

Aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Göttingen

Über das Vorkommen des Aluminiums in einer ooidische Eisenerze enthaltenden marinen Schichtfolge*

Von

PAULA SCHNEIDERHÖHN

(Eingegangen am 4. November 1963)

Einleitung

Die Diskussion über die Genese der sedimentären marinen Eisenerze ist im letzten Jahrzehnt außerordentlich intensiv in Fluß gekommen (Bericht über letzte Diskussionstagung¹). Die Untersuchungen, aus denen Schlüsse gezogen und allgemeinere Vorstellungen entwickelt wurden, befassen sich naturgemäß vorwiegend mit den Erzen selbst oder sogar nur mit den Ooiden allein. Man kann sich jedoch die Frage stellen, ob nicht die Untersuchung gerade auch der erzarmen und der erzfreien Gesteine verbunden mit einer Betrachtung des gesamten Schichtkomplexes, dem die Erzflöze eingefügt sind, zur Erweiterung unserer Kenntnisse auch über die Erzbildung etwas beitragen kann. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die mineralogisch-petrographische Bearbeitung von Gesteinen des unteren Dogger- β in Franken durchgeführt, die jetzt im Abschluß ist¹² **. Im Laufe der sich aus äußeren Gründen über viele Jahre hinziehenden Untersuchung schälte sich unter anderem immer stärker die Bedeutung heraus, die in dieser gesamten Schichtfolge das Aluminium besitzt. Es schien, da dabei zum Teil an frühere Untersuchungen von CARL W. CORRENS angeknüpft wurde, dem Anlaß dieses Festbandes besonders angemessen, dieses Teilgebiet hier herauszugreifen.

Die untersuchte Gesteinsfolge entspricht einem einheitlichen Ablagerungsgebiet. Alle Gesteinstypen sind durch Übergänge vielfältig miteinander verbunden. Als wichtigste Vorgänge sind zu nennen: Sedimentation von klastischem Material, verbunden mit intensiver Korngrößensonderung; chemische Bildung der Fe-Träger (insbesondere der Goethit-Ooide) und ihre Verknüpfung mit den klastischen Bestandteilen bei der Ablagerung; der Diagenese zugehörige Neubildungen im Sediment. — Karbonate spielen in der gesamten untersuchten Schichtfolge nur eine ganz untergeordnete Rolle.

Hier können nur die Ergebnisse, die auf das Vorkommen des Aluminiums Bezug haben, dargestellt werden. Dies geschieht für die Goethit-Ooide und für die wichtigsten der auftretenden „reinen“ Gesteinstypen: die Sandsteine mit Goethit-Ooidführung (Oolithe), die von Goethit-Ooiden freien Sandsteine und die Tone. Für die dabei angewandten Methoden und für viele zur kritischen Beurteilung eigentlich notwendigen Einzelheiten muß dabei auf die oben angeführte Gesamtdarstellung verwiesen werden.

* Herrn Prof. Dr. CARL W. CORRENS zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Das Untersuchungsmaterial, das ich Herrn Prof. B. VON FREYBERG in Erlangen verdanke, entstammt Untertageaufschlüssen, deren Profile von ihm selbst aufgenommen und im Zusammenhang geologisch bearbeitet wurden⁹.

Goethit-Ooide

Die chemische Grundlage der Untersuchungen an den Goethit-Ooiden bilden Vollanalysen von Konzentraten reiner abgetrennter Ooide. Sie lassen erkennen, daß für die *Gesamt*-Ooide (Ooid-Kern + Ooid-Schale) der Al_2O_3 -Wert sich mit geringen Schwankungen um 8 Gew.-% bewegt, während die SiO_2 -Werte zwischen 8 und 15 und die Fe_2O_3 -Werte zwischen 62 und 69 Gew.-% liegen.

Unter den Ooid-Kernen sind nur wenige Al-Träger: ein geringer Anteil an Feldspäten und ein noch um eine Größenordnung geringerer an einigen Schwermineralen wie Turmalin und Granat. Praktisch das gesamte Aluminium der Analyse muß also in der Ooid-Schale sitzen. Diese läßt jedoch sowohl im Dünn- wie im Anschliff und auch in den nach üblicher Präparations- und Aufnahme-Technik angefertigten Röntgenaufnahmen außer Goethit kein weiteres Mineral erkennen. Es ist aber seit langem das sog. „Kieselgerüst“ bekannt, das nach dem Auflösen des Goethites in kochender Säure hoher Konzentration zurückbleibt und in dem zumindest *ein* der Ooidschale angehörendes Nichteisenmineral manifestiert ist. Da es Kieselsäure enthält und röntgenamorph ist, sah man in ihm die heutige Erscheinungsform der Kieselgel-Schalen, die sich bei der gegenseitigen Flockung des Eisenhydroxyd- und des Kieselsäuresols aus letzterem bildeten. Bei dieser Interpretation ist meines Erachtens nicht berücksichtigt, daß bei der obengenannten Behandlung Silikate sich soweit auflösen können, daß als „Restschicht“ ein röntgenamorphes Kieselgel zurückbleibt⁶. Es drängte sich deshalb die Vermutung auf, daß das „Kieselgerüst“ nichts anderes ist als die Restschicht eines zerstörten Blattsilikats. Um diese Frage sicher klären zu können, schien es erwünscht, Möglichkeiten der Anreicherung dieses vermuteten Tonminerals ganz ohne vorherige Säurebehandlung zu finden. Hierzu wurde eine Anzahl von Versuchsreihen durchgeführt.

F. FRÖHLICH¹⁰, der zu dieser Zeit mit einer auf die Untersuchung der Kerne sowie der Spurenelemente der Schale gerichteten Arbeit beschäftigt war, gelang es auf einem anderen Weg, nämlich nach einer nur milden, besonders geleiteten Säurebehandlung der Gesamt-Ooide, darin völlig sicher Kaolinit röntgenographisch nachzuweisen. Kurz danach konnte ich mit Hilfe eines anreichernden Schlammverfahrens in der Ooidschale, ganz ohne vorherige Säurebehandlung, den Kaolinit röntgenographisch ebenfalls ganz sicher erfassen. Damit war erwiesen, daß innerhalb der Ooidschale ein wichtiger Aluminium-Träger der Kaolinit ist.

Schon die durch die chemische Analyse ermittelten Alkaliwerte (K_2O : 0,2 bis 0,3, Na_2O : 0,03—0,06 Gew.-%), von denen nur ein geringer Bruchteil auf die Feldspäte der Kerne kommen kann, lassen — auch bei Berücksichtigung einer möglichen adsorptiven Bindung des Kaliums an den Goethit — in der Ooidschale ein K-führendes Silikat vermuten. Für das Vorkommen von Feldspat in der Ooidschale gibt es keinen Hinweis. Dagegen konnte O. E. RADCZEWSKI (freundliche mündliche Mitteilung) ein im Ooidschalenmaterial elektronenoptisch aufgefundenes Blättchen durch Beugungsaufnahmen als ein Mineral der Glimmergruppe identifizieren. F. FRÖHLICH schließt aus dem Auftreten einer schwachen Linie ebenfalls auf einen geringen Illitgehalt der Ooide.

Als nächstes wurde geprüft, ob sich auf Grund dieses gefundenen Mineralbestandes eine Verrechnung der chemischen Analysen durchführen läßt. Hierzu

war es notwendig, den Gewichtsanteil an aus Quarz bestehenden Ooidkernen zu kennen. Er wurde in gesonderten Untersuchungen ermittelt und kann — wie sich zeigte — in den einzelnen Proben recht unterschiedlich sein (zwischen 4 und 9 Gew.-%). Dann erfolgte die Ermittlung der Gewichtsanteile an Feldspat (Auszählung des Quarz/Feldspat-Verhältnisses der Kerne in Dünnschliffen) und an Glimmer (Verrechnung des noch vorhandenen Kaliums nach Abzug eines plausiblen durch Adsorption gebundenen Anteils). Der Gewichtsanteil an Kaolinit ist dann gegeben durch den jetzt noch vorhandenen Gewichtsanteil an SiO_2 . Es wurde gefunden, daß das Aluminium nirgends als Silikat verbraucht wird, sondern daß in jedem Fall mehr als ein Drittel seines Gew.-%-Anteils nicht-silikatisch gebunden sein muß. (Ein geringer Anteil an röntgenamorpher Kieselsäure in der Ooidschale — für den keine Hinweise erkennbar sind — würde eine noch etwas stärkere Verschiebung zugunsten des nichtsilikatisch gebundenen Al bedeuten).

Für die Beantwortung der Frage, ob dieses nichtsilikatisch gebundene Aluminium im Goethitgitter eingebaut ist, waren die Ergebnisse der neu vorliegenden experimentellen Untersuchungen von THIEL^{8, 13} außerordentlich wertvoll. Ein Einbau von Al im Goethit hat, wie dies schon CORRENS u. v. ENGELHARDT feststellten⁷ durch den geringeren Raumbedarf des Al eine Kontraktion des Gitters zur Folge. Diese läßt sich besonders gut an dem Verhalten von d_{111} verfolgen, weil hier eine relativ starke Änderung einen Reflex von relativ großer Intensität betrifft. Die von THIEL festgestellten d-Werte dieses Reflexes liegen für $(\text{Fe}_{100}\text{Al}_0\text{OOH})$ bei 2,454 Å und für $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}\text{OOH})$ bei 2,412 Å. Als Bezugsreflex diente bei meinen Aufnahmen $d_{10\bar{1}4}$ (3,035 Å) von reinstem Calcit. Quarz dessen 1120-Reflex ($d = 2,456$ Å) stören würde, ist quantitativ abwesend, da stets nur sorgfältig abgetrennte Ooidschalensubstanz zur Untersuchung gelangte.

In allen untersuchten Proben von Ooidschalenmaterial liegt d_{111} zwischen 2,443 Å und 2,438 Å. Dies entspricht nach THIEL einem Einbau von etwa 7–13 Mol.-% AlOOH . Berechnet man den Anteil an Al, der in den Analysen nicht zur Silikatbildung verbraucht werden konnte, als Mol.-% AlOOH , bezogen auf die jeweils aus der Analysenverrechnung angefallenen Mol.-% FeOOH , so erhält man Werte, die zwischen 8 und 11 Mol.-% AlOOH liegen. Die chemische und die röntgenographische Untersuchung führten also unabhängig voneinander zu dem gleichen Ergebnis, daß der Goethit der Ooidschale einen Al-Einbau von größenordnungsmäßig um 10 Mol.-% aufweist.

Die Röntgen-Reflexe der Ooid-Goethite sind stets etwas verbreitert. THIEL konnte bei seinen Synthesen mit wachsendem Al-Einbau eine zunehmende Linien-Verbreiterung beobachten. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch hier diese Verbreiterung weniger auf die Kleinheit der Teilchen als auf die Gitterdeformation durch den Al-Einbau zurückzuführen ist. Sehr bemerkenswert ist meines Erachtens, daß die Reflexe der Ooid-Goethite nicht symmetrisch sind. Der nach größeren d-Werten (also in Richtung 100 Mol.-% FeOOH) gehende Abfall zeigt stets eine flachere Neigung, die häufig eine oder sogar mehrere Schultern besitzt. Daraus ist zu schließen, daß das eingebaute Al innerhalb der Ooidschalensubstanz nicht gleichmäßig verteilt ist. Es müssen vielmehr neben den Al-reichsten auch Al-ärmere Zonen vorhanden sein. Es ist naheliegend, bei diesen Zonen verschieden hohen Al-Einbaus an die einzelnen konzentrischen

Schalen der Ooide zu denken. Diese Vermutung kann verknüpft werden mit der Beobachtung von THIEL (freundliche mündliche Mitteilung), daß mit steigendem Einbau von Al eine Farbänderung der Goethite von Hellbraun zu immer dunklerem Braun verbunden ist. Er vermutet, daß dies auf eine stärkere Absorption des Lichtes bei zunehmender Gitterdeformation zurückzuführen ist. Man kann demnach annehmen, daß sich in den verschiedenen Farbtönen der konzentrischen Einzelschalen der Ooide auch der verschieden hohe Gehalt an eingebautem Al ausdrückt: die dunkelsten sind die mit dem höchsten, die hellsten die mit dem niedrigsten Al-Einbau. Auf der anderen Seite müssen auch die Kaoliniteschalen die Farbunterschiede im Ooid beeinflussen. Ihr Gesamtanteil liegt in der Größenordnung von 20 Vol. % des Goethits. Es ist anzunehmen, daß sie konzentrische Aufhellungszonen hervorrufen.

Als ein möglicher Al-Träger in der Ooidschale muß meines Erachtens auch das Phosphat genannt werden. Nach den experimentellen Untersuchungen von CHANG u. JACKSON² erscheint es nicht ausgeschlossen, daß sowohl Eisen- als auch Aluminiumphosphat mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit unter Bedingungen gefällt werden können, die in der Porenlösung der Ooide noch möglich sind. Wenn man als plausibel annimmt, daß die Ausfällung im Verhältnis des Vorhandenseins beider Elemente erfolgt, liegen die hierzu benötigten Al-Mengen bei $\frac{1}{10}$ Gew.-%. Die ganz unwahrscheinliche Annahme, daß *alles* PO_4 durch Al ausgefällt wird, würde bedeuten, daß höchstens 1 Mol-% Al weniger zum Einbau zur Verfügung stünde. Der P_2O_5 -Gehalt der Ooide liegt etwas unter 1 Gew.-%.

Sandsteine mit Goethit-Ooidführung (Oolithe)

Aus den bisherigen Ausführungen geht bereits hervor, daß im Kornanteil der Oolithe der Haupt-Aluminiumträger die Ooide sein müssen. Sie können wenige bis etwa 50 Korn-% des Kornanteils betragen. Praktisch immer sind ferner Zehntel- bis einige Korn-% Kalifeldspat vorhanden. Diese Kalifeldspatkörner zeigen als bemerkenswerte Erscheinung häufig gut ausgebildete Umwachsungsränder, während solche bei den Quarzkörnern fehlen. Glimmerblättchen sind selten bis fehlend.

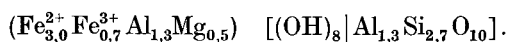
Sehr interessant im Hinblick auf unsere Fragestellung ist das Zwischenmittel der Oolithe. Es besteht zu einem wesentlichen Teil aus Goethit. Es wurde darin ein Aluminium-Einbau gleicher Höhe wie in dem Goethit der Ooidschale beobachtet. Fast immer sind die Zwickel des Gesteins frei von Goethit. In wechselndem Ausmaß, aber praktisch immer sind sie erfüllt von durchsichtigen, farblosen, meist sehr kleinen Kriställchen, was häufig sogar im Handstück mit bloßem Auge als eine sehr feine weiße Sprenkelung erkennbar ist. Die optische Prüfung deutete auf Kaolinit. Durch eine röntgenographische Untersuchung herauspräparierten Materials wurde dieser Befund gesichert. Er wurde auch durch die Ergebnisse von Vollanalysen abgetrennter Zwischenmittel aus Oolithen bestätigt.

Sandsteine ohne Goethit-Ooidführung

Außer den Oolithen kommen „grüne“ und „helle“ Sandsteine vor. Das färbende Agens der grünen ist Berthierin („Chamosit mit Kaolinitstruktur“). Er bildet in der Regel das Zwischenmittel. Grüne Ooide treten hier nur vereinzelt auf.

Bei der röntgenographischen Untersuchung des abgetrennten grünen Anteils einer größeren Reihe von Proben war auffallend, daß der 002-Reflex oft eine deutliche Aufspaltung und dann manchmal sogar schon der 001-Reflex eine Schulterbildung aufweist. Nichttexturierte Präparate zeigten dann zwei 060-Linien, eine bei 1,486 Å und die andere bei 1,552 Å. Dieses ganze Erscheinungsbild zeigt, daß in den grüngefärbten Fraktionen neben dem Berthierin sehr häufig und in wechselnden Anteilen Kaolinit vorhanden ist. Die chemische Vollanalyse an solchen abgetrennten Fraktionen bestätigte die röntgenographischen Befunde ganz eindeutig.

Der Berthierin, in einer sehr dunkelgrünen Probe ohne jede Aufspaltung von 002 eingehend untersucht, gehört dem orthogonalen Formentyp an. Er besitzt eine Fehlordnung mit regelmäßiger Verschiebung parallel der b-Achse; eine solche mit unregelmäßigen Verschiebungen parallel der a-Achse ist wahrscheinlich. Seine chemische Formel ergab sich aus der chemischen Vollanalyse dieses Materials zu



Der Kaolinit, zur eingehenden Untersuchung aus einem „weißen“ Sandstein abgetrennt, hat einen ausgezeichneten Ordnungsgrad. Sein Diagramm weist in voller Schärfe alle Linien zwischen 001 und 002 sowie die beiden Triplets zwischen 2,55 und 2,88 Å auf. Die Schliffbetrachtung zeigt „geldrollenartige“ oder „wurm-förmige“ Ausbildung. Häufig schmiegen sich solche gekrümmten Gebilde girlandenartig um die Quarzkörner oder kleiden feine Klüfte aus. Die optische Orientierung ist stets die gleiche: im Geldstückdurchmesser (etwa 0,01 mm) schwingt γ' , in der Längsachse der Geldrolle (etwa 0,05 mm) α' . Die chemische Analyse (Fraktion $< 3 \mu \text{ R}$) ergab praktisch stöchiometrisch zusammengesetzten Kaolinit. Im Gesamtgestein, von dem ebenfalls eine Vollanalyse angefertigt wurde, beträgt der Kaolinitgehalt rund 5 Gew.-%. Darin drückt sich die fleckenweise Verteilung des Kaolinites, wie es auch im Handstück zu sehen ist, aus.

Der Glimmergehalt dieser Sandsteine ist in solchen, deren Quarzkorngröße der der Ooidsandsteine entspricht (um 0,2 mm \varnothing), wie dort fehlend bis minimal. In feinkörnigeren Typen, die hier häufiger sind (0,1 mm \varnothing und kleiner), treten Glimmerblättchen in reichlicherer Menge auf.

Die Tone

Als charakteristische und mengenmäßig wichtige (im Durchschnitt der Bohrungen etwa 14% der Gesamt-Profilmächtigkeit) feinklastische Ablagerungen treten im Bereich der Flöze „Grauschwarze Tone“ auf. Sie zeigen alle Übergänge von einer Wechsellagerung mit Feinsand (wobei die Sandlagen niemals horizontbeständig sind, sondern immer wieder auskeilen und sich verzahnen) bis zu einem unter dem Binokular sandschmitzenfrei erscheinenden Tongestein. Ein solches diente zur eingehenden Untersuchung. Auf Grund der optischen, der röntgenographischen und der DTA-Ergebnisse konnte aus der chemischen Vollanalyse folgender Mineralbestand errechnet werden: 33 Gew.-% Glimmermineral (dioctaedrisch), 21 Gew.-% Kaolinit, 12 Gew.-% Chlorit + Vermiculit + (gering-anteilig) Montmorillonit in Wechsellagerung, 22 Gew.-% Quarz. Feldspat, Goethit und Pyrit liegen zwischen 4 und 1 Gew.-%, der Kohlenstoff nahe 1 Gew.-%.

Das Gefügebild, das in Metacrylatdünnschliffen studiert wurde, zeigt eine ganz ausgeprägte Paralleltexur in der Schichtung. Nicht nur Glimmerblättchen verschiedenster Größenordnungen, ausgespitzte Linsen oder Schnüre feinsten Quarzkörner bis herunter zur mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze (darunter hie und da Feldspatkörnchen, kenntlich an der Mikroklitterung), Häute von Brauneisen sowie dunkler gefärbte Partien mit haufenweise beieinanderliegenden Pyriten von meist geringerer als μ -Größe sind parallel zur Schichtung eingeordnet. Der Hauptbestandteil selbst, ein düster-bräunlich gefärbter Mineralfilz, zeigt unter gekreuzten Polarisatoren bei recht hohen Interferenzfarben eine Dunkelstellung parallel und senkrecht zur Schichtung. Die den Filz aufbauenden Blattsilikate, mit Sicherheit die illitischen Glimmer, liegen also mit ihren Blättchenebenen in der Schichtfläche. Innerhalb dieses Filzes sind bei stärkerer Vergrößerung Flecken niederer Interferenzfarben zu erkennen. Sie erweisen sich als Pakete von Kaolinitblättchen ähnlich den oben erwähnten „Geldrollen“. Doch läßt sich erschließen, daß die Abmessungen der Pakete hier in allen Dimensionen ähnlich sind (Kantenlängen bis in die Größenordnung von etwa 20μ).

Eine weitere charakteristische Eigenschaft dieser Schwarzgrauen Tone ist ihr Verhalten bei der Aufbereitung für die Schlämmung: sie zerfallen, deutlich erkennbar, entlang Ablösungsflächen in sehr kleine linsenartige Batzen, die sich ihrerseits zäh einer weiteren Zerteilung widersetzen, so daß sie, bei Anwendung der üblichen Aufbereitungsmethoden in den größeren Fraktionen als „Aggregate“ anfallen. Bemerkenswert ist weiter die Beziehung zwischen Mineralbestand und Korngrößenverteilung: im gesamten Korngrößenbereich zwischen 100 und $0,1 \mu R$ (einschließlich der Aggregat-reichen Fraktionen) bleibt das Mengenverhältnis Illit:Kaolinit:Wechselagerung ziemlich gleich (ganz grob etwa 3:2:1). Die feinste Zentrifugenfraktion $< 0,1 \mu R$ ist dagegen von reinem Illit beherrscht, die Wechselagerung ist kaum noch angedeutet, der Kaolinit tritt stark zurück. Vielleicht darf man diesen Befund so auslegen, daß die Wechselagerungsminerale, die mit großer Sicherheit als eine diagenetische Neubildung an Ort und Stelle anzusehen sind, zwischen den Illitblättchen verschweißend gewirkt haben und so die Bereiche stärkerer Verfestigung, die wir in der Aggregatbildung beobachten können, zustande kamen. Das Auftreten des reinen Illites $< 0,1 \mu R$ kann vielleicht als ein Hinweis darauf betrachtet werden, daß in diesem Korngrößenbereich Illit-Neubildung stattfindet. Die große Masse der übrigen Illite ist dagegen, wie schon korngrößenmäßig die Übergänge von den „Glimmerblättchen“ zeigen, mit großer Sicherheit klastisches Material. Für den Kaolinit mit seinen relativ großen Blatt-Paketen und dem durch die Untersuchung wahrscheinlich gemachten guten Ordnungsgrad ist eine Bildung im Sediment mit Sicherheit anzunehmen.

Mengenmäßig viel weniger bedeutend, aber auffallend im Erscheinungsbild und für die hier zur Diskussion stehenden Fragen wahrscheinlich wichtig ist der in der oberen Flözregion auftretende „Rötelhorizont“. B. VON FREYBERG stellte fest, daß der namengebende rote Ton (Bolus) nur in oxydiert erscheinenden Profilen anzutreffen ist, während in frisch erscheinenden an seiner Stelle ein schokoladebrauner Ton auftritt. Er zog daraus den Schluß, daß der Bolus ein an fossile Landoberflächen geknüpftes Umbildungsprodukt dieses braunen Tones ist.

Die petrographische Bearbeitung ergab, daß der braune Ton sowohl in seiner Mineralzusammensetzung als auch in seinem Gefügebild vollkommen und bis in alle Einzelheiten hinein den Schwarzgrauen Tonen gleicht mit der einzigen Ausnahme, daß sein Gehalt an Kohlenstoff nur gering ($< 0,1$ Gew.-%) und der Sulfidgehalt etwas weniger hoch ist. Da nichts dafür spricht, daß dieser Ton von vorneherein frei von organischem Leben war, so ist anzunehmen, daß er nach seiner Ablagerung so gut durchlüftet wurde, daß praktisch alle organische Substanz oxydiert werden konnte.

Auch der rote Ton zeigt grundsätzlich die gleiche Mineralzusammensetzung wie der schwarzgraue Ton. Hier ist jedoch das Mengenverhältnis ganz zugunsten des Kaolinit verschoben (Kaolinit:Illit:Wechselagerung etwa 3:1:0,3. Daraus resultiert ein anderes Gefügebild, in dem aber manche für den schwarzgrauen Ton charakteristischen Züge noch schemenhaft zu erkennen sind. Die hier eingehend untersuchte Probe enthält außer den Blattsilikaten 40 Gew. % Quarz, $\frac{1}{2}$ Gew.-% Feldspat und 3,2 Gew.-% Hämatit. Der letztere liegt in der Form winziger und etwa gleich großer (Größenordnung $0,1 \mu \varnothing$) und außerordentlich dünner Schüppchen vor. Diese sitzen — wie es in den gröberen Fraktionen zu beobachten ist und für die feineren wahrscheinlich gemacht werden kann — den übrigen Bestandteilen auf. Die jüngere Bildung des Hämatits erweist sich auch durch das Vorkommen von einer cm- bis dm-mächtigen, durch Hämatit verhärteten Zone meist im Liegenden der bolusführenden Profile. Qualitativ hat sie den gleichen Mineralbestand wie der rote Ton, jedoch mit Hämatitvormacht. Die hier eingehend untersuchte Platte besitzt an Hämatit 55, Kaolinit 16, Illit + Wechselagerung 13 und Quarz 10 Gew.-%. In anderen Profilen wurde ein Zurücktreten der Tonkomponente zugunsten des Quarzes beobachtet, so daß als Endglied ein hämatitischer Sandstein resultiert. Genetisch gehören diese Bildungen sehr wahrscheinlich in die Nachbarschaft von „Limonitsandsteinen“ sowie den „Schwarten“ eines „Schwarzenhorizontes“, die ebenfalls der flözführenden Dogger- β -Schichtfolge eingelagert sein können. Hier ist das Eisenmineral Goethit. Dieser Goethit unterscheidet sich aber sowohl optisch als auch röntgenographisch eindeutig von dem der Ooide und dem des Oolith-Zwischenmittels: er ist deutlich nadelig-spießig ausgebildet und besteht, wie die Lage der Interferenzen und ihre scharfe Ausbildung zeigen, aus reinem FeOOH ohne einen Einbau von Al ins Gitter. Die Schwartenbildung betraf einen hellen kaolinitführenden Sandstein. Auch hier ist der Kaolinit mit Sicherheit älter als die Schwartenbildung.

Abschließende Bemerkungen

Als Ergebnis der Untersuchungen über die Al-Träger kann zusammengefaßt werden:

Die *Feldspäte* (sowohl nach der optischen Prüfung als auch der chemischen Analyse stets Kalifeldspäte) sind in den Gesteinen aller Korngrößen und stets von gleicher Korngröße wie die Quarzkörner vorhanden (mengenmäßig einige Zehntel- bis einige Prozent). Sie sind mit Sicherheit klastisch, nur die häufigen Umwachsungszonen sind an Ort und Stelle im Sediment entstanden.

Die *Glimmer* fehlen nirgends vollständig: Eine Rolle spielen sie nur bei feineren Gesteinskorngrößen; in den schwarzgrauen und in den braunen Tonen sind dioktaedrische illitische Glimmer Hauptgemengteil. In ihrer großen Masse sind

sie mit Sicherheit klastisch, nur bei den feinsten Korngrößen ($< 0,1 \mu R$) ist eine Neubildung an Ort und Stelle wahrscheinlich.

Die *Wechselagerungs-Mineral*e (hauptsächlich Chlorit/Vermiculit, in geringem Maß auch Illit/Montmorillonit) sind sicher Neubildungen. Vielleicht darf man ihre Herkunft in Resten biotitischer Glimmer suchen. Biotite sind unter den größeren Glimmern neben den häufigeren Muskoviten noch zu erkennen.

Für den *Kaolinit* im Zwischenmittel der Sandsteine und für den Kaolinit der Tone ist nach seinem Auftreten und nach seiner Ausbildung an der Bildung im Sediment nicht zu zweifeln. Den Kaolinit der Ooide betrachtet F. FRÖHLICH als klastisches Material, das in Form eines Kaolinitols vom Festland hertransportiert wurde. Für den Ooid-Kaolinit allein ist dies eine plausible Vorstellung. Wenn man versuchte, diese Vorstellung auf den Kaolinit der gesamten Schichtfolge anzuwenden, müßte man annehmen, daß im Porenraum der Sandsteine und der Tone während der Diagenese aus dem Kaolinit-Sol durch Vorgänge einer Sammelkristallisation die heute vorliegenden großen Kaolinit-Kristalle mit gut geordnetem Gitter gewachsen wären. Aber diese Annahme ist nicht wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, daß im Gitter des Goethits Aluminium eingebaut ist. Es kann aus Form-Untersuchungen an den Ooiden der Konzentrate und an Ooid-Schnitten geschlossen werden, daß die Verfestigung der Goethitooide sehr früh, bereits vor und während der Einbettung ins Sediment, eingesetzt haben muß. Es erscheint plausibel, die Verfestigung mit der beginnenden Auskristallisation des Goethits, dessen scharf ausgebildete blättchenhafte Kristallform durch elektronenoptische Untersuchungen erwiesen ist¹¹, in Verbindung zu bringen. Im Zeitpunkt dieser Kristallisation muß das Aluminium, das in das Goethitgitter mit eingebaut wurde, zur Verfügung gestanden haben. Die Vorstellung eines späteren Austausches von Fe durch Al im Gitter erscheint nicht wahrscheinlich, ebenso die Herleitung dieses Al aus einer teilweisen Auflösung des „Kaolinit-Gerüsts“ während der Goethit-Kristallisation. Mit größerer Wahrscheinlichkeit könnte man dann von vorneherein eine Zweigleisigkeit, nämlich die Gegenwart sowohl von Kaolinit- als auch von Aluminium-Sol bei der Ausflockung der Ooide, annehmen.

Es muß weiterhin die Möglichkeit geprüft werden, ob der Kaolinit sich *im Sediment* aus anderen Aluminium-Silikaten gebildet haben kann. Für den Kalifeldspat kann die Frage mit völliger Sicherheit verneint werden. Er zeigt bis in die feinsten Korngrößen hinein (in denen er infolge der guten Spaltbarkeit zum Teil sogar eine gewisse Anreicherung erfahren kann) scharfumrandete und klare Körner ohne Anlösungserscheinungen. Darüber hinaus erfährt er während der Diagenese in den Umwachsungszonen eine Neubildung.

Plagioklase wurden praktisch nicht gefunden. Hinweise, daß sie im Sediment das Material zur Bildung des Kaolinitis lieferten, waren nicht aufzufinden. Es ist am wahrscheinlichsten, daß die Plagioklase schon in dem zur Ablagerung gelangenden klastischen Material nicht mehr vorhanden waren. Zu dieser Vorstellung paßt der sehr artenarme Schwermineralinhalt der Gesteine.

Auch für eine Auflösung von Glimmermineralen zugunsten der Kaolinit-entstehung konnte kein Kriterium beigebracht werden. Für den RötelhORIZONT, wo noch am ehesten an solche Vorgänge gedacht werden könnte, wäre im Interesse einer ganz eingehenden Klärung eine Spezialuntersuchung sehr erwünscht. Der

heutige Stand der Bearbeitung spricht für eine mechanische Verdünnung der Illit-Komponente durch eine von außen kommende unabhängige Kaolinit-Ausscheidung.

Der *Berthierin*, ohne jeden Zweifel nichtklastischer Herkunft, ist in seiner Doppelrolle als das Eisenerzmineral, das einer reduzierenden Umgebung entspricht, und als gleichzeitig wesentlicher Aluminium-Träger hier von besonderem Interesse. Das Al/Fe- und das Si/Fe-Verhältnis im *Berthierin* wurde aus der oben angeführten Analyse berechnet zu rund 0,5 bzw. 0,6. In den Goethit-Ooidschalen wurden die beiden Verhältnisse hier zwischen 0,12 und 0,14 bzw. zwischen 0,05 und 0,1 gefunden. Die Tatsache, daß dem Fe in reduzierender Umgebung genügend Al und Si zur Bildung des Eisensilikates zur Verfügung steht, während die goethitischen Erze, grob gesehen, stets etwa höchstens ein Drittel des im *Berthierin* festgelegten Al (und noch weniger Si) enthalten, bedarf der Diskussion.

Aus den Beobachtungsbefunden lassen sich keine Hinweise dafür ableiten, daß die goethitischen Erze in einem frühen Stadium ähnliche Element-Verhältnisse besaßen wie heute die silikatischen. Dagegen erweist die gefundene enge Verknüpfung von *Berthierin* mit Kaolinit in den grünen Sandsteinen mit Sicherheit ein reichliches Angebot von Al und Si in den Porenlösungen dieser Gesteine. Es liegt nahe, daran zu denken, daß in reduzierender Umgebung sich befindende ausgeflockte Gele erst durch das Zubringen aus solchen Lösungen in die Lage versetzt werden, als *Berthierin* auszukristallisieren. CORRENS^{3, 4} vertritt (auf Grund anderer Kriterien) schon immer die Ansicht, daß die Bildung der Eisensilikate erst während der Diagenese im Meeresboden erfolgt.

Einige Gefügebeobachtungen, die hier am *Berthierin* gemacht werden konnten, sind in diesem Zusammenhang von Interesse: Als Zwischennittel der Sandsteine schmiegt er sich „girlandenartig“ um die Quarzkörner. Diese „Girlanden“ sind aufgebaut aus schmalen Leisten, die ungefähr auf den Körnern senkrecht und \pm parallel nebeneinander stehen. Sie löschen alle verschieden aus. Es handelt sich wahrscheinlich darum, daß der *Berthierin* mit Prismenflächen — wahrscheinlich mit jeweils verschiedenen — auf den Quarzkörnern aufsitzt; die Basis der Blättchen steht \pm senkrecht auf den Quarzkörnern. Die Kristalle sind ohne Zweifel an Ort und Stelle gewachsen. Die nicht häufigen grünen *eisensilikatischen* Ooide, die sich in diesen grünen Sandsteinen finden, zeigen folgendes Bild: im Gegensatz zu den \pm kugeligen Goethit-Ooiden sind es meist typisch „verdrückte“ Ooide, d.h. die Ooid-Einzelschalen zeichnen, bis ins Zentrum hinein, die Umgrenzung des Hohlraumes zwischen den Quarzkörnern, in dem das Ooid liegt, nach. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigen sich Teile des Brewsterschen Kreuzes in der Art, daß an Stellen, wo das Ooid noch gerundete Umgrenzungen besitzt, die Auslöschungen normal auftreten. An Stelle von Einbuchtungen, Knickungen usw. werden sie diffus, verschwinden, zerteilen sich u. ä. Dies deutet darauf hin, daß eine ursprünglich angelegte Regelung nachträglich gestört wurde. Das Brewstersche Kreuz beweist, daß auch diese Ooide als kugelige Formen von konzentrisch-schaligem Aufbau entstanden sind. Im Gegensatz zu den Goethit-Ooiden müssen sie bei ihrer Einbettung jedoch noch stark verformbar gewesen sein. Auch dies deutet darauf hin, daß die ooidisch struierte gelartige Substanz erst nach Einbettung im Sediment zu *Berthierin* kristallisierte, wobei die vorher erwähnten

Bedingungen erfüllt gewesen sein müssen. In den Ooiden wurde — im Gegensatz zum Zwischenmittel — die Auskristallisation geprägt durch den die „Verdrückung“ überdauernden Schalenbau. Es ist anzunehmen, daß die Berthierinblättchen — genauso wie es mit Wahrscheinlichkeit für die Goethitblättchen im Ooid vorzustellen ist, tangential in den Schalen angeordnet sind.

Nach dieser Betrachtung über die Beobachtungsbefunde an den einzelnen Al-Trägern soll als letztes eine Beobachtung angeführt werden, die sich auf das Verhalten des gelösten Al bezieht. Es zeigt sich nämlich, daß das in Lösung befindliche Al (+ Si) sich etwas verschieden von dem in Lösung befindlichen Fe verhält, wenn man den Ablauf der Ausscheidungsvorgänge, und zwar sowohl in räumlicher als auch in zeitlicher Hinsicht, betrachtet. (Über die Art der Lösung kann dabei nichts ausgesagt werden.)

Betrachtet man den Ablagerungsraum — schematisch gegliedert nach der Sinkgeschwindigkeit der klastischen Bestandteile in eine Abfolge von gröberen zu immer feineren Korngrößen — so ist das Fe, sowohl in goethitischer als auch in eisen-silikatischer Fazies, als Ooid und Zwischenmittel mit den Sandsteinen mittlerer, untergeordnet auch etwas geringerer, Korngröße verknüpft. Die Tone dagegen haben keine Fe-Gehalte, die über durchschnittliche Werte mariner Tone hinausgehen. Anders das Al: Es ist zwar aufs engste an der Erzbildung beteiligt. In der Kaolinitbildung geht es aber weit über die von den Erzen eingenommenen Räume hinaus. Der Kaolinit entsteht in den Gesteinen *aller* Korngrößen, insbesondere auch in den Tonen.

Betrachtet man die Ausscheidungsvorgänge in ihrer *zeitlichen* Abfolge, so wird das Fe bereits vor der Ablagerung der klastischen Bestandteile durch die Vorgänge, die zur Bildung der Ooide und des damit gekoppelten Zwischenmittels führen, praktisch vollständig aus der Lösung entfernt. Die Diagenese bringt für das Fe im wesentlichen nur die Ordnung in Kristallgitter, aber keine Neuabscheidungen mehr. (Die oben erwähnte Schwartenbildung u. ä. haben sehr wahrscheinlich mit der eigentlichen Bildungsgeschichte der oolithischen Gesteinsfolge direkt nichts mehr zu tun.) Das Al mit seinem etwas anderen Gang steht zwar ebenfalls im Zeitpunkt der Ooidbildung schon zur Verfügung. Die weitverbreitete und sehr charakteristische Ausscheidung des Kaolinit gerade in den letzten Zwickeln der Oolithe läßt aber deutlich erkennen, daß das Al bis in späterdiagenetische Phasen hinein in der Porenlösung vorhanden gewesen ist.

Zusammenfassung

In einer sandig-tonigen Gesteinsfolge, die ooidische Eisenerze enthält, wird dem Vorkommen des Al nachgegangen, und zwar für die Goethit-Ooide, die Sandsteine mit Goethit-Ooidführung (Oolithe), die von Goethit-Ooiden freien Sandsteine und die Tone. Mittelpunkt ist nach der Feststellung der jeweiligen Al-Träger die Frage, ob für diese klastische Herkunft oder Entstehung während bzw. nach der Sedimentation vorliegt.

Wichtiger und für die ganze Gesteinsfolge charakteristischer Neubildungsvorgang im Sediment ist die Kaolinitbildung. In „grünen“ Sandsteinen wurde Kaolinit neben dem farbgebenden Berthierin (Chamosit mit Kaolinitstruktur) in wechselndem Ausmaß gefunden. Für diesen Berthierin wird eine Auskristallisation aus ins Sediment eingebetteten Gelen unter Zufuhr von Al und Si aus der gleichen umgebenden Porenlösung, aus der sich auch der Kaolinit ausschied, vermutet. Die Glimmerminerale, in Gesteinen feinerer Korngrößen mengenmäßig bedeutend und in ihrer großen Masse mit Sicherheit klastisch, lassen in den Korngrößen $< 1 \mu R$ auf eine Neubildung schließen. Die klastischen Feldspatkörner besitzen in größerem

Umfang neugebildete Umwachsungszonen. Ein wichtiger Al-Träger ist der Goethit der Ooide und des Zwischenmittels der Oolithe. Er enthält im Durchschnitt um 10 Mol.-% AlOOH in seinem Gitter eingebaut. Wahrscheinlich hängen die Farbunterschiede in den einzelnen konzentrischen Schalen der Ooide mit dem verschieden hohen Einbau von Al in diesen zusammen. Die Goethit-Ooide enthalten außerdem (wie schon FRÖHLICH fand) ein „Gerüst“ aus Kaolinit. Es wird angenommen, daß diese Kaolinitbildung diagenetisch erfolgt und die mit dem Einbau von Al ins Gitter verbundene Auskristallisation des Goethits bereits vor der Einbettung der Ooide ins Sediment beginnt.

Im Ablauf der Ausscheidungsvorgänge zeigt Al (+ Si) ein etwas anderes Verhalten als Fe: während dieses durch die Bildung der Ooide und des damit gekoppelten Zwischenmittels bereits vollständig festgelegt ist, ist das Al zwar mit dieser Erzbildung auf das engste verknüpft, wandert aber weit über die von den Erzen eingenommenen Bereiche hinaus und ist bis in spätdiagenetische Phasen in der Porenlösung der Gesteine vorhanden.

Literatur

- ¹ BRAUN, H.: Die Entstehung der marin-sedimentären Eisenerzlagerstätten Norddeutschlands. *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw.* **14**, 466—484 (1961).
- ² CHANG, S. C., and M. L. JACKSON: Solubility product of iron phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **21**, 265—269 (1957).
- ³ CORRENS, C. W.: Der Eisengehalt der marinen Sedimente und seine Entstehung. *Arch. Lagerstättenforsch. H.* **75**, 47—57 (1942).
- ⁴ — Zur Geochemie des Eisens. Symposium sur les gisements de fer du monde, Alger, 1952. p. 23—27.
- ⁵ — Experiments on the decomposition of silicates and discussion of chemical weathering. *Clays and Clay Minerals* **10**, 443—459 (1963).
- ⁶ —, u. W. v. ENGELHARDT: Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Chem. Erde* **12**, 1—22 (1938).
- ⁷ — — Röntgenographische Untersuchungen über den Mineralbestand sedimentärer Eisenerze. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl.* **131**—137 (1941).
- ⁸ —, u. R. THIEL: Zum System $\alpha\text{-FeOOH}$ — $\alpha\text{-AlOOH}$. *Naturwissenschaften* **50**, H. 1, 16 (1963).
- ⁹ FREYBERG, B. v.: Zur Stratigraphie und Fazieskunde des Doggersandsteins und seiner Flöze. *Geol. Bavarica* No. 9, 107 S. u. 16 Tafeln (1951).
- ¹⁰ HEGEMANN, F., u. F. FRÖHLICH: Geochemische Untersuchung der Eisenerzooide des Doggersandsteins im nordöstlichen Bayern. *Beitr. Mineral. u. Petrog.* **8**, 393—417 (1962).
- ¹¹ RADCZEWSKI, O. E., u. P. SCHNEIDERHÖHN: Elektronenmikroskopische Untersuchung von Nadeleisenerzooiden in Pulverpräparaten und Dünnschnitten. *Beitr. Mineral. u. Petrog.* **8**, 349—353 (1962).
- ¹² SCHNEIDERHÖHN, P.: Petrographische Untersuchung von Gesteinen des eisenooiderzführenden Dogger- β von Franken. (Manuskript vor dem Abschluß.)
- ¹³ THIEL, R.: Zum System $\alpha\text{-FeOOH}$ — $\alpha\text{-AlOOH}$. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **326**, H. 1—2, 70—78 (1963).

Dr. PAULA SCHNEIDERHÖHN,

Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität, 34 Göttingen, Lotzestraße 16—18