

# **AUTHIGENE BILDUNG VON KAOLINIT IN MARINEN KALKSTEINEN**

Thomas Grunenberg

## **1. EINLEITUNG**

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden gelbe und blaue (graue) Kalksteine aus Treuchtlinger Jura gegenübergestellt. Beide Probenreihen wurden nach Augenschein jeweils in "helle" (H) und "dunkle" (D) Untergruppen eingeteilt. Bei den vorliegenden Kalkgesteinen handelt es sich vorwiegend um Biomikrite. Anhand der Diskussion des ermittelten Phasenbestandes wird die Möglichkeit der authigenen Bildung von Kaolinit in marinen Kalksteinen dargestellt.

## **2. BESTIMMUNG DES PHASENBESTANDES**

Zur Bestimmung des Phasenbestandes werden alle Proben einer röntgenographischen Phasenanalyse unterzogen. In einem ersten Schritt werden zunächst Pulverdiffraktometer-Aufnahmen des gemahlene Gesamtgesteins angefertigt, da bei Kalken dieser Herkunft eine Dolomitisierung gemäß früherer Arbeiten (WEISS, 1988) nicht auszuschließen ist. Die Auswertung der Röntgendiagramme zeigt jedoch keine andere Komponente (Dolomit) neben Calcit in der karbonatischen Hauptphase. Die Ermittlung des weiteren Phasenbestandes erfolgt an den nichtkarbonatischen Rückständen. Zum Einsatz kommen dabei folgende Methoden:

- Röntgen-Diffraktometrie
- Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) und
- Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (EDAX).

Der Phasenbestand in der Grobfraktion wird ebenfalls am Pulverpräparat ermittelt, von der Feinfraktion werden Diffraktometer-Aufnahmen von Texturpräparaten angefertigt. Die Vorbereitung erfolgt nach der am Institut für Mineralogie in Erlangen üblichen Methode (Grunenberg, 1989), die Bestimmung der Tonminerale mit Hilfe der bei THOREZ (1976) verwendeten röntgenographischen Tabellen. Alle REM-Aufnahmen und EDAX-Analysen wurden von Frau Dipl.-Mineralogin Petra Kuch durchgeführt.

## **3. BESCHREIBUNG DER GEFUNDENEN MINERALPHASEN**

### **3.1. ILLIT**

Illit wird marin gebildet und bleibt dann relativ stabil. Er kann so in sekundären Kreisläufen mehrfach umgelagert werden und reichert sich endlich in marinen Sedimenten an. Für Illit besteht jedoch auch die Möglichkeit diagenetischer Bildung. So sind Aussagen über seine Entstehung im Einzelfall schwer. Beim vorliegenden Material ist der Illit allgegenwärtig und bildet einen großen Anteil der Feinfraktion.

### **3.2. WECHSELLAGERUNGSMINERALE**

Wechselagerungsminerale sind als Zwischenprodukte bei der Umwandlung von einem Tonmineral in das andere zu verstehen, z.B. von Illit in Smectit oder umgekehrt. Dies kann auf dem Transport von den Detritus liefernden Festländern zum Ablagerungsort und bei der Bodenbildung erfolgen. Ihre sehr variable Zusammensetzung macht einen detritischen Eintrag ins Karbonatsediment wahrscheinlich. Ihr Anteil wird in dieser Arbeit durch die Menge an quellfähigen Tonmineralen in der Fraktion  $<2\mu\text{m}$  bestimmt. Sie bilden mit Abstand den Hauptanteil der Feinfraktion.

### **3.3. KAOLINIT**

Nach MILLOT (1970) wird Kaolinit nicht marin gebildet. Im Wesentlichen entsteht Kaolinit nur im tropischen Klima. Saures Milieu ist Voraussetzung für seine Bildung. Meerwasser verhält sich dagegen alkalisch. Eine diagenetische Bildung ist möglich und in Sandsteinen auch nachgewiesen. In kalkiger Einbettung wird die Diagenese jedoch rasch eingeschränkt

(FÜCHTBAUER, 1963), außerdem wird durch die Pufferwirkung der Kalkmatrix ein alkalisches Milieu gewährleistet. Es liegt folglich nahe, dass Kaolinit in erster Linie als detritisches Material in die Kalksteine des Malm gebracht wurde (BAUSCH, 1980). FÜCHTBAUER stellt 1988 weiter fest, dass die genannten Voraussetzungen für die Bildung von Kaolinit auch in einem Mikroenvironment gegeben sein können, das durchaus nicht identisch mit dem Makroenvironment zu sein braucht. Eine auf sekundären Einflüssen beruhende Entstehung von Kaolinit im Karbonatgestein ist somit nicht auszuschließen (vgl. 4. Diskussion des Phasenbestandes).

### **3.4. QUARZ**

Quarz ist in den säureunlöslichen Rückständen von Karbonatgesteinen sehr häufig. Neben detritischen Körnern, die durch ihre gerundete Kornform im REM zu erkennen sind, kommen ebenso authigene Bildungen vor. Dabei sind zwei Formen zu unterscheiden. Zum einen kann Quarz als idiomorpher Kristall direkt aus der Lösung kristallisieren, als sogenannter Megaquarz mit einer Korngröße von 30 bis 250 µm (MEYER & JAMES, 1978). Zum anderen stellt Quarz das Endglied der diagenetischen Reihe

Opal-A -> Opal-CT -> Mikroquarz

dar. Der Mikroquarz besteht aus vielen, mehr oder weniger gleichförmigen Quarzkörnchen von 1 µm bis maximal 30 µm Durchmesser (MEYERS & JAMES, 1978). Im Aussehen kommt er seinem Vorläufer dem Opal-CT sehr nahe (SCHELLHORN, 1990) (vgl. hierzu auch zusammenfassende Literatur bei LASCHET, 1984). In den säureunlöslichen Rückständen der hier untersuchten Proben sind alle drei oben erwähnten Quarz-Arten vorhanden. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils eine charakteristische REM-Aufnahme.

### **3.5. KALIFELDSPAT (MIKROKLIN)**

Ebenso wie der Quarz bilden gleichfalls die Feldspäte eine häufige, wenn auch nicht allgegenwärtige Mineralphase in den säureunlöslichen Rückständen der Karbonatgesteine. Oftmals handelt es sich auch hier um authigene Bildungen. Dabei entstehen stets die Endglieder der Alkali-Feldspat-Mischkristall-Reihe, also reiner Albit (weniger als 1 mol-% Kalium und Calcium) oder reiner Mikroklin (weniger als 1 mol-% Natrium und Calcium). In Karbonaten ist der Albit weitaus häufiger als der Mikroklin. In einigen wenigen Lokalitäten existieren beide Feldspäte nebeneinander, offensichtlich im Gleichgewicht. In fossilen Sedimenten sind authigene Feldspäte häufiger als in rezenten (vgl. hierzu KASTNER, 1971; KASTNER & SIEVER, 1979)

Der im vorliegenden Material röntgenographisch nachgewiesene Kalifeldspat zeigt unter dem Rasterelektronenmikroskop den für authigenen Mikroklin typischen Adular-Habitus. Der Befund wird durch die EDAX-Analyse bestätigt, anhand der in keinem der untersuchten Kristalle Natrium nachzuweisen ist.

Kalifeldspat ist mit einer Ausnahme in allen Proben des Treuchtlinger Materials nachzuweisen. Nicht vorhanden ist er in den gelben Vergleichsstücken (SG-D, SG-H) zur oben abgebildeten Probe SB-D. In den Proben der Solnhofener Plattenkalke konnte authigener Kalifeldspat ebenfalls nachgewiesen werden. Es fällt ein verschieden starker Grad der Anlösung bzw. Verwitterung (Abb.: 5.3.5.2-4) an Kristallen derselben Probe auf. Es muss offen bleiben ob dies auf natürliche Lösungsprozesse, oder auf die Säurebehandlung zurückzuführen ist.

### **3.6. PYRIT**

Eine weitere authigene Bildung in Sedimentgesteinen ist der Pyrit. Er entsteht durch die Reaktion von H<sub>2</sub>S aus bakterieller Sulfatreduktion mit detritischen Eisenmineralen. Zunächst

jedoch bilden sich die Eisenmonosulfide Mackinawit ( $\text{Fe}_{1+x}\text{S}$ ) und Greigerit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), die hinterher durch die Reaktion mit Polysulfidionen zu Pyrit umgewandelt werden. Die Polysulfidionen liefert die Reaktion von elementarem Schwefel mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Untersuchungen zur Löslichkeit (BERNER, 1967) haben gezeigt, dass in sulfidischem Milieu Pyrit die thermodynamisch stabilere Phase gegenüber Mackinawit und Greigerit ist. Die Menge gebildeten Pyrits ist also von drei Faktoren abhängig. Wichtig ist zum einen die Konzentration organischer Substanz, die von sulfatreduzierende Bakterien umgesetzt werden kann, des weiteren die Gegenwart von gelöstem Sulfat, sowie die Menge an detritischen Eisenmineralen. Dem organischen Material kommt bei der Pyritbildung eine besondere Bedeutung zu, da ohne dieses keine Sulfatreduzierung bei sedimentären Bedingungen möglich ist (BERNER, 1981).

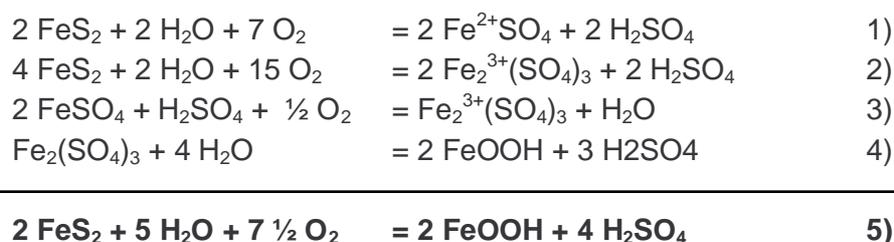
Pyrit ist in den säureunlöslichen Rückständen aller blauen Proben des untersuchten Materials vorhanden. Unter dem Rasterelektronenmikroskop sind idiomorph ausgebildete Würfel zu erkennen. Es fällt auf, dass die Oberflächen der Pyritkristalle verschieden stark mit Tonmineralen besetzt sind (Abb. 3.6.1-3).

Neben den Pyritwürfeln sind aus Sedimentgesteinen auch so genannte Pyrit-"Framboide" bekannt. Sie bestehen aus einer Zusammenballung gleich großer Pyritkristalle. Ihr Aussehen erinnert stark an eine Himbeere (frz. framboise) (vgl. TISSOT & WELTE, 1984; FÜCHTBAUER, 1988). Im vorliegenden Material kann diese auch als "Rogenpyrit" bezeichnete Erscheinungsform jedoch nicht nachgewiesen werden.

### 3.7. GOETHIT

Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) entsteht als sekundäres Verwitterungsprodukt anderer Eisenminerale. Er ist gegenüber Hämatit bei Atmosphärendruck,  $25^\circ\text{C}$  und in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  instabil, seine Bildung ist unter diesen Bedingungen jedoch kinetisch bevorzugt und die Umwandlung zu Hämatit kann durch geringe Stabilitätsunterschiede sehr langsam erfolgen, beziehungsweise durch Fremdstoffen völlig unterdrückt werden. In Laborversuchen ist sowohl die Umwandlungsgeschwindigkeit von Goethit zu Hämatit als auch vice versa bei oben genannten Bedingungen unmessbar klein. Die Bildung von Hämatit hingegen ist bei höheren Temperaturen bevorzugt (BERNER, 1969; SCHWERTMANN, 1969). Weitere entscheidende Größen bei der Entstehung von Goethit und Hämatit sind relative Feuchtigkeit und pH-Wert.

In den gelben Proben des untersuchten Materials ist Goethit röntgenographisch nachweisbar. Seine Entstehung lässt sich durch die Oxidation des vorhandenen Pyrits erklären. Als Zwischenprodukte entstehen dabei Eisen(II)- oder Eisen(III)-Sulfat neben Schwefelsäure und endlich Goethit. Die möglichen Vorgänge veranschaulichen die folgenden Reaktionsgleichungen (1-5) nach MATTHES (1983):



Ausnahmen bilden die Proben der Bank T des Treuchtlinger Gesteins, in denen Goethit röntgenographisch nicht nachweisbar ist.

#### 4. DISKUSSION DES PHASENBESTANDES

Ein grober Überblick des Phasenbestandes lässt sich aus den Peakflächenanteilen der vorhandenen Phasen gewinnen. Den tatsächlichen Absolutgehalten der einzelnen Mineralphasen entsprechen die Peakflächenanteile aus bekannten Gründen jedoch nur in erster Näherung.

- Zur genaueren Beschreibung des Phasenbestandes hat sich die Auswertung von Mineralquotienten bewährt (BAUSCH, 1980). Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse des unlöslichen Rückstandes sind daraufhin überarbeitet und in der nachstehenden Tabelle 5.4.1 zusammengestellt. Folgende Parameter werden aufgeführt:
- $>/<2\mu\text{m}$ -Quotient (Verhältnis der Masse des Rückstandes  $>2\mu\text{m}$  zur Masse des Rückstandes  $<2\mu\text{m}$ )
- Die Mineralquotienten WL/Q (Wechselagerungsminerale/Quarz), I/Q (Illit/Quarz), K/Q (Kaolinit/Quarz) für die Fraktion  $<2\mu\text{m}$ , berechnet aus den Peakflächen der einzelnen Phasen für Illit bei 10 A, für Kaolinit bei 7 A, und dem Anteil quellfähiger Wechselagerungsminerale.
- Die Mineralquotienten M/Q (Kalifeldspat zu Quarz) und P bzw. G/Q (Pyrit in den blauen, bzw. Goethit in den gelben Proben zu Quarz) für die Fraktion  $>2\mu\text{m}$ , ebenfalls bestimmt als Peakflächenquotienten für Kalifeldspat bei 3,24 A, für Quarz bei 4,26 A, für Pyrit bei 1,63 A, und für Goethit bei 4,18 A.
- Der Phasenbestand der Fraktionen  $>2\mu\text{m}$  und  $<2\mu\text{m}$  in abnehmender Häufigkeit.

Probe	$>/<2\mu\text{m}$	WL/Q $<2\mu\text{m}$	I/Q $<2\mu\text{m}$	K/Q $<2\mu\text{m}$	M/Q $>2\mu\text{m}$	P-G/Q $>2\mu\text{m}$	Minerale $>2\mu\text{m}$	Minerale $<2\mu\text{m}$
5G-D	0,52	21,84	5,16	0,00	0,60	0,04	Q, M, Ill., G	WL, Ill., Q
5G-H	0,39	24,12	5,29	0,00	0,57	0,03	Q, M, Ill., G	WL, Ill., Q
SG-D	2,03	6,75	1,65	0,44	0,00	1,33	Q, G, Ill.	WL, Ill., Q, K
SG-H	0,48	14,24	4,19	0,83	0,00	0,28	Q, G, Ill.	WL, Q, Ill., K
TG-D	0,50	9,55	2,58	0,15	0,68	0,00	Q, M, Ill.	WL, Ill., Q, K
TG-H	0,50	12,29	3,36	0,24	0,53	0,00	Q, M, Ill.	WL, Ill., Q, K
E-D	0,17	26,62	7,43	0,00	0,00	0,08	Q, G, Ill.	WL, Ill., Q
E-H	0,14	38,00	8,38	0,00	0,00	0,08	Q, G, Ill.	WL, Ill., Q
SHF-D	0,18	13,68	2,50	2,61	0,09	0,04	Q, Ill., M, G	WL, K, Ill., Q
SHF-DH	0,21	20,20	4,80	3,98	0,07	0,02	Q, M, Ill., G	WL, Ill., K, Q
SHF-H	0,25	26,79	12,18	6,92	0,07	0,05	Q, Ill., M, G	WL, Ill., K, Q
5B-D	0,72	17,23	3,83	0,00	0,84	0,68	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q
5B-H	0,56	9,73	2,96	0,00	0,91	0,23	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q
RB-D	0,82	12,33	3,12	0,00	0,66	0,47	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q
RB-H	0,53	35,38	6,15	0,00	0,68	0,15	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q
SB-D	4,92	13,76	3,57	0,00	0,51	1,82	Q, P, M, Ill.	WL, Ill., Q
SB-H	0,53	20,26	6,74	0,00	0,66	0,36	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q
UB-D	5,35	15,39	4,29	0,29	0,50	5,38	P, Q, M, Ill.	WL, Ill., Q, K
UB-H	0,50	13,94	3,03	0,18	0,60	0,05	Q, M, Ill., P	WL, Ill., Q, K
WB-D	0,58	12,45	6,38	0,38	0,58	0,43	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q, K
WB-H	0,47	12,02	4,31	0,00	0,62	0,17	Q, M, P, Ill.	WL, Ill., Q

Tab. 4.1: Mineralogische Variationen des unlöslichen Rückstandes (Q: Quarz, M: Kalifeldspat, P: Pyrit, G: Goethit, Ill.: Illit, K: Kaolinit, WL: Wechselagerungsminerale).

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, dominiert Quarz in der Fraktion  $>2\mu\text{m}$ . Eine Ausnahme bildet Probe UB-D, hier stellt Pyrit die Hauptphase dar. In der Folge wechseln sich Kalifeldspat, Pyrit, Goethit und Illit ab. In der Fraktion  $<2\mu\text{m}$  bilden

Wechselagerungsminerale den Hauptanteil, gefolgt von Illit und Quarz. Kaolinit fehlt in den Treuchtlinger und Eichstätter Proben entweder völlig, oder tritt nur untergeordnet auf. In den Vergleichsstücken aus Solnhofen bildet er einen wesentlichen Bestandteil der Fraktion  $<2\mu\text{m}$  und übernimmt in der Probe SHF-D die Vormacht vor Illit.

Im Folgenden sind die auffälligsten Mineralquotienten besprochen. An erster Stelle wird der Quotient Pyrit zu Quarz genannt. Pyrit ist in den blauen Proben die dunkle Komponente, weshalb hier das Verhältnis P/Q in den dunklen Vergleichsstücken signifikant höher (Irrtumswahrscheinlichkeit  $<0.1\%$ ) liegt als in den hellen Analoga. Diesen Sachverhalt gibt Abbildung 4.1 wieder.

Das gleiche Verhalten zeigen die gelben Proben des Treuchtlinger Materials, nur ist hier der Pyrit durch Goethit zu ersetzen. Besonders interessant erscheinen die Gesteine der Bänke S und 5, da hier innerhalb derselben Bank entweder Pyrit oder Goethit auftreten können (vgl. Tab. 4.1). Hier muss eine Umwandlung von Pyrit zu Goethit in lateral begrenztem Rahmen erfolgt sein. Dafür spricht des Weiteren, dass sowohl in den blauen, als auch in den gelben Proben des Treuchtlinger Materials ein hoher Anteil der stark färbenden Phasen, Pyrit und Goethit, als massige Aggregate vorliegen. Diese spielten auch bei der Probenwahl einen entscheidenden Faktor. Der obige Befund ist nicht auf die wesentlich feinkörnigeren Rückstände der Gesteine aus Eichstätt und Solnhofen zu übertragen.

Das Verhältnis Illit zu Quarz, bestimmt in der Feinfraktion, zeigt in den gelben Kalken deutlich niedrigere Werte (Irrtumswahrscheinlichkeit  $<5\%$ ) für die dunklen Proben als für die hellen Vergleichsstücke (Abb. 4.3). Gleiches gilt, wenn auch mit abnehmender Signifikanz, für die Quotienten, die sich aus Wechselagerungsmineralen und Kaolinit zu Quarz ergeben. Dieser Sachverhalt ist allein durch den mineralogischen Befund nicht eindeutig zu klären, da hier noch nicht abgesehen werden kann, welchen färbenden Einfluss die Tonminerale auf das Gestein haben. Der Zusammenhang wurde anhand farbmischer Untersuchungen dargestellt (Grunenberg, 1992, 2003).

Das oben Gesagte ist auf die blauen Proben nicht übertragbar. Am Verhältnis Kalifeldspat zu Quarz, bestimmt in der Grobfraktion, zeichnen sich zwei verschiedene Trends ab. In den blauen Gesteinen wird deutlich, dass stets die hellen Proben ein höheres Verhältnis von Feldspat zu Quarz aufweisen als die dunklen (Abb. 4.4). Das ist dadurch zu erklären, dass der vorhandene Kalifeldspat im Vergleich zum ebenfalls vorliegenden Pyrit wesentlich heller ist, und somit ein höherer Anteil Feldspat den blauen Kalk also heller erscheinen lässt.

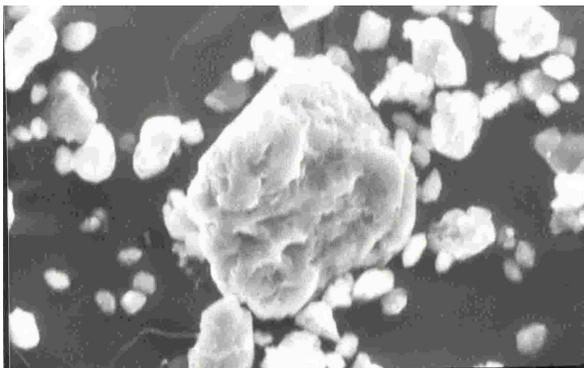
Genau der gegenläufige Trend ist in den gelben Proben zu beobachten (Abb. 5.4.5). Das Verhältnis Feldspat zu Quarz nimmt in den hellen Proben stets ab. Erklären lässt sich dieses Phänomen so, dass der Kalifeldspat in den gelben Gesteinen, wie auch Goethit, eine relativ dunkle Phase ist, und ein höherer Gehalt an Feldspat die Proben dunkler erscheinen lässt. Quarz ist eine helle Phase und beeinflusst die Helligkeit der Probe positiv.

Aus der obigen Betrachtung fallen zwei Proben heraus. Zum einen das Material aus Eichstätt; hier lassen sich weder Feldspäte noch Kaolinit röntgenographisch nachweisen. Dies deutet auf einen rein detritischen Rückstand hin, bestehend aus Quarz, Illit und Wechselagerungsmineralen. Eventuell ist ehemals enthaltener, feinverteilter Pyrit in Goethit umgewandelt.

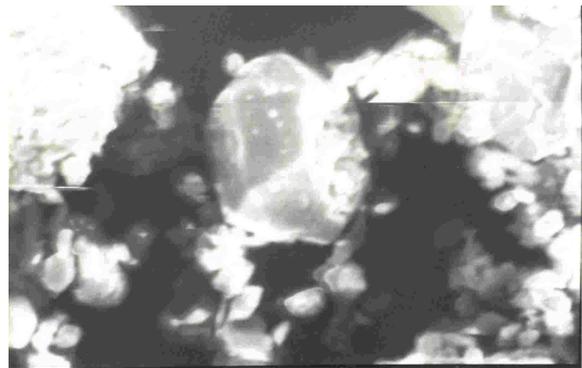
Zum anderen fallen die Proben SG des Treuchtlinger Materials aus der Reihe. Sowohl das dunkle als auch das helle Vergleichsstück enthalten keinen Feldspat. Alle anderen Proben aus Treuchtlingen enthalten aber Kalifeldspat, auch die Proben SB. Gleichzeitig enthalten die Proben SG mit Abstand den höchsten Anteil an Kaolinit im Treuchtlinger Material, in den Proben SB hingegen ist röntgenographisch kein Kaolinit nachweisbar. Es könnte folglich eine

lateral begrenzte Umwandlung von Kalifeldspat zu Kaolinit stattgefunden haben. Dafür spricht auch die parallel verlaufende Oxidation des Pyrits, bei der Schwefelsäure frei wird, die wiederum für das zur Kaolinitbildung saure Milieu sorgen könnte (vgl. 3.7). Als Bindeglied zwischen blauen und gelben Proben ist die Bank 5 des Treuchtlinger Materials zu verstehen. Die gelbe Probe besitzt hier zwar geringe Gehalte an Goethit, jedoch auch noch Feldspat in der gleichen Größenordnung wie ihr blaues Analogon. Hier war der ursprüngliche Gehalt an Pyrit zu gering, um bei der Oxidation Schwefelsäure in ausreichender Menge zur Kaolinitbildung zur Verfügung zu stellen. Für eine lateral begrenzte "Mikroverkarstung" der Karbonatmatrix war das Säureangebot jedoch auch hier groß genug.

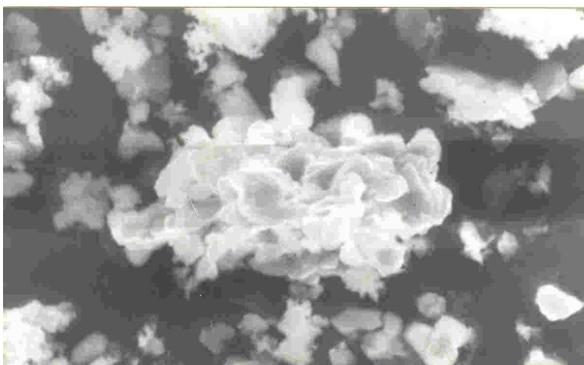
Die Möglichkeit der authigenen Kaolinitbildung in Karbonatgesteinen ist somit wahrscheinlich gemacht, und kann die bisherige Auffassung, Kaolinit in Karbonatgesteinen sei rein detritisch (FÜCHTBAUER, 1963; MILLOT, 1970; BAUSCH, 1980) sinnvoll ergänzen. Allerdings schränkt dies die Bedeutung des Kaolinit als Maß für die tropische Verwitterung etwas ein. Ob geringe Gehalte an Kaolinit in den blauen Proben als detritisch einzustufen sind, muss offen bleiben, da auch hier die Oxidation des Pyrits bereits eingesetzt haben kann, ohne dass Goethit röntgenographisch nachweisbar zu sein braucht. Zwanglos lassen sich die Proben aus Solnhofen in diese Betrachtung einfügen, die sehr hohe Kaolinitwerte, bei relativ geringen Feldspatgehalten aufweisen.



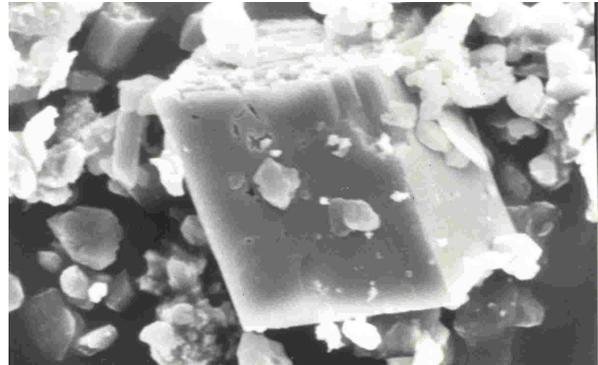
**Abb. 3.4.1:** REM-Aufnahme eines detritischen Quarzkorns in der Grobfraction der Probe E-D.



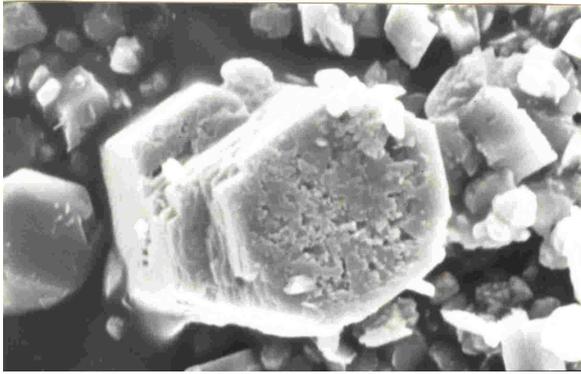
**Abb. 3.4.2:** REM-Aufnahme eines authigenen, idiomorphen Quarzkristalles (Megaquarz) in der Grobfraction der Probe UB-D.



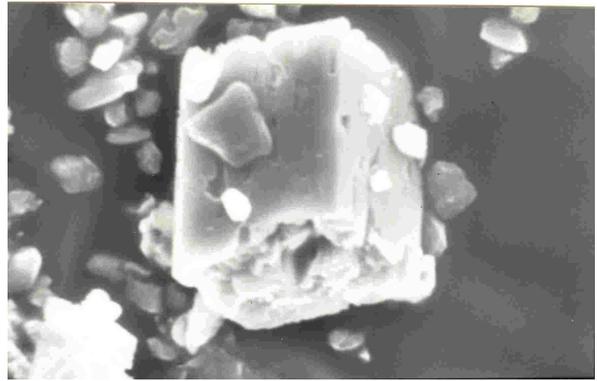
**Abb. 3.4.3:** REM-Aufnahme authigener Mikroquarz-Kristalle in der Grobfraction der Probe 5G-D.



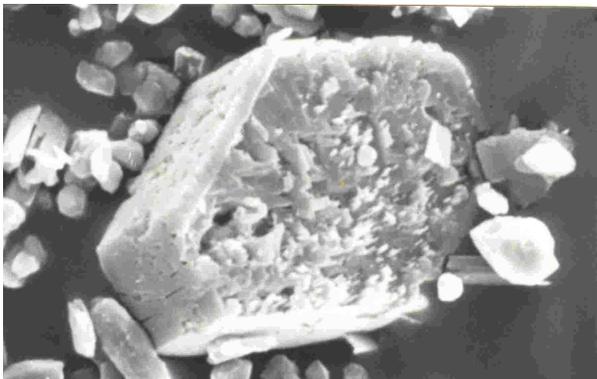
**Abb. 3.5.1:** REM-Aufnahme eines idiomorphen authigenen Kalifeldspats aus der Grobfraction der Probe SB-D



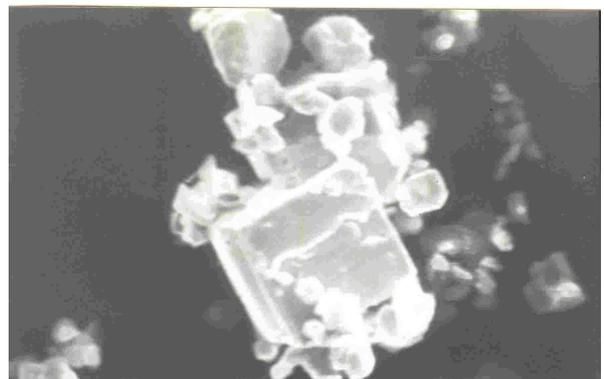
**Abb. 3.5.2:** REM-Aufnahme eines authigenen Kalifeldspats in der Grobfraction der Probe SHF-D.



**Abb. 3.5.3:** REM-Aufnahme eines authigenen Kalifeldspats mit deutlichen Lösungserscheinungen in der Grobfraction der Probe SHF-D.



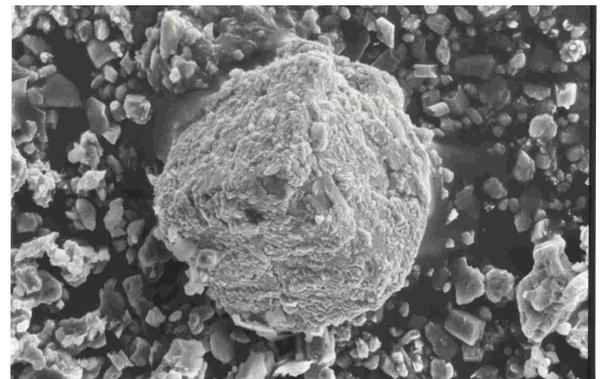
**Abb. 3.5.4:** REM-Aufnahme eines authigenen, stark angelösten Kalifeldspats in der Grobfraction der Probe SHF-D.



**Abb. 3.6.1:** REM-Aufnahme eines idiomorphen, authigenen Pyritwürfels aus der Grobfraction der Probe UB-D.



**Abb. 3.6.2:** REM-Aufnahme eines idiomorphen, authigenen Pyritwürfels aus der Grobfraction der Probe UB-D. Die Oberfläche ist leicht mit Tonmineralen besetzt.



**Abb. 3.6.3:** REM-Aufnahme eines idiomorphen, authigenen Pyritwürfels in der Grobfraction der Probe SB-D. Die Oberfläche ist stark mit Tonmineralen besetzt.

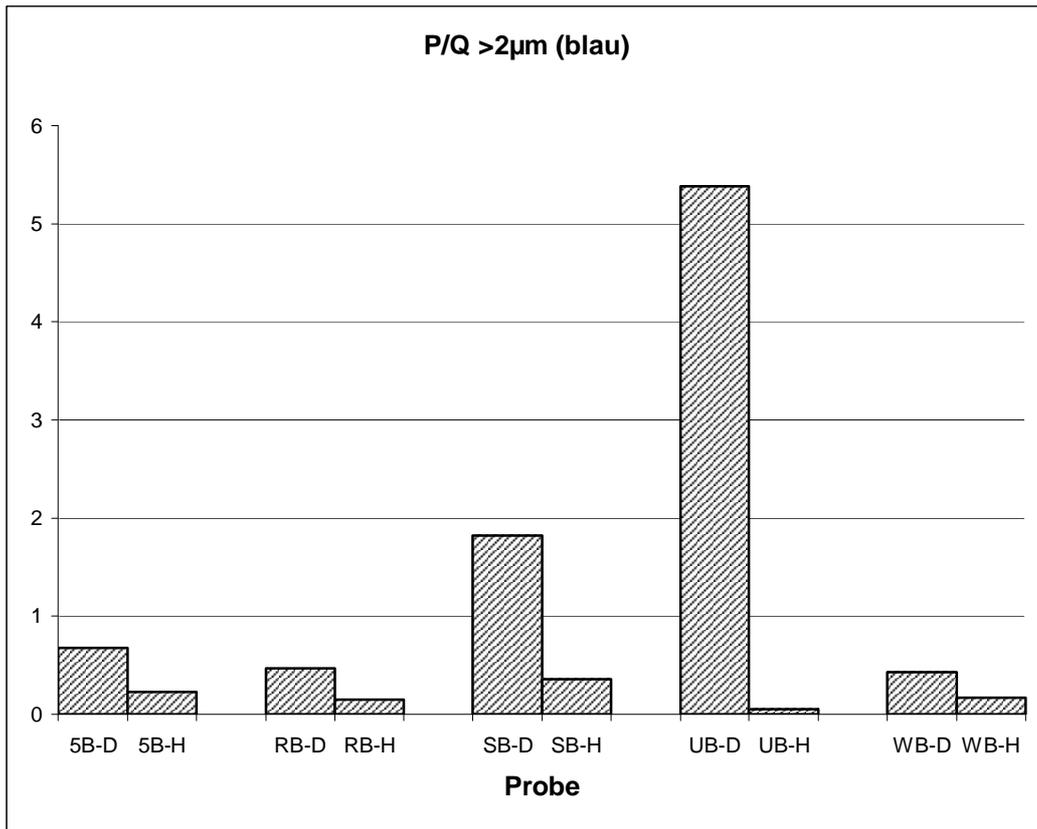


Abb. 4.1: Verhältnis von Pyrit zu Quarz in der Fraktion >2 $\mu$ m der blauen Kalke, im Vergleich der dunklen zu den hellen Proben.

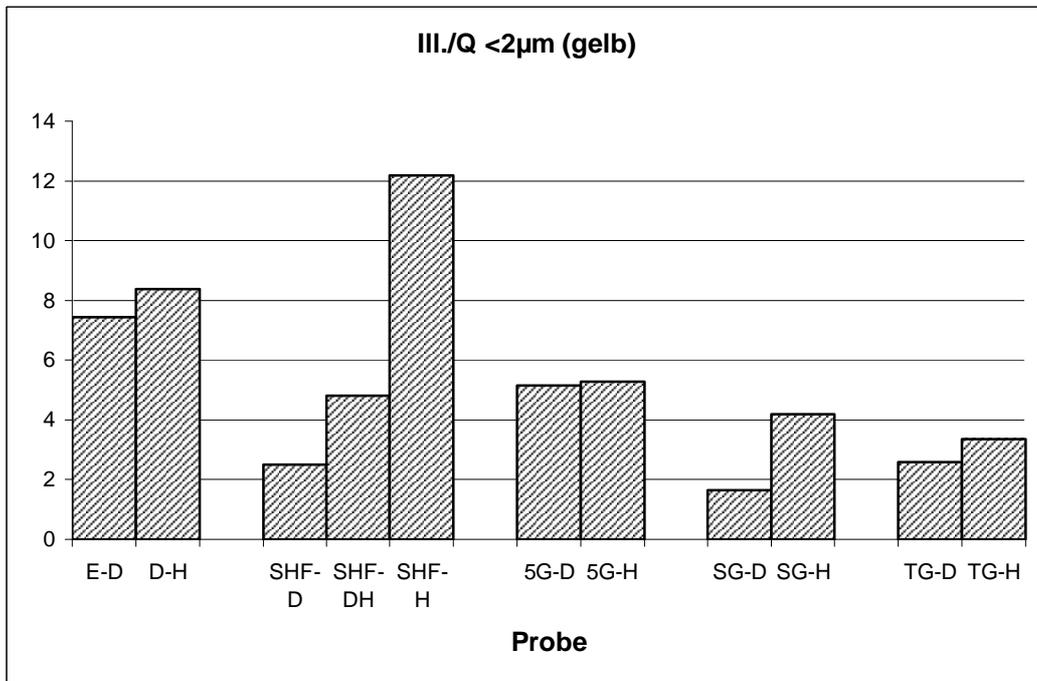


Abb. 4.2: Verhältnis von Illit zu Quarz in der Fraktion <2 $\mu$ m der gelben Kalke, im Vergleich der dunklen zu den hellen Proben.

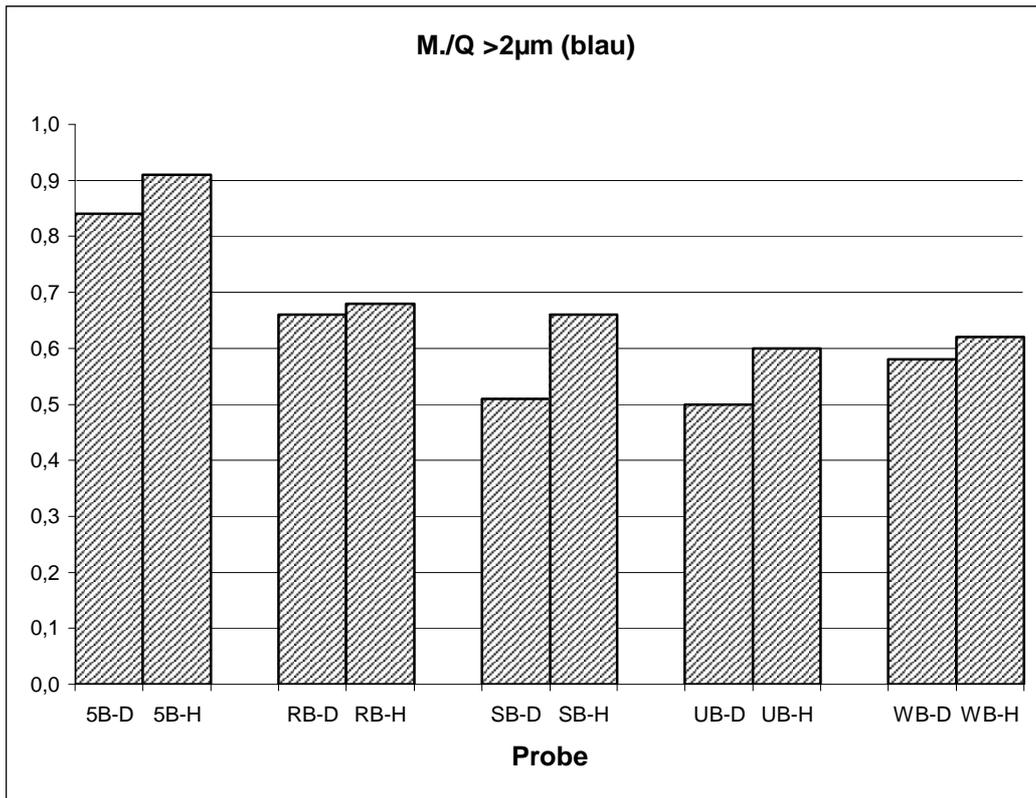


Abb. 4.3: Verhältnis von Kalifeldspat zu Quarz in der Fraktion >2 $\mu$ m der blauen Kalke, im Vergleich der dunklen zu den hellen Proben.

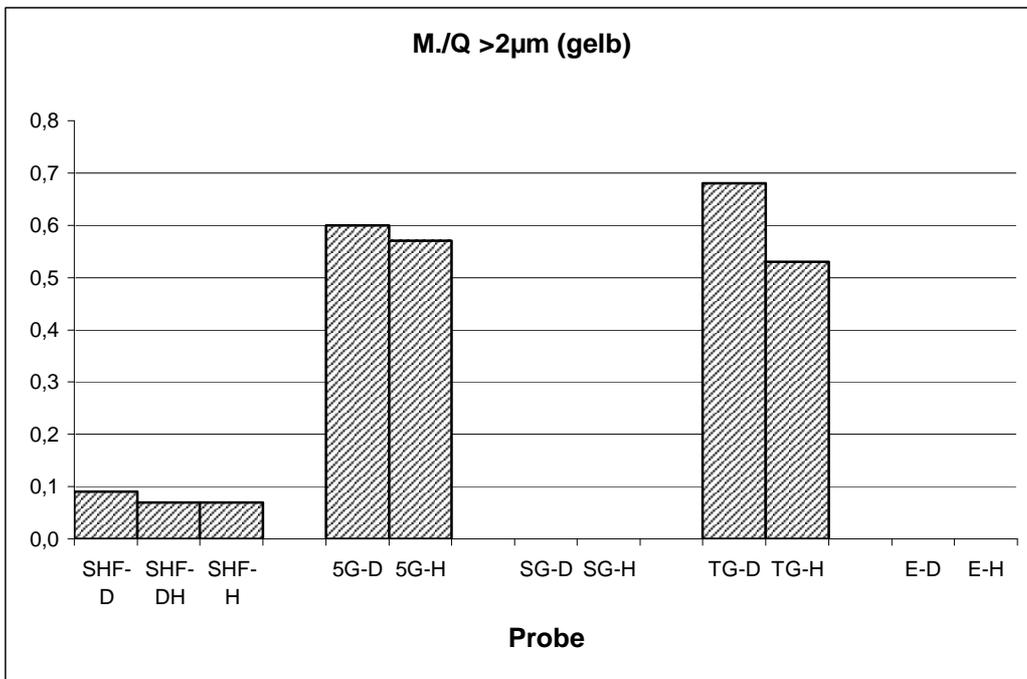


Abb. 4.4: Verhältnis von Kalifeldspat zu Quarz in der Fraktion >2 $\mu$ m der gelben Kalke, im Vergleich der dunklen zu den hellen Proben.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

- Im vorliegenden Probenmaterial können fünf Mineralassoziationen aufgestellt werden.  
In den gelben Kalken:  
(1) Quarz, Kalifeldspat, Goethit, Wechsellagerungsminerale und Illit  
(2) Quarz, Kalifeldspat, (amorphes Eisenhydroxid), Wechsellagerungsminerale, Illit und Kaolinit  
(3) Quarz, Goethit, Wechsellagerungsminerale, Illit und Kaolinit, wobei Goethit und Kaolinit in Assoziation einen hohen Grad sekundärer Umbildungen anzeigen.  
In den blauen Kalken:  
(4) Quarz, Kalifeldspat, Pyrit, Wechsellagerungsminerale und Illit  
(5) Quarz, Kalifeldspat, Pyrit, Wechsellagerungsminerale, Illit und Kaolinit wobei Kaolinit erste Anzeichen sekundärer Umwandlungen zeigen könnte.
- Für das blaue Treuchtlinger Probenmaterial lässt sich anhand des Mineralquotienten von Pyrit zu Quarz P/Q zeigen, dass Pyrit entscheidend für das Erscheinen der dunklen Proben verantwortlich ist.
- Der obige Befund lässt sich auf den Goethit in den gelben Proben aus Treuchtlingen übertragen.
- Das Verhältnis von Kalifeldspat zu Quarz M/Q in den blauen Kalken weist höhere Werte in den hellen Proben auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass der vorliegende Kalifeldspat wesentlich heller ist als der ebenfalls vorhandene Pyrit. Ein höherer Anteil Feldspat lässt das Gestein also heller erscheinen.
- In den gelben Kalken verhält sich der Quotient Kalifeldspat zu Quarz genau entgegengesetzt. Das M/Q-Verhältnis nimmt in den hellen Proben stets ab. Deuten lässt sich dies dahingehend, dass in den gelben Proben Kalifeldspat neben Goethit zu den "dunklen" Phasen gehört, und Quarz als helle Phase das Gestein natürlich aufhellt.
- Das Auftreten authigener Kaolinitbildung im Karbonatgestein kann anhand des Treuchtlinger Probenmaterials wahrscheinlich gemacht werden. Verbunden ist dies mit der oxidativen Umwandlung von Pyrit in Goethit, wobei Schwefelsäure freigesetzt wird. Schematisch lässt sich hierfür folgende Reaktion formulieren:



## 6. LITERATUR

- BAUSCH, W.M. (1980): Tonmineralprovinzen in Malmkalken. - Erlanger Forsch., 8: 1-78.
- BERNER, R.A. (1969): Goethit stability and the origin of red beds. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 33: 267-273, Pergamon Press.
- BERNER, R.A. (1981): Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. - Fortschritte der Mineralogie, 59: 117-135.
- FÜCHTBAUER, H. & GOLDSCHMIDT, H. (1963): Beobachtungen zur Tonmineral-Diagenese. - Internat. Clay Conf., Stockholm. Pergamon Press, Vol. 1: 99-111.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine. - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart.
- GRUNENBERG, T. (1992): Ursachen von Farben und Verfärbungen in Natursteinplatten aus Treuchtlinger Marmor. - Dissertation, Lehrstuhl für Mineralogie, Universität Erlangen-Nürnberg.
- GRUNENBERG, Th. (2003): Einfluss der säureunlöslichen Rückstände auf die Farbe von Kalksteinen - Erlanger Beiträge zur Petrographischen Mineralogie, 13. Jahrgang, ISSN 0940-1830
- KASTNER, M. (1971): Authigenic Feldspars in Carbonate Rocks. - Am. Min., 56: 1403 - 1442.
- KASTNER, M. & SIEVER, R: (1979): Low Temperature Feldspars in Sedimentary Rocks. - Am. Jour. Sci., 279: 453-479.
- MEYERS, W.J. & JAMES, A.T. (1978): Stable Isotope of cherts and carbonate cements in the Lake Valley Formation (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico. - Sedimentology, 25: 105-124, 6 Figs., 1 Tab., London.
- SCHELLHORN, H. (1990): Petrophysikalische, geochemische und mineralogische Untersuchungen an eozänen Kalk-Rhythmiten der Cyrenaika (Libyen). - Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- SCHWERTMANN, U. (1969): Die Bildung von Eisenoxidmineralen. - Fortschr. Miner., 46/2: 274-285, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. (1984): Petroleum formation and occurrence, 2nd edn. - Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- THOREZ, J. (1976): Practical Identification of Clay Minerals. - G. Lelotte (Dison, Belgien).
- WEISS, E. (1988): Porositäten, Permeabilitäten und Verkarstungserscheinungen im Mittleren und Oberen Malm der Südlichen Frankenalb. - Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.