80	2,40	17,39	14,23	3,16	4,50
65,65	405,70	333,70	10,00	1,70	16,25	13,89	2,36	5,88
66,40	420,90	312,20	32,30	8,80	37,81	29,71	8,10	3,67
67,70	298,60	85,80	128,30	25,40	72,23	60,29	11,94	5,05
68,50	580,40	464,30	34,00	7,50	35,75	29,29	6,46	4,53
69,75	446,10	353,00	19,20	3,10	23,95	20,62	3,33	6,19
70,75	441,20	357,10	19,90	3,40	27,71	23,66	4,04	5,85
71,70	455,10	326,90	33,90	29,60	49,53	26,44	23,09	1,15
72,50	551,80	402,80	68,60	10,70	53,22	46,04	7,18	6,41
73,60	421,20	348,70	14,10	13,50	38,07	19,45	18,62	1,04
74,50	584,80	454,60	60,20	12,30	55,68	46,24	9,45	4,89
75,30	557,70	473,90	25,60	4,30	35,68	30,55	5,13	5,95
76,60	328,30	259,60	30,60	2,40	48,03	44,54	3,49	12,75
77,50	399,90	296,00	53,90	8,20	59,77	51,88	7,89	6,57
78,60	239,80	163,60	40,00	5,50	59,71	52,49	7,22	7,27
79,50	380,30	292,00	45,60	7,50	60,14	51,64	8,49	6,08
80,55	388,50	299,10	37,80	6,30	49,33	42,28	7,05	6,00
81,10	286,70	213,20	48,20	4,50	71,70	65,58	6,12	10,71
82,30	590,00	524,20	7,90	1,20	13,83	12,01	1,82	6,58
83,50	368,40	311,10	11,00	1,50	21,82	19,20	2,62	7,33
84,70	536,00	449,30	16,50	2,50	21,91	19,03	2,88	6,60
85,60	555,30	475,70	20,00	2,60	28,39	25,13	3,27	7,69
86,50	434,30	334,80	20,60	2,90	23,62	20,70	2,91	7,10
87,35	715,90	608,90	24,40	3,70	26,26	22,80	3,46	6,59
88,55	314,40	209,60	34,40	5,80	38,36	32,82	5,53	5,93
89,90	724,50	623,00	21,70	3,00	24,33	21,38	2,96	7,23
90,20	586,80	484,00	18,80	2,70	20,91	18,29	2,63	6,96
91,00	408,50	347,20	12,20	0,60	20,88	19,90	0,98	20,33
92,60	513,50	435,90	31,00	5,10	46,52	39,95	6,57	6,08
93,80	414,40	356,70	7,30	0,90	14,21	12,65	1,56	8,11
94,60	279,50	226,40	17,20	5,60	42,94	32,39	10,55	3,07
95,25	237,10	176,30	41,10	3,10	72,70	67,60	5,10	13,26
96,70	293,30	221,00	30,70	4,10	48,13	42,46	5,67	7,49
97,50	573,40	499,10	13,60	2,10	21,13	18,30	2,83	6,48
98,55	353,50	272,00	27,80	4,00	39,02	34,11	4,91	6,95
99,50	495,70	395,00	41,90	6,90	48,46	41,61	6,85	6,07
100,30	415,10	320,10	32,12	4,50	38,55	33,81	4,74	7,14
101,10	447,30	355,80	12,50	2,00	15,85	13,67	2,19	6,25
102,30	714,70	622,70	13,31	3,40	18,16	14,47	3,70	3,91
103,95	504,90	414,10	12,83	1,90	16,22	14,13	2,09	6,75
104,40	682,20	573,80	11,93	19,40	28,90	11,01	17,90	0,61
105,40	392,80	305,60	19,38	3,40	26,12	22,22	3,90	5,70
106,20	665,40	627,90	7,25	0,90	21,73	19,33	2,40	8,06
106,90	408,20	348,70	22,35	3,90	44,12	37,56	6,55	5,73
107,60	289,60	242,80	20,50	2,60	49,36	43,80	5,56	7,88
108,40	436,20	385,80	4,90	0,60	10,91	9,72	1,19	8,17
109,70	548,80	528,50	1,80	0,20	9,85	8,87	0,99	9,00
110,30	632,90	582,40	15,60	1,30	33,47	30,89	2,57	12,00
111,40	223,60	218,80	1,40	0,20	33,33	29,17	4,17	7,00
112,90	210,00	191,80	13,10	1,20	78,57	71,98	6,59	10,92

Tab. A4: Kernbohrung Obernsees (Beprobte Kernstrecke: 62,5 m, Σ = 54 Proben):

Teufe [m]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Silt [g]	Ton [g]	Rückst. [%]	Silt [%]	Ton [%]	Silt/Ton
739,00	550,40	537,90	0,10	0,10	1,60	0,80	0,80	1,00
740,60	676,90	555,70	13,75	0,50	11,76	11,35	0,41	27,51
741,80	446,70	287,20	9,95	0,70	6,68	6,24	0,44	14,21
742,50	439,20	294,70	6,31	0,90	4,99	4,37	0,62	7,01
743,60	273,20	208,20	2,99	0,40	5,22	4,60	0,62	7,48
744,50	485,20	440,60	1,27	0,10	3,07	2,84	0,22	12,69
745,30	353,10	250,60	9,24	0,60	9,60	9,02	0,59	15,41
746,50	369,10	246,00	4,67	0,40	4,12	3,79	0,32	11,67
747,60	461,20	315,40	14,24	5,10	13,26	9,77	3,50	2,79
749,80	250,00	136,30	10,08	1,70	10,36	8,87	1,50	5,93
750,50	568,00	451,00	7,50	0,70	7,01	6,41	0,60	10,72
751,70	441,90	357,40	14,54	2,30	19,93	17,21	2,72	6,32
758,00	474,40	342,40	6,69	1,30	6,06	5,07	0,98	5,15
759,60	236,80	146,80	4,63	1,60	6,92	5,14	1,78	2,89
760,30	460,40	351,90	11,85	0,80	11,66	10,92	0,74	14,81
761,60	715,00	570,20	4,62	0,40	3,47	3,19	0,28	11,55
762,10	559,80	456,20	3,88	0,20	3,94	3,75	0,19	19,41
764,00	440,90	343,30	3,57	0,40	4,07	3,66	0,41	8,93
765,00	349,60	289,20	1,60	0,10	2,81	2,64	0,17	15,96
766,10	421,10	331,60	3,49	0,10	4,01	3,89	0,11	34,86
767,30	327,80	266,30	0,69	0,10	1,29	1,13	0,16	6,95
768,30	561,30	455,00	6,22	1,00	6,80	5,86	0,94	6,22
769,90	245,70	206,90	0,70	0,10	2,06	1,80	0,26	6,99
770,20	447,80	371,00	1,50	0,10	2,08	1,95	0,13	14,99
771,30	221,30	167,90	1,90	0,10	3,75	3,56	0,19	19,00
772,40	481,40	402,00	3,30	0,10	4,28	4,15	0,13	32,97
773,20	705,20	597,50	6,40	0,10	6,04	5,94	0,09	64,00
774,20	339,90	285,90	1,79	0,10	3,50	3,32	0,19	17,91
775,20	263,70	194,60	3,20	0,10	4,77	4,62	0,14	31,96
776,50	523,50	438,10	3,40	0,10	4,09	3,98	0,12	33,95
777,80	620,90	508,40	4,59	0,10	4,17	4,08	0,09	45,88
778,40	483,50	395,70	2,19	0,50	3,06	2,49	0,57	4,38
779,50	574,80	484,60	6,50	0,10	7,32	7,21	0,11	65,00
780,40	414,40	311,40	6,59	0,10	6,49	6,40	0,10	65,88
781,70	405,30	326,40	3,89	0,20	5,18	4,93	0,25	19,44
783,90	292,50	225,90	5,30	0,10	8,11	7,96	0,15	52,99
784,70	313,60	272,40	3,79	0,30	9,92	9,19	0,73	12,62
785,90	240,80	134,10	10,75	0,80	10,83	10,08	0,75	13,44
786,90	384,70	289,30	5,39	0,50	6,17	5,65	0,52	10,78
788,30	389,60	285,40	7,77	1,20	8,61	7,45	1,15	6,47
789,40	641,20	501,20	7,33	0,30	5,45	5,23	0,21	24,42
790,70	706,00	597,00	6,86	0,20	6,48	6,29	0,18	34,30
791,90	425,30	349,30	0,05	0,20	0,33	0,07	0,26	0,25
792,70	495,90	405,30	5,39	0,10	6,05	5,94	0,11	53,85
93,40	440,60	303,00	8,53	0,20	6,35	6,20	0,15	42,66
794,40	440,50	324,90	3,09	0,30	2,94	2,68	0,26	10,31
795,00	278,80	176,30	2,40	0,10	2,44	2,34	0,10	23,98
796,80	205,60	205,00	0,20	0,30	83,19	33,19	50,00	0,66
797,60	291,70	179,80	4,69	0,90	5,00	4,20	0,80	5,22
798,60	179,80	107,00	4,48	0,50	6,84	6,16	0,69	8,96
799,90	225,30	132,40	6,67	0,30	7,51	7,18	0,32	22,25
800,40	355,20	213,60	13,09	2,60	11,08	9,25	1,84	5,04
801,00	406,60	371,50	0,39	0,10	1,41	1,12	0,28	3,94
801,50	348,90	346,20	0,40	0,10	18,52	14,81	3,70	4,00

Tab. A5: Kernbohrung Waldshut (Beprobte Kernstrecke: 14,4 m, $\Sigma = 17$ Proben):

Teufe [m]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Silt [g]	Ton [g]	Rückst. [%]	Silt [%]	Ton [%]	Silt/Ton
75,40	517,40	414,00	5,40	1,00	6,19	5,22	0,97	5,40
75,90	396,90	350,30	0,20	0,10	0,64	0,43	0,00	2,00
76,70	188,90	107,60	8,60	1,10	11,93	10,58	1,35	7,82
77,90	440,00	358,70	6,50	0,10	8,10	8,00	0,12	64,88
78,70	658,40	561,90	11,40	0,10	11,92	11,81	0,10	114,00
79,55	608,10	509,80	2,70	0,10	2,85	2,75	0,10	27,00
80,75	329,90	243,90	11,50	0,20	13,60	13,37	0,23	57,50
81,80	467,70	367,60	16,30	2,70	18,98	16,28	2,70	6,04
82,70	618,50	510,50	5,10	2,00	6,57	4,72	1,85	2,55
83,30	250,90	191,50	1,20	0,20	2,36	2,02	0,34	6,00
85,00	420,00	401,70	0,68	0,20	4,81	0,00	0,00	3,40
85,70	385,50	371,10	0,16	0,10	1,79	0,00	0,00	1,58
87,00	241,40	227,70	0,10	0,20	2,19	0,00	0,00	0,50
87,70	460,40	389,60	1,60	0,20	2,54	2,26	0,28	8,00
88,60	409,30	337,80	3,40	0,80	5,87	4,76	0,00	4,25
88,90	368,50	276,10	15,90	0,80	18,07	17,21	0,87	19,88
89,80	296,00	237,60	12,00	4,20	27,74	20,55	7,19	2,86

Tab. A6: Kernbohrung Mersch (Beprobte Kernstrecke: 46,4 m, $\Sigma = 39$ Proben):

Teufe [m]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Silt [g]	Ton [g]	Rückst. [%]	Silt [%]	Ton [%]	Silt/Ton
188,90	319,61	307,20	4,10	0,50	37,05	33,04	4,03	8,20
191,30	503,07	482,20	1,39	0,30	8,10	6,66	1,44	4,63
192,30	256,61	252,30	3,10	0,40	81,12	71,93	9,28	7,75
193,30	233,57	225,80	3,40	0,80	54,05	43,76	10,30	4,25
194,70	691,15	669,60	3,30	0,90	19,49	15,31	4,18	3,67
196,00	609,04	604,00	1,10	0,20	25,78	21,83	3,97	5,50
197,10	618,66	589,20	0,40	0,10	1,70	1,36	0,34	4,00
197,90	598,19	569,70	19,50	2,50	77,23	68,45	8,78	7,80
198,60	616,04	586,70	3,30	0,70	13,64	11,25	2,39	4,71
199,40	272,69	259,70	7,50	1,10	66,21	57,74	8,47	6,82
200,80	370,02	352,40	3,90	0,60	25,54	22,13	3,41	6,50
201,50	261,27	245,10	5,30	0,70	37,11	32,78	4,33	7,57
202,80	731,75	696,90	0,80	0,20	2,87	2,30	0,57	4,00
204,00	432,42	414,20	5,10	0,80	32,38	27,99	4,39	6,38
205,60	416,43	396,60	6,10	0,70	34,28	30,76	3,53	8,71
206,50	584,63	547,50	6,58	1,10	20,69	17,72	2,96	5,98
207,40	293,16	280,10	3,95	0,70	35,62	30,25	5,36	5,65
208,20	615,83	586,50	12,54	1,60	48,20	42,75	5,46	7,83
209,30	217,22	192,20	2,79	0,90	14,75	11,15	3,60	3,10
210,80	413,40	275,60	54,68	12,20	48,54	39,68	8,85	4,48
210,90	421,12	379,90	19,60	3,40	55,80	47,55	8,25	5,77
211,90	778,05	741,00	0,90	0,20	2,97	2,43	0,54	4,50
212,80	433,95	403,20	6,30	0,90	23,41	20,49	2,93	7,00
215,40	594,90	396,60	65,71	13,10	39,74	33,14	6,61	5,02
216,70	569,94	542,80	12,86	1,80	54,03	47,38	6,63	7,15
218,00	263,40	175,60	56,31	16,50	82,93	64,13	18,79	3,41
219,10	522,12	435,10	44,88	7,70	60,42	51,57	8,85	5,83
220,90	569,31	542,20	14,14	2,10	59,90	52,16	7,75	6,73
222,80	212,30	193,00	9,60	1,00	54,92	49,74	5,18	9,60
223,70	403,41	384,20	8,60	1,50	52,58	44,77	7,81	5,73
224,90	378,74	360,70	1,04	0,20	6,88	5,76	1,11	5,20
225,60	446,82	406,20	22,14	3,60	63,36	54,51	8,86	6,15
226,50	417,38	395,30	0,70	0,20	4,08	3,17	0,91	3,50
227,40	725,32	706,80	0,90	0,10	5,40	4,86	0,54	9,00
228,70	609,29	598,00	0,90	0,20	9,73	7,97	1,77	4,49
229,60	626,12	596,30	8,20	0,90	30,52	27,50	3,02	9,11
231,10	462,00	400,40	5,30	0,80	9,90	8,60	1,30	6,63
232,80	230,34	209,40	17,30	2,30	93,60	82,62	10,98	7,52
235,30	257,84	253,70	0,70	0,10	19,32	16,91	2,42	7,00

Tab. A7: Borgehalte der Tonfraktion:

ACME ANALYTICAL LABS LTD. 852 E. Hastings St., Vancouver, BC
CANADA V6A 1R6

Confirmation of Request for Analyses <i>(Please DO NOT fax back to ACME unless there are changes to be made.)</i>		File #: 9903415
		Date: Oct 28 1999
To: Name: <u>Oliver Ruegner</u> Company: <u>Geol.-Pal. Inst. Univ. Heidelberg</u>	From: Name: <u>Clarence/Jacky</u>	
Fax: <u>011-06221-565503</u>	Phone: <u>(604)253-3158, 1-800-990-2263</u>	
Project: _____	Fax: <u>(604)253-1716</u>	
	e-mail: <u>tech@acmelab.com</u>	
# of Samples: <u>72</u> Sample type: <u>PULP</u> Date Received: <u>Oct 18 1999</u>		
First sample name: <u>WA75-40</u> Last sample name: <u>UE112-90</u>		
Analysis Requested: <u>B by HF Digestion</u>		
<i>(Please review carefully and notify us of any changes to be made.)</i>		
Estimated date of completion: <u>Nov 1/99</u>		
STORAGE: ** Coarse rejects (free for 3 months, from date received; unless we received instructions regarding storage, we will begin invoicing at the end of three months.) ** Pulps (free for one year, from date received)		
<input type="checkbox"/> Please note: the following missing/extra samples were noted in the sample sequence.		
<input type="checkbox"/> Missing Samples: _____		
- Do you want us to hold analysis until the samples are received?		
<input type="checkbox"/> Hold analysis ** Missing samples will be sent to Acme on _____		
<input type="checkbox"/> Proceed with analysis		
<input type="checkbox"/> Extra Samples: _____		
<input type="checkbox"/> Discard/ disregard extra samples		
<input type="checkbox"/> Include extra samples in analysis Date: _____		
Authorizing Name or Signature Required		
ISSUE DATE: 2/20/98	REVISION: 1.0	4.3.1004 CONFIRMATION OF REQUEST FOR ANALYSIS

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. (ISO 9002 Accredited Co.)		852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6		PHONE (604) 253-3158 FAX (604) 253-1716	
GEOCHEMICAL ANALYSIS CERTIFICATE					
Geol.-Pal. Inst. Univ. Heidelberg		File # 9903415		Page 1	
<small>In Neuenheimer Feld 234, 69120 Heidelberg Germany Submitted by: Oliver Ruegner</small>					
SAMPLE#	B* ppm				
WA75-40	273				
WA76-70	272				
WA77-90	167				
WA80-75	275				
WA81-80	237				
WA83-30	205				
WA85-00	163				
WA87-70	150				
WA89-80	235				
PF5-22	193				
PF6-30	194				
PF6-95	217				
PF9-65	169				
PF11-70	170				
PF12-45	204				
PF14-85	179				
PF16-25	214				
PF17-95	207				
PF20-30	192				
PF23-15	182				
RE PF23-15	186				
PF28-70	202				
PF31-55	193				
PF33-75	194				
PF34-60	201				
PF36-20	200				
PF39-40	191				
PF41-30	188				
PF43-20	187				
PF46-40	191				
PF48-15	190				
PF50-90	188				
PF53-00	182				
PF54-65	189				
PF56-80	180				
STANDARD C3	35				
B* GROUP 2A BY HF DIGESTION, ANALYSIS BY ICP. - SAMPLE TYPE: PULP Samples beginning 'RE' are Refus and 'RRE' are Reject Refus.					
DATE RECEIVED: OCT 18 1999		DATE REPORT MAILED: <u>Nov 2/99</u>		SIGNED BY: <u>C. Leong</u> D. TOYE, C. LEONG, J. WANG; CERTIFIED B.C. ASSAYERS	
All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of the analysis only.					
					Data <u>FA</u>

AA ACME ANALYTICAL		Geol.-Pal. Inst. Univ. Heidelberg FILE # 9903415	Page 2	AA ACME ANALYTICAL	
SAMPLE#	B*				
		ppm			
PF58-40	180				
PF60-00	170				
PF63-10	191				
PF65-75	171				
PF67-55	182				
PF69-45	177				
PF71-25	186				
PF72-00	170				
PF73-00	172				
UE53-90	213				
UE55-50	236				
UE58-50	230				
UE60-80	170				
UE62-20	201				
UE64-40	195				
UE66-40	239				
UE68-50	229				
UE70-75	225				
UE72-50	221				
RE UE72-50	226				
UE74-50	244				
UE76-60	191				
UE78-60	216				
UE80-55	216				
UE82-30	215				
UE84-70	223				
UE86-50	211				
UE88-55	205				
UE91-00	221				
UE93-80	198				
UE95-25	213				
UE97-50	198				
UE99-50	186				
UE101-10	184				
UE103-95	210				
STANDARD C3	35				
<u>Sample type: PULP. Samples beginning 'RE' are Reruns and 'RRE' are Reject Reruns.</u>					
All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of the analysis only.					Data <i>h</i> FA

AA ACME ANALYTICAL		Geol.-Pal. Inst. Univ. Heidelberg FILE # 9903415	Page 3	AA ACME ANALYTICAL	
SAMPLE#	B*				
		ppm			
UE105-40	211				
UE107-60	201				
UE110-30	179				
UE112-90	190				
RE UE112-90	194				
<u>Sample type: PULP. Samples beginning 'RE' are Reruns and 'RRE' are Reject Reruns.</u>					
All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of the analysis only.					Data <i>h</i> FA

Kernbohrung Kümmern I (GLA-Rheinland-Pfalz)

Blatt: TK 6304, Wincheringen

Rechtswert: 25 35 980

Hochwert: 55 99 310

Teufe: 18,87 m

Muschelsandstein (mu1):

- 18,66: dolomitischer Mergel, dunkelgrau, mit hellgrauen Flasern
- 18,30: dolomitischer Siltstein mit Rinnen, graugrün, oben gelblich, bei 18,66 m Kolkmarken
- 18,09: mittelgrauer Siltstein, kompakt, glimmerhaltig
- 17,95: olivgrüngrauer Siltstein, kompakt
- 17,88: olivgrüner Siltstein, feinflaserig mit hellen, dünnen Siltlagen
- 17,40: mittelgrauer, feingeschichteter Siltstein, mergelig, 0,5 cm mächtige, gröbere Lage (weiß) bei 17,47 m
- 17,34: hellgrauer, kompakter Siltstein, feingeschichtet
- 17,28: feinflaseriger, dunkelgrauer Mergel
- 17,24: hellgrauer, feingeschichteter Siltstein, kompakt
- 16,96: dunkelgrauer, feinflaseriger Mergel, Siltflasern
- 16,91: dunkelgrauer Mergel mit slumping-Horizont
- 16,63: feinflaseriger Mergel, dunkelgrau, Sandlage bei 16,77 m
- 16,53: feingeschichteter Mergel, dunkelgrau
- 16,36: feingeschichteter Mergel, feinflaserig
- 16,24: dunkelgrauer Mergel, etwas kompakter
- 15,60: flaseriger Siltstein, beige, etwas härter
- 15,28: flaseriger Mergel, beige grün
- 15,04: feinlagiger, leicht flaseriger Mergel, grünbeige

Dolomitbankschichten / *orbicularis*-Schichten (mu2):

- 15,00: braunrot bis grauer Mergel
- 14,98: dunkelgrauer Mergel, feinflaserig
- 14,43: gelbliche bis graugüne Dolomitbank, porös, mergelig
- 14,39: ebenschichtige Mergellage, beige grün
- 14,18: poröser, z.T. kavernoöser gelbgrauer Dolomit, bioturbat, hart
- 14,10: gelbgrauer Dolomit, porös, stark bioturbat
- 13,86: dunkelgrauer Siltstein, stark mergelig, stark bioturbat
- 13,57: feingeschichteter Mergel, von 18,86 - 18,71 m olivgrün
- 13,03: olivgrüner, feinflaseriger Mergel, teilweise rotgrau bzw. graugrün
- 12,30: feinflaseriger Mergel, 13,03 - 12,86 m rot, bis 12,73 m graugrün, bei 12,71 m kleine Sandlage, von 12,73 -12,30 rot
- 12,00: ebenlagiger Mergel, gelbgrüngrau, wellig
- 11,59: rotvioletter, flaseriger Siltstein, mergelig
- 11,43: grünroter Siltstein, flaserig, bioturbat
- 11,27: mergeliger Dolomit, stark bioturbat, grüngelb bis beige
- 11,18: mergeliger Dolomit, ebengeschichtet, beige, nach oben grüner werdend
- 10,87: Dolomit, stark bioturbat, grünbeige
- 10,74: Kavernoöser Dolomit, beige
- 10,51: kompakter, bioturbater Dolomit, schwach mergelig
- 10,25: Dolomit, bioturbat, feinflaserig mit siltigen Lagen

- 10,20: Mergel, ebenlagig, olivgrün
- 10,00: mergeliger Siltstein, bioturbat, helle Siltfasern
- 9,98: ebenlagiger, feingeschichteter Siltstein, olivgrün bis beige
- 9,94: Mergel, olivgrüngrau, ebenlagig
- 9,40: flaseriger Mergel, olivgrüngrau, Siltlagen
- 9,36: rotgrüne kompakte Siltbank, ebengeschichtet
- 9,04: feinflaseriger Mergel, grünrotgrau
- 9,00: mergeliger Siltstein, glimmerhaltig, bioturbat (Muschel?)
- 8,98: Mergel ebenschichtig, grüngrau
- 8,92: Siltstein, flaserig, olivgrüngrau
- 8,74: Siltstein, ebenschichtig, nach oben mergeliger, olivgrüngrau
- 8,64: dunkelgrauer Siltstein, bioturbat
- 8,53: bioturbater Siltstein, olivgrüngrau, glimmerhaltig
- 8,41: Siltstein, stark bioturbat, grüngelb, kompakt
- 8,28: Siltstein, ebenlagig, grüngelb, kompakt
- 8,15: Siltstein, ebenlagig, rotgrün
- 8,11: feinschichtiger Mergel, olivgrün, ebenlagig
- 8,03: olivgrüner Siltstein, bioturbat
- 7,97: dunkelgrauer Siltstein, stark bioturbat, flaserig
- 7,76: grüngrauer Siltstein, stark bioturbat, feinflaserig
- 7,68: olivgrüngrauer Mergel, ebenschichtig
- 7,40: rotbrauner Mergel, feinflaserig
- 7,12: rotgrauer Siltstein, ebenschichtig
- 7,07: rotgrauer Mergel, ebenschichtig
- 6,84: rotgrüner Siltstein, ebenschichtig, oben bioturbat
- 6,30: grüngrau bis gelblicher Mergel, ebenschichtig
- 5,86: rotgrauer Mergel, ebenschichtig
- 5,66: feinflaseriger Mergel, blaugrau
- 5,57: roter Mergel, brekziös
- 4,89: roter Mergel, flaserig, bioturbat
- 4,85: olivgrüner Mergel, feinflaserig, bioturbat
- 4,20: roter Mergel, feinflaserig, bioturbat
- 4,14: olivgrüner Siltstein, ebenschichtig
- 3,85: roter Mergel, ebenschichtig
- 3,74: Siltstein, olivgrün, ebenlagig
- 3,65: stark bioturbater Mergel, glimmerhaltig
- 3,54: stark bioturbater Mergel, grünlich bis grau
- 3,52: gelbbeiger poröser Siltstein, ebenlagig (gelbe Grenzbank?!)

Mittlerer Muschelkalk (mm):

- 3,31: roter, ebenlagiger Mergel, auf Schichtflächen Glimmerblättchen
- 3,23: ebenlagiger heller Mergel, olivgrüngrau
- 2,72: roter, ebenlagiger Mergel
- 2,60: hellgrauer, ebenlagiger Mergel
- 1,40: roter, ebenlagiger Mergel
- 1,00: hellgrauer, ebenlagiger Mergel
- 0,60: gelbgrauer, ebenlagiger Mergel
- 0,40: hellgrauer, ebenlagiger Mergel
- 0,00: Mutterboden

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln verwendet zu haben.

Heidelberg,