
BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Reihe A/Band 23

Siegmond Schulz

Verteilung und Genese von Fluorit im Hauptdolomit
Norddeutschlands



Berlin 1980

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Reihe A: Geologie und Paläontologie · Reihe B: Geophysik · Reihe C: Kartographie

D 83

Herausgegeben von geowissenschaftlichen Instituten
der Freien und der Technischen Universität Berlin
und der Technischen Fachhochschule Berlin

Schriftleitung:

Dr. G. Pöhlmann (TFH), Dr. J. Pohlmann (FU)
Dr. H. Seyfried (TU)

Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren allein verantwortlich

ISBN 3-49600 208-5

© 1980 by DIETRICH REIMER VERLAG IN BERLIN

Berliner geowiss. Abh.	(A)	23	85 S.	71 Abb., 26 Tab., 1 Taf.	Berlin 1980
------------------------	-----	----	-------	--------------------------	-------------

Siegmund Schulz

Verteilung und Genese von Fluorit im Hauptdolomit
Norddeutschlands



1980

Verlag von Dietrich Reimer in Berlin

VERTEILUNG UND GENESE VON FLUORIT IM HAUPTDOLOMIT NORDDEUTSCHLANDS⁺

von

Siegmond Schulz⁺⁺

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit basiert auf dem Kenntnisstand über die Deutung der Genese von Fluoriten mit Hilfe charakteristischer Gehalte an Seltenerdelementen (SEE). Bisher sind Fluorite aus dem „sedimentären“ Bildungsbereich relativ selten untersucht worden. Da Fluoritmineralisationen in Zechsteinkarbonaten bekannt sind, wurden Proben (Bohrungen und Tagesaufschlüsse) aus dem Hauptdolomit Norddeutschlands zur Untersuchung herangezogen.

In elf von 14 Bohrungen sowie in drei übertägigen Aufschlüssen wurde Flußspat nachgewiesen. Die Proben wurden analysenfein gemahlen, der Karbonatanteil (93-98 %) mit Salpetersäure herausgelöst und der Probenrückstand röntgenographisch bestimmt. Dieser bestand in der Regel aus Quarz, Fluorit, Anhydrit, Coelestin und Tonmineralen. Für die Analyse des Fluorits auf SEE war es notwendig, eine Abtrennung der Sulfate vorzunehmen, was durch selektives Herauslösen mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gelang. Die Bestimmung der Seltenerdelemente wurde neutronenaktivierungsanalytisch am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin, durchgeführt. Der Einfluß von Tonmineralen, die ebenfalls SEE enthalten, auf das Analyseergebnis konnte durch ein Extrapolationsverfahren eliminiert werden. Bedingt durch diese Methode ergab sich aus mehreren Einzelproben einer Bohrung jeweils nur ein Wert für jedes Element der Reihe Lanthan - Lutetium. Auf Einzelinformationen konnte verzichtet werden, da die ermittelten Daten in Form von sogenannten Mischwerten ebenfalls zur genetischen Deutung geeignet sind.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Dünnschliffuntersuchung kann für die Bohrungen Verden Z1, Hoya Z1, Horstedt Z1 und Hohes Moor Z1 aufgrund der SEE-Gehalte eine marin-sedimentäre Primärgenese des Fluorits abgeleitet werden. Unterschiedlich starke Mobilisationen des Fluorits haben dabei zu Veränderungen der Ausbildungsformen geführt. Die Fluoritgenese in ehemals küstennah abgelagerten Zechsteinsedimenten wird bei Eschwege durch Verdrängung von Karbonaten gedeutet. Aufgrund der Beobachtungen, daß feindisperser Fluorit nur in dolomitischen Gesteinen auftritt und daß Fluorit in Anhydritschichten sowie in Karbonaten mit

⁺ Vom Fachbereich Bergbau und Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Verleihung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation. Eingereicht: 14.1.1980, Tag der mündlichen Prüfung: 12.2.1980
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. H. Sukowski,
Berichter: Prof. Dr.-Ing. K.-H. Jacob, Priv.Do. Dr. P. Möller, Prof. Dr.-Ing. A. Wilke

⁺⁺ Anschrift des Verfassers: Dipl.-Geol. Siegmund Schulz, Institut für Lagerstättenforschung und Rohstoffkunde der TU Berlin, Hardenbergstr.42, 1000 Berlin 12

erhöhten Anhydritgehalten fehlt, wird ein geochemisch-genetisches Modell einer marin-sedimentären Fluoritbildung abgeleitet. Das Modell erklärt die Bildung von Fluorit aus dem Meerwasser basierend auf Vorgängen während der Dolomitisation von kalkigen Sedimenten. Es ermöglicht sowohl die Erklärung der Herkunft der Komponenten Fluor und Calcium als auch die Erklärung der Fluoritbildung selbst. Die petrologische Auswertung des Dünnschliffmaterials unterstreicht die syndolomitische Primärgenese in dolomitischem Trägergestein sowie Mobilisationsvorgänge in dolomitische oder calcitische Horizonte.

ABSTRACT

The following thesis is based on the most recent knowledge about the use of characteristic contents of the rare earth elements (REE) in the genetical interpretation of fluorspar mineralisation. Up to now research has rarely been carried out on fluorspar of sedimentary origin. Drillcore and outcrop samples from the Hauptdolomit in northern Germany were used for the investigations in this thesis, due to the already known existence of fluorspar mineralisation in the Zechstein carbonates.

Fluorspar was detected in 11 out of 14 drillcores and in three outcrops. The samples were pulverised, their carbonate contents (between 93-98 %) were then dissolved in nitric acid and the filtrate was analysed with an X-ray diffractometer. The results showed that this generally contained quartz, fluorspar, anhydrite, celestine and clay minerals. The elimination of the sulphate components in the samples was necessary before determining the REE contents in the samples. This was successfully carried out by selective separation with the aid of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The determination of the REE contents in the samples was carried out with neutron activation analysis at the Hahn-Meitner-Institute for nuclear research in Berlin. The disturbing effects of clay minerals due to their contents of some REE was eliminated through the use of mathematical extrapolation methods. The application of this method resulted in the establishment of only one value of each element from the series lanthanum - lutetium out of a series of samples used from each drill hole. The detailed investigation of each formation was not necessary as the established data in form of so-called mixed values are also suitable for genetical interpretations.

Taking into consideration the microsection examinations, the REE contents from the drill holes Verden Z1, Hoya Z1, Horstedt Z1, and Hohes Moor Z1 indicate a primary marine-sedimentary formation of the detected fluorspar mineralisation. Differential mobilisation of the fluorspar resulted in their textural changes. The origin of the fluorspar in Zechstein sediments which was deposited in former coastal areas can be interpreted as the replacement of carbonates around the Eschwege area. As a result of the observations which indicated the existence of finely dispersed fluorspar only in dolomitic rocks, the absence of fluorspar in anhydrite layers as well as in carbonates with high anhydrite contents, a geochemical model was set up. The model describes the formation of fluorspar from seawater based on processes during the dolomitisation of calcareous sediments. This model also allows an explanation for the origin of fluor and calcium components as well as for the formation of fluorspar. The petrological interpretation of microsections strongly supports the syndolomit primary origin of fluorspar in dolomite-bearing rocks and the mobilisation processes in dolomitic- and calcareous-bearing horizons.

RÉSUMÉ

Le travail suivant est fondé sur la connaissance de l'explication de la genèse de la fluorine avec l'aide de la teneur caractéristique en terres rares. Jusqu'à présent, les analyses de la fluorine d'origine sédimentaire étaient relativement rares. Puisque les minéralisations de la fluorine sont connues dans les carbonates du Zechstein, des échantillons (sondages et affleurements) ont été prélevés du dolomite "Hauptdolomit" du Nord de l'Allemagne pour l'analyse.

La fluorine a été détectée dans 11 sur 14 sondages, également dans trois affleurements. Les échantillons étaient finement moulés, la partie carbonatée éliminée à l'acide nitrique et le résidu analysé aux rayons X. Ce dernier se compose en général de quartz, fluorine, anhydrite, cèlestine et de minéraux argileux. Pour l'analyse de la fluorine concernant les terres rares il était nécessaire de séparer les sulfates par une élimination sélective à l'EDTA: "ethylenediaminetetraessigsäure". La détermination des terres rares était faite à l'Institut de recherche nucléaire Hahn-Meitner de Berlin par l'activation de neutrons.

L'influence des minéraux argileux, qui contiennent également des terres rares, sur la résultat de l'analyse pouvait être éliminée par un procédé d'extrapolation. Par cette méthode on a pu obtenir une seule valeur de chaque élément de la série Lanthane - Lutecium de plusieurs échantillons isolés d'un sondage. On pouvait se passer d'informations détaillées puisque les valeurs obtenues sous forme de valeur mixtes se prêtaient à une interprétation génétique.

En considération des résultats de la microscopie des lames minces, grâce à la teneur en terres rares, on peut attribuer une genèse primaire, marine-sédimentaire à la fluorine des sondages Verden Z1, Hoya Z1, Horstedt Z1 et Hohes Moor Z1. Des mobilisations d'importance différente de fluorine ont causés des changements de formes de développement. La genèse de la fluorine des sédiments du Zechstein déposés près de la côte d'autrefois s'expliquait à Eschwege par le délogement des carbonates. En vertu des observations, que la fluorine se rencontre disséminée seulement dans les roches dolomitiques et qu'elle manque dans les anhydrites et les carbonates à teneur élevée en anhydrite, on peut former un modèle géochimico-génétique de la formation marine-sédimentaire de la fluorine. Ce modèle explique la formation de la fluorine dans la mer fondée sur les phénomènes pendant la dolomitisation des sédiments calcaires. Il explique aussi bien l'origine des éléments fluor et calcium que la formation de la fluorine elle-même. L'interprétation pétrologique des lames minces souligne la genèse primaire syndolomitique dans les roches dolomitiques encaissantes et également les phénomènes de mobilisation dans les horizons dolomitiques ou calcaires.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr.-Ing. K.-H. JACOB (Institut für Lagerstättenforschung und Rohstoffkunde der Technischen Universität Berlin) und Herrn Priv.Doz. Dr. P. MÖLLER (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin).

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr.-Ing. K.-H. JACOB, Priv. Doz. Dr. P. MÖLLER und Prof. Dr.-Ing. A. WILKE für die Unterstützung der Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Hinweise.

Herrn Dr. F. SCHLEY (HMI) danke ich für die Durchführung der SEE-Analytik und für die Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse. Desweiteren sage ich Dank Herrn Dipl.-Geol. H.v. MARAVIC für zahlreiche Diskussionen sowie allen Mitarbeitern des Institutes für Lagerstättenforschung, die durch manuelle Hilfe zur Fertigstellung der Arbeit beigetragen haben.

Für die Überlassung von Probenmaterial aus Kernbohrungen bin ich den Firmen C Deilmann AG, DOW Chemical GmbH, Deutsche BP Aktiengesellschaft, Deutsche Texaco AG, Gewerkschaften Brigitta und Elwerath Betriebsführungs-GmbH, Mobil Oil AG in Deutschland sowie der Wintershall AG zu großem Dank verpflichtet

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	7
1.1	Bisherige Fluorit-Untersuchungen	7
1.2	Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	8
2.	GEOLOGIE DES ZECHSTEINS IN MITTELEUROPA	8
2.1	Gliederung des deutschen Zechsteins	10
2.2	Karbonatabfolge der Staßfurt-Serie (Hauptdolomit-Ca ₂)	12
2.3	Paläogeographischer Überblick	13
3.	PROBENAHEME	14
3.1	Lage der untersuchten Kernbohrungen und Tagesaufschlüsse	14
3.2	Beschreibung der Proben	15
4.	MÖGLICHKEITEN DER IDENTIFIKATION VON FLUORIT	17
4.1	Optische Bestimmung	17
4.2	Farbumschlag einer Indikatorlösung	17
4.3	Röntgenographische Bestimmung	18
4.4	Fluorid-Elektrode	18
4.5	Ätzprobe	19
4.6	"Kriechprobe" und Wassertropfenprobe	19
5.	GEOCHEMISCHE UND PETROLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN	19
5.1	Röntgendiffraktometrie	19
5.2	Neutronenaktivierungsspektrometrie (NAS)	20
5.3	Dünnschliffuntersuchung	21
5.4	Anfärbemethode zur Karbonatidentifikation	21
6.	UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	21
6.1	Ergebnisse der NAS	21
6.1.1	Problematik bezüglich der Probenzusammensetzung	22
6.1.2	Analytische Probleme	22
6.1.3	Versuch zur graphischen Ermittlung der SEE im Fluorit bei verunreinigten Proben	24
6.2	Fluorit-Verteilung in Dünnschliffen	26
6.3	Fluorit-Verteilung im Hauptdolomit in Abhängigkeit von der Karbonatmatrix	28

7.	DEUTUNG DER GENESE VON FLUORIT IN KARBONATISCHEN ZECHSTEINSEDIMENTEN	28
7.1	Zur Geochemie des Fluors	28
7.2	Interpretation der geochemischen Ergebnisse	30
7.2.1	Verden Z1	33
7.2.2	Hoya Z1	33
7.2.3	Horstedt Z1	35
7.2.4	Holthusen 1	35
7.2.5	Kalle 1	35
7.2.6	Adorf Z1	38
7.2.7	Dalum Z3	38
7.2.8	Neuenkirchen 1	38
7.2.9	Menslage Z1	40
7.2.10	Staffhorst Z4	40
7.2.11	Hohes Moor Z1	40
7.2.12	Lieth	40
7.2.13	Römerstein	42
7.2.14	Eschwege	42
7.3	Geochemisches Modell der Fluoritgenese	44
7.4	Diskussion der Ergebnisse	46
8.	WIRTSCHAFTLICHE ASPEKTE	48
9.	LITERATURVERZEICHNIS	50
10.	Tabellen der Analysendaten und Abbildungen der SEE-Extrapolationen	53
11.	Probenverzeichnis	75
12.	Verzeichnis der Dünnschliffe	85

1. EINLEITUNG

Seit ca. 10 Jahren besteht zwischen dem Institut für Lagerstättenforschung und Rohstoffkunde der TU Berlin und dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung (HMI), Berlin, eine enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Geochemie der Lagerstättenbildung. Dabei gelang es u. a. anhand der in Ca-Mineralen zu beobachtenden Verteilungsmuster der Seltenerdelemente (SEE) die Genese dieser Minerale zu erkennen. Die Bestimmung der SEE wurde mit Hilfe der Neutronenaktivierungsspektrometrie (NAS) am HMI durchgeführt.

Apparative Weiterentwicklungen ermöglichten die Bestimmung geringer Gehalte an SEE (ppb-Bereich), wie sie z.B. in sog. "sedimentären" Fluoriten auftreten. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die geochemische Charakterisierung und die Diskussion der Genese von Flußspäten, die ausschließlich in Karbonaten des Zechstein-2-Zyklus (Staßfurt-Serie) in Deutschland auftreten.

1.1 Bisherige Untersuchungen

Zur Genese von Flußspat sind in den letzten Jahren von zahlreichen Autoren Beiträge geliefert worden.

Ältere Arbeiten (SCHNEIDER 1954, KRÜGER 1962, P. OSSENKOPF 1964, KRÜGER & W. OSSENKOPF 1969) befassen sich hauptsächlich deskriptiv mit dem Auftreten von Fluorit in Karbonaten. Die Genese wird als syngenetisch-sedimentär sowie sedimentär gedeutet. AMES (1961) und BAXTER (1963) beschreiben experimentelle Untersuchungen über die Substitution von Kalksteinen durch Fluorit. Aussagen über den Mechanismus der Calcit-Fluorit-Substitution werden jedoch nicht gemacht.

Allgemeine Zielrichtung neuerer Arbeiten ist die spurenanalytische Untersuchung der Gehalte an Seltenerdelementen in Fluoriten aus zahlreichen Lagerstätten des In- und Auslandes. Bereits 1967 charakterisierte WOLFF am Institut für Lagerstättenforschung und Rohstoffkunde der TU Berlin verschiedene Fluorite Süddeutschlands durch ihre Gehalte an Yttrium, Seltenerdelementen und anderen Spurenelementen. JACOB (1974) entwickelte am selben Institut in Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern des Hahn-Meitner-Institutes anhand eines Fraktionierungsmodells der SEE Kennwerte zur genetischen Zuordnung von Fluoritlagerstätten. Die Kenntnis der Komplexbildungseigenschaften der SEE und ihrer Tendenz zu heterovalenter Diadochie führte zur Unterscheidung von Assimilations-, Fraktionierungs- und Remobilisationsvorgängen (MÜLLER et al. 1976).

Mit Hilfe des Fraktionierungsmodells konnte inzwischen die Genese vieler Lagerstätten aus dem hydrothermalen und dem sedimentären Bereich bestätigt bzw. korrigiert werden (JACOB 1974).

Das Auftreten von feindispers in Karbonatgesteinen verteiltem Fluorit wird im allgemeinen als synsedimentäre Ablagerung mit dem Karbonatschlamm gedeutet. Das Problem hierbei ist, einen Bildungsprozeß aufzuzeigen, bei dem die zur Fällung erforderlichen Fluor-Ionen um ein Vielfaches gegenüber dem Fluorgehalt im normalen Meerwasser angereichert werden.

Relativ hohe Anreicherungen von Fluorit in bestimmten Horizonten des Zechsteins haben in den vergangenen Jahren zu lagerstättenkundlichen Untersuchungen (Eschwege) und zu wirtschaftlichen Überlegungen Anlaß gegeben. Der sicheren Kenntnis der Genese dieses Fluorits kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu. Die Genese von Flußspat-Mineralisationen in dolomitischen Kalken von Eschwege und vom Römerstein bei Bad Sachsa ist von GUNDLACH et al. (1976) erklärt. Ausgehend von diesen Kenntnissen sind Aussagen über weitere Vorkommen und die Bildung von Fluorit im deutschen Zechstein von Interesse.

1.2 Zielsetzung

Hauptziel der Arbeit ist die Charakterisierung sogenannter "sedimentär" gebildeter Fluorite. Zur Untersuchung konnten Proben aus 13 Kernbohrungen im norddeutschen Raum, von drei übertägigen Aufschlüssen und von einer Schachtbohrung beschafft werden. Die Klärung der allgemein als "sedimentär" bezeichneten Genese soll mit Hilfe der Verteilungsmuster der SEE erfolgen. Zur Charakterisierung der Ausbildungsformen des Fluorits werden Dünnschliffuntersuchungen vorgenommen.

Neben der Bestimmung der paläogeographischen und stratigraphischen Fluorit-Verteilung in Karbonaten der Staßfurt-Serie soll auch versucht werden, einen Mechanismus aufzuzeigen, der die Bildung von Flußspat aus normalem Meerwasser realistisch erklärt. Darüber hinaus soll gezeigt werden, welche Bedeutung der Kenntnis der Genese von Flußspat allgemein und im besonderen in Karbonaten bei der Prospektion und Exploration auf diesen Rohstoff zukommt.

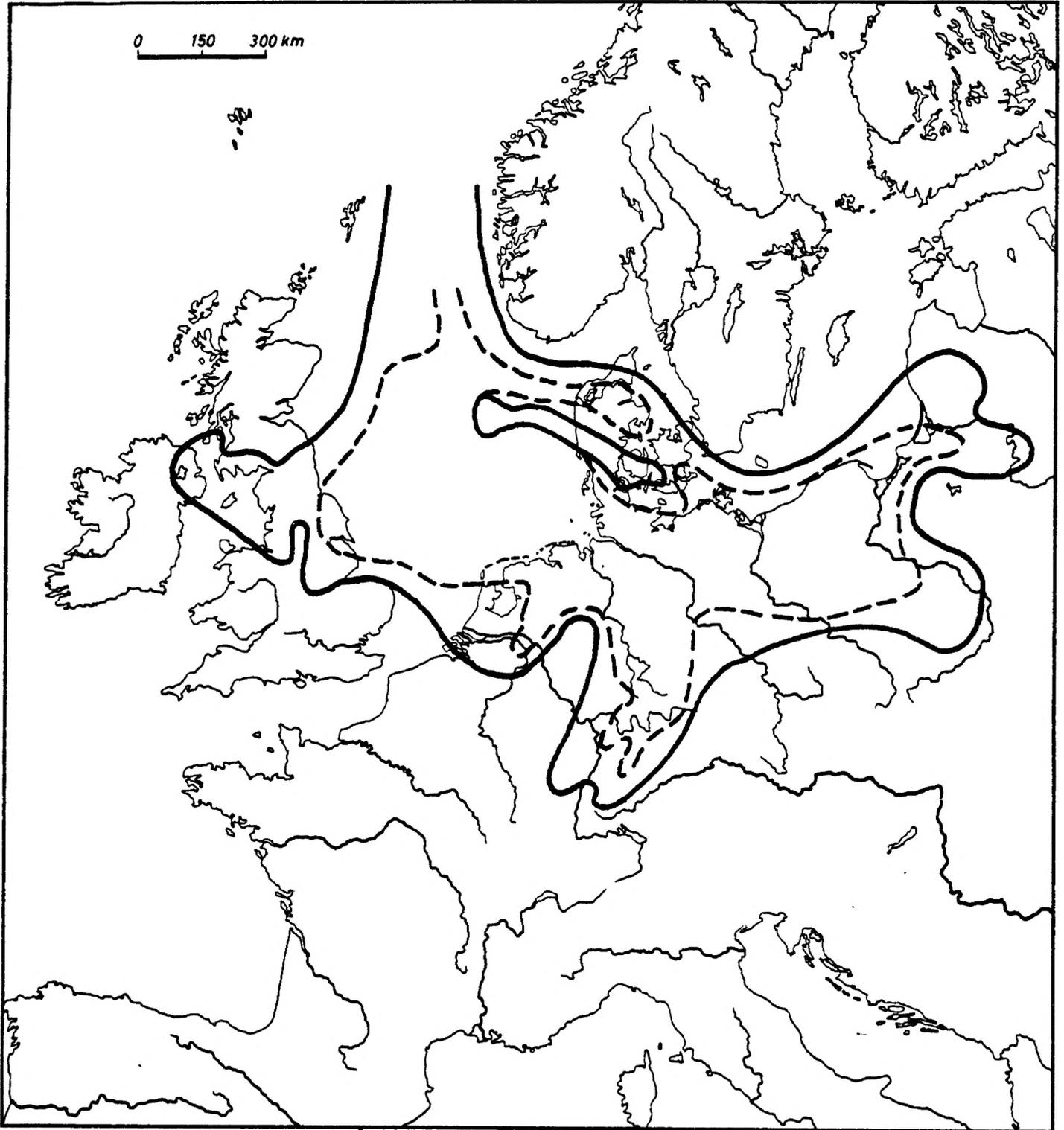
2. GEOLOGIE DES ZECHSTEINS IN MITTELEUROPA

Im Zechstein (250-230 Mio. J.) drang von Norden her das arktische Meer in das Germanische Becken nach Mitteleuropa ein. Das Germanische Becken entstand aus zwei Senkungs-zonen, einer ost-westlichen baltischen und einer nord-südlicher rheinischen. Ihre Anlage hatte bereits im Rotliegenden eingesetzt. In Nordwestdeutschland, dem damaligen Kreuzungsgebiet beider Zonen, treten deshalb besondere hohe Schichtmächtigkeiten auf. Das Flachmeer bedeckte weite Teile Mitteleuropas, des Baltikums, Danemarks und Ostenglands (s. Abb. 1) Nach der inzwischen abgewanderten OCHSENIUSschen Barrentheorie wurde der Zufluß von Meerwasser in die Zechsteinsenke zeitweilig völlig unterbunden. Allmählich verdunstete in dem herrschenden Trockenklima das eingeschlossene Wasser und es kam zur Ausfällung von Tonen, Karbonaten, Sulfaten, Stein- und Kalisalzen. Diese Reihenfolge beschränkt sich auf die tiefsten Stellen des Beckens. Die Barre senkte sich, frisches Meerwasser strömte ins Becken und nach erneutem Abschluß begann ein neuer Sedimentationszyklus.

Die Entstehung der uberaus hohen Salzmächtigkeiten im Zechstein kann durch die klassische Barrentheorie nur unzulänglich erklärt werden. Sie lassen vielmehr auf langandauernde, kontinuierliche Zuflüsse aus dem Nordmeer schließen, wobei im Bereich des Germanischen Beckens die Verdunstungsrate höher als die Zuflußrate gewesen sein muß. Zu diesem Ergebnis gelangt auch RICHTER-BERNBURG (1955a), der "die marinen Salzformationen ... in echten Meeresbecken, die einen offenen Zufluß aus dem Ozean erhielten ..." entstanden sieht.

RICHTER-BERNBURG (1955a) unterscheidet grundsätzlich zwei Typen von Salzvorkommen:

- a) Rote Formationen terrestrisch-kontinentaler Entstehung, wie u.a. Zechstein 4. Die Salze dieser Gruppe sind mit klastischen Sedimenten oft innig vermengt (Tonflockensalz, Haselgebirge), wobei auch das Steinsalz selbst durch feinste Hamatitschüppchen rotgefärbt ist
- b) Marine Serien, wie z.B. Zechstein 1, 2, 3. Die Salze dieser Gruppe sind zwischen marinen Karbonatgesteinen (Kalke und Dolomite) eingeschaltet. Sie sind von relativ mächtigen Anhydritschichten überlagert oder auch durch Sulfateinschlaltungen verunreinigt



— Maximale Meeresverbreitung
- - - Verbreitung der Zechsteinsalze

Abb. 1: Paläogeographie des Zechsteins in Mitteleuropa
(nach BRINKMANN, SCHMIDT u.a.)

Im folgenden soll ein kurzer Überblick das Charakteristische der vier Zechstein-Zyklen in Mitteleuropa verdeutlichen.

Die Konglomerate an der Basis des Zechstein 1 liegen teilweise diskordant auf dem gefalteten variszischen Unterbau. Sie stellen fluviatile, vom Transgressionsmeer aufgearbeitete Schotterersedimente mit kalkigem Bindemittel dar.

Typisch für den ersten Zyklus sind schwarze bituminöse Schiefer, die durch zeitweise Einschnürung des Zechsteinbeckens in einem euxinischen Meer gleichmäßig abgelagert wurden. Ihre Mächtigkeit beträgt etwa 30 cm. Neben Silber, Molybdän, Blei und Zink führen sie hauptsächlich Kupfer, daher der Name Kupferschiefer für diesen Horizont. Gehalte von 2 % Cu "beschränken sich im wesentlichen auf die beiden alten Bergbaubezirke von Mansfeld (Ostharz) und von Richelsdorf (Hessen)" (BRINKMANN 1966). Der hangende Zechsteinkalk zeigt anhand seines kalkhaltigen Faunenreichtums, daß das Zechsteinmeer wieder Verbindung zum Weltmeer hatte. Auf Schwellen und in Randbereichen entstanden Rifffalke und -dolomite. Danach kamen Anhydrite zur Ablagerung, die in Thüringen und Hessen sowie am Niederrhein von bis über 200 m mächtigen Salzfolgen überlagert werden.

Der zweite Zyklus begann offenbar mit stärkerem Wasserzufluß ins Germanische Becken, so daß Tone zur Ablagerung gelangten. Darüber entstand als Folge einer erneuten Abschnürung bzw. durch erheblich verminderten Wasserzufluß des Ozeans eine zweite Eindampfungsfolge aus Karbonaten, Sulfaten und Salzen. Der Zechstein-2-Zyklus ist nach Verbreitung und Mächtigkeit der bedeutendste aller vier Zyklen.

Wiederum eine Tonsedimentation leitete den 3. Zyklus ein. Die Meeresausdehnung war ähnlich der im 2. Zyklus, jedoch mit geringerem Eindampfungsgrad und somit auch mit geringeren Mächtigkeiten. Besondere Bedeutung besitzen zwei meist sylvinitisch ausgebildete Kalisalz-lager.

Der vierte Zyklus wird charakterisiert durch zunehmende Tonablagerung und stark verminderte Kalisalzbildung. Die Oberen Letten schließen die gesamte Zechsteinfolge ab und bilden einen undurchlässigen Schutz gegen Auslaugen des Salzgebirges durch Wässer des Buntsandsteins.

Die Neubearbeitung von Bohrungen in NW-Deutschland und der Nordsee ermöglicht nach KADING (1978) die Ausgliederung eines gering entwickelten Zechstein-5-Horizontes, der ansonsten durch Teile der Oberen Zechsteinletten vertreten ist, sowie eines Zechstein-6-Horizontes (Friesland-Serie). Während der Zechsteinzeit wanderte das Zentrum der Salzausfallung allmählich nach Norden in das Hauptbecken, wobei in den Randgebieten des Germanischen Beckens vielfach terrestrische Sedimente abgelagert wurden.

2.1 Gliederung des deutschen Zechsteins

Eine stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins ist - bedingt durch lebensfeindliches Milieu des hypersalinen Meerwassers - mangels einer reichhaltigen Fauna anhand von Fossilien nicht möglich. Deshalb wurde zunächst die Zechstein-Gliederung nach der Lithologie der einzelnen Serien an übertägigen Aufschlüssen durchgeführt. Die mehr als 100 Jahre alte Einteilung von BEYRICH (1870) in "Unteren - Mittleren - Oberen"-Zechstein mußte anhand weiterer Erkenntnisse aus Tiefbohrungen und Bergwerken revidiert werden. Die von RICHTER-BERNBURG (1955b) vorgelegte neue stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins wird heute allseits anerkannt und angewandt.

RICHTER-BERNBURG erkannte den zyklischen Aufbau der vier grundsätzlich analog entstandenen Serien. Jede dieser Serien besitzt an der Basis einen Tonhorizont (1. Kupferschiefer, 2. Braunroter Salzton, 3. Grauer Salzton, 4. Roter Salzton), gefolgt von einer Karbonat-Serie (1. Zechsteinkalk, 2. Hauptdolomit, 3. Plattendolomit, 4. fehlt), einem sulfatischen Fuß (1. Werra-Anhydrit, 2. Basalanhydrit, 3. Hauptanhydrit, 4. Pegmatit-Anhydrit) und darüber jeweils mehr als 300 m mächtige Salzgesteine.

Nach ihren Hauptverbreitungsgebieten wurden den einzelnen Zyklen jeweils entsprechende geographische Namen nomenklatorisch zugeordnet. Daraus ergibt sich vom Hangenden (Z4) zum Liegenden (Z1) eine alphabetische Reihenfolge: Aller-, Leine-, Staßfurt- und Werra-Serie. Die Tab.1 zeigt die gesamte Zechsteinsfolge inklusive der verschiedenen wirtschaftlich bedeutenden Kalilager und die Abkürzungen, wie sie bei Darstellungen in Profilen verwendet werden.

B U N T S A N D S T E I N		
<u>Zechstein 4</u> Aller-Serie	Obere Zechsteinletten	
	Grenzanhydrit	A4r
	Aller-Steinsalz	Na4
	Pegmatit-Anhydrit	A4
	Roter Salzton	T4
<u>Zechstein 3</u> Leine-Serie	Leine-Steinsalz	Na3
	mit den Kalilagern	
	Flöz „Riedel“	K3Ri
	Flöz „Ronnenberg“	K3Ro
	Hauptanhydrit	A3
	Plattendolomit	Ca3
	Grauer Salzton	T3
<u>Zechstein 2</u> Staßfurt-Serie	Deckanhydrit	A2r
	Decksteinsalz	Na2r
	Staßfurt-Steinsalz	Na2
	Basalanhydrit	A2
	Hauptdolomit	Ca2
	Braunroter Salzton	T2
<u>Zechstein 1</u> Werra-Serie	Oberer Werra-Anhydrit	A1ß
	Werra-Steinsalz	Na1
	mit den Kalilagern	
	Flöz „Hessen“	K1H
	Flöz „Thüringen“	K1Th
	Unterer Werra-Anhydrit	A1α
	Zechsteinkalk	Ca1
	Kupferschiefer	T1
	Zechsteinkonglomerat	Z1C
R O T L I E G E N D E S		

Tab. 1: Gliederung des deutschen Zechsteins (nach RICHTER-BERNBURG 1955b)

2.2 Karbonatabfolge der Staßfurt-Serie (Hauptdolomit-Ca₂)

Die Staßfurt-Serie weist als einzige der vier Zechstein-Zyklen die Ausfällung der Salzgesteine in idealer Form auf: Karbonate, Sulfate, Chloride. In den anderen drei Zyklen ist dagegen ein fazielles Nebeneinander dieser Salze häufig. Die Karbonate des Zechstein 2 unterscheiden sich nicht nur in ihren Mächtigkeiten. Vom Flachwasserbereich über den Hangbereich (Beckenrandbereich) bis zum Beckentiefsten sind nach der Fazies insbesondere petrographische Unterscheidungen möglich in: Dolomit - Stinkdolomit - Stinkkalk - Stinkschiefer. Die Gesteine der Flachwasserfazies (im allgemeinen als Hauptdolomitregion bezeichnet) sind Dolomite von meist hell- bis mittelbräunlicher Farbe, relativ schwach tonig, feinkristallin, dicht und splittrig. Stellenweise treten Algen- bzw. oolithische Strukturen auf; diese Gesteine sind dann porös bis kavernös und daher als Speichergestein für Kohlenwasserstoffe von Bedeutung. Die Sedimente der Beckenrandfazies sind meist dunkelgraubraun bis schwarzbraun und weisen höhere Tongehalte (Tonlagen) auf. Zum Beckeninneren nimmt die kalkige Ausbildung immer mehr zu. Ferner ist ein Wechsel zwischen relativ dichten und harten Partien einerseits und vereinzelt feinporösen Partien andererseits zu beobachten. Der Stinkkalk bildet den Übergang zur Beckenfazies. Allgemein nimmt der dolomitische Anteil ab, während die bituminösen und tonigen Gehalte ansteigen. Es ist teilweise eine Schichtung erkennbar. Der im Beckenzentrum auftretende Stinkschiefer ist nur geringmächtig (4-6 m). Es handelt sich hierbei um schwarzgraue, feinstgeschichtete, stark tonig-bituminöse Ablagerungen. Der Stinkschiefer ist nach ALBERT (1964) meist kalkig, kann aber auch dolomitisch ausgebildet sein.

Die in der vorliegenden Arbeit auf Fluorit-Gehalte untersuchten Karbonate sind nach FÜCHTBAUER (1964) der Flachwasserfazies (Kalle 1, Adorf Z1, Dalum Z3, Gronau-Epe, Neuenkirchen 1, Menslage Z1, Bahrenborstel Z2, Staffhorst Z4, Hohes Moor Z1) und der Hangfazies (Holthusen 1, Horstedt Z1, Verden Z1, Hoya Z1) zuzuordnen.

Grundsätzlich lassen sich jedoch frühdiagenetische und spätdiagenetische Dolomite unterscheiden. Die frühdiagenetische Dolomitisierung setzt im noch nicht verfestigten Kalksediment ein. Hierbei muß für das Porenwasser die gleiche Zusammensetzung wie die des Meerwassers angenommen werden. Die spätdiagenetische Dolomitisierung fand dagegen im bereits verfestigten Kalksediment statt.

FÜCHTBAUER (1964) gibt eine Reihe von Kriterien zur Beurteilung der Genese von Dolomiten. Frühdiagenetische Dolomite zeigen:

- a) regionale Differenzierungen (Dolomit im Flachmeerbereich, Kalk-Dolomit im Hangbereich, Kalke im Beckenzentrum),
- b) unterschiedlichen Fossilinhalt bei Wechsellagerungen von Dolomit (z.B. mit Algen) und Kalk (z.B. mit Foraminiferen),
- c) meist Korngrößen $< 2 \mu\text{m}$ und
- d) im Zechstein eine dichte Ausbildung bei fossilfreien Gesteinen.

Bei spätdiagenetischen Dolomiten ist

- a) unabhängig von Schichtung und Fazies oft ein Auftreten der Dolomitisierung an Störungszonen zu beobachten,
- b) der Beginn der Dolomitisierung bei Kalkareniten in der Grundmasse wahrscheinlich, wobei häufig Fossilstrukturen verwischt wurden.

Weitere Unterscheidungsmerkmale ergeben sich aus der Erhaltung der Fossilshalen und evtl. CaCO₃-Überschüssen im Dolomitgitter. Nach FÜCHTBAUER (1964) ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß "die Zechsteindolomite ganz überwiegend frühdiagenetisch" sind.

2.3 Paläogeographischer Überblick

In einer Entfernung von etwa 60 km vor der damaligen Küste kam es zur Bildung von Untiefenzonen, die durch das Anschwellen des liegenden Werra-Anhydrits hervorgerufen wurden. In diesem Flachwasserbereich wurden hauptsächlich helle Karbonatgesteine sedimentiert. Nahe den Abhängen zum Becken hatten Algen offenbar günstige Lebensbedingungen; sie treten gesteinsbildend im sog. "Algendolomitgürtel" auf. Nach Norden hin nahm die Meerestiefe vermutlich schnell zu, "möglicherweise auf 300 bis 500 m" (FÜCHTBAUER 1964). In den Küstenlagunen kam es im Werra- und im Niederrheingebiet zur Ausfällung von Anhydrit und Steinsalz. Die Verbreitung der Faziestypen des Zechstein-2-Zyklus sowie die Lage der untersuchten Kernbohrungen und Tagesaufschlüsse zeigt die Abb.2.

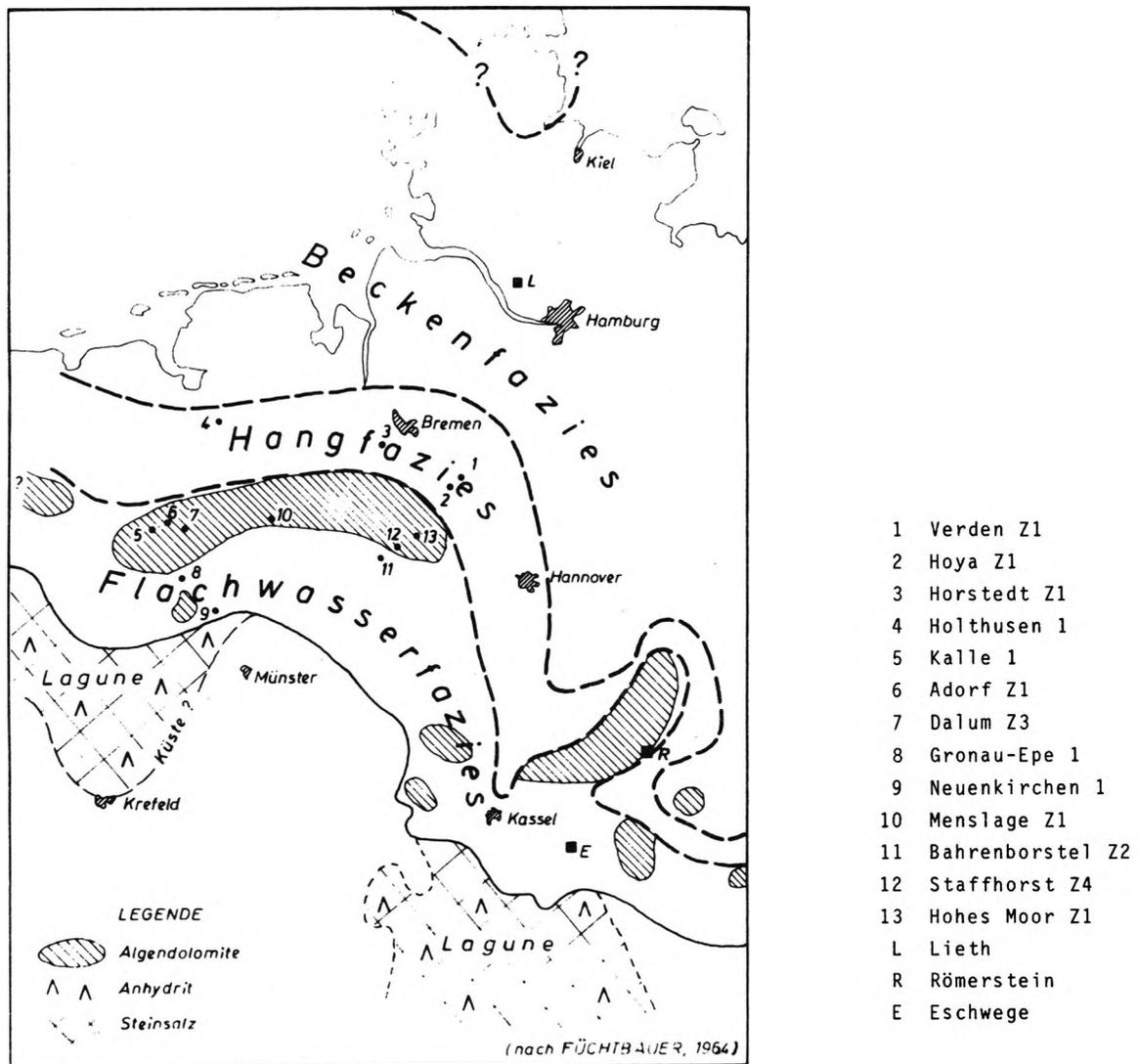


Abb. 2: Verbreitung der Faziestypen des Staßfurt-Karbonats (Ca₂) sowie Lage der untersuchten Kernbohrungen und Tagesaufschlüsse (● Bohrung, ■ übertägiger Aufschluß)

3. PROBENAHE

Aus der Literatur (KROGER 1962, WEIDNER 1963, LIST 1975, GUNDLACH et al. 1976) ist Fluorit in Zechsteindolomiten übertage in Deutschland bisher nur von vier Fundpunkten bekannt:

- a) von Eschwege/Hessen (Hauptdolomit)
- b) vom Römerstein bei Bad Sachsa am Südharzrand (Hauptdolomit)
- c) von Lieth bei Elmshorn/Schleswig-Holstein (Hauptdolomit)
- d) von Caaschwitz bei Gera (Plattendolomit).

Daneben beschreiben QUESTER (1964) und FUCHTBAUER (1958, 1964) CaF_2 -Mineralisationen in Bohrkernen des Hauptdolomits (Ca_2) und des Plattendolomits (Ca_3) aus Norddeutschland.

Die Beschaffung Fluorit-haltiger Proben aus Tagesaufschlüssen (Pkt.a-c) war aufgrund relativ hoher, makroskopisch sichtbarer CaF_2 -Gehalte problemlos. Dagegen gestaltete sich das Aufsuchen von CaF_2 -führenden Bohrkernpartien schwieriger als erwartet. Dies gilt insbesondere für Kernmaterial, das bisher noch keiner Fluorit-Untersuchung unterlag. Aber auch bereits beschriebene, ältere Bohrungen mit Fluoritführung (FUCHTBAUER 1958, 1964, QUESTER 1964) bereiteten z.T. Probleme, da mangels ausreichend vorhandenem Material eine systematische Probenahme des gesamten Staßfurt-Karbonats nicht möglich war. Darüber hinaus wurde anfangs das Kernmaterial vom Verfasser auf makroskopische Fluorit-Mineralisationen bemustert und es wurde nur bei entsprechendem Verdacht eine Probe entnommen. Bedingt durch diese Methode und den erwähnten Materialschwund kommt es teilweise zu Untersuchungslücken im Profil. Bei späteren Probenahmen war klar, daß eine makroskopische Fluorit-Identifizierung an den Bohrkernen nicht möglich ist. Deshalb war es notwendig, durch eine systematische Beprobung des Hauptdolomits eine möglichst hohe Anzahl von Einzelproben für die Laboruntersuchung zu beschaffen.

Die Probenahme wurde in Kernmagazinen der eingangs genannten Erdölfirmer durchgeführt. Dabei kam es darauf an, daß die entnommene Einzelprobe möglichst genau teufenmäßig erfaßt wurde. Dies war jedoch in einigen Fällen nicht realisierbar. Da nur noch Restmaterial der Bohrungen Kalle 1, Adorf Z1 und Dalum Z3 vorlag, konnte dieses lediglich einem Kernabschnitt zugeordnet werden. Die Durchmesser der Bohrkernkerne variieren zwischen 4" und 1 ⁵/₈". Die entnommene Kernlänge dürfte i.allg. bei ca. 10 cm liegen. Zum Teil lag bereits halbiertes Kernmaterial vor, das dann im Labor erneut geteilt wurde.

Die Beschriftung der Proben wurde wie folgt vorgenommen: Ein Buchstabe bzw. eine Buchstabenkombination deutet auf den Namen der Bohrung; die sich anschließende Nummer, nämlich die Kernkistennummer, kann sofort der entsprechenden Teufe zugeordnet werden. Da die beprobten Kernkisten nur 1 m lang sind, wurde innerhalb dieses Bereiches bei der Probenentnahme keine genauere Lokalisierung vorgenommen, zumal teilweise das Material in den Kisten bereits durcheinander gefallen war. Die rückwirkende Zuordnung zur Teufe über die Kernkistennummer wird mit ± 1 m Genauigkeit für diesen Untersuchungszweck als ausreichend erachtet.

3.1 Lage der untersuchten Kernbohrungen und Tagesaufschlüsse

Sämtliche zur Untersuchung zur Verfügung gestellten Kernproben entstammen Bohrungen, die in Niedersachsen abgeteuft wurden. Ihre geographische Position ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Proben von übertägigen Aufschlüssen aus Lieth bei Elmshorn (Schleswig-Holstein) stammen aus einem in Betrieb befindlichen Kalksteinbruch. Wegen des Fehlens eines Grubenrisses konnte eine exakte Markierung der Probenentnahmestellen nicht durchgeführt werden. Vom Rö-

merstein (345 m hoch) bei Bad Sachsa (Niedersachsen) wurden mehrere Proben aus dem anstehenden Dolomitgestein genommen, welches bevorzugt in oberen Bereichen der Erhebung auftritt. Die Lage der verschiedenen Zechsteinaufschlüsse westlich von Eschwege (Hessen) zeigt Abb. 3.

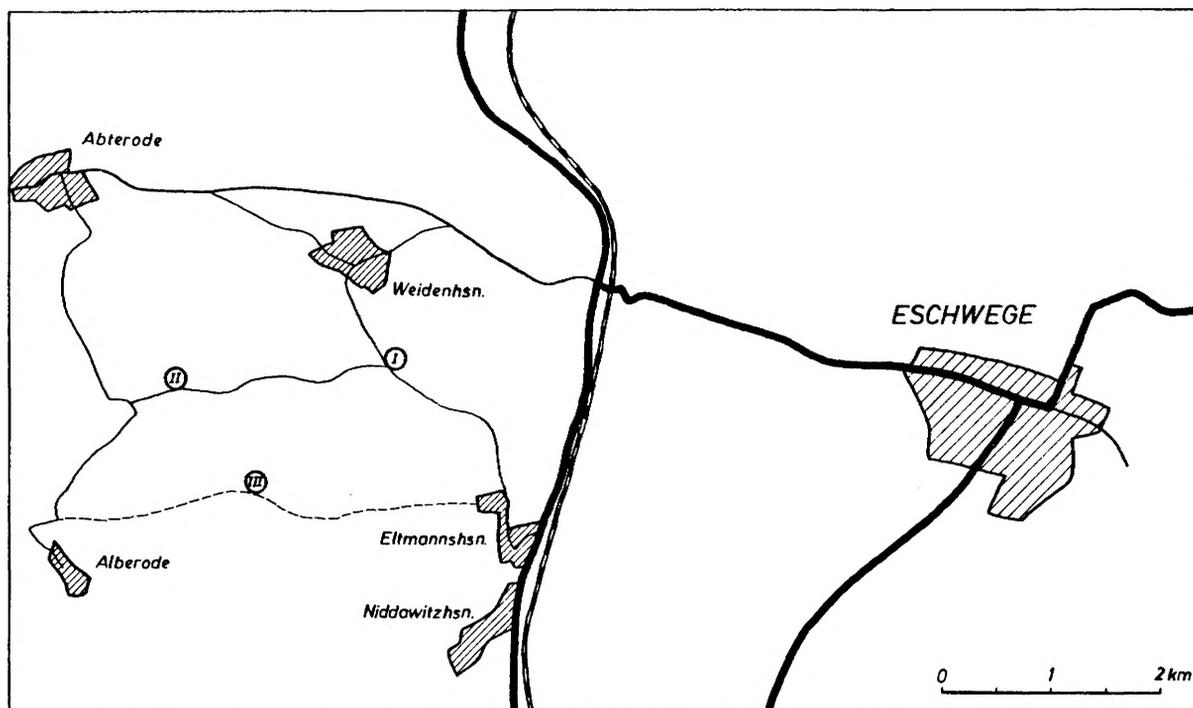


Abb. 3: Lage der beprobten Zechstein-Aufschlüsse bei Eschwege

3.2 Beschreibung der Proben

Insgesamt standen 374 Einzelproben aus den o. g. Lokalitäten zur Untersuchung zur Verfügung. Nachfolgend werden die Proben nach makroskopischen Gesichtspunkten (Härte, Farbe u.a.) kurz charakterisiert. Vielfach wurden schmale Gängchen mit hellblauer Füllung beobachtet, die anfangs fälschlicherweise für Fluorit gehalten wurden. Es handelt sich vermutlich um Celestin oder Anhydrit. Lediglich bei Proben der Bohrung Hohes Moor Z1 konnte Flußspat erkannt werden.

Die Gesteine aus dem Hauptdolomit der Bohrung Verden Z1 sind dunkelgraubraun, z.T. heller oder dunkler gefärbt, meist feinkristallin und feinstgeschichtet. Sie sind sehr hart und zäh; ihr Bruch ist splitterig. Vielfach sind die Schichtflächen mit schwarzer, toniger Substanz belegt, die als Drucksuturen oder Stylolithen angesehen werden. In einigen Fällen sind wenige cm breite, helle Klüftfüllungen, die aus Calcit bestehen, beobachtet worden.

Die obige Probenbeschreibung trifft im wesentlichen auch auf das Kernmaterial der Bohrung Hoya Z1 zu. Ergänzend ist zu erwähnen, daß Risse und Hohlräume auch häufig durch Steinsalz verheilt sind; selten sind anhydritische Linsen (max. 2 cm breit) zu erkennen.

Proben der Bohrung Horstedt Z1 sind von meist mittelgraubrauner Färbung, ebenfalls feinkristallin und von tonig-welligigen Lagen parallel zur Schichtung durchzogen. Häufig sind bis zu 2 mm breite, vermutlich mit Calcit gefüllte Klüfte zu erkennen.

Die Hauptdolomitproben der Bohrung Holthusen 1 sind dunkelgrau, mikrokristallin, splitt-
rig, mit ebenen oder welligen, tonig-bituminösen Lagen, die das Gestein in mehrere cm-dik-
ke Bänke (bis 50 cm) untergliedern. Selten sind Anhydriteneinsprenglinge oder unregelmäßi-
ge mit Anhydrit verheilte Haarrisse zu beobachten.

Für das Probenmaterial der Bohrungen Kalle 1, Dalum Z3 und Adorf Z1 kann gemeinsam fest-
gestellt werden, daß die Gesteine aus vorwiegend hellen bis braungrauen Kalken und Dolomi-
ten bestehen, die z. T. mm große, runde Algenknöllchen enthalten. Ferner sind dünne, feine,
nicht immer durchgehende Tonlagen zu beobachten, die in den Bohrkernen in Zentimeterabstän-
den parallel zur Schichtung auftreten.

Das Probenmaterial der Bohrung Neuenkirchen 1 zeigt in liegenden Partien des Hauptdolo-
mits alle charakteristischen Merkmale der Bohrungen der Hangfazies (Verden Z1, Hoya Z1,
Horstedt Z1, Holthusen 1), während das Hangende voll mit der Beschreibung der Proben aus
dem Flachwasserbereich (Kalle 1, Dalum Z3, Adorf Z1) übereinstimmt (s.a. Abb. 2). Die hel-
len Partien enthalten z.T. Onkoide, wodurch das Gestein einen leicht porösen Charakter er-
hält. Das Auftreten von Tonhorizonten ist hier nicht so häufig zu beobachten.

Das Material der Bohrung Menslage Z1 ist mittel- bis dunkelgraubraun gefärbt, tonig-bi-
tuminös, hart, dicht und splitterig. Durch schwarze, bituminöse Lagen (Drucksuturen) wird
eine Bankung hervorgerufen. Selten sind schlauchförmige Algenstrukturen erkennbar, die das
Gestein dann leicht porös erscheinen lassen. Vereinzelt treten anhydritisch ausgebildete
Schlieren und Fläsern auf. Häufig dagegen sind Klüfte und Haarrisse, die mit Anhydrit,
Kalkspat und einem Anflug von elementarem Schwefel durchsetzt sind. Die starke Zerklüftung
des Gesteins hat einen stückigen Zerfall der Bohrkern zur Folge.

In der Bohrung Bahrenborstel Z2 ist ein Ausfall des Zechstein-2-Karbonats zu verzeich-
nen. Die entnommenen Proben gehören ins Oberkarbon. Sie enthielten keinen Fluorit und wer-
den deshalb hier nicht näher beschrieben.

Die Gesteine des Hauptdolomithorizontes der Bohrung Staffhorst Z4 sind von mittelgrauer
bis hellbrauner Färbung, feinstgeschichtet, dicht und hart. Häufig durchziehen dünne, hell
mineralisierte Klüfte die Bohrkern. An einigen Stellen sind mehrere mm dicke Zinkblende-
Gänge zu beobachten, die mit Pyrit, Kupferkies, Calcit und geringen Mengen eines bläulichen
Minerals (CaF_2 ?, SrSO_4 ?) vergesellschaftet sind und die die Proben \pm senkrecht zur
Schichtung durchfahren. In ca. 5-cm-Abständen treten lobenlinienartig bituminöse Tonlagen
auf. In ihren Wellenbergen zeichnet sich manchmal sehr undeutlich erkennbar eine schlieren-
förmige Anreicherung eines bläulichen Minerals (Fluorit ?, Coelestin ?) ab.

Die Bohrkernproben der Bohrung Hohes Moor Z1 unterscheiden sich deutlich von den bisher
beschriebenen. Die Matrix des Gesteins besteht aus mittelgrauem Karbonat, das von zahlrei-
chen Gängen, Klüften und Schmitzen durchsetzt ist. Die an der Ausfüllung dieser Formen be-
teiligten Minerale sind Calcit, Quarz und Flußspat. Bituminöse, tonhaltige Linsen treten
ebenfalls unregelmäßig im stark sekundär veränderten Gestein auf. Die Proben haben insge-
samt einen brekziösen Charakter (s.a. Fig. 6).

Das Probenmaterial von Lieth entstammt einem Kalksteinbruch. Das Karbonatgestein ist
dunkelgrau, hart, gut geschichtet und von vielen schichtparallelen, bis zu 5 mm mächtigen,
hellen Calcitlagen durchzogen. Kleine (< 1mm), violette Fluoritkristalle konnten in hori-
zontalen Hohlraumlinen beobachtet werden, die jedoch mit den hellen Calcitlagen nicht in
Verbindung stehen. Senkrecht zur Schichtung verlaufende Klüfte sind mit hellen Bestegen
bedeckt. In unregelmäßigen Abständen stratiform verlaufende bituminöse Horizonte deuten auf
einen beträchtlichen Anteil an Tonmineralen in den Proben.

Vom Römerstein bei Bad Sachsa kamen helle Karbonatproben zur Untersuchung, in denen sich
geringe Mengen von Fluorit deutlich durch die violette Färbung abheben. Der Flußspat ist
schlierenförmig in ca. 1 cm großen Anreicherungszonen ausgebildet. Das Gestein zeigt keine
Schichtung; dagegen ist häufig eine kavernöse Struktur zu beobachten, für die stellenweise
die Bezeichnung "Zellendolomit" zutreffen würde. Bituminöse oder tonige Einlagerungen tre-
ten in den Proben nicht auf.

Die Proben des Hauptdolomits von Eschwege (Lage der Aufschlüsse siehe Abb. 3) sind je
nach dem Verwitterungsgrad weiß bis hellbraun gefärbt. Die Fluoritmineralisationen treten
in Form von dunkelbraunen bis schwarzen Lagen auf, die durch Ausbleichung jedoch nicht im-
mer leicht erkennbar sind. Sie sind mehrere cm mächtig; ihre Erstreckung ist nicht durch-
gehend, sie beträgt meist einige Meter. LIST (1975) unterscheidet makroskopisch drei Aus-
bildungsarten:

- Dolomitonkololith mit Fluorit als Matrix
 - Fluoritoide in dolomitischer Matrix
 - Dichte Fluorithorizonte mit scharfen Begrenzungen zum hangenden und liegenden Dolomit.
- Daneben sind Übergänge zwischen allen drei Typen zu beobachten.

4. MÖGLICHKEITEN DER IDENTIFIKATION VON FLUORIT

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Identifikationsmöglichkeiten für Fluorit kurz beschrieben, auch wenn diese z.T. keine geeignete Methode darstellen bzw. keine zufriedenstellenden Ergebnisse erbrachten. Die Bohrkerne bestehen im allgemeinen aus 93 - 98 % Karbonat. Anhydrit, Tonminerale und Quarz sind fast immer vorhanden, während Fluorit, Coelestin und Baryt seltener sind. Die Fluorit-Gehalte werden im Durchschnitt auf ca. 0,5 % geschätzt. Ausgehend von der Probenanzahl (ca. 400 Einzelproben), mußte ein möglichst schneller und sicherer CaF_2 - bzw. Fluor-Nachweis gefunden werden, der auch für geringe CaF_2 - bzw. Fluor-Gehalte signifikant ist.

4.1 Optische Bestimmung

Die hierbei zur Diskussion stehenden zwei Methoden beziehen sich auf Dünnschliff- und Körnerpräparat-Untersuchungen. Die Dünnschliffuntersuchungen gehören zu den sicheren Verfahren, die darüberhinaus weit mehr Informationen liefern, als nur auf CaF_2 hinweisen. Es ist jedoch ein großer zeitlicher Aufwand vonnöten, um eine systematische Untersuchung des gesamten Kernmaterials durchzuführen. Da dies keine "Schnellmethode" zu Bestimmung von CaF_2 ist, werden lediglich von bereits identifizierten Proben Schliffe für weitere Aussagen, u.a. über die Verteilung von Fluorit innerhalb des Gesteins, angefertigt (s. Abschnitt 5.3). Die Bestimmung von Flußspat in einem Körnerpräparat kann bei Verwendung einer geeigneten Immersionsflüssigkeit erfolgen, deren Brechungsindex möglichst dem des Fluorits ($n=1,434$) nahekommt. Einige der in Frage kommenden Immersionsflüssigkeiten (Chloroform mit $n=1,45$, Tetrachlorkohlenstoff mit $n=1,466$, Hexan mit $n=1,39$) sind jedoch sehr leicht flüchtig und daher für diesen Untersuchungszweck nicht gut geeignet. Mit Glycerin ($n=1,47$) wurde Flußspat im Mineralgemisch nicht immer eindeutig identifiziert. Aufgrund der geringen CaF_2 -Gehalte erwies sich die Bestimmung von isotropen Mineralen, die den Rückschluß auf das Vorhandensein von Flußspat ermöglichen, ebenso als nicht signifikant. Darüber hinaus scheint das sehr fein aufgemahlene Probengut weitere Identifikationsschwierigkeiten mit sich zu bringen. Diese Methode wurde ebenfalls nicht zur systematischen Untersuchung herangezogen.

4.2 Farbumschlag einer Indikatorlösung

Eine rotbraune Indikatorlösung (in H_2O gelöstes Alizarin S und in HCl gelöstes Zirkonitrat) soll nach Zugabe eines Tropfens der Probelösung (Probe + $4n \text{ HCl}$) innerhalb einer Minute einen Farbumschlag zu gelb ergeben, wenn Fluor, Phosphor oder AsO_4^{3-} anwesend ist (v. PHILIPSBORN, 1967). Mittels einer Versuchsreihe mit bekannten CaF_2 -Gehalten wurde die Empfindlichkeit dieser Methode überprüft. Sie erwies sich als sehr ungenau. Offenbar sind unterschiedlich hohe Karbonatanteile dabei als Grund anzuführen.

4.3 Röntgenographische Bestimmung

Zunächst wurde Probenmaterial mit einem Handbohrgerät aus den Bohrkernen herausgefräst und anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Ausdeutung der Übersichtsdigramme hinsichtlich der Anwesenheit von Fluorit war z.T. auch hier wegen der geringen Gehalte schwierig. Deshalb wurde das Probenmaterial jeweils einer Bohrkernhälfte zerkleinert, gemahlen und der Karbonatanteil in 1:1-verdünnter HNO_3 gelöst. Der Probenrückstand enthielt häufig organischen Kohlenstoff. Um eine saubere Weiterbearbeitung der Proben zu garantieren, wurde er verglüht. Sein Anteil lag unter 1%. Der unlösliche Probenrückstand wurde danach röntgendiffraktometrisch nur im signifikanten Winkelbereich für CaF_2 ($48^\circ < 2\theta < 46^\circ$) gefahren. Tab.2 zeigt die wichtigen Identifikationswinkel (2θ) mit den relativen Intensitäten der häufig im Rückstand vorkommenden Minerale. Da eine Überlagerung des CaF_2 -Hauptpeaks und eine unmittelbare Nachbarschaft anderer Mineralpeaks nicht auftreten, ist es ausreichend, die Proben mit einer Winkelgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ und einer Papiergeschwindigkeit von $1\text{cm}/\text{min}$ zu fahren. Diese Methode war mit dem relativ geringsten Zeitaufwand verbunden und erbrachte sichere Ergebnisse über das Vorhandensein von etwaigem Fluorit.

	2θ	I/I_1	2θ	I/I_1	2θ	I/I_1	2θ	I/I_1
Fluorit	47,1	(100)	28,3	(94)	55,8	(35)		
Anhydrit	25,5	(100)	31,4	(35)	38,7	(20)	23,0	(6)
Quarz	26,7	(100)	20,8	(35)	50,2	(17)		
Coelestin	30,1	(100)	27,1	(98)	32,8	(63)	21,0	(11)
Muskovit	8,8	(>100)	26,6	(>100)	35,0	(90)	19,8	(90)
Illit	26,6	(100)	34,5	(100)	45,6	(100)	8,8	(80)
Baryt	25,9	(100)	28,8	(97)	42,6	(80)	20,0	(17)

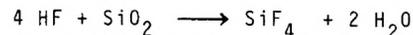
Tab. 2: Identifikationswinkel mit rel. Intensitäten der im Probenrückstand vorkommenden Minerale (Strahlung $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5405$ bzw. bei Glimmern $\lambda=1.5418$, Ni-Filter)

4.4 Fluorid-Elektrode

Die direkte elektrometrische Bestimmung von Fluoridionen wurde testweise mit einer Elektrode der Fa. ORION Research Inc., Cambridge, Mass., vom Typ 96-09 durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Methode, der Funktionsweise der Apparatur sowie den Einfluß von Fremdstoffen auf die Potentiale geben BOCK & STRECKER (1968). Weitere Anwendungen aus dem Gebiet der Geologie erläutern OLIVER & CLAYTON (1970), INGRAM (1970), PALMER (1972) und JAGNER & PAVLOVA (1972). Aufgrund der notwendigen Überführung der Probensubstanzen mittels chemischer Aufschlüsse in eine gelöste Form kann diese Methode aus Zeitgründen als Schnellidentifikation von Flußspat keine Anwendung finden. Die Bestimmung von Fluor kann mit der Fluorid-Elektrode insbesondere dann gut geeignet sein, wenn sehr geringe Gehalte gemessen werden sollen. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß auch Fluorit in der Probe vorliegt. Der Fluor-Gehalt könnte aus Glimmern und/oder Apatiten stammen.

4.5 Ätzprobe

Die Ätzprobe wird im allgemeinen zum Nachweis großer Fluorgehalte herangezogen. Die Anwesenheit von Kieselsäure im Überschuß (wird bereits erreicht bei 0,38g SiO₂ auf 1g CaF₂) bildet jedoch SiF₄, das das Glas nicht angreift. Die CaF₂-haltige Probe wurde mit 18m H₂SO₄ übergossen und der mit einer Glasplatte bedeckte Tiegel bei kleinerer Flamme erwärmt. Es sollte sich HF entwickeln, durch das die Glasplatte angeätzt werden sollte. Folgende Reaktionen können ablaufen: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}$



Diese Methode hat sich einerseits wegen geringer Flußspat-Gehalte und andererseits wegen stets vorhandener, schwankender Quarz-Gehalte für diesen Untersuchungszweck als nicht brauchbar erwiesen.

4.6 "Kriechprobe" und Wassertropfenprobe

Die Grundlage für diese Nachweise sind die bereits im vorigen Abschnitt beschriebenen Reaktionen. Auch diese Methoden fanden aus o. g. Gründen keine Anwendung bei der Schnellidentifikation von Fluorit in den zu untersuchenden Bohrkernen; sie sollen hier lediglich als mögliche Nachweis-Verfahren angeführt sein.

5. GEOCHEMISCHE UND PETROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Das gesamte Probenmaterial wurde zunächst auf evtl. vorhandene Fluoritmineralisationen untersucht. Die darauf folgenden Arbeitsphasen bestanden aus der Isolierung des gefundenen Fluorits aus den Karbonaten, aus den geochemischen Untersuchungen der Fluorite mit Hilfe der Neutronenaktivierungsspektrometrie und aus den petrologischen Untersuchungen mittels Dünnschliffen und Anfärben der Karbonatgesteine. Auf eine ausführliche Beschreibung der benutzten analytischen Geräte sowie der jeweiligen Aufnahmebedingungen wird bewußt verzichtet. Es erscheint ausreichend und sinnvoll nur kurz im Rahmen dieser Arbeit geräte-technische Angaben zu berücksichtigen.

5.1 Röntgendiffraktometrie

Mit der im Abschnitt 4.3 erwähnten Röntgenanlage wurde eine Vielzahl von Proben gefahren, deren Untersuchungszielen unterschiedliche Fragestellungen zugrunde lagen.

- a) Es wurden Übersichtsdiagramme von Proben des Ausgangsmaterials angefertigt, die gleichzeitig Aussagen über das Calcit-Dolomit-Verhältnis ermöglichen.
- b) Die bereits erwähnte Schnellidentifikation von Fluorit im HNO₃-unlöslichen Probenrückstand wurde durchgeführt.
- c) Die einzelnen Mineralkomponenten des Probenrückstands galt es zu bestimmen.
- d) Die begleitende Überprüfung der zur NAS vorgesehenen Proben auf die Veränderung ihrer Sulfatgehalte nach Behandlung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wurde durchgeführt.

Es wurde ferner eine quantitative Berechnung der einzelnen Minerale im Probenrückstand aus den Röntgendiffraktometrie-Diagrammen versucht. Zu Vergleichszwecken dienten Standardproben, die aus monomineralischen und in bestimmten Verhältnissen miteinander gemischten Proben bestanden. Trotz konstanter Aufnahmebedingungen erbrachte die quantitative Auswertung von Proben mit unbekanntem Mengenverhältnissen sehr unbefriedigende Ergebnisse. Die Gesamtfehler waren so beträchtlich, daß eine Fehlerkorrektur bei 4 bzw. 5 Mineralphasen nicht möglich war. Offenbar sind sowohl - bedingt durch unterschiedliche Härte und Spalteigenschaften der Minerale - mögliche Korngrößenunterschiede als auch die gegenseitige Beeinflussung dieser Minerale als Gründe für zu hohe Ergebnisse anzusehen, die zudem noch starken Schwankungen unterliegen. Die Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung des Probenrückstandes hätte Bedeutung für eine rechnerische Bestimmung der SEE-Gehalte in den einzelnen Mineralen mit Hilfe eines Gleichungssystems. Da dies jedoch röntgendiffraktometrisch aus den o.g. Gründen nicht möglich war, wurden die SEE-haltigen Sulfatminerale (Anhydrit, Coelestin) in Lösung überführt (s.a. Abschnitt 5.2), so daß im Probenrückstand als SEE-Träger nunmehr Fluorit und fast immer auch Tonminerale anwesend sind. Die Überprüfung dieses Lösungsprozesses wurde ebenfalls röntgendiffraktometrisch durchgeführt.

5.2 Neutronenaktivierungsspektrometrie

Die Methode der Neutronenaktivierungsspektrometrie wird ausführlich von de SOETE et al. (1972) beschrieben. Beiträge zur Anwendung der NAS an geologischem Material- insbesondere an Fluoriten - geben u.a. BARTOŠEK et al. (1971), JACOB (1974), LUTZE (1974) und DULSKI & MÜLLER (1975).

Für die Wahl der Seltenerdelemente als geochemische Indikatoren sind bereits von zahlreichen Autoren Gründe genannt worden (u.a. von WOLFF 1967, LEEDER 1967, BRÄTTER et al. 1972, JACOB 1974, SCHNEIDER et al. 1975 und MÜLLER et al. 1976). Die wichtigsten Faktoren seien hier noch einmal aufgeführt:

- a) Die SEE werden wegen der Ähnlichkeit ihrer Ionenradien mit dem des Calciums bevorzugt diadoch in Calcium-haltige Minerale eingebaut.
- b) Wegen ihrer chemischen Eigenschaften treten die SEE auch meist kohärent auf, was eher relative quantitative Aussagen ermöglicht als dies bei anderen Spurenelementen der Fall ist.

Zur Bestimmung der SEE in Fluoriten mit Hilfe der NAS werden folgende Forderungen an das zu bestrahlende Probenmaterial gestellt:

- a) Die Mindestprobenmenge soll 200 mg CaF_2 betragen,
- b) die Korngröße soll zwischen 50 - 100 μm liegen und
- c) die Proben sollen neben Fluorit möglichst keine weiteren Minerale enthalten, die als "Träger" von SEE anzusehen sind (z.B. Tonminerale, Glimmer, Anhydrit und Coelestin).

Insbesondere die Verwirklichung von Punkt c) bereitete Schwierigkeiten. Die Isolierung von Flußspat aus dem HNO_3 -unlöslichen Probenrückstand war aufgrund der geringen Gehalte und des feinaufgemahlten Probengutes mit Schwereflüssigkeiten nicht erfolgreich. Zudem wäre die Trennung ohnehin nicht optimal verlaufen, da bei Verwendung der Thoulet'schen Lösung ($D=3,1$) auch Coelestin ($D=3,9-4,0$) und vereinzelt Baryt ($D=4,5$) neben Flußspat in der schwereren Fraktion anzutreffen sind. Trotz intensiver Waschprozesse mit destilliertem Wasser verbleiben Rückstände der Thoulet'schen Lösung im abgetrennten Mineral. Dies würde sich bei der NAS störend auswirken und daher mußte nach einem anderen Trennungsverfahren gesucht werden.

Die Überführung der Sulfate in Lösung gelang mittels EDTA-Behandlung, so daß den Filtrückstand neben dem gewünschten Fluorit nur noch Quarz und Glimmer bilden, sofern sie vorhanden sind. Vereinzelt mußte die Probenbehandlung 1 bis 2 mal wiederholt werden, um eine möglichst vollständige Abtrennung der Sulfate zu gewährleisten. Der "Reinheitsgrad" wurde röntgendiffraktometrisch überprüft (s.a. Abschnitt 5.1).

Eine Trennung Tonmineral/Flußspat wurde nicht versucht. Es wurden jedoch zusätzlich Tonmineralproben zur Aktivierung präpariert um den SEE-Gehalt in ihnen zu bestimmen und um damit eine Korrekturmöglichkeit für Werte von Flußspat-Tonmineral-Gemischen zu erhalten.

5.3 Dünnschliffuntersuchung

Von den Proben, die röntgendiffraktometrisch auf Fluorit-Gehalte hinwiesen, wurde in den meisten Fällen die andere Bohrkernhälfte für die Herstellung von Dünnschliffen herangezogen. Das danach verbliebene Restkernstück wurde zur Karbonatidentifikation mittels Anfärbung benutzt. Die Dünnschliffuntersuchungen erfolgten in der üblichen Weise unter Verwendung eines Polarisationsmikroskops. Insbesondere sollten Informationen über die Art des Auftretens von Fluorit in Bezug zum karbonatischen Trägergestein gewonnen werden. In Abhängigkeit vom Durchmesser der vorliegenden Bohrkernstücke wurden 25 Schliffe im Format 28 x 48 mm und 36 Schliffe im Format 50 x 50 mm hergestellt. Ein Verzeichnis der Dünnschliffe ist im Anhang zu finden.

5.4 Anfärbemethode zur Karbonatidentifikation

Wie bereits erwähnt, wurde das vorliegende Kernmaterial auf sein karbonatisches Trägergestein untersucht. Dies geschah einerseits mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (s.a. Abschnitt 5.1) und andererseits mit der Anfärbemethode nach KATZ (1965). Die polierten Bohrkernhälften wurden nach vorangegangener Ätzung mit 10%-iger HCl in eine salzsaure Alizarin S-Lösung (40⁰) getaucht. Auf diese Weise sind all jene Proben behandelt worden, von denen keine röntgendiffraktometrischen Übersichtsdiagramme vorlagen. In Abhängigkeit vom Calcit-Anteil verfärbt sich das Gestein von dunkelrot (reiner Calcit) bis blaßrosa (Dolomit). Auf eine anschließend mögliche Herstellung von Azetatfolienabzügen wurde verzichtet, da die Bestimmung von calcitischer bzw. dolomitischer Matrix am Bohrkernstück bereits eindeutig möglich war.

6. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Sämtliche zur Untersuchung vorhandenen Bohrkernproben sowie Proben von übertägigen Aufschlüssen sind tabellarisch im Anhang aufgeführt. Daraus kann abgelesen werden, wo Fluorit angetroffen wurde, welche %-Gehalte nach der HNO₃-Behandlung der Probenrückstand aufweist, welche Minerale im Rückstand auftreten, welche Matrix (Calcit/Dolomit-Verhältnis) in der Probe vorliegt und welche Proben für die NAS präpariert wurden. Die Kennzeichnung der CaF₂-Gehalte ist in dieser Tabelle als Abschätzung zu verstehen; ebenso sind die in abnehmender Reihenfolge angeführten Minerale als Schätzgrößen anzusehen. Eine Differenzierung der Tonminerale war bei den verwendeten Betriebsparametern der Röntgenanlage nicht möglich.

6.1 Ergebnisse der NAS

Die mit der NAS quantitativ bestimmten Elemente sind im Anhang aufgelistet. Neben den Seltenerelementen La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb und Lu wurden u.a. auch Cs, Rb und U bestimmt. Von jeder Fluorit-haltigen Probe wurde sowohl die überwiegend Karbonate enthaltende Ausgangssubstanz als auch der in HNO₃ unlösliche Probenrückstand analysiert.

6.1.1 Problematik bezüglich der Probenzusammensetzung

Eine besondere Problematik bei der Auswertung des Datenmaterials stellte der Einfluß der in fast allen Proben in unterschiedlicher Menge vorkommenden Tonminerale dar. Nach der im Abschnitt 5.2 beschriebenen Abtrennung der Sulfate aus den zu analysierenden Proben verblieben nunmehr im wesentlichen noch Quarz, Fluorit und Tonminerale im Rückstand.

Die SEE-Analysenergebnisse beziehen sich folglich auf dieses Mineralgemisch und nicht, wie erwünscht, ausschließlich auf mineralogisch reinen Fluorit. Quarz kann weitestgehend als SEE-freies Mineral (MÖLLER, pers.Mitteilung) betrachtet werden und ihm wird kein Einfluß auf das Analysenergebnis beigemessen. Weitaus stärker dagegen stellt sich der Einfluß der Tonminerale dar. Dies beweisen Analysenergebnisse einer Tonsubstanz-Probe aus der Bohrung Verden Z1 sowie der Vergleich von Ausgangsmaterial und Probenrückstand.

Durch Herauslösen des Karbonatanteils nimmt der Anteil der Tonminerale im Probenrückstand relativ zu, was z.B. durch höhere SEE-Gehalte bestätigt wird. Parallel dazu läßt sich ein Ansteigen der Gehalte an Cs und Rb beobachten, deren Auftreten als charakteristisch für Tonminerale anzusehen ist. Beide Elemente sind gut miteinander korreliert (Abb.4), was darauf schließen läßt, daß sie sich im gleichen Verhältnis in denselben Mineralen aufhalten. Die Uran-Gehalte steigen in den Rückständen ebenfalls an. Wie Abb.5 zeigt, besteht jedoch nur eine geringe Korrelation zwischen U und Cs, das hier stellvertretend für Tonminerale zu betrachten ist. U kommt demnach außer in Tonmineralen noch in wenigstens einer mit variablen Gehalten in den Rückständen enthaltenen Mineralkomponente vor. Auf die Schwierigkeiten des Urans bei der Bestimmung der SEE wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Da Tonminerale erhebliche Gehalte an SEE haben, werden selbst geringe Mengen von Tonmineralsubstanzen das SEE-Analysenergebnis erheblich beeinflussen. Daher mußte nach einem Verfahren gesucht werden, bei dem mit hinreichender Genauigkeit die SEE-Gehalte der Fluorite ermittelt werden können.

6.1.2 Analytische Probleme

Das in den Proben enthaltene U-235 hat bei der Aktivierung mit thermischen Neutronen einen Einfluß insbesondere auf die leichten SEE (Reaktionsinterferenz). Die die leichten SEE interferierenden Uranspaltreaktionen sowie deren Spaltausbeuten sind nachfolgend aufgeführt:

Uranspaltreaktionen	Spaltausbeute
$ \begin{array}{l} \text{Ba-140} \xrightarrow{\beta^-} \text{La-140} \\ \text{U (n,f)} \begin{cases} \text{---} \text{Ce-141} \\ \text{---} \text{Ce-143} \\ \text{---} \text{Nd-147} \\ \text{---} \text{Sm-153} \end{cases} \end{array} $	<p>6,4 % 5,8 % 6,0 % 2,3 % 0,2 %</p>

Die so erzeugten Spaltnuklide überlagern die zur Analytik verwandten (n, γ)-Reaktionen (Ableitung dieses Einflusses siehe bei de SOETE et al. (1972), Seite 482) und führen zu erhöhten Werten für die leichten SEE. Die Analysendaten müßten somit um den Spaltanteil vermindert werden.

Nach de SOETE et al. (1972) täuscht 1 g Uran folgende Mengen an leichten SEE vor:

Ba-140	\longrightarrow	La-140	?	g ⁺
Ce-141			0,54	g
Ce-143			1,26	g
Nd-147			0,20	g
Sm-153			0,0001	g

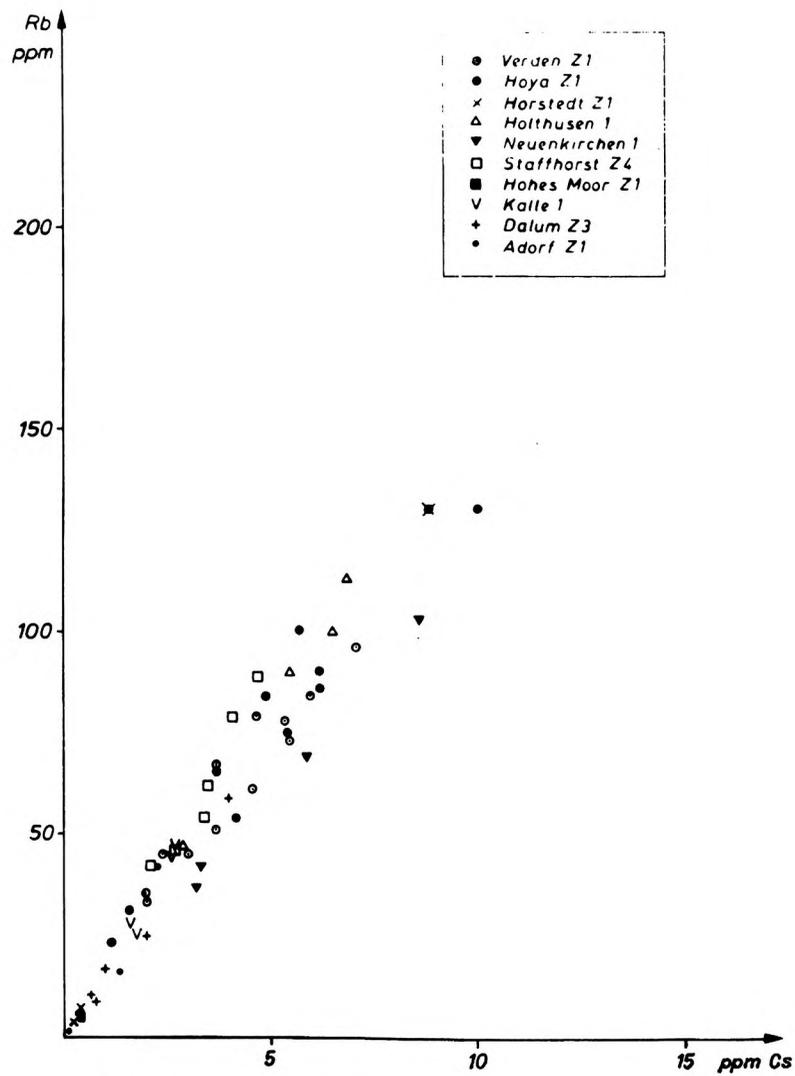


Abb. 4: Abhängigkeit von Cäsium und Rubidium im HNO_3 -unlöslichen Probenrückstand

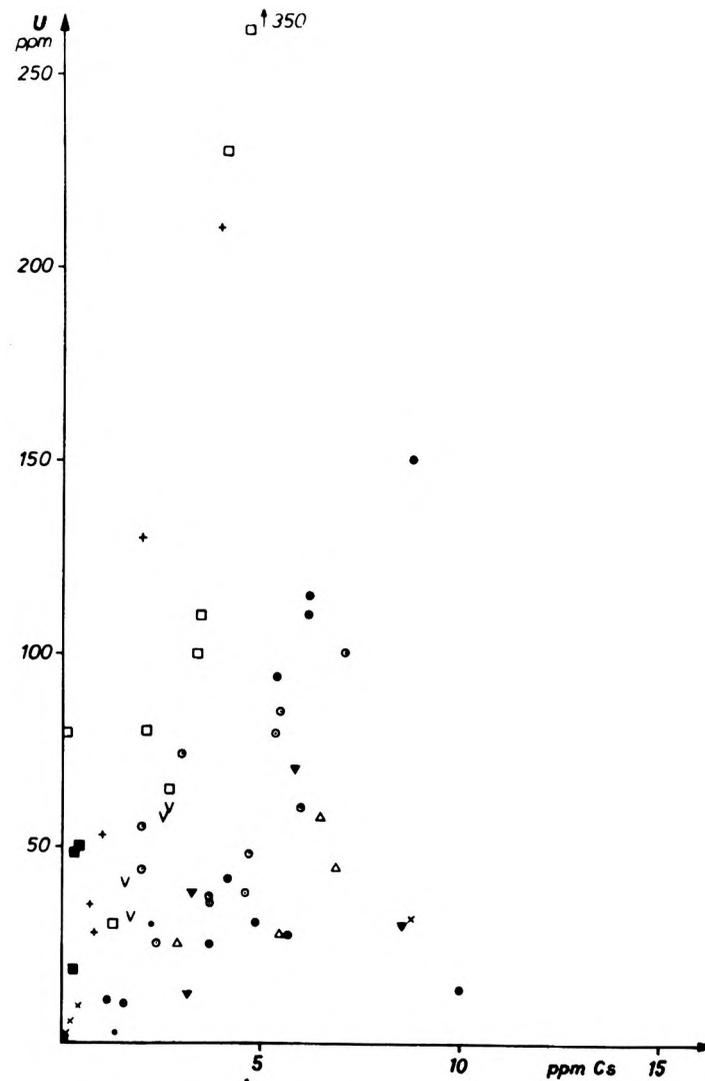


Abb. 5: Abhängigkeit von Cäsium und Uran im HNO_3 -unlöslichen Probenrückstand

* Hängt wegen des Mutter-Tochter-Gleichgewichts Ba-140 (T_{1/2} 12.8 d) / La-140 (T_{1/2} 1.7d) von der Abklingzeit und der Bestrahlungszeit ab. Die Messung wurde so gewählt, daß die U(n,f)-Reaktion zu vernachlässigen ist. Dieser Einfluß ist umso geringer, je früher gemessen wird.

Bei Anwendung dieser Korrekturfaktoren zeigt sich, daß größenordnungsmäßig der Ce-Anteil in der Probe gleich dem des durch Uranspaltung erzeugten Ce-Anteils ist. Bei Subtraktion dieser Zahlen ergibt sich häufig eine Überkompensation des Ce-141. Es zeigt sich also, daß der Einfluß der Spaltausbeute beim Ce-141 größer ist als der Ce-Anteil aus Tonmineral, Fluorit oder Karbonat. Dieser Effekt tritt im Prinzip - jedoch nicht so stark - auch bei Sm-153 auf.

Die ferner analytisch interessierenden Nuklide Eu-152 und Tb-160 werden durch stabile Nuklide abgeschirmt, so daß der Einfluß des Spalturans nicht zum Tragen kommt; Yb-169/175 und Lu-177 werden nicht durch Uranspaltreaktionen gebildet. Bei Lu-177 tritt jedoch als analytisches Problem eine Linieninterferenz auf. Die 208.3 keV-Linie des Lu-177 ist durch die 209.5 keV-Linie des Ac-228 interferiert. Dies kann zu einer erheblichen Verfälschung des Analyseergebnisses führen, wenn nur sehr wenig Lu im Probenmaterial enthalten ist. Ac-228 entsteht in der Zerfallsreihe des Th-232, das als Verunreinigung in der Umgebung des Detektors (Abschirmung, Wände etc.) und in unterschiedlichen Gehalten in den Proben enthalten ist.

Als Charakteristikum wird festgestellt, daß die Analysendaten dieses Elements nur wenig schwanken, d.h. es wird die konstante Interferenz von Ac-228 gemessen. Für das Ausgangsgestein sind solche Lu-Werte als nicht relevant anzusehen und werden deshalb nicht berücksichtigt. Beim Lösungsrückstand hingegen müßten die Lu-Werte um den durch die Umgebungsstrahlung verursachten "background"-Wert vermindert werden. Beim Sm-153 tritt ebenfalls eine Linieninterferenz auf. Die 0.103 keV-Linie des Sm-153 wird durch die 0.1037 keV-Linie des Np-239 interferiert, das aus der (n,γ)-Reaktion des U-238 und über den Zerfall des U-239 entsteht. Der Einfluß dieses Prozesses ist erheblich größer als der Einfluß, der durch die beschriebene (n,f)-Reaktion hervorgerufen wird.

6.1.3 Versuch zur graphischen Ermittlung der SEE im Fluorit bei verunreinigten Proben

Folgende Modellvorstellungen liegen der graphischen Ermittlung der SEE im Fluorit zugrunde:

- die untersuchten Proben enthalten nur zwei SEE-tragende "Phasen" und werden nicht durch weitere SEE-freie Phasen verdünnt, d.h. die Probe wird als 2-Komponenten-System aufgefaßt, wobei eine Phase Fluorit darstellt.
- die verunreinigende Mineralphase läßt sich quantitativ durch den Gehalt eines Elements beschreiben, das in der anderen Komponente nicht enthalten ist.
- die Zusammensetzung der den Fluorit verunreinigenden Phase (es können auch Mineralmischungen konstanter Zusammensetzung sein) muß für eine Lokalität zeitunabhängig sein.

Da im Rückstand hauptsächlich nur Fluorit und ein Tonmineral-Quarz-Gemisch (letzteres wird in konstanter Zusammensetzung erwartet) auftreten, läßt sich die Tonmineral-Quarz-Phase durch Cs und Rb erfassen. Unter der Voraussetzung, daß für die in Frage kommenden Zeiträume die Mineralzusammensetzung der verunreinigenden Phase konstant war, werden für jede Bohrung ein oder mehrere Populationen gefunden. Im SEE-Cs-Diagramm wird durch Extrapolation auf 0 % Cs der SEE-Gehalt der Tonmineral-freien Fraktion gefunden. Dies entspricht der Zusammensetzung des Fluorits, wenn weitere Phasen nicht anwesend sind. Schneiden sich die Regressionsgeraden von zwei oder mehreren Populationen an einer Stelle auf der Ordinate, so liegt Fluorit in Mischungen mit unterschiedlich zusammengesetzten Verunreinigungsphasen vor. Werden parallele Regressionsgeraden gefunden, so liegt Fluorit in

konstanten Mischungen mit einer dieses Element ebenfalls tragenden Phase vor.

Wie bereits erwähnt, werden Cs und Rb als Elemente angesehen, die die Tonmineralfraktion hinreichend genau charakterisieren (s.a. Cs/Rb-Korrelation in Abb.4). Bei der Extrapolation wird im weiteren Arbeitsablauf nur der Cs-Wert herangezogen, da eine größere analytische Genauigkeit als beim Rb vorliegt. Da U und Cs, wie in Abb.5 ersichtlich, nicht gut korrelierbar sind, kann gefolgert werden, daß

- a) Uran nicht ausschließlich an Tonminerale gebunden ist und/oder
- b) Uran nicht mit konstantem Verhältnis in Tonmineralen vorliegt.

Am Beispiel der Bohrung Verden Z1 wurde exemplarisch geprüft, ob die analytisch bestimmten Gehalte an Ce und Sm maßgeblich auf die bei der Aktivierung gebildeten Spaltprodukte des U oder maßgeblich auf SEE-Gehalte in Tonmineralen zurückzuführen sind. Dies geschah durch Abtragen der Daten in SEE/U- und SEE/Cs-Diagrammen. Es zeigte sich, daß bei Ce und Sm eine gute Korrelation mit Uran vorliegt, nicht hingegen mit Cs. Diese schlechte Korrelation wird durch den Spaltanteil der radioaktiven Nuklide bedingt, um den bei dieser Abtragung nicht korrigiert wurde. Die Gehalte von La, Eu, Tb, Yb und mit Einschränkungen auch von Lu ergaben mit Cs korreliert einen hohen, positiven Korrelationskoeffizienten, nicht dagegen mit Uran.

Natürlich wird bei der geringen Anzahl von Daten der für jede Bohrung zu ermittelnde Fluorit-SEE-Wert durch evtl. vorhandene Ausreißer außerordentlich stark beeinflusst. Daraus wird deutlich, daß die mit der o.g. Methode erzielten Ergebnisse eher als Näherungswerte, denn als echte SEE-Gehalte im Sinne von Analyseergebnissen anzusehen sind. Um jedoch subjektive Faktoren bei der Festlegung des Verlaufs der Korrelationsgeraden auszuschließen, wurde mit Hilfe eines programmierbaren Taschenrechners nach der Methode der kleinsten Quadrate eine lineare Regression durchgeführt, die der Formel $y = a_1x + a_0$ entspricht. Zu den errechneten Extrapolationsgeraden wurden parallel verlaufende Linien durch die am entferntest liegenden Punkte gezogen. Daraus resultieren sogenannte Maximum- und Minimumwerte für jedes SEE. Da die SEE nicht unabhängige Variable darstellen, wird angenommen, daß die Fehlerschwankungen sich gleichsinnig verhalten.

Der Gang des Extrapolationsverfahrens kann kurz wie folgt zusammengefaßt werden:

- a) Anzahl und Verlauf der verunreinigenden Phasen im U/Cs-Diagramm feststellen,
- b) Prüfung der Rb/Cs-Korrelation,
- c) La, Eu, Yb und Lu aus dem jeweiligen SEE/Cs-Diagramm unter Verwendung aller Werte extrapolieren,
- d) Ce und Sm über Uran auftragen und nur Werte zur Extrapolation heranziehen, die im U/Cs-Diagramm einer Geraden zugeordnet wurden, die durch den Nullpunkt geht.

Tab.3 zeigt die nach oben genannter Methode ermittelten SEE-Gehalte in Fluoriten aus den untersuchten Bohrungen Norddeutschlands. Als Fehlergrenzen werden die halben Differenzen zwischen Maximumwert und extrapoliertem Wert angegeben (2 σ -Bereich). Die Tb-Gehalte liegen in den meisten Fällen unter der Nachweisgrenze, so daß für eine Darstellung im Tb/La-Tb/Ca-Diagramm der graphisch ermittelte Yb-Wert mit Hilfe der Chondrit-Werte nach HASKIN et al. (1968) zur Tb-Berechnung hätte herangezogen werden müssen.

Bohrung	La	Ce	Sm	Eu	Yb
Verden Z1	0.1±0.5 (12)	0.0±0.6 (6)	0.1±0.1 (6)	0.02±0.02 (12)	0.05±0.1 (12)
Hoya Z1	0.0±0.5 (11)	0.4±0.8 (5)	0.1±0.2 (5)	0.03±0.02 (11)	0.0±0.1 (11)
Horstedt Z1	~0.3 (4)	~0.5 (4)	~0.1 (4)	~0.01 (4)	~0.05 (4)
Holthusen 1	~0.6 (2)	~0.5 (2)	~0.2 (2)	~0.03 (2)	~0.0 (2)
Kalle 1	} Extrapolation war nicht möglich, da zu wenig CaF ₂ -haltige Proben vorlagen				
Adorf Z3					
Dalum Z3					
Neuenkirchen 1	? (4)	~3.0 (2)	~0.2 (2)	~0.04 (4)	~0.15 (4)
Menslage Z1	} Extrapolation war nicht möglich, da nur eine CaF ₂ -haltige Probe vorlag				
Staffhorst Z4	0.2±0.6 (8)	3.0±0.5 (5)	0.8±0.1 (5)	0.01±0.01 (8)	0.03±0.05 (8)
Hohes Moor Z1	~0.0 (4)	~0.1 (5)	~0.03 (5)	~0.01 (4)	~0.02 (3)

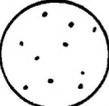
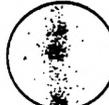
Tab. 3: Extrapolierte SEE-Werte für Fluorite aus verunreinigten Proben in ppm
In () Anzahl der herangezogenen Wertepaare

6.2 Beschreibung der Fluorit-Verteilung in Dünnschliffen

Die Auswertung der mikroskopischen Dünnschliffuntersuchungen ermöglicht eine Einteilung der Ausbildungsformen des Fluorits in vier Hauptgruppen. Daneben wurden Sonderformen der Fluorit-Mineralisation in zwei Untergruppen erfaßt. Im einzelnen lassen sich die Fluorit-mineralisations-Typen wie folgt charakterisieren:

- I. In wenigen Schliffen konnte regellos, imprägnationsähnlich verteilter Fluorit gefunden werden. Die meist xenomorphen Körner sind nur schwer auszumachen, da die CaF₂-Gehalte sehr gering sind. Sowohl Hauptgemengteile (Karbonat) als auch Fluorit sind gleichkörnig (s. Fig.1).
- Ia. In zwei Fällen (Eschwege, Bohrung Neuenkirchen 1) wurde ein an Ooide bzw. Onkoide gebundener, ebenfalls regellos verteilter Fluorit beobachtet. Hierbei ist der Fluorit meist in den Kernzonen der Ooide bzw. Onkoide anzutreffen.
- II. Dieser Typ stellt schlierenförmig ausgebildete Fluorit-Mineralisationen mit Übergängen zu CaF₂-Anreicherungen dar. Auch hier entspricht die Korngröße des Fluorits der der karbonatischen Matrix. Die Mineralkörner sind teils xenomorph, teils hypidiomorph (s. Fig.2).
- Iia. Eine weitere Konzentrierung stellen die hyp- bis idiomorphen Fluoritkörner dar. Sie sind wesentlich größer als die karbonatische Matrix und weisen z.T. scharfe Korngrenzen auf.
- III. Die am häufigsten zu beobachtende Fluorit-Ausbildung stellen die gangförmigen Mineralisationen dar. Der Flußspat ist hier selten allein anzutreffen; er beteiligt sich meist in Verbindung mit Calcit, in einigen Fällen - so z.B. bei der Bohrung Staffhorst Z4 - auch mit reichlich Fe-ärmer Zinkblende, an der Ausfüllung von kleinen Klüften. Der Verlauf der Gängchen ist ± senkrecht zur "Schichtung". Die Breite der Gängchen beträgt max. 2 mm (s. Fig.3).
- IV. In einem Fall (Lieth) konnten parallel zur Schichtung des karbonatischen Gesteins eingelagerte "Fluorithorizonte" gefunden werden. Die Mächtigkeit dieser im Zentimeterbereich sich erstreckenden "Horizonte" beträgt ca. 0,5 bis 1 mm.

Eine zusammenfassende Darstellung der Mineralisationstypen mit schematischer Darstellung des Fluorits sowie angeführten Beispielen zeigt Tab.4.

Schematische Darstellung des Fluorits im Mikroskopbild (s.a. Fig. 1-5)	Typ	Kurzbeschreibung der Fluorit-Mineralisation	Trägergestein (Matrix)	Bohrung bzw. Aufschluß
	I	Regellos, imprägnationsähnlich verteilter Fluorit; meist geringe Gehalte; Fluorit-Korngröße \approx Korngröße der Matrix	Dolomit Dolomit	Dalum Z3 Kalle 1
	Ia	Regellos verteilter Fluorit, der an Ooide bzw. Onkoide gebunden ist; Fluorit oft im Kern	Dolomit	Neuenkirchen 1
	II	Schlierenförmig ausgebildeter Fluorit mit Übergang zu Konzentrationsbereichen; Korngröße des Fluorits \approx Korngröße der Matrix	Calcit Dolomit Calcit/Dolomit Calcit	Hoya Z1 Adorf Z1 Neuenkirchen 1 Staffhorst Z4
	IIa	Fluorit-„Körner“ wesentlich größer als die Matrix, z.T. mit scharfen Korngrenzen; außerdem länglich ausgebildeter Fluorit	Dolomit Dolomit Calcit Dolomit	Horstedt Z1 Neuenkirchen 1 Staffhorst Z4 Eschwege
	III	Gangförmige Mineralisation, wobei der Flußspat allein oder mit anderen Mineralen daran beteiligt ist. Verlauf der Gängchen \perp senkrecht zur „Schichtung“; Breite max. 2mm	Calcit Calcit Calcit Dolomit Dolomit Dolomit	Verden Z1 Hoya Z1 Holthusen 1 Hohes Moor Z1 Neuenkirchen 1 Eschwege
	IV	Parallel zur Schichtung des Gesteins eingelagerte Fluorit-„Horizonte“; Mächtigkeit ca. 0,5 mm	Calcit	Lieth

Tab. 4: Klassifikation der Fluorit-Mineralisationen

6.3 Verteilung des Fluorits im Hauptdolomit in Abhängigkeit von der Karbonatmatrix

In Abb.6 sind die im Hauptdolomit nachgewiesenen Fluorit-"Horizonte" eingetragen. Als stratigraphischer Korrelationshorizont wurde die Grenze zwischen Hauptdolomit und Basalanhydrit gewählt. Auffallend ist das häufige Auftreten von Fluorit in den hangenden Partien dieser Sedimentschichten (Hauptdolomit). Wie bereits erwähnt, konnten nicht alle Fluorit-haltigen Kernproben auf ± 1 m teufenmäßig zugeordnet werden. Deshalb sind bei den Bohrungen Kalle 1, Adorf Z1, Dalum Z3, Neuenkirchen 1 und Hohes Moor Z1 Teufenabschnitte angegeben, in denen der Fluorit auftritt. Die karbonatische Matrix wurde an allen vorhandenen Proben bestimmt. Die Bestimmung wurde überwiegend röntgenographisch durchgeführt. Zusätzlich wurden Fluorit-führende Bohrkernpartien und Dünnschliffe mit der in Abschnitt 5.4 beschriebenen Methode mit salzsaurer Alizarin-Lösung angefärbt. In einigen wenigen Fällen wurden auch die hangenden Anhydritschichten auf Fluorit-Gehalte untersucht. Es konnte dabei kein Flußspat nachgewiesen werden. Vielmehr wurde die Beobachtung gemacht, daß in Bohrkernproben mit erhöhten CaSO_4 -Gehalten ebenfalls kein Flußspat anzutreffen war.

7. DEUTUNG DER GENESE VON FLUORIT IN KARBONATISCHEN ZECHSTEINSEDIMENTEN

In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, die einzelnen Untersuchungsergebnisse zueinander in Beziehung zu setzen und darauf basierend ein geochemisch-genetisches Modell einer primären Fluoritbildung aus dem Meerwasser aufzuzeigen. Insbesondere soll an dieser Stelle noch einmal auf die in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Problematik bezüglich der Mineralzusammensetzung der neutronenaktivierungsanalytisch untersuchten Proben hingewiesen werden. Die daraus abgeleiteten Extrapolationen an SEE im reinen Fluorit sind Richtgrößen für deren Gehalte, die zur genetischen Interpretation nur bedingt herangezogen werden können.

7.1. Zur Geochemie des Fluors

Fluor ist in der Erdkruste nach CLARKE & WASHINGTON (1924) mit durchschnittlich 270 ppm vertreten. Dieser Wert wurde im Laufe der Jahre immer wieder verändert. So haben Neubestimmungen von FERSMAN 1933-1939 (800 ppm), GOLDSCHMIDT 1937 (800 ppm), VINOGRADOV 1949 (270 ppm) und 1962 (660 ppm) sowie TAYLOR 1964 (625 ppm) (Daten aus RÜSLER & LANGE 1976) zu höheren Fluorwerten geführt.

CORRENS (1957) gibt Mittelwerte für verschiedene magmatische Gesteine an, so z.B. für Gabbros 330 ppm, für Granite 930 ppm, für Syenite 880 ppm, für Rapakiwigranite 3600 ppm. Die Annahme, daß saure Gesteine höhere Fluorgehalte als basische Gesteine aufweisen, ist im Einzelfall nicht streng anwendbar (CORRENS 1957), aber in der Tendenz zutreffend.

Der Durchschnittsgehalt von Fluor in der Lithosphäre kann mit ca. 700 ppm angegeben werden. Die höchsten Fluoranreicherungen findet man in pegmatitischen und hydrothermalen Bildungen, wo auch eigene Minerale (Kryolith, Topas, Fluorit) gebildet werden können. Interessanter sind die Beziehungen zwischen dem Fluorangebot aus Verwitterungslösungen und den im Meerwasser in Lösung befindlichen Fluormengen. Das Angebot aus Verwitterungslösun-

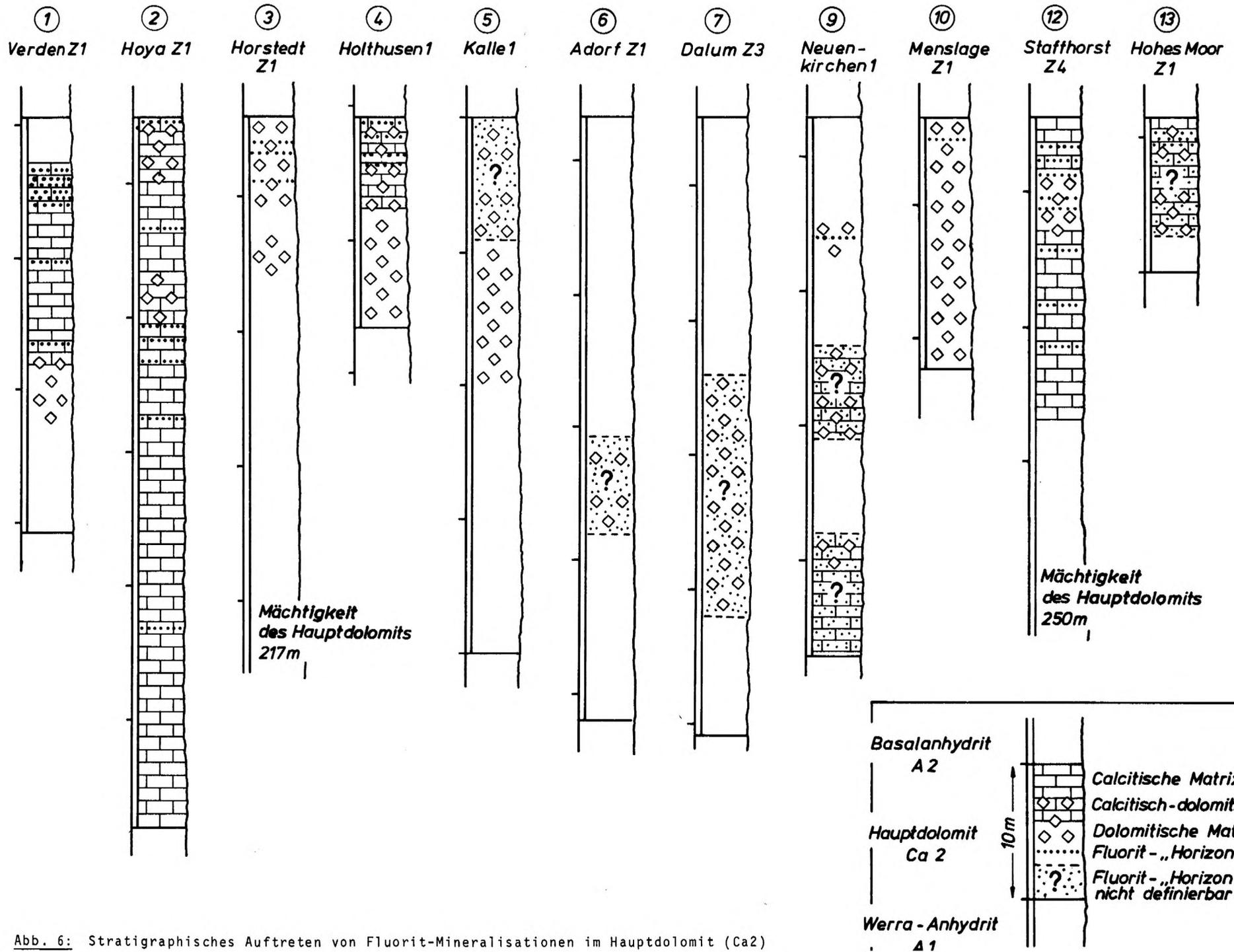


Abb. 6: Stratigraphisches Auftreten von Fluorit-Mineralisationen im Hauptdolomit (Ca2)

gen beträgt 540 ppm, während dagegen im Meerwasser gelöst nur 1,4 ppm vorkommen (RÜSLER & LANGE 1976 nach RANKAMA & SAHAMA 1955). BORCHERT (1952) nimmt deshalb an, daß Fluor dem Meerwasser laufend entzogen werden muß. Tatsächlich weisen Karbonate (330-540 ppm) und Tone (1300 ppm) erhöhte Fluorgehalte auf (RÜSLER & LANGE nach TUREKIAN & WEDEPOHL 1961). Daneben kann Fluor in marinem Milieu auch in Knochen, Schalen und Zähnen von Organismen eingebaut werden (BORCHERT 1952). Auch SCHNEIDER (1954) sieht in der Sedimentation von Glimmer- und Tonmineralen eine adsorptive Bindung des Fluors, während bei karbonatischer Sedimentation es "fallweise zur Bildung und Ablagerung von Flußspat kommen" kann. Als vulkanische Ereignisse innerhalb oder in unmittelbarer Nähe von Sedimentationsräumen deutet SCHNEIDER (1954) "das sprunghafte Erscheinen größerer Fluor- (Flußspat-) Konzentrationen in marinen Sedimenten".

7.2 Interpretation der geochemischen Ergebnisse

Die geochemische Deutung der analysierten SEE-Gehalte in Fluoriten wird u.a. von JACOB (1974), MÜLLER et al. (1976) und MORTEANI (1977) ausführlich beschrieben. Mittels eines Fraktionierungsindex (Tb/La-Atomverhältnis) und eines Milieuindex (Tb/Ca-Atomverhältnis) lassen sich Felder im Tb/Ca-Tb/La-Variationsdiagramm angeben, die unterschiedliche Bildungsbedingungen erkennen lassen (Abb.7).

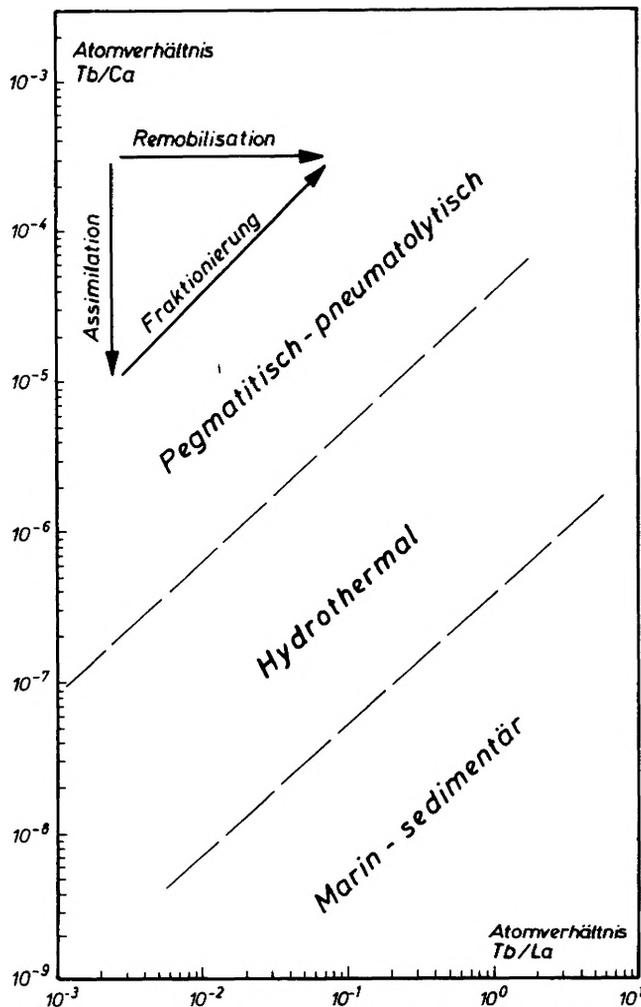


Abb. 7: Lage der Felder verschieden gebildeter Fluorite im sog. "Variationsdiagramm"

Die SEE werden in pegmatitisch-pneumatolytischen Restschmelzen besonders angereichert, wobei auch eigenständige SEE-Mineraie (z.B. Yttrifluorit, Yttrocerit, Fluocerit, Bastnäsit u.a.) gebildet werden können. Dementsprechend werden sich in diesem Bereich gebildete Ca-Mineraie durch hohe SEE/Ca-Verhältnisse auszeichnen. In hydrothermalen Lösungen werden dagegen geringere SEE/Ca-Verhältnisse anzutreffen sein, da die SEE bereits in der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase mitgefällt wurden. Marine Mineralbildungen werden durch extrem niedrige SEE/Ca-Verhältnisse beschrieben, deren SEE-Gehalte ähnlich denen des Meerwassers sein dürften.

Es ist bekannt, daß für die SEE in Lösungen eine vom La zum Lu zunehmende Tendenz zur Komplexbildung (mit Liganden wie CO_3^{2-} , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) besteht. Dies bedeutet, daß die leichten SEE (La, Ce, Sm) bevorzugt diadoch in Mineralen eingebaut werden und die Restlösung somit an leichten SEE verarmt. Durch weitere Kristallisation wird dieser Effekt verstärkt, so daß die viel selteneren schweren SEE (Tb, Yb, Lu) überwiegen können. Bei einer ungestörten, primären Mineralisation aus hydrothermalen Lösungen ergibt sich im Tb/Ca-Tb/La-Diagramm eine diagonal verlaufende Punktreihe, die eine Fraktionierung der SEE zum Ausdruck bringt.

Bei der Remobilisation von Ca-Mineralen gehen überwiegend die leichten SEE verloren. Dieser Prozeß kann sowohl durch diagenetische Lösungen als auch durch Vorgänge während der Metamorphose hervorgerufen werden. Durch die Abnahme der Konzentration an La werden mobilisierte Fluoritproben im Tb/Ca-Tb/La-Diagramm auf einer waagerechten Punktreihe angeordnet sein. Proben mit hohen Tb/La-Werten sind demzufolge als besonders stark mobilisiert anzusehen. Wechselwirkungen von Lösungen mit karbonatischen Nebengesteinen können zur Assimilation von Ca^{2+} -Ionen führen und damit gleichzeitig auch zur Aufnahme der im Karbonatgestein vorhandenen SEE. Dies führt im Diagramm zu einer vertikal verlaufenden Anordnung der Probenpunkte.

Weitere Informationen zur Genese von Flußspäten sind sog. SEE-Verteilungsmustern zu entnehmen. In diesen sind die Probengehalte der dreiwertigen SEE dividiert durch die SEE-Gehalte in Chondriten (Daten aus HASKIN et al. 1968) über den jeweiligen SEE-Ionenradien aufgetragen. Durch diese Normierung wird die natürliche Zick-Zack-Verteilung "geglättet" und die Kurven sind nunmehr besser miteinander vergleichbar, so u.a. auch mit der durchschnittlichen SEE-Zusammensetzung des Meerwassers (Daten aus HØGDAHL et al. 1968). Dabei kommt evtl. vorliegenden Ce- und Eu-Anomalien besondere Bedeutung zu. Der Grund liegt in der Möglichkeit $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ und $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ zu überführen. Ce^{4+} und Eu^{2+} zeigen ein von den dreiwertigen SEE abweichendes Verhalten bei der Mitfällung. So werden z.B. im oxidierenden Milieu Ce^{4+} -Ionen gebildet. Weil das vierwertige Ce einen geringeren Migrationskoeffizienten als Ce^{3+} aufweist, werden Bildungen aus solchen Lösungen durch eine negative Ce-Anomalie charakterisiert sein. Negative Eu-Anomalien sind bei Bildungen unter stark reduzierendem Milieu zu erwarten.

Die analytisch ermittelten SEE-Werte für Fluorite von Eschwege, die keine verunreinigende Tonmineralphase enthielten, wurden direkt in das Tb/Ca-Tb/La-Diagramm eingetragen (Abb.8). Eine Darstellung der SEE-Werte für Fluorite, die mit Hilfe des Extrapolationsverfahrens aus Tonmineral-verunreinigten Proben ermittelt wurden, kann in den Verteilungsmustern und im Tb/Ca-Tb/La-Diagramm nicht durchgeführt werden. Zum einen stellen die extrapolierten Daten häufig Zahlenwerte dar, deren Abweichung von Null nicht unterscheidbar ist, und zum anderen führt eine Fehlerberechnung für die extrapolierten Gehalte bei den vorliegenden Ergebnissen nicht zum besseren Verständnis des hier bearbeiteten Zusammenhangs zwischen der SEE-Verteilung und den geochemischen Vorgängen bei der Fluoritgenese.

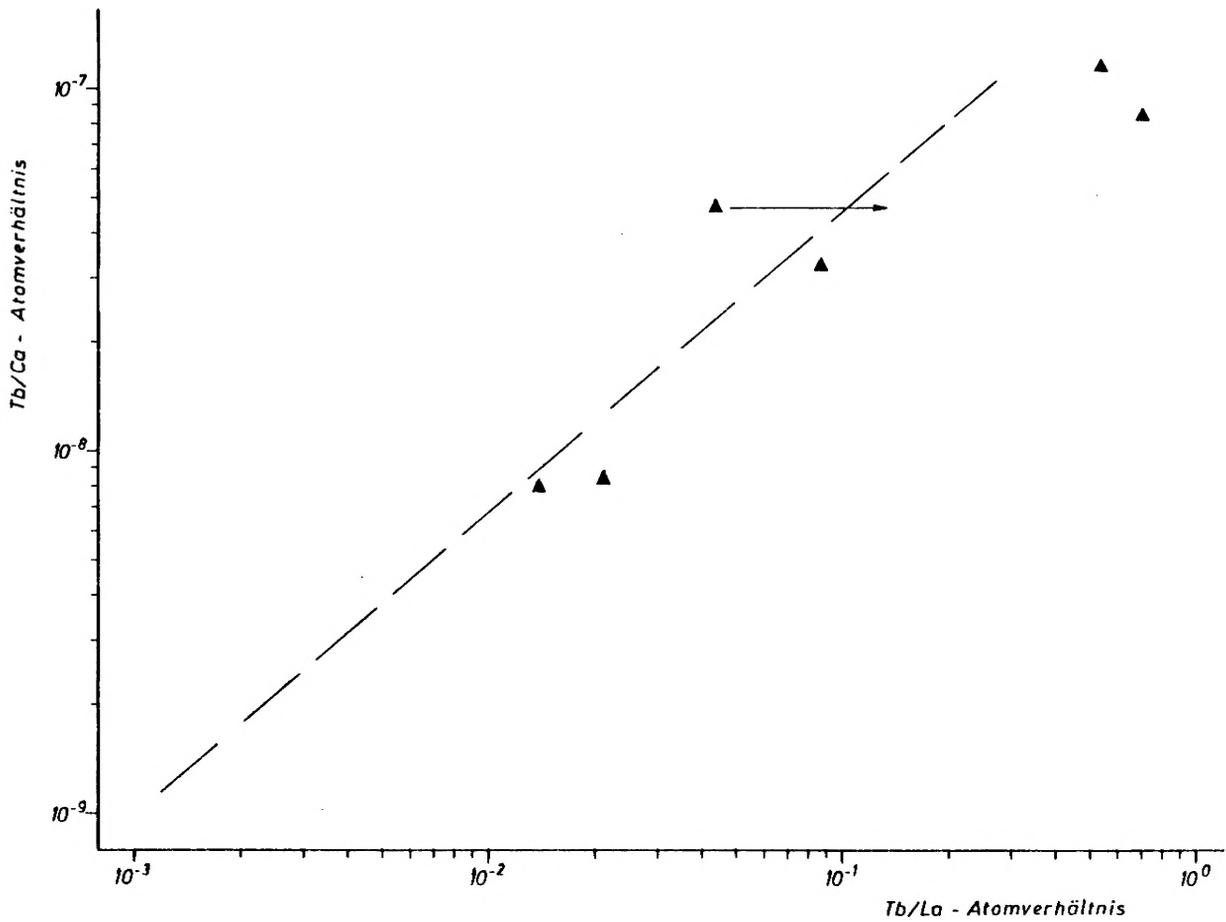


Abb. 8: Ergebnisse der Fluoritanalysen von Eschwege

In den nachfolgenden SEE-Verteilungsmustern werden die Meerwasserkurve nach HØGDAHL et al. (1968), die "Karbonat"-Kurve (Durchschnittswerte des Ausgangsmaterials mit Korrektur des Ce-Wertes nach de SOETE et al. 1972) und, wenn möglich, die extrapolierten SEE-Maximumwerte in Fluoriten oder Tonmineral-freie Proben dargestellt. Für jede Bohrung bzw. jeden Aufschluß werden im folgenden die Ergebnisse getrennt diskutiert und der Versuch unternommen, die Fluoritgenese zu deuten.

7.2.1 Verden Z1

Die Genese des Fluorits in dieser Bohrung wird marin-sedimentär gedeutet. Hierfür sprechen die geringen extrapolierten Maximumgehalte der SEE sowie eine negative Ce-Anomalie im Verteilungsmuster dieser Werte (Abb.9), was eine Ausfällung aus dem Meerwasser nahelegt.

Ein Vergleich zwischen den Gehalten an SEE im gemittelten Ausgangsgestein und den extrapolierten Maximumwerten im Fluorit ergibt gleiche SEE-Größenordnungen und läßt den Schluß zu, daß das Karbonatgestein und der Fluorit dem selben Milieu, nämlich Meerwasser-solen, entstammen. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß der gefundene Flußspat den Mineralisationstypen IIa und III zugeordnet werden muß. Dies kann als Sammelkristallisation gedeutet werden. Der Flußspat wurde also remobilisiert.

Betrachtet man das stratigraphische Profil dieser Bohrung (Abb.6), so ist festzustellen, daß die Fluorite ausschließlich in calcitischem Trägergestein angetroffen werden. Die liegenden Partien dagegen sind dolomitisch ausgebildet. In diesem Bereich könnte eine primäre Fluoritmineralisation während der Dolomitisierung des calcitisch-aragonitischen Karbonatschlammes angenommen werden, wobei später die Fluorite in die hangenden Calcitkarbonate unterschiedlich weit mobilisiert wurden.

7.2.2 Hoya Z1

Eine Aussage zur Genese des Fluorits aus der Bohrung Hoya Z1 kann nur anhand von graphisch ermittelten Maximumwerten an SEE gemacht werden. Diese SEE-Maximumwerte in Fluoriten dieser Bohrung zeigen im Verteilungsmuster (Abb.10) nur eine relativ schwache Ce-Anomalie. Unter Berücksichtigung der ermittelten Werte wird insgesamt eine marin-sedimentäre Genese sowohl des Fluorits als auch des Karbonatgesteins angenommen.

Dünnschliffe belegen durch das Auftreten der Mineralisationstypen IIa und III eine Remobilisation des Fluorits. Diese Mineralisationen finden sich ausschließlich in calcitischer Matrix (s.Abb.6). Jedoch sind dolomitische Partien sowohl im Liegenden als auch im Hangenden der gefundenen Fluorit-"Horizonte" anzutreffen. Ob durch die Mobilisation der Flußspat auch in liegende Partien verfrachtet werden konnte, bleibt offen. Die Möglichkeit der Recalcitisierung dolomitischer Bereiche - und damit der Bereiche primärer Fluoritgenese - wurde nicht näher untersucht.

Insgesamt wird die Genese der Fluorite dieser Bohrung mit der Fluoritbildung der Bohrung Verden Z1 als vergleichbar betrachtet. Es ergeben sich keine großen Differenzen bei den SEE-Verteilungsmustern sowie bei den ermittelten Maximumwerten für La und Tb (bzw.Yb). Auch die geringe Entfernung beider Bohrungen voneinander und damit vermutlich eine ähnliche paläogeographische Situation sprechen für die obige Annahme.

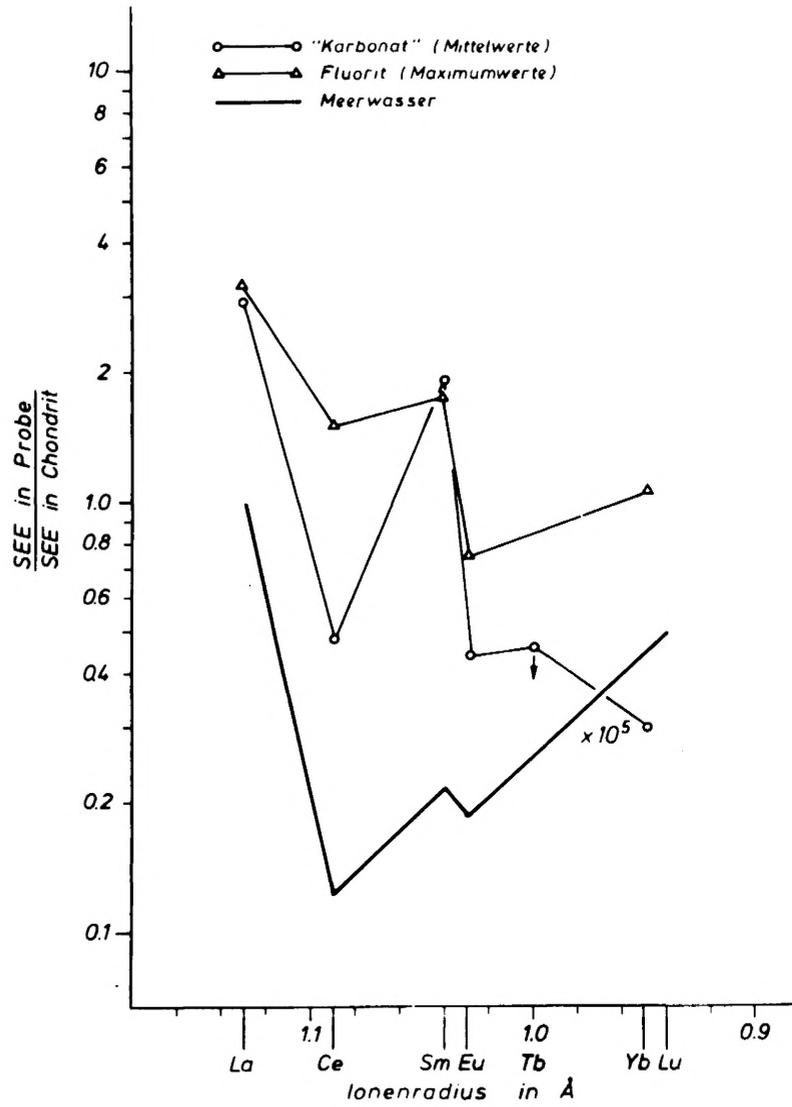


Abb. 9: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Verden Z1

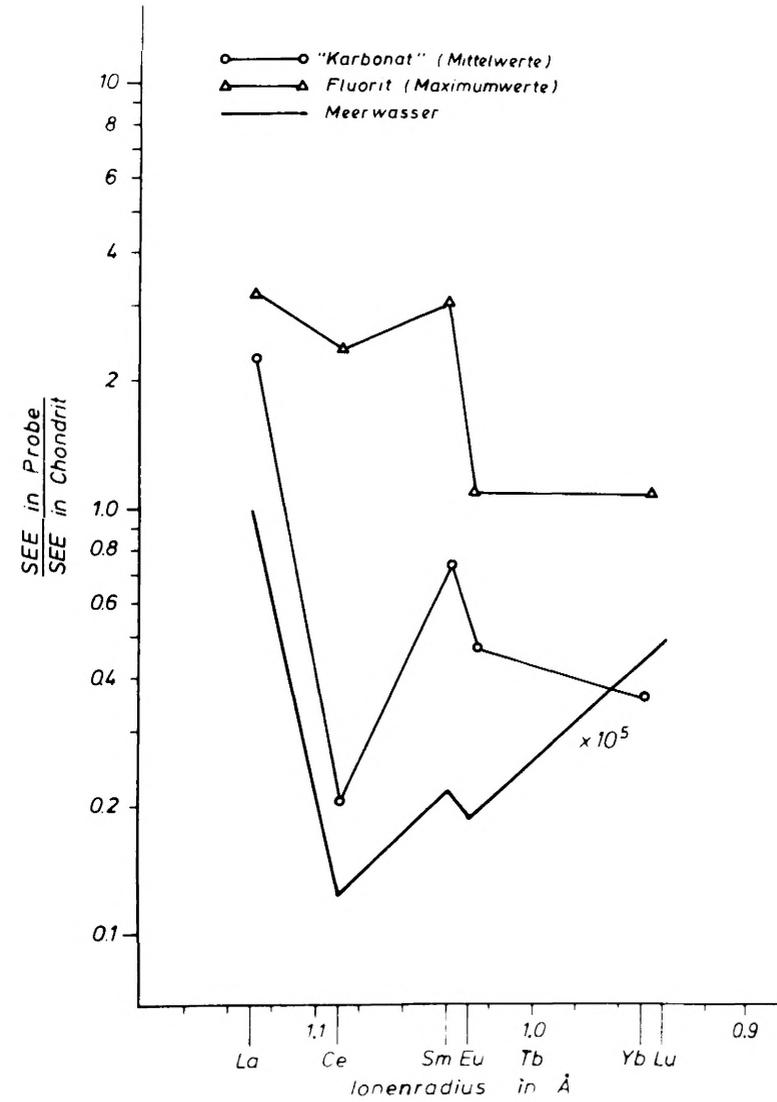


Abb. 10: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Hoya Z1

7.2.3 Horstedt Z1

Trotz außerordentlich hoher, positiver Korrelationskoeffizienten ($r=0.98-1.00$) bei der Extrapolation von La - Yb kann eine Darstellung der SEE im Verteilungsmuster nicht sinnvoll vorgenommen werden, da drei von vier Analysenpaaren nur schwach durch Tonminerale verunreinigt sind und somit das Extrapolationsergebnis erheblich bestimmen. Die Anwendung des Extrapolationsverfahrens auf diese drei Proben erbrachte z.T. negative Werte. Zur Deutung der Flußspatgenese wird deshalb die Probe Hor 7 direkt herangezogen. Sie weist SEE-Gehalte im ppb-Bereich sowie eine deutliche Ce-Anomalie auf. Eine Korrektur des Ce-Wertes nach De SOETE et al. (1972) ergibt eine Überkompensation, so daß eine Darstellung im Verteilungsmuster nicht sinnvoll ist. Die Berechnung des Tb-Wertes aus dem analysierten Yb-Wert (nach HASKIN et al. 1968) ermöglicht aber die Darstellung im Tb/Ca-Tb/La-Diagramm. Aufgrund der Lage der Probe Hor 7 in diesem Diagramm (Abb.22) und der geringen SEE-Gehalte wird gefolgert, daß die Fluorite dieser Bohrung marin-sedimentär entstanden sind. Durch Dünnschliffuntersuchungen wird diese Aussage bekräftigt, da nur der Mineralisationstyp IIa beobachtet wurde, also nur eine relativ geringe Umlagerung erwartet werden kann. Die im Profil dargestellten fluoritisierten Dolomitpartien stehen im Einklang mit der genetischen Deutung. Ein Vergleich des Verlaufs des Kurvenzuges für das Ausgangsgestein mit der Meerwasserkurve zeigt im Verteilungsmuster (Abb.11) mit Ausnahme von Sm eine gute Übereinstimmung, was für die Karbonatbildung in marinem Milieu spricht.

7.2.4 Holthusen 1

Die extrapolierten SEE-Daten dieser Bohrung werden nicht diskutiert, da die Ergebnisse lediglich auf zwei Proben basieren (s.Abb.47-51). Die Werte weisen aber Größenordnungen auf, wie sie bei marin-sedimentär gebildeten Fluoriten zu erwarten sind. Bedauerlicherweise ergeben weder die Kenntnis der Karbonatmatrix noch Dünnschliffuntersuchungen weitere eindeutige genetische Hinweise. In Dünnschliffen überwiegen gängchenförmige Mineralisationen, die jedoch sowohl primärer als auch sekundärer Art sein können. Die Bildung der Karbonate aus dem Meerwasser wird durch den Verlauf der Ausgangsgesteinskurve mit der hierfür typischen Ce-Anomalie belegt. Die insgesamt höheren SEE-Werte beim Karbonatgestein sind auf darin befindliche geringe Mengen an Tonmineralen zurückzuführen (s.Abb.12).

7.2.5 Kalle 1

Eine Extrapolation der SEE für Fluorite war wegen zu weniger CaF_2 -haltiger Proben, die zudem durch Tonminerale und große Mengen Anhydrit verunreinigt waren, nicht möglich. In Dünnschliffen konnten vom Mineralisationstyp I nur außerordentlich geringe Fluoritmengen beobachtet werden (Fig.1). Weitere Schriffe zeigen Ausbildungsformen vom Typ II bzw. III.

Eine genetische Deutung kann hier allenfalls, ähnlich wie bei der Bohrung Horstedt Z1, anhand einer Probe direkt vorgenommen werden. Der HNO_3 -unlösliche Rückstand der Probe K 3 enthält neben Quarz und Flußspat nur geringe Tonmineralmengen, was auch durch geringe Cs, Rb und U-Gehalte zum Ausdruck kommt. Das SEE-Verteilungsmuster dieser Probe (s.Abb.13) zeigt eine deutliche Ce-Anomalie (Korrektur ergibt eine Überkompensation) sowie einen fast identischen Verlauf mit der "Karbonat"-Kurve. Daher werden sowohl der Fluorit als auch das Karbonat marin-sedimentär gebildet angesehen.

Hingewiesen wird noch einmal auf das Auftreten vom Mineralisationstyp I in dolomitischem Trägergestein bei dieser Bohrung. Es wird vermutet, daß dies der während der Dolomitbildung primär entstandene Fluorit ist, der anschließend mobilisiert werden konnte. Dafür sprechen die auch hier beobachteten schlieren- und gängchenförmigen Mineralisationen.

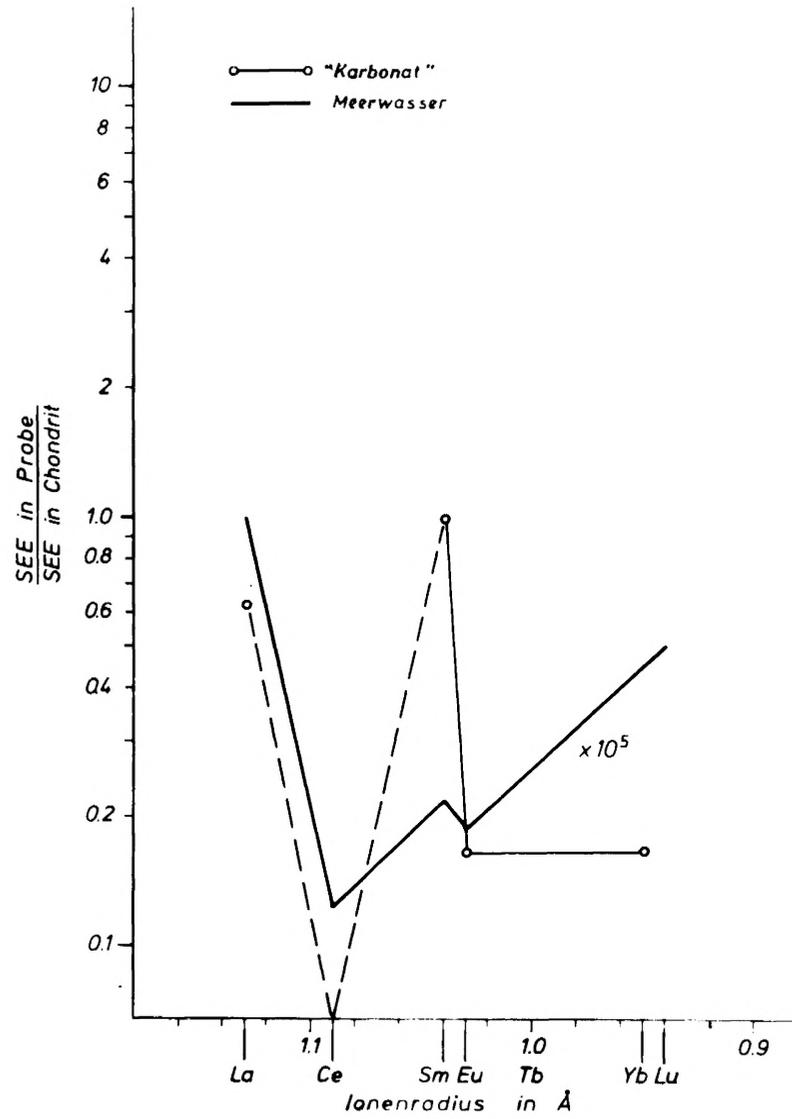


Abb. 11: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Horstedt 21

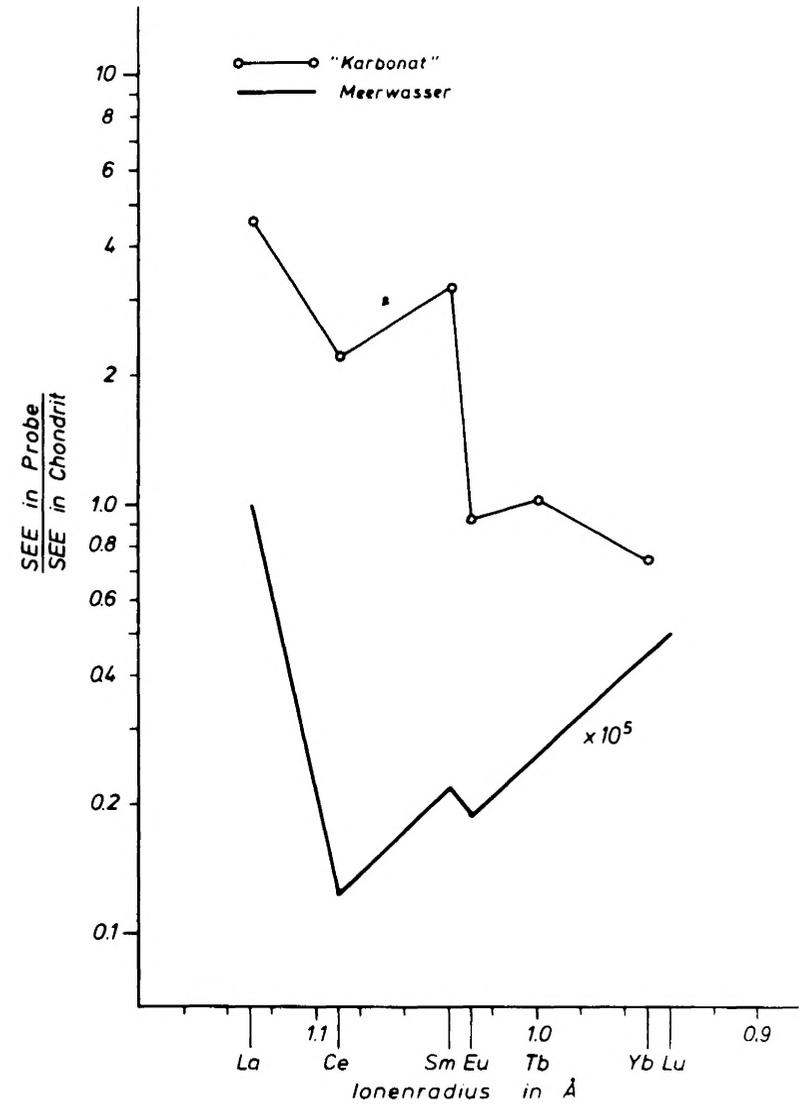


Abb. 12: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Holthusen 1

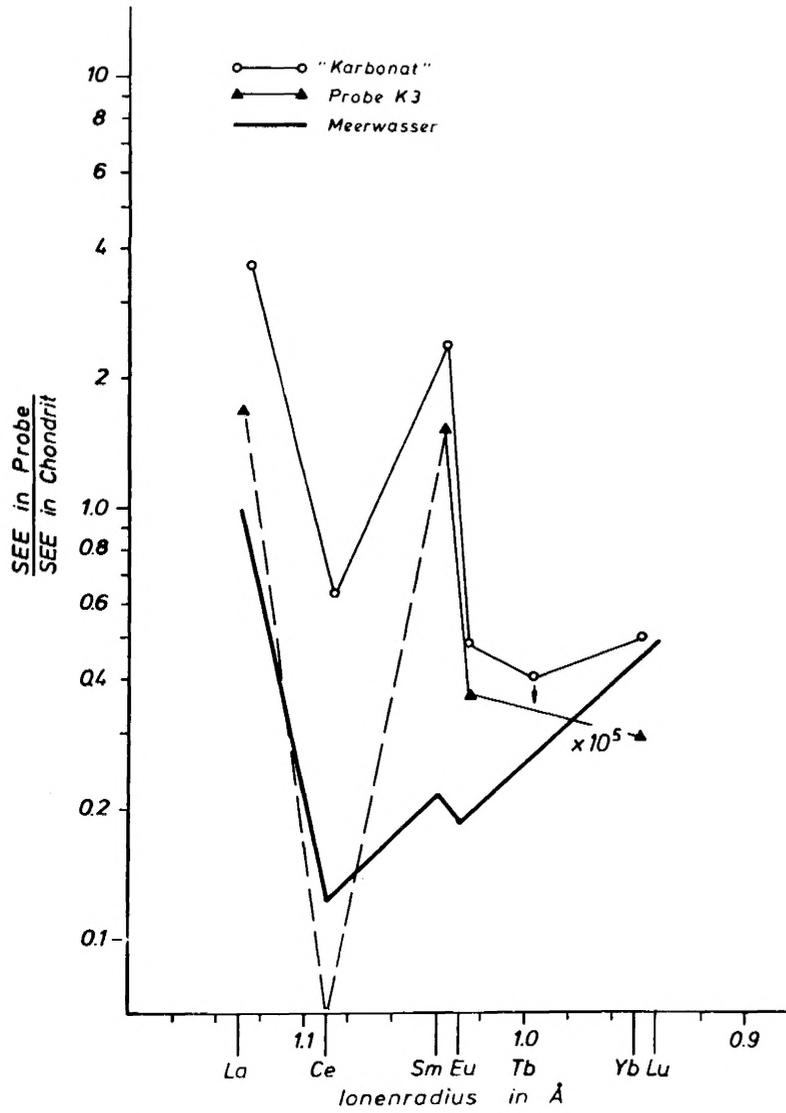


Abb. 13: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Kalle 1

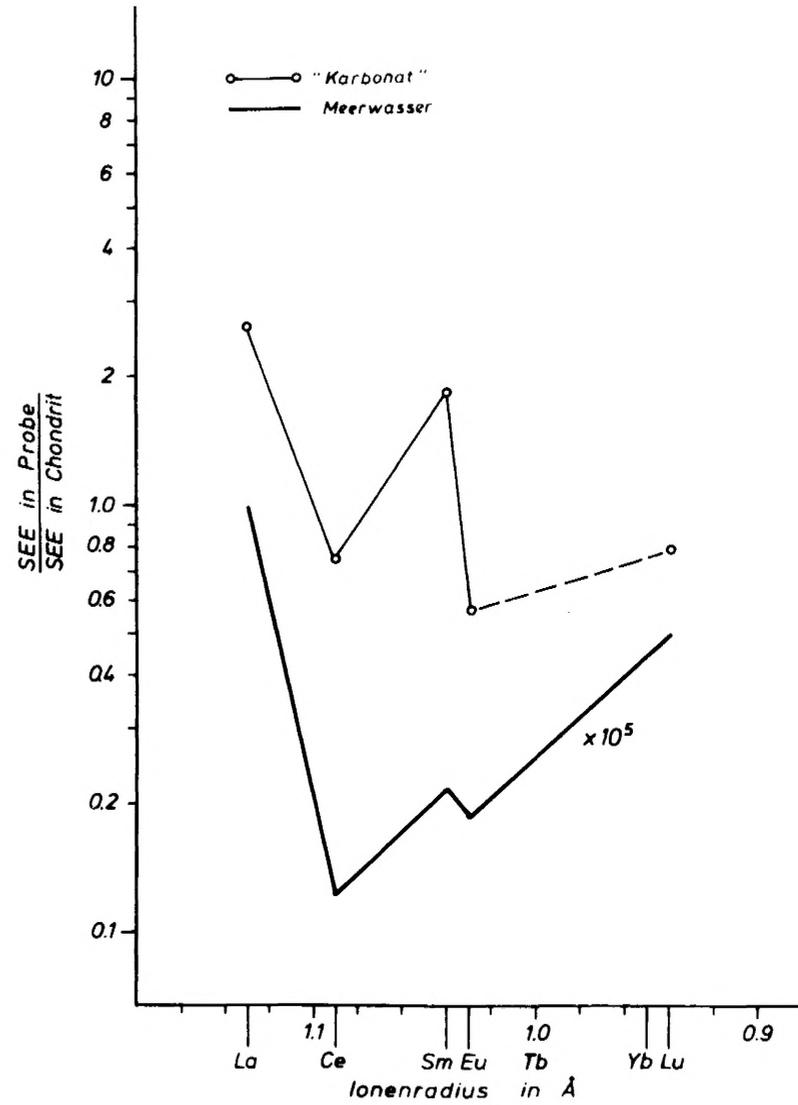


Abb. 14: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Adorf Z1

Kalle 1 steht in enger Nachbarschaft mit den Bohrungen Adorf Z1 und Dalum Z3 (s.a. Abb.2). Da zur Interpretation der Fluorite dieser Bohrungen außer der direkt herangezogenen Probe K 3 keine weiteren direkten oder extrapolierten SEE-Gehalte aus Fluoriten vorliegen, kann auch über einen Analogievergleich kaum eine konkrete Aussage gemacht werden.

7.2.6 Adorf Z1

Die Genese des Fluorits in dieser Bohrung kann aus Gründen, die bereits im vorigen Abschnitt genannt wurden, nicht gedeutet werden. Trotz intensiver Bearbeitung des Schliffmaterials konnte hier kein feindispers verteilter Flußspat nachgewiesen werden. Lediglich in einem Schliff wurde CaF_2 vom Mineralisationstyp IIa beobachtet. Aus dem SEE-Verteilungsmuster kann wiederum gefolgert werden, daß die Karbonate marin-sedimentär entstanden sind, da ein ähnlicher Kurvenverlauf mit den SEE des Meerwassers deutlich zum Ausdruck kommt (Abb. 14).

7.2.7 Dalum Z3

Wie bereits erwähnt, konnte auch für diese Bohrung keine Extrapolation der SEE in Fluoriten vorgenommen werden. In Dünnschliffen konnte jedoch regellos, imprägnationsähnlich verteilter Flußspat in dolomitischer Matrix nachgewiesen werden. Vergleichbar mit der Bohrung Kalle 1 wurden außerdem mobilisierte Fluorite vom Typ IIa gefunden.

Eine primäre Fluoritbildung während der Dolomitisierung mit nachfolgenden Mobilisationen wird auch bei Proben dieser Bohrung vermutet. Relativ hohe Gehalte von Anhydrit innerhalb des Hauptdolomits könnten eine Porenverkittung bewirkt haben, die eine Zirkulation der Dolomitisationslösungen erschwerten oder verhinderten und somit auch eine mögliche Fluoritbildung beeinflussten, womit die außerordentlich geringen Fluoritmengen erklärt wären. Auch hier zeigt das Verteilungsmuster (Abb.15) eine gute Übereinstimmung im Verlauf der SEE-Meerwasserkurve und der SEE-Ausgangspaltenkurve (Karbonat), was wiederum auf marine Karbonatbildung schließen läßt.

7.2.8 Neuenkirchen 1

Die Fluoritgenese in Karbonaten der Bohrung Neuenkirchen 1 kann nicht mit Hilfe der durch Extrapolation ermittelten SEE-Werte gedeutet werden. Für La und Lu konnten keine Werte mit einer hinreichenden Genauigkeit extrapoliert werden. Die Ce- und Sm-Werte ergeben sich aus nur zwei Probenpunkten, was keine sicheren Interpretationsmöglichkeiten erwarten läßt.

Untersuchungen an Dünnschliffen zeigen fast sämtliche Mineralisationstypen, wobei als primäre Bildung ein zusammen mit Onkoiden in deren Kernzonen vorkommender Fluorit angesehen wird. Die relative Nähe zur damaligen Zechsteinküste (s.Abb. 2) macht Zuflüsse mit erhöhten Fluorgehalten vom Festland wahrscheinlich. Die Algenonkoide werden als besonders geeignete "Fluoritfallen" während der Dolomitisierung angesehen. Weitere Aussagen, insbesondere aufgrund von SEE-Gehalten, können nicht gemacht werden. Die Karbonatgenese wird wegen der deutlichen Ce-Anomalie im SEE-Verteilungsmuster (s.Abb.16) als marin-sedimentär gedeutet.

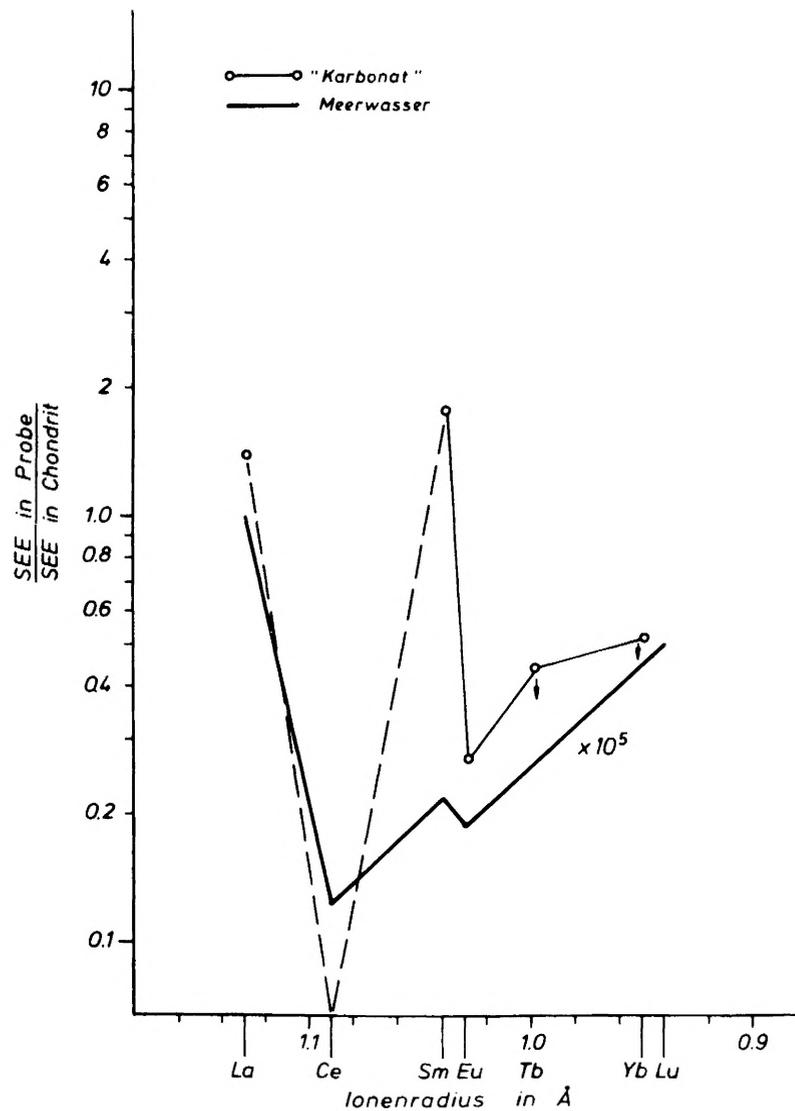


Abb. 15: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Dalum Z3

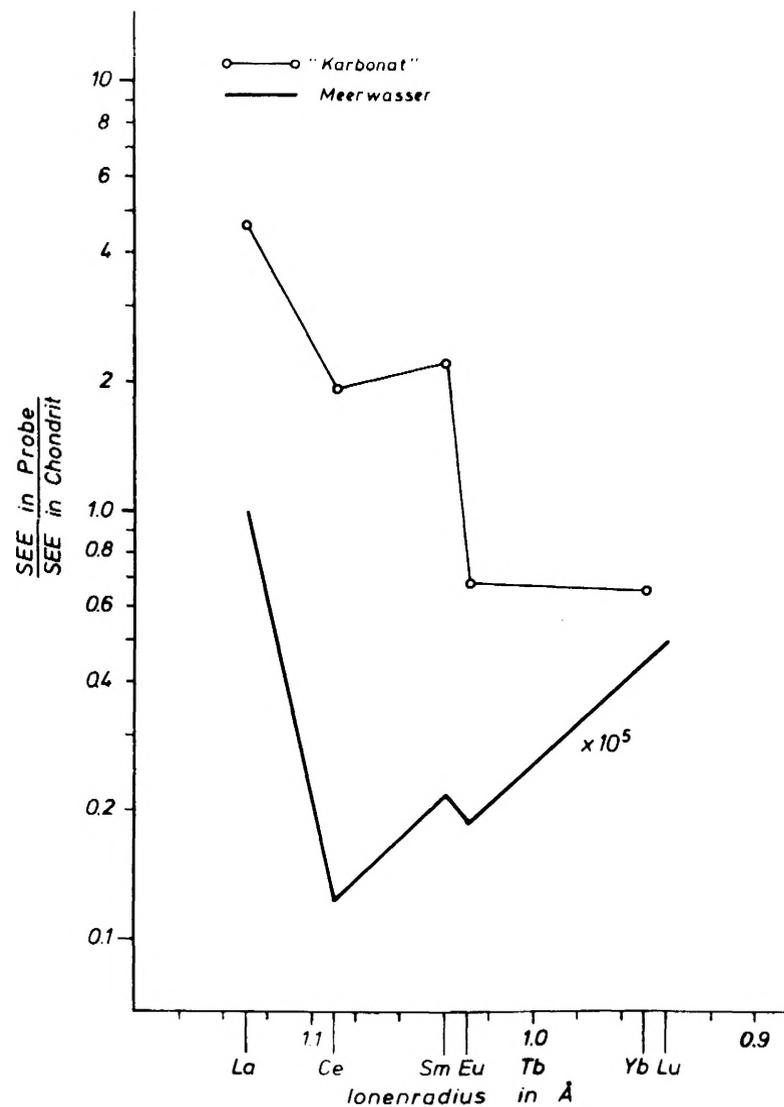


Abb. 16: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Neuenkirchen 1

7.2.9 Menslage Z1

Über die Fluoritgenese in der Bohrung Menslage Z1 kann ebenfalls kaum eine begründete Aussage gemacht werden. Es wurde nur eine Fluorit-haltige Probe gefunden, die zudem durch Tonmineralsubstanz und Anhydrit im Probenrückstand bei der NAS naturgemäß zu hohe SEE-Werte aufweist. Analogieschlüsse mit Hilfe von Nachbarbohrungen sind auch nicht möglich, da Menslage Z1 eine relativ isolierte Position innerhalb der untersuchten Bohrungen einnimmt. In Dünnschliffen konnte Flußspat nicht nachgewiesen werden.

7.2.10 Staffhorst Z4

Der mit Ausnahme des Sm-Werts ähnliche Verlauf zwischen Meerwasser- und Ausgangsprobenkurve im Verteilungsmuster der SEE (Abb.17) läßt eine Fällung des Karbonatschlammes aus dem Meerwasser wahrscheinlich erscheinen. Die Fluoritprobenkurve stellt Maximumwerte dar, die, wie bei Verden Z1 und Hoya Z1, aus der Parallelverschiebung der extrapolierten Geraden durch die am weitest entfernt liegenden Diagrammpunkte ermittelt wurden. Es ist festzustellen, daß hier allgemein höhere Werte vorliegen und daß im SEE-Verteilungsmuster eine Ce-Anomalie nicht zum Ausdruck kommt.

In den Kernproben der Bohrung Staffhorst Z4 treten häufig Gangmineralisationen auf, die neben Flußspat in erheblichem Maße eisenarme Zinkblende, Pyrit und Kupferkies aufweisen. In Dünnschliffen werden jedoch auch ZnS-freie Mineralisationen vom Typ II und IIa beobachtet. Diese Bildungen werden als remobilisierte Fluorite betrachtet. Ob evtl. die leichten SEE (La, Ce, Sm) Mischwerte aus hydrothermalen, mit Zinkblende paragenetisch gebildeten, und aus marin-sedimentären Flußspäten darstellen, kann nicht geklärt werden. Da die Karbonate ausgesprochen marinen Charakter aufweisen, sind die hohen Maximumwerte vermutlich methodisch bedingt.

7.2.11 Hohes Moor Z1

Die Anwendung der Extrapolationsmethode erbrachte bei Proben dieser Bohrung keine befriedigenden Ergebnisse. Da aber die Probe HM 7 0₂ nur sehr gering mit Tonmineralsubstanz verunreinigt ist (s. Cs-, Rb-, U-Gehalte), wurde sie direkt zur Deutung herangezogen. Aus der Lage der Probe HM 7 0₂ im Tb/Ca-Tb/La-Diagramm (Abb.22) ist eindeutig eine marin-sedimentäre Genese des Flußspats abzulesen. Das Verteilungsmuster (Abb.18) verdeutlicht den primären, marinen Charakter durch die Ce-Anomalie (Überkompensation nach Ce-Korrektur). Gleichzeitig deuten die extrem geringen SEE-Gehalte auf eine zusätzliche Abreicherung an leichten SEE, d.h. auf eine intensive Mobilisation. In der Tat wurden bei Dünnschliffuntersuchungen ausschließlich Mineralisationen vom Typ III festgestellt. Es darf deshalb der Schluß gezogen werden, daß eine primäre, syndolomitische Fluoritbildung stattgefunden hat und daß im Verlauf postdiagenetischer Vorgänge starke Mobilisationen das Sedimentgestein in ihrem Gefüge erheblich veränderten (s.a. Fig.6).

7.2.12 Lieth

Eine Interpretation der Genese von Flußspat und Karbonat in den Zechsteinkalken von Lieth ist nicht möglich, da eine zu geringe Zahl von Proben auf SEE analysiert wurde, häufig nicht alle gewünschten Elemente analytisch erfaßt wurden und die Proben durch Tonminerale

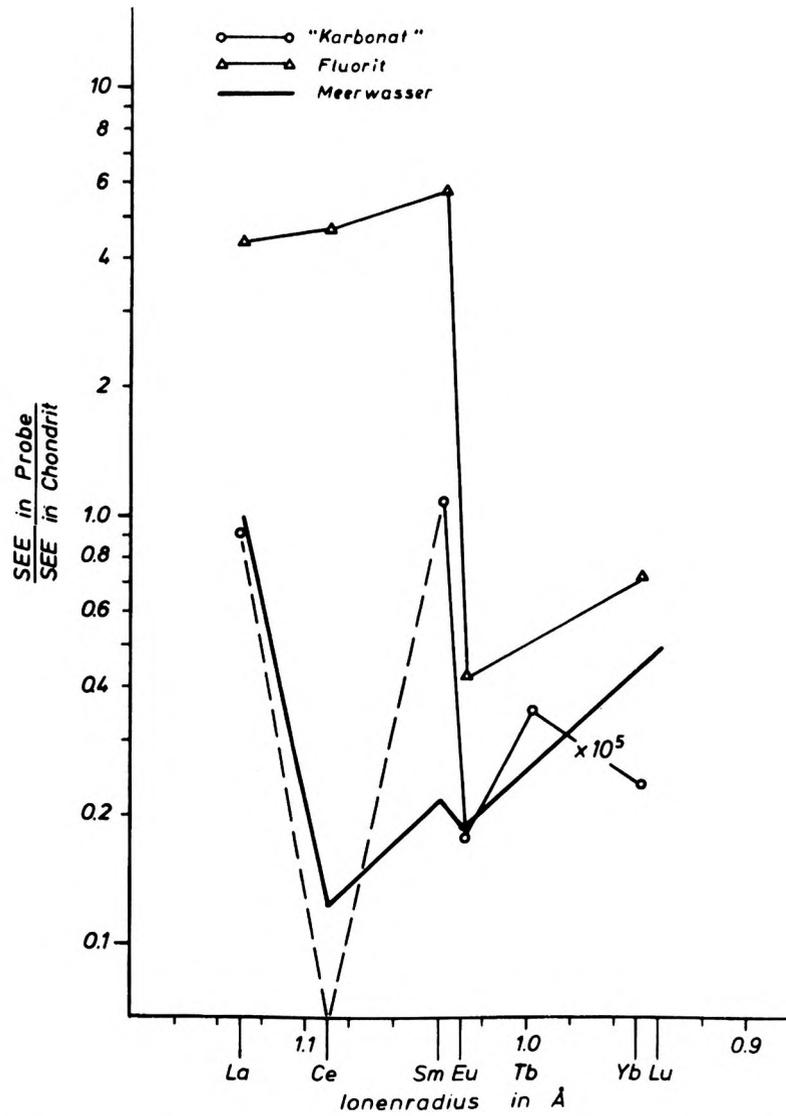


Abb. 17: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Staffhorst Z4

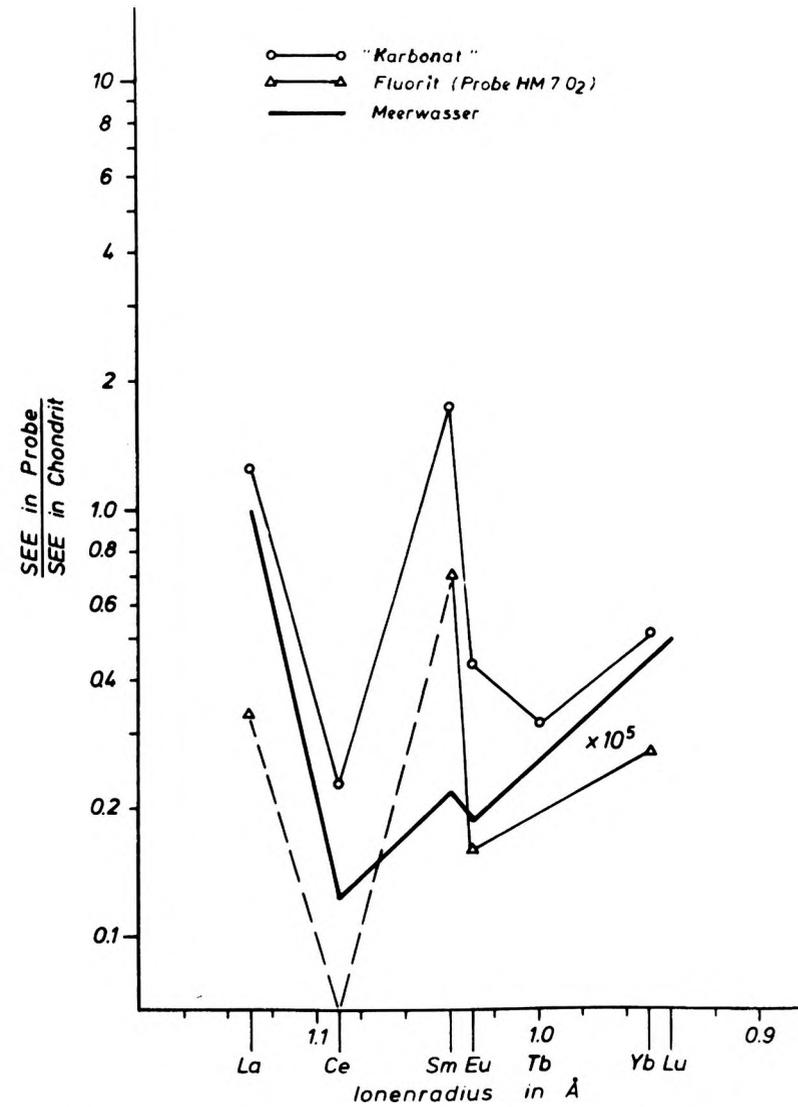


Abb. 18: SEE-Verteilungsmuster der Bohrung Hohes Moor Z1

verunreinigt sind. Aus den o.g. Gründen kann auch die Extrapolationsmethode nicht angewandt werden. Aussagen zur Bildung von Fluorit und/oder Karbonat wären deshalb spekulativ.

7.2.13 Römerstein

Vom Römerstein bei Bad Sachsa am Südhazrand wurden mehrere Fluorit-haltige Kleinproben entnommen. Nach dem Herauslösen des Karbonatanteils verblieben als Probenrückstand so geringe CaF_2 -Mengen, daß sie zu einer Gesamtprobe zusammengefaßt werden mußten. Leider genügt diese eine analysierte Probe nicht, um aus den SEE-Daten Rückschlüsse auf die Bildung des Flußspats ziehen zu können. SMYCATZ-KLOSS (1966) beobachtet an einigen Stellen am Südweststrand des Harzes Verdrängungen von Dolomit durch Flußspat. Bei Bad Lauterberg treten Barytgänge auf, die bis in die Dolomite des Zechstein zu verfolgen sind und dort ebenfalls zu Verdrängungen führten. Untersuchungen von MÖLLER et al. (1976) ergaben, daß die Genese des Flußspats vom Römerstein (diagenetisch-) sedimentär ist.

7.2.14 Eschwege

Die Ergebnisse der NAS an den Proben von Eschwege können ohne die Durchführung irgendwelcher Korrekturen direkt zur genetischen Interpretation herangezogen werden, da der unlösliche Probenrückstand nur Flußspat enthält. Es wurden insgesamt 6 Fluoritproben von drei verschiedenen Fundpunkten untersucht.

Die hohen Flußspatgehalte im Hauptdolomit von Eschwege werden aufgrund paläogeographischer Verhältnisse mit Fluor-reichen Zuflüssen vom Festland gedeutet. Betrachtet man im Variationsdiagramm (Abb.8) die Lage der Eschwege-Proben, so fällt auf, daß sie auf einer Fraktionierungslinie an der Grenze von hydrothermalem zu marin-sedimentärem Feld angeordnet werden können. Der Verlauf dieser Geraden im Variationsdiagramm wird ebenfalls durch Zufuhr von Verwitterungslösungen vom Festland erklärt. Für die Proben E III 1 und E III 2 kann aufgrund der geringen SEE-Gehalte und der Ce-Anomalien im Verteilungsmuster (Abb.19) am ehesten eine rein marin-sedimentäre Fluoritbildung angenommen werden. Die Annahme einer frühdiagenetischen Bildung des Dolomits (SMYCATZ-KLOSS 1966) kann durch das Auftreten von Aragonit-Nädelchen im fluoritisierten Karbonatgestein bestätigt werden.

Die Mineralisationen weisen im Schriffmaterial drei verschiedene Fluoritfärbungen auf:

- braune Fluorite sind am häufigsten zu beobachten; sie weisen deutliche Verdrängungsstrukturen auf und werden als die primären, marinen Bildungen angesehen,
- violett gefärbte Fluoritaggregate, die vermutlich mobilisierte Partien der Verdrängungsmineralisationen darstellen,
- helle Flußspäte, die innerhalb der braunen Fluorite mm-breite Gänge bilden und als sog. "Reinigungskristallisate" betrachtet werden.

Da der Anteil der hellen und violetten Partien an der Gesamtfluoritmenge gering ist, werden im wesentlichen die braunen Flußspäte das Analyseergebnis beeinflussen und remobilisierte Partien werden dadurch unterdrückt.

Zusammenfassend betrachtet, sollte bei den Fluoriten von Eschwege nicht von einer syngenetisch-sedimentären Bildung (ZIEHER et al. 1978) gesprochen werden; vielmehr haben die Fluorite durch Verdrängungen im Dolomit unter Beibehaltung ihrer SEE-Fraktionierung Platz genommen. Aussagen über die Genese der Karbonate aufgrund der SEE-Gehalte können nicht gemacht werden, da das Ausgangsmaterial, wie erwähnt, große Fluoritmengen enthält, die sich dominierend auf die Analyseergebnisse auswirken (vergl. dazu SEE-Verteilungsmuster Abb.19 und Abb.20).

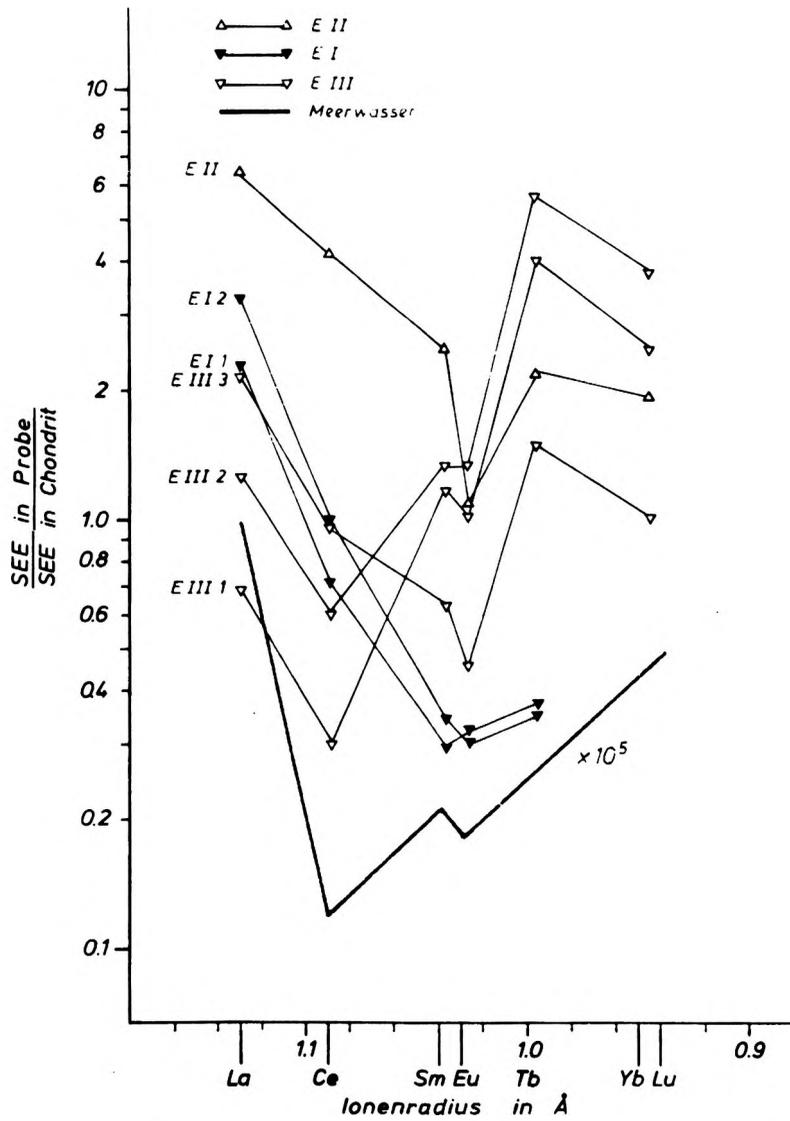


Abb. 19: SEE-Verteilungsmuster in Fluoriten von Eschwege

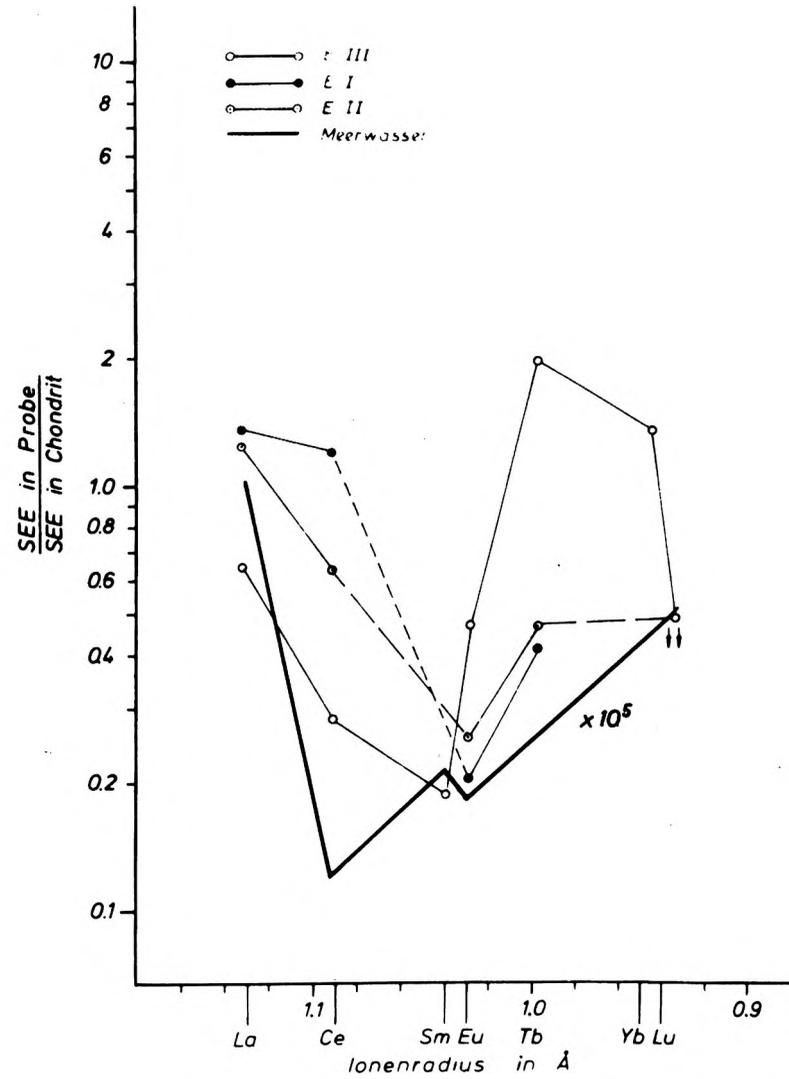


Abb. 20: SEE-Verteilungsmuster des Ausgangsmaterials von Eschwege (Karbonate enthalten viel CaF_2)

7.3 Geochemisches Modell der Fluoritgenese

Es sind bisher verschiedene Vorschläge zur Bildung von sedimentärem Fluorit gemacht worden. Das Problem hierbei ist, einen Prozeß herauszufinden, bei dem Fluor-Ionen um ein Vielfaches gegenüber dem normalen Meerwasser angereichert werden. Die Menge von 1,4 ppm Fluor ($7 \times 10^{-5} \text{M}$) und 400 ppm Calcium (10^{-2}M) führt zu einem Löslichkeitsprodukt, das kleiner ist als das Ionenaktivitätsprodukt von Flußspat ($1,2 \times 10^{-10} \text{M}^3$). Einfache Eindampfung des Meerwassers verändert das Verhältnis infolge von Karbonat- und Sulfatausfällung bei konstantem CO_2 -Druck sogar noch stärker, da die SO_4^{2-} -Ionen relativ angereichert werden und es deshalb zur weiteren Sulfatfällung kommen muß.

Lediglich vulkanogene Prozesse oder Zuflüsse vom Festland können eine genügende Fluormenge liefern, damit eine Fluoritsedimentation in Meeresbecken stattfinden kann. Ein Beispiel davon, welche Mengen Fluor heute durch vulkanische Entgasung an die Oberfläche gebracht werden, gibt das Tal der Zehntausend Dämpfe. Es liefert etwa 2×10^5 t Fluor pro Jahr (CORRENS, 1957).

GERMANN (1966) schlug vor, daß während der Frühdiagenese von kalkigen Sedimenten es zwangsläufig zur Fluoritbildung kommen müßte, da in den Porenwässern ein Anstieg der Ca-Ionen-Konzentration zu verzeichnen ist (v.ENGELHARDT 1973).

BORCHERT (1952) und FOCHTBAUER (1958) sehen im organischen Detritus den Grund für Fluorite in Sedimentgesteinen. Der Fluorit würde demnach diagenetisch gebildet sein. Dies erscheint aber fraglich, da marine Organismen mit Ausnahme von Knochensubstanzen nicht besonders reich an Fluor sind. Hypersalines Meerwasser, wie dies im Zechstein der Fall war, ist zudem noch ein lebensfeindliches Milieu, so daß die Zahl der Populationen dort sehr stark eingeschränkt wird. Auch russische Autoren (zitiert von KASAKOV & SOKOLOVA, 1950) kommen zu dem Ergebnis, daß in reinem Wasser und in Meeresbecken mit normaler Salinität eine Ausfällung von Fluorit ausgeschlossen werden muß. Deshalb ist nach den in den Abschnitten 7.2 und 7.3 beschriebenen Beobachtungen notwendig, daß jedes Modell, das die Bildung von Fluorit in marinen Sedimenten zu erklären versucht, auch gleichzeitig folgende Punkte erläutert:

- die Paragenese von Fluorit und Dolomit
- das Fehlen von Fluorit in Anhydrit-Schichten
- das Fehlen von Fluorit bei erhöhten Anhydritmengen in Karbonaten
- die Trennung von Anhydrit- und Dolomit-Schichten.

Betrachten wir ein Meeresbecken, z.B. eine Lagune wie in Abb.21 dargestellt. Während die Lösung im Becken eindampft, steigt der hydrostatische Druck des Meerwassers außerhalb des Beckens immer mehr. Daraus resultiert ein Durchfluß von Meerwasser durch die Poren der Barre. Die Beckenlösung mit höherer Dichte dringt ebenfalls in die Poren des Sediments. Irgendwo in der calcitischen Barre haben beide Lösungen die Möglichkeit sich teilweise oder ganz zu vermischen. Diese Mischung wird in ihrer Dichte leichter sein und wird von der Lösung mit der höheren Dichte sowie durch den hydrostatischen Druck des Meerwassers aufwärts bewegt und schließlich in die Lagune eindringen. Dort wird die verdünnte Lösung verdunsten und der Zyklus kann erneut beginnen.

Das Ergebnis dieses Prozesses ist, daß Meerwasser in die Lagune gedrückt wird, wobei folgende Ereignisse eintreten können:

- a) Durch Ausfällung von Gips oder Anhydrit wird bei hoher Salinität der Lösung die Ca^{2+} -Konzentration in einem stärkeren Verhältnis als die SO_4^{2-} -Konzentration reduziert, weil im Meerwasser die SO_4^{2-} -Konzentration 2,7 mal höher ist als die von Ca^{2+} .

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Die mikroskopische Untersuchung des Dünnschliffmaterials von 11 Fluorit-führenden Bohrungen im norddeutschen Raum und von zwei übertägigen Aufschlüssen führte zu den in Tabelle 4 aufgeführten petrologischen Ergebnissen. Danach ist eine Einteilung der Ausbildungsformen des Flußspats in vier Gruppen möglich:

- Feindispers verteilter Fluorit (Typ I) tritt ausschließlich in dolomitischen Gestein auf,
- Flußspatanreicherungen in Form von Schlieren (Typ II)
- und Anreicherungen in Form von Gängchen (Typ III) treten sowohl in dolomitischen als auch in calcitischen Gesteinen auf,
- kleine Fluoritkriställchen, die in linsenförmigen Hohlräumen auftreten.

Der feindispers verteilte Fluorit (Typ I) wird als primäre, marine Bildung angesehen, während Typ II und III bereits mobilisierten und nach unterschiedlich intensiver Migration rekristallisierten Fluorit darstellen.

Das geochemische Modell bietet eine Erklärung für die diagenetische Bildung von Fluorit in Zechsteinsedimenten. Es geht davon aus, daß Bedingungen vorlagen, durch die zunächst eine Dolomitisation des kalkigen Sediments eingeleitet wurde und in deren Verlauf die Änderung des Meerwasserchemismus die Fluoritbildung ermöglichte.

Diese Änderung wird einerseits hervorgerufen durch die während der Dolomitbildung freiwerdenden Komponenten Calcium (aus dem kalkigen Sediment) und Fluor (aus dem im Meerwasser vorliegenden MgF^+ -Komplex) als auch durch gleichzeitige $CaSO_4$ -Ausfällung aus dem Meerwasser und damit einhergehender Untersättigung der Lösung in bezug auf SO_4^{2-} . Daraus ist mit besonderer hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß Fluorit sich primär dort bildet, wo Ca^{2+} und F^- besonders hohe Aktivität aufweisen, nämlich im gerade dolomitierten Karbonat. Sekundärer Fluorit bildet sich durch diagenetische oder andere Vorgänge im Sediment, die eine Mobilisation und damit einen Transport bewirken. Zur Rekristallisation des Fluorits kann es dabei im dolomitischen Ausgangsgestein selbst oder aber in nicht dolomitierten Bereichen kommen.

Die Anwendung der Kriterien des beschriebenen geochemisch-genetischen Modells steht im Einklang mit folgenden Beobachtungen:

- unregelmäßig, fein verteilter Fluorit (Typ I) wurde in geringen Mengen ausschließlich in dolomitierten Karbonaten angetroffen,
- je höher die Sulfatmengen in den Hauptdolomit-Proben, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Fluorit im Probenrückstand. Es wurde beobachtet, daß bei ca. 5 % $CaSO_4$ kein CaF_2 auftritt,
- im Basalanhydrit, der jedoch nicht systematisch untersucht wurde, tritt Flußspat nicht auf.

Eine aus dem in Abschnitt 7.3 beschriebenen Modell ableitbare Beziehung zwischen Anhydritmächtigkeit und einem Dolomitierungsgrad konnte nicht untersucht werden, da die Mächtigkeitsdaten des Basalanhydrits nicht zur Verfügung standen. Es läßt sich aber vermuten, daß - vorausgesetzt ein ungestörtes, primäres Profil liegt vor - die Anhydritschichten dort mächtiger sein müssen, wo in liegenden Partien das kalkige Sediment besonders intensiv dolomitiert wurde, da dem Meeresbecken verstärkt Calcium zum ausreichend vorhandenen SO_4^{2-} zugeführt wurde. Dies könnte überhaupt auch die teilweise hohen und unterschiedlichen Anhydritmächtigkeiten erklären.

Ein genetischer Zusammenhang des Flußspats mit den Kalkalgen in den Zechstein-Dolomiten wird so erklärt, daß die Algenstrukturen als "Fluorit-Fallen" während der Zirkulation der Dolomitisationslösungen gedient haben. Die Kalkalgen sind jedoch nicht als Fluor-Spender anzusehen; ihr Porenraum scheint aber besonders für eine Fluoritisierung geeignet zu sein.

Auch hier ist das Trägergestein ausschließlich dolomitisch ausgebildet (Neuenkirchen 1). In Dünnschliffen von Eschwege wurde darüberhinaus auch beobachtet, daß sowohl Onkoidkerne als auch die Matrix Fluorit enthalten. Die hohen CaF_2 -Gehalte dieser küstennahen Bildung werden mit Fluor-reichen festländischen Zuflüssen und mit anschließenden Verdrängungen des frühdiaogenetischen Dolomits erklärt.

Aufgrund der notwendigen Extrapolationen bei den SEE in Fluoriten, können keine Differenzierungen bezüglich der Fluoritgenese innerhalb der einzelnen Bohrungen vorgenommen werden, da durch diese Methode sog. "Mischwerte" entstehen. Diese Werte sind mit erheblichen Fehlern behaftet. Die Deutung der CaF_2 -Genese anhand von SEE war nur bei Verden Z1 und Hoya Z1 unter Berücksichtigung von sog. Maximumwerten (wobei vorausgesetzt wird, daß die Schwankungen der SEE "parallel" auftreten) sowie bei Horstedt Z1 und Hohes Moor Z1 unter Verwendung von Tonmineral-freien Proben möglich.

Die Ergebnisse sind im Variationsdiagramm in Abb. 22 dargestellt und verdeutlichen eine marin-sedimentäre Bildung der Flußspäte. Bei den anderen Bohrungen war eine Interpretation aufgrund von SEE-Gehalten nur für die Genese des Karbonatgesteins möglich.

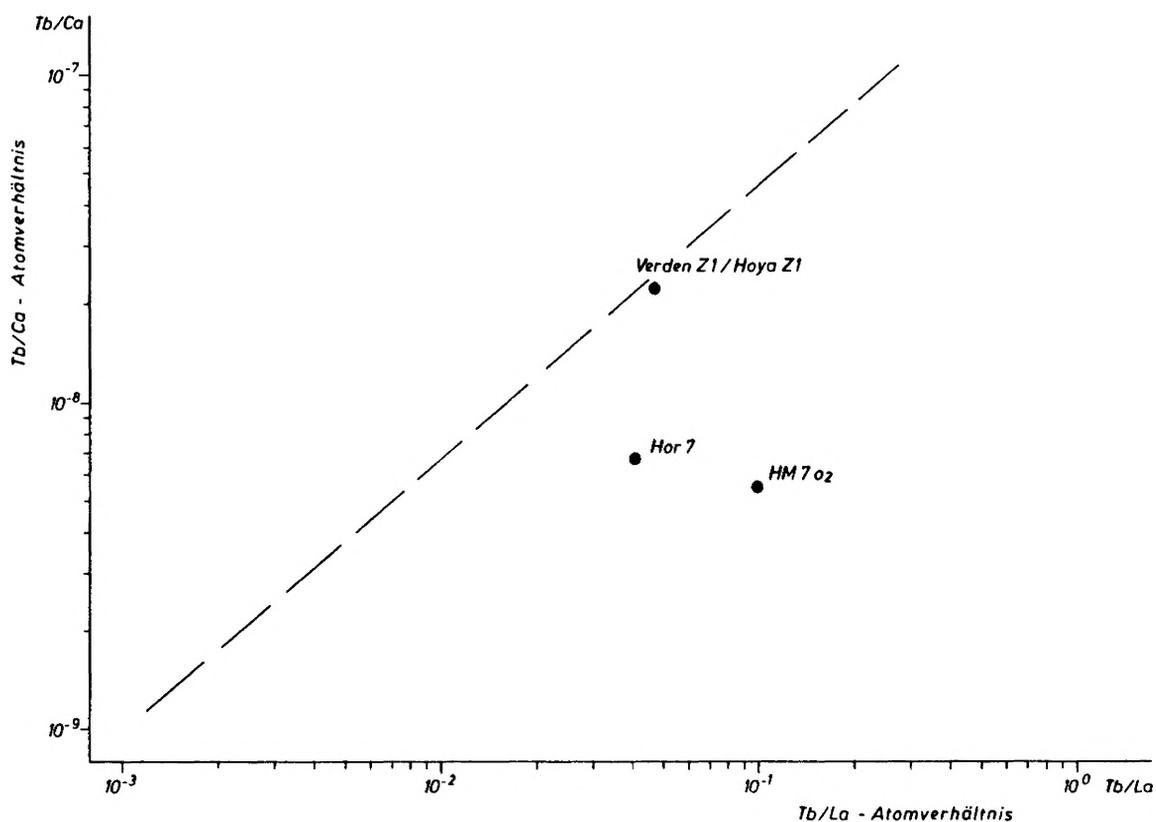


Abb. 22: Ergebnisse aus extrapolierten Maximumwerten (Verden Z1, Hoya Z1) sowie von Tonmineral-freien Proben (Horstedt Z1, Hohes Moor Z1)

8. WIRTSCHAFTLICHE ASPEKTE

Flußspat ist verglichen mit anderen mineralischen Rohstoffen von verhältnismäßig bescheidener wirtschaftlicher Bedeutung. Bei einer Weltjahresförderung von rund 4,2 Mio. t in 1976 und bei einem Preis von gegenwärtig ca. 240 DM pro Tonne hochwertigen Säurespats kommt dies auch zum Ausdruck. Dennoch ist Flußspat ein Rohstoff mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in der Industrie und verdient eine angemessene und stetige Aufmerksamkeit. Die Verarbeitung und Verwendung von Flußspat verdeutlicht folgende Abbildung.

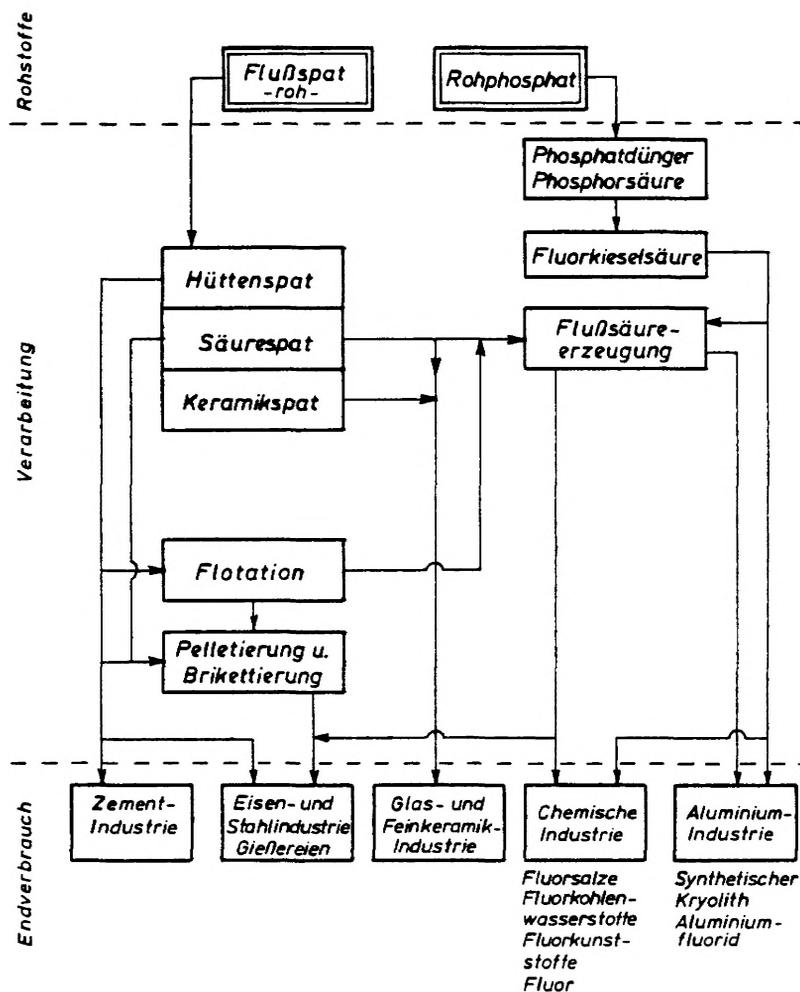


Abb. 23: Verarbeitung und Verwendung von Flußspat (aus CISSARZ et al. 1974, BfB/DIW)

Wie bereits von JACOB (1974) deutlich aufgezeigt, kommt der Kenntnis der Genese von Fluorit "in Anbetracht der erheblichen Kosten, die eine Lagerstättenuntersuchung unter Verwendung von Bohrgeräten verursacht" eine große Bedeutung zu. Bei vorliegender Kenntnis der Mineralgenese wird die Konzeption eines Bohrprogramms zur Erkundung und Ermittlung von Vorräten entscheidend beeinflusst.

Allgemein unterliegen sedimentäre Mineralanreicherungen den Regeln der Prospektion und Exploration von schichtgebundenen Lagerstätten. Ein verstärktes wirtschaftliches und bergmännisches Interesse an diesem Typ wird verständlich, wenn bei günstiger Teufe und entsprechender Dimension eine Großlagerstätte im Tagebau gewonnen werden kann.

LEEDER (1978) stellt nach kritischem Studium der zuständigen Literatur fest, "daß sich bei allen nennenswerten Lagerstätten "stratiformer" Art der metasomatische Charakter bestätigt hat". Versuche, sedimentäre Fluoritanreicherungen mit dem Hinweis auf stratiforme Großlagerstätten in Verbindung zu setzen, hält er für fragwürdig, da

- metasomatische Lagerstätten strukturellen Gegebenheiten unterliegen und Paragenesen zeigen, wie sie bei Gangmineralisationen anzutreffen sind,
- sedimentäre Fluoritvorkommen mit Gehalten "meist unter 1 %, selten bis 4 % und in bereits zweifelhaften Ausnahmefällen bis 10 % CaF_2 " unwirtschaftlich sind.

LEEDER (1978) empfiehlt deshalb die Verwendung von Zusätzen, wie "-metasomatisch", "-sedimentär" oder "unklarer Genese" zur Präzisierung des Begriffs "stratiform".

Die Häufigkeit, die Fraktionierung und die Elementquotienten der SEE stellen bei Untersuchungen der Fluoritgenese z.Z. ein entscheidendes Hilfsmittel dar. Sie könnten aber bei zunehmendem Bedarf in der Technik zur Erhöhung der SEE-Produktion - neben der aus den speziellen Seltenerdmineralen und aus dem Apatit - demnächst auch aus SEE-reichen, d.h. aus pegmatitisch-hydrothermalen Fluoriten beitragen.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- ALBERT, L. (1964): Geochemische Spurenelement-Untersuchungen der Karbonatabfolge des norddeutschen Zechsteins 2 (Staßfurt-Serie) zur Charakterisierung der Faziesbereiche. — Diss. TU Berlin: 62 S.; Berlin.
- ANONYM, (1979): Anwendung nuklearer Analysemethoden zur Erarbeitung von geochemischen Kenngrößen für die Exploration von Lagerstätten. — FU Berlin, HMI für Kernforschung, TU Berlin, HMI-B 302; Berlin.
- AMES, L.L. (1961): The metasomatic replacement of limestones by alkaline, fluoride-bearing solutions. — *Econ. Geol.*, 56: 730-739; New Haven.
- BARTOŠEK, J., KAŠPAREC, I. & ŠKUTHAN, B. (1971): Die Aktivierungsanalyse hilft bei der geophysikalischen Suche nach Fluoritlagerstätten. — *Z. f. angew. Geol.*, 17: 333-336; Berlin.
- BAXTER, J.W. (1963): Experimental replacement of oolitic limestone by fluorite. — *Trans. Ill. State Acad. Sci.*, 56: 53-58; Urbana.
- BOCK, R. & STRECKER, S. (1968): Direkte elektrometrische Bestimmung des Fluorid-Ions. — *Z. Analyt. Chem.*, 235, 4: 322-334; München.
- BORCHERT, H. (1952): Zur Geochemie des Fluors. — *Heidelberger Beitr. zur Min. und Petrogr.*, 3: 36-43; Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- BRATTER, P., JACOB, K.-H., LUCK, J., MÖLLER, P., RÜSICK, U. & SZACKI, W. (1972): Zur Fraktionierung der Seltenen Erden in Fluoriten. — *Erzmetall*, 25, 8: 389-394; Stuttgart.
- BRATTER, P., JACOB, K.-H., MÖLLER, P. & RÜSICK, U. (1972): Verteilungsmuster der Lanthaniden in Fluoriten der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg in Österreich. In: *Proceedings of the 2nd International Symposium on the Mineral Deposits of the Alps*. — *Geological Transactions and Reports*, Vol.15, Ljubljana.
- BRINKMANN, R. (1966): Abriß der Geologie. — 9.Aufl., Bd.2, 345 S.; Stuttgart (Enke).
- CISSARZ, A. et al. (1974): Untersuchungen über Angebot und Nachfrage mineralischer Rohstoffe - IV Flußspat - . — Bundesanstalt für Bodenforschung Hannover und Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin: 151 S.; Berlin/Hannover.
- CORRENS, C.W. (1957): Über die Geochemie des Fluors und Chlors. — *Neues Jb. Miner. Abh.*, 91: 239-256; Stuttgart.
- DULSKI, P. & MÖLLER, P. (1975): Neutronenaktivierungsspektrometrie und Neutronenaktivierungsanalyse in der geochemischen Analytik. — Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Bereich Kernchemie und Reaktor, BC 63, HMI-B 177; Berlin.
- ENGELHARDT, W. v. (1973): Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen (Sediment-Petrologie, Teil III). — 378 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- FOCHTBAUER, H. (1958): Die petrographische Unterscheidung der Zechsteindolomite im Emsland durch ihren Säurerückstand. — *Erdöl und Kohle*, 11: 689-693; Hamburg.
- FOCHTBAUER, H. (1964): Fazies, Porosität und Gasinhalt der Karbonatgesteine des norddeutschen Zechsteins. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, 114: 484-531; Hannover.
- FOCHTBAUER, H. & GOLDSCHMIDT, H. (1966): Beziehung zwischen Kalziumgehalt und Bildungsbedingung der Dolomite. — *Geol. Rundschau*, 55: 29-40; Stuttgart.
- FOCHTBAUER, H. & MÖLLER, G. (1977): Sedimente und Sedimentgesteine (Sediment-Petrologie, Teil II). — 3.Aufl., 784 S.; Stuttgart (schweizerbart).
- GERMANN, K. (1966): Ablauf und Ausmaß diagenetischer Veränderungen im Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias). — Diss. Univ. München, 122 S.; München.
- GUNDLACH, H., MÖLLER, P., PAREKH, P.P. & STOPPEL, D. (1976): Zur Genese des Fluorits auf den Barytgängen des Südwest-Harzes. — *Geol. Jb.*, (D), 20: 3-22; Hannover.

- HASKIN, L.A., HASKIN, M.A., FREY, F.A. & WILDEMAN, T.R. (1968): Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. — In: Origin and distribution of the elements. L.H. AHRENS (eds.), Intern. Ser. Monographs Earth Sci. 30: 889-912; Oxford.
- HØGDAHL, O.T., MELSON, S. & BOWEN, V.T. (1968): Neutron activation analysis of Lanthanide elements in seawater. — In: Trace Inorganics in Water, Adv. Chem. Ser. 73: 308-325; Washington.
- INGRAM, B.L. (1970): Determination of Fluoride in Silicate Rocks without Separation of Aluminium Using a Specific Ion Electrode. — Anal. Chem., 42: 1825; Washington.
- JACOB, K.-H. (1974): Deutung der Genese von Fluoritlagerstätten anhand ihrer Spurenelemente - insbesondere an fraktionierten Seltenen Erden. — Diss. TU Berlin, 99 S.; Berlin.
- JAGNER, D. & PAVLOVA, V. (1972): A Standard Addition Titration Method for the Determination of Fluorine in Silicate Rocks. — Anal. Chim. Acta, 60: 153-158; Amsterdam.
- JEFFRIES, C.D. (1951): Occurrence of fluorine in limestones and dolomites. — Soil Sci., 71: 287-289; Baltimore.
- KASAKOV, A.V. & SOKOLOVA, E.I. (1950): Conditions of the formation of fluorite in sedimentary rocks (The fluorite system). — Akad. Nauk SSSR, Inst. Geol. Nauk, Trudy, 114, Geol. Ser. no.40, 22-64; Moscow.
- KADING, K.-C. (1978): Stratigraphische Gliederung des Zechsteins im Werra-Fulda-Becken. — Geol. Jb. Hessen, 106: 123-130; Wiesbaden.
- KLIOUMIS, S. (1972): Die fazielle Entwicklung des Zechsteins im westemsländischen Raum unter besonderer Berücksichtigung der Karbonate. — Diss. FU Berlin, 148 S.; Berlin.
- KORITNIG, S. (1951): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors (mit besonderer Berücksichtigung der Sedimente). — Geochim. Cosmochim. Acta, 1: 89-116; Oxford.
- KRÜGER, P. (1962): Über ein Vorkommen von syngenetisch-sedimentärem Fluorit im Plattendolomit des Geraer Beckens. — Bergakademie, 14, 11: 742-750; Freiberg.
- KRÜGER, P. & OSSENKOPF, W. (1969): Zur Kenntnis des sedimentären Fluorits im Plattendolomit von Caaschwitz, Bezirk Gera. — Z. f. angew. Geol., 15, 8: 414-419; Berlin.
- LEEDER, O. (1966): Geochemie der Seltenen Erden in natürlichen Fluoriten und Kalziten. — Freiburger Forschungshefte, C 206, 137 S.; Leipzig.
- LEEDER, O. (1967): Die Einstufung von mitteleuropäischen Ganglagerstätten mit Hilfe des Gehalts an Seltenen Erden. — Freiburger Forschungshefte, C 209: 99-120; Leipzig.
- LEEDER, O. (1978): Fluorit. — 266 S.; Leipzig (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- LIST, K.-A. (1975): Über ein Flußspatvorkommen in den Dolomiten des Mittleren Zechsteins (Ca₂) westlich von Eschwege. — Der Aufschluß, 26: 487-491; Heidelberg.
- LUTZE, H. (1974): Ein Beitrag zur Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse bei der Fluoriterkundung. — Z. f. angew. Geol., 20, 11: 485-490; Berlin.
- ANONYM, (1978): Mineralische Rohstoffe - Märkte und Perspektiven -. — Der Bundesminister für Wirtschaft, Studienreihe 21: 100 S.; Bonn.
- MÖLLER, P. & KUBANEK, F. (1976): Role of Magnesium in Nucleation Processes of Calcite, Aragonite and Dolomite. — N. Jb. Miner. Abh., 126: 199-220; Stuttgart.
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P. & SCHNEIDER, H.-J. (1976): The Application of Tb/Ca-Tb/La Abundance Ratios to Problems of Fluorspar Genesis. — Miner. Deposita, 11: 111-116; Berlin.
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P. & SIMON, P. (1976): Seltene Erden als geochemische Indikatoren für die Genese von Fluorit und Calcit auf Gang- und Kluftlagerstätten im Weserbergland (Nordwest-Deutschland) und benachbarten Gebieten. — Geol. Jb., (D), 20: 77-112; Hannover.

- MÜLLER, P. & RAJAGOPALAN, G. (1976): A geochemical model for dolomitisation based on material balance: part I. — *Geol. Jb.*, (D), 20: 41-56; Hannover.
- MÜLLER, P., RAJAGOPALAN, G. & GERMANN, K. (1976): A geochemical model for dolomitisation based on material balance: part II. — *Geol. Jb.*, (D), 20: 57-76; Hannover.
- MÜLLER, P., SCHULZ, S. & JACOB, K.-H. (einger.): Formation of fluorite in sedimentary basins. — *Chem. Geol.*, Amsterdam.
- MORTEANI, G. (1977): Bericht über einige Forschungsergebnisse und Aspekte zur Entwicklung des Gemeinschaftsprojektes für geochemische Lagerstättenforschung der Technischen Universität, der Freien Universität und des Hahn-Meitner-Institutes für Kernforschung Berlin (GeGL). — *Z. Förd. Bergbaus u. Hüttenw. TU Berlin*, 2: 1-7; Berlin.
- MÜLLER, G. (1964): Methoden der Sedimentuntersuchung (Sediment-Petrologie, Teil I). — 303 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- MÜLLER, G., IRION, G. & FÖRSTER, U. (1972): Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg-Carbonates in the lacustrine environment. — *Naturw.*, 59: 158-164; Berlin, Heidelberg, New York.
- OLIVER, R.T. & CLAYTON, A.G. (1970): Direct determination of fluoride in miscellaneous fluoride materials with the Orion Fluoride Electrode. — *Anal. Chim. Acta*, 51: 409-415; Amsterdam.
- OSSENKOPF, P. (1964): Mineralogische und geochemische Untersuchung des sogenannten Dolomitsandes im Aufschluß Caaschwitz. — *Z. angew. Geol.*, 10: 72-75; Berlin.
- PALMER, T.A. (1972): Direct determination of fluoride in aluminium reduction materials by using an ion-selective electrode. — *Talanta*, 19: 1141-1145; New York.
- PHILIPSBORN, H. v. (1967): Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen. — 2.Aufl., 319 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- QUESTER, H. (1964): Petrografie des erdgashöffigen Hauptdolomits im Zechstein 2 zwischen Weser und Ems. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, 114: 461-483; Hannover.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1955a): Über saline Sedimentation. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, 105: 593-645; Hannover.
- RICHTER-BERNBURG, G. (1955b): Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, 105: 843-854; Hannover.
- RÜSLER, H.J. & LANGE, H. (1976): Geochemische Tabellen. — 2.Aufl., 674 S.; Stuttgart (Enke).
- SCHNEIDER, H.J. (1954): Die sedimentäre Bildung von Flußspat im Oberen Wettersteinkalk der nördlichen Kalkalpen. — *Abh. Bayer. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., N.F.*, 66: 37 S.; München.
- SCHNEIDER, H.J., MÜLLER, P. & PAREKH, P.P. (1975): Rare Earth Distribution in the Fluorites and Carbonate Sediments of the East-Alpine Mid Triassic Sequences in the Nördliche Kalkalpen. — *Miner. Deposita*, 10: 330-344; Berlin.
- SMYKATZ-KLOSS, W. (1966): Sedimentpetrographische und geochemische Untersuchungen an Karbonatgesteinen des Zechsteins. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 13: 207-231 (Teil I: Methodischer Teil), 13: 232-268 (Teil II: Spezieller Teil); Berlin, Heidelberg.
- SOETE, D. de, GIJBELS, R. & HOSTE, J. (1972): Neutron Activation Analysis. — In: *Chem. Analysis*, 34; 836 S.; London, New York (John Wiley & Sons).
- USDOWSKI, H.E. (1967): Die Genese von Dolomit in Sedimenten. — In: *Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen*, 4: 95 S.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- WEIDNER, T. (1963): Ein Flußspatvorkommen in Schleswig-Holstein. — *Der Aufschluß*, 14: 174; Heidelberg.
- WOLFF, P. (1967): Charakterisierung verschiedener Fluorite Süddeutschlands durch ihre Gehalte an Yttrium, Seltenen Erden und anderen Spurenelementen. — *Diss. TU Berlin*, 91 S.; Berlin.
- ZIEHR, H., MATZKE, K., OTT, G. & SAWARY, E. (1978): Flußspat im Zechsteindolomit bei Eschwege, Hessen. — *Der Aufschluß, Sonderband 28*: 248-259; Heidelberg.

10. TABELLEN DER ANALYSENDATEN UND ABBILDUNGEN DER SEE-EXTRAPOLATIONEN

Tab. 5a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Verden Z1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	.La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs
V 31 a	0.75	1.92	0.298	0.030	0.021	0.082	0.027	2.1	0.123
V 31 b	1.50	3.96	0.650	0.063	0.053	0.021	0.020	5.0	0.280
V 32 a	0.85	2.21	0.354	0.028	0.023	0.082	0.039	3.1	0.095
V 32 d	0.76	1.89	0.355	0.030	0.024	0.080	0.041	3.3	0.144
V 33 a	0.57	1.54	0.265	0.019	0.018	0.070	0.030	2.7	0.072
V 33 b	0.50	1.35	0.228	0.020	0.012	0.058	0.020	2.2	0.062
V 33 c	1.91	2.64	0.282	0.021	<0.01	0.050	0.027	2.7	0.149
V 35 a	0.44	1.17	0.238	0.018	<0.01	0.060	0.024	2.5	0.093
V 36 b	0.60	1.55	0.278	0.023	<0.01	0.050	0.032	2.8	0.075
V 43 a	0.63	1.85	0.296	0.022	<0.01	0.064	0.037	3.1	0.180
V 43 c	0.54	1.47	0.241	0.017	0.017	0.057	0.030	2.4	0.100
V 54	1.42	3.54	0.591	0.056	0.047	0.015	0.058	5.0	0.230
Mittelwert	0.88	2.10 (0.43)	0.340	0.030	<0.021	0.057	0.032	3.1	

Tab. 5b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Verden Z1 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
V 31 a	1.75	8.9	2.27	0.085	<0.1	0.62	0.38	37	3.7	67
V 31 b	2.51	11.9	2.94	0.100	0.13	0.83	0.50	48	4.7	79
V 32 a	2.64	11.7	2.53	0.090	<0.05	0.59	0.40	38	4.6	61
V 32 d	1.05	6.5	1.54	0.049	<0.1	0.38	0.27	25	2.4	45
V 33 a	1.28	10.5	2.57	0.052	<0.05	0.34	0.42	44	2.0	33
V 33 b	1.50	9.6	2.09	0.066	<0.05	0.49	0.38	36	3.7	51
V 33 c	1.85	18.1	4.01	0.063	<0.1	0.33	0.73	74	3.0	45
V 35 a	2.01	17.8	4.02	0.112	<0.1	0.74	0.75	79	5.4	78
V 36 b	1.71	12.7	2.95	0.080	<0.05	0.31	0.52	55	2.0	35
V 43 a	3.05	16.4	3.62	0.106	<0.1	0.84	0.67	60	6.0	84
V 43 c	4.64	26.4	5.12	0.134	<0.1	0.93	0.89	100	7.1	96
V 54	2.66	21.5	4.79	0.126	<0.1	0.88	0.85	85	5.5	73

⁺ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

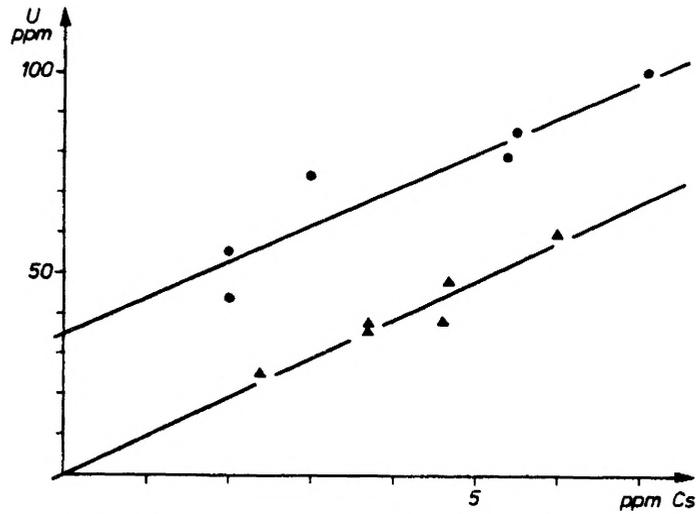


Abb. 24: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Verden Z1

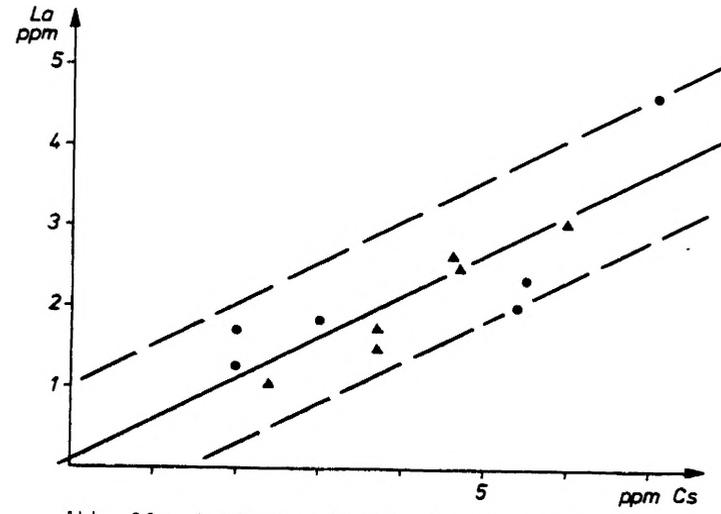


Abb. 26: La-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Verden Z1

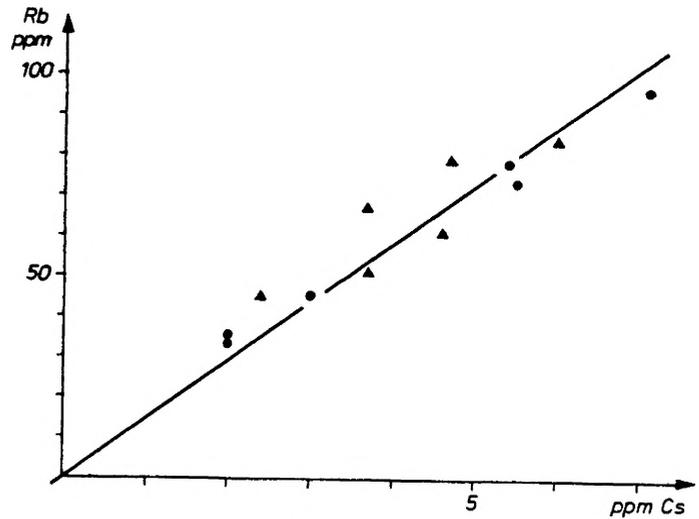


Abb. 25: Rb/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Verden Z1

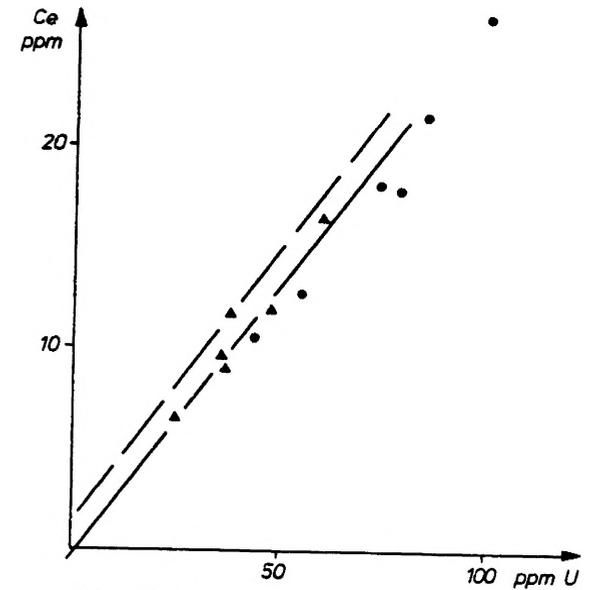


Abb. 27: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Verden Z1

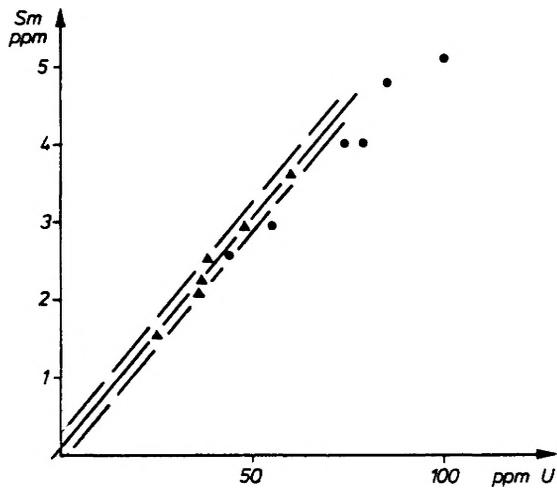


Abb. 28: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Verden Z1

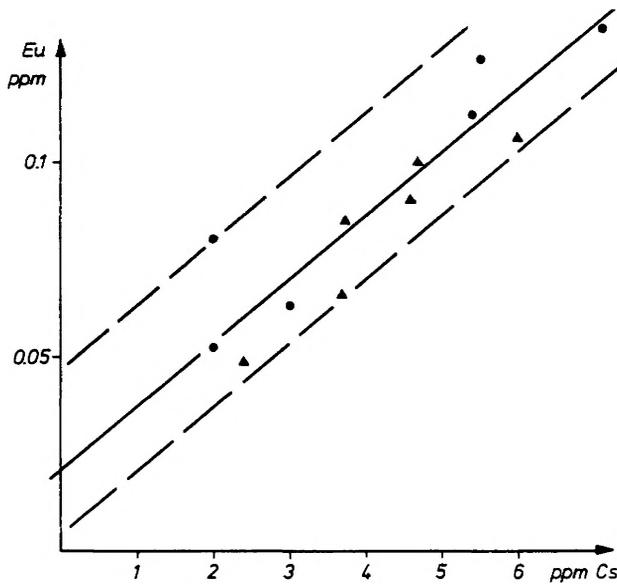


Abb. 29: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Verden Z1

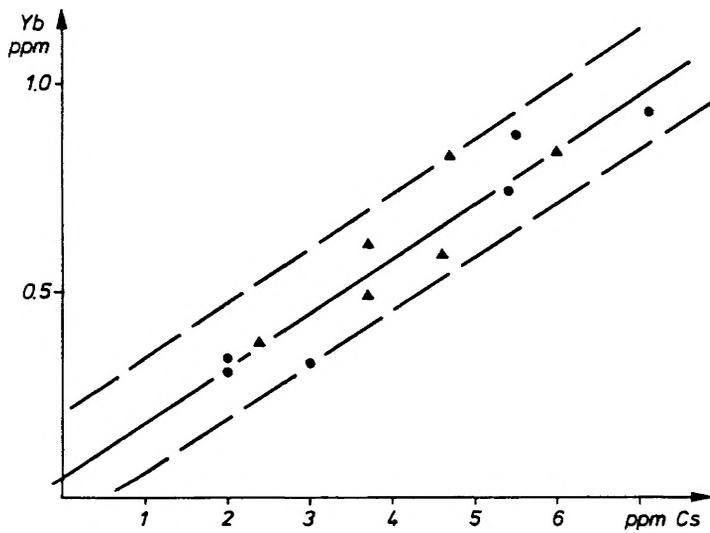


Abb. 30: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Verden Z1

Tab. 6a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Hoya Z1 (Ce-Wert nach de SOETE et al. (1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs
Hy 169 a	2.40	5.20	0.18	0.077	--	<0.24	--	3.6	0.54
Hy 176 b	1.22	2.90	0.10	--	<0.024	--	--	3.2	0.32
Hy 184 c	0.38	1.22	--	0.016	--	0.07	0.030	1.8	0.40
Hy 184 d	0.41	1.17	0.21	<0.020	<0.08	<0.04	0.020	2.3	0.10
Hy 184 e	0.37	0.41	0.06	<0.012	--	--	--	1.5	--
Hy 185 a	0.53	1.78	--	0.033	--	0.09	--	4.0	0.18
Hy 185 b	0.49	1.09	0.06	--	--	--	--	2.5	--
Hy 185 c	0.48	1.36	--	0.017	0.013	0.05	0.038	2.7	0.06
Hy 185 d	0.66	1.47	--	--	--	--	--	3.6	--
Hy 185e/f	0.54	1.45	0.25	0.018	<0.09	0.06	0.025	2.6	0.08
Hy 188 b	0.68	1.70	0.09	--	--	0.08	--	4.9	0.17
Mittelwert	0.74	1.80 (0.18)	0.14	0.032	--	0.07	0.028	3.0	

Tab. 6b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Hoya Z1 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
Hy 169 a	2.91	18.2	3.56	0.128	<0.1	1.1	0.72	27.5	5.7	100
Hy 176 b	4.84	14.2	2.34	0.163	<0.1	1.7	0.48	13.5	10.0	130
Hy 184 c	1.57	11.1	2.45	0.071	<0.1	0.57	0.42	42	4.2	54
Hy 184 d	2.55	21.7	5.46	0.140	<0.1	0.9	0.94	94	5.4	75
Hy 184 e	1.02	6.3	1.33	0.065	<0.1	0.2	0.24	10.2	1.2	23
Hy 185 a	1.69	17.7	3.76	0.118	<0.1	0.94	0.74	30.5	4.9	84
Hy 185 b	1.25	6.3	1.32	0.046	<0.05	0.28	0.24	9.8	1.6	31
Hy 185 c	1.84	14.8	3.34	0.084	<0.1	0.60	0.62	25	3.7	66
Hy 185 d	2.45	22.8	4.95	0.127	<0.1	0.85	0.94	115	6.2	86
Hy 185e/f	3.29	23.6	6.30	0.121	<0.1	0.81	1.07	110	6.2	90
Hy 188 b	5.42	32.4	6.52	0.209	0.15	1.7	1.28	150	8.8	130

⁺ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

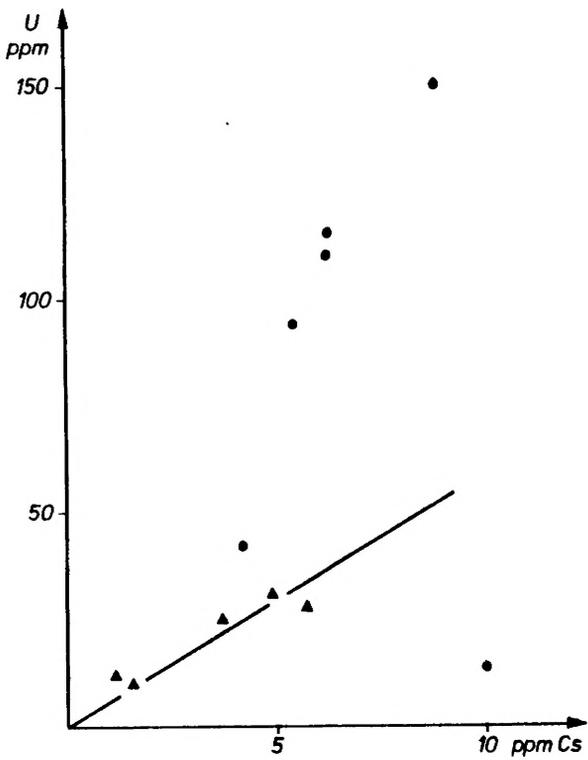


Abb. 31: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Hoya Z1

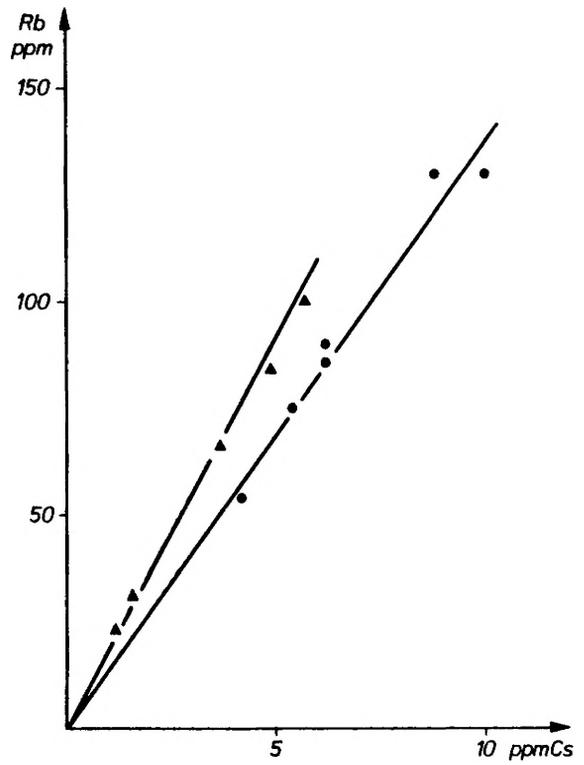


Abb. 32: Rb/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Hoya Z1

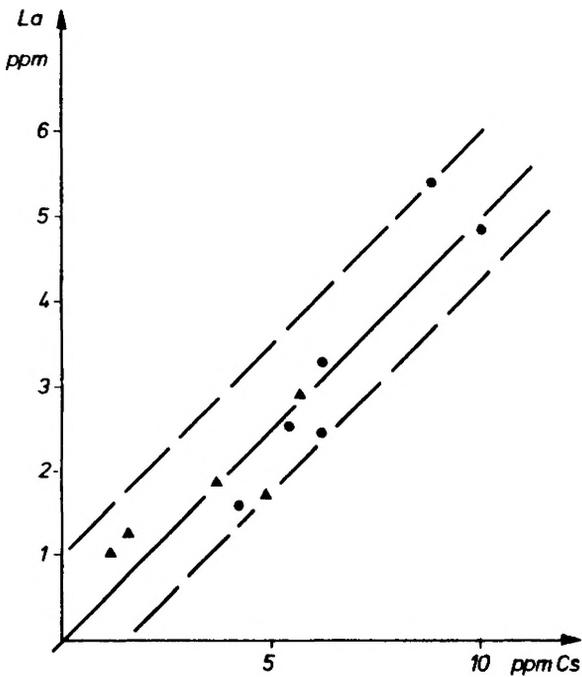


Abb. 33: La-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hoya Z1

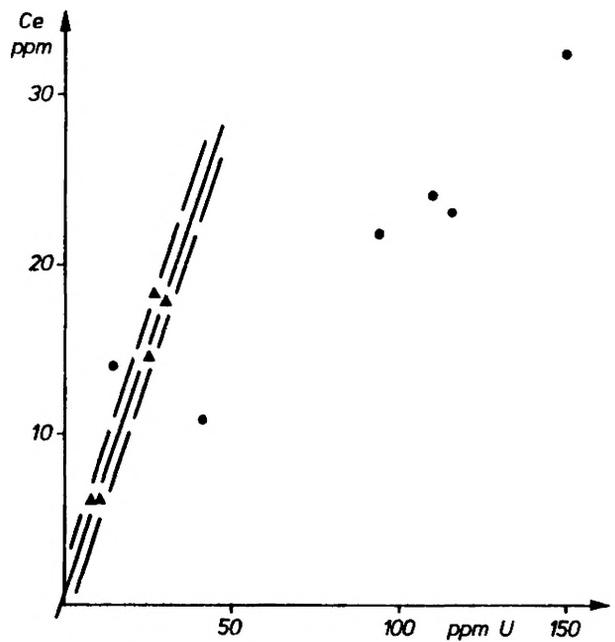


Abb. 34: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hoya Z1

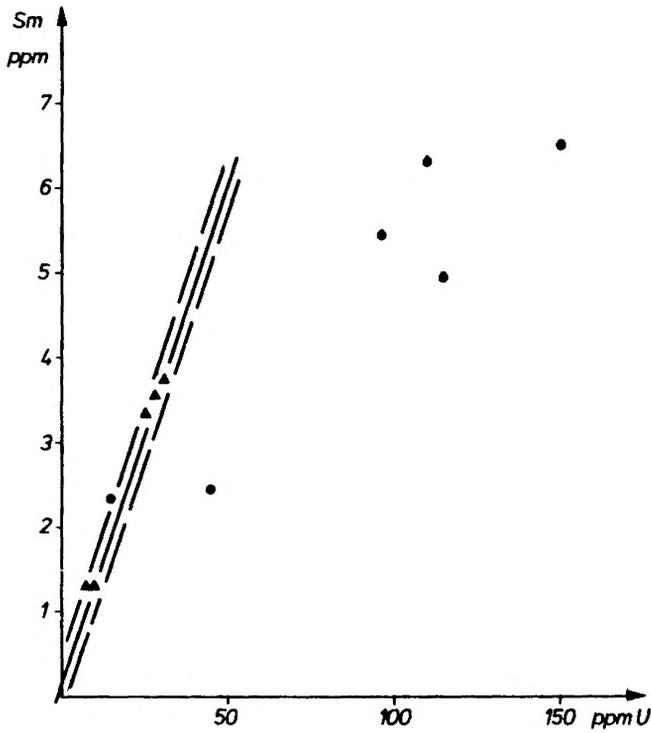


Abb. 35: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hoya Z1

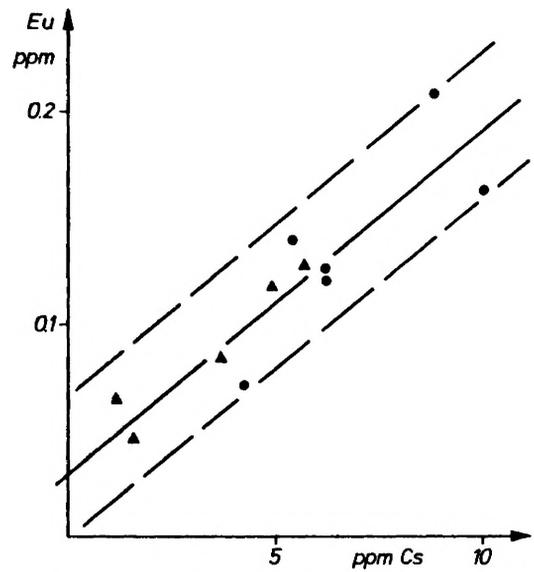


Abb. 36: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hoya Z1

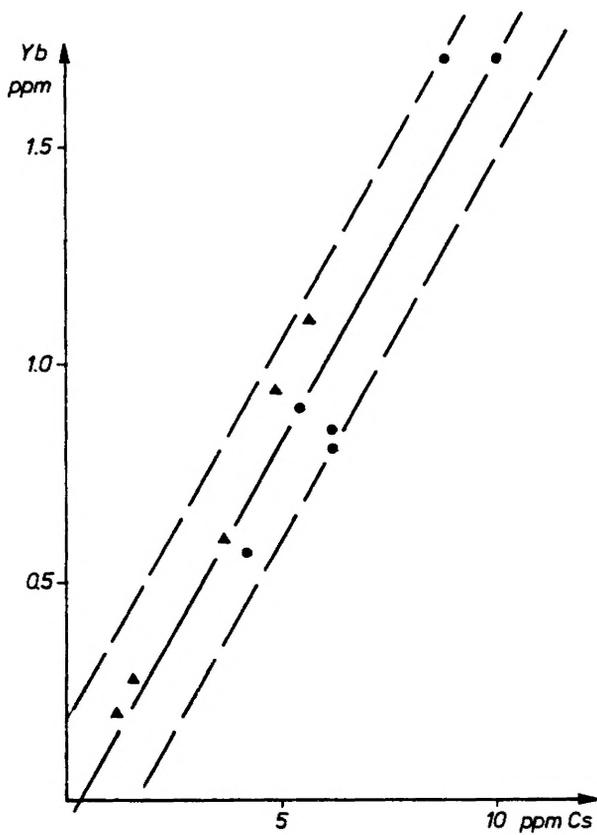


Abb. 37: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hoya Z1

Tab. 7a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Horstedt Z1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs
Hor 4	0.16	0.85	0.160	0.008	<0.01	<0.01	0.028	2.5	0.06
Hor 5	0.15	0.84	0.178	0.007	<0.01	0.029	0.028	3.1	0.04
Hor 7	0.14	0.68	0.118	0.010	<0.01	0.024	0.017	1.3	0.04
Hor 123	0.35	1.34	0.230	0.019	<0.01	0.044	0.034	2.5	0.12
Mittelwert	0.20	0.93 (0.00)	0.172	0.011	<0.01	0.032	0.027	2.3	

Tab. 7b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Horstedt Z1 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
Hor 4	0.37	1.48	0.33	0.008	<0.02	0.071	0.055	5.2	0.19	4
Hor 5	0.51	5.1	1.07	0.014	<0.03	0.11	0.21	8.9	0.43	7
Hor 7	0.29	0.95	0.18	0.014	<0.03	0.07	0.029	2.2	0.10	<5
Hor 123	2.88	11.8	2.38	0.120	<0.1	1.1	0.46	32.0	8.8	130

+ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

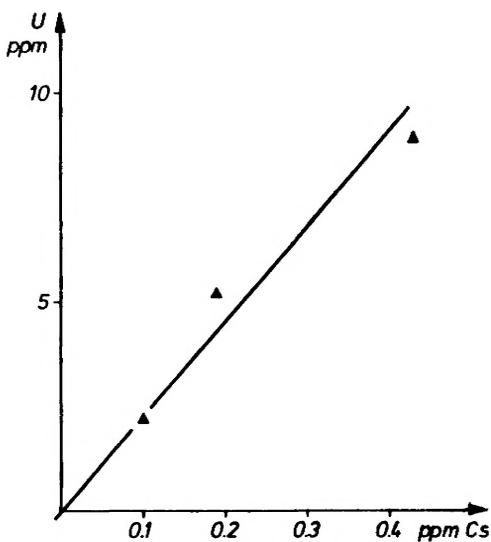


Abb. 38: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Horstedt Z1

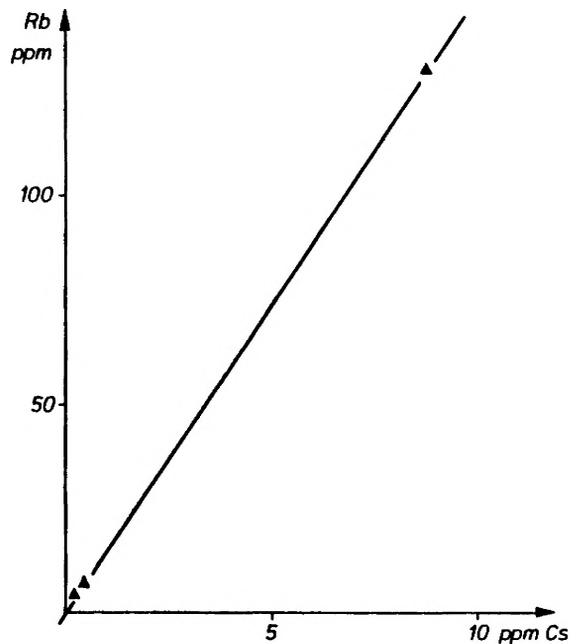


Abb. 39: Rb/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Horstedt Z1

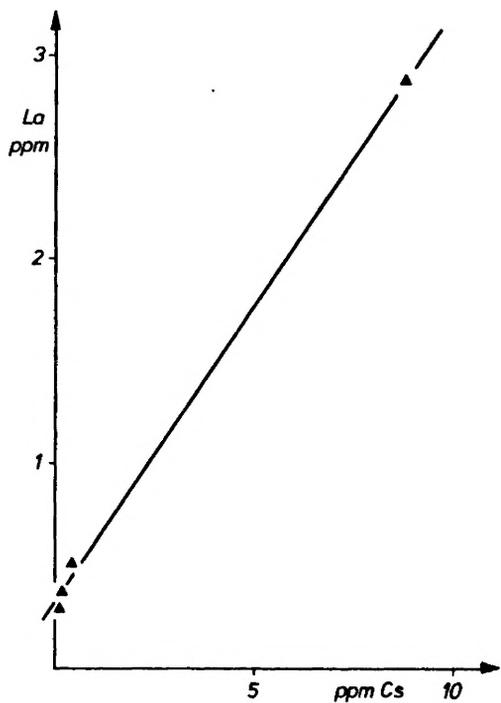


Abb. 40: La-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Horstedt Z1

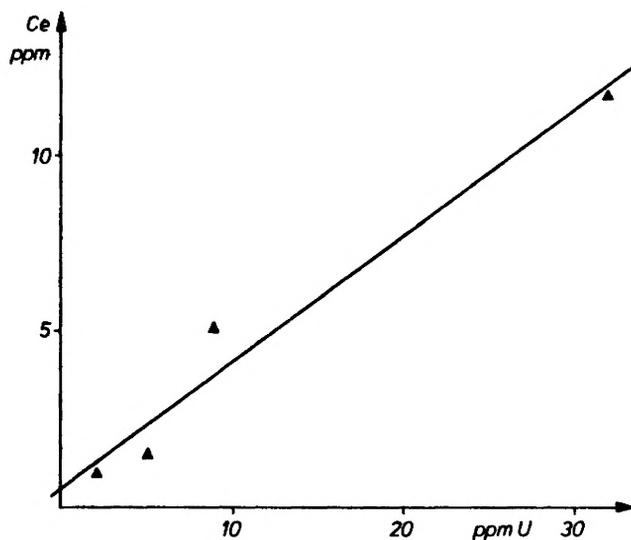


Abb. 41: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Horstedt Z1

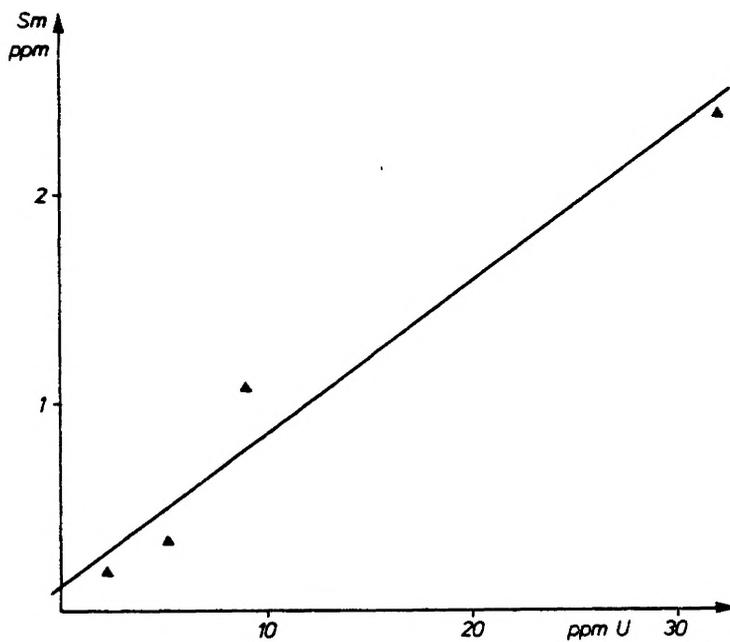


Abb. 42: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Horstedt Z1

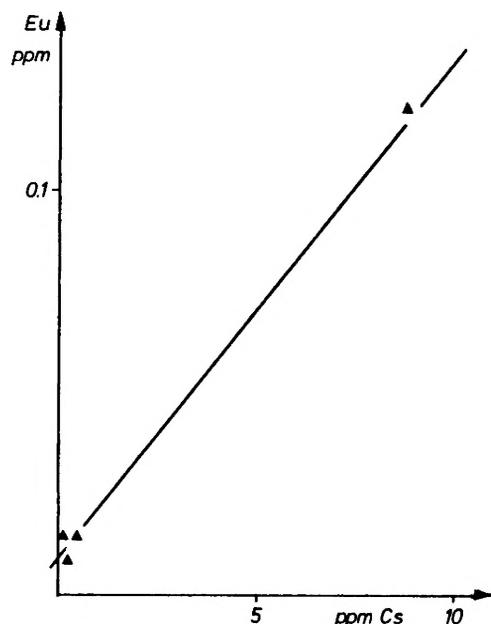


Abb. 43: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Horstedt Z1

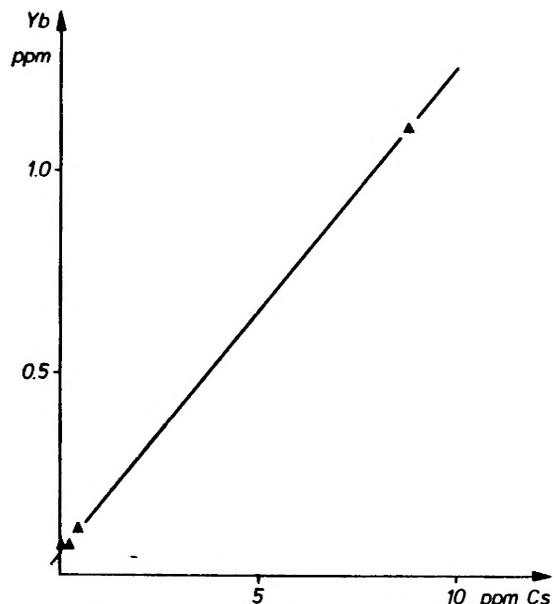


Abb. 44: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Horstedt Z1

Tab. 8a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Holthusen 1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
H 70/1	0.90	2.10	0.347	0.030	0.028	0.10	0.034	3.0	0.15	2.6
H 71/2	1.83	4.40	0.678	0.079	0.046	0.17	0.042	2.2	0.23	4.2
H 72	1.78	4.17	0.634	0.084	0.060	0.20	0.043	2.7	0.21	3.7
H 73/1	1.42	3.69	0.604	0.057	0.056	0.17	0.057	4.8	0.26	4.1
Mittelwert	1.48	3.59 (1.86)	0.566	0.063	0.048	0.16	0.044	3.2		

Tab. 8b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Holthusen 1 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
H 70/1	4.02	16.6	3.92	0.210	<0.1	1.23	0.73	58	6.5	100
H 71/2	5.88	13.6	2.28	0.166	0.12	0.91	0.39	28	5.5	90
H 72	2.11	8.0	1.81	0.108	<0.05	0.55	0.31	25	2.9	47
H 73/1	6.3	17.3	2.83	0.216	<0.1	1.22	0.49	45	6.9	113

+ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

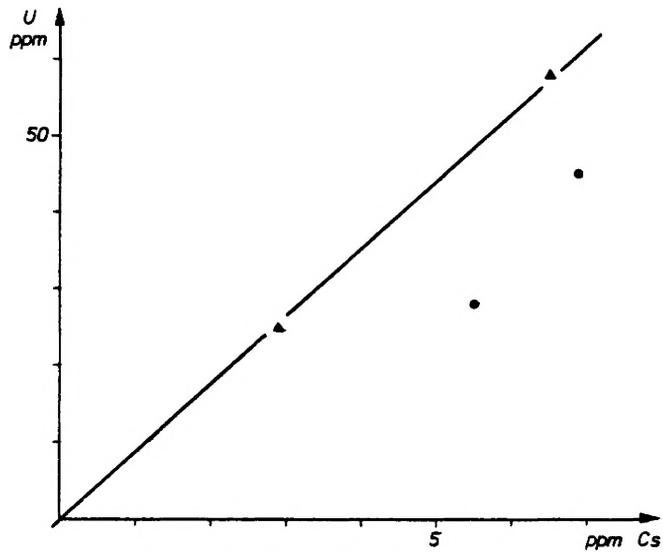


Abb. 45: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Holt-
husen 1

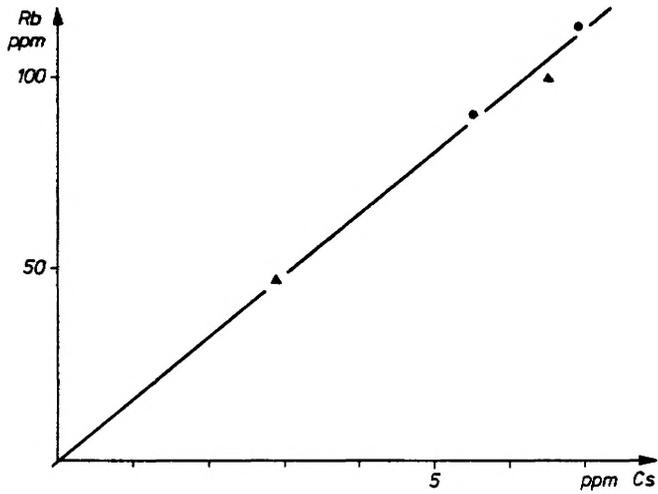


Abb. 46: Rb/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Holt-
husen 1

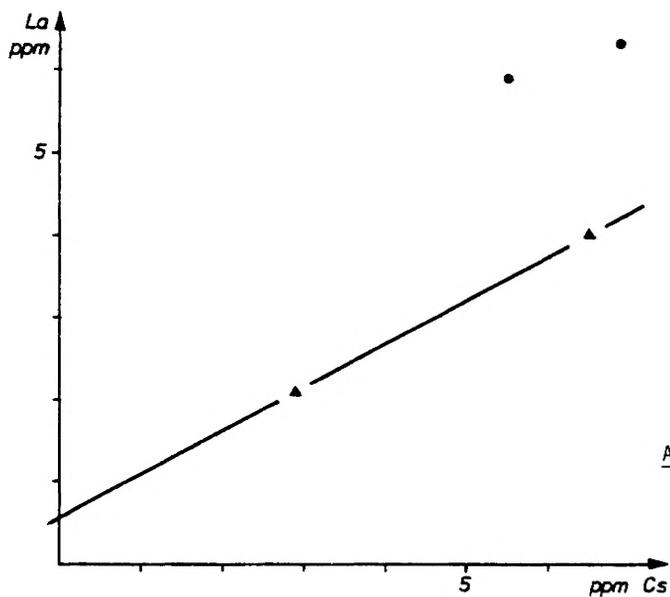


Abb. 47: La-Extrapolation für Fluorite
der Bohrung Holt-
husen 1

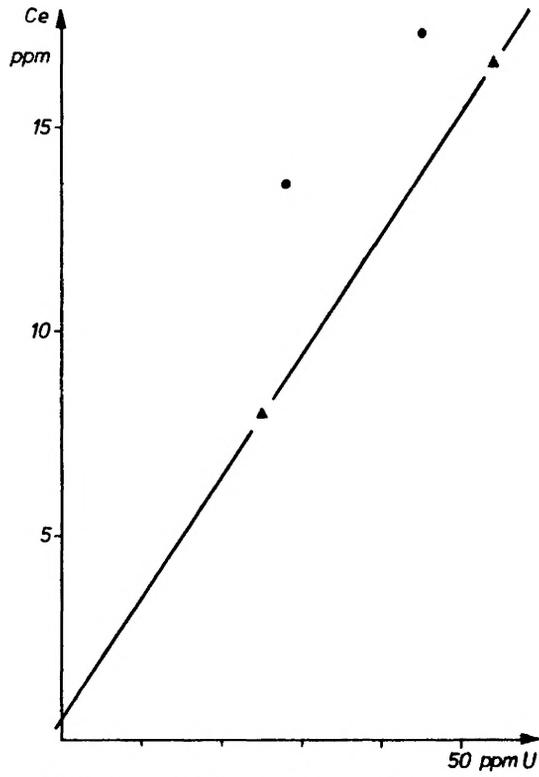


Abb. 48: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Holthusen 1

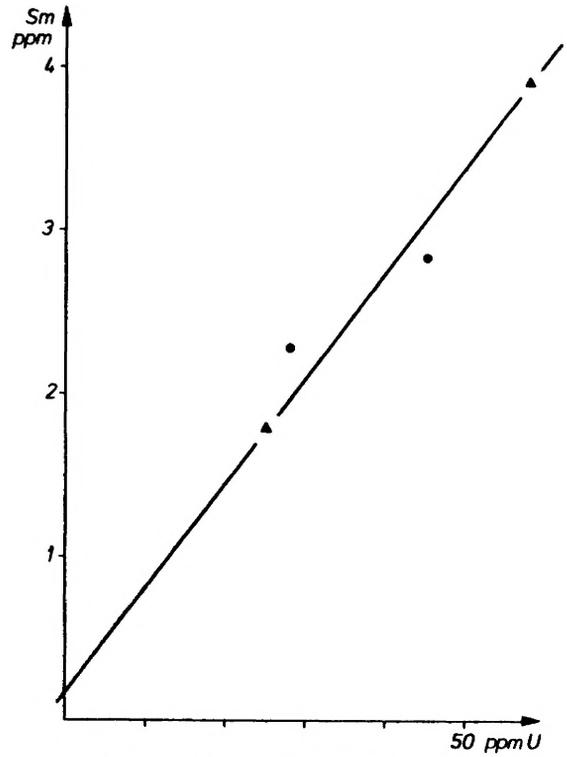


Abb. 49: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Holthusen 1

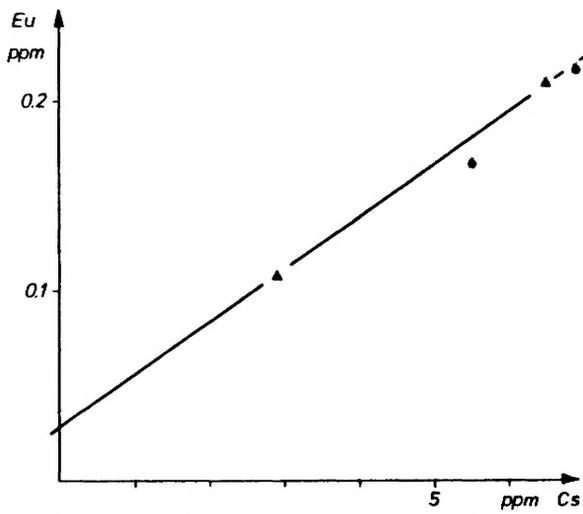


Abb. 50: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Holthusen 1

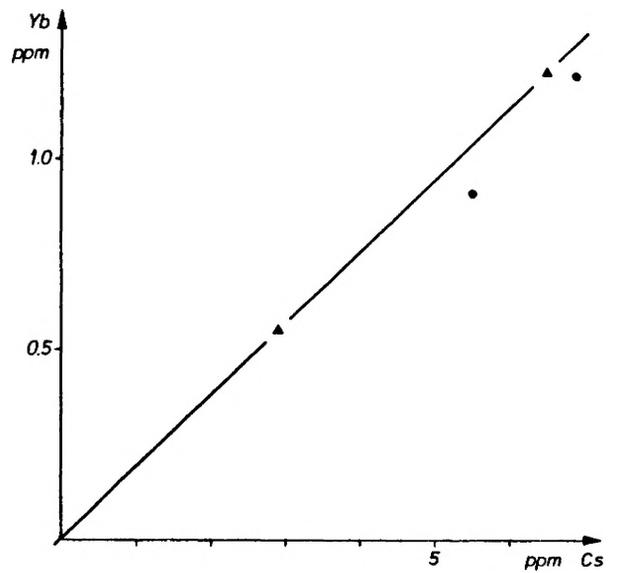


Abb. 51: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Holthusen 1

Tab. 9: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Kalle 1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
K 1	1.38	3.40	0.593	0.032	0.02	0.12	0.066	6.0	0.27	4.4
K 3	0.57	1.41	0.293	0.025	0.02	0.06	0.022	2.6	0.07	2.0
K 4	1.13	2.62	0.379	0.032	0.03	0.07	0.039	3.6	0.15	2.0
K 5	2.01	4.00	0.583	0.048	0.02	0.17	0.065	4.8	0.20	3.9
Mittelwert	1.27	2.86 (0.59)	0.462	0.034	0.02	0.10	0.048	4.2		

Tab. 10: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Adorf Z1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
A 1b	0.23	0.84	0.15	0.011	<0.01	<0.1	0.020	2.1	0.05	<1
A 2	2.67	5.60	0.78	0.118	0.07	0.27	0.038	2.0	0.84	10
A 3a	0.31	1.12	0.20	0.015	<0.02	<0.1	0.030	3.6	0.08	<1
A 4	0.17	0.74	0.15	0.007	<0.01	<0.1	0.014	2.9	<0.1	<1
Mittelwert	0.84	2.08 (0.67)	0.32	0.038	--	--	0.026	2.6		

Tab. 11: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Dalum Z3 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
D 1	0.43	1.18	0.245	0.017	<0.02	<0.1	0.033	4.2	0.12	<1
D 2	0.50	1.51	0.309	0.021	<0.02	<0.1	0.042	5.6	0.07	<1
D 3	0.54	2.10	0.484	0.016	<0.02	0.05	0.069	10.0	0.15	<1
D 4	0.31	0.86	0.183	0.016	<0.01	<0.1	0.022	3.3	0.07	<1
D 5	0.43	1.23	0.268	0.019	<0.02	0.05	0.033	4.7	0.08	<1
Mittelwert	0.44	1.38 (0.00)	0.298	0.018	<0.02	<0.1	0.040	5.6		

Tab. 12a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Neuenkirchen 1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
N II 40	0.22	0.96	0.199	0.011	0.020	0.100	0.034	2.7	0.06	1.0
N III 49	0.97	2.09	0.349	0.040	0.027	0.098	0.007	2.3	0.14	0.5
N V 51	1.71	3.51	0.460	0.050	0.027	0.125	0.047	3.1	0.15	1.8
N III 64	1.69	3.49	0.398	0.055	0.032	0.140	0.023	1.7	0.29	3.0
N IV 65	2.72	4.92	0.533	0.068	0.036	0.143	0.043	2.2	0.32	2.7
Mittelwert	1.46	2.99 (1.69)	0.388	0.045	0.031	0.127	0.031	2.4		

Tab. 12b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Neuenkirchen 1 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
N II 40	2.40	10.4	2.25	0.5	<0.5	0.21	0.40	45	<1.0	<10
N III 49	3.59	17.4	3.41	0.110	<0.1	0.51	0.61	70	5.9	69
N V 51	5.48	14.6	2.34	0.066	<0.1	0.47	0.35	38	3.3	42
N III 64	5.08	13.8	2.16	0.130	<0.15	0.68	0.34	30	8.6	103
N IV 65	3.35	7.3	0.99	0.075	<0.06	0.25	0.13	12	3.2	37

⁺ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

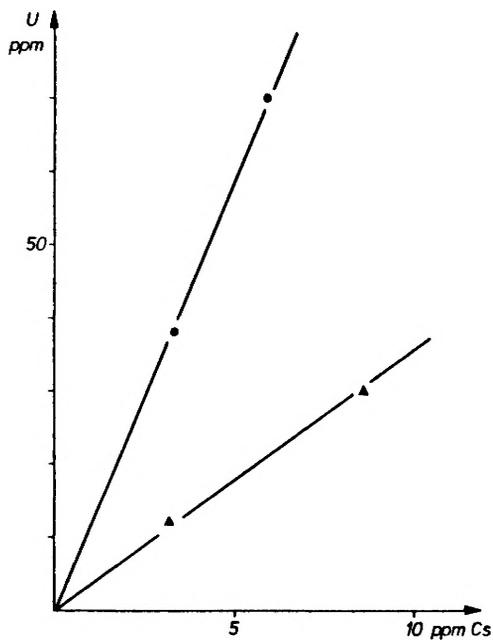


Abb. 52: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Neuenkirchen 1

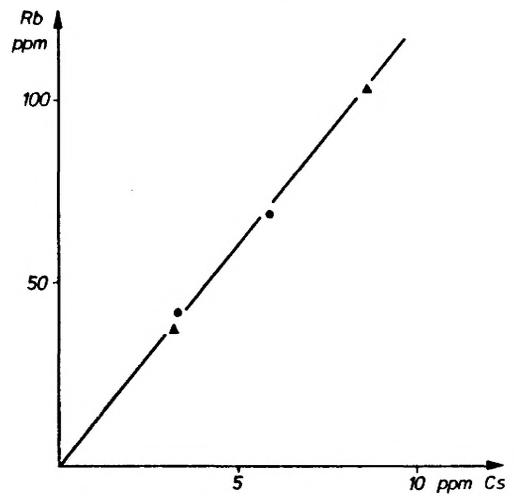


Abb. 53: Rb/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Neuenkirchen 1

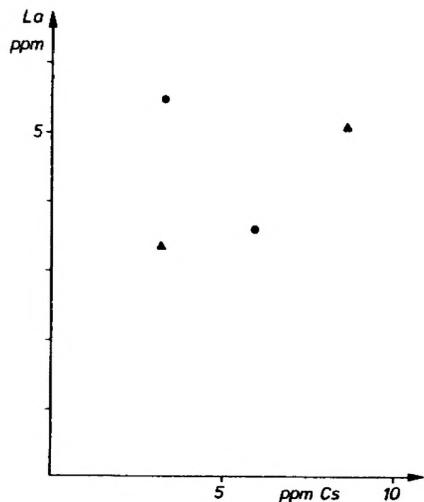


Abb. 54: La-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Neuenkirchen 1 wurde nicht durchgeführt

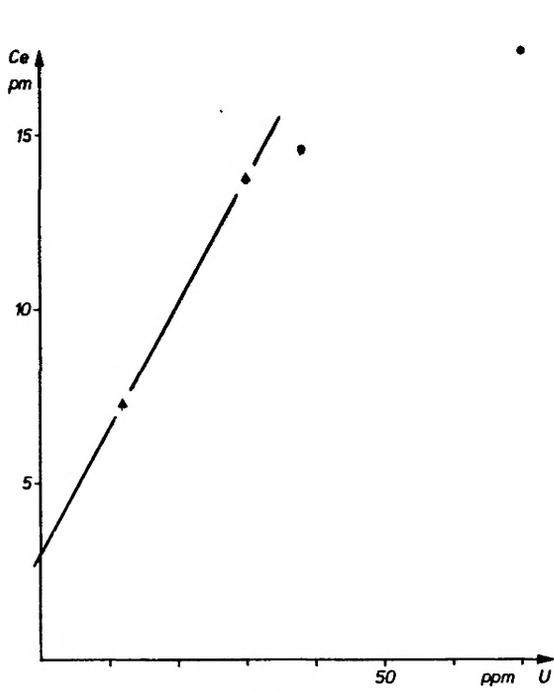


Abb. 55: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Neuenkirchen 1

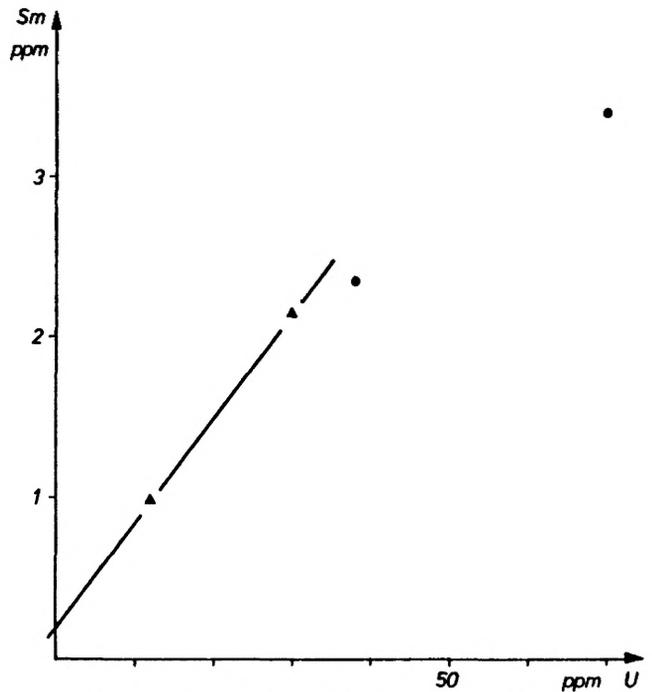


Abb. 56: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Neuenkirchen 1

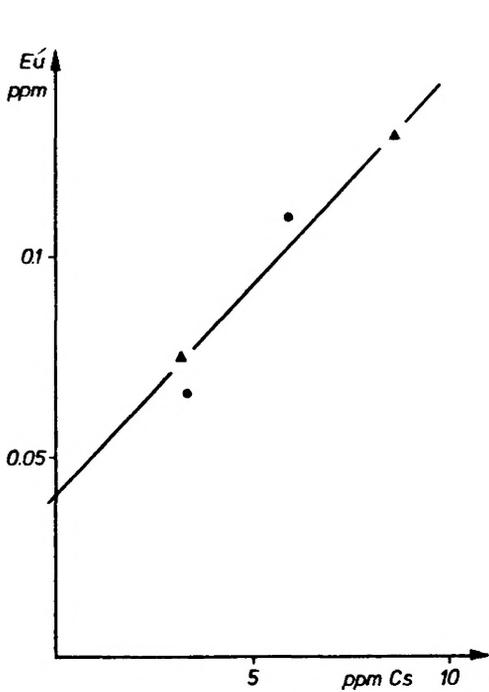


Abb. 57: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Neuenkirchen 1

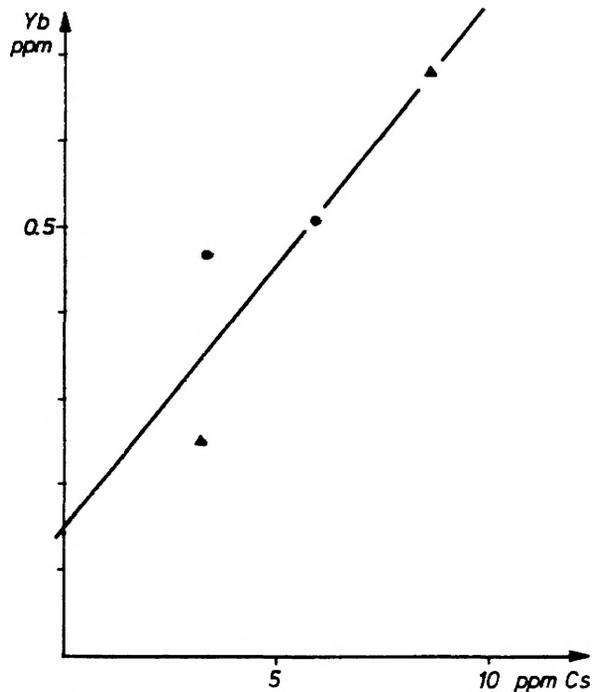


Abb. 58: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Neuenkirchen 1

Tab. 13a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Staffhorst Z4 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
St 9a	0.53	1.35	0.237	0.020	0.019	0.074	0.030	2.3	0.071	1.3
St 10	0.39	1.36	0.269	0.015	0.011	0.063	0.044	3.7	0.060	0.7
St 11	0.30	0.87	0.172	0.013	0.011	0.045	0.026	2.0	0.045	<0.5
St 13	0.22	0.70	0.149	0.011	<0.01	0.035	0.020	2.0	0.045	<0.5
St 14	0.16	0.81	0.165	0.006	<0.01	0.033	0.027	2.9	0.019	<0.5
St 15c	0.31	1.01	0.203	0.014	0.027	0.040	0.032	2.7	0.047	<0.5
St 17	0.24	0.77	0.151	0.008	<0.01	0.042	0.024	1.7	0.023	<0.5
St 20	0.20	0.95	0.178	0.009	0.013	0.040	0.034	2.5	0.057	0.5
Mittelwert	0.29	0.98 (0.00)	0.191	0.012	0.016	0.047	0.030	2.5		

Tab. 13b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Staffhorst Z4 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
St 9a	2.64	20.0	4.31	0.048	<0.1	0.48	0.81	100	3.4	54
St 10	5.46	67.8	16.27	0.059	<0.1	0.89	3.10	350	4.7	89
St 11	1.78	16.1	3.77	0.027	<0.1	0.34	0.68	80	2.1	42
St 13	4.51	46.6	10.3	0.086	<0.1	0.68	1.83	230	4.1	79
St 14	1.57	15.7	3.65	0.02	<0.05	0.16	0.68	80	0.3	<10
St 15c	3.09	23.3	5.39	0.068	<0.2	0.60	0.97	110	3.5	62
St 17	1.08	8.4	1.94	0.02	<0.05	0.25	0.36	30	1.3	<10
St 20	1.70	15.3	3.45	0.039	<0.1	0.34	0.61	65	2.7	46

+ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

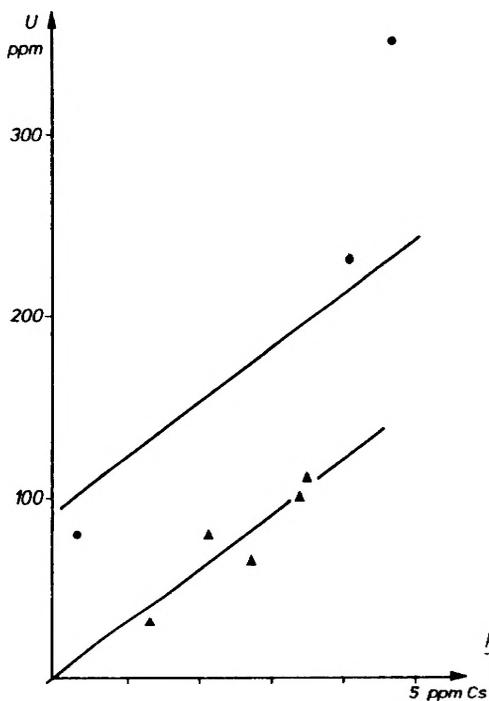


Abb. 59: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Staffhorst Z4

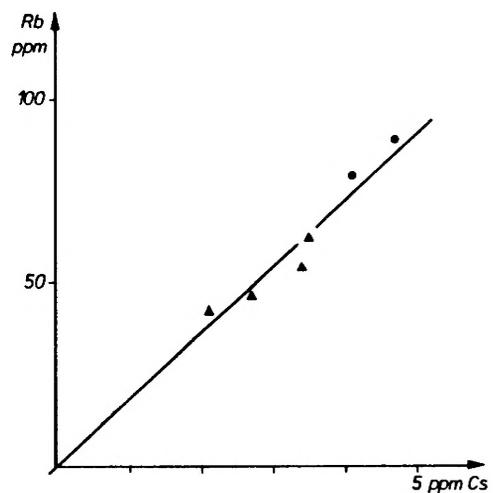


Abb. 60: Rb/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Staffhorst Z4

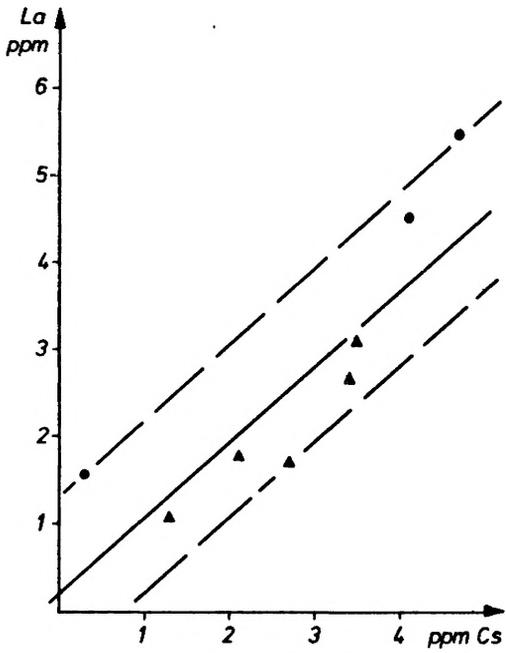


Abb. 61: La-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

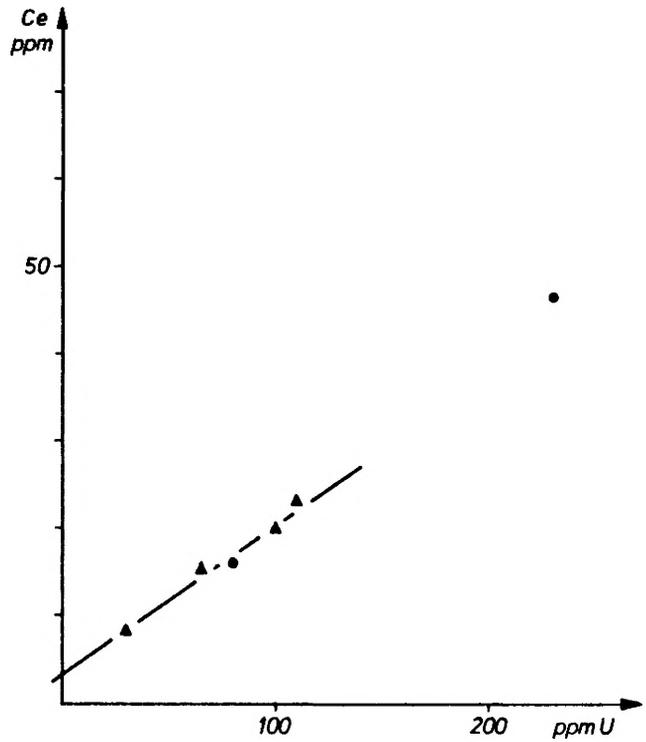


Abb. 62a: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

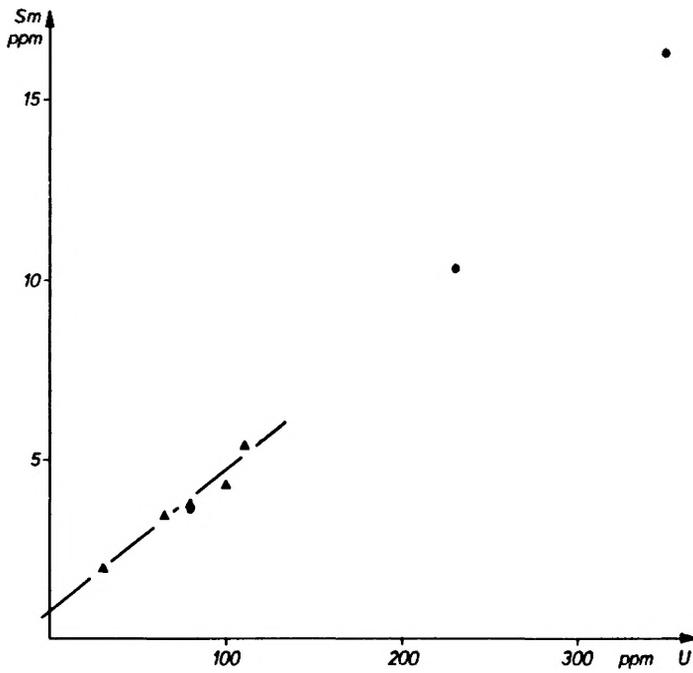


Abb. 63a: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

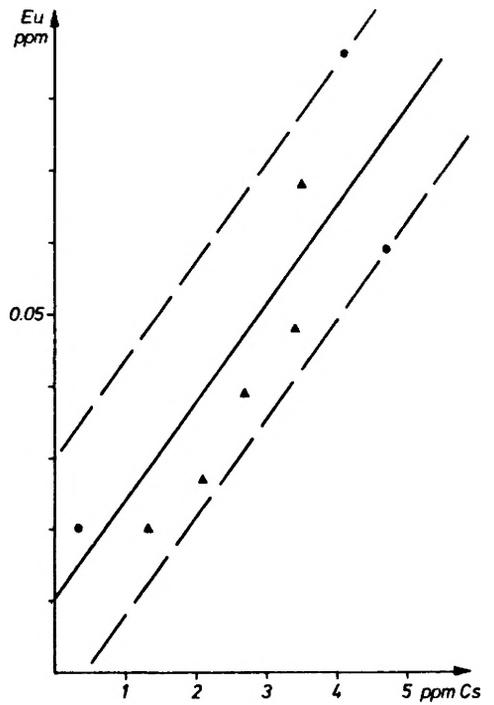


Abb. 64: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

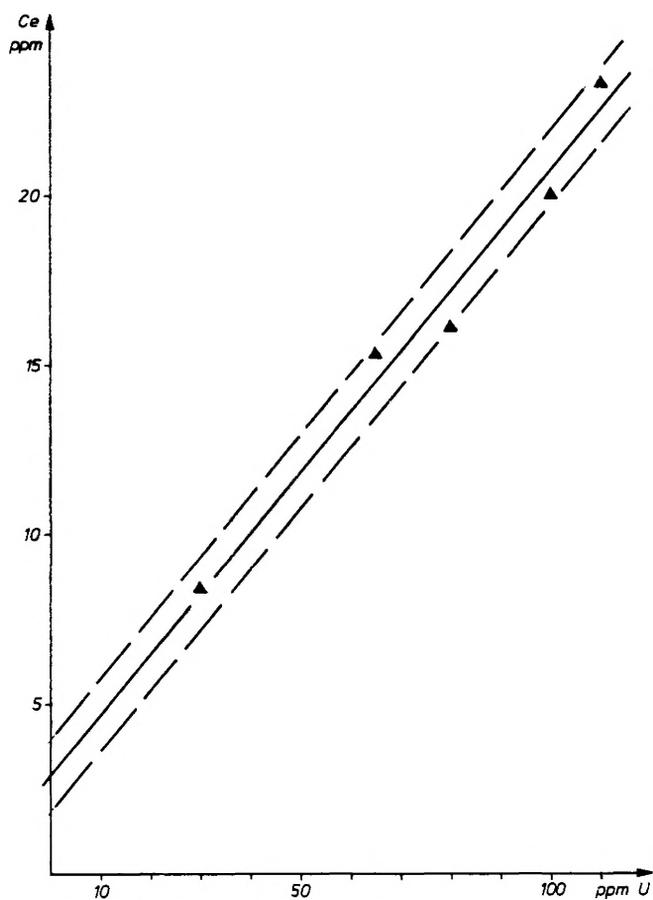


Abb. 62b: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

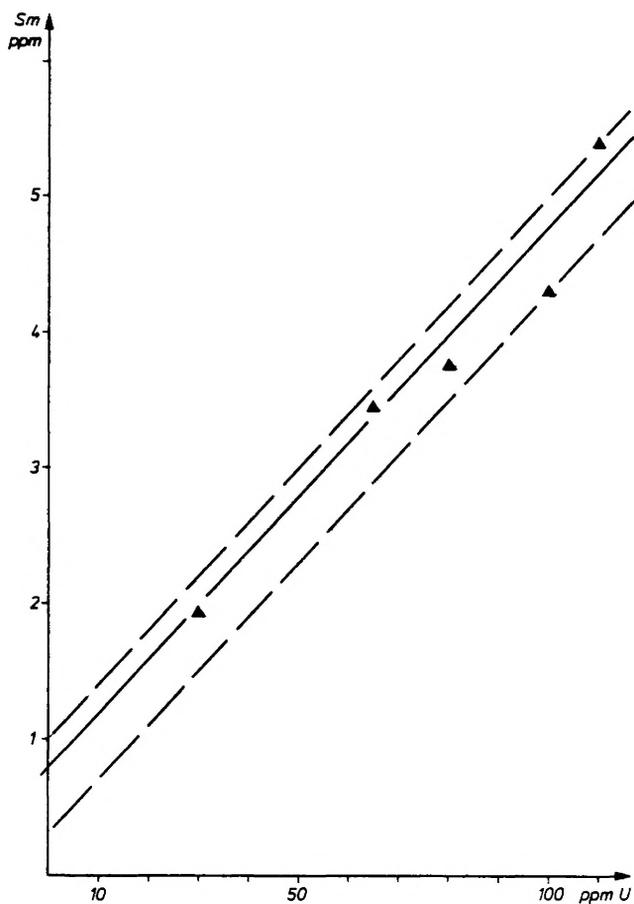


Abb. 63b: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

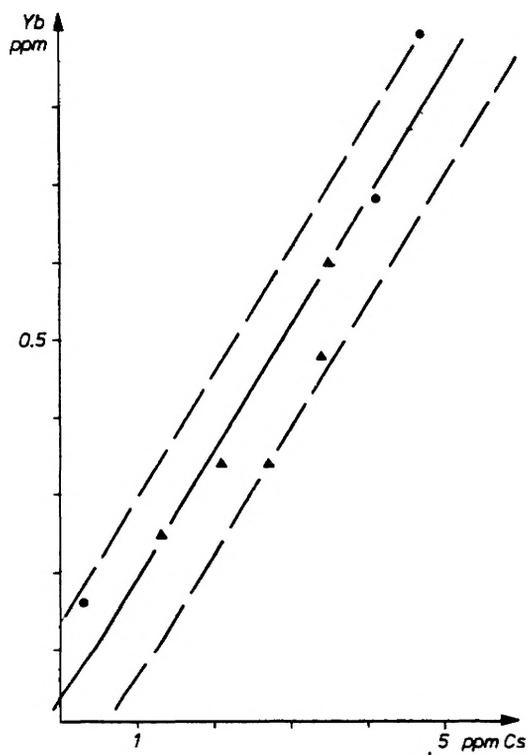


Abb. 65: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Staffhorst Z4

Tab. 14a: SEE-Analysendaten sowie Mittelwerte des Ausgangsmaterials der Bohrung Hohes Moor Z1 (Ce-Wert nach de SOETE et al.(1972) korrigiert) in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
HM 7 o ₁	0.43	1.41	0.309	0.026	0.009	<0.1	0.030	3.1	0.15	<2
HM 7 o ₂	0.28	0.92	0.185	0.024	<0.01	<0.1	<0.01	1.2	0.17	<1
HM 7 u	0.20	0.80	0.168	0.021	<0.05	<0.1	<0.01	1.7	0.40	<5
HM 8 m	0.65	1.77	0.388	0.046	0.020	0.10	0.024	2.0	0.08	<2
HM 8 u	0.46	1.20	0.490	0.030	<0.02	<0.1	0.015	1.5	0.20	<1
Mittelwert	0.40	1.22 (0.19)	0.308	0.029	--	<0.1	0.023	1.9		

Tab. 14b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands der Bohrung Hohes Moor Z1 in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu ⁺	U	Cs	Rb
HM 7 o ₁	1.83	11.6	2.36	0.027	<0.1	<0.2	0.55	50	0.40	<5
HM 7 o ₂	0.11	0.58	0.12	0.012	<0.01	0.05	0.018	1.6	0.07	<0.5
HM 7 u	0.41	1.70	0.40	<0.01	<0.2	<0.3	0.063	9	<1	<10
HM 8 m	1.80	11.5	2.39	0.020	<0.05	0.15	0.54	49	0.41	6
HM 8 u	0.85	4.7	0.93	0.013	0.014	0.07	0.21	18	0.25	<2

⁺ Analysendaten unsicher, daher keine Extrapolation durchgeführt

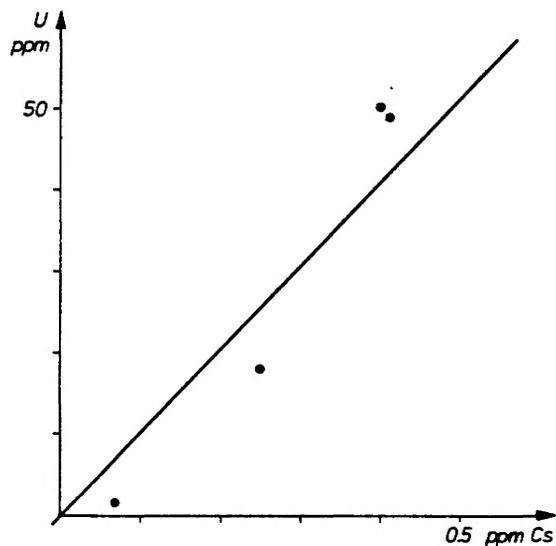


Abb. 66: U/Cs-Korrelation des Probenrückstands der Bohrung Hohes Moor Z1

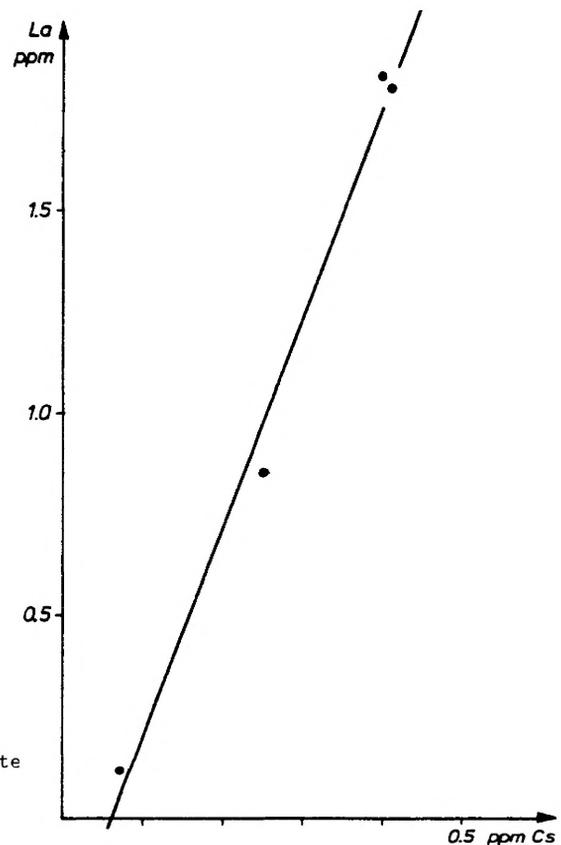


Abb. 67: La-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hohes Moor Z1

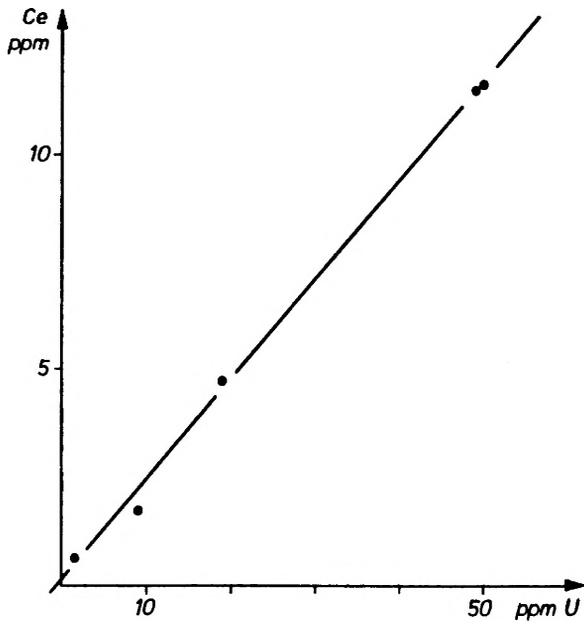


Abb. 68: Ce-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hohes Moor Z1

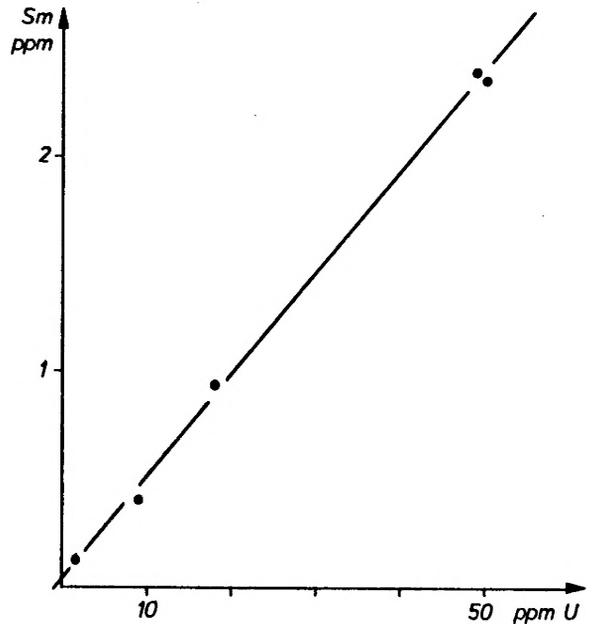


Abb. 69: Sm-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hohes Moor Z1

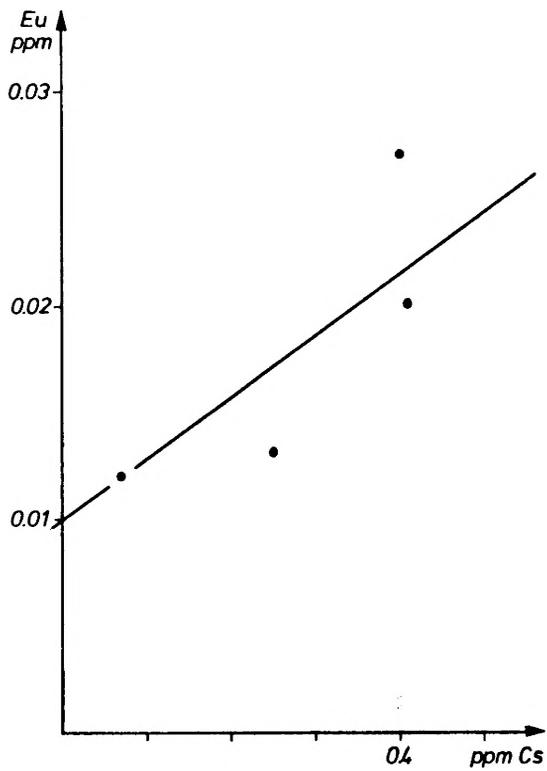


Abb. 70: Eu-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hohes Moor Z1

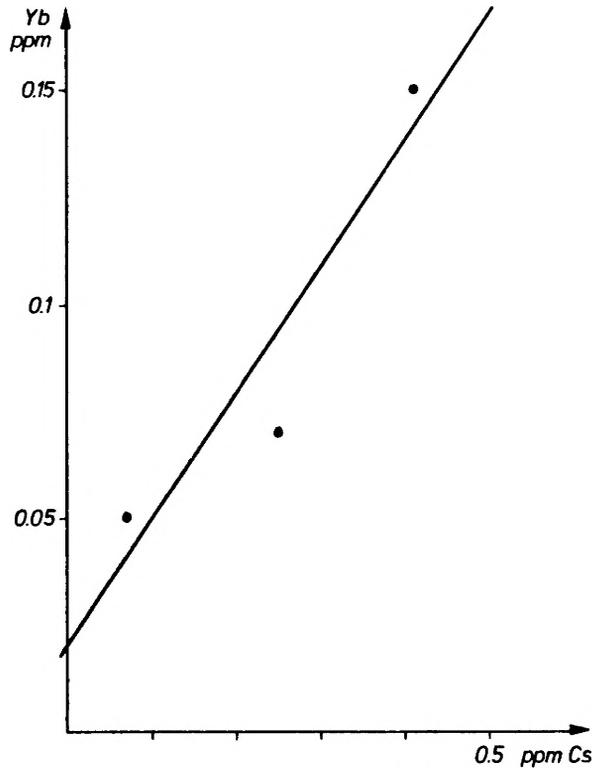


Abb. 71: Yb-Extrapolation für Fluorite der Bohrung Hohes Moor Z1

Tab. 15: SEE-Analysendaten vom Römerstein in ppm

Probenbeschreibung	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs
Ausgangsmaterial	0.59	2.33	--	0.014	--	--	0.051	6.68	<0.023
Probenrückstand	5.65	3.92	0.16	0.036	--	<0.19	--	--	--

Tab. 16a: SEE-Analysendaten des Ausgangsmaterials von Lieth in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
L 0	3.06	5.83	0.27	0.094	0.045	--	0.039	4.32	0.18	--
L 3	1.16	3.1	--	0.040	--	0.10	--	--	0.20	--
L 6	4.17	8.4	0.15	0.130	0.053	0.24	--	--	0.35	--

Tab. 16b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands von Lieth in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs	Rb
L 0	0.64	6.28	0.11	0.020	--	--	--	--	0.32	--
L 3	1.58	9.24	--	0.076	--	1.10	0.55	31	5.9	176
L 6	2.01	8.00	--	0.10	0.13	1.40	0.47	25	5.8	169

Tab. 17a: SEE-Analysendaten des Ausgangsmaterials von Eschwege in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Cs
E I	0.41	1.32	---	0.014	0.019	--	--	1.63	--
E II	0.38	0.91	---	0.017	0.021	--	<0.016	1.91	0.015
E III	0.20	0.57	0.033	0.030	0.084	0.25	<0.016	1.63	<0.013

Tab. 17b: SEE-Analysendaten des Probenrückstands von Eschwege in ppm

Proben-Nr.	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Cs
E I / 1	0.71	0.60	0.052	0.022	0.017	--	--	--
E I / 2	1.01	0.84	0.061	0.020	0.016	--	--	--
E II	1.96	3.44	0.43	0.071	0.097	0.36	--	0.14
E III/1	0.22	0.26	0.20	0.066	0.175	0.46	--	--
E III/2	0.40	0.51	0.23	0.087	0.242	0.69	--	--
E III/3	0.67	0.80	0.11	0.030	0.066	0.19	--	--

11. PROBENVERZEICHNIS

Tab. 18: Verden Z1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
1	V 30 a	-			
2	V 30 b	-			
3	V 31 a ⁺	+	2.0	A, Q, F, T, C	Ca ~ Do
4	V 31 b ⁺	+	1.8	Q, A, F, T, C	Ca ~ Do
5	V 31 c	-	1.5		
6	V 32 a ⁺	+	0.5	Q, F, T, C	Ca
7	V 32 b	-	15.8	A, C, Q	
8	V 32 c	-			
9	V 32 d ⁺	+	1.7	Q, C, T, F	Ca
10	V 33 a ⁺	+	1.3	F, Q, C, A, T	Ca
11	V 33 b ⁺	+	2.4	C, F, Q, T	Ca
12	V 33 c ⁺	+	1.0	F, Q, C, T	Ca
13	V 34 a	-			
14	V 34 b	-			
15	V 35 a ⁺	+	1.3	C, F, Q, T	Ca
16	V 35 d	-			
17	V 36 a	-			
18	V 36 b ⁺	++	3.3	A, F, Q, T	Ca
19	V 37 a	-			
20	V 37 c	-			
21	V 38 a	-			
22	V 38 b	-			
23	V 39	-			
24	V 40 a	-			
25	V 40 b	-			
26	V 41 ⁺	-		T	
27	V 42 a	-			
28	V 42 b	-			
29	V 43 a ⁺	+	1.7	F, Q, C, T, A	Ca
30	V 43 b	-			Ca
31	V 43 c ⁺	+	1,6	A, Q, F, C, T	Ca
32	V 44	-			
33	V 46 a	-			
34	V 46 b	-			
35	V 48 a	-			
36	V 48 b	-			
37	V 50	-			
38	V 51	-			
39	V 52 a	-			
40	V 52 b	-			
41	V 53	-			
42	V 54 ⁺	+	5.3	A, Q, F, C, T	Ca
43	V 55 a	-	6.8		
44	V 55 d	-			
45	V 56 b	-			

Tab. 19: Verden Z1 / Hoya Z1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
46	V 57 a	-			
47	V 57 b	-			
48	V 58	-			
49	V 60	-			
50	V 63	-			
51	Hy 167	-			
52	Hy 168 a ⁺	+	?	Q, A, F, T	Ca » Do
53	Hy 168 b	-			
54	Hy 169 a ⁺	+	?	Q, A, C, T, F	Ca
55	Hy 169 b	-	3.4		
56	Hy 170 a	-			Ca
57	Hy 170 b	-			Ca
58	Hy 171 a	-			Ca
59	Hy 171 b	-			Ca
60	Hy 171 c	-			Ca > Do
61	Hy 172 a	-			
62	Hy 172 b	-			
63	Hy 172 c	-			Ca > Do
64	Hy 173 a	-			
65	Hy 173 b	-			Ca
66	Hy 174	-			
67	Hy 175	-			Ca
68	Hy 176 a	-			
69	Hy 176 b ⁺	+	?	C, Q, F, A, T	Ca
70	Hy 177	-			
71	Hy 178 a	-			
72	Hy 178 b	-			
73	Hy 179	-			Ca
74	Hy 180 a	-			
75	Hy 180 b	-			
76	Hy 181	-			
77	Hy 182 a	-			Ca > Do
78	Hy 182 b	-			Ca
79	Hy 183 a ⁺	+	?	F, Q, C, T	Ca
80	Hy 183 b	-			
81	Hy 183 c	-			
82	Hy 184 a	-			
83	Hy 184 b	-			Ca
84	Hy 184 c ⁺	+	2.0	C, F, Q, T	Ca » Do
85	Hy 184 d ⁺	+	0.8	Q, F, C, T	Ca » Do
86	Hy 184 e ⁺	+	0.7	Q, F, T, C, A	Ca » Do
87	Hy 185 a ⁺	+	2.2	Q, F, T, A	Ca » Do
88	Hy 185 b ⁺	+	1.6	Q, F, C, A, T	Ca » Do
89	Hy 185 c ⁺	+	0.8	F, Q, C, A, T	Ca
90	Hy 185 d ⁺	+	1.1	Q, F, C, A, T	Ca » Do

Tab. 20: Hoya Z1 / Horstedt Z1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
91	Hy 185 e/f ⁺	+	0.7	Q, F, T, C, A	Ca » Do
92	Hy 187 a	-			Ca > Do
93	Hy 187 b	-			
94	Hy 188 a	-			
95	Hy 188 b ⁺	+	1.4	Q, F, A, C, T	Ca
96	Hy 188 c	-			
97	Hy 189 a ⁺	+	7.2	C, Q, T, A, F	Ca » Do
98	Hy 189 b	-			
99	Hy 189 c	-			Ca
100	Hy 189 d	-			
101	Hy 189 e	-			Ca > Do
102	Hy 190 a	-			Ca
103	Hy 190 b	-			
104	Hy 190 c	-			
105	Hy 190 d	-			
106	Hy 190 e	-			Ca > Do
107	Hy 190 f	-			
108	Hy 191 a	-			
109	Hy 191 b	-			
110	Hy 191 c	-			
111	Hy 191 d	-			
112	Hy 192 a	-			Ca
113	Hy 192 b	-			Ca
114	Hy 192 c	-			
115	Hy 193 a	-			
116	Hy 193 b	-			
117	Hy 193 c ⁺	+	2.0	Q, T, F	Ca
118	Hy 194	-			Ca
119	Hy 195 a	-			Ca
120	Hy 195 b	-			Ca
121	Hy 196 a	-			
122	Hy 196 b	-			
123	Hy 196 c	-			
124	Hy 197 a	-			
125	Hy 197 b	-			Ca
126	Hy 198 a	-			
127	Hy 198 b	-			
128	Hy 198 c	-			
129	Hy 199 a	-			
130	Hy 199 b	-			
131	Hor 4 a ⁺	+	1.3	F, Q, A	Do > Ca
132	Hor 4 b ⁺	+	0.7	F, Q, A	?
133	Hor 5 ⁺	+	0.5	F, A, Q	Do > Ca
134	Hor 7 ⁺	+	0.1		
135	Hor 9	-			

Tab. 21: Horstedt Z1 / Holthusen 1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
136	Hor 12 a	-			
137	Hor 12 b	-			
138	Hor 20	-	0.5	A	
139	Hor 75 a	-	0.7	A, Q	
140	Hor 75 b	-			
141	Hor 75 c	-	0.7	A	
142	Hor 76 a	-			
143	Hor 76 b	-			
144	Hor 76 c	-			
145	Hor 77 a	-			
146	Hor 77 b	-			
147	Hor 77 c	-	0.7	A, Q	
148	Hor 78 a	-			
149	Hor 78 b	-	0.2	Q	
150	Hor 80 a	-			
151	Hor 80 b	-	0.2	Q	
152	Hor 82 a	-	0.3	A	
153	Hor 82 b	-			
154	Hor 84 a	-	0.3	A	
155	Hor 84 b	-			
156	Hor 123 ⁺	+	0.5	F, Q, T	Do > Ca
157	Hor 129	-	0.6	A	
158	H 69	-	22.4	A, C	
159	H 70/1 ⁺	+	13.1	A, Q, F, T	Ca > Do
160	H 70/2a	-			
161	H 70/2b	-		A	Ca > Do
162	H 70/2c	-			
163	H 70/2d	-	5.9	A	Ca > Do
164	H 71/1	-			
165	H 71/2 ⁺	+	4.2	A, Q, F, C, T	Ca > Do
166	H 72 ⁺	+	5.0	A, Q, F, C, T	Ca » Do
167	H 73/1 ⁺	+	1.9	A, Q, F, T	Ca » Do
168	H 73/2	-		C, A	Ca
169	H 73/3	-		C	Ca
170	H 74	-			
171	H 75	-			
172	H 76	-	6.4	A, Q, T	Ca > Do
173	H 77	-	37.3	A	Do ~ Ca
174	H 78	-		A	Do > Ca
175	H 79	-		A	Do
176	H 80	-			
177	H 81	-			
178	H 82	-			
179	H 83	-			
180	H 84/1	-			

Tab. 22: Holthusen 1 / Kalle 1 / Dalum Z3 / Adorf Z1 / Gronau-Epe 1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
181	H 84/2	-			
182	H 85	-		A	Do
183	K 1 ⁺	-	12.5	A, Q	Do
184	K 3 ⁺	+	2.5	Q, F, T	Do
185	K 4 ⁺	+	4.2	Q, F, T, A	Do
186	K 5 ⁺	-	6.3	Q, T, A	Do
187	D 1 ⁺	-	6.9	A, Q	Do
188	D 2 ⁺	-	1.8	A, Q	Do
189	D 3 ⁺	-	1.6	A, Q, T	Do
190	D 4 ⁺	+	2.7	A, Q, F	Do
191	D 5 ⁺	+	2.1	A, Q, T, F	Do
192	A 1 a	-			
193	A 1 b ⁺	-	23.3	A	Do
194	A 2 ⁺	-	40.8	A, Q	Do
195	A 3 a ⁺	+	1.4	A, Q, T, F	Do
196	A 3 b	-	0.2		
197	A 4 ⁺	-	13.5	A, Q	Do
198	G 12	-			
199	G 13	-			
200	G 14 a	-			Ca
201	G 14 b	-			
202	G 14 c	-		A, Q	Ca > Do
203	G 15	-			
204	G 16	-		A	Ca
205	G 17 a	-		A	
206	G 17 b	-			
207	G 19 a	-			
208	G 19 b	-			
209	G 21 a	-		A	
210	G 21 b	-			
211	G 22	-			
212	G 24 a	-			
213	G 24 b	-			
214	G 28	-			
215	G 29	-			
216	G 30	-		Q, A	Ca
217	G 31 a	-			
218	G 31 b	-		A	Ca
219	G 37	-		A	
220	G 40	-		A	

P l a t t e n d o l o m i t

Tab. 23: Gronau-Epe 1 / Neuenkirchen 1 / Menslage Z1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)	
221	G 41 a	-		A	D o l o m i t	
222	G 41 b	-		A		
223	G 42	-		A		
224	G 43	-		A		
225	G 44	-		A		
226	G 48	-		A		
227	G 57 a	-		A		
228	G 57 b	-		A		
229	G 63	-		A		
230	G 64 a	-		A		
231	G 64 b	-		A		
232	G 65	-		A		
233	G 71	-		A		
234	G 73	-		A		
235	G 87 a	-		A		
236	G 87 b	-		A		
237	G 87 c	-		A		
238	N I 33	-	1.2		D o	
239	N II 40 ⁺	+	0.7	F, Q, Z, T, A		
240	N II 45	-				
241	N III 49 ⁺	+	0.8	Q, F, T, A, Z		Do > Ca
242	N IV 50 ⁺	-	1.0	A		
243	N IV 51 ⁺	+	3.1	F, Q, T, Z, A		Ca
244	N III 64 ⁺	+	1.8	Q, F, T, A		Ca > Do
245	N IV 65 ⁺	+	5.9	F, Q, T		Ca
246	M 107 ⁺	-	93.0	A	B a s a l a n h y d r i t (A 2)	
247	M 109	-				
248	M 112 a	-				
249	M 112 b	-				
250	M 113	-				
251	M 114 a	-				
252	M 114 b ⁺	-	53.0	A		
253	M 114 c	-				
254	M 115 a	-				
255	M 115 b	-				
256	M 116 a	-				
257	M 116 b	-				
258	M 117 a	-				
259	M 117 b	-				
260	M 118 a	-				
261	M 118 b	-				
262	M 118 c	-				
263	M 119	-				
264	M 120 a	-				

Tab. 24: Menslage Z1

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
265	M 120 b	-			
266	M 121 a	-			
267	M 121 b	-			
268	M 122	-			
269	M 123	-			
270	M 124 a	-			
271	M 124 b	-			
272	M 124 c ⁺	-	20.0	A	
273	M 125	-			
274	M 126	-			
275	M 127 a	-			
276	M 127 b	-			
277	M 128	-			
278	M 129	-			
279	M 130	-			
280	M 131 ⁺	-	78.0	A	
281	M 133 a	-			
282	M 133 b	-	33.9		Do » Ca
283	M 134 a	-	0.5		Do
284	M 134 b	-			
285	M 135 a	-			
286	M 135 b	-			
287	M 135 c ⁺	+	1.1	F, Q, A, T	Do » Ca
288	M 136 a	-			
289	M 136 b	-			
290	M 136 c	-	0.7		Do » Ca
291	M 136 d/e	-	0.1		
292	M 136 f	-			
293	M 137	-			
294	M 140 a	-			
295	M 140 b	-			
296	M 141 a	-			
297	M 141 b	-			
298	M 142 a ⁺	-	5.2	A	Do » Ca
299	M 142 b	-			
300	M 144 a	-			
301	M 144 b	-			
302	M 144 c	-			
303	M 145	-			
304	M 146	-			
305	M 148	-			
306	M 149 a	-		A	
307	M 149 b	-			
308	M 150 ⁺	-	24.0	A	
309	M 152	-			

Basalanhydrit (A2)

Tab. 25: Bahrenborstel Z2 / Staffhorst Z4 / Hohes Moor Z1 / Lieth

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)
310	B 5 a	-			Zechstein unter
311	B 20	-			Ausfall von Ca ₂
312	B 2 a-e	-		Q, ?, T	} Ober- karbon
313	B 4 a-c	-		Q	
314	B 6	-		Q, ?, T	
315	B 5 b	-		Q, A	
316	B 3	-			
317	B 11 a-b	-		Q, ?, T	
318	B 13 a-d	-		Q, ?, T	
319	St 9 a	++	1.2	F, Q, T, A	
320	St 9 b				
321	St 10 ⁺	+	0.6	F, Q, T, A, Z	Ca > Do
322	St 11	++	0.9	F, Q, T, A	Ca > Do
323	St 13 a +	+	0.6	Q, F, T, A, Z	Ca > Do
324	St 13 b				
325	St 14 a				Do > Ca
326	St 14 b ⁺	++	0.8	F, Q, A, T, Z	Do > Ca
327	St 14 c				Do > Ca
328	St 15 a	+	7.5	Z, F, A, Q	Ca > Do
329	St 15 b	-	4.9		
330	St 15 c ⁺	+	0.8	Q, F, T, A, Z	
331	St 16 a	-			
332	St 16 b	-	1.4		
333	St 17 ⁺	++	0.8	F, Q, A, T, Z	Ca
334	St 20 ⁺	++	1.0	F, Q, T, A, Z	
335	St 25	-			
336	HM 7 o ₁ ⁺	++	5.9	F, Q	
337	HM 7 o ₂ ⁺	+++	35.1	F, Q	Ca > Do
338	HM 7 u _f ⁺	++	9.6	F, Q	Do > Ca
339	HM 8	+			
340	HM 8 m ⁺	+	3.8	F, Q, A	Ca > Do
341	HM 8 u ⁺	++	7.0	F, Q	
342	HM 9 a	+?			
343	HM 9 b	+?			
344	L 1	-			
345	L 2	-		Q, A	
346	L 3 ⁺	+		Q, F, T, A	Ca
347	L 4	-		Q	
348	L 5	-			
349	L 6 ⁺	+		Q, F, T, A	Ca
350	Lieth ⁺	+		Q, F, T, A	Ca

Tab. 26: Römerstein / Eschwege / Rossenray I (Schachtbohrung)

LFD.NR.	PROBEN-NR. (⁺ NAS am HMI)	CaF ₂ ++ viel + wenig - kein	ROCKSTAND %	MINERALE IM ROCKSTAND IN ABNEHMENDER FOLGE Q = Quarz, A = Anhydrit, F=Fluorit, T=Tonminerale, C=Coelestin, Z=Zinkblende	MATRIX (Calcit/Dolomit)	
351	R 1	+		F	Do» Ca	
352	R 2					
353	R 3					
354	R 4					
355	R 5					
356	E I 1 ⁺	++		F	Do	
357	E I 2 ⁺	++		F	Do	
358	E II ⁺	++		F	Do	
359	E III 1 ⁺	++		F	Do	
360	E III 2 ⁺	++		F	Do	
361	E III 3 ⁺	++		F	Do	
362	Ro 1	-			} Strati- graphische Position unklar	
363	Ro 2	-				
364	Ro 3	-				
365	Ro 4	-				
366	Ro 5	-				
367	Ro 6	-				
368	Ro 7	-				
369	Ro 8	-				
370	Ro 9	-		Q, ?		
371	Ro 10	-				
372	Ro 11	-				Ca
373	Ro 12	-				Ca
374	Ro 13	-				

12. VERZEICHNIS DER DÜNNSCHLIFFE

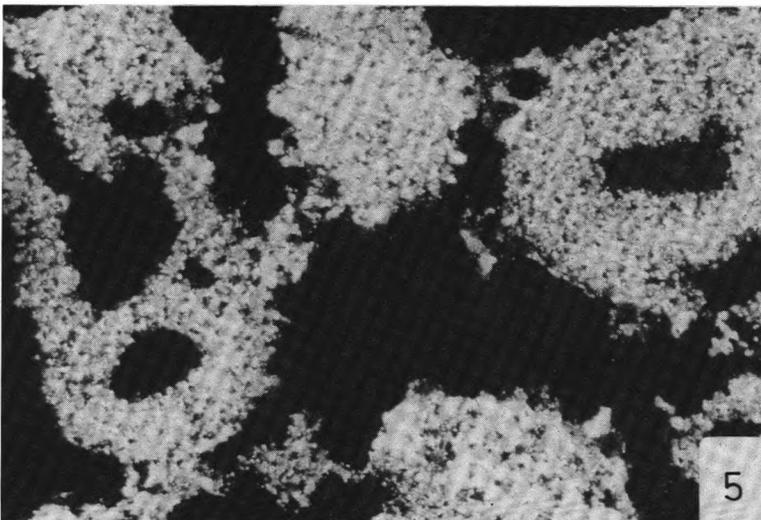
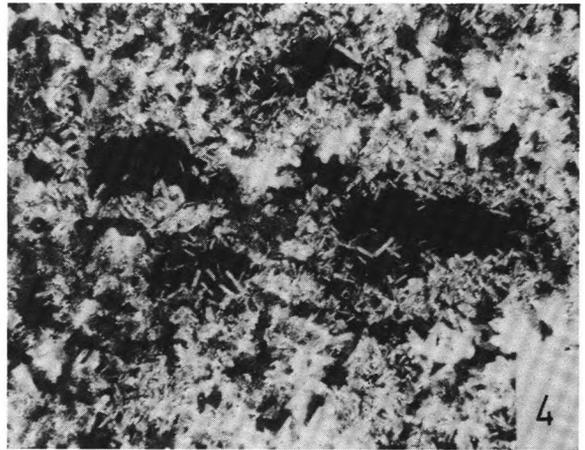
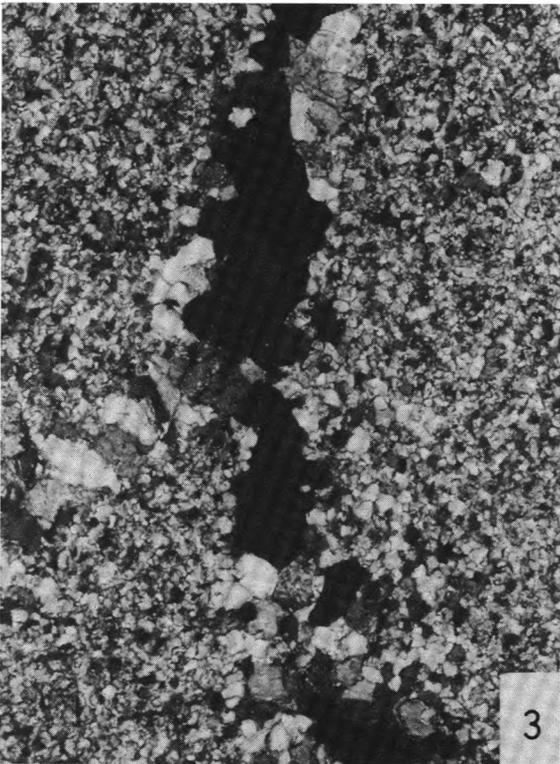
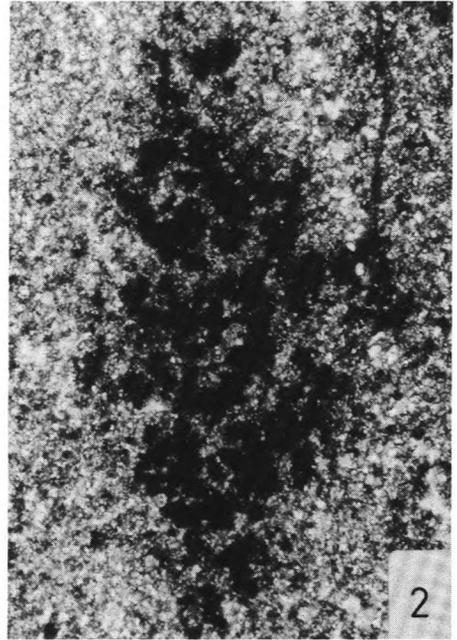
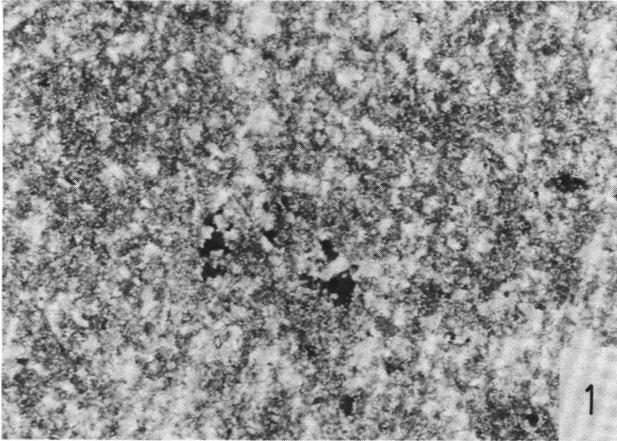
- | | |
|--------------------------|------------------------|
| 1. Adorf 3 a | 31. Horstedt 4 |
| 2. Adorf 3 b | 32. Horstedt 5 |
| 3. Adorf 4 | 33. Horstedt 9 |
| 4. Dalum 3 | 34. Horstedt 12 b |
| 5. Dalum 4 | 35. Horstedt 20 |
| 6. Dalum 5 | 36. Horstedt 123 |
| 7. Dalum 6 | 37. Holthusen 69 |
| 8. Hohes Moor 8 | 38. Holthusen 70/1 |
| 9. Hohes Moor 8 m | 39. Holthusen 70/2 |
| 10. Hohes Moor 8 u | 40. Holthusen 72/2 |
| 11. Hohes Moor 7 o | 41. Holthusen 73/1 |
| 12. Kalle 1 | 42. Holthusen 73/2 |
| 13. Kalle 3 a | 43. Hoya 169 a |
| 14. Kalle 3 b | 44. Hoya 176 b |
| 15. Kalle 4 | 45. Hoya 184 c |
| 16. Kalle 5 a | 46. Hoya 184 e |
| 17. Kalle 5 b | 47. Hoya 189 a |
| 18. Neuenkirchen 40 | 48. Verden 31 b |
| 19. Neuenkirchen 49 (2x) | 49. Verden 32 a |
| 20. Neuenkirchen 51/2 | 50. Verden 33 a |
| 21. Neuenkirchen 64 a | 51. Verden 35 a |
| 22. Neuenkirchen 64 b | 52. Verden 54 |
| 23. Staffhorst 9 a | 53. Menslage 133 |
| 24. Staffhorst 10 a | 54. Menslage 135 |
| 25. Staffhorst 10 b | 55. Menslage 142 |
| 26. Staffhorst 14 b | 56. Menslage 150 |
| 27. Staffhorst 15 b | 57. Lieth 2 |
| 28. Staffhorst 15 b | 58. Lieth 3 |
| 29. Staffhorst 20 | 59. Lieth 6 |
| 30. Staffhorst 25 | 60. Bahrenborstel 13 d |

Die Dünnschliffe sind in der Sammlung des Institutes für Lagerstättenforschung und Rohstoffkunde der TU Berlin unter der Nummer 03/80 hinterlegt.

Erläuterungen zu Tafel 1

- Fig. 1: Unregelmäßig, dispers verteilter Fluorit (schwarz) in dolomitischer Matrix (Bohrung Kalle 1, Vergrößerung ca. 40 x, Nic +)
- Fig. 2: Fluorit-Konzentrationen in calcitischer Matrix aus der Bohrung Staffhorst Z4 (Vergrößerung ca. 40 x, Nic +)
- Fig. 3: Fluoritgang (schwarz) mit jüngerem Calcit-Gängchen in calcitischer Matrix (Bohrung Hoya Z1, Vergrößerung ca. 70 x, Nic +)
- Fig. 4: Fluorit mit Aragonitnadeln in dolomitischer Matrix von Eschwege (Vergrößerung ca. 40 x, Nic +)
- Fig. 5: Dolomit-Onkoide (hell) in fluoritischer Matrix von Eschwege (Vergrößerung ca. 70 x, Nic +)
- Fig. 6: Angefärbtes Bohrkernsegment aus der Bohrung Hohes Moor Z1 mit Calcit (dunkel) und Fluorit (hell) in dolomitischer Matrix; Bildbreite 3 cm

TAFEL 1



BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Freie Universität Berlin – Technische Universität Berlin – Technische Fachhochschule Berlin

Bisher sind erschienen:

Reihe B

Heft 1: Joachim Steinbeck, Modellseismische Untersuchungen von Rayleighwellen unter besonderer Berücksichtigung einer Deckschicht von variabler Mächtigkeit. 128 S., 58 Abb., 1965. DM 25,-.

Heft 2: Peter Giese, Versuche einer Gliederung der Erdkruste im nördlichen Alpenvorland, in den Ostalpen und in Teilen der Westalpen mit Hilfe charakteristischer Refraktions-Laufzeit-Kurven sowie eine geologische Deutung. 218 S., 83 Abb., 1965. DM 40,-.

Heft 3: Joachim Meyer, Zur Modulation der erdmagnetischen Aktivität. 72 S., 26 Abb., 1973. DM 18,-.

Heft 4: Kurt Bram, Zum Aufbau der Kruste und des oberen Mantels im Bereich des westlichen Grabens des ostafrikanischen Grabensystems und im östlichen Zaire-Becken. Ergebnisse einer Untersuchung der Raumwellen von Nah-Erdbeben. 65 S., 32 Abb., 1975. DM 25,-.

Heft 5: Detlef Damaske, Der Weltzeitgang der erdmagnetischen Aktivität als magnetosphärischer Modulationseffekt. 75 S., 33 Abb., 1976. DM 20,-.

Heft 6: Michael Leppin, Modellversuche zur erdmagnetischen und magnetotellurischen Tiefensondierung mit Hilfe eines elektrolytischen Troges. 68 S., 39 Abb., 1977. DM 19,-.

Heft 7: Hussein El-Ali, Geothermische Modelle für ein Profil zwischen Südadria und Tyrrhenis. 51 S., 20 Abb., 1978. DM 18,-.

Hefte 1–6: Vormalis „Geophysikalische Abhandlungen“ des Instituts für Geophysikalische Wissenschaften der FU Berlin

VERLAG VON DIETRICH REIMER IN BERLIN

Berlin 45, Unter den Eichen 57

BERLINER GEOWISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Freie Universität Berlin – Technische Universität Berlin – Technische Fachhochschule Berlin

Bisher sind erschienen:

Reihe A

Band 8 / Werner Schwarzhans: Otolithen aus dem Unter-Pliozän von Südsizilien und der Toscana. 52 S., 4 Abb., 13 Taf., 1978.

Thomas Schlüter und Werner Schwarzhans: Eine Bonebed-Lagerstätte aus dem Wealden Süd-Tunesiens (Umgebung Ksar Krerachfa). 14 S., 8 Abb., 3 Taf., 1978. DM 24,—.

Band 9 / Thomas Schlüter: Zur Systematik und Palökologie harzkonservierter Arthropoda einer Taphozönose aus dem Cenomanium von NW-Frankreich. 150 S., 99 Abb., 13 Taf., 1978. DM 35,—.

Band 10 / Hans-Joachim Bauer: Der Münsterländer Kiessandzug. Geologie, Hydrologie, Hydrochemie und Wasserwirtschaft. 136 S., 90 Abb., 25 Tab., 1979. DM 28,—.

Band 11 / Peter Arndt: Zinngehalte in Schwermineralien aus thailändischen Zinnseifen (Beiträge zur Prospektionsmethodik und wirtschaftsgeologischen Analyse von Zinnseifen). 96 S., 11 Abb., 5 Taf., 39 Tab., 1979. DM 24,—.

Band 12 / Emanuel Pluhar: Die Geochemie von Monaziten und ihre Anwendung bei der Prospektion von Zinnerzen. 59 S., 14 Abb., 5 Taf., 19 Tab., 1979. DM 19,—.

Band 13 / Antonios Papakonstantinou: Die hydrogeologischen Verhältnisse im Raum der Ptolemais-Senke und des westlichen Vermiongebirges in Griechisch-Mazedonien. 79 S., 37 Abb., 15 Tab., 5 Anl., 1979. DM 26,—.

Band 14 / Bernd Lehmann: Schichtgebundene Sn-Lagerstätten in der Cordillera Real/Bolivien. 135 S., 70 Abb., 20 Tab., 6 Taf., 1 Kart., 1979. DM 30,—.

Band 15 / René Prissang und Wolfdietrich Skala (eds.): Beiträge zur Geomathematik. 126 S., 1979. DM 28,—.

Band 16 / Dieter Plöthner: Hydrogeologie des Buntsandsteins im östlichen Rhön-Vorland (Sulz-Tal, N-Bayern)—Geologie, Hydrochemie, Wasserhaushalt, Aquifer-Kennziffern. 139 S., 50 Abb., 27 Tab., 8 Taf., 1979. DM 30,—.

Band 17 / Bernd Meißner: Untersuchungen zur Bruchtektonik in der Zentralägäis. 122 S., 44 Abb., 3 Taf., 7 Kart., 1979.

Ursula Ripke: Karte der Zentral- und Südägäis – Bruchtektonik –. 21 S., 7 Tab., 8 Taf., 1979. DM 35,—.

Band 18 / Michael Biste: Die Anwendung geochemischer Indikatoren auf die Zinn-Höflichkeit herzynischer Granite in Süd-Sardinien. 107 S., 49 Abb., 35 Tab., 2 Taf., 1979. DM 24,—.

Band 19 / Dornsiepen & Haak (eds.): Internationales Alfred-Wegener-Symposium – Kurzfassungen der Beiträge. 263 S., 1980. DM 32,—.

Band 20 / Joachim Pohlmann (ed.): Festschrift MAX RICHTER – zum 80. Geburtstag –. 235 S., 1980. DM 40,—.

Band 21 / Rüdiger Glaeser: Geochemische und sedimentpetrographische Untersuchungen zur Gliederung paläozoischer und mesozoischer Sedimente aus der zentralen Sahara. 96 S., 1980. DM 26,—.

Band 22 / Pedro Fernando Ramirez Castro: Qualitative und quantitative petrographische Untersuchungen der Kohlen aus den flözführenden Schichten der Antioquia-Formation/Kolumbien. 110 S., 1980. DM 35,—.

Band 23 / Siegmund Schulz: Verteilung und Genese von Fluorit im Hauptdolomit Norddeutschlands. 85 S., 71 Abb., 26 Tab., 1 Taf., 1980. DM 24,—.

VERLAG VON DIETRICH REIMER IN BERLIN

Berlin 45, Unter den Eichen 57