

Calcretes aus jungpaläozoischen Bodenbildungen:
ein möglicher Proxy für die CO₂-Konzentration der
Paläoatmosphäre

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Andres Quast
aus Bielefeld/Gadderbaum

D 7

146 S., 43 Abb., 35 Tab., 39 Anl.

Referent: Prof. Dr. J. Hoefs

Korreferent: Prof. Dr. J. Paul

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2003

Dank

Professor Dr. J. Hoefs danke ich für die Betreuung der Arbeit. Ebenso Professor Dr. J. Paul, der freundlicherweise das Korreferat übernommen hat. Beide standen mir jederzeit mit Rat und Anregungen zur Seite. Herr Paul hat mir besonders durch seine ausgezeichnete Einweisung im Gelände geholfen.

Meinem Kollegen und Mitstreiter Dipl.-Geol. Volker Bullwinkel gilt mein besonderer Dank für seine freundschaftliche Unterstützung. Dr. Frank Langenstrassen sei vor allem für seine zahlreichen Hinweise zum britischen ORS gedankt. Dipl.-Geol. Stefan Delecat, Dipl.-Geol. Cathrin Hühne, Dipl.-Geol. Meike Pache und Dr. Stefan Steinmetz haben mir viel Hilfsbereitschaft und aufbauende Kaffeepausen zukommen lassen.

Allen Mitarbeitern und Kollegen der Abteilungen Isotopengeologie und Sedimentologie/Umweltgeologie, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich danken. Ingrid Reuber hat mich mit ihrer Erfahrung und vielen praktischen Tipps am Massenspektrometer unterstützt. Ulrike Meliß hat bei den verschiedensten Arbeiten im Labor geholfen.

Meiner Freundin Dipl.-Geol. Christiane Wesling danke ich für ihre liebevolle Unterstützung und die Geduld, mit der sie die letzte Zeit ertragen hat. Ich möchte mich bei meinen Eltern und Geschwistern bedanken, die mich während der Promotion immer unterstützt haben.

Die vorliegende Arbeit ist im Zusammenhang mit dem DFG-Schwerpunktprogramm "Evolution des Systems Erde im jüngeren Paläozoikum im Spiegel der Sedimentgeochemie" (SPP 1054) entstanden. Die dort beteiligten Wissenschaftler haben durch ihre Diskussionsbereitschaft viel zu der Arbeit beigetragen. Das gilt besonderes für Dipl.-Geol. Robert van Geldern und Dr. Michael Joachimski. Beide haben mir den steinigen Weg durch das CERLING'sche Modell etwas geebnet.

Kurzfassung

Die Eignung pedogener Karbonate (Calcretes) als Proxy für paläoatmosphärische CO₂-Konzentrationen wurde für verschiedene, paläozoische Zeitabschnitte untersucht. Der Vergleich zeitgleicher fossiler Bodenbildungen in unterschiedlichen Lokalitäten diente dabei der Eliminierung diagenetisch veränderter oder aus anderen Gründen ungeeigneter Calcretes. Die Abschätzung atmosphärischer CO₂-Gehalte beruht auf einem Modell von CERLING (1991, 1999). Demnach ist das ¹³C/¹²C-Verhältnis in pedogenen Karbonaten im wesentlichen vom Bodentyp und der atmosphärischen CO₂-Konzentration abhängig.

20 Lokalitäten mit jungpaläozoischen Sedimenten wurden untersucht. Dünnschliff-, Kathodenlumineszenz- und Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen belegen eine Vielzahl unterschiedlicher Karbonattypen in den Aufschlüssen. Vergleiche mit Karbonaten aus rezenten und subrezent Böden (KNOX 1977, KHADKIKAR et al. 2000) zeigen, dass kryptokristalline (<10 µm), anhedrale und mikrokristalline (<40 µm), eu- bis subhedrale Karbonate als pedogene Bildungen angesehen werden können. Andere Karbonattypen sind überwiegend grundwasserassoziierte bzw. diagenetische Bildungen. Für Calcretes typische Mikro- und Makrostrukturen treten in mehreren Bodenbildungen auf. Die Untersuchungen zeigen aber fast immer eine diagenetische Veränderung des Karbonates an. Zeitgleiche Böden des gleichen Typs (Protosole, Vertisole) weisen große Variationen in der C-Isotopie auf. Dagegen liegen die Isotopenwerte innerhalb der Lokalitäten meist dicht beieinander. Eine mesogenetische Homogenisierung der δ¹³C-Werte ist die wahrscheinliche Ursache dafür. Die Isotopenwerte dieser Lokalitäten eignen sich nicht als Proxy für atmosphärische CO₂-Konzentrationen. Nur in den Lokalitäten Vatterode (Ostharz, Permokarbon) und Campsie (Schottland, Unterdevon) kommen scheinbar unveränderte Calcretes vor. Die Isotopenwerte dieser Lokalitäten sind jedoch nicht eindeutig interpretierbar.

Abstract

The use of pedogenic carbonates (calcretes) in estimating CO₂ concentrations in the Late Paleozoic atmosphere has been examined. For this purpose CERLING (1991,1999) submitted a theory based on the ¹³C/¹²C isotopic composition in calcretes. According his model the relationship of ¹³C/¹²C in calcretes is mostly coupled with the soil type and CO₂-concentration in the atmosphere. By comparing time equivalent sections from different localities, it is attempted in the present study to separate calcretes altered due to diagenesis from unaltered carbonates.

20 sections were examined, containing Late Paleozoic sediments. Thin sections, cathodoluminescence and x-ray diffractometry prove that a great number of different carbonates exist in these exposures. Comparing the Paleozoic samples with recent and subrecent calcretes (KNOX 1977, KHADKIKAR et al. 2000), it can be demonstrated that anhedral, cryptocrystalline (<10 µm) and subhedral, microcrystalline (<40 µm) carbonates are clearly of pedogenic origin. On the other hand, crystals of greater size, showing a poikilotopic texture, were derived from groundwater or altered by diagenesis. Macro- and micromorphological features, typical of recent calcretes, occur in several of the investigated soil profiles. In contrast, thin section microscopy reveals a strong diagenetic alteration of the pedogenic carbonates. Time equivalent sections including comparable soil types (protosols, vertisols) offer a great range in their carbon isotopic composition. On the other Hand, data sets in several sections do not differ very much. Therefore a mesogenetic change of isotopic composition is assumed, leading to an equalisation of carbon isotopic data. As a consequence, most of the sections studied are not suitable for the estimation of CO₂ in paleoatmosphere. Only two sections (Campsie, Scotland, Lower Devonian, Vatterode, Permian-carboniferous, Germany) show unaltered calcretes in which carbonates not differ from modern pedogenic carbonate. However isotopic data sets derived from this sections do not fit exactly in the Cerling model.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Einführung	11
2.1	Klassifikation von Paläoböden	11
2.2	Definition und Klassifikation von pedogenem Karbonat (Calcretes)	17
2.2.1	Terminologie	17
2.2.2	Entstehung von Calcretes	18
2.2.3	Kriterien zur Unterscheidung der Karbonatgenese	21
2.3	Das Modell von CERLING (1991, 1999)	25
2.3.1	Mathematischer Ansatz	25
2.3.2	Verwendung des Modells	29
3	Untersuchungsgebiete, Herkunft des Probenmaterials	33
3.1	Unterdevon bis Unterkarbon	33
3.1.1	South Wales	35
3.1.2	Midland Valley of Scotland	37
3.1.3	Orcadian Basin	38
3.2	Permokarbon	40
3.2.1	Saale-Becken, Ilfeld-Becken und Ems-Senke	40
3.2.2	Erzgebirge-Becken	42
3.2.3	Saar-Nahe-Becken	42
3.2.4	Lodève-Becken	43
4	Sedimentologische Interpretation der einzelnen Lokalitäten	45
4.1	Unterdevon	45
4.1.1	Lokalität Llansteffan, South Wales	45
4.1.2	Lokalität Lydney Harbour, South Wales	50
4.1.3	Lokalität Ffairfach, South Wales	52
4.1.4	Lokalität Campsie, Midland Valley	53
4.1.5	Lokalität Carnoustie, Midland Valley	56
4.1.6	Lokalität Aberdour Beach, Orcadian Basin	57
4.1.7	Lokalität Crovie, Orcadian Basin	58
4.2	Mitteldevon	59
4.2.1	Lokalität Shandwick, Orcadian Basin	59
4.3	Devonokarbon	60
4.3.1	Lokalität Pease Bay, Midland Valley	60
4.3.2	Lokalität Gairney Burn, Midland Valley	61
4.3.3	Lokalität Rock Hall, Midland Valley	63
4.4	Unterkarbon	65
4.4.1	Lokalität Llanelly Quarry, South Wales	65
4.5	Permokarbon	66
4.5.1	Lokalität Vatterode, Saale-Becken	66
4.5.2	Lokalität Rothenburg, Saale-Becken	69

4.5.3	Lokalität Kyffhäuser, Saale-Becken	74
4.5.4	Lokalität Zorge, Ilfeld-Becken	75
4.5.5	Lokalität Hainichen, Erzgebirge-Becken	76
4.5.6	Bohrung De Lutte 6, Ems-Senke	77
4.5.7	Bohrung Win 1050, Saar-Nahe-Becken	78
4.5.8	Lokalität Lodève	80
5	Diagenese	82
5.1	Karbonatpräzipitation	82
5.2	Hämatitbildung	86
5.3	Sammelkristallisation	87
5.4	Styliolithen	89
5.5	Dolomitisierung	90
5.6	Rekalzitisierung	91
5.7	Redolomitisierung	92
5.8	Kluft- und Hohlraumzemente	93
5.9	Diageneseverlauf	94
6	Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopie	96
6.1	Unterdevon	96
6.2	Mitteldevon	107
6.3	Devonokarbon	107
6.4	Unterkarbon	111
6.5	Permokarbon	112
7	Zusammenfassung der Ergebnisse	122
8	Literatur	128
9	Anhang	141
9.1	Nomenklaturen	141
9.2	Abkürzungsschlüssel für die Tabellen	142
9.3	Methodik	143
9.3.1	Probenmaterial	143
9.3.2	Karbonatbestimmung:	143
9.3.3	Röntgendiffraktometrie:	144
9.3.4	Isotopenbestimmungen	144
9.3.5	Färbemethoden	145
9.3.6	Kathodenlumineszenz	145
9.3.7	Elementbestimmungen mit Elektronen-Mikrosonde	145

Verzeichnis der Anlagen

Anl. 1 -5:	Profil Llansteffan 1
Anl. 6:	Profil Llansteffan 2
Anl. 7:	Profil Llansteffan 3
Anl. 8:	Profil Lydney Harbour 1
Anl. 9 - 10:	Profil Lydney Harbour 2
Anl. 11:	Profil Ffairfach 1
Anl. 12:	Profil Ffairfach 2
Anl. 13:	Profil Campsie 1
Anl. 14:	Profil Campsie 2
Anl. 15:	Profil Campsie3
Anl. 16:	Profil Aberdour Harbour 1
Anl. 17:	Profil Aberdour Harbour 2
Anl. 18:	Profile Crovie 1 und Crovie 3
Anl. 19 - 20:	Profil Shandwick 2
Anl. 21:	Profil Pease Bay 3
Anl. 22:	Profil Pease Bay 4
Anl. 23:	Profil Gairney Burn
Anl. 24:	Profil Rock Hall 1
Anl. 25:	Profil Rock Hall 2
Anl. 26 - 27:	Profil Llanelly Quarry
Anl. 28:	Profil Vatterode
Anl. 29:	Profil Rothenburg 1
Anl. 30 - 31:	Profil Rothenburg 2
Anl. 32:	Profil Kyffhäuser
Anl. 33 - 35:	Bohrlog De Lutte 6
Anl. 36 - 37:	Bohrlog Win1051
Anl. 38:	Profil Lodève R1 und R2
Anl. 39	Legende zu den Profilen und Bohrlogs

1 Einleitung

Es wird heute immer deutlicher, dass der Mensch durch die hohe Populationsdichte und den großen Ressourcenverbrauch seine Umwelt verändert. Um das Ausmaß dieser Veränderungen abschätzen zu können, müssen die wichtigen, globalen Kreisläufe (z.B. H_2O , CO_2 , N) und ihr Einfluß auf die Biosphäre besser verstanden werden. Ein Schlüssel dazu ist der Blick in die Vergangenheit. Das Wissen, in welchem Maße sich Lebensräume in geologischen Zeiträumen verändert haben, und wie diese Veränderungen mit Umwälzungen in der Lebewelt korrespondieren, kann Prognosen über globale Entwicklungen in der Biosphäre verbessern.

In den letzten Dekaden haben bio- und geochemische Parameter von Gesteinen, die indirekt Rückschlüsse auf ein fossiles Environment zulassen, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die sogenannten Proxies erlauben Abschätzungen für eine nicht überlieferte Eigenschaft (z.B. Atmosphärenzusammensetzung), weil sie von dieser - über mehr oder weniger komplexe Zusammenhänge - abhängig sind. Ein solcher Proxy für atmosphärische CO_2 -Konzentrationen soll in der Arbeit auf seine Anwendbarkeit im jüngeren Paläozoikum überprüft werden.

Als Proxy wird das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis (C-Isotopie) von Calcretes verwendet. Calcretes sind im terrestrischen Milieu entstandene Karbonate, die zumeist im Zusammenhang mit einer Bodengenese stehen. Bisher ist der Begriff Calcrete allerdings nicht eindeutig definiert und in der Literatur beschriebene Calcretes umfassen sowohl meteorisch vadose als auch phreatische Bildungen (Kap. 2.2). Im vadosen Bereich entstehen Karbonate durch die Übersättigung des Bodenwassers mit HCO_3^- . Dabei ist die Konzentration des in der Bodenluft auftretenden CO_2 ein wesentlicher Faktor für das Überschreiten des Löslichkeitsprodukts von z.B. CaCO_3 . Die präzipitierten Karbonate bilden deshalb die C-Isotopie des Boden- CO_2 direkt ab. Das in der Bodenluft vorkommende CO_2 setzt sich im wesentlichen aus atmosphärischen und im Boden, von Organismen und Pflanzen, abgegebenen CO_2 zusammen. Atmosphärisches und bodenrespiriertes CO_2 unterscheiden sich dabei deutlich in der C-Isotopie (Kap. 2.3). CERLING (1991) präsentiert ein Modell, das die Mischungsverhältnisse von CO_2 im Bodenprofil und die daraus resultierenden Isotopenwerte im Boden- CO_2 , bzw. in den vadosen Karbonaten beschreibt (Kap. 2.3.1). Mit Hilfe des Modells können aus der C-Isotopie fossiler Calcretes paläoatmosphärische CO_2 -Gehalte bestimmt werden.

Um die Eignung des Proxys für paläozoische Zeitabschnitte zu überprüfen, kann ein einfacher Ansatz gewählt werden. Atmosphärisches CO_2 als globaler Faktor sollte sich in den Calcretes gleichalter und gleichartiger Bodenbildungen in repräsentativer Weise abbilden. Innerhalb eines Zeitabschnittes müssen von verschiedenen Lokalitäten stammende Calcretes bei vergleichbarem Bodentyp auch vergleichbare $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen.

Im europäischen Paläozoikum bieten sich zur Bearbeitung mehrere Zeitabschnitte an, die nach der Literatur gut untersuchte Calcretes in vergleichbaren Bodenbildungen enthalten (Kap. 4). So sind die calcreteführenden Old Red Sandstones von Schottland und Wales klassische Abfolgen, in denen die Bedeutung der Pedogenese für terrestrische Sedimente erstmalig erkannt wurde. Auf der C-Isotopie beruhende Abschätzungen von CO_2 -Konzentrationen in der paläozoischen Atmosphäre, wurden bisher jedoch überwiegend an Calcretes amerikanischer Lokalitäten ermittelt. Die Bearbeitung des europäischen Jungpaläozoikums erlaubt deshalb einen Vergleich mit den dort ermittelten Ergebnissen (Kap. 7).

20 Lokalitäten wurden untersucht, 18 davon können den Zeitabschnitten Unterdevon, Devonokarbon und Permokarbon zugeordnet werden. Aus ihrer Bearbeitung ergibt sich, dass die richtige Bestimmung der Karbonatgenese und des Bodentyps zwingend notwendig ist, um geeignete Calcretes zu erhalten. Aus diesem Grund kann auf eine Diskussion der, in den Lokalitäten auftretenden, Sedimentstrukturen und Merkmale nicht verzichtet werden. Sie bildet vielmehr die Grundlage für eine nachvollziehbare Interpretation und gibt erstmalig Kriterien für eine Unterscheidung verschiedener terrestrischer Karbonatgenesen an die Hand.

2 Einführung

2.1 Klassifikation von Paläoböden

Eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendung des Modells von CERLING (1991, 1999) ist die möglichst genaue Ermittlung von Bodenparametern wie Porosität des Bodens, Respiration-rate von CO_2 im Boden und Bodentemperatur (Kap. 2.3). Im Unterschied zu rezenten Böden können diese Parameter in fossilen Böden nicht direkt bestimmt werden. Für vergleichbare rezenten Böden ermittelte Werte müssen auf die fossilen Böden übertragen werden. Dafür ist eine genaue sedimentologische Aufnahme der Paläoböden notwendig, die eine möglichst eindeutige Ansprache zulässt.

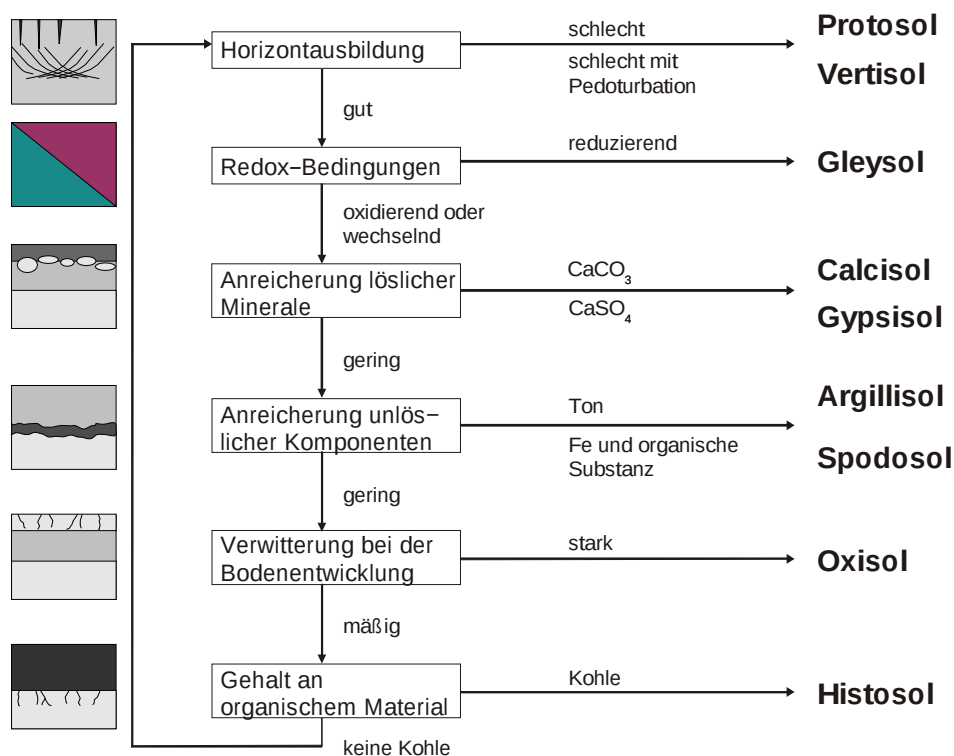


Abb. 1: Klassifikation von Paläoböden nach MACK et al. (1993)

Derzeit gibt es keine allgemein verwendete Klassifikation für Paläoböden (MACK et al. 1993). Die US Soil Taxonomy des SOIL SURVEY STAFF (1975, 1999) ist das gängigste Klassifikationssystem für rezente Böden. In ihr werden die Böden in 12 Ordnungen unterteilt. Unterordnungen, Gruppen, Untergruppen etc., dienen der weiteren, genaueren Beschreibung eines Bodens. Weil sich die diagnostischen Merkmale auf rezente, diagenetisch unveränderte Böden beziehen, kann die US Soil Taxonomy allerdings nur eingeschränkt auf Paläoböden angewendet werden. Für die richtige Klassifikation muss in einigen Fällen die exakte Mächtigkeit des ursprünglichen Bodenhorizontes bestimmt werden, oder wie viele Monate im Jahr ein Boden durchfeuchtet war. Das kann in fossilen, kompaktierten oder anerodierten Profilen nicht gelingen. RETALLACK (1990) hat einige Kriterien herausgearbeitet, die es ermöglichen sollen, einen Paläoboden zumindest näherungsweise einer Ordnung zuzuweisen (s.u.). NETTLETON et al. (2000) schlagen dagegen eine eigene Klassifikation für Paläoböden vor, die 11 Ordnungen umfasst und bei den zu bestim-

menden Parametern im wesentlichen auf der US Soil Taxonomy beruht. Für einige nicht direkt bestimmbare Eigenschaften werden Proxies vorgeschlagen, deren Brauchbarkeit in diagenetisch veränderten Gesteinen aber nicht ausreichend diskutiert wird. Die Klassifikation scheint deshalb nur auf relativ junge Paläoböden anwendbar. MACK et al. (1993) unterteilen Paläoböden nach Merkmalen mit gutem Erhaltungspotential. Die Böden werden in 9 Ordnungen eingeteilt, wobei das am deutlichsten ausgeprägte Merkmal namensgebend ist (Abb. 1). Zusätzlich können der jeweiligen Bodenordnung Adjektive voran gestellt werden, die weitere wichtige Eigenschaften beschreiben (Tab. 1). Die Klassifikation ist rein deskriptiv, d.h. es müssen keine Annahmen über die Paläo-Umweltbedingungen gemacht werden um einen Paläoboden zu klassifizieren. Daher kann zumeist schon im Gelände eine erste Einordnung des Paläobodens stattfinden. Vergleiche mit rezenten Böden werden allerdings erschwert, weil übernommene Bodenbezeichnungen aus der US Soil Taxonomy nicht immer für identische Bodentypen benutzt werden. Die Bestimmung des ausgeprägtesten Merkmals ist zudem etwas subjektiv (MACK et al. 1993). Die Klassifikation beruht aber immer auf sichtbaren Befunden und liefert dadurch für Paläoböden unterschiedlichsten Alters und Erhaltungszustands vergleichbare Ergebnisse. In anderen Arbeiten über CO₂-Gehalte in der Paläoatmosphäre wird die Klassifikation ebenfalls angewendet (CERLING 1999, EKART et al. 1999). Die bearbeiteten Bodenprofile werden zunächst nach MACK et al. (1993) klassifiziert. Zusätzlich soll, soweit möglich, eine Zuordnung zur US Soil Taxonomy stattfinden, um die für das CERLING'sche Modell (1991, 1999) notwendigen Bodenparameter besser abschätzen zu können. Diese zweite Einordnung ist also bereits eine Faziesinterpretation, und nicht als rein beschreibende Nomenklatur zu werten. Die Ordnungen beider Systeme sollen im folgenden erläutert und gegenüber gestellt werden.

Tab. 1: Mögliche Adjektive (subordinate modifiers) für Paläoböden aus MACK et al. (1993)

Adjektiv	Beschreibung
Albic	Presence of eluvial horizon
Allophanic	Presence of allophane or other amorphous Si and Al compounds
Argillic	Presence of illuvial clay
Calcic	Presence of pedogenic carbonate
Carbonaceous	Presence of dark organic matter but not coal
Concretionary	Presence of glaebules with a concentric fabric
Dystric	Low base status as indicated by the paucity of chemical unstable grains such as feldspars and volcanic rock fragments
Eutric	High base status as indicated by the abundance of chemical unstable grains such as feldspars and volcanic rock fragments
Ferric	Presence of iron oxides Fragic Subsurface horizon that was hard at the time of soil formation (for example, root traces and burrows terminate or are diverted at this horizon)
Gleyed	Evidence of periodic waterlogging, such as drab hues; mottles of drab colors and yellow, red, or brown; or presence of pedogenic pyrit or siderite
Gypsic	Presence of vadose gypsum or anhydrite Nodular Presence of glaebules with an undifferentiated internal fabric
Ochric	Presence of a light-colored A horizon Salic Presence of pedogenic salts more soluble than gypsum
Silicic	Presence of pedogenic silica
Vertic	Presence of decimeter-scale dessication cracks, wedge-shaped peds, hummock and swale structures, slickensides, or clastic dikes
Vitric	Presence of relict or actual glass shards or pumice

Protosols (MACK et al. 1993) sind Böden, in denen keine unterscheidbaren Bodenhorizonte ausgebildet sind. Sie dürfen zwar Bodenstrukturen wie Durchwurzelung, Tonverlagerung oder Calcrete-Bildung besitzen, diese sind aber nur schwach ausgeprägt. Die fehlende Horizontierung darf nicht mit Pedoturbationsmerkmalen (s.u.) einhergehen, da es sich sonst um einen Vertisol handeln würde (Abb. 1). Der Protosol entspricht den Entisols und Inceptisols der US Soil Taxonomy, die von MACK et al. (1993) als Paläoböden nicht differenziert werden, da sie wegen ihrer Merkmalsarmut nicht sicher zu unterscheiden sind.

Entisols (US Soil Taxonomy) sind Böden, die noch nicht weit entwickelt sind. Sie können durchwurzelt sein und geringe Verwitterungseinflüsse zeigen (Taf. 1, 2). Die ursprünglichen Strukturen des Ausgangsmaterials sind aber kaum verändert im Boden erhalten. Nach RETALLACK (1990) müssen fossile Entisols zumindest Wurzelspuren aufweisen, da sich diese Böden ansonsten zuwenig vom Ausgangsgestein unterscheiden. Da einige der hier untersuchten Paläoböden zwar keine erkennbare Wurzelführung haben, aber andere Merkmale beginnender Bodenbildung aufweisen (z.B. pedogenes Karbonat, Verwitterungshorizonte mit einsetzender Bodenaggregat-Bildung, Taf. 1), ohne die Sedimentstrukturen stark zu stören, können diese ebenfalls als Entisols klassifiziert werden (RETALLACK 1997). Entisols kommen in allen Klimaten und Höhenlagen vor. Sie zeigen relativ instabile Bildungsräume an, in denen erosive oder sedimentäre Prozesse die Entstehung reiferer Böden verhindern. Der Zeitraum, in dem ein Entisol entsteht ist stark vom Klima abhängig.

Inceptisols (US Soil Taxonomy) stellen die nächste Stufe der Bodenentwicklung dar. Es kommt eine Akkumulation von Tonmineralen im Boden vor, die aber noch nicht zur Ausbildung eines Argillic Horizon (SOIL SURVEY STAFF 1999) geführt hat. In Inceptisols ist die Bodenbildung soweit fortgeschritten, dass einige Strukturen des Ausgangsgesteins im Paläoboden nicht mehr zu erkennen sind. Als Anzeiger für die Tonverlagerung kann das Auftreten von Tonhäuten in Wurzelbahnen und an Bodenaggregaten gewertet werden (RETALLACK 1990, s.a. Argillisols). Inceptisols kommen in Niederungen mit geringem morphologischen Gradienten vor, dabei aber häufig im Vorland von steilen Gebirgsfronten. Sie treten in humiden bis ariden Klimaten auf.

Vertisols werden nach MACK et al. (1993) an fehlenden Bodenhorizonten in Verbindung mit Merkmalen einer ausgeprägten und tiefgreifenden Durchmischung des Bodens (Pedoturbation) erkannt (Abb. 1).

Ursache der Pedoturbation ist in rezenten *Vertisols* (US Soil Taxonomy) das Vorkommen stark quellfähiger Tonminerale (Smektite) bei gleichzeitig saisonal wechselnden Niederschlagsmengen. Die eintönigen und relativ mächtigen (>50 cm) Profile haben in der trockenen Jahreszeit tiefe, weit geöffnete Schrumpfrisse, die sich bei Durchfeuchtung wieder schließen. Das wiederholte Schrumpfen und Quellen des Bodens führt an der Oberfläche zu einem sogenannten Gilgai-Mikrorelief, d.h. es bilden sich flache Hügel und Senken im meter- bis zehnermeter-Bereich aus, die runde oder langgestreckt wellige Formen besitzen können. Im tieferen Boden, in der Regel unterhalb der Schrumpfrisse, entstehen charakteristische, gebogene Scherflächen. Diese Pseudoanticlines (i.S. MARRIOTT & WRIGHT 1993, 1996), beginnen oben rela-

tiv steil einfallend und werden nach unten zunehmend flacher. Sie können auch schüsselförmig ausgebildet sein. Oft weisen sie Slickensides auf. Slickensides sind glänzende Tonüberzüge, die entstehen, wenn das Bodenmaterial entlang einer Fläche gegeneinander bewegt wird. Dabei richtet sich das tonige Material in der Bewegungsrichtung aus. Horizontale, flach wellenförmige Lineationen in Paläoböden aus dem Devon von Wales werden von ALLEN (1986) ebenfalls als Pseudoanticlines bezeichnet. Da ihnen die deutliche Versteilung nach oben fehlt, sie vielmehr durchgehend wellenförmig sind, sollen sie hier als Hummock-and-Swale Structures bezeichnet werden. Vermutlich entstanden sie an der Paläooberfläche als Gilgai-Mikroreliefs und wurden durch hohe Sedimentationraten noch während der Bodenbildung begraben. Pseudoanticlines, Slickensides und Hummock-and-Swale Structures sind gut in Paläoböden zu erkennen (Taf. 1), Schrumpfungsrisse sind oft nur als kluftartige Lineation erhalten (TANDON & FRIEND 1989). Vertisols kommen auf ausgedehnten Ebenen und flachen Hängen vor. Sie entstehen in subhumiden bis semi-ariden Klimaten bei Niederschlagsmengen von 200 - 1500 mm/a (RESTALLACK 1990). Wesentlicher Faktor für ihre Bildung sind jedoch die jahreszeitlich stark schwankenden Niederschlagsmengen mit einer ausgeprägten Trockenzeit.

Gleysols (MACK et al. 1993) haben als auffälligstes Merkmal einen Horizont, der reduzierende Bedingungen während der Bodengenese anzeigt. Der Bodenhorizont hat sich unter permanenter Wasserbedeckung (Grundwasser, Stauwasser) ausgebildet. Graue und grüne Farben (Farben mit einem niedrigen Chroma nach MUNSELL 1954), organische Substanzen und Pyrit sind generell Anzeiger für reduzierende Bedingungen. Graue oder grüne Horizonte die rot, gelb oder braune Flecken aufweisen oder Eisen- und Mangankonkretionen enthalten sind Anzeiger von wechselnden Redox-Bedingungen. Deshalb sollen sie nicht zu den Gleysols gerechnet werden. In der US Soil Taxonomy existiert keine dem Gleysol entsprechende Ordnung. Böden die reduzierte Horizonte aufweisen, werden dort erst in der Subordnung als solche identifiziert.

Calcisols besitzen als hervortretendes Merkmal einen Horizont, in dem Karbonat während der Bodengenese angereichert wurde (Calcic Horizon, MACK et al. 1993). Karbonat, das im Grundwasser entstanden ist oder erst nach der Bodenentstehung diagenetisch im Gestein angereichert wurde, gehört nicht zur eigentlichen Bodengenese und muss deshalb unterschieden werden. Da ursprünglich pedogenes Karbonat ebenfalls diagenetisch verändert werden kann, müssen nach meiner Auffassung auch diagenetisch entstandene Karbonathorizonte als Calcic Horizon gewertet werden, wenn sie Relikte einer pedogenen Bildung sind. Auf Kriterien zur Unterscheidung der verschiedenen Karbonatgesenen, wird in Kapitel 2.2 genauer eingegangen.

Die Calcisols der Klassifikation nach MACK et al. (1993) können verschiedenen Ordnungen der US Soil Taxonomy zugeteilt werden. *Aridisols*, *Inceptisols*, *Vertisols* und *Alfisols* sind Ordnungen, die Calcic und Petrocalcic Horizons besitzen können (SOIL SURVEY STAFF 1999). Diese Böden entstehen unter unterschiedlichsten Bedingungen, so dass die rein deskriptive Klassifikation als Calcisol für eine Bearbeitung nach dem Modell von CERLING (1999) nicht ausreicht. Deshalb ist hier eine zusätzliche fazielle Interpretation in jedem Fall notwendig.

Gypsisols (MACK et al. 1993) sind Böden, die einen Gypsic Horizon (Gips oder Anhydrit) besitzen. Dieser muss das auffälligste Merkmal des fossilen Bodens sein. Wie beim Calcisol ist sicherzustellen, dass die Sulfatanreicherung während der Bodengenese stattgefunden hat.

Gypsic Horizons bilden sich in ariden Gebieten (SCHEFFER SCHACHTSCHABEL 1984, RETALLACK 1990), darum können die Gypsisols als *Aridisols* der US Soil Taxonomy interpretiert werden. Aridisols müssen aber nicht notwendigerweise einen Gypsic Horizon aufweisen. Wenn sie keine starke Salzanreicherung aufweisen, besitzen fossile Aridisols zumeist nicht genügend Merkmale um sie von Entisols und Inceptisols (Protosols, MACK et al. 1993) zu unterscheiden. Aridisols (US Soil Taxonomy) sind an semi-aride oder aride Klimate gebunden. Der Oberflächen-Horizont eines Aridisols ist oft hell und unverfestigt. Darunter kann ein Tonanreicherungs-Horizont auftreten, der aus der Feinstfraktion leicht verwitternder Minerale besteht. Diese wird von der Oberfläche eingespült. Die geringen Niederschläge reichen oft nicht aus um lösliche Salze auszuwaschen, so dass diese Böden in geringer Tiefe calcic, gypsic oder saltic horizons aufweisen. Karbonate oder Salze treten meist in großen Knollen oder in scharf begrenzten Lagen auf, anders als in Inceptisols, wo Karbonat eher in disperser Verteilung vorkommt (RETALLACK 1990). Aridisols kommen meist in tiefen Ebenen vor, da in ariden Regionen die Hanglagen aufgrund starker Erosion nur das Ausgangsgestein oder einen Entisol aufweisen.

Argillisols sind nach einem deutlich hervortretenden Tonanreicherungshorizont (Argillic Horizon, MACK et al. 1993) zu klassifizieren. Dabei sind Tongehalt und Mächtigkeit des Horizonts nicht das ausschlaggebende Kriterium. Entscheidend sind alle Hinweise auf eine Tonverlagerung in diesen Horizont während der Bodenentstehung. Das können Tonüberzüge auf Bodenaggregaten (Peds) oder auf detritischem Material sein. Letztere können auch nicht pedogen entstanden sein (GILE & GROSSMAN 1968), deshalb sollte der Tongehalt im Bodenprofil nach unten zunehmen, wenn solche Coated Grains der einzige Anzeiger eines Argillic Horizons sind. Eingeregelter Tonminerale in Hohlräumen und Wurzelbahnen sind ein zusätzlicher Hinweis auf Tonverlagerung. Böden unterschiedlichster Ordnungen der US Soil Taxonomy besitzen einen Argillic Horizon. Deshalb ist auch hier die Klassifikation nach MACK et al. (1993) für das zu bearbeitende Problem nicht ausreichend. Zwei wichtige Ordnungen (US Soil Taxonomy) mit Argillic Horizon sind *Alfisol* und *Ultisol*. Alfisols sind basenreiche Böden, die einen hellen Ochric Epipedon über einem tonigen (Argillic) Horizont besitzen. Dieser ist reich an austauschbaren Kationen (basische Sättigung > 35%). Solche Sättigung kann für Paläoböden angenommen werden, wenn sie Karbonatkonkretionen in einem tief liegenden Horizont enthalten. Fehlt der Karbonathorizont kann der Alfisol durch basenreiche Tonminerale wie Smektit, oder durch das Vorkommen von leicht verwitternden Mineralen wie Feldspäten von Ultisols unterschieden werden (RETALLACK 1990). Alfisole kommen in subhumiden bis semiariden Klimaten vor. Ultisols entsprechen in ihrer Horizontausbildung generell den Alfisols. Es sind aber saure Böden, die deshalb keine Calcretes enthalten.

Spodosols (MACK et al. 1993) zeichnen sich durch einen Unterbodenhorizont aus, der mit Eisenoxiden und organischem Material angereichert ist. Absolute Gehalte von Eisen und organischem Material spielen ebenso wie die Mächtigkeit dieses Spodic Horizonts keine Rolle. Diagnostisch wichtig ist nur, dass die Gehalte beider Phasen im Profil von oben in den Horizont hinein zunehmen, da es sich nicht um einen Oberbodenhorizont handeln darf. Außerdem muß ausgeschlossen werden, dass die Anreicherung erst nach der Bodengenese stattgefunden hat. Während Eisenrinden auch diagenetisch entstanden sein können werden organische Rinden um mineralische Komponenten als Beweis für eine pedogene Anreicherung gedeutet (MACK et al. 1993).

Spodosols nach MACK et al. (1993) entsprechen allgemein den *Spodosols* der US Soil Taxonomy. Spodosols entstehen in der Regel in einem stark sandigen Ausgangsmaterial. Es tritt ein durch Eisen-, Aluminiumoxide oder organisches Material verfestigter Horizont (Spodic Horizon) auf. Dieser muß mindestens 2,5 cm mächtig und lateral verfolgbar sein. Da in Paläoböden schlecht zu bestimmen ist, ob die nach US Soil Taxonomy notwendigen Gehalte an Eisen und Aluminium in diesem Horizont erreicht werden, schlägt RETALLACK (1990) als diagnostisches Merkmal im Dünnschliff erkennbare, opake, amorphe Überzüge von Sesquioxiden und organischem Material vor. Diese müssen die Sandkörner komplett überziehen. Allerdings können auch sie einer diagenetischen Veränderung unterliegen (MACK et al. 1993). Spodosols kommen in humiden Klimaten, in Gebieten mit mäßigem Relief vor.

Oxisols (MACK et al. 1993) besitzen als auffälligstes Merkmal einen Unterbodenhorizont (Oxic Horizon), der weniger als 10% leicht verwitternde Minerale (z.B. Feldspäte, vulkanische Minerale etc.) enthält. Der Vergleich mit umgebenden, nicht pedogen überprägten Sediment muß zeigen, dass solches Material im Sediment ursprünglich vorhanden war und auch später nicht diagenetisch entfernt wurde. Ein zusätzliches Merkmal für einen Oxic Horizon sind Sesquioxide und Zweischicht-Tonminerale wie Kaolinit. Es ist allerdings schwierig sicherzustellen, dass sie tatsächlich aus der Verwitterung von detritischem Material stammen, und nicht durch Umlagerung in den Horizont gelangten.

Die Oxisols nach MACK et al. (1993) entsprechen weitgehend den *Oxisols* der US Soil Taxonomy. Oxisols sind stark verwitterte Böden, die einen mindesten 30 cm mächtigen Oxic Horizon besitzen. Dieser besitzt weniger als 10% leicht verwitternde Minerale und ist angereichert mit aus der Verwitterung entstandenen Tonmineralen. Die obere Grenze des Oxic-Horizonts ist unscharf, der Tonanteil nimmt stetig von oben in den Horizont zu. Fossile Oxisols können an ihren sandgroßen spheroidalen Mikropeds aus Ton erkannt werden (RETALLACK 1990). Sie bilden sich in tropischen Regionen unter humiden Klima. Sie entstehen hauptsächlich unter Regenwäldern.

Histosols: Nach MACK et al. (1993) werden fossile Böden mit einem Kohlehorizont als Histosols angesprochen. Das geschieht unabhängig von der Mächtigkeit des Horizonts, weil Kompaktion und Erosion die Bestimmung der ursprünglichen Mächtigkeit erschweren. Es müssen allerdings C_{org} -reiche Tonschichten von echten Kohlelagen (BATES & JACKSON 1984) unterschieden werden. Fehlt dem Paläoboden ein Kohlehorizont, z.B. durch Erosion, weist ein Bodenhorizont aber auf reduzierendes Milieu hin, wird

er nach MACK et al. (1993) als Gleysol angesprochen.

Histosols (US Soil Taxonomy) sind Böden, die reich an organischem Material sind und eine Torflage als Oberflächenhorizont (Histic Epipedon) aufweisen. Die Torflage muß je nach Untergrund und Pflanzengesellschaft eine unterschiedliche Mächtigkeit von 10 bis 60 cm haben. In Paläoböden wird aus dem Histic Epipedon ein Kohleflöz. Will man sich auch bei Paläoböden an die Definition eines Histosols halten, müssen die Mächtigkeiten der ehemaligen Torflage zurück gerechnet werden (RETALLACK 1990). Das ist völlig unmöglich, wenn das Bodenprofil erosiv gekappt wurde. Da Histosols bei permanent hohen Grundwasserständen gebildet werden, die die Oxidation der organischen Substanz verhindern, können Anzeiger reduzierenden Milieus in tieferen Bodenhorizonten auf einen Histosol hinweisen. Histosols entstehen in der Regel in Niederungen oder Senken.

Folgende Bodenordnungen der US Soil Taxonomy wurden zuvor nicht beschrieben, weil sie je nach Ausbildung verschiedenen Ordnungen nach MACK et al. (1993) zugeteilt werden:

Andisols sind Böden, die sich auf relativ frischem vulkanischen Substrat, in der Regel Aschen bilden. Sie besitzen humusreiche, dunkle A-Horizonte und B-Horizonte, deren Tonfraktion aus vulkanischen Gläsern und ihren amorphen Verwitterungsprodukten (hauptsächlich Allophane) besteht. Fossile Andisols sind sehr schwer zu erkennen, weil ihre Hauptmerkmale in der Regel nicht über geologisch lange Zeiträume erhaltungsfähig sind (MACK et al. 1993).

Mollisols werden bei der Untersuchung nicht berücksichtigt, weil nur rezente bzw. subrezente Böden dieser Ordnung angehören (RETALLACK 1997). Sie setzen einen Mollic Epipedon voraus, der sich unter Grassbewuchs entwickeln kann.

Gelisols sind Permafrostböden und werden deshalb nicht berücksichtigt.

2.2 Definition und Klassifikation von pedogenem Karbonat (Calcretes)

2.2.1 Terminologie

Der von LAMPLUGH (1902) eingeführte Begriff Calcrete wird von verschiedenen Autoren in unterschiedlicher Weise verwendet (z.B. FREYTET & PLAZIAT 1982, GOUDIE 1983, MACHETTE 1985). WRIGHT & TUCKER (1991) definieren Calcretes in Anlehnung an NETTERBERG (1967), als terrestrische Karbonate, die in Oberflächennähe aus übersättigten Boden- oder Grundwässern ausgeschieden werden. Nicht zu den Calcretes zählen Sinterablagerungen an Quellaustritten oder in Höhlen (GOUDIE 1973). Calcretes sind Karbonatanreicherungen mit sehr unterschiedlichen Erscheinungsformen, die von pulverförmig, über knollig bis zu einem stark verfestigten Horizont reichen (Tab. 2). Zusätzlich wird das Substrat, in dem die Calcretes entstehen, oftmals durch die Karbonatentstehung beeinflusst. Es kann zementiert, verdrängt oder gelöst werden (GOUDIE 1983). Calcretes bilden sich in Böden, aber auch in relativ unveränderten Gesteinen ohne erkennbare Bodenbildung (WRIGHT & TUCKER 1991). Kalzit ist das vorherrschende Mineral in Calcretes, weitere Minerale (z.B. Dolomit) können enthalten sein. Karbonate die unter den oben genannten Bedingungen entstanden sind, aber mehr als 50% Dolomit enthalten, werden nach NETTERBERG (1980) als Dolocretes bezeichnet. Die Entstehung solcher Dolocretes wird

von WATTS 1980 und EL-SAYED et al. 1991 diskutiert (vgl. Kap. 5). Gerade bei fossilen Profilen kann auch eine sehr frühdiagenetische Dolomitisierung von Calcretes nicht ausgeschlossen werden (MORA & DRIESE 1999). Deshalb werden die hier angetroffenen dolomitischen Bildungen, unabhängig von ihrer Karbonatzusammensetzung, zunächst als Calcretes bezeichnet.

Calcretes können nach ihrer morphologischen Erscheinung unterteilt werden. Diese Einteilung nach NETTERBERG 1967, 1980 wurde von verschiedenen Autoren leicht modifiziert (GOUDIE 1973, 1983, ZUIDAM 1975) und ergänzt (WRIGHT & TUCKER 1991). Dabei werden gleiche Begriffe in der Literatur zum Teil unterschiedlich verwendet. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die hier benutzten Begriffe, die im wesentlichen aus der zusammenfassenden Arbeit von GOUDIE (1983) stammen.

Nach MACHETTE (1985) lassen sich die Calcretetypen aufeinander folgenden Entwicklungsstadien zugeordnen. Diese Reifestadien entsprechen dabei generell einer zunehmenden Karbonatakkumulation (Tab. 2). Häufig entsteht aufgrund unterschiedlich starker Karbonatfällung in verschiedenen Bodentiefen, eine vertikale Abfolge von mehreren Reifestadien im Boden (GOUDIE 1983, Abb. 2). MARRIOTT & WRIGHT (1993) geben ungefähre Bildungszeiträume für verschiedene Stadien an, die aber nur eine grobe Abschätzung darstellen, da vielfältige Faktoren (Eintragsrate, Klima, Bodenmaterial) die Entwicklung beeinflussen. Untersuchungen an rezenten Calcretes zeigen eine Abhängigkeit der Hauptanreicherungstiefe des Karbonates von der jährlichen Niederschlagsmenge (ARKLEY 1963). Bedingt durch Erosion oder mehrphasige Entstehung, ist in fossilen Böden, die Hauptakkumulationstiefe im Allgemeinen nicht mehr zu ermitteln (COJAN 1999).

Die Mikrostrukturen von Calcretes sollen nachfolgend im Zusammenhang mit der Unterscheidung von Calcretes und anderen Karbonaten vorgestellt werden (Kap. 2.2.3). Viele der typischerweise vorkommenden Strukturen sind nicht auf Calcretes beschränkt, eignen sich aber dennoch für Aussagen über die Karbonatgenese (PIMENTEL et al. 1996, KHADKIKAR et al. 2000).

2.2.2 Entstehung von Calcretes

Der bisher vorgestellte Calcrete-Begriff unterscheidet weder nach Herkunft des Karbonates noch nach der Art seiner Ausfällung. Von verschiedenen Bearbeitern werden schon seit längerem Modelle für die Calcreteentstehung vorgeschlagen, und eine genetische Differenzierung verschiedener Typen versucht (GOUDIE 1973, FREYTET & PLAZIAT 1982, WRIGHT & TUCKER 1991). Für das Modell nach CERLING (1991, 1999) ist eine genaue Analyse der jeweiligen Entstehung notwendig, da es nur unter bestimmten Genesebedingungen Anwendung finden kann (Kap. 2.3). Es werden deshalb kurz verschiedene Modelle vorgestellt, und ein Calcrete-Begriff definiert, der im folgenden in der Arbeit verwendet wird.

GOUDIE (1983) unterscheidet zwischen non-pedogenic Calcretes, die mit einer absoluten Anreicherung von Karbonat im Bodenprofil einhergehen, und pedogenic Calcretes, bei denen bereits im Boden vorhandenes Karbonat in einem bestimmten Niveau akkumuliert wird. Mögliche CaCO_3 -Quellen für non-pedogenic Calcretes sind im Grundwasser gelöstes Karbonat, karbonatische Grundgesteine (z.B. lakustrine Sedimente) und fluviatil eingetragenes Karbonat, das lateral aus nahen Flüssen in den Boden migriert oder bei Überschwemmungen von oben in den Boden einsickert. Pedogenic Calcretes entstehen dagegen durch Lösung und Umlagerung von

Tab. 2: Klassifikation von Calcretes nach der Morphologie und Karbonatakkumulation

Calcrete-Typen	Reifestadien (Machette 1985)	Beschreibung (nach Goudie 1983)
Calcified Soil	Reifestadium 1	Boden, der schwach durch Karbonat zementiert ist. Es handelt sich um eine Zementation ohne Verdrängung oder Ersatz von Bodenpartikeln. Deshalb gehören Calcified Soils nur dann zu den Calcretes, wenn Verdrängung (Displacement) oder Ersatz (Replacement) von Bodenmaterial nicht Bestandteil der Calcrete-Definition sind.
Powder Calcrete		Ein feines, zumeist unverfestigtes Karbonatpulver, das wenige Bodenpartikel enthält. Nodules (Karbonatknochen) sind nicht oder nur selten ausgebildet. Im Gegensatz zum Calcified Soil ist hier die Calcretebildung mit Replacement von Bodenmaterials verbunden.
Nodular Calcrete	Reifestadium 2	Sehr weiche bis sehr harte, deutlich begrenzte, karbonatische Konkretionen in einer, teilweise karbonatischen aber unverfestigten Bodenmatrix. Die Nodules weisen Re- und Displacement von Bodenpartikeln auf. Sie können intern strukturlos oder konzentrisch aufgebaut sein.
Honeycomb Calcrete	Reifestadium 3	Hartes bis sehr hartes, wabenartig aussehendes Karbonat, das zahlreiche mit Bodenmaterial gefüllte Hohlräume enthält. Honeycomb Calcretes bestehen aus einzelnen miteinander verschmolzenen Nodules. Dabei können mehrere Nodules von einer gemeinsamen lamellierten Rinde umschlossen sein.
Hardpan Calcrete	Reifestadium 4	Eine feste bis sehr harte schichtartige Lage. Sie kann durch weitere Zementation der verschiedenen zuvor aufgeführten Calcretes entstehen. Hardpans können von Nodular oder Powder Calcretes unterlagert werden. Sie sind oft an der Oberseite scharf begrenzt und besitzen einen kontinuierlichen Übergang zu anderen Calcretes auf der Unterseite.
Laminar Calcrete	Reifestadium 5	Feste bis harte, uneben laminierte Schichten, die gewöhnlich den Top eines Hardpan bilden. Sie treten aber auch alleine auf. Es wird angenommen, dass die Laminen durch die wiederholte Lösung und Fällung von Karbonat entstehen. Dabei kann zeitweise auf einem Hardpan stehendes Wasser ebenso eine Rolle spielen wie Mikroorganismen.
Boulder Calcrete	Reifestadium 6	Harte Karbonatblöcke (>20 cm), die durch eine karbonatfreie, klastische Matrix voneinander getrennt werden. Typisch sind gerundete Oberflächen der Blöcke und Brekzierung. Außerdem treten laminierte Oberflächen und rezementierte Lösungshohlräume auf. Boulder Calcretes entstehen wenn sich die hydrologischen Eigenschaften im Bodenprofil durch den Hardpan ändern. Auf dem undurchlässigen Hardpan bleibt Wasser stehen, durch das der Harpan wieder gelöst wird.

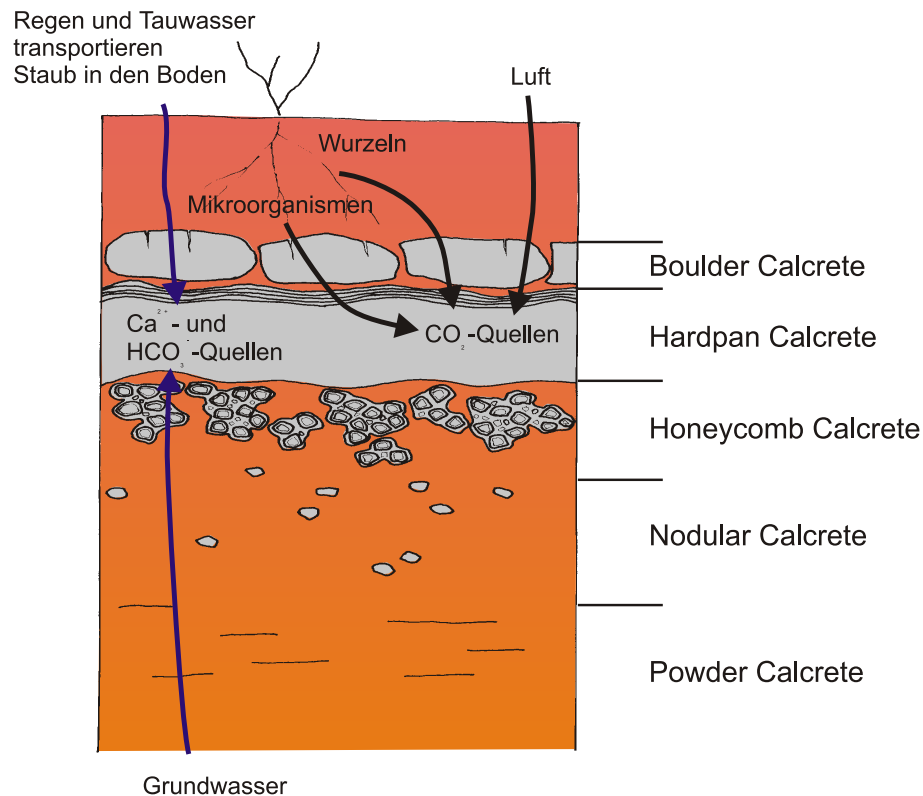


Abb. 2: Idealisiertes Calcrete-Profil (nach GOUDIE 1983, MACHETTE 1985) und typische Quellen für Karbonat im Boden

Karbonat im Boden. Das gelöste Karbonat kann im Regenwasser oder Tau abwärts transportiert werden, bevor es wieder ausfällt (per descendum model, GOUDIE 1983), oder aus Regen und Tau gebildetes Bodenwasser steigt in Kapillaren wieder auf, nach dem es in einem tieferen Bodenniveau mit Karbonat angereichert wurde (per ascensum model, GOUDIE 1983). MACHETTE (1985) nimmt an, dass die Lösung von Ca^{2+} -Ionen aus dem vorhandenen Bodenmaterial (Verwitterung von z.B. Feldspäten) und die spätere Ausfällung als Karbonat nicht ausreicht, um die auftretenden Calcrete-Mächtigkeiten zu erreichen. Eingetragener atmosphärischer Staub liefert häufig den Großteil der zur Bildung von Calcretes benötigten Kationen (MACHETTE 1985, GILE & GROSSMAN 1979). Regen und Pflanzenreste tragen ebenfalls zur Anreicherung von Ca^{2+} und Bicarbonat im Bodenwasser bei (GOUDIE 1983, MACHETTE 1985, Abb. 2). Demnach ist die Unterscheidung von pedogenic, als relativ akkumulierende, und non-pedogenic, als absolut akkumulierende Calcreteform, nicht ganz korrekt. WRIGHT & TUCKER (1991) unterteilen Calcretes nach ihrer Entstehung in der vadosen oder phreatischen Zone des Bodenprofils in pedogenic bzw. Groundwater Calcretes. Letztere werden, ihrer Meinung nach, hauptsächlich dicht über dem Grundwasserspiegel, also im gesättigten Kapillarbereich ausgeschieden.

Um die unterschiedliche Herkunft und Genese des Karbonates zu dokumentieren, sollen in der vorliegenden Arbeit nur solche Karbonate als Calcretes bezeichnet werden, die a) pedogen und b) nicht durch Umlösung aus einem karbonatischen Substrat entstanden sind. Ein ähnliches Vorgehen schlagen auch andere Bearbeiter vor (z.B. WATTS 1980, FREYTET & PLAZIAT 1982).

- a) pedogen bedeutet eine Entstehung in der vadosen Zone, d.h. die Ausfällung von Karbonat im Kontakt mit der (Boden-)Atmosphäre. Das heißt auch, dass sich Bicarbonat als Anion im Gleichgewicht mit gelöstem CO_2 im Bodenwasser und dem

CO₂ der Bodenluft befindet (Kap. 2.3). Die hier benutzte Definition pedogener Entstehung deckt sich mit der anderer Bearbeiter (DUCHAUFOR 1960, RETALLACK 1981). Die Pedogenese beinhaltet demnach alle biologischen, chemischen und physischen Prozesse, die im permanenten oder zeitweiligen Kontakt mit der Atmosphäre ein mineralisches Substrat verändern. In der phreatischen Zone, und im gesättigten Kapillarbereich gefällte Karbonate werden als Grundwasserkarbonate bezeichnet.

- b) Karbonate, die durch Umlösung aus einem karbonatischem Ausgangsgestein oder Substrat entstanden sind, werden in der Literatur häufig als Calcretes bezeichnet. Lakustrine Sedimente können z.B. bei wechselnden Wasserständen trockenfallen und es kommt zu einer Bodenbildung im karbonatischen Substrat, die durch Trockenrisse und Durchwurzelung charakterisiert ist (palustrine Karbonate nach FREYTET & PLAZIAT 1982). Auch bereits verfestigte Karbonate können durch Bodenbildung eine Umlösung erfahren (SOLOMON & WALDKEN 1985, WRIGHT & ROBINSON 1988). In beiden Fällen bilden sich Strukturen, die Calcretes ähneln (FREYTET & PLAZIAT 1982). Die umgelösten Karbonate enthalten in der Regel reichlich Relikte des ursprünglichen Gesteins (WRIGHT 1983, Kap. 4.4.1). Sie nehmen zudem häufig den Platz ein, der zuvor durch Karbonatlösung entstanden ist.

2.2.3 Kriterien zur Unterscheidung der Karbonatgenese

Bisher gibt es für die Unterscheidung von Calcretes und Grundwasserkarbonaten keine eindeutigen Kriterien (vergl. WRIGHT & TUCKER 1991, GOUDIE 1983). Deshalb werden im folgenden verschiedene Merkmale (Makro- und Mikrostrukturen) als Indikatoren diskutiert.

Makrostrukturen Wie zuvor beschrieben (Kap. 2.2.1), bilden Calcretes im Boden zumeist ein asymmetrisches Profil, mit einem Übergang von relativ unreifen Calcretes im unteren Bereich zu immer reiferen Calcrete-Stadien nach oben hin (WRIGHT & TUCKER 1991, PAQUET & RUELLAN 1997). Der Top des Calcreteprofils ist scharf begrenzt, und das nach oben folgende Bodenprofil weist in der Regel keine Calcretes mehr auf. Grundwasserkarbonate besitzen dagegen graduelle Übergänge nach oben und nach unten (PIMENTEL et al. 1996). Nicht jede Calcretebildung weist ein derartiges asymmetrisches Profil auf. Mehrphasige Bodenbildungen können z.B. zu einer Stapelung von gleichen Calcretestadien führen, so dass die typische Ausbildung fehlt (MARRIOTT & WRIGHT 1993). Nach Modellen von MCFADDEN & TINSLEY (1985) ist die Profilentwicklung außerdem von den klimatischen Bedingungen abhängig. Stark schwankende Grundwasserstände können das Bild noch komplizierter machen. So beschreibt WATTS (1980) eine mehrphasige Bildung aus dem Quartär in der Kalahari Botswanas, die sich aus einer Abfolge von Hardpan-Calcretes im Wechsel mit Grundwasserkarbonaten zusammensetzt.

Als weiteres Unterscheidungsmerkmal führen PIMENTEL et al. (1996) deutlich geringere Mächtigkeiten von Calcretes im Vergleich zu Grundwasserkarbonaten an. MANN & HORWITZ (1979) beschreiben 10 bis 15 m mächtige Grundwasserkarbonate aus ariden Gebieten Australiens. Calcretes werden dagegen in der Regel nicht mächtiger als 1 bis 2 Meter (PIMENTEL et al. 1996). Fortwährende Sedimentation (Aggradation) während der Bodenbildung kann aber zu deutlich mächtigeren Calcreteprofilen führen (WATTS 1980).

Knollige Karbonatkonkretionen kommen in fast allen Reifestadien vor. BREWER (1964) unterscheidet zwischen intern strukturlosen Nodules und Concretions, die einen konzentrischen Aufbau besitzen. Die Gesamtheit solcher Konkretionen bezeichnet er als Glaebules. In der vorliegenden Arbeit wird der Nodule-Begriff i.S. von WIEDER & YAALON (1982) verwendet. Danach, sind alle "lokalen Anreicherungen von chemischen Komponenten in einem Boden, die durch bodenbildende Prozesse entstanden sind" als Nodules zu bezeichnen, unabhängig von ihrem internen Aufbau. Dieses Vorgehen ist sinnvoll, da sich der Nodular-Calcrete Begriff bei der makroskopischen Ansprache von GOUDIE (1983) ebenfalls auf alle Konkretionen bezieht. WIEDER & YAALON (1974) unterscheiden unscharf ins umgebende Material übergehende (orthic) von klar begrenzten (disorthic) Nodules. Disorthic Nodules können intern strukturlos sein, oder konzentrische Karbonatlaminae besitzen. Letztere werden auch als PISOIDE bezeichnet (WRIGHT & TUCKER 1991). Intern strukturlose Nodules bestehen häufig aus dichtem kryptokristalinem Karbonat.

Es wird angenommen, dass die scharfen Begrenzungen von disorthic Nodules durch Bewegung relativ zum umgebenden Material entstehen (WRIGHT & TUCKER 1991, FREYTET & PLAZIAT 1982). Sie können deshalb ein Hinweis auf Entstehung im vadosen Bereich sein, weil es hier zu Pedoturbation kommt. KHADKIKAR et al. (2000) beschreiben dementsprechend unscharf ins Sediment übergehende (orthic) Nodules, die einen hohen Gehalt an Siliziklastika haben, als Grundwasserbildung.

Mikrostrukturen Es werden hier nur Mikrostrukturen aufgeführt, die Rückschlüsse auf die Karbonatgenese zulassen. Eine Aufzählung aller vorkommenden Strukturen würde den Rahmen dieses Kapitels sprengen. Ausführliche Darstellungen der in Calcretes und anderen Karbonaten vorkommenden Strukturen geben z.B. GOUDIE (1983), BRAITHWAITE (1983) und WRIGHT & TUCKER (1991).

Innergranular und Circumgranular Cracks, Crystallaria: Nodules in reiferen Calcretes sind oft von mikrokristallin verfüllten Rissen umgeben oder durchsetzt (Taf. 2). Derartige Circumgranular und Innergranular Cracks entstehen möglicherweise beim Austrocknen des Bodens, das mit einem Schrumpfen von Bodenmatrix und Nodules einhergeht (RETALLACK 1990, WRIGHT et al. 1993). FREYTET & PLAZIAT (1982) gehen davon aus, dass es im Grundwasserbereich nicht zu einem starken Re- bzw. Displacement von Siliziklasten kommt. Kornlösungserscheinungen und intern brekziierte Klasten treten deshalb vorwiegend in der vadosen Zone auf (ebenso KHADKIKAR et al. 2000). In reifen Calcretes können zwischen den miteinander verschmolzenen Konkretionen komplexe Rissmuster auftreten, die als Crystallaria (z.B. WRIGHT 1990) bezeichnet werden. Auch sie entstehen vermutlich durch wechselnde Befeuchtung im vadosen Bereich.

Clotted Texture oder auch Structure Grumeleuse (GOUDIE 1983, BATHURST 1975) wird ein Gefüge genannt, bei dem knollenartige, unscharf begrenzte kryptokristalline Bereiche in einer etwas gröberen, mikrokristallinen, dichten Karbonatmatrix auftreten (Taf. 2). Derartige Strukturen wurden zuerst von CAYEUX (1935) beschrieben und von ihm als Mottled Texture bezeichnet. Da dieser Begriff oft benutzt wird, um fleckige Farbunterschiede im Sediment zu beschreiben (z.B. RETALLACK 1990) wird

die Bezeichnung Clotted Texture vorgezogen. Clotted Textures kommen vorwiegend in reiferen Calcrete-Stadien (Honeycomb Calcrete, Hardpan) vor (KNOX 1977, KHADKIKAR et al. 2000), können möglicherweise aber auch in dichten Grundwasserkarbonaten auftreten (PIMENTEL et al. 1996). Nach WRIGHT & TUCKER (1991) entsteht das Gefüge in Calcretes durch das Verschmelzen bereits existierender Knollen. Übereinstimmend nehmen HAY & REEDER (1978) an, dass sich Clotted Textures im vadosen Bereich bilden und nicht als neomorphe (diagenetische) sondern als primär pedogene Bildungen anzusehen sind. Nur wenige Autoren teilen diese Auffassung nicht und halten die mikrokristalline Matrix für eine diagenetische Bildung (TANDON & NARAYAN 1981, TANDON & FRIEND 1989).

Karbonatische Säume, Rindenzemente: Ungleich stark ausgebildete Karbonatsäume auf Klasten und Calcrete Nodules können Anzeiger einer Bildung im vadosen Bereich (WRIGHT & TUCKER 1991, KHADKIKAR et al. 2000) sein. Die Zemente treten nicht nur an Partikelunterseiten (sog. Pendant Cements) sondern auch lateral und an Oberseiten auf (Taf. 3). Ursache dafür ist, dass die Komponenten durch Bodenprozesse umgelagert und gedreht werden (WRIGHT et al. 1993). Als weitere Möglichkeit können derartige Karbonatsäume auch durch Biofilme gebildet werden (KNOX 1977). Unter Umständen sind beide Typen nicht von mikrokristallinen Karbonatsäumen zu unterscheiden, die beim Replacement von Siliziklasten entstehen (s.a. Kap. 5). TANDON & FRIEND (1989) beschreiben derartige Zemente, die häufig in reiferen Calcretes auftreten.

Floating und Exploded Grains: Als Floating Grains werden einzelne Sedimentkörner bezeichnet, die in einer karbonatischen Matrix schwimmen (Taf. 3). Als Ursache wird im allgemeinen die Verdrängung (Displacement) und/oder der Ersatz (Replacement) von Sedimentmaterial während des Karbonatwachstums angesehen. KHADKIKAR et al. (2000) ordnen Displacement, das oft mit gesprengten Klasten (Exploded Grains) einhergeht, dem vadosen Bereich zu. Nach ihrer Auffassung ist wiederholte Wasseraufnahme und anschließendes Trocknen in Mikrorissen ein Auslöser von Komponentenbrekziierung.

Alveolar Septal Structures sind dünne (bis ca. 200 μm), mehrere 100 μm lange, gebogene Septen, die nach WRIGHT & TUCKER (1991) aus eingeregelteten Karbonatnadeln (Needle Fibre Calcite) bestehen. Sie treten in Porenräumen und Wurzelbahnen auf und werden als biogene Bildungen (Mycelien von Pilzen) gedeutet. Demnach sind sie Anzeiger von vadosen Bedingungen.

Kristallgröße und -form werden im Hinblick auf das Bildungsmilieu von verschiedenen Bearbeitern kontrovers diskutiert. Während WRIGHT & TUCKER (1991) ebenso wie PIMENTEL et al. (1996) davon ausgehen, dass Grundwasserkarbonate eher kryptokristallin und Calcretes mikro- bis feinkristallin sind, beschreiben verschiedene Autoren (FOLK 1971, TANDON & NARAYAN 1981, RAGHAVAN & COURTY 1987, KHADKIKAR et al. 2000) den umgekehrten Fall. Da die pedogene Karbonatfällung in einem engen Zusammenhang mit der meteorisch vadosen Diagenese steht, werden die verschiedenen Karbonattypen im Kap. 5 vorgestellt.

WRIGHT (1990) unterscheidet mit Hilfe der Mikrostrukturen zwei Endglieder von Calcretes, die er als α - und β -Typ bezeichnet (Abb. 3). Calcretes des α -Typs bestehen aus einer dicht-

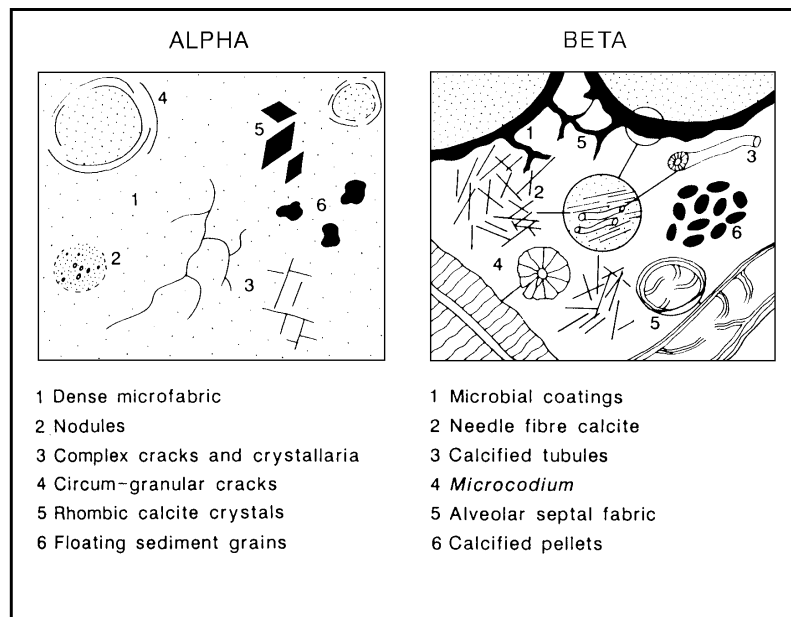


Abb. 3: Mikromorphologische Klassifikation von Calcretes (aus WRIGHT & TUCKER 1991)

ten krypto- bis mikrokristallinen Grundmasse mit darin auftretenden Nodules, die häufig von Circumgranular Cracks umgeben sind. Sie enthalten als typische Strukturen außerdem Crystallaria, die die mikrokristalline Matrix durchziehen und einzelne 'schwimmende' Sedimentkörner. Der β -Typ weist unter anderem mikrobielle Coatings um Komponenten, karbonatische Peloiden, nadelförmige Kalzitkristalle (Needle Fibre Calcite) und Alveolar Septal Structures auf.

WRIGHT & TUCKER (1991) nehmen an, dass Grundwasserkarbonate eher als α -Typ ausgefällt werden und der starke biogene Einfluß bei β -Typ Karbonaten ein Hinweis auf pedogene Entstehung ist. Der α -Typ ähnelt dabei allerdings den Gefügen, die aus reiferen Calcretes-Stadien sowohl in rezenten in fossilen Böden beschrieben werden (FOLK 1971, KNOX 1977, WRIGHT & TUCKER 1991, KHADKIKAR et al. 2000). KNOX (1977) beschreibt innerhalb eines Profils ein unreifes Calcrete-Stadium mit Merkmalen des β -Typs und darüber reifere Stadien mit α -Typ-Merkmalen. Er nimmt an, dass die biogenen Strukturen des β -Typs mit zunehmender Reife überprägt wurden. Auf eine Unterscheidung der untersuchten Calcretes in α - und β -Typ nach WRIGHT (1990) wurde verzichtet, weil die Klassifikation nicht zu einer eindeutigeren faziellen Bewertung führt.

Karbonatanreicherungen, die Calcretes ähneln, entstehen nicht nur im phreatischen Bereich von Böden, sondern auch in verschiedenen anderen Milieus (FREYET & PLAZIAT 1982, COJAN 1999). Außerdem muß in den Gesteinen auch mit einer späteren (diagenetischen, Kap. 5) Verlagerung von Karbonat gerechnet werden, die zu knollenartigen Akkumulationen führen kann, welche relativ unreifen Calcretes ähneln. Deshalb werden erkennbare, knollenförmige Karbonatanreicherungen in der Arbeit als Konkretionen bezeichnet, solange keine fazielle Interpretation gegeben wird. Der Begriff Konkretion wird also rein deskriptiv verwendet.

2.3 Das Modell von Cerling (1991, 1999)

Für Calcretes im hier verwendeten Sinne (Kap. 2.2) hat CERLING (1991, 1999) ein Modell entwickelt, das die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse des in Calcretes gebundenen CO_3^{2-} beschreibt. Calcretes werden aus dem Bodenwasser gefällt, wobei sich das im Bodenwasser gelöste CO_2 im Gleichgewicht mit dem in der Bodenluft vorhandenen CO_2 befindet. Die Calcretes bilden deshalb die Isotopie des in der Bodenluft vorhandenen CO_2 ab. Das Boden- CO_2 setzt sich aus dem im Boden von Pflanzen und Mikroorganismen abgegebenen (respirativen) und dem atmosphärischen CO_2 zusammen. Dabei ist das Verhältnis von respirativen zu atmosphärischen CO_2 im wesentlichen abhängig von:

- der Produktionsrate von CO_2 im Boden
- dem CO_2 -Gehalt der Atmosphäre
- der Permeabilität des Bodens
- der Tiefe im Boden.

Bei der Photosynthese wird von den Organismen bevorzugt leichter Kohlenstoff aus der Atmosphäre assimiliert. Der so fraktionierte Kohlenstoff wird bei der pflanzlichen Atmung in Form von CO_2 an die Bodenluft abgegeben. Deshalb hat das respirative CO_2 generell negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als das in der Atmosphäre vorhandene. Bei rezenten Landpflanzen kommt es, in Abhängigkeit vom Photosyntheseweg (C_3 -, C_4 - oder CAM-Typ), zu einer unterschiedlich starken C-Isotopenfraktionierung. Organischer Kohlenstoff aus C_4 -Pflanzen weist Isotopenwerte von -10 bis -14‰ auf, solcher aus C_3 -Pflanzen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -24 und -30‰ (DEINES 1980). Die Isotopenwerte der CAM-Pflanzen liegen dazwischen. Es wird angenommen, dass sich C_4 -Pflanzen erst im Tertiär bei geringeren CO_2 -Gehalten in der Atmosphäre ausgebreitet haben (EHLERINGER et al. 1991). Nachgewiesen sind sie seit dem Miozän (THOMASSON et al. 1988). C_4 -Pflanzen und CAM-Pflanzen (Sukkulente, Kakteen u.a.) haben deshalb keinen wesentlichen Beitrag zur CO_2 -Zusammensetzung der Bodenluft der meisten paläozoischen Böden geleistet (MORA & DRIESE 1999).

Ist die ungefähre C-Isotopie des pflanzlich respirierten CO_2 bekannt, kann mit dem Modell von CERLING (1991, 1999) aus der Isotopenzusammensetzung von Calcretes der CO_2 -Gehalt der Paläoatmosphäre abgeschätzt werden (Kap. 2.3.1). Dazu müssen allerdings die oben genannten Randbedingungen möglichst genau bestimmt werden. Aus dem Modell folgt, dass sich unterhalb einer Bodentiefe von ca. 40 cm in den meisten Böden das Mischungsverhältnis von atmosphärischem zu respirativen CO_2 nicht mehr verändert (Abb. 4). Dementsprechend sind auch nur Isotopenwerte unterhalb dieser Tiefe für die Abschätzung des atmosphärischen CO_2 geeignet, da sich oberhalb der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Boden CO_2 kontinuierlich zur C-Isotopie des atmosphärischen CO_2 verschiebt.

2.3.1 Mathematischer Ansatz

Nach CERLING (1999) beschreibt die folgende Diffusionsgleichung den CO_2 -Gehalt der Bodenluft:

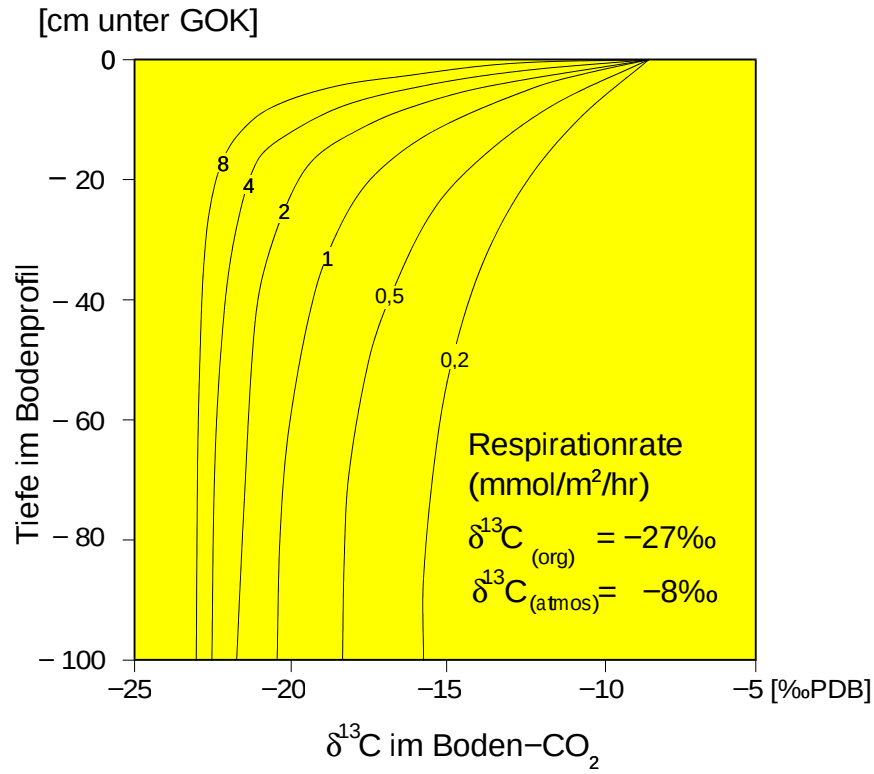


Abb. 4: Modell der C-Isotopie des Boden- CO_2 in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil, aus CERLING & QUADE (1993)

$$\frac{\partial C_s^*}{\partial t} = D_s^* \frac{\partial^2 C_s^*}{\partial z^2} + \phi_s^*(z) \quad (1)$$

mit

C_s^* Gesamtkonzentration des Boden- CO_2 [mol/cm^3]

t Zeit [s]

D_s^* Diffusionskoeffizient für CO_2 [cm^2/s]

$\phi_s^*(z)$ Produktionsrate von CO_2 [$\text{mol}/(\text{cm}^3\text{s})$] als Funktion der Tiefe z in cm

Der Diffusionskoeffizient des Boden- CO_2 läßt sich ausdrücken als:

$$D_s^* = D_{air}^* \epsilon \rho \quad (2)$$

mit

D_{air}^* Diffusionskoeffizient für CO_2 in der Atmosphäre [cm^2/s]

ϵ ist die effektive Porosität

ρ Faktor, um den die Diffusionsgeschwindigkeit im Boden heruntersetzt ist

CERLING (1999) nimmt die folgenden Größen für die Terme an, die für D_s^* einen Wert von 0,02 cm²/s ergeben:

$$D_{air}^* = 0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\epsilon = 0,25$$

$$\rho = 0,6$$

Die Produktionsrate von CO₂ ($\phi_s^*(z)$) wird als proportional zum Anteil organischen Materials im Boden angenommen (CERLING 1999), da das produzierte CO₂ zum einen aus der Respiration von Wurzeln stammt, zum anderen aus dem Zersatz organischem Materials durch Mikroorganismen. In der Regel nimmt der Anteil an organischem Material mit zunehmender Tiefe ab. Dann gilt folgende Annahme:

$$\phi_s^*(z) = \phi_s^*(0)e^{-(z/\bar{z})} \quad (3)$$

mit $\bar{z}$ Tiefe der größten CO₂ Produktion im Boden [cm]

Da sich im Boden bereits nach wenigen Stunden ein Beharrungszustand von neugebildetem und abgeführten CO₂ einstellt, kann die Diffusionsgleichung (1) gleich Null gesetzt werden:

$$\frac{\partial C_s^*}{\partial t} = D_s^* \frac{\partial^2 C_s^*}{\partial z^2} + \phi_s^*(z) = 0 \quad (4)$$

Für die meisten Böden können für die Gleichung (4) folgende Grenzbedingungen angenommen werden:

$$C_s^* = C_{air}^* \quad \text{bei } z = 0$$

und

$$\frac{\partial C_s^*}{\partial z} = 0 \quad \text{an der Boden/Festgestein- bzw. Boden/Grundwasser-Grenze}$$

mit C_{air}^* CO₂-Konzentration der Atmosphäre [mol/cm³]

Als allgemeine Lösung ergibt sich die Gleichung:

$$C_s^*(z) = S(z) + C_{air}^* \quad (5)$$

mit

$C_s^*(z)$ ist die Konzentration von CO₂ im Boden als Funktion der Bodentiefe

$S(z)$ ist die Konzentration des im Boden respirierten CO₂ als Funktion der Bodentiefe (in mol/cm³ oder ppm(V))¹

¹Bei der späteren Verwendung zur Berechnung des CO₂-Gehalts der Atmosphäre werden Konzentrationen üblicherweise als ppm(V) angegeben (s. CERLING 1991, MORA et al. 1996)

Im Falle einer exponentiell mit der Tiefe abnehmenden CO_2 -Produktion im Boden, wenn also Gleichung (3) gilt, ergibt sich für $S(z)$ die folgende Lösung:

$$S(z) = \frac{\phi_s^*(0)\bar{z}^2}{D_s^*}(1 - e^{-(z/\bar{z})}) \quad (6)$$

Daraus folgt eine kontinuierliche Zunahme des CO_2 -Gehalts mit der Bodentiefe (CERLING 1999). Unterhalb von 40 cm verändert sich die Konzentration mit zunehmender Tiefe aber kaum noch. Ebenso stellt sich hier ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen respiriertem und atmosphärischem CO_2 ein. Wie oben bereits angedeutet, ändert sich deshalb die Isotopie des CO_2 unterhalb von 40 cm ebenfalls nicht mehr signifikant (Abb. 4).

Bisher wurde nur die Gesamtkonzentration von CO_2 im Boden betrachtet, die sich aus der oben stehenden Gleichung (5) ergibt. Für die Konzentration von $^{13}\text{CO}_2$ bzw. $^{12}\text{CO}_2$ kann dieselbe Gleichung verwendet werden, so dass für das Verhältnis beider zueinander gilt:

$$\frac{C_s^{13}(z)}{C_s^{12}(z)} = \frac{S^{13}(z)}{S^{12}(z)} + \frac{C_{air}^{13}}{C_{air}^{12}} \quad (7)$$

Die jeweils benötigten Konzentrationen von können indirekt durch Ersatz der einzelnen Terme beschrieben werden:

$$\text{für } S^{13}(z) = S(z) \frac{R_\phi}{1+R_\phi} * \frac{D_s^*}{D_s^{13}},$$

$$\text{für } S^{12}(z) = S(z) - S(z) \frac{R_\phi}{1+R_\phi} * \frac{D_s^*}{D_s^{13}},$$

$$\text{und } C_{air}^{13} = C_{air}^{12} \frac{R_{air}}{1+R_{air}},$$

$$\text{bzw. } C_{air}^{12} = C_{air}^{13} - C_{air}^{13} \frac{R_{air}}{1+R_{air}},$$

mit R_i ist das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der entsprechenden CO_2 -Konzentration,

Daraus folgt

$$\frac{C_s^{13}(z)}{C_s^{12}(z)} = \frac{S(z) \frac{R_\phi}{1+R_\phi} * \frac{D_s^*}{D_s^{13}}}{S(z) - S(z) \frac{R_\phi}{1+R_\phi} * \frac{D_s^*}{D_s^{13}}} + \frac{C_{air}^{13} \frac{R_{air}}{1+R_{air}}}{C_{air}^{13} - C_{air}^{13} \frac{R_{air}}{1+R_{air}}} \quad (8)$$

Üblicherweise werden Isotopenverhältnisse wie in Kap. 9.3 beschrieben auf einen Standard (in der vorliegenden Arbeit: **PeeDee Formation Belemnite** [PDB]) bezogen und mit der Notation $\delta^{13}\text{C}$ in [‰] angegeben, z.B.:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{Probe}}{R_{PDB}} - 1 \right) * 1000 \quad (9)$$

Nach CERLING (1991) läßt sich die Gleichung (8) dementsprechend umformen, wobei die Isotopenverhältnisse in die $\delta^{13}\text{C}$ -Notation umgewandelt wurden:

$$\delta_s(z) = \left[\frac{1}{R_{PDB}} \left(\frac{S(z) \frac{D_s^*}{D_s^{13}} \hat{\delta}_\phi + C_{air}^* \hat{\delta}_{air}}{S(z) \left(1 - \frac{D_s^*}{D_s^{13}} \hat{\delta}_\phi \right) + C_{air}^* \left(1 - \hat{\delta}_\phi \right)} \right) - 1 \right] 1000 \quad (10)$$

mit

$\delta_s(z)$ ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Boden- CO_2 in Abhängigkeit von der Tiefe

$$\hat{\delta}_i = \left(\frac{R_{PDB} \left(\frac{\delta_i}{1000} + 1 \right)}{1 + R_{PDB} \left(\frac{\delta_i}{1000} + 1 \right)} \right) = \frac{R_i}{1 + R_i}$$

d.h., der Term $\hat{\delta}_i$ ersetzt lediglich die in absolute Isotopenverhältnisse umgerechneten Isotopenwerte, die deshalb in der $\delta^{13}\text{C}$ -Notation in die Formel eingefügt werden können. Die Gleichung läßt sich so umformen, dass die Konzentration des CO_2 in der Atmosphäre (C_{air}^*) bestimmt werden kann. Nach DAVIDSON (1995) kann eine stark vereinfachte Gleichung verwendet werden, wenn C_i^* mit C_i^{12} gleich gesetzt wird. Weil in natürlichen Verbindungen ^{12}C das absolut dominante Isotop ist, kann der dabei auftretende Fehler vernachlässigt werden ($< 0,001\%$).

$$\delta_s(z) = 1.0044\delta_\phi + \frac{C_{air}^{12}}{C_s^{12}(z)}(\delta_a - 1,00044 - 4,4) + 4,4 \quad (11)$$

Gleichung 11 läßt sich nach CERLING (1999) so umformen, dass die Konzentration des CO_2 in der Atmosphäre (C_{air}^*) bestimmt werden kann:

$$C_{air}^* = S(z) \frac{(\delta_s - 1,0044\delta_\phi - 4,4)}{(\delta_{air} - \delta_s)} \quad (12)$$

mit δ_s ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Boden- CO_2 berechnet aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Calcretes (unterhalb 40 cm Bodentiefe)

δ_ϕ ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Boden respirierten CO_2

δ_{air} ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des atmosphärischen CO_2

2.3.2 Verwendung des Modells

Direkt aus dem Gestein bestimmbare Werte, wie z.B. der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des organischen Materials bzw. der Calcretes sind nicht in der vorgestellten Formel (12) enthalten. Sie dienen vielmehr als Basis, um daraus in die Formel einsetzbare Größen ermitteln zu können. Deshalb müssen im folgenden die einzelnen Terme und ihre Herleitung aus den meßbaren Daten diskutiert werden:

1. $S(z)$ wird unter den oben angegebenen Bedingungen unterhalb einer Tiefe von 50 cm als konstant angenommen. Da die Konzentration des von Pflanzen und Mikroorganismen respirierten CO_2 in fossilen Böden nicht meßbar ist, werden Daten aus rezenten Böden als Näherung benutzt. CERLING (1999) nimmt für aride Böden mit geringem Bewuchs für $S(z)$ Größen zwischen 3000 bis 5000 ppm(V) an. Für produktivere, semiaride bis humide Böden ergeben sich Werte zwischen 5000 und 8000 ppm(V)

$$\begin{aligned} S(z)_{arid} &= 3000 \text{ bis } 5000 \text{ ppm(V)} \hat{=} 0,00013 \text{ bis } 0,00022 \text{ mmol/cm}^3 \\ S(z)_{semiarid-humid} &= 5000 \text{ bis } 8000 \text{ ppm(V)} \hat{=} 0,00022 \text{ bis } 0,00036 \text{ mmol/cm}^3 \end{aligned}$$

2. δ_s Um aus dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der fossilen Calcretes auf den benötigten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Bodenluft (δ_s) schließen zu können, benutzt CERLING (1999) den temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktor zwischen CO_2 und dem daraus entstehenden CaCO_3

$(\alpha_{CaCO_3-CO_2})$:

$$\alpha_{CaCO_3-CO_2} = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{CaCO_3}}{(^{13}C/^{12}C)_{CO_2}} \quad (13)$$

Wegen des Zusammenhangs zwischen Isotopenverhältnissen und dem $\delta^{13}C$ -Wert (Glg. 9) gilt:

$$\alpha_{CaCO_3-CO_2} = \frac{1000 + \delta_{CaCO_3}}{1000 + \delta_{CO_2}}$$

Weiterhin kann als gute Näherung angenommen werden (HOEFS 1997):

$$10^3 \ln \alpha_{CaCO_3-CO_2} \approx \Delta_{CaCO_3-CO_2} = \delta_{CaCO_3} - \delta_{CO_2} \quad (14)$$

Für die Fraktionierung (14) haben ROMANEK et al. (1992) experimentell ermittelt:

$$\Delta_{CaCO_3-CO_2} = 11,709 - 0,116T + 2,16 * 10^{-4}T^2 \quad (15)$$

Für eine Temperatur von 15°C ergibt sich danach:

$$\Delta_{CaCO_3-CO_2} = 10,0$$

dementsprechend für 25°C:

$$\Delta_{CaCO_3-CO_2} = 8,9$$

Gleichung (14) läßt sich nach δ_{CO_2} auflösen, dann werden die gemessenen $\delta^{13}C$ -Werte (δ_{Cc}) der Calcretes eingesetzt. Daraus ergibt sich der temperaturabhängige $\delta^{13}C$ -Wert für die Paläobodenluft (δ_s):

$$\delta_s = \delta_{Cc} - \Delta_{CaCO_3-CO_2} \quad (16)$$

Zum Beispiel sei -7,5‰ ein gemessener δ_{Cc} -Wert, dann ergibt sich ein errechneter $\delta^{13}C$ -Wert für die Paläobodenluft von

- a) -17,5‰ bei 15°C
- b) -16,4‰ bei 25°C

3. δ_ϕ CERLING (1999) nimmt an, dass der $\delta^{13}C$ -Wert des von Pflanzen und Mikroorganismen abgegebenen CO_2 generell um 1‰ niedriger ist, als der gemessene $\delta^{13}C$ -Wert des organischen Kohlenstoffs im Boden. Da in den untersuchten Paläoböden der organische Kohlenstoff ($\delta^{13}C_{org}$) nicht gemessen werden konnte, werden in den folgenden Modellen die gemittelten Ergebnisse anderer Bearbeiter übernommen. Nach CERLING (1999) und MORA & DRIESE (1999) liegt der Mittelwert des $\delta^{13}C_{org}$ im späten Silur bis ins obere Devon bei -27‰. Gegen Ende des Devons, ab ca. 350 Mio a vor Gegenwart steigt der Wert auf -24‰ und bleibt dort relativ konstant bis zum Ende des Paläozoikums.

4.. δ_{air} Auch für die Isotopie des Atmosphären- CO_2 gibt es unterschiedliche Annahmen. Der zuerst verwendete Ansatz (CERLING 1991), dass sich der $\delta^{13}C$ -Wert im Paläozoikum nicht verändert hat, und bei dem vorindustriellen Wert von -6,5‰ lag, wird von ver-

schiedenen Bearbeitern nicht mehr akzeptiert. MORA & DRIESE (1999) und EKART et al. (1999) verwenden die gut untersuchte C-Isotopie anorganischer mariner Karbonate (VEIZER et al. 1986, 1999) als Anzeiger für das $\delta^{13}\text{C}$ des atmosphärischen CO_2 . Daraus ergeben sich für den Zeitabschnitt Unterdevon bis Unterkarbon niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, in der Größenordnung der heutigen Werte (ca. $-6,5\text{‰}$). Für das Permokarbon nehmen MORA et al. 1996 dagegen deutlich höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (um ca. -1‰) an.

Die vorgestellten Faktoren verändern die Abschätzung des CO_2 -Gehalts der Atmosphäre in unterschiedlicher Weise. Für die bearbeiteten Zeitabschnitte wurden deshalb jeweils wahrscheinliche Parameter angenommen, und damit verschiedene Modelle berechnet. Die grafische Darstellung (Abb. 5) zeigt die Auswirkungen der veränderten Ausgangsbedingungen auf die Abschätzung des atmosphärischen CO_2 . Insgesamt werden hier 4 Modelle vorgestellt: Für das Permokarbon ergeben sich zwei mögliche Modelle. Sie unterscheiden sich voneinander nur durch den Wert δ_{air} für die C-Isotopie des atmosphärischen CO_2 . Für die devonokarbonischen und unter- bis mitteldevonischen Modelle wurde eine höhere Jahresdurchschnittstemperatur im Boden angenommen, die einem Greenhouse-Stadium im Devon und an der Devon/Karbon-Grenze entspricht. Für das Ober- bis Mitteldevon wurde eine abweichende C-Isotopie (δ_ϕ , s. Punkt 3) des von Pflanzen respirierten CO_2 angenommen. Aus den Kurven (Abb. 5) ist gut ersichtlich, dass bei sehr niedrigen Isotopenwerten der Calcretes, negative CO_2 -Werte in der Paläoatmosphäre gemessen werden, die nicht möglich sind. Die Untergrenze der möglichen C-Isotopenwerte in den Calcretes wird vor allem durch die C-Isotopie des pflanzlich respirierten CO_2 (δ_ϕ) bestimmt. In einer Arbeit (EKART et al. 1999) wurden bereits Isotopenwerte bestimmt, die negative CO_2 -Gehalte in der Atmosphäre ergeben. Diese Ergebnisse können nur bedeuten, dass entweder die im jeweiligen Modell verwendeten Parameter nicht stimmen oder die gemessenen Isotopenwerte eine diagenetisch induzierte Veränderung erfahren haben. Wenn letzteres ausgeschlossen werden kann, müßte es möglich sein, die Parameter des Modells so zu ändern, dass die gemessenen Isotopenwerte mögliche CO_2 -Gehalte ergeben.

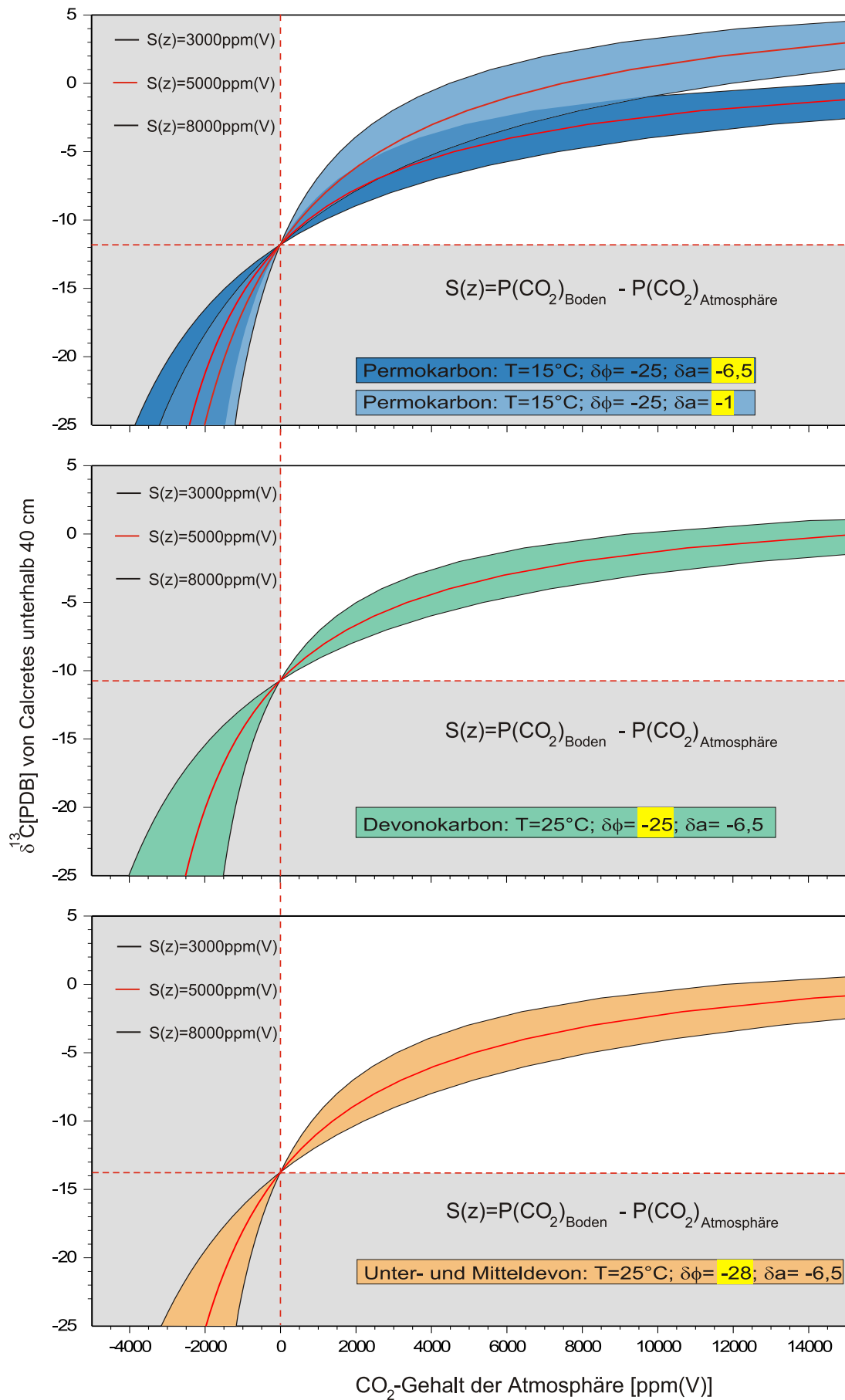


Abb. 5: Modelle nach CERLING (1991,1999). Erläuterungen s. Text.

3 Untersuchungsgebiete, Herkunft des Probenmaterials

Für den gewählten Ansatz zur Überprüfung des Proxys ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Calcretes}}$) ist die Untersuchung zeitgleicher, bodenführender Sedimentabfolgen aus möglichst vielen Lokalitäten notwendig (Kap. 1). Die Auswahl der Lokalitäten wurde vorerst auf Mittel- und Westeuropa beschränkt. Hier erschien die Untersuchung bereits beschriebener Calcretes, aus terrestrischen Abfolgen verschiedener Zeitabschnitte, besonders erfolgversprechend. Im Gegensatz zu vielen anderen paläozoischen Sedimentfolgen mit Bodenbildungen, liegen aus dem britischen Old Red Sandstone (ORS) und dem mitteleuropäischen Rotliegend bisher fast keine Daten zur CO_2 -Abschätzung vor. Es sollten also neue Datensätze produziert werden, die mit den bereits bestehenden (z.B. EKART et al. 1999) verglichen werden können. Das Vorkommen des ORS und Rotliegend in kleinräumigen, gut voneinander abgrenzbaren Ablagerungsräumen ist günstig, weil der Einfluß regionaler Diageneseentwicklungen abgeschätzt werden kann.

Nach Literaturangaben enthalten die ausgewählten Lokalitäten entweder Bodenprofile oder zumindest Calcretes (Kap. 4). In mehreren Lokalitäten wurden grundlegende Erkenntnisse über bodenführende terrestrische Abfolgen gewonnen (ALLEN 1964, 1974b, WRIGHT & ROBINSON 1988). Eine für das CERLING'sche Modell (1991, 1999) brauchbare Bodenklassifikation fehlt jedoch zumeist wegen der im Kap. 2.1 beschriebenen Schwierigkeiten. Zwei Ausnahmen, die Lokalitäten Ffairfach und Zorge, wurden bisher nicht genauer auf Bodenbildungen untersucht, besitzten aber Merkmale (Kap. 4.1.3, 4.5.4), die eine genauere Bearbeitung zweckmäßig erscheinen ließen.

Die bearbeiteten 20 Lokalitäten umfassen zusammen einen Zeitraum vom obersten Silur bis ins untere Perm (Abb. 6). Sie lassen sich bis auf zwei Ausnahmen (Llanelly Quarry und Shandwick) drei Zeitabschnitten zuordnen. Die Zeitabschnitte umfassen jeweils zwischen 20 und 30 Mio. Jahre. Für die meisten Lokalitäten können auch genauere Alter bestimmt werden, bei einigen ist aber keine bessere Angabe möglich, da sowohl biostratigraphisch verwendbare Fossilien als auch absolute Datierungen fehlen. Innerhalb der drei Zeitfenster Unterdevon, Devonokarbon und Permokarbon sollen die bearbeiteten Profile miteinander verglichen werden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Untersuchungsgebiete gegeben.

3.1 Unterdevon bis Unterkarbon

Unterdevonische bis devonokarbonische Lokalitäten mit Paläoböden finden sich in drei verschiedenen Ablagerungsräumen des Old Red Sandstones (ORS). **Unterdevonische** und eventuell silurische Paläoböden kommen in allen drei Gebieten, in South Wales (Abb. 7), im Midland Valley und im Orcadian Basin vor (Abb. 8).

- Aus South Wales liegen 3 Profile aus Lydney Harbour, 3 Profile aus Llansteffan und 2 Profile aus Ffairfach vor.
- Der Ablagerungsraum des Midland Valleys ist durch ein Profil aus Carnoustie und 3 Profile aus Campsie vertreten.
- Aus den randlichen Bereichen des Orcadian Basin in Schottland stammen jeweils 2 Profile aus Aberdour Harbour und Crovie.

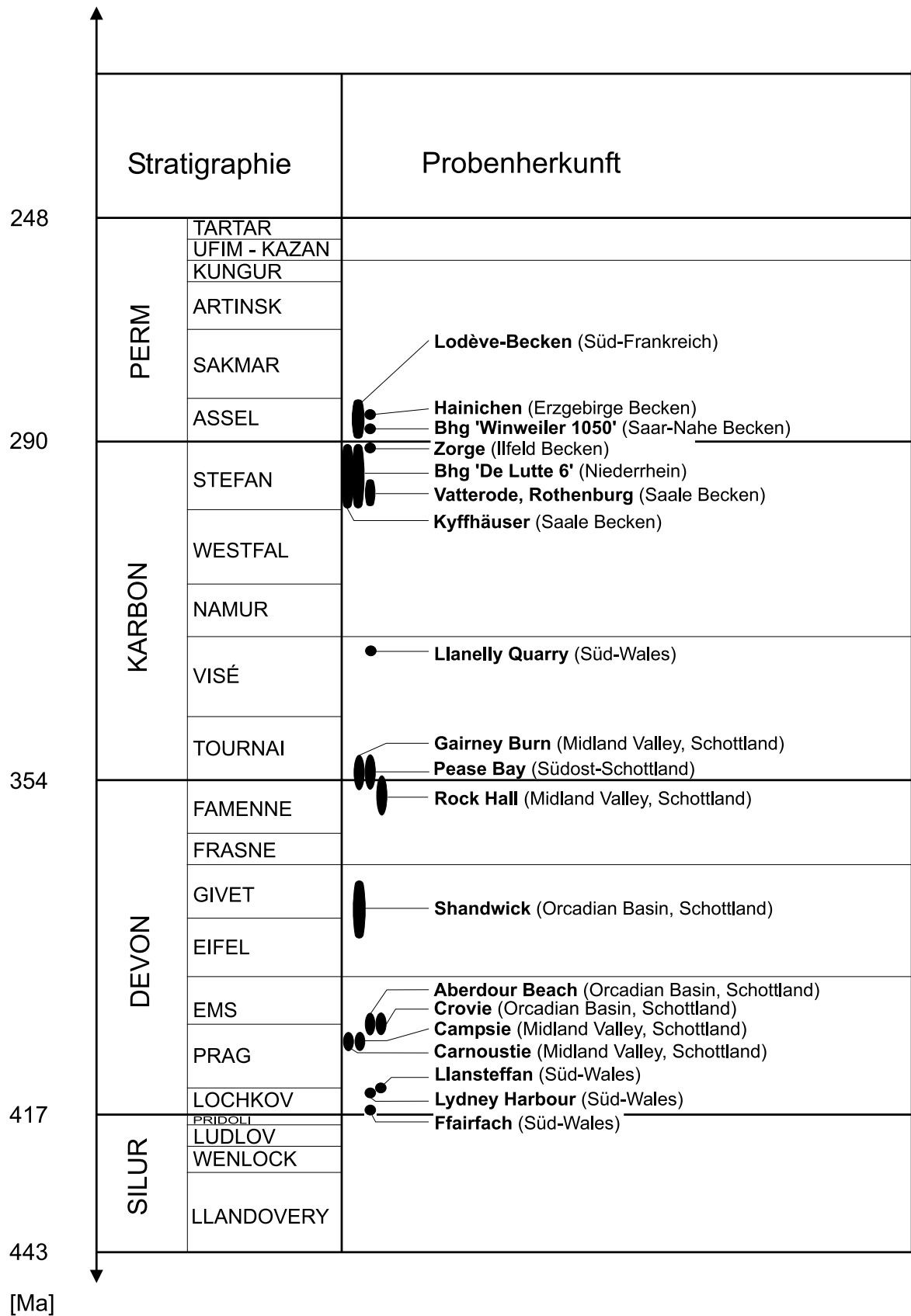


Abb. 6: Zeitliche Einordnung der bearbeiteten Lokalitäten und Bohrungen. Zeitskala im wesentlichen nach GRADSTEIN & OGG (1996).

Drei **devonokarbonische** Lokalitäten (Pease Bay, Gairney Burn und Rock Hall) wurden im ORS des Midland Valleys untersucht (Abb. 8). Aus dem **Mitteldevon** wurde nur die Lokalität Shandwick aus dem Orcadian Basin bearbeitet (Abb. 8). Im Midland Valley und in South Wales konnte der Middle ORS bisher nicht nachgewiesen werden. Lediglich ein **unterkarbonisches** Profil wurde in Wales (Llanelly Quarry, Abb. 7) bearbeitet. Zwar sind in Mitteleuropa zahlreiche Bodenbildungen aus diesem Zeitabschnitt aufgeschlossen, da es sich aber in der Regel um hydromorphe Böden (Gleysols, Histosols) handelt, sind sie für die Untersuchung ungeeignet.

3.1.1 South Wales

In Süd-Wales umrahmen die Gesteine des Lower und Upper ORS das South Wales Coalfield, ein mit karbonischen und mesozoischen Sedimenten gefülltes Becken, das varistisch angelegt wurde (OWEN & WEAVER 1983, Abb. 7).

Während der ORS im Nordosten des Coalfields auf einer großen Fläche ausstreicht, bildet er im Nordwesten ein relativ schmales Band zwischen dem South Wales Coalfield und der ENE-SWS streichenden Tywi (Towy) Antiklinale. Sie enthält im Kern caledonisch verfaltete prädevonische Sedimente. Die dem SW-NE streichenden Sattelschenkel angegliederten Old Red Sedimente besitzen ein steiles Einfallen und zeigen nördlich der Careg-Cennen Störung keine deutliche Diskordanz zu ihrer spätsilurischen Unterlage (ALLEN 1974a, GEORGE 1982, FRIEND et al. 2000). Die Sattelstruktur wurde varistisch wiederbelebt (OWEN 1976). Parallel zum Faltenbau verläuft innerhalb des schmalen ORS-Ausstrichs die Careg-Cennen Störung. Sie entspricht in diesem Bereich ungefähr der Grenze zwischen dem caledonisch geprägten ORS im Norden und dem caledonisch unbeeinflussten ORS im Süden. Während der Bereich nördlich dieser Linie eine komplexe, polyphase Deformation durchgemacht hat, ist die Tektonik im Süden hauptsächlich durch einen Wechsel von varistisch verlaufenden Sätteln und Mulden charakterisiert (DUNNING 1992). Die Careg-Cennen Störung stellt möglicherweise eine Überschiebungsbahn dar, entlang der varistisch deformierte Gesteine auf das caledonisch beanspruchte Material geschoben wurden (TROTTER 1948, OWEN & WEAVER 1983). Während die Lokalität Ffairfach dem caledonisch beeinflussten Teil zugeordnet werden kann, befindet sich die Lokalität Llansteffan in der Nähe der Störung (Abb. 7).

In der Pembrokeshire Region, westlich von Carmarthen, ist der ORS zusammen mit ordovizischen bis silurischen Gesteinen intensiv gestört und eng verfaltet (OWEN 1976). Das generelle E-W Streichen der Falten entspricht dem Verlauf des amerikanischen Faltengürtels und die Strukturen werden dem varistischen Orogen zugeordnet (HANCOCK et al. 1983).

Östlich des South Wales Coalfields schwingen die tektonischen Strukturen caledonischen und varistischen Alters in N-S Richtung um (Abb. 7). Die genaue Ursache dieses Umbiegens wird diskutiert. Eine Zusammenfassung des Wissensstands und eine Literatur-Übersicht geben z.B. OWEN (1976), ANDERSON & OWEN (1980) und DUNNING (1992). Nach OWEN (1976) wurde das Umschwenken der Strukturen durch prävaristisch angelegte Strukturen im Untergrund induziert. Von anderen Bearbeitern wird ein Einfluß des östlich gelegenen Midland Cratons vermutet. Dieses wahrscheinlich präcaledonische Basement (DUNNING 1992) bildete demnach im Varistikum einen relativ starren Block, an dessen Rändern es zu einer veränderten Druckrichtung kam. Für die tektonische Entwicklung spielt vermutlich auch das östlich verlaufende Malvern Lineament eine Rolle. Diese hauptsächlich im Oberkarbon aktive Bewegungsbahn (OWEN 1976,

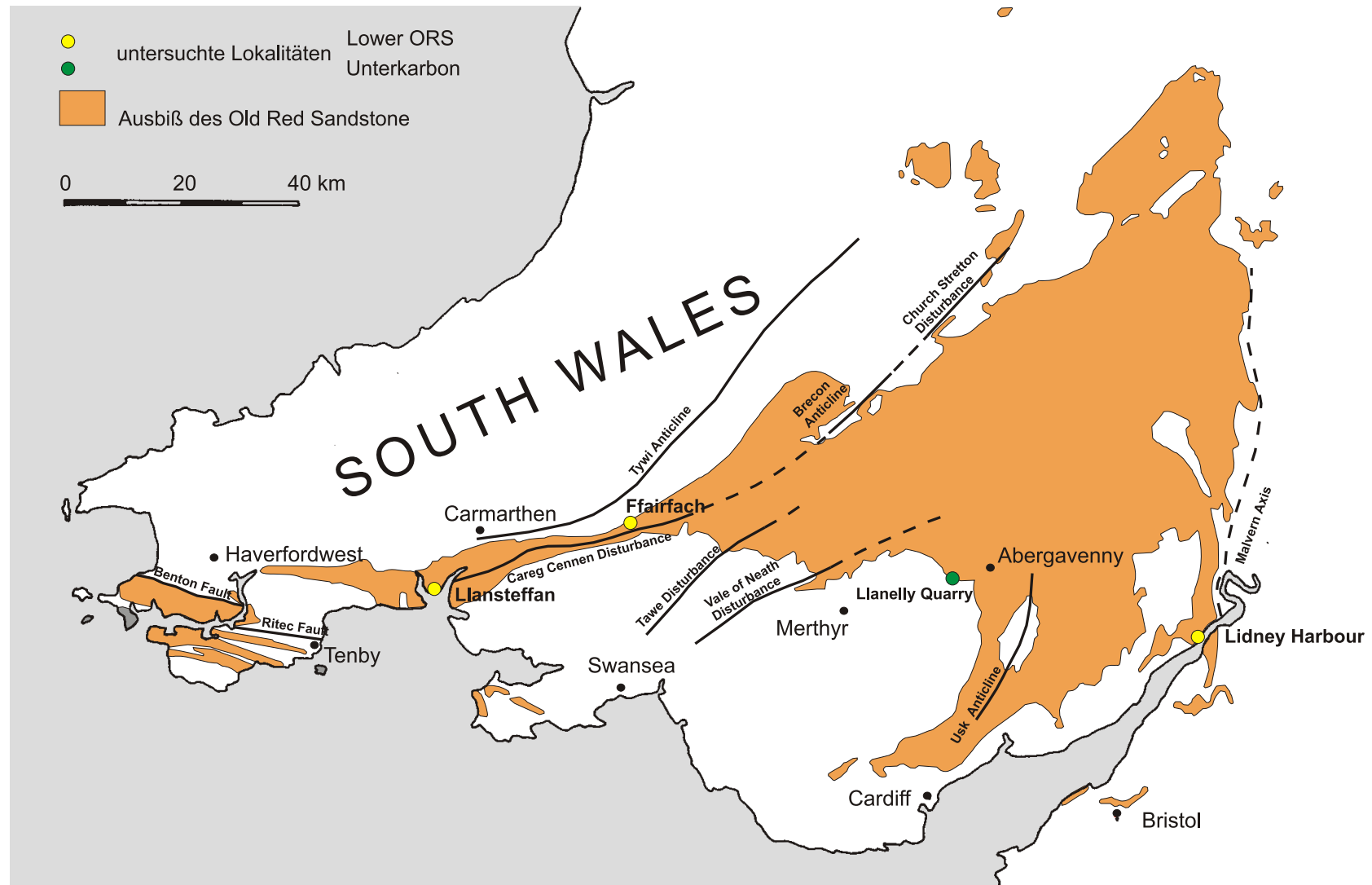


Abb. 7: Lage der bearbeiteten Lokalitäten in Wales, Ausbiß des Old Red Sandstone nach ALLEN (1974a), tektonische Strukturen nach Owen (1976)

KELLAWAY & HANCOCK 1983), geht weiter nördlich in die komplizierte Malvern Struktur über (DUNNING 1992). Die Lokalität Lydney Harbour befindet sich im südlichen Auslaufen der Forest of Dean Synclinale. Hier sind die N-S gerichteten Falten durch große Amplituden und steile Schenkel charakterisiert (KELLAWAY & HANCOCK 1983).

Die Ablagerung des, im zentralen Südwales bis 2000 m mächtigen Lower ORS beginnt im Prädoli (oberstes Silur) und endet wahrscheinlich im höheren Unterdevon (Ems). Das Fehlen von marinen Fossilien erschwert die genaue stratigraphische Korrelation innerhalb des ORS erheblich. Im Unterschied zu den schottischen Lokalitäten, die innerkontinentale Becken repräsentieren (ANDERTON et al. 1979), wurden die unterdevonischen Sedimente hier auf einer ausgedehnten küstennahen Schwemmebene abgelagert (ALLEN 1963). An der Silur-Devon Grenze treten fluviatile Sedimente in einer distalen Fazies auf, die sich durch temporäre marine Ingressionen und überwiegend feinklastische Sedimente auszeichnet (ALLEN 1986). Darüber folgen vollständig fluviatile Sedimente (ALLEN 1963), die im allgemeinen nach oben zunehmend grobklastischer werden. Es kann deshalb ein kürzerer Transport der Klastika und eine größere Reliefenergie angenommen werden (ANDERTON et al. 1979). Lower und Upper ORS sind im gesamten Süd-Wales durch eine Diskordanz getrennt. Middle ORS wurde bisher nicht erkannt.

Im Unterkarbon greift das rhenohertzynische Meer von Süden her auf den Coastal Plain über (ANDERTON et al. 1979). Es bilden sich im Tournai bis zu 1200 m mächtige peritidale und flachmarine Karbonate, in die im Bereich des South Wales Coalfields mehrfach siliziklastische Sedimente mit fossilen Bodenbildungen eingeschaltet sind (WRIGHT & ROBINSON 1988, GEORGE 1982, Lok. Llanelly Quarry). Über einer nicht überall ausgeprägten Diskordanz folgen Sandsteine aus dem Namur und die South Wales Coal Measures des Oberkarbon. Zusammen erreichen sie Mächtigkeiten von bis zu 3000 m (KELLING & COLLINSON 1992). Im Bereich der heutigen Küstenlinie werden die ORS Sedimente bereits im frühen Mesozoikum das erste Mal exhumiert (GEORGE 1982). Die karbonische Auflage wurde komplett entfernt bevor der ORS unter Keuper und Lias mit einer geringen Gesamtmächtigkeit von ca. 200 m begraben wird. Diese mesozoische Auflage ist jetzt größtenteils entfernt, die wenigen Vorkommen sind schwach verfaltet (GEORGE 1982). Alpidische Bewegungen haben eventuell das Uplift und die schwache Deformation bewirkt (OWEN 1976)

3.1.2 Midland Valley of Scotland

Das Midland Valley von Schottland gehört zu einer großen, ENE-WSW streichenden Beckenstruktur, die sich über Schottland bis nach Irland verfolgen läßt (ANDERTON et al. 1979). Das Midland Valley wird im Norden durch die Highland Boundary Fault und im Süden durch die Southern Upland Fault begrenzt (BLUCK 2000). Die nördlich und südlich der beiden Störungen auftretenden ORS-Vorkommen werden allerdings dem gleichen Ablagerungsraum zugerechnet (s.u.).

Caledonisch überprägte Schollen, d.h. der Dalradian Block im Norden und der Southern Upland Block im Süden, rahmen die Grabenstruktur ein. BLUCK (2000) deutet die drei Einheiten als Terranes, die gegen Ende der caledonischen Orogenese endgültig aneinander geschweißt wurden. In der Folge bildete sich im Devon ein durch transversale Bewegungen bestimmtes Grabensystem aus, das Abtragungsschutt aus bisher nicht eindeutig feststellbaren Liefergebieten aufnahm (BLUCK 2000, FRIEND et al. 2000). Das Becken gliederte sich in weitere, ENE-WSW

verlaufende Pull-Appart Becken, in denen ORS-Sedimente und vulkanogene Gesteine abgelagert wurden (FRIEND et al. 2000). Seine nördliche und südliche Ausdehnung reichte über die heutigen, störungsgebundenen Grenzen hinaus (ANDERTON 1979, BLUCK 2000). Der Lower ORS umfasst Sedimente aus dem späten Silur (Wenlock) bis zum oberen Unterdevon (Ems). Im Verlauf des Mitteldevons wurden die Sedimente senkrecht zur vorherigen Dehnungsrichtung deformiert (BLUCK 2000). Der Lower ORS wurde entlang der Highland Boundary Fault auf den Dalradian Block aufgeschoben und die heute noch erkennbaren Synklinalstrukturen bildeten sich. Das Strathmore Basin im Norden wird durch eine Linie besonders starker vulkanischer Aktivität, die Ayr-Ochil-Sidlaw Anticline von kleineren, südlich liegenden Teilbecken abgetrennt.

Upper ORS liegt diskordant auf dem gefalteten Lower ORS, der ein deutliches Relief zeigt (FRIEND & WILLIAMS 1978). Beginn und Ende der Upper ORS-Sedimentation lassen sich nicht genau bestimmen. Die abgelagerten Gesteine decken vermutlich die Zeitspanne vom späten Famenne bis ins Tournai ab. Der gesamte ORS erreicht Mächtigkeiten von über 9000 m (FRIEND et al. 2000). Beide Einheiten bestehen aus zyklischen, grob- bis feinklastischen Alluvial-Fans und Alluvial-Plain Ablagerungen in einem intramontanen Becken (WATERSTON 1964, BLUCK 2000). Über dem ORS wurden bis zu 3600 m karbonische Sedimente (Kalksteine, Sandsteine, Kohlen) abgelagert (FRANCIS 1974). Permische und mesozoische Gesteine kommen im Midland Valley nicht zur Ablagerung (ZIEGLER 1990, LOVELL 1991).

3.1.3 Orcadian Basin

Das Orcadian Basin ist eine, vermutlich an NE-SW verlaufende Störungen gebundene, intramontane Grabenstruktur (FRIEND & WILLIAMS 1978). ORS-Sedimente des Orcadian Basin kommen auf den Shetland Inseln, den Orkneys, in Caithness und südlich des Moray Firth vor (Abb. 8). Die heutige Ausdehnung des Orcadian Basin in SW' Richtung entspricht weitgehend der ursprünglichen Verbreitung des Lower, Middle und Upper ORS (BENNISON & WRIGHT 1969). Die westlich und südlich des Moray Firth gelegenen Beckenteile sind jedoch entlang der Helmsdale Fault und Great-Glen Fault um mehrere 10er km dextral versetzt worden. Beide Störungen waren schon vor der ORS-Sedimentation aktiv und wurden mehrmals reaktiviert (MYKURA 1991). Der Lower ORS ist nur in wenigen Aufschlüssen vorhanden. Die Alluvial Fan Ablagerungen bildeten sich erst im späten Prag bis Ems und belegen eine im Vergleich zum Midland Valley späte Entwicklung des Sedimentationsraums. Der Lower ORS wurde vor der Sedimentation des Middle ORS leicht verfaltet (OWEN 1976). Middle ORS überlagert den Lower ORS diskordant. Im Süden treten an der Basis des Middle ORS Alluvial-Fans und Floodplain Ablagerungen auf, die vertikal und in NE' Richtung in lakustrine Sedimente übergehen (OWEN 1976). Eine bis zu 5000 m mächtige, zyklische Abfolge lakustriner und palustriner Sedimente zeigt die Entstehung eines ausgedehnten, über lange Zeit relativ stabilen, flachen Sees an. Der Upper ORS umfasst stratigraphisch das Frasn und Famenne. Alluvial-Fan und -Plain Ablagerungen wechseln mit randlich-lakustrinen Sedimenten ab. Über einer Diskordanz folgen permotriassische Sedimente, die in einem nahezu unveränderten Becken abgelagert wurden. Die beckenrandlichen Sedimente südlich des Moray Firth werden bis zu 500 m mächtig (LOVELL 1991). Im zentralen Bereich des Moray Firth werden dagegen insgesamt über 2000 m mariner Zechstein und Mesozoikum abgelagert.

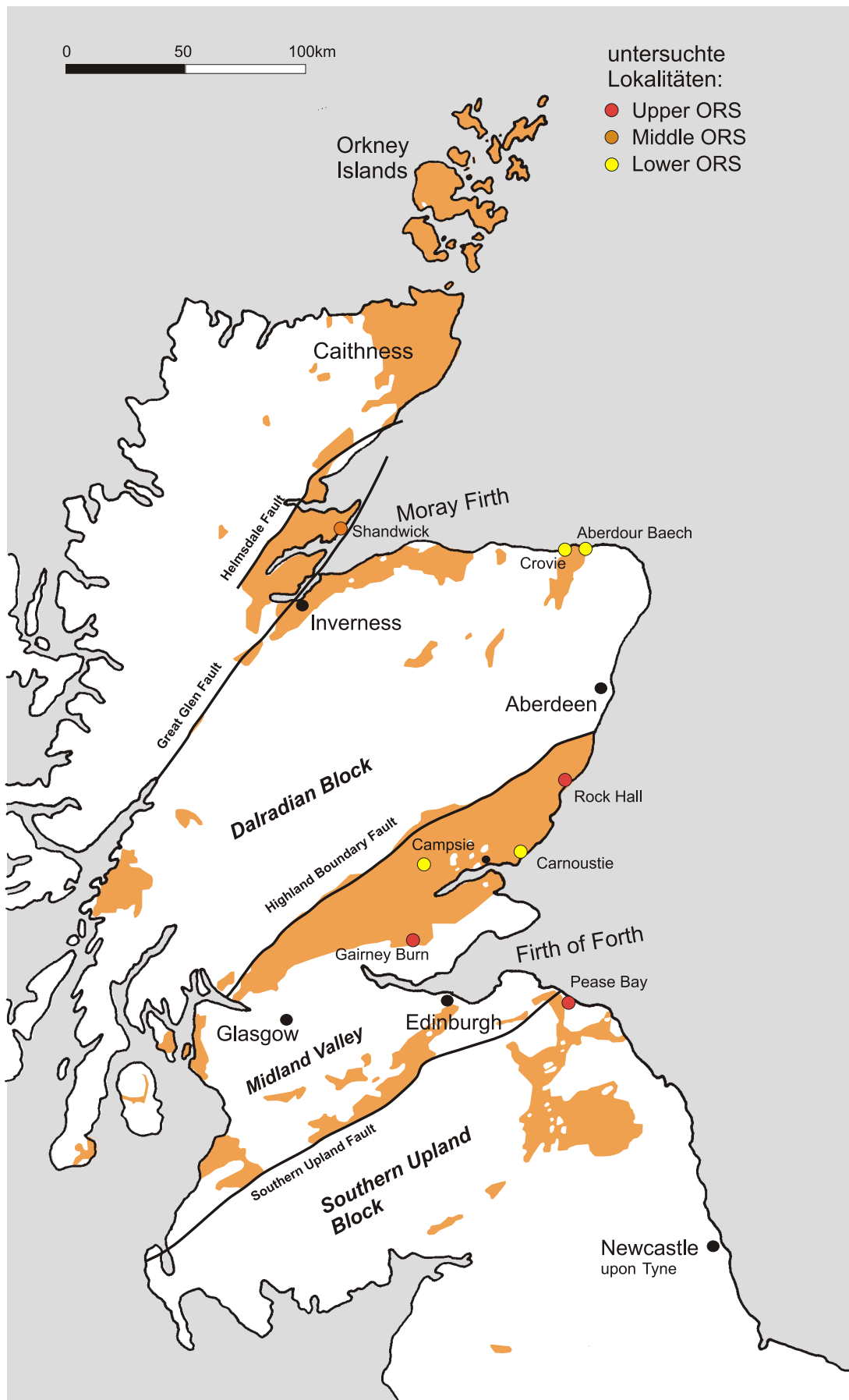


Abb. 8: Untersuchte Lokalitäten in Schottland, Ausbiß des Old-Red-Sandstones nach HOUSE et al. (1977)

3.2 Permokarbon

Die permokarbonischen Profile stammen aus verschiedenen Untersuchungsgebieten innerhalb Deutschlands, den Niederlanden und Frankreichs (Abb. 9). Das relativ zeitgleiche Auftreten terrestrischer Sedimente mit häufigen Bodenbildungen in den intra- oder intermontanen Becken Mitteleuropas ist dabei ideal für die Zielsetzung der Arbeit.

- Im Saale-Becken wurden an der Lokalität Rothenburg zwei Profile, in Vatterode ein Profil und am Kyffhäuser ein Profil bearbeitet.
- Im Ilfeld-Becken wurde ein Profil bei Zorge aufgenommen und beprobt.
- Im Erzgebirge-Becken wurden Proben aus der ehemaligen Tongrube bei Hainichen genommen.
- Vom Norddeutschen Becken liegt Material aus der Bohrung “De Lutte 6” vor.
- Das Saar-Nahe-Becken wird durch die Bohrung Winweiler “1050” repräsentiert
- Aus dem Lodève-Becken konnten zwei kurze Profile aus angeschliffenen Handstücken aufgenommen werden.

3.2.1 Saale-Becken, Ilfeld-Becken und Ems-Senke

Ihre Entstehung verdanken die permokarbonischen Becken einer im Oberkarbon einsetzenden generellen Änderung der strukturellen Verhältnisse in Mittel und Westeuropa (ZIEGLER 1990, PAUL 1999). Nördlich des Varistikums kam es durch EW-gerichtete Dehnungstektonik, horizontale Scherbewegungen und die damit einhergehende Ausdünnung der Kruste gegen Ende des Karbons zur Ausbildung einer großen Pull-Apart Struktur (BACHMANN & GROSSE 1989, PLEIN 1993). Das Norddeutsche Becken bildete dann eine große interkontinentale Senke, die sich im ausgehenden Perm zum Germanischen Becken erweiterte.

Die im Unter- bis Oberkarbon entstandene varistische Saumsenke südlich des Norddeutschen Beckens wurde ebenso wie der nordöstliche Teil des Saale-Beckens bereits im Oberkarbon bis Unterperm in die Dehnungstektonik des Norddeutschen Beckens einbezogen (PLEIN 1993). Generell N-S streichende Grabenstrukturen (BACHMANN & HOFFMANN 1997), wie der nordöstliche Teil des Saale-Beckens, das Ilfelder-Becken und die Ems Senke haben im Permokarbon eine ähnliche aber nicht identische Entwicklung durchgemacht (PAUL 1999). Im Zentrum des Norddeutschen Beckens wurden jungpaläozoische und mesozoische Sedimente mit bis zu 10000 m Mächtigkeit abgelagert (BACHMANN & HOFFMANN 1997). Die randlichen Becken besaßen mesozoische Sedimentauflagen von mehreren km-Mächtigkeit, die aber überwiegend erosiv entfernt wurden.

Saale-Becken Das Saale-Becken erstreckt sich von Halle über den Kyffhäuser bis in den Thüringer Wald (Abb. 9). Im Oberkarbon werden im nördlichen Beckenzentrum Playasedimente mit terrestrischen Feinklastika und lakustrinen Karbonaten abgelagert. Im Stefan kommen Kohleflöze dazu. Im Gebiet zwischen Mansfeld und Rothenburg und am Kyffhäuser treten zeitgleich beckenrandliche Ablagerungen auf (GEBHARDT 1988a). Sie sind durch eine Verzahnung von Alluvial-Fans mit Alluvial-Plain Sedimenten charakterisiert. Die vorkommenden Fining-Upward

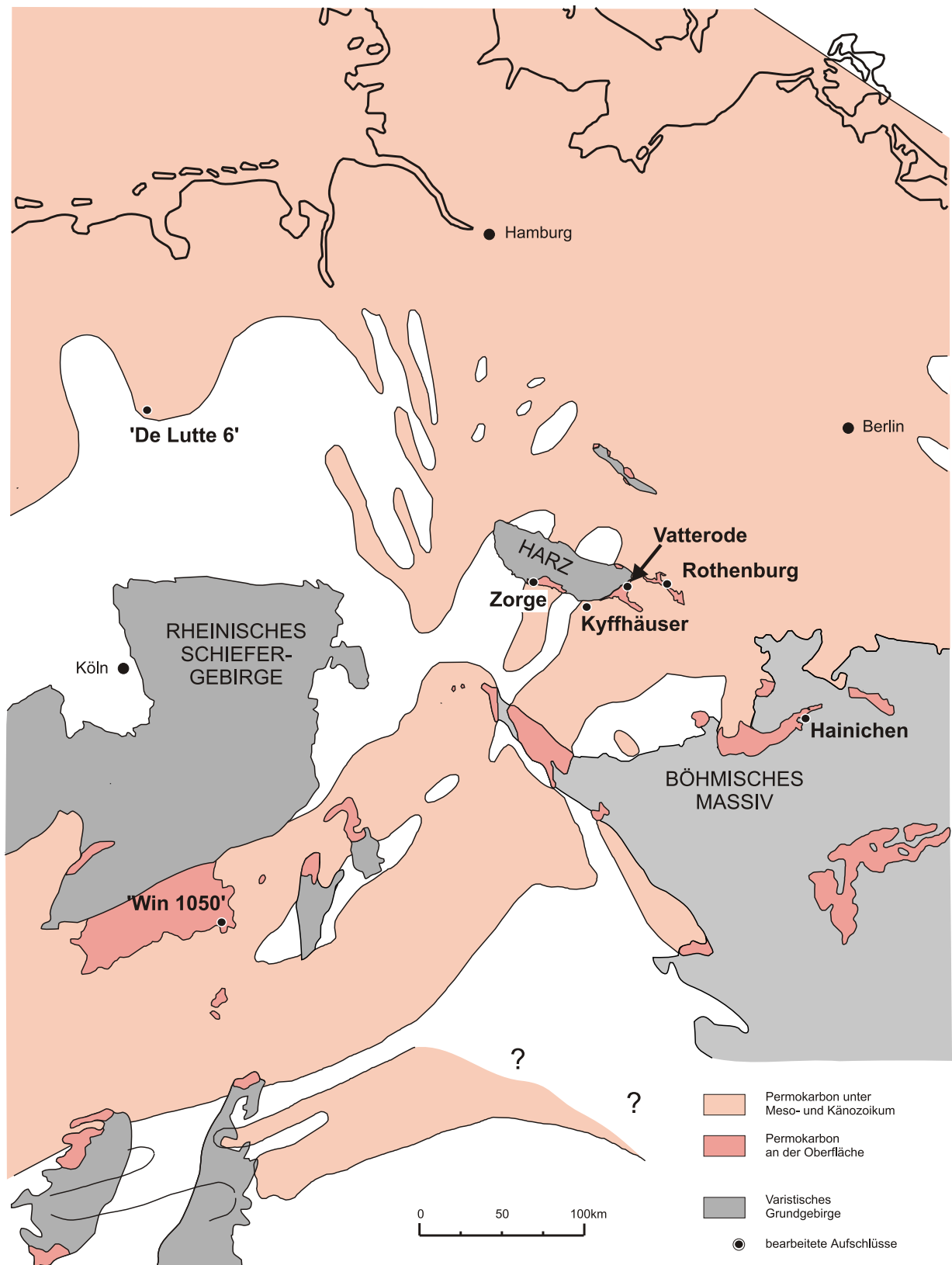


Abb. 9: Lage der untersuchten Lokalitäten aus dem Permokarbon Mitteleuropas. Vorkommen des Permokarbons aus PAUL 2000.

Zyklen beginnen zumeist mit Konglomeraten und gehen in Silt- bzw. Feinsandsteine über. Die mangelnde laterale Verfolgbarkeit einzelner Zyklen führen SCHNEIDER & GEBHARDT (1993) auf die Sedimentation in einem Braided-River-System zurück.

Ilfeld-Becken Das Ilfeld-Becken ist eine Halbgrabenstruktur mit steiler Ostflanke, deren Subsidenz gegen Ende des Oberkarbons begann (PAUL 1999). Es befindet sich zwischen der Altmark-Oberharz-Eichsfeld Schwelle im Westen und der Unterharz Schwelle im Osten. Seine Süderstreckung unter Zechsteinsedimenten und Mesozoikum ist bisher nicht vollständig geklärt (PAUL 1993), im Norden reichte es vermutlich weit über den Harz (PAUL 1999, Abb. 9). Die Unterharz Schwelle grenzt die permokarbonischen Sedimentationsräume des Ilfeld und des Saale-Beckens voneinander ab. Die bis zu 800 m mächtige, permokarbonische Beckenfüllung ist einen Wechsel von terrestrischen Alluvial-Fans und Floodplain Ablagerungen mit Vulkaniten und Vulkaniklastika gekennzeichnet (PAUL et al. 1997).

Ems-Senke (westliches Norddeutsches Becken) Die Ems-Senke wird im Osten und im Westen von großen, karbonisch angelegten Störungen begrenzt (TONGEREN 1996). Sie bildete im Oberkarbon ein N-S gerichtetes, randliches Becken des Norddeutschen Beckens. Während dort im Namur und Westfal ein überwiegend terrestrisches Milieu mit marinen Einschüben zu erkennen ist, repräsentieren die im Westfal und vermutlich Stefan abgelagerten Sedimente der Ems Senke eine rein terrestrische, fluviatile Fazies (PLEIN 1993). Sie ist durch Braided-River-Systeme und Floodplains mit ausgedehnten Bodenbildungen charakterisiert (PAGNIER & TONGEREN 1996). Ein weitverfolgbarer Caliche Horizont wird in der Ems Senke als Basis des Stefans angenommen.

3.2.2 Erzgebirge-Becken

Das Erzgebirge-Becken ist ein bereits unterkarbonisch angelegtes intramontanes Becken (PIETZSCH 1962). Es befindet sich im Bereich einer tiefgreifenden Störungszone zwischen Erzgebirge und dem Sächsischen Granulit Massiv (SCHNEIDER & RÖSSLER 1995). Im Unterkarbon bildeten sich halbgrabenartige Teilbecken aus, in denen unter- bis oberkarbonische Sedimente abgelagert wurden (PAECH 1989). Das eigentliche Erzgebirge-Becken wird erst im Unterperm als vulkanotektonische Senke über den präexistierenden Teilbecken angelegt (WÜNSCH & SCHNEIDER 2002). Die Härtensdorf Formation bildet die unterste Einheit im Erzgebirge-Becken. Sie besteht randlich aus Debris-Flow dominierten Alluvial-Fans, die sich beckenwärtig zunehmend mit Floodplain Sedimenten verzahnen (SCHNEIDER & RÖSSLER 1995). Darüber folgen die überwiegend vulkanogene Planitz Formation und die fluviatilen Leukersdorf und Mülsen Formationen aus dem Oberrotliegend. Terrestrischer Zechstein schließt die Sedimentation im Erzgebirge-Becken ab.

3.2.3 Saar-Nahe-Becken

Das permokarbonische Saar-Nahe-Becken ist eines der größten intramontanen Becken innerhalb der Varisziden (HENK 1993). Dextrale Bewegungen entlang der Hunsrück-Südrand Störung führten zur Anlage des Beckens als Halbgrabenstruktur (HENK 1993, SCHÄFER & KORSCH 1998). Die tiefgreifende, mehrfach aktive Störungszone grenzt die saxothuringische Unterlage

des Saar-Nahe-Beckens gegen das Rhenoharzynikum im NW ab (HENK 1993). Seit dem Namur wurden bis ins obere Unterperm kontinuierlich terrestrische Siliziklastika abgelagert (SCHÄFER & KORSCH 1998). Im Zeitraum Oberkarbon bis Unterperm variierten die Ablagerungsbedingungen stark. Fluvatile und lakustrine Sedimente wechseln sich zeitlich und räumlich ab (SCHÄFER & KORSCH 1998, STOLLHOFEN et al. 1999). Die synsedimentäre Tektonik ist Ursache für kleinräumige Faziesunterschiede (STOLLHOFEN 1998). Noch während der Beckenentstehung bildeten sich sanfte Sattel- und Muldenstrukturen aus, die die Morphologie innerhalb des Beckens bestimmten. Gleichzeitig verlagerte sich das Depozentrum entlang der Hunsrück-Südrand-Störung von SW nach NE (SCHÄFER & KORSCH 1998).

Die derzeit nachweisbare, bis zu 7500 m mächtige, permokarbonische bis unterpermische Beckenfüllung stellt vermutlich nur einen Teil der tatsächlich abgelagerten Schichtenfolge dar. SCHÄFER & KORSCH 1998 vermuten eine zusätzliche Sedimentauflast von über 4000 m, die später wieder abgetragen wurde. Am Beckenrand werden die jungpaläozoischen Sedimente diskordant von bis zu 1800 m Mesozoikum überlagert. Im Beckenzentrum wurde Letzteres an der Wende Kreide/Tertiär zusammen mit bis zu 2400 m mächtigen, permischen Ablagerungen erosiv entfernt (SCHÄFER & KORSCH 1998).

3.2.4 Lodève-Becken

Das permische Lodève-Becken befindet sich südwestlich der Cevennen zwischen Millau, Montpellier und Beziers. Es ist eine nach Süden gerichtete Halbgrabenstruktur, die im Süden, Osten und Westen von Störungen eingerahmt wird (CONRAD & ODIN 1984). Nördlich des Ride de Lodève bilden diskordant auflagernde mesozoische Sedimente die heutige Begrenzung des Beckens an der Oberfläche. Die im Süden verlaufende Faille des Aires ist eine bereits spätherzynisch angelegte Verwerfung, die im Perm reaktiviert wurde und als Abschiebungsfläche diente. N-S gerichtete Dehnungstektonik und gleichzeitige Sedimentation führten zur Ablagerung mächtiger permischer Serien (> 2500 m) nördlich der Störung. Die bisher lithostratigraphisch in Autun und Saxon unterteilten Sedimente umfassen nach SCHNEIDER & RÖSCHER (2001) einen Zeitraum vom obersten Permokarbon bis zum Oberperm. Graue, fluvatile und lakustrine Sedimente bilden die permokarbonische Basis (Ghzel bis Assel, KÖRNER et al. 2001). Sie führen schwarze, bituminöse Horizonte, die als Ablagerungen von eutrophen Seen gedeutet werden. Gegen Ende des Autun (oberes Assel) findet ein Fazieswechsel statt, es werden zunehmend rote, einer Braided-River- und Floodplain-Fazies angehörende Sedimente abgelagert. Als Ursache wird ein Klimawandel von warm-humid zu semiarid angenommen, da die Beckenmorphologie weitgehend unverändert bleibt (KÖRNER et al. 2001). Die bis zu 700 m mächtigen Gesteine des Autuns (Ghzel bis Assel) wurden von bis zu 2500 m Saxon überlagert. Die saxonischen Sedimente umfassen nach SCHNEIDER & RÖSCHER (2001) den Zeitraum vom Artinsk bis zum Changhsing (äquiv. Tartar, GRADSTEIN & OGG 1996). Triassische und jurassische Gesteine lagerten diskordant auf dem Perm ab. Spätertertiäre bis quartäre Vulkanite haben die permischen Sedimente durchschlagen.

Die permischen Sedimente im Lodève-Becken sind durch diagenetische Prozesse erheblich verändert worden (LAVERSANNE 1978). Nach CONRAD & ODIN (1984) sind 8 Diagenesestadien nachzuweisen, die mit starken Umkristallisationen verschiedener Minerale einhergingen. Die Gesteine des Autun waren bereits gegen Ende des Perms einer Versenkungsdiagenese ausgesetzt,

die einen weitgehenden Ersatz des siliziklastischen Materials durch Karbonat (Pseudomorphosen von Kalzit und Dolomit nach Feldspat) zur Folge hatte. Ursache der extremen Überprägung war die Auflast der saxonischen Sedimente (bis 2500 m) im Zusammenspiel mit karbonat- und sulfatreichen Wässern, die aus dem präpermischen Untergrund aufdrangen (LAVERSANNE 1978, CONRAD & ODIN 1984). Die Diagenese ist im Lodève-Becken eng mit der Anreicherung von Uran in den permischen Sedimenten verknüpft. Früh- bis spätdiagenetische Prozesse haben zu einer ersten Anreicherung des Urans geführt. Entlang eines bereits prätriassisch angelegten Kluftsystemes zirkulierten mit Uran angereicherte sulfatische und karbonatische Wässer. Reduzierende Bedingungen und C_{org} -reiche Sedimente haben vermutlich zur Fällung des Urans insbesondere in den Gesteinen des Autuns geführt (CONRAD & ODIN 1984).

4 Sedimentologische Interpretation der einzelnen Lokalitäten

Im folgenden werden die aufgenommenen Profile hinsichtlich des Vorkommens von Bodenbildungen und Calcretes diskutiert. Um die C-Isotopie von Calcretes zur Abschätzung von paläoatmosphärischem CO₂ nutzen zu können, ist eine eindeutige und nachvollziehbare Klassifikation der auftretenden Bodenbildungen zwingend erforderlich (Kap. 2.3.2). In der Vergangenheit wurden sehr unterschiedliche Ansätze zur Bodenklassifikation benutzt, so dass in einem ersten Schritt die in der Literatur beschriebenen Bodenbildungen neu klassifiziert und auf ihre Vergleichbarkeit hin untersucht werden mußten. Einige Lokalitäten weisen nach meinen Untersuchungen keine Böden auf. Um die Neuinterpretation dieser, bisher als Bodenbildungen gedeuteten, Sedimente zu belegen, werden die dafür angewendeten Kriterien diskutiert.

In der Literatur gehen die Meinungen, welche Eigenschaften pedogene von anderen Karbonaten differenzieren, weit auseinander (Kap. 2.2.3). Deshalb müssen die Karbonate im Zusammenhang mit den (Paläoboden-)Profilen, aus denen sie stammen, interpretiert werden. Die auf die Unterscheidung der Karbonatgenese ausgerichtete, sedimentologische Bearbeitung der Lokalitäten erlaubt die Feststellung eindeutig pedogener Karbonattypen. Die Geländeaufnahmen und Dünnschliffbeschreibungen sind im Anhang dokumentiert (Anh. I u. II).

4.1 Unterdevon

4.1.1 Lokalität Llansteffan, South Wales

Unterhalb des Castles von Llansteffan (SN 350 099) sind entlang eines ca. 1,5 km langen Küstenstreifens Gesteine des obersten Silurs und Unterdevons aufgeschlossen. Die Gesteine gehören der Red Marl Formation an, die überwiegend aus feinklastischen Sedimenten der für South Wales charakteristischen küstenenahen Alluvial-Plain Fazies, besteht. Sie umfaßt stratigraphisch wahrscheinlich das oberste Pridoli bis zum obersten Lochkov. Das gesamte ca. 100 m mächtige Profil ist in FRIEND & WILLIAMS (1978) dargestellt (s.a. Abb. 10).

Lokal bildet die Serie einen aufrechten, weiträumigen Sattel, der nach NE-SW streicht. Das ungewöhnliche Streichen der Faltenstruktur ist mit dem nahen Verlauf der Careg Cennen Störung assoziiert (OWEN & WEAVER 1983). Im NW-Schenkel sind mindestens 6 karbonatische Horizonte mit Mächtigkeiten zwischen 50 cm und 15 m aufgeschlossen, die von ALLEN (1974b) als pedogene Bildungen beschrieben wurden. Insgesamt 3 Profile wurden aufgenommen (Abb. 10).

Profil Llansteffan 1 Das Profil befindet sich im mittleren Abschnitt der gesamten Abfolge (Abb. 10). Auf 17 Profilmeter treten zahlreiche große Karbonatkonkretionen und bankige Kalksteinhorizonte in überwiegend dickbankigen, stark kalzitischen Silt- und Sandsteinen auf (Anl. 1 - 5). Charakteristisch sind die fast durchgehend auftretenden Pseudoanticlines. Obwohl sie wegen ihrer zumeist kalzitischen Füllung, stark an Klüfte erinnern, zeigt ALLEN (1973), dass die Strukturen nicht durch eine spätere Defomation ausgelöst wurden, sondern ein sicheres Relikt pedogener Entwicklung sind.

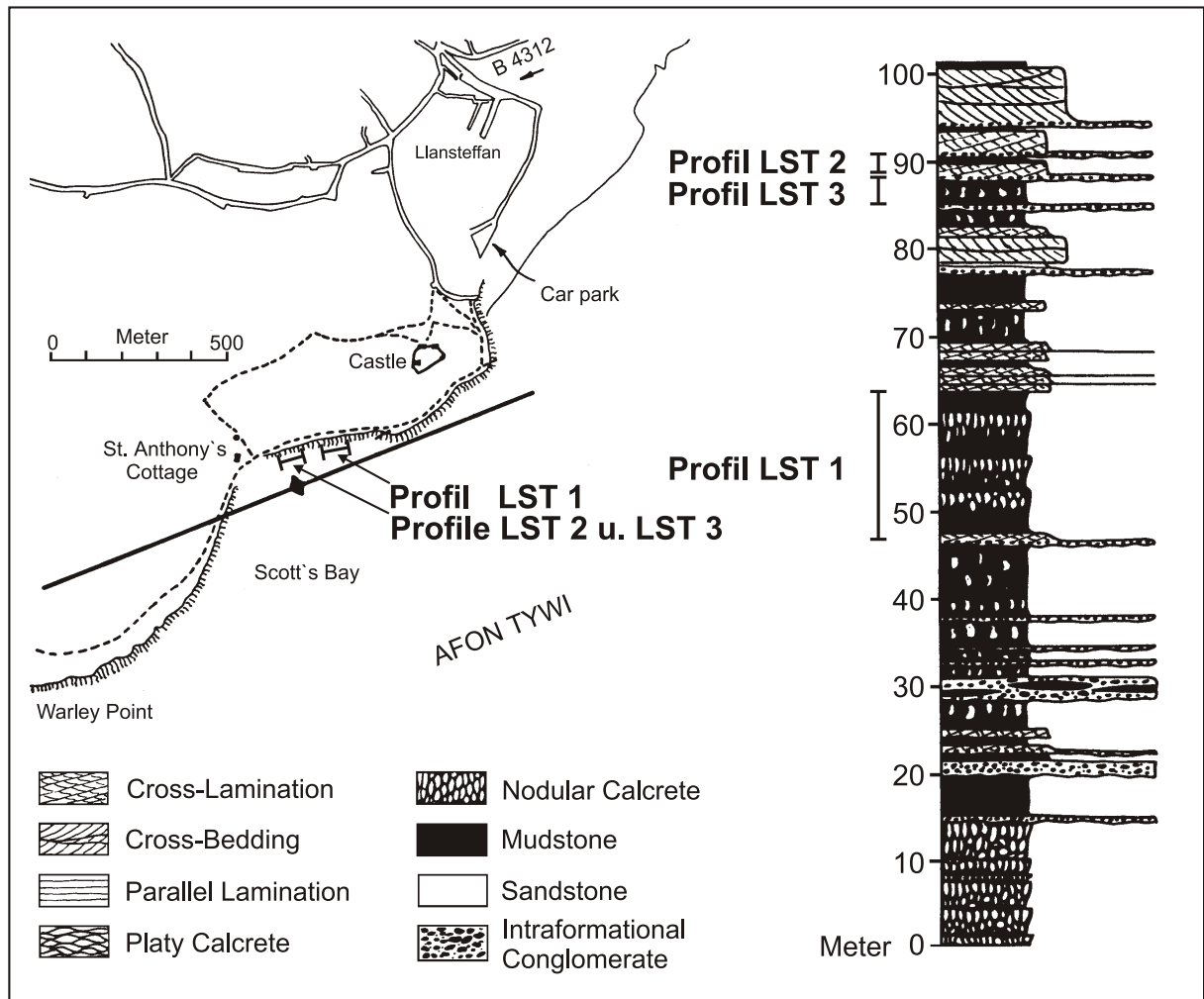


Abb. 10: Lage der Profile der Lokalität Llansteffan. Skizze und schematisches Profil aus FRIEND & WILLIAMS (1978)

Abschnitt 1 (0,00 - 2,09 m) Das Profil beginnt in einem ungeschichteten Siltstein, der zahlreiche Karbonatkonkretionen enthält (0,00 - 1,15 m, Anl. 1). Er wird als oberster Teil einer Bodenbildung (Vertisol) interpretiert, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Über dem Siltstein setzt ein ungeschichteter, harter Siltstein ein, der zahlreiche Wurzelspuren und wenige, kleine, vertikal gelängte Kalzitkonkretionen aufweist (1,15 - 2,03 m). Der ansonsten recht gleichförmig ausgebildete Siltstein, weist an seinem Top einen flachen (bis 14 cm mächtigen), eng begrenzten (über ca. 2 m lateral verfolgbarer) Bereich mit dicht beieinander liegenden, deutlich größeren Kalkkonkretionen auf. Über dem Siltstein springt die Schichtenfolge im Profil deutlich zurück. In einer ca. 6 cm mächtigen schichtparallelen Suture sind nebeneinander Tonsteine und Kalksteine aufgeschlossen (2,03 - 2,09 m). Die Tonsteine bestehen aus grauen und dunkelbraunen, stark grusigen Laminae. Der mittel- bis grobkristalline Kalkstein (DS: LST1.01) enthält Reste eines laminierten, quarzitisch zementierten Quarzsandsteins. Die inkompetente Tonsteinlage kann als bevorzugte tektonische Bewegungsbahn gedient haben. Der Kalkstein stellt demnach eine sekundäre Füllung dieser Bahn dar. Harnische an der Unterseite des hangenden Siltsteins belegen die laterale Bewegung entlang der Schichtfläche. Der Tonstein enthält Holzfragmente und fragliche Pollen und ist wahrscheinlich ein tektonisch stark beanspruchter Histic Epipedon. Die gesamte Abfolge von 1,15 bis 2,09 m wird als abgeschlossene Bodenbildung

interpretiert. Der Tonstein stellt keinen Kohlehorizont dar, so dass der Boden wegen fehlender Merkmale als Protosol (MACK et al. 1993) klassifiziert wird. Die starke Durchwurzelung spricht für einen Inceptisol nach US Soil Taxonomy. Die in diesem Abschnitt auftretenden Konkretionen können der Bodenbildung zugeordnet werden. Die starke Durchwurzelung des Sediments ist ein Hinweis auf vadose Bedingungen. Circumgranular Cracks, stark verdrängte Sedimentreste innerhalb der Konkretionen und ihre scharfe Begrenzung zum Sediment werden mehrfach bei pedogenen Karbonaten beobachtet (Kap. 13, 4.5.1). Die Konkretionen werden deshalb als Nodular Calcretes gedeutet.

Abschnitt 2 (2,09 - 17,00 m) Von 2,09 m bis 7,28 m tritt ein ungeschichteter Siltstein auf, der über den gesamten Bereich Karbonatkonkretionen führt (Anl. 1 - 3). Es kommen dispers verteilte und, in einigen Abschnitten, in vertikalen Bahnen angeordnete Konkretionen vor. Die gesamte Abfolge weist Pseudoanticlines auf, die im vadosen Bereich einer Bodenbildung entstanden sind. Bei stark schwankendem Anteil der Konkretionen ist im gesamten Siltstein keine Unterbrechung der Sedimentation zu erkennen. Es ist deshalb nicht möglich, einzelne abgeschlossene Bodenbildungen auszuscheiden. Vielmehr muß von gleichzeitiger Sedimentation und Bodenbildung ausgegangen werden. Über dem Siltstein tritt ein aus verschmolzenen Konkretionen gebildeter Kalkstein auf (7,28 - 8,90 m, Anl. 3). Pseudoanticlines belegen auch hier die pedogene Überprägung des Sediments. Die Konkretionen weisen Circumgranular Cracks und Clotted Texture auf (DS: LST1.04). Sie lassen sich als Calcretes deuten. Zwischen größeren Konkretionen auftretende, siliziklastisch verfüllte Zwickel sind typisch für Honeycomb Calcretes (GOUDIE 1983). Am Top des Horizontes wurden keine Anzeichen einer subaerischen Exposition erkannt. Der folgende Siltstein (8,90 - 16,73 m) ähnelt dem vorhergehenden Siltstein. Ab 14,65 m treten keine Pseudoanticlines mehr auf (Anl. 5). Gleichzeitig können oberhalb von Profilmeter 14,66 von grauen Säumen umgebene Spalten beobachtet werden, die vom Top des Horizontes ausgehend senkrecht nach unten verlaufen. Zusätzlich sind die obersten 10 cm des Siltsteins stellenweise grau entfarbt. Die Spalten zusammen mit der grauen Farbe am Top des Siltsteins lassen eine länger andauernde Exposition an der Atmosphäre vermuten. Rezente Vertisole zeigen oft eine vertikale Zonierung mit senkrechten Schrumpfungsrissen in Oberflächennähe und Pseudoanticlines im tieferen Bodenbereich (YAALON & KALMAR 1978). Die große Mächtigkeit des Bodenprofils (2,09 - 16,73 m) wird durch eine kumulierte Bodenentwicklung erklärt.

In die Bodenbildung greift eine Rinne ein, die mit einem schräggeschichteten Feinsandstein gefüllt ist. Der Feinsandstein führt Wurzelbahnen und wenige Kalzitkonkretionen (Anl. 5). Er wird deshalb als Protosol (MACK et al. 1993) bzw. Entisol (US Soil Taxonomy) gedeutet. Ein schräggeschichteter, grauer Mittelsandstein schließt das Profil ab (16,73 - 17,00 m). Er weist keine Anzeichen pedogener Überprägung auf.

Profil Llansteffan 2 Das zweite insgesamt 2,00 m mächtige Profil befindet sich im obersten Abschnitt der in Llansteffan aufgeschlossenen Serie (Abb. 10). Über einem pedogen unbeeinflussten Feinsandstein (0,00 - 0,50 m, Anl. 6), treten zwischen Profilmeter 0,50 und 1,52 vorwiegend rote Siltsteine auf, die deutliche Anzeichen einer Bodenbildung aufweisen. Die an der Basis kaum gestörte Feinschichtung wird nach oben zunehmend von vertikalen Suturen durchsetzt. Es entsteht ein kleinstückiges, an Bodenaggregate (Peds) erinnerndes Gefüge. Oberhalb von 1,23 m sind makrokopisch Wurzelspuren feststellbar. Die obersten 10 cm des Siltsteins weisen

einen lateral mehrfach auskeilenden, grauen Horizont auf (Taf. 1). Dieser wird als pedogener Bleichungshorizont gedeutet. Das Auskeilen des Horizontes belegt, dass er vor der Ablagerung des erosiv eingreifenden Mittelsandsteins entstanden ist. Werden die im unteren Teil des Bodenprofils (0,50 - 0,88 m) auftretenden Kalkkonkretionen nicht zur Bodengenese gerechnet (s.u.), ist der Boden als albic Protosol (MACK et al. 1993) zu klassifizieren. Außer dem Bleichungshorizont am Top der Bodenbildung, der entsprechend als Epipedon interpretiert wird, sind keine charakteristischen Bodenhorizonte entwickelt. Aufgrund ihrer Verteilung und Ausbildung werden drei verschiedene Arten von Kalkkonkretionen im Bodenprofil unterschieden:

Typ 1: horizontal gelängte Konkretionen, die in 2 Siltsteinabschnitten (0,50 - 0,68 m und 0,82 - 0,88 m) an der Basis der Bodenentwicklung auftreten (Taf. 1). Im Sandstein zwischen den Siltsteinen treten sie nur vereinzelt auf. Auch unterhalb der Bodenbildung werden einzelne solcher Konkretionen beobachtet.

Ihre Deutung ist problematisch. Circumgranular Cracks und ein geringer siliziklastischer Anteil in den Konkretionen wurden in anderen Lokalitäten ausschließlich in pedogenen Karbonaten beobachtet. Wegen der horizontalen Ausrichtung der Konkretionen in ungestörten, feingeschichteten Lagen ist eine Bildung an Ort und Stelle unwahrscheinlich. In situ gebildete Nodular Calcretes sind in anderen Bodenprofilen zumeist richtungslos knollig oder in vertikalen Bahnen angeordnet. Zusätzlich wäre eine pedogene Auflösung des Schichtverbandes zu erwarten. Deshalb ist die Umlagerung zuvor an anderer Stelle gebildeter Calcretes anzunehmen. Die Ablagerung dieser vergleichsweise großen Komponenten in einem feingeschichteten Siltstein und das Auftreten einer durch die Konkretionen verursachten inversen Gradierung im unteren Siltstein (0,50 - 0,68 m) läßt sich allerdings nur schwer erklären. In Crevasse Splay Ablagerungen kommen invers gradierte Ablagerungen vor, die im feinklastischen Bereich auch feingeschichtet sein können (GALLOWAY & HOBDAI 1983, FARRELL 1987). Allerdings entspricht die gesamte Abfolge mit dem eingeschalteten Feinsandstein und darüber folgendem Siltstein nicht einem typischen Crevasse Splay Sediment.

Typ 2: in vertikalen Bahnen angeordnete Konkretionen, die oberhalb des Sandsteinshorizontes bei Profilmeter 0,68 - 1,07 auftreten.

Die vertikal angeordneten Typ 2-Konkretionen können nicht umgelagert worden sein. Circumgranular Cracks legen eine Bildung im vadosen Bereich nahe. Der räumliche Zusammenhang mit den Typ 1-Konkretionen (Anl. 6) deutet auf eine Umlösung des bereits vorhandenen Karbonates hin. Deshalb sind sie zwar mit der Bodenentwicklung assoziiert, aber wegen der Entstehung aus sedimentären Karbonat keine Calcretes im hier verwendeten Sinne (Kap. 2.2.3).

Typ 3: deutlich kleinere, richtungslos knollige Konkretionen, die nur im oberen Abschnitt der Bodenbildung vorkommen (1,23 - 1,53 m).

Die Typ 3-Konkretionen stellen in situ gebildete Nodular Calcretes dar. Die Position im stark durchwurzelten oberen Teil des Bodenprofils und die vertikale Trennung zu den Typ 1 u. 2-Konkretionen sind Anzeichen für eine eigenständige pedogene Entstehung. Auch ihre interne Struktur (Circumgranular Cracks, starke Sedimentverdrängung) deutet auf die vadose Bildung hin.

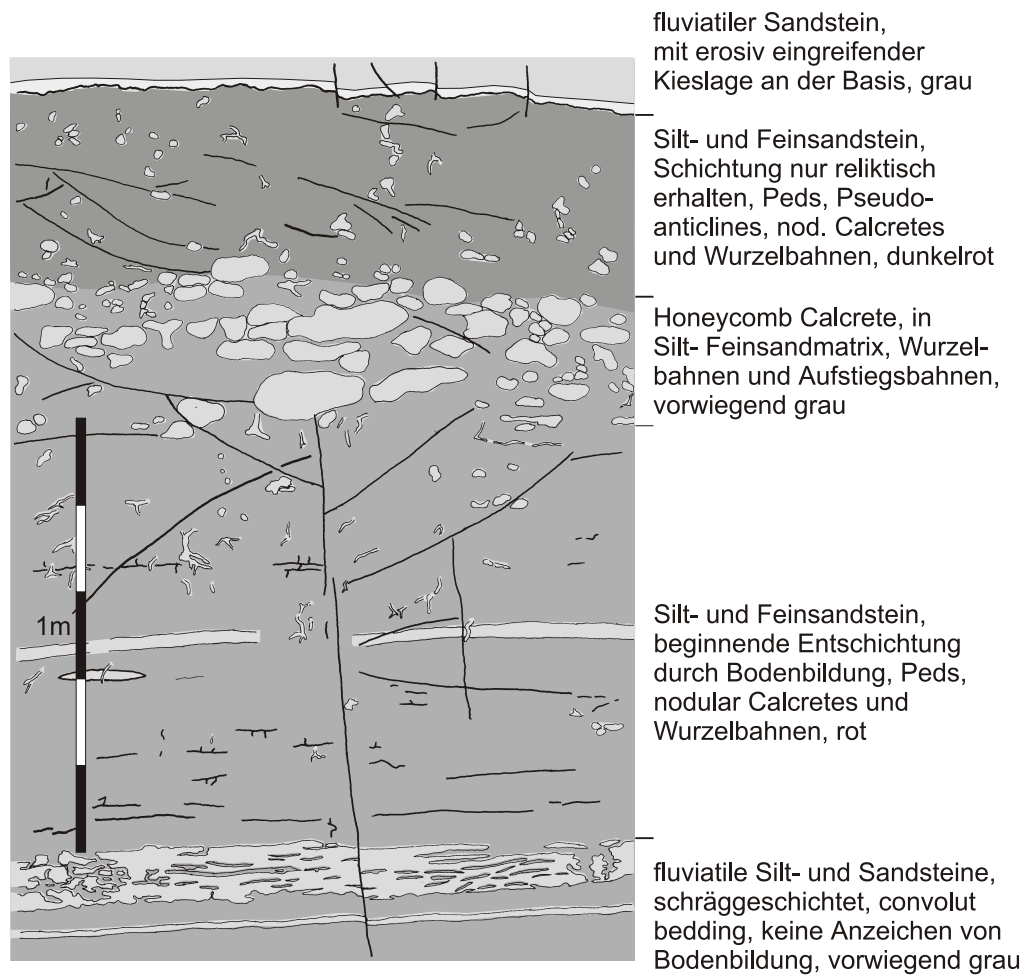


Abb. 11: Profil Llansteffan 3 mit Bodenentwicklung (Vertisol)

Profil Llansteffan 3 Das dritte Profil wurde etwa 30 m östlich von Profil Llansteffan 2 aufgenommen. Im Gesamtprofil befindet sich etwa 1,5 m unterhalb des 2. Profils (Abb. 10). Die untersten 30 cm des insgesamt 2,50 m mächtigen Profils sind nicht pedogen überprägt. Wechsellagernde, kleinstilig schräggeschichtete Silt- und Feinsandsteine (0,00 - 0,30 m, Anl. 7) weisen im oberen Abschnitt auch Entwässerungsstrukturen auf (0,18 - 0,30 m).

Ab Profilmeter 0,30 sind pedogene Merkmale erkennbar (Abb. 11). Die gut erhaltene Feinschichtung des Siltsteins (0,30 - 2,16 m) wird nach oben zunehmend durch eine undeutliche vertikale Lineation überprägt. Neben diesen angedeuteten Peds treten Wurzelspuren auf, die ebenfalls nach oben zahlreicher werden. Oberhalb von 0,98 m treten Pseudoanticlines auf, die zwischen 1,23 m und 1,86 m besonders ausgeprägt sind. Dabei sind die obersten ca. 70 cm des pedogen überprägten Siltsteins deutlich dunkler gefärbt als der vorhergehende. Die pedogenen Strukturen entsprechen denen rezenter Vertisols (US Soil Taxonomy). Ansätze einer Horizontierung sind im Bodenprofil zu erkennen, die für Vertisole typischen Merkmale (Pseudoanticlines, starke pedogene Durchmischung des Bodens) sind jedoch für die Klassifikation nach MACK et al. (1993) ausschlaggebend. Der vermutlich durch organisches Material dunkler gefärbte Horizont wird analog zu rezenten Vertisols (BEINROTH 1966) als oberer Bodenhorizont betrachtet, so dass nur eine geringe Abtragung des Bodens durch das darüber befindliche, erosiv eingreifende Feinkieskonglomerat angenommen wird.

Von Profilmeter 1,23 bis 1,47 ist ein Kalksteinhorizont in den Siltstein eingeschaltet, der lateral in einen konkretionsführenden Siltstein übergeht. Die Position des aus Konkretionen bestehenden Horizonts entspricht weitgehend der Position solcher Karbonatakkumulationen in rezenten Vertisols (BEINROTH 1966). Er befindet sich zwischen dem wenig durchmischten Unterboden und einem stark durchmischten und von Pseudoanticlines gekennzeichneten Oberboden. Miteinander verschmolzene Konkretionen und die Auflösung des Schichtgefüges in und um die Konkretionen sprechen ebenfalls für eine pedogene Bildung. Der Kalkhorizont wird als Honeycomb Calcrete angesprochen. Er geht lateral in Nodular Calcretes über.

Im Dünnschliff (LST3.02) treten eine Bivalvenschale und mehrere Ooide auf. Die biogenen Komponenten werden von siliziklastischem Material umgeben, die Ooide liegen als Bruchstücke vor. Eine Ablagerung zusammen mit Silt und Feinsand ist deshalb sehr wahrscheinlich. Obwohl theoretisch auch die starke Lösung eines präexistierenden marinen Kalkhorizonts möglich ist, deuten alle vorherigen Beobachtungen auf die pedogene Entstehung der Karbonatkonkretionen hin. Die biogenen Komponenten haben vermutlich nur einen relativ geringen Anteil am Gestein, makroskopisch sind sie nicht erkennbar.

4.1.2 Lokalität Lydney Harbour, South Wales

Flachliegende Gesteine der obersten Raglan Marl Group (Lochkov bis Prag) bilden Cliffs am Westufer des River Severn, nordöstlich der ehemaligen Lachsfischerei von Lydney (SO 512 741). Feinklastische Sedimente eines Floodplains überwiegen (ALLEN 1964) und weisen Wurzelspuren sowie Pseudoanticlines auf. Bis zu mehrere Meter mächtige Horizonte aus Karbonatkonkretionen treten auf. Es wurden zwei ca. 200 m auseinander liegende Profile aufgenommen (Abb. 7, 12).

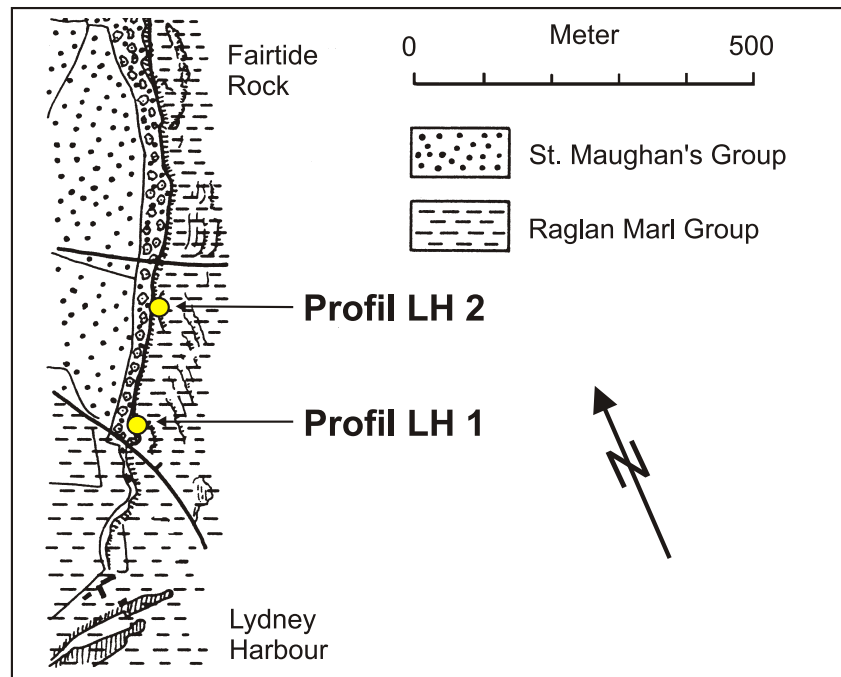


Abb. 12: Lage der Profile am Westufer des Severn bei Lydney. Skizze aus FRIEND & WILLIAMS (1978)

Lydney Harbour 1 Ein durch vertikale Suturen überprägter Feinsandstein bildet die Basis des Profils (0,00 - 0,13 m, Anl. 8). Trockenrisse und graue Entfärbung belegen, dass die Bodenbildung kaum abgetragen wurde, bevor eine erneute Sedimentation begann. Karbonatkonkretionen fehlen aber vollständig, deshalb wurde auf eine weitere Bearbeitung verzichtet.

Die Schichtung der folgenden Sedimente (0,13 - 1,82 m) wird nach oben zunehmend durch ein kleinstückiges Gefüge abgelöst. Im unteren Bereich (0,13 - 0,70 m) kommen nur wenige Dolomitkonkretionen vor, die statistisch verteilt sind und zusätzlich in zwei Lagen auftreten. Die gut erhaltenen Sedimentstrukturen um die Konkretionen und die Anordnung einzelner, horizontal gelängter Konkretionen in Lagen deuten auf eine grundwasserassoziierte Bildung hin (Kap. 2.2.3). Gleichartige, ebenfalls als phreatische Bildungen interpretierte, Konkretionen aus dem Profil Rothenburg 1 (Kap. 4.5.2) unterstützen die Deutung. Circumgranular Cracks fehlen den Konkretionen. Dispers verteilte und lagig angeordnete (1,11 und 1,19 m) Konkretionen des folgenden Abschnittes (0,70 - 1,82 m) weisen dagegen reliktsch Circumgranular Cracks auf. Die in diesem Abschnitt stärkere pedogene Überprägung des Sediments, stimmt mit der Deutung der Konkretionen als Calcretes überein. Zuunterst sind Nodular Calcretes aufgeschlossen, die nach oben in einen Horizont (1,48 - 1,82 m) aus Honeycomb Calcretes übergehen. Dieser stellt den Top der Bodenbildung dar. Entsprechend MACK et al. (1993) ist dieser Horizont das ausgeprägteste Merkmal und der Boden wird als Calcisol angesprochen. Nach US Soil Taxonomy entspricht er am ehesten einem Aridisol, da weitere Merkmale anderer Bodentypen mit Calcic Horizon fehlen.

Ein ebenfalls stark pedogen beeinflusster Siltstein schließt sich an (1,82 - 6,82 m). Innerhalb der folgenden 5 m kommen darin massenhaft Dolomitkonkretionen vor, die in vertikalen Bahnen angeordnet sind, oder fächerförmige Pseudoantclines nachzeichnen (Taf. 1). Gleichartige Anordnungen von Nodular Calcretes sind auch in rezenten Vertisolen zu beobachten (BEINROTH 1966). Der Top des Vertisols (MACK et al. 1993, US Soil Taxonomy) ist nicht aufgeschlossen.

Lydney Harbour 2 Über einem pedogen unveränderten Feinsandstein (0,00 - 0,13 m) folgt ein weiterer (0,13 - 0,69 m), indem Wurzelspuren und Dolomitkonkretionen zu beobachten sind (Anl. 9). Ein durch vertikale Suturen erzeugtes, kleinstückiges Gefüge belegt zusätzlich den pedogenen Einfluß. Bei 0,69 m wird die Bodenbildung von einem ebenfalls pedogen veränderten Feinsandstein (0,69 - 1,01 m) erosiv abgeschnitten. Abrupt an dieser Grenze endende Wurzelbahnen im liegenden Horizont zeigen, dass eine erste Bodenbildung bereits vor dem erosiven Eingreifen stattgefunden hat. Da die pedogene Ausbildung unter und über der Erosionsfläche nahezu identisch ist, hat die zweite, nach Erosion und Sedimentation stattfindende Bodenbildung, die erste überprägt. Nach MARRIOTT & WRIGHT (1996) ist ein solches Profil als *composite truncated Soil* anzusprechen. Neben im gesamten Abschnitt (0,69 - 1,01 m) auftretenden, dispers verteilten Konkretionen kommen über der Erosionsfläche mehrmals in Lagen angeordnete Konkretionen vor. Oberhalb von 0,96 m bilden sie einen lateral auskeilenden Karbonathorizont, der das Bodenprofil abschließt. Die Konkretionen zeigen keine für Calcretes typischen Internstrukturen. Aufgrund des sedimentologischen Zusammenhangs werden sie dennoch als Nodular bzw. Honeycomb-Calcretes gedeutet. Die starke mesogenetische Veränderung (Kap. 5) hat vermutlich die meisten Internstrukturen entfernt. Wegen des Karbonathorizonts an der ehemaligen Bodenoberfläche ist der Boden als Calcisol (MACK et al. 1993) zu klassifizieren. Entsprechend der US Soil Taxonomy ist er ein Aridisol.

Auch der anschließende, 2,22 m mächtige Feinsandstein weist Durchwurzelung und Peds auf. Während in den zuvor beschriebenen Bodenbildungen lediglich eine beginnende Pedbildung, mit vertikalen Suturen, die die erhaltene Schichtung durchschlagen, zu erkennen war, weist der Feinsandstein ein Gefüge auf, das keine Schichtungsmerkmale mehr enthält (Taf. 1). Die Pedentwicklung zeigt also einen insgesamt reiferen Boden an. Zusätzlich treten flache, wellige Suturen auf (Taf. 1), die als Hummock-and-Swale Structures gedeutet werden. Sie stellen vermutlich ein ehemaliges Gilgai-Relief dar, dass an der Oberfläche eines Vertisols entstanden und anschließend begraben worden ist (RETALLACK 1990, Kap. 2.1). Da sie im gesamten Feinsandstein (1,01 - 3,23 m) auftreten, muß ein kumuliertes Bodenprofil (MARRIOTT & WRIGHT 1996) angenommen werden. In den obersten 68 cm des Feinsandsteins treten in vertikalen Bahnen angeordnete Dolomitkonkretionen auf. Der Anteil an Konkretionen nimmt zu und der Feinsandstein geht in einen aus Konkretionen bestehenden Dolomithorizont (3,23 - 4,90 m, Anl. 9 u. 10) über. Obwohl die Konkretionen keine typischen Internstrukturen aufweisen, spricht die Anordnung in vertikalen Bahnen und die starke Sedimentverdrängung und -lösung für eine pedogene Entstehung (Nodular und Honeycomb Calcretes). Auf den Dolomithorizont folgt wiederum ein Feinsandstein (4,90 - mind. 5,40), der ohne scharfe Grenze anschließt und dem vorhergehenden Feinsandstein entspricht. Vertisol- und Calcisolmerkmale sind im gesamten Abschnitt (1,01 - 5,40 m) ungefähr gleichstark ausgeprägt. Da der Boden nach US Soil Taxonomy sicher als Vertisol anzusprechen ist, wird er auch nach MACK et al. (1993) als Vertisol klassifiziert.

4.1.3 Lokalität Ffairfach, South Wales

An der A476 zwischen Ffairfach und Carmel ist in einem Straßenanschnitt (SN 191 610, Abb. 7) ca. 1 km südwestlich der Ortschaft Ffairfach oberstes Silur und unterstes Devon in teilweise überkippter Lagerung aufgeschlossen (OWEN & RHODES 1960, SIMPSON 1971). Fossilfunde in grauen Siltsteinen belegen ein obersilurisches Alter, die im Hangenden folgenden roten Grob-

klastika werden aufgrund lithologischer Befunde zu den Red Marls (Lochkov) gestellt. Bei der Begehung des Aufschlusses wurden innerhalb der grobklastischen Ablagerungen wurzelführende Horizonte erkannt, die Hinweis für eine pedogene Überprägung sind. Es wurden deshalb zwei Abschnitte des Profils aufgenommen und beprobt.

Profil Ffairfach 1 Über einem deutlich geschichteten Mittelsandstein an der Basis des Profils (0,00 - 0,20 m, Anl. 11) tritt ein 1,50 m mächtiger (0,20 - 1,70 m) Siltstein ohne erkennbare Schichtung auf. Ab Profilmeter 1,30 kommen innerhalb des Siltsteines dispers verteilte, scharf begrenzte Konkretionen vor, die als Calcretes gedeutet werden können. Circumgranular Cracks oder eine Clotted Texture fehlen allerdings. Der darüber abgelagerte Siltstein (1,70 - 2,55 m) ist plattig geschichtet, wobei durch vertikale Suturen eine kleinstückige Struktur entsteht, die an Bodenaggregate erinnert. Die im liegenden Siltstein stärkere Entschichtung, mit den darüber auftretenden Peds lässt sich als pedogene Bildung nur durch einen kumulierten Boden erklären. Ein dann als Protosol (MACK et al. 1993) anzusprechender Boden kann wegen der wenigen vorhandenen Merkmale nicht zweifelsfrei belegt werden. In den Siltstein greift erosiv ein Mittelsandstein ein (2,55 - 2,75 m). Dieser und die folgenden Sedimente (2,75 - 3,17 m) sind gut geschichtet und zeigen keine Hinweise auf Pedogenese.

Profil Ffairfach 2 Das Profil beginnt mit einem roten Siltstein ohne erkennbare Schichtung (0,00 - 0,82 m, Anl. 12). Im folgenden, gleichartigen Siltstein (0,82 - 2,00 m) sind Wurzelbahnen und dispers verteilte, scharf begrenzte Konkretionen eingeschaltet. Auch hier sind in den Konkretionen keine Internstrukturen zu erkennen. Die Durchwurzelung des Sedimentes und die Größenzunahme der Konkretionen in den obersten 25 cm sprechen aber für eine pedogene Bildung. Eine subaquatische Entstehung kann dennoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Wegen der Wurzelspuren ist dann von einer randlich lakustrinen Bildung auszugehen. Die rote Farbe und die starke Entschichtung sprechen jedoch eher für eine subaerische Bildung, so dass der Abschnitt als Protosol nach MACK et al. (1993) klassifiziert wird. Der Siltstein wird von einem deutlich geschichteten Sandstein (2,00 - 2,80 m) erosiv gekappt.

4.1.4 Lokalität Campsie, Midland Valley

Die Lokalität Campsie befindet sich ca. 8 km nördlich von Perth, in der Nähe der als Campsie bezeichneten Siedlung (NO 124 328, Abb. 8). In einer Schlaufe des Tays, knapp 400 m westlich der A93, wurden die drei Profile am östlichen Prallhang aufgenommen (Abb. 13). Die Profile 1 und 2 befinden sich in den grobklastischen Ablagerungen der Alluvial-Fan dominierten Garvock Group (oberstes Prag). Einzelne Karbonatkonkrete und mehrere, bis knapp 1 m mächtige Karbonathorizonte sind in den obersten Teil der Garvock Group eingeschaltet. Sie werden von FRIEND & WILLIAMS (1978) als Calcretes angesprochen. Das Profil Campsie 3 befindet sich wenige Meter oberhalb einer letzten Konglomeratbank, die die lithologische Grenze zur folgenden Strathmore Group (unterstes Ems) bildet. In der Strathmore Group überwiegen feinklastische Sedimente eines Alluvial-Plains (FRIEND & WILLIAMS 1978, BLUCK 2000).

Profil Campsie 1 Ein unvollständig aufgeschlossener Kalksteinhorizont (0,00 - 0,30 m) bildet die Basis des Profils (Anl. 13). Er ist identisch mit dem oberen Hardpan im Profil Campsie 2 (s.u.). Der folgende, geröllführende Mittelsandstein (0,30 - 2,69 m) enthält wenige, scharf

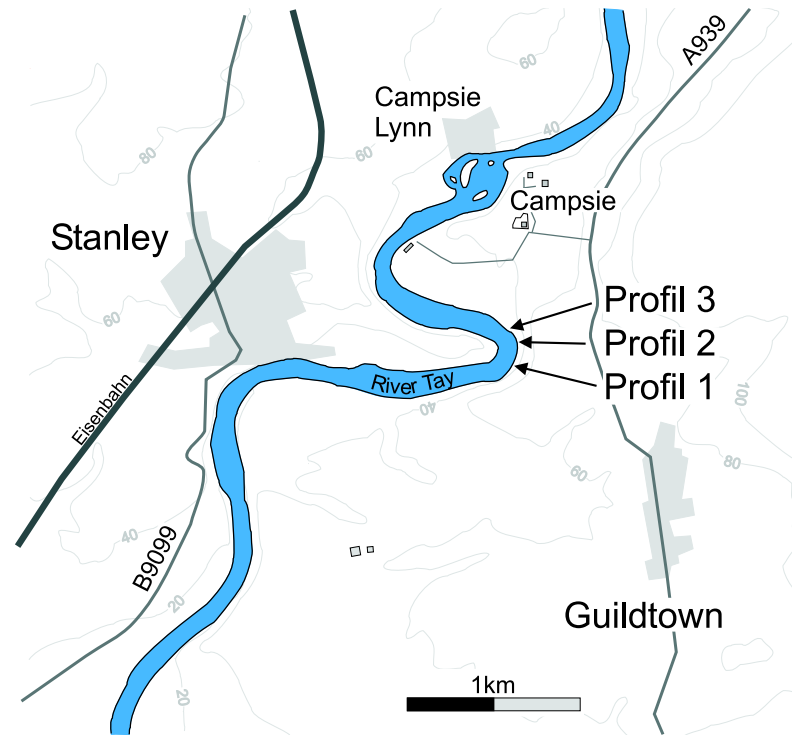


Abb. 13: Lage der Profile Campsie 1-3 am Ufer des Tays südlich von Campsie

begrenzte Kalzitkonkretionen, die aus kleineren, miteinander verschmolzenen Konkretionen bestehen. Circumgranular Cracks kommen vor. Im Sandstein fehlen Bodenaggregate und Wurzelbahnen. Horizontal gelängte Kalzitkonkretionen in einer eingeschalteten, erosiven Rinne (2,14 - 2,26 m), zeigen eine Umlagerung an anderer Stelle entstandener Calcretes an. Der geringe Anteil der Konkretionen und ihre gleichmäßige Verteilung im gesamten Abschnitt (0,30 - 2,69 m) lassen, zusammen mit dem Fehlen anderer Hinweise auf Bodenbildung, auf eine allochthone Calcrete-Bildung auch außerhalb der Rinne schließen. Über dem Sandstein ist ein ca. 40 bis 50 cm mächtiger Kalksteinhorizont (2,54 - 3,04 m), aus miteinander verschmolzenen Konkretionen ausgebildet. Er weist makroskopisch Clotted Textures (Kap. 2.2.3) und Circumgranular Cracks auf. Die Konkretionen sind nicht von einer klastischen Matrix umgeben, Floating Grains zeigen eine syngenetische Sedimentverdrängung an. Eine allochthone Entstehung der Calcretes kann, wegen der auch zwischen den Konkretionen auftretenden Sedimentverdrängung, ausgeschlossen werden. An der Oberfläche des Horizontes treten Spalten auf, die durch das überlagernde Sediment verfüllt werden. Sie deuten auf eine spätere Anlösung des zuvor entstandenen Hardpans hin und der Kalkstein wird als Boulder Calcrete angesprochen. Die ungestörte Schichtung des folgenden Sandsteins (3,04 - 3,19 m) zeigt, dass der Calcretehorizont den Abschluß einer Bodenbildung darstellt. Er war vor der Ablagerung der folgenden Sedimente an der Oberfläche exponiert. Auf den Sandstein folgt ein weiterer Kalkstein (3,19 - 3,32 m), der in seiner Ausbildung dem vorhergehenden weitgehend entspricht und ebenfalls als Hardpan gedeutet wird. Der Hardpan und der darunter liegende Sandstein werden in Teilen des Aufschlusses durch ein erosives Konglomerat (3,04 - 3,40 m) entfernt. Beide Kalksteinhorizonte werden als Bodenbildungen interpretiert. Sie müssen nach MACK et al. (1993) als Calcisols angesprochen werden. Das Feh-

len anderer Bodenmerkmale und die oberflächennahe Position der Calcretes im mittleren Boden (2,54 - 3,04 m) lassen auf Aridisols (US Soil Taxonomy) schliessen.

Profil Campsie 2 Das Profil beginnt mit einem deutlich geschichteten Sandstein (0,00 - 0,42 m, Anl. 14), der wenige, statistisch verteilte Kalzitkonkretionen führt. Die Konkretionen weisen Circumgranular Cracks und eine Clotted Texture auf. Innerhalb des Sediments fehlen Anzeiger einer Bodenbildung. Über dem Sandstein befindet sich ein ca. 80 cm mächtiger Kalksteinhorizont (0,42 - 1,22 m). Relativ große, miteinander verschmolzene Kalzitkonkretionen haben das siliziklastische Ausgangsgestein weitgehend verdrängt oder ersetzt. Circumgranular Cracks und Clotted Textures treten auf. Im Dünnschliff (CA2.01) sind zusätzlich gesprengte Klasten (Exploded Grains) und Floating Grains zu erkennen. Die Merkmale weisen auf eine vadose Bildung hin (Kap. 2.2.3). Der Kalksteinhorizont wird als Hardpan gedeutet. Der unterlagernde Sandstein wird zu der Bodenbildung zugerechnet. Im relativ grobklastischen Sediment kamen pedogene Strukturen vermutlich nicht zur Ausbildung (z.B. Peds) oder wurden nicht erhalten (z.B. Wurzelspuren). Der Boden muß nach MACK et al. (1993) als Calcisol klassifiziert werden und entspricht nach US Soil Taxonomy einem Aridisol.

In den folgenden Sandstein (1,22 - 2,78 m) eingeschaltete Kieslinsen werden als Channel-Lag-Deposits interpretiert. Sie belegen das insgesamt hochenergetische Ablagerungsmilieu. Der Sandstein führt wenige, dispers verteilte Kalzitkonkretionen. Das Sediment zeigt keine eindeutig pedogenen Merkmale. Allerdings nimmt der Anteil und die Größe der Konkretionen nach oben zu. Es kommen vertikal gelängte Konkretionen vor, die sonst ausschließlich in Bodenbildungen beobachtet wurden. An den Sandstein schließt sich ein Kalkstein (2,87 - 3,32 m) an, der weitgehend dem zuvor in diesem Profil beschriebenen Kalksteinhorizont entspricht (DS: CA2.03). Er wird ebenfalls als Hardpan interpretiert. Der gesamte obere Abschnitt (1,22 - 3,32 m) ist demnach pedogen überprägt, die Bodenbildung wird als Calcisol (Mack et al. 1993), bzw. Aridisol (US Soil Taxonomy) gedeutet.

Profil Campsie 3 Der Feinsandstein an der Basis des Profils (0,00 - 0,54 m, Anl. 15), ist aufgrund seiner Feinschichtung und der untergeordnet auftretenden, flachwinkligen Schrägschichtung als Schichtflut-Sediment zu deuten. Während die untersten 10 cm des Sediments völlig ungestört sind, ist darüber eine rasch zunehmende Entschichtung zu beobachten (Abb. 14). Zusammen mit der starken Durchwurzelung ist sie Anzeiger einer Pedogenese. Da andere Merkmale fehlen, wird die Bodenentwicklung als Protosol nach MACK et al. (1993) eingeordnet. Die starke Durchwurzelung entspricht eher rezenten Inceptisols (US Soil Taxonomy) als den weniger entwickelten Entisols. Konkretionen kommen in dem Horizont nicht vor, um die Wurzelbahnen sind aber karbonatisch zementierte Sedimentsäume zu erkennen. Daneben tritt ein poikilotopisches Karbonat auf, dass das Sediment komplett zementiert (Schliff: CA3.01).

Der Top des Protosols ist über Profilmeter 0,54 durch einen trogförmig schräggeschichteten Silt- und Feinsandstein erosiv abgeschnitten (0,54 - 0,80 m). Wenige Meter weiter östlich ist der Protosol durch eine tiefgreifende Rinne fast komplett entfernt (Abb. 14). Obwohl die folgenden Rinnensedimente kaum entschichtet sind, belegen Wurzelspuren eine weitere, wenig entwickelte Bodenbildung. Sie wird am Top durch einen Mittelsandstein (0,80 - 0,93 m) erosiv gekappt. Im Unterschied zum unterlagernden Protosol sind im gesamten oberen Bodenprofil wenige, dispers verteilte Kalzitkonkretionen anzutreffen. Zwischen 0,65 und 0,75 m gehen größere miteinander

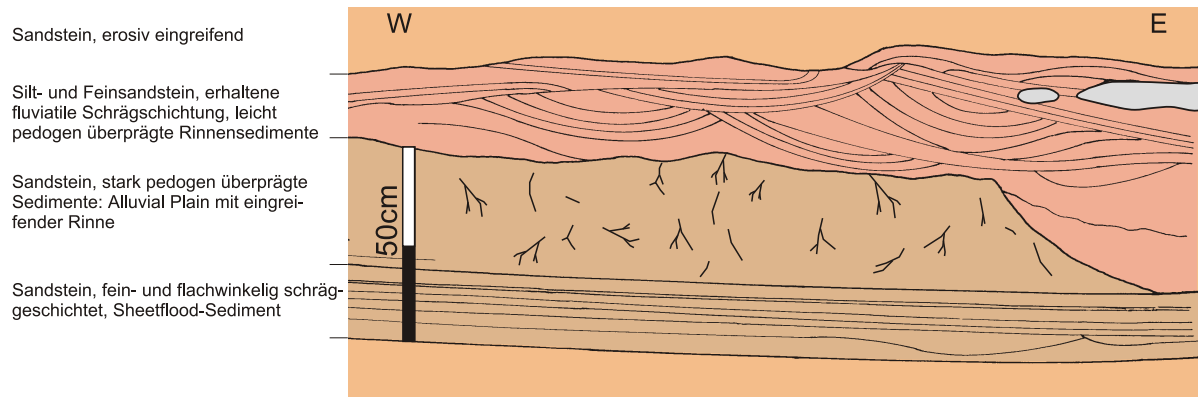


Abb. 14: Aufschlußskizze des Profils Campsie 3

verschmolzene Konkretionen seitlich in einen Kalzithorizont über. Die Konkretionen zeichnen sich durch Circumgranular Cracks und ein in Dünnschliffen (CA3.02, CA3.03) zu beobachtendes starkes Dis- und Replacement von Siliziklasten aus (Taf. 2, 3). Ein veränderlicher Siliziklastenanteil führt vor allem an den Oberseiten von Konkretionen zu deutlicher Lamination (DS: CA3.02, Taf. 3). Die vorliegenden Beobachtungen können gut mit einer pedogenen Bildung der Konkretionen in Einklang gebracht werden. In situ entstandene Nodular Calcretes gehen lateral in einen Hardpan über. Der Boden wird als Calcisol nach Mack et al. (1993) klassifiziert. Eine sichere Einordnung nach der US Soil Taxonomy ist nicht möglich.

4.1.5 Lokalität Carnoustie, Midland Valley

Am Strand von Carnoustie (NO 570 345, Abb. 8) sind überwiegend grobklastische Sedimente der Garvock Group (oberes Prag) aufgeschlossen. Wie in Campsie (Kap. 4.1.4) stellen sie vermutlich Ablagerungen eines hochenergetischen Braided-River-Systems dar (SAIGAL & WALTON 1988). In die Siliziklastika sind karbonatische Konkretionen eingeschaltet, die Durchmesser von wenigen dm erreichen können (s.u.). FRIEND & WILLIAMS (1978) nehmen wegen der grobklastischen Sedimente eine Umlagerung der zuvor als Calcretes entstandenen Konkretionen an, was aber zumindest für das untersuchte Profil ausgeschlossen werden kann.

Profil Carnoustie Das insgesamt ca. 80 cm mächtige Profil besteht aus schlecht sortierten, geröllführenden Sandsteinen. Ein undeutlich schrägschichteter Feinsandstein an der Basis (0,00 - 0,10 m) wird von dünnplattigen Mittelsandsteinen (0,10 - 0,80 m) abgelöst. Die flachwinklige Schrägschichtung deutet, zusammen mit der schlechten Sortierung der Klasten, auf eine Ablagerung als Schichtflut-Sediment hin. In die Sandsteine sind oberhalb von 0,40 m scharf begrenzte Kalzitkonkretionen eingeschaltet. Sie können dispers verteilt sein oder in senkrechten, spaltenartigen Strukturen auftreten. Beide Konkretionstypen sind fast frei von Sediment, Circumgranular Cracks konnten nicht erkannt werden. In den vertikalen Strukturen nimmt die Häufigkeit der Konkretionen und ihre Größe generell nach oben zu. Vermutlich bildeten beim Austrocknen des Sedimentes entstandene Risse Wegsamkeiten für Bodenwasser. Durch eine gleichzeitig stattfindende Karbonatfällung konnten die Trockenrisse stabilisiert werden, obwohl sie normalerweise

wegen der fehlenden Kohäsion in grobklastischen Sedimenten schnell wieder zerstört werden. Da im gesamten Sedimentkörper und besonders um die vertikal angelegten Konkretionen keine Verbiegung oder Zerstörung der Schichtung zu erkennen ist, kann eine subaquatische Entstehung als Water Escape Structures ausgeschlossen werden. Die Konkretionen werden deshalb als in situ gebildete Calcretes angesprochen. Die Sedimente zeigen keine Anzeichen für eine biologische Aktivität. Eine starke pedogene Überprägung ist nicht zu erkennen. Deshalb wird der obere Teil des Profils (0,40 - 0,80 m) als Protosol (MACK et al. 1993) klassifiziert.

4.1.6 Lokalität Aberdour Beach, Orcadian Basin

Am Strand von Aberdour Beach (Abb. 8) sind unterdevonische Gesteine der Crovie Group (unterstes Ems) aufgeschlossen (TREWIN & KNELLER 1987). Konglomeratische Sandsteine, Sandsteine und Tonsteine bilden innerhalb der Bucht einen Fining Upward Zyklus. Streamflow dominierte Alluvial-Fan Sedimente gehen in eine Alluvial-Plain-Fazies über, die neben tonigen Floodplain-Sedimenten vereinzelt Sandsteine mit Oszillationsrippeln führt (TREWIN & KNELLER 1987). Letztere sind Hinweis auf temporäre Seen, die bei hohen Wasserständen auf einer Schwemmebene gebildet wurden. Die beiden Profile befinden sich am Nordende der Bucht, in überwiegend feinklastischen Ablagerungen (NJ 658 884).

Profil Aberdour Beach 1 Der mindestens 1,05 m (Anl. 16) mächtige Siltstein an der Basis des Profils führt statistisch verteilte, disorthic Kalzitkonkretionen von sehr unterschiedlicher Größe. Über dem Siltstein folgt ein Kalksteinhorizont (1,05 - 1,15 m) aus miteinander verschmolzenen, gegen das Sediment scharf begrenzten, Konkretionen. Sie weisen Circumgranular Cracks und Crystallaria auf. In den Konkretionen sind die Siliziklasten stark verdrängt oder ersetzt worden. Da außerdem eine, für Calcretes typische, Verteilung innerhalb eines Bodenprofils zu erkennen ist, werden sie als in situ entstandene Nodular bzw. Honeycomb Calcretes gedeutet. Dem Siltstein fehlen jedoch andere Anzeichen einer pedogenen Überprägung (Peds, Durchwurzelung). Der Boden ist deshalb ein Calcisol (MACK et al. 1993), nach US Soil Taxonomy kann er als Aridisol klassifiziert werden.

Es ist unklar, ob die auf den Kalkstein folgenden Silt- und Feinsandsteine (1,15 - 1,33 m) zum Bodenprofil gehören. Sie weisen keine pedogene Überprägung auf. In den Siltstein greift erosiv ein Mittelsandstein (1,33 - 1,43 m) ein. An seinem Top sind Oszillationsrippeln erhalten. Deshalb wird er als transgressives Sediment eines vermutlich größeren Sees gedeutet.

Profil Aberdour Beach 2 Ein konglomeratischer Grobsandstein (0,00 - 0,10 m) leitet das Profil ein (Anl. 17). Über ihm folgt zuerst ein feingeschichteter Siltstein (0,10 - 0,37 m), der in einen ebensolchen Feinsandstein (0,37 - 0,60 m) übergeht. Beide enthalten Kalzitkonkretionen, deren Anzahl und Größe generell nach oben zunehmen. Im Feinsandstein sind sie oft horizontal gelängt. Außerdem treten sie an seiner Basis konzentriert innerhalb einer Lage (0,40 - 0,43 m) auf. Die Zunahme des Karbonatanteils nach oben und die innerhalb der Konkretionen zu beobachtende, relativ starke Verdrängung der Siliziklasten, spricht für eine pedogene Entstehung. Weitere Merkmale, wie Circumgranular Cracks fehlen. Die Sedimente sind gut geschichtet und lassen ebenfalls Anzeichen einer pedogenen Beeinflussung vermissen. Es kann deshalb nicht sicher bestimmt werden, ob es sich tatsächlich um eine Bodenbildung handelt. Sie müsste als Protosol (MACK et al. 1993) angesprochen werden.

Über einer geringmächtigen Wechsellagerung von Silt- und Feinsandsteinen (0,60 - 0,64 m) wurde nochmals ein feingeschichteter Feinsandstein (0,64 - 1,70 m) abgelagert. Er führt ab 0,72 m dispers verteilte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen, die zusammen mit einer Wurzelbahn am Top des Horizontes der einzige Hinweis auf eine mögliche Bodenbildung sind. Der folgende Siltstein (1,70 - 1,85 m) führt wenige Kalzitkonkretionen und ist ebenfalls deutlich geschichtet. Den Abschluß des Profils bildet ein stark kalzitischer Feinsandstein (1,85 - 1,97 m), in den ein dünnes Siltsteinband (1,90 - 1,92 m) eingeschaltet ist. Das Karbonat bildet kleine miteinander verschmolzene, orthic Konkretionen. Die Schichtung ist gut erhalten und die Konkretionen haben die Siliziklasten nur wenig verdrängt. Den Konkretionen im gesamten oberen Abschnitt (0,64 - 1,97 m) fehlen die für Calcretes typischen Merkmale. Da im umgebenden Sediment, bis auf die Wurzelspur, keine Bodenanzeiger zu erkennen sind, wird von grundwasserassoziierten Konkretionen ausgegangen.

4.1.7 Lokalität Crovie, Orcadian Basin

In der Bucht von Crovie (NJ 807 655, Abb. 8) sind ebenfalls unterdevonische Gesteine der Crovie Group (unterstes Ems) aufgeschlossen (TREWIN & KNELLER 1987). Es treten wie im Aufschluß Aberdour Beach Fining Upward Sequenzen auf, die aus konglomeratischen Sandsteinen, Sandsteinen und Ton- bis Siltsteinen bestehen. Die mit ca. 40° nach Süden einfallende Serie wird von mehreren Störungen durchzogen, so daß die Zyklen nicht immer vollständig vorhanden sind. Die Profile befinden sich in einem relativ ungestörten Bereich. Das Profil 1 wurde ca. 150 m südlich des Anlegers, im oberen Abschnitt einer Fining-Upward Sequenz aufgenommen. Im Profil 3, ca. 50 m südlich des Anlegers, sind dagegen Sandsteine aus dem unteren Teil der Sequenz aufgeschlossen.

Profil Crovie 1 Über einem feingeschichteten Siltstein (0,00 - 0,18 m, Anl. 18) folgt ein weiterer Siltstein (0,18 - 0,63 m), in den mehrfach dünne Feinsandsteine eingeschaltet sind. Der Siltstein zeigt ein kleinstückiges, durch vertikale Suturen gebildetes, Gefüge. Die Feinsandsteine sind laminiert bis feingeschichtet. Sie werden von senkrechten Siltsteinbahnen durchbrochen (Taf. 3). In den obersten 10 cm treten im Siltstein senkrechte Spalten auf, die mit einem kalzitisch zementierten Feinsand verfüllt sind. Karbonatkonkretionen treten in diesem Abschnitt (0,00 - 0,63 m) nicht auf. Ein feingeschichteter, stark kalzitischer Feinsandstein folgt (0,63 - 0,70 m). Er enthält horizontal gelängte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen, in denen das Sediment nur wenig verdrängt oder ersetzt ist. Starke Auswitterung der Konkretionen führt zu einem netzartigen, an Zellendolomit erinnernden, Gefüge (Taf. 3).

Aufgrund des kleinstückigen Gefüges der Siltsteine und der mit Feinsand verfüllten Spalten konnte im Gelände eine pedogene Bildung der Kalzitkonkretionen nicht ausgeschlossen werden. In den Anschliffen sind aber in den Konkretionen keine Mikrostrukturen zu erkennen, die auf eine pedogene Bildung hinweisen. Zusätzliche Anzeiger einer Bodenbildung fehlen im Sediment. Die vom Siltstein durchbrochenen Feinsandhorizonte deuten vielmehr auf synsedimentäre Entwässerung hin. Das kleinstückige Gefüge in den Siltsteinen zeigt oft nach unten konkave Suturen (Taf. 3). Derartige Muster sind typisch für Dish-Structures, wie sie von LOWE & LOPICCOLO (1974) aus feinklastischen Sedimenten beschrieben werden. Sie werden auf eine Entwässerung bei beginnender Kompaktion der Sedimente zurückgeführt. Die im oberen Abschnitt des Pro-

filis auftretenden senkrechten Spalten sind dementsprechend als Entwässerungsbahnen (Pillar-Structures) anzusprechen und ebenfalls auf subaquatische Prozesse zurückzuführen. Es wurde auf eine Probennahme für Isotopenbestimmungen verzichtet. Ein feingeschichteter Siltstein bildet den Abschluß des Profils (0,70 - 0,80 m).

Profil Crovie 3 Ein trogförmig schräggeschichteter Feinsandstein (0,00 - 0,54 m, Anl. 18) führt dispers verteilte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen. Zusätzlich kommen wenige, in vertikalen Bahnen angeordnete Konkretionen vor. Sie zeigen nur geringe Sedimentverdrängung. Auch der über dem Sandstein folgende, feingeschichtete Siltstein (0,54 - 0,64 m) enthält dispers verteilte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen. Im gesamten Abschnitt (0,00 - 0,64 m) fehlen jedoch Anzeichen pedogener Überprägung. Eine subaerische Exposition der fluviatilen Sedimente ist nicht belegt. Die in vertikalen Bahnen angeordneten Konkretionen können zwar an Trockenrisse gebundene Calcretes sein, die nähere Untersuchung von Anschliffen, zeigt jedoch eine größere Ähnlichkeit mit den, in der Bohrung Win 1050 (Kap. 4.5.7) vorkommenden Entwässerungsstrukturen. Diese Deutung wird durch das Auftreten von Convolute Bedding in einer Rinnenstruktur (0,28 - 0,43 m) unterstützt. Eine vadose Karbonatbildung wird deshalb ausgeschlossen, die Konkretionen sind vermutlich grundwasserassoziierte Bildungen. Den Abschluß des Profils bildet ein feingeschichteter, schräggeschichteter, konkretionsfreier Feinsandstein (0,64 - 0,84 m).

4.2 Mitteldevon

4.2.1 Lokalität Shandwick, Orcadian Basin

Südlich der Ortschaft Shandwick sind entlang der Küste mitteldevonische Old Red Sandstones (Strath Rory Group, Eifel, Givet) in hoch aufragenden Kliffs aufgeschlossen (Abb. 8). Die Gesteine gehören zur Alluvial-Fan- und -Plain-Fazies des randlichen Orcadian Basins (MYKURA 1991). Die kleinzyklische Sedimentation der Siliziklastika beginnt oft mit erosiven Konglomeraten, denen erst Sandsteine, dann Silt- und Tonsteine folgen. Die einzelnen Zyklen werden in der Regel nur wenige Meter mächtig (DONOVAN 1982). Innerhalb der Feinklastika treten wiederholt konkretionäre Karbonate auf, die von STEEL (1974) und LEEDER (1975) als Calcretes beschrieben wurden. Ca. 1km südlich von Shandwick wurde ein Profil aufgenommen (NH 8560 7395), das zwei Fining-Upward-Zyklen mit konkretionär verfestigten Horizonten enthält.

Profil Shandwick 2 Ein schlecht sortierter, undeutlich gebankter Mittelsandstein bildet die Basis des Profils (0,00 - 0,95 m, Anl. 19). Er enthält statistisch verteilte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen. Die Siliziklasten sind innerhalb der Konkretionen wenig verdrängt oder ersetzt. Da im umgebenden Sediment Anzeichen für eine pedogene Überprägung fehlen, werden die Konkretionen als grundwasserassoziierte Bildungen gedeutet. In den Sandstein greift erosiv ein stark siliziklastischer Kalkstein (0,95 - 1,63 m) ein, der aus miteinander verschmolzenen Konkretionen besteht. Diese weisen ebenfalls keine starke Sedimentverdrängung auf. Einige werden jedoch von wenige mm-breiten kalzitischen Säumen begrenzt, die an Circumgranular Cracks erinnern. Die ursprünglich pedogene Entstehung des Karbonats läßt sich nicht eindeutig belegen, weil weitere Anzeichen für eine Pedogenese fehlen. Die undeutliche Schichtung des

schlecht sortierten Sandsteins ist wahrscheinlich ein sedimentäres Merkmal. Der Abschnitt (0,95 - 1,68 m) wird als möglicher Calcisol nach MACK et al. (1993) angesprochen.

Über dem Kalkstein folgt ein ebenfalls undeutlich gebankter, schlecht sortierter Sandstein (1,68 - 2,89 m), der dispers verteilte Kalzitkonkretionen enthält. Sie zeigen nur wenig Sedimentverdrängung. Innerhalb des Sandsteins fehlen Hinweise auf eine pedogene Überprägung. Die Konkretionen werden auch hier als Grundwasserbildungen interpretiert.

Ein weiterer Fining-Upward-Zyklus setzt mit einem erosiven Konglomerat (2,89 - 3,15 m) ein. Bis zum Profilmeter 4,40 treten keine weiteren Karbonatkonkretionen auf, das siliziklastische Sediment wird zunehmend feinkörniger (Anl. 20). Ein uneben dünnplattiger Kalkstein schließt sich an (4,40 - 4,75 m). Er ist stark fein- bis mittelsandig und weist nur wenige Sedimentstrukturen auf. Die plattige Schichtung und die scharfe Grenze zum Liegenden deuten auf ein lakustrines Karbonat hin. Längliche, kalzitisch verfüllte Hohlräume erinnern an Wurzelbahnen. Eine eindeutige Interpretation ist nicht möglich. Da im Liegenden keine Hinweise auf eine Bodenbildung zu erkennen sind, wird der Kalkstein als randlich lakustrine Bildung gedeutet.

4.3 Devonokarbon

4.3.1 Lokalität Pease Bay, Midland Valley

Die Pease Bay befindet sich ca. 70 km westlich von Edinburgh, in der Nähe der Ortschaft Cockburnspath (Abb. 8). Östlich des Campingplatzes in der Pease Bay sind am Strand (NT 792 721) devonokarbonische Sedimente des UORS (Kinnesswood Formation) aufgeschlossen, auf die in östlicher Richtung Gesteine mit sicherem karbonischen Alter (oberes Tournai, WRIGHT et al. 1993) folgen.

Profil Pease Bay 3 Wechsellagernde, fein- und flachwinkelig schräggeschichtete Fein- bis Mittelsandsteine (0,00 - 0,31 m, Anl. 21) stellen vermutlich Overbank-Deposits dar. Trogförmig schräggeschichtete Mittelsandsteine (0,31 - 1,47 m) folgen und greifen erosiv in das Liegende ein. Eingeregelter Siltsteingerölle an der Basis einiger Rinnenstrukturen deuten auf Channel-Lag-Deposits hin (CANT 1988). Die im Profil dargestellten Unter- und Obergrenzen der Rinnenkörper sind nur über wenige Meter lateral zu verfolgen, da sie auskeilen oder von anderen Rinnen abgeschnitten werden. Die angegebenen Mächtigkeiten der einzelnen Rinnenkörper sind deshalb nur beispielhaft. An der Basis des Mittelsandsteins (0,31 - 0,54 m) treten dispers verteilte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen auf, die teilweise miteinander verschmolzen sind. Ihre Häufigkeit nimmt nach oben hin ab. Über Profilmeter 0,54 kommen sie nur noch vereinzelt vor. Das Auftreten der Konkretionen ist auffällig an einzelne Rinnenkörper gebunden. Wegen ihrer unscharfen Begrenzung kann eine sedimentäre Umlagerung ausgeschlossen werden. Die Konkretionen zeigen wenig Sedimentverdrängung, weitere Merkmale wie Circumgranular Cracks oder eine Clotted Texture fehlen. Das massenhafte Auftreten der Konkretionen an der Basis und die Häufigkeitsabnahme nach oben ist untypisch für Calcretes (Kap. 2.2.3). Im Sandstein treten keine Anzeichen für Bodenentwicklung auf. Auch eine Paläooberfläche, die längere subaerische Exposition anzeigt ist nicht zu erkennen. Die feinklastischen Floodplain-Sedimente im Liegenden bildeten vermutlich einen Grundwasserstauer, über dem die Konkretionen im phreatischen Milieu entstanden sind. Eine pedogene Entstehung der Konkretionen wird ausgeschlossen.

Profil Pease Bay 4 Das Profil beginnt mit einem roten Siltstein (0,00 - 0,07 m, Anl. 22), der einzelne Karbonatkonkretionen enthält. Sie bestehen vermutlich aus Dolomit, auf eine röntgendiffraktometrische Untersuchung wurde jedoch verzichtet. Durch ihre scharfe Begrenzung und eine stärkere Sedimentverdrängung unterscheiden sie sich von den im Profil Pease Bay 3 beschriebenen Konkretionen. Der Siltstein wird von vertikalen, mehrere cm-breiten Spalten durchbrochen. Sie sind mit grauem Feinsand gefüllt und werden als Trockenrisse gedeutet. Dementsprechend sind die Konkretionen oberflächennah gebildete Nodular Calcretes. Auf den Siltstein folgt ein grauer Feinsandstein (0,07 - 0,16 m), dem wiederum ein konkretionenführender roter Siltstein (0,16 - 0,22 m) aufgelagert ist. Die hier auftretenden Konkretionen sind größer und teilweise miteinander verschmolzen. Der Siltstein weist jedoch keine Trockenrisse auf. Dennoch wird angenommen, dass auch er, zur Zeit der Konkretionsbildung, an der Atmosphäre exponiert war. Ein erosiv eingreifendes Konglomerat (0,22 - 0,29 m) hat den obersten Teil des Siltsteins abgeschnitten. Anzeichen weitergehender Bodenbildung fehlen in beiden Horizonten und die Böden werden als Protosols (MACK et al. 1993) klassifiziert. Für Aridisols nach der US Soil Taxonomy ist eine oberflächennahe Karbonatfällung charakteristisch (ARKLEY 1963, RETALLACK 1990).

Auf die Konglomeratbank folgen trogförmig schräggeschichtete Mittelsandsteine (0,29 - 2,89 m), die als Channel-Deposits gedeutet werden. Am Boden einzelner Rinnen treten Kalzitkonkretionen auf, deren Häufigkeit jeweils nach oben abnimmt. Sie entsprechen den zuvor im Profil Pease Bay 3 erkannten unscharf begrenzten Konkretionen. Poikilotopische Kalzite umschließen Siliziklasten ohne starke Verdrängung. In den Rinnensedimenten ist kein Anzeichen für eine pedogene Überprägung zu erkennen. In einem Feinsand-Abschnitt (0,29 - 0,89 m) treten allerdings vertikale spalten- oder knollenartige, rote Strukturen auf, die bisher nicht eindeutig interpretiert werden können. Die Strukturen sind mit rotem Silt gefüllt, sie beginnen und enden häufig mitten im Horizont, ein Zusammenhang mit dem Liegenden oder Hangenden ist zumeist nicht zu erkennen. Sie sind deutlich verwitterungsbeständiger als der umgebende Sandstein, stark verwitterte Lesesteine zeigen oft die netzartige Ausbildung dieser Spalten. Sie durchziehen das Gestein ohne die Schichtung zu verbiegen, deshalb sind sie vermutlich postsedimentär, mesogenetisch entstanden.

4.3.2 Lokalität Gairney Burn, Midland Valley

Im Tal des Gairney Burn (NT 005 984), östlich der Ortschaft Powmill sind nach WRIGHT et al. (1993) Sedimente der Kinnesswood Formation (Upper ORS) aufgeschlossen (Abb. 8). Im Hangenden folgen Gesteine mit karbonischem Alter (oberes Tournai), deshalb wird ein oberdevonisches bis unterkarbonisches Alter für die Kinnesswood Formation angenommen (WRIGHT et al. 1993). Die Gesteine sollen Paläobodenhorizonte und unreife bis reife Calcretes enthalten (WRIGHT et al. 1993). Im Verlauf des Gairney Burns, beginnend ca. 100 m südlich der ehemaligen Eisenbahnbrücke (NT 006 984, Abb. 15) bis zur großen Schlaufe des Flusses (NT 006 986), wurden Sandsteine der Kinneswood Formation angetroffen, die jedoch weder Calcretes noch Anzeichen von Bodenbildung enthielten. Eine einzelne Kalkkonkretion wurde als Lesestein angetroffen, die aufgrund ihrer Internstrukturen als Calcrete Nodule klassifiziert werden kann (Handstück GB2.1). Die Probe besteht aus miteinander verschmolzenen Kalzitkonkretionen. Es treten Crystallaria und Floating Grains auf.

Auf dem südlichen Landvorsprung der Schlaufe ist der Top der Kinneswood Formation und der Übergang zur Ballagen Formation aufgeschlossen. Hier tritt ein ca. 30 cm mächtiger Dolomithorizont auf, bei dem es sich um den von WRIGHT et al. (1993) beschriebenen Hardpan handeln konnte. Deshalb wurde ein knapp 1,50 m mächtiges Profil aufgenommen. Westlich der Schlaufe wurden bis zur Einmündung in den River Devon (NT 004 987) keine UORS-Aufschlüsse mehr entdeckt.

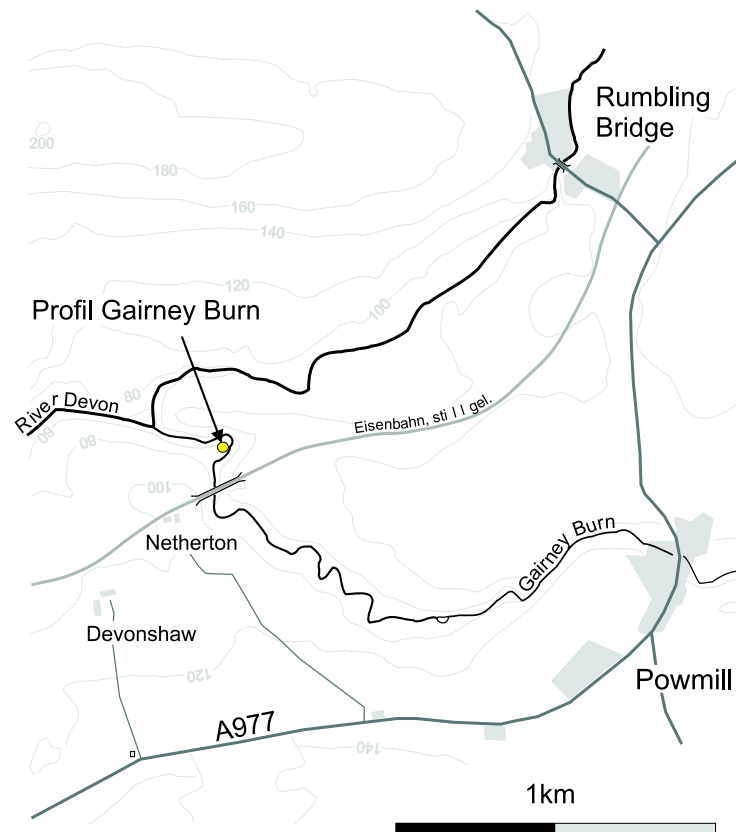


Abb. 15: Lageskizze des Profils am Gairney Burn

Profil Gairney Burn Das Profil beginnt mit fein- und schräggeschichteten Silt- und Feinsandsteinen (0,00 - 0,53 m), die von einem grauen laminierten Tonstein (0,53 - 0,64 m) überlagert werden. Die gesamte siliziklastische Abfolge weist keine Anzeichen einer pedogenen Überprägung auf. Die graue Farbe des Tonsteins ist ein Hinweis auf permanente Wasserbedeckung während der Entstehung. Der folgende Dolomithorizont (0,64 - 0,93 m) besteht aus wechsellagernden, feingeschichteten bis plattigen Rud- und Mudstones. Die Rudstones werden aus größeren Mudpebbles gebildet, die in einer Feinsandmatrix aus kleineren Mudpebbles und Siliziklasten schwimmen. Die Mudpebbles sind scharf begrenzt, subangular bis gut gerundet. Sie stellen aufgearbeitetes Material der unterlagernden Mudstones dar. Circumgranular Cracks, Floating Grains oder das Verschmelzen von einzelnen Konkretionen sind nicht zu beobachten. Für den Dolomit wird eine lakustrine Entstehung angenommen, die laminierten Tonsteine sind vermutlich im unbewegten Wasser abgelagert worden, weshalb auch für sie eine lakustrine Bildung favorisiert wird. Auch der folgende Siltstein (0,93 - 1,46 m) ist frei von Bodenbildungserscheinungen.

4.3.3 Lokalität Rock Hall, Midland Valley

Nordwestlich des Strandes von St. Cyrus (Abb. 8) befindet sich die kleine Bucht Rock Hall (Abb. 16). Bei Flut ist sie nur über Privatgelände (Rock Hall Fishing Station) zu erreichen. Innerhalb der Bucht sind sowohl der Lower ORS als auch der Upper ORS aufgeschlossen. Sie werden durch eine NE-SW verlaufende Störung getrennt. Innerhalb des steilstehenden Lower ORS konnten in der Bucht keine Bodenbildungen oder Calcretes erkannt werden. Im relativ flachliegenden Upper ORS treten dagegen mehrere Abschnitte mit Karbonatkonkretionen und Wurzelbahnen auf. Es wurden 2 Profile im Upper ORS westlich der Störung aufgenommen. Die Gesteine entsprechen lithostratigraphisch der Kinnesswood Formation (PATERSON & HALL 1986, BALIN 2000) und haben ein oberdevonisches (Famenne) bis unterkarbonisches Alter (Tournai).

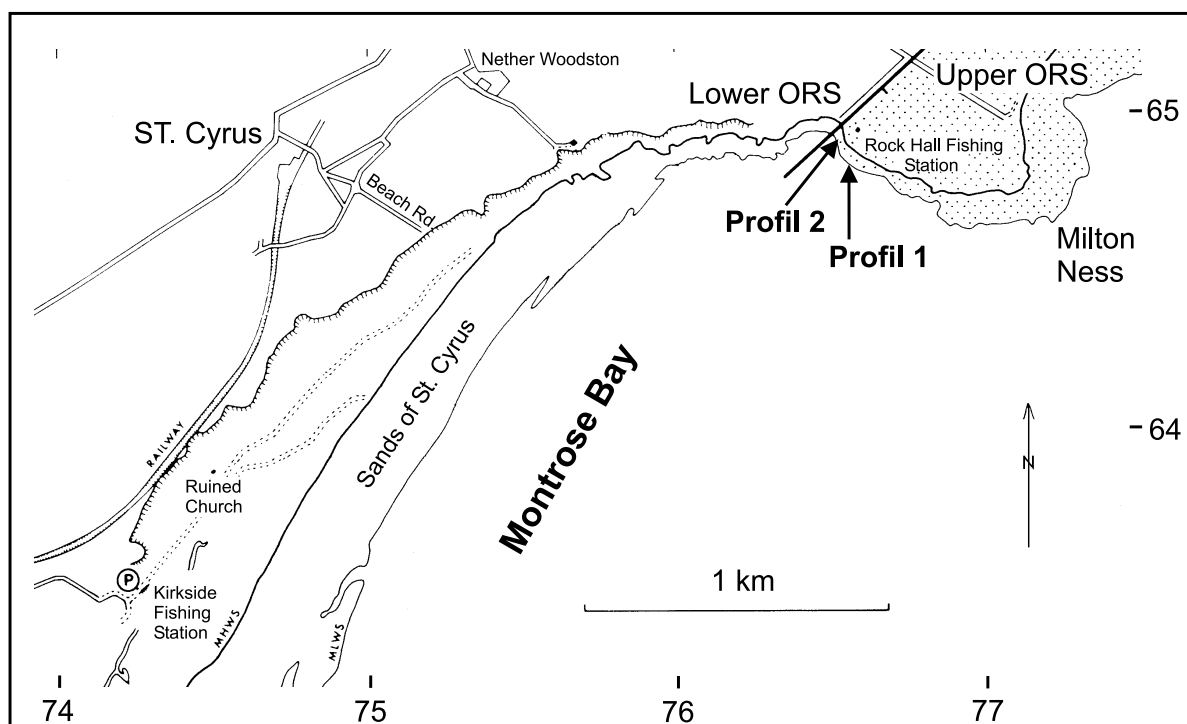


Abb. 16: Lage der Profile Rock Hall 1 und 2 unterhalb der Rock Hall Fishing Station (Skizze nach TREWIN 1987)

Profil Rock Hall 1 Trogförmig schräggeschichtete Feinsandsteine bilden die Basis des Profils (0,00 - 1,70 m, Anl. 24). Die untersten 10 cm sind dabei durch eine Verebnungsfläche (Paläooberfläche?) von den folgenden Sandsteinen getrennt. Nur vereinzelt greifen Rinnen in diesen Horizont ein. Die folgenden Sandsteine sind unterschiedlich stark kalzitisch zementiert. Die Zementation folgt den Schichtungsstrukturen (Taf. 3), so dass die angegebenen Mächtigkeitsangaben nur in einem kleinen Ausschnitt stimmen. Bei 0,98 - 1,22 m tritt ein solcher kalzitisch zementierter Horizont auf, der über mehrere Meter zu verfolgen ist. Er führt an seiner Basis viele, dispers verteilte Kalzitkonkretionen. Sie bestehen aus poikilotopischen Kalzit und sind unscharf gegen das umgebende Sediment begrenzt. Innerhalb der Konkretionen sind die Siliziklasten kaum verdrängt oder ersetzt. Schichtungsparallele Karbonatzementationen lassen sich nicht mit einer Bodenbildung erklären. Andere Hinweise auf eine Pedogenese fehlen

im umgebenden Sediment. Konkretionen und schichtparallele Zementationen werden deshalb als Grundwasserbildungen gedeutet. Die Konkretionen ähneln den in der Lokalität Pease Bay auftretenden Konkretionen, bei denen es sich ebenfalls nicht um Calcretes handelt. Am Top der Sandsteinfohle ist zwar ein Paläorelief erkennbar, auf dem ein geringmächtiger (1 - 5 cm), feingeschichteter Tonstein sedimentiert wurde, eine subaerische Exposition läßt sich aber nicht belegen. Ein weiterer Feinsandstein mit trogförmiger Schrägschichtung (1,71 - 1,85 m) bildet den Abschluß des Profils.

Profil Rock Hall 2 An der Basis des Profils ist ein gebankter, undeutlich schräggeschichteter, roter Mittelsandstein (0,00 - 0,31 m) aufgeschlossen, der in zwei Abschnitten (0,00 - 0,02 und 0,21 - 0,25 m) dispers verteilte Karbonatkonkretionen enthält (Anl. 25). Letztere sind im oberen Abschnitt zahlreich und oft miteinander verschmolzen. Da es im Horizont keine Merkmale eines Paläobodens gibt, werden die unscharf begrenzten Konkretionen nicht als pedogen betrachtet. In ihrer Ausbildung ähneln sie den grundwasserassoziierten Konkretionen aus den Profilen Pease Bay 3 und 4 und Rock Hall 1. Auf eine weitere Untersuchung der Konkretionen wurde deshalb verzichtet.

Über dem Mittelsandstein folgt ein grauer Siltstein (0,31 - 0,45 m), der von einem roten Feinsandstein überlagert wird (0,45 - 0,78 m). Die unterschiedliche Farbe von Silt- und Feinsandstein ist vermutlich kein pedogenes Merkmal, da sie den lithologischen Grenzen entspricht. In beiden Einheiten sind wenige, kalzitisch verfüllte Wurzelspuren zu erkennen. Das Gestein bricht schichtparallel in polygonale Aggregate. Zusammen werden die Horizonte deshalb als Protosol nach MACK et al. (1993) klassifiziert. Der Boden entspricht am ehesten einem Entisol nach US Soil Taxonomy. In dem Bodenprofil treten Kalzitkonkretionen auf, die nach oben größer werden. Sie sind scharf vom umgebenden Sediment abgegrenzt, Circumgranular Cracks konnten nicht erkannt werden, das Sediment ist in den Konkretionen aber stark verdrängt oder gelöst worden. Im oberen Teil des Feinsandsteins (0,64 - 0,78 m) kommen zusätzlich Konkretionen vor, die in vertikalen Bahnen angeordnet sind und trockenrissartige Spalten füllen. Die im Protosol auftretenden Konkretionen werden als Nodular Calcretes klassifiziert. Zwischen 0,64 und 0,78 m treten zusätzlich Kalzitlagen auf, die aus Cone-in-Cone Structures bestehen und auf eine starke Umlösung des Karbonates hinweisen (FÜCHTBAUER 1988).

Der folgende, erosiv ins Liegende eingreifende Feinsandstein (0,78 - 1,34 m) hat vermutlich nur wenig Material abgetragen, da die Trockenrisse im Protosol erhalten sind. Der Feinsandstein weist keine pedogene Überprägung auf. In einer flachen Rinne ist ein geröllführender Mittel- bis Grobsandstein eingeschaltet (0,87 - 1,28 m). Er enthält einzelne Kalzitkonkretionen, die als Gerölle (umgelagerte Nodular Calcretes) gedeutet werden. Sie sind auf die Rinnenstruktur beschränkt. Ab Profilmeter 1,34 ist der Feinsandstein zunehmend entschichtet. Vertikalen Suturen, die von 1,45 bis 1,71 m auftreten erzeugen ein kleinstückiges Gefüge. Der gesamte Abschnitt (1,34 - 1,71 m) ist durchwurzelt. Er wird als Protosol (MACK et al. 1993) bzw. als Entisol (US Soil Taxonomy) angesprochen. Die für einen Aridisol notwendigen Anzeiger arider Verhältnisse fehlen. Der Protosol enthält Kalzitkonkretionen, die nach oben häufiger und größer werden. Die Verteilung der Konkretionen deutet auf eine pedogene Entstehung hin. Im Gegensatz zu den sonst beobachteten Calcretes (z.B. Lok. Campsie, Vatterode, Kap. 4.1.4, 4.5.1) bestehen die Konkretionen überwiegend aus poikilotopischen Kalziten (Kap. 5.3). Die untersten 11 cm des Feinsandsteins sind stark kalzitisch zementiert. Das Karbonat hat das Sediment teilweise stark

verdrängt oder ersetzt, so dass der Sandstein stellenweise in einen Kalkstein übergeht (Anh. III). Ein weiterer, erosiv in das Bodenprofil eingreifender Feinsandstein (1,71 - 1,80 m) hat den Top der Bodenbildung entfernt. Wieviel vom Bodenprofil fehlt kann nicht bestimmt werden.

4.4 Unterkarbon

4.4.1 Lokalität Llanelly Quarry, South Wales

In die mächtigen Serien mariner Karbonate aus dem Unterkarbon von South Wales (Kap. 3.1.1) sind mehrfach fluviatile, siliziklastische Sedimente eingeschaltet (WRIGHT 1982, WRIGHT & ROBINSON 1988). Das dem Visé zugerechnete Gilwern Clay Member stellt mit ca. 8 - 12 m Mächtigkeit die mächtigste dieser terrigenen Einschaltungen dar. Es wird im Liegenden und Hangenden von oolitischen Kalksteinen einer flachstmarinen, teilweise lagunären Schwellenfazies eingerahmt (WRIGHT 1982, Taf. 4). Im Aufschluß Llanelly Quarry ist das gesamte Member durch eine bereits in mehreren Arbeiten beschriebene Bodenbildung überprägt (WRIGHT 1982, WRIGHT & ROBINSON 1988, SEARL 1988). Die von mir durchgeführte Aufnahme entspricht weitgehend den Darstellungen dieser Bearbeiter. Unterschiede in den angegebenen Mächtigkeiten werden auf laterale Variationen der pedogen überprägten, fluviatilen Sedimente zurückgeführt.

Profil Llanelly Quarry Der Kalkstein an der Basis des Profils gehört dem marinen Penllwyn Oolith Member an (0,00 - 0,94 m, Anl. 26). Wacke- und Grainstones enthalten Ooide, Ostrakoden, Calcisphären und anderen Schalendetritus (DS: LLQ1.1). Auf die feingeschichteten bis dünnbankigen Kalksteine folgt ein intern ungeschichteter Kalkstein (0,94 - 1,69 m) aus großen gerundeten, horizontal gelängten Karbonatklasten, die Konkretionen ähneln. Sie liegen sehr dicht beieinander und werden nur durch dünne Tonsteinbänder voneinander getrennt. Die Kalksteine sind Wacke- und Grainstones, die Schalenfauna und Kalzit-Mudpebbles führen (DS: LLQ1.2). Sie wurden deshalb ursprünglich im marinen Milieu abgelagert und sind keine pedogenen Neubildungen. Ihre spätere pedogene Überprägung wird durch die, sie umgebenden, Tonsäume und die, mit vadosen Silt verfüllten, Hohlräume belegt. Das Gefüge entspricht einem untersten Bodenhorizont mit wenig verändertem Ausgangsgestein (C-Horizont, SCHEFFER-SCHACHTSCHABEL 1984).

Der Anteil der Karbonatklasten nimmt nach oben ab und der Kalkstein geht in einen kalzitischen Tonstein über (1,69 - 2,04 m). Ab Profilmeter 2,04 enthält der Tonstein keine Kalkklasten mehr, dafür kommen sehr kleine, wenige mm-große, Kalzitkonkretionen vor. Geringmächtige Lagen aus kleinen, scharf begrenzten Konkretionen sind im oberen Teil (3,46 - 4,29 m, Anl. 27) eingeschaltet. Die Lagen setzen sich nur wenige Meter fort. Zwischen 2,98 m und 4,29 m treten Bodenaggregate und Pseudoanticlines auf. Rote Farben überwiegen in diesem Abschnitt. Der Anteil brauner und grauer Flecken nimmt nach oben zu. Oberhalb von 4,29 m tritt schließlich kein Rot mehr auf. Ein polygonales Gefüge zeigt in dem folgenden, grauen Tonstein (4,29 - 5,51 m) Bodenaggregate an, Pseudoanticlines fehlen. Im gesamten Tonstein kommen mm-große Kalzitkonkretionen vor, die statistisch verteilt sind. Etwas größere Konkretionen treten im unteren Abschnitt bis ca. 4,72 m und in einer Knollenlage bei 5,01 m bis 5,07 m auf. Ab ca. 4,90 m sind Wurzelbahnen zu erkennen, die mit fein- bis grobkristallinem Pyrit und Sphalerit verfüllt sind. Die Wurzelbahnen nehmen nach oben hin zu. Ein brüchiger, in polygonale Aggregate

zerfallender Dolomit bildet das Hangende (5,51 - 6,06 m). Er enthält zahlreiche, bis ca. 20 cm lange, sich nach unten verzweigende Wurzelspuren. Sie sind zumeist mit Pyrit verfüllt, es kommen aber auch kalzitisch verfüllte Wurzelbahnen vor.

Es folgt ein schwarzer feingeschichteter Tonstein (6,06 - 6,11 m), der Pflanzenhäcksel auf den Schichtflächen führt. Er wird als histic Epipedon (humoser Oberbodenhorizont) gedeutet. Ein Sandstein greift erosiv in den Tonstein ein (WRIGHT & ROBINSON 1988). Er konnte hier nicht nachgewiesen werden, da das weitere Profil stark überschottet war. Ungefähr 1 m oberhalb sind Karbonatgesteine der Downlaid Formation aufgeschlossen.

Die Aufarbeitung der marinen Kalksteine im Liegenden, die Pseudoanticlines und die Wurzelbahnen belegen, dass die gesamte siliziklastische Einheit durch pedogene Prozesse beeinflusst wurde. Während der Pedogenese hat sich das Bildungsmilieu grundlegend verändert. Während im unteren Teil eine vadose Bildung durch Pseudoanticlines und die rote Farbe belegt ist, muß im oberen Abschnitt (grauer Tonstein, Dolomit und schwarzer Tonstein) von einem permanent hohem Wasserstand innerhalb des Bodens ausgegangen werden. Die in den erhaltenen Wurzelbahnen auftretenden Sulfide sind der deutlichste Hinweis auf ein reduzierendes Milieu während der Bodengenese. Auch die graue Farbe des Sedimentes und dunkle Coatings auf Aggregatoberflächen belegen das. Deshalb wird von einer polygenetischen (i.S. MARRIOTT & WRIGHT 1993) Bodenbildung ausgegangen. Der untere Abschnitt wird als Vertisol (Mack et al. 1993) gedeutet, während der obere Abschnitt einem Histosol oder Gleysol entspricht. Eine eindeutige Bestimmung der Genese der Kalzitkonkretionen ist derzeit nicht möglich, da auf das Anfertigen von Dünnschliffen verzichtet wurde (Kap. 6.4). Die scharfe Begrenzung der Konkretionen und das Auftreten gleichartiger Kalzitkonkretionen im gesamten Boden spricht für eine Entstehung im vadosen Milieu, bevor der Boden vergleyte. WRIGHT (1982) hat in Kalzitkonkretionen aus unterkarbonischen Böden von Süd Wales typische Mikrostrukturen von Calcretes beschrieben, die diese These unterstützen. Leider können seine Beobachtungen nicht direkt dem Boden aus dem Gilwern Clay Member zugeordnet werden.

4.5 Permokarbon

4.5.1 Lokalität Vatterode, Saale-Becken

Im Bahnanschnitt westlich der Haltestation Vatterode (R: 44 6039 H: 57 1835) ist ein insgesamt ca. 40 m mächtiges Profil der Unteren Mansfeld Schichten lückenhaft aufgeschlossen (GEBHARDT 1988a). Siliziklastische Sedimente unterschiedlichster Korngrößen treten in mehreren Fining-Upward-Zyklen auf. In die Klastika sind mehrere Karbonathorizonte eingeschaltet, die nach GEBHARDT (1988b) lakustrinen oder pedogenen Ursprungs sind.

Die bis zu 1000 m mächtigen (SCHNEIDER & GEBHARDT 1993) Mansfelder Schichten repräsentieren das gesamte Stefan, Untere und Obere Mansfelder Schichten werden lithostratigraphisch unterschieden. SCHNEIDER et al. (1995) schlagen im Gebiet um Halle für die stefanischen Sedimente den Begriff Mansfeld Subgroup vor. Er stellt die in Vatterode und Rothenburg auftretenden Gesteine in eine neugeschaffene Rothenburg-Formation, die das Stefan B umfasst. Bisher ist dieses Alter jedoch nicht belegt. Da die vorgeschlagenen Bezeichnungen noch keine Allgemeingültigkeit erlangt haben, werden hier die alten Begriffe verwendet.

Profil Vatterode Westlich der Fußgängerbrücke über die Bahnlinie (Abb. 17) sind mehrere Abschnitte eines insgesamt ca. 18 m mächtigen Profils anstehend. Zwei besonders geeignet erscheinende Abschnitte wurden im Detail aufgenommen (Anl. 28). Das gesamte, nicht mehr vollständig aufgeschlossene Profil ist in GEBHARDT (1988b) und SCHNEIDER & GEBHARDT (1993) dargestellt. Die beiden Detailprofile lassen sich in das Gesamtprofil einfügen.

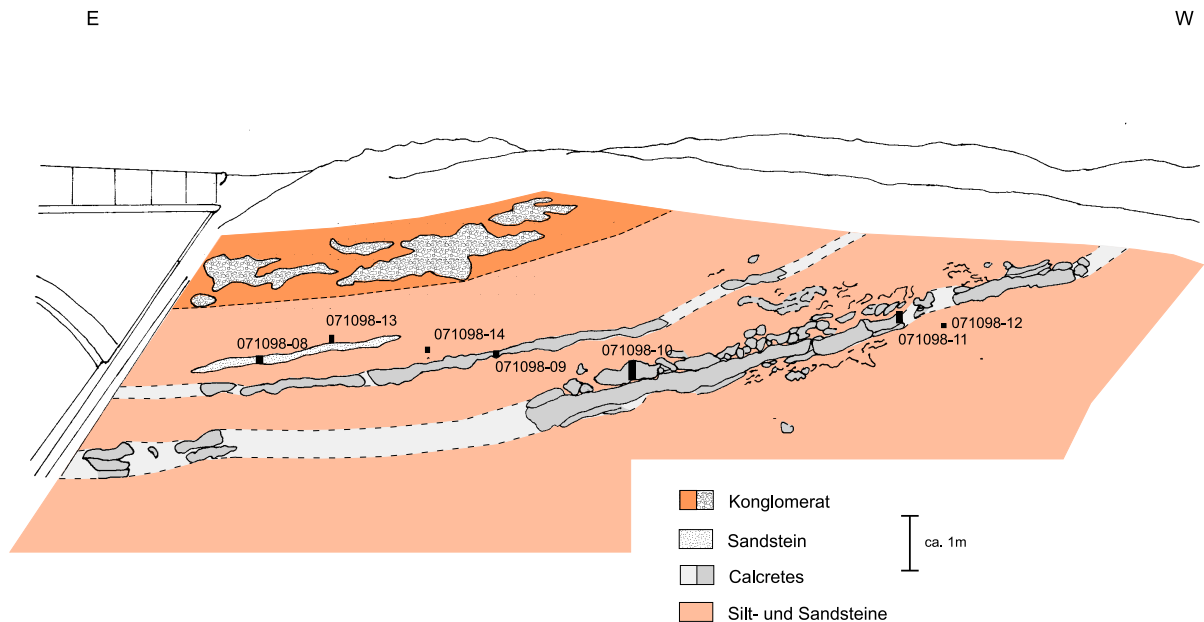


Abb. 17: Oberer Teil (Abschnitt 3) des aufgenommenen Profils am Bahnanschnitt Vatterode, westlich der Fußgängerbrücke, mit eingetragenen Probenahmepunkten

Abschnitt 1 (0,00 - 9,50 m) Der untere Abschnitt beginnt mit einem ca. 5 m mächtigen Fining-Upward Zyklus. Über gebankten Grob- bis Feinkies-Konglomeraten (0,00 - 2,48 m) folgen feingeschichtete bis dünnplattige Sand- und Siltsteine (2,48 - 5,11 m). Darüber setzt ein stark dolomitischer Feinsandstein ein, der nach oben in einen stark siliziklastischen Dolomit übergeht (5,11 - 5,59 m). Die im unteren Teil uneben plattige Schichtung löst sich nach oben zunehmend auf. Im noch erkennbar geschichteten Bereich erzeugen vertikale Suturen ein polygonal kleinstückiges Gefüge, das an Peds erinnert. Der Dolomithorizont besteht aus miteinander verschmolzenen, relativ sedimentfreien Konkretionen. Das Sediment tritt vorwiegend in Zwickeln zwischen den Konkretionen auf. Ein Teil der Konkretionen wird durch Circumgranular Cracks begrenzt, andere gehen unscharf in das umgebende Karbonat über. Nach SCHNEIDER & GEBHARDT (1993) treten in diesem Abschnitt Wurzelspuren auf, die von mir nicht erkannt wurden. Wegen der pedogenen Überprägung des ganzen Abschnitts (5,11 - 5,59 m) wird der Dolomithorizont als Honeycomb Calcrete gedeutet. Der nach oben zunehmende Karbonatgehalt und die starke Sedimentverdrängung in den Konkretionen unterstützen die Deutung (Kap. 2.2.3). Die Karbonatakkumulation ist innerhalb der Bodenbildung das makroskopisch auffälligste Merkmal, so dass der Boden als Calcisol nach MACK et al. (1993) angesprochen wird. Nach der US Soil Taxonomy handelt es sich vermutlich um einen Aridisol. Wahrscheinlich befand sich der Karbonathorizont dicht an der Oberfläche, Hinweise auf Erosion fehlen.

In den folgenden, nicht vollständig aufgeschlossenen Siltstein (5,59 - 9,50 m) sind im oberen Teil zwei Karbonathorizonte (7,68 - 8,11 m und 9,14 - 9,38 m) eingeschaltet. Zwischen den beiden Karbonathorizonten treten im Siltstein vereinzelte Karbonatkonkretionen auf. Die Konkretionen sind unscharf begrenzt. In den Konkretionen und im Sediment fehlen Anzeichen von Bodenbildung. Sie werden als Grundwasserbildungen interpretiert. Die direkte Nähe zu den Karbonatbänken im Liegenden und Hangenden macht eine Umlösung von Karbonat aus diesen Horizonten wahrscheinlich.

Der untere Karbonathorizont (7,68 - 8,11 m) besteht aus einem uneben plattigen Wackestone, der nach oben in Wacke-, Grain- und Floatstones übergeht. Als Komponenten kommen Karbonat-Intraklasten, Schneckenreste und Bivalvenschalen vor. In mehreren Abschnitten wird die Karbonatmatrix von rotem Ton abgelöst. Der Horizont wird in Übereinstimmung mit GEBHARDT (1988b) als lakustrine Bildung gedeutet. Die stärker siliziklastischen Abschnitte, in denen das Karbonat hauptsächlich als Intraklasten vorkommt, werden als randliche Bildungen des Sees interpretiert, die zuvor abgelagerten Sedimente wurden durch einen Wechsel von Trockenfallen und Überflutung aufgearbeitet.

Der gesamte obere Karbonathorizont (9,14 - 9,38 m) ist ein uneben gebankter Float- bis Rudstone, der aus Intraklasten und Schnecken- und Bivalvendetritus besteht. Die oft gut gerundeten Intraklasten bestehen aus grauem Kalkstein und enthalten den gleichen Schalendetritus, der auch die Komponenten bildet. In den Floatstone-Abschnitten schwimmen die Komponenten in einer roten tonigen Matrix. In diesem Horizont kommen Pseudomorphosen nach Steinsalz vor. Auch dieser Horizont stellt eine lakustrine Bildung im randlichen Milieu dar.

Abschnitt 2 (12,44 - 18,21 m) Der Abschnitt beginnt mit einem feingeschichteten bis dünnplattigen Siltstein (12,44 - 12,59 m). Er enthält statistisch verteilte Kalzitkonkretionen. In der Umgebung der Konkretionen ist die Schichtung oft aufgelöst, oder die Schichten verbiegen um die Konkretionen. Wurzelspuren oder Peds wurden nicht beobachtet. Die Anzahl und Größe der Konkretionen nimmt nach oben hin zu. Im Hangenden treten zunächst unzusammenhängende, lagige Kalksteine auf (12,59 - 12,90 m), die in einen uneben gebankten Dolomithorizont (12,90 - 13,36 m, Abb. 17) übergehen. Die Karbonate werden aus miteinander verschmolzenen Konkretionen gebildet. Die Konkretionen sind zumeist annähernd frei von Siliziklasten und weisen Circumgranular Cracks auf. Im Dolomithorizont kommen nur noch wenige siliziklastenreiche Zwickel vor.

Der folgende Dolomithorizont (13,36 - 13,57 m) unterscheidet sich kaum vom Liegenden. Größere Konkretionen werden hier ebenfalls von miteinander verschmolzenen kleineren Konkretionen gebildet. Im Unterschied zum Liegenden ist hier aber keine durchgehende Bank ausgebildet. Der Horizont besteht vielmehr aus dm-großen, länglichen und gut gerundeten Karbonatblöcken, die durch siliziklastisch verfüllte, vertikal verlaufende Spalten voneinander getrennt werden. Zusätzlich zeigen einige Konkretionen im Außenbereich eine Lamination, die wahrscheinlich durch einen Wechsel verschiedener Karbonattypen entsteht.

Die gesamte Abfolge (12,44 - 13,57 m) wird als Paläoboden gedeutet. Zwar konnten im Sediment keine eindeutigen Bodenstrukturen (Peds, Wurzelbahnen) erkannt werden, einige der in den Karbonathorizonten auftretenden Mikrostrukturen weisen aber auf eine vadose Karbonatentstehung hin (Kap. 2.2.3). Die Karbonathorizonte entsprechen in ihrer vertikalen Abfolge - Nodular Calcretes an der Basis, die in einen Hardpan übergehen, der von Boulder Calcre-

tes gefolgt wird - einer fortgeschrittenen Calcretebildung (MACHETTE 1985). Nach MACK et al. (1993) ist die Bodenbildung als Calcisol zu klassifizieren, da die Karbonatakkumulation das ausgeprägteste Merkmal ist. Die große Menge präzipitierten Karbonats und das Vorkommen von synsedimentären oder frühdiagenetischem Dolomit (Kap. 5) lassen auf einen Aridisol nach US Soil Taxonomy schliessen. Auch die fehlende Durchwurzelung ist ein Hinweis auf restriktive Bedingungen. Im ariden Milieu ist eine oberflächennahe Karbonatfällung wahrscheinlich, so dass der oberste Karbonathorizont den Top der Bodenbildung darstellt.

Über dem Dolomithorizont ist eine zweite Abfolge aus einem Siltstein (13,57 - 14,24 m) und einem weiteren Karbonathorizont aufgeschlossen. Der Siltstein ist feinsandig und feingeschichtet, er enthält Karbonatkonkretionen, deren Anzahl und Größe wiederum nach oben zunehmen. Die Schichtung verbiegt um die Konkretionen. Auch hier sind Silt- und Feinsandkörner überwiegend auf Zwickel zwischen größeren Karbonatkonkretionen beschränkt. Die Konkretionen enthalten selber nur wenig klastisches Material. Sie bestehen aus kleineren, miteinander verschmolzenen Konkretionen, die häufig scharf durch dunkle Laminae begrenzt werden. Auch diese Abfolge wird als Calcisol (Mack et al. 1993), bzw. Aridisol (US Soil Taxonomy) angesprochen.

Ein weiterer Siltstein folgt von 14,62 bis 16,12 m. Er ist feinsandig, feingeschichtet bis dünnplattig und enthält in den untersten 25 cm statistisch verteilte, relativ große Karbonatkonkretionen. Sie bestehen aus Kalzit und sind aus miteinander verschmolzenen kleineren Konkretionen entstanden. Die Schichtung verbiegt um die Konkretionen. Der gesamte Siltstein enthält Wurzelspuren, die kalzitisch verfüllt sind. Im Bereich des Aufschlusses ist in diesen Siltstein zwischen 15,17 und 15,43 m ein stark verfestigter Siltsteinhorizont eingeschaltet, der lateral über wenige Meter zu verfolgen ist (Abb. 17). Siltgroße Quarzkörnern schwimmen in einer mikrokristallinen, xenomorphen Quarzmatrix (DS: VA2.08). Der Horizont besteht aus polyedrischen Aggregaten, die durch dünne Tonsäume voneinander getrennt werden. Die Aggregate werden als Peds gedeutet. Der stark verfestigte Horizont ist ein Silcrete. Nach MACK et al. (1993) wird auch diese Bodenbildung als Protosol klassifiziert. der Silcrete deutet auf einen Aridisol (US Soil Taxonomy hin. Ab 16,12 m folgt Siltstein ohne pedogene Überprägung. Er wird von fein- bis mittelmäßigigen Konglomeraten überlagert, die die Basis des folgenden Fining-Upward-Zyklus darstellen.

4.5.2 Lokalität Rothenburg, Saale-Becken

Am Prallhang der Saale bei Rothenburg sind ca. 60 m der Unteren Mansfeld Schichten (Stefan) aufgeschlossen. Es stehen terrigene, rote Grob- bis Feinklastika mit mehreren großen Fining-Upward-Zyklen an. In die Feinklastika sind vereinzelt lakustrine Karbonatbänke eingeschaltet. Zusätzlich werden sie zum Teil durch Bodenbildungen überprägt.

Über der am Prallhang durchgehend verfolgbaren, mittleren Konglomeratbank wurden zwei Detailprofile aufgenommen und beprobt (R: 44 8294 H: 57 2278, Abb. 18). Außerdem wurde die bereits von GEBHARDT (1988b) bearbeitete lakustrine Karbonatbank beprobt, die sich im oberen Teil des Hanges über ca. 500 m verfolgen läßt.

Profil Rothenburg 1 Das Profil Rothenburg 1 befindet sich ca. 12 m oberhalb der mittleren Konglomeratbank etwa im oberen Drittel des Hanges (Abb. 18). Es wurde ein insgesamt 2,18 m mächtiges Detailprofil aufgenommen (Anl. 29). Deutlich erkennbare, dispers verteilte Karbo-

natkonkretionen in roten Siltsteinen und mehrere geringmächtige Karbonatknollenlagen ließen das Profil als geeignet erscheinen.

Über feingeschichteten roten Feinklastika (0,00 - 0,53 m), die keine Anzeichen von Bodenbildung zeigen, folgt bei Profilmeter 0,53 - 0,63 m eine ca. 10 cm mächtige, stark dolomitische Kalksteinbank. An ihrer Basis sind große Tonsteinklasten in eine Schalendetritus und Onkoiide führende Grainstone-Matrix eingeschaltet (Abb. 19). Zwischen den Tonsteinklasten ist eine undeutliche Schrägschichtung zu erkennen. Ein deutlich schräggeschichteter Grainstone greift erosiv in das Liegende ein. Die auftretenden Komponenten und Sedimentstrukturen zeigen eine Ablagerung im bewegten Wasser an. Die geringe Abrundung und der andeutungsweise erkennbare Zusammenhang einiger Tonklasten im unteren Abschnitt (0,53 - 0,61 m) belegen einen kurzen Transport derselben. Deshalb wird ein transgressives Übergreifen eines temporären Sees auf den Alluvial-Plain angenommen. Dabei wurden Sedimente des Floodplains aufgearbeitet.

In den folgenden Siltstein (0,61 - 1,90 m) sind drei geringmächtige Dolomithorizonte eingeschaltet. Der Siltstein selber führt kleine, dispers verteilte Karbonatkonkretionen, die im oberen Abschnitt (1,35 - 1,64 m) größer werden. Die Konkretionen verbiegen teilweise die sehr gut erhaltene Feinschichtung. Eine pedogene Entschichtung des Sedimentes oder die Bildung von Bodenaggregaten ist nicht zu erkennen. Durchwurzelung konnte makroskopisch nicht festgestellt werden. Oberhalb von 1,12 m sind aber in Dünnschliffen wiederholt Wurzelspuren zu erkennen (DS: RO1.1.01, RO1.1.03, RO1.1.06). Darüber hinaus fehlen Hinweise auf bodenbildende Prozesse.

Die eingeschalteten Dolomithorizonte (0,90 - 0,96 m, 1,12 - 1,14 m und 1,32 - 1,36 m) bestehen aus lagig angeordneten, siliziklastenreichen Konkretionen. Die ursprüngliche Fein- und Schrägschichtung ist innerhalb der Konkretionen erhalten, die Schichtung der liegenden und hangenden Horizonte wird durch sie verbogen. Auffällig sind die zahlreich enthaltenen, gerundeten und gut gerundeten Klasten aus kryptokristallinem Karbonat. Sie sind in einzelnen dünnen Lagen konzentriert, und zeichnen die Schrägschichtung nach (DS: RO1.1.01, Taf. 4). Im Bereich von Wurzelspuren werden sie ebenso wie die übrigen Klasten nach unten verschleppt. Sie sind deshalb als Komponenten mit dem Sandstein abgelagert worden. Die ovale Form vieler dieser Peloiden, die recht einheitliche Größe und der unreine Mikrit aus dem sie bestehen, deutet auf Fecal Pellets hin (SCOFFIN 1987).

Eine knapp 1 cm mächtige Lage (1,90 - 1,91 m) aus Dolomitkonkretionen befindet sich am Top des Siltsteins. Sie ähnelt in ihrer Ausbildung den zuvor beschriebenen Dolomitlagen. Allerdings ist ein stärker durch Wurzelbahnen entschichteter Bereich zu erkennen (DS: RO1.1.07). Er ist eng begrenzt, daneben ist die Schichtung gut erhalten. Es folgt ein schräggeschichteter Feinsandstein (1,91 - 2,16 m). In ihm konnten keine Anzeichen von Bodenbildungen erkannt werden. Er enthält bei 1,99 m eine weitere Lage mit kleinen Dolomitkonkretionen, die von einer geringmächtigen (2 cm) Siltsteinlage gefolgt wird.

Im gesamten Abschnitt (0,61 - 2,16 m) kommen nur wenige Hinweise auf eine Pedogenese vor. Die sparsame Durchwurzelung zeigt zwar ein vadoses Milieu an, Bodenaggregate oder eine beginnende Horizontierung fehlen aber. Die Schichtung der Siltsteine weist keine größeren Diskontinuitäten auf. Es kommen keine Horizonte vor, die über längere Zeit die Oberfläche eines Bodens gewesen sein können. Der gesamte Abschnitt wird wegen der Wurzelführung als Protosol (MACK et al. 1993) klassifiziert. Er wurde durch die fortgesetzte Sedimentation an einer weiteren Entwicklung gehindert. Derartige Bodenprofile werden nach MARRIOTT &

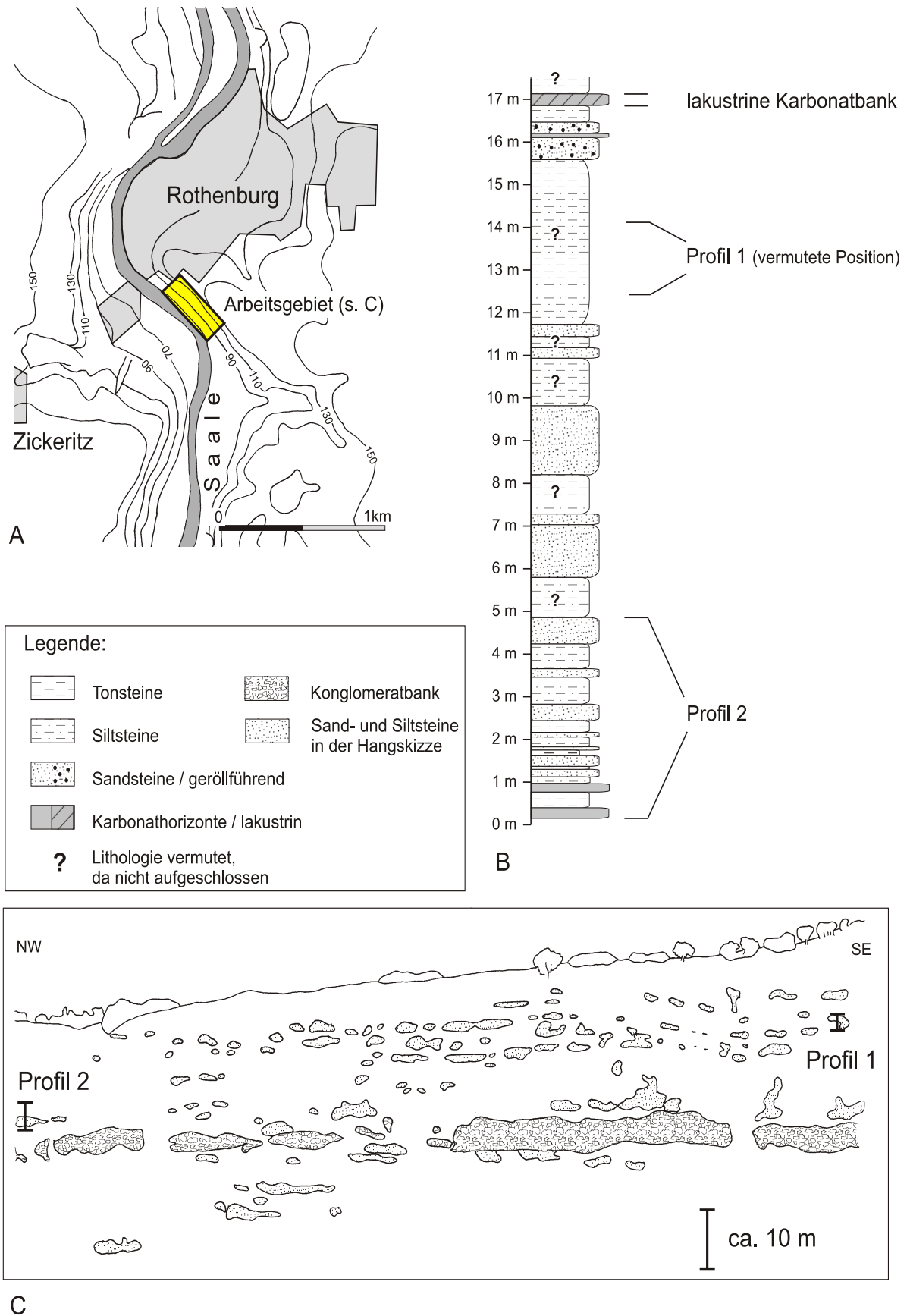


Abb. 18: Lokalität Rothenburg/Saale Karte (A), Übersichtsprofil mit Position der Detailprofile zur lakustrinen Bank (B), Skizze des Prallhanges mit Lage der Profile (C).

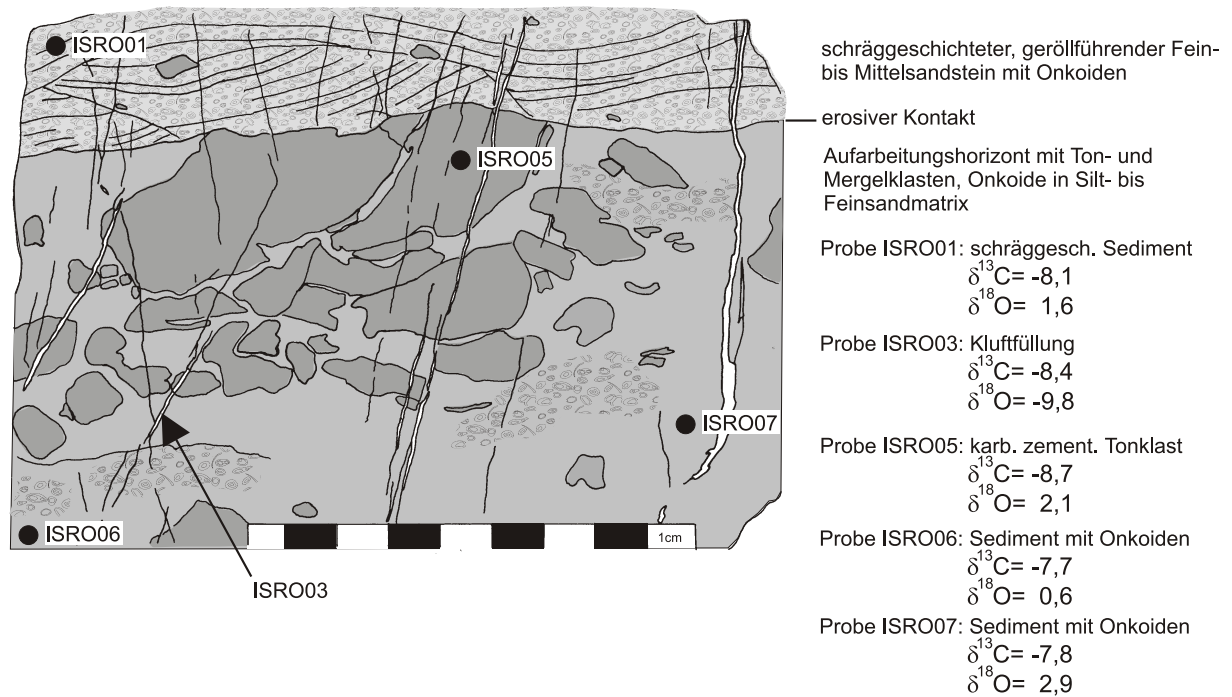


Abb. 19: Handstück 111198-4 aus der Kalksteinbank des Profils Rothenburg 1, mit eingetragenen Probenahmestellen für die Isotopenbestimmungen.

WRIGHT (1993) als kumulierte Böden bezeichnet. Die eingeschalteten Karbonatknollenlagen sind nach oben und unten scharf begrenzt. Die für Calcretes typische, asymmetrische und nach oben stärker werdende Anreicherung von Karbonat konnte nicht erkannt werden. Ein auffälliges Merkmal ist die sehr gut erhaltene Schichtung des klastischen Materials in den Konkretionen (Taf. 4). In anderen Lokaltäten (Campsie, Vatterode, Kap. 4.1.4, 4.5.1) in Calcretes beobachtete Mikrostrukturen, wie z.B. ein starkes Replacement von Siliziklasten oder das Verschmelzen einzelner Konkretionen tritt nicht auf. Die Beobachtungen sprechen für eine grundwasserassoziierte Entstehung (Kap. 2.2.3). Das gemeinsame Auftreten von Wurzelbahnen und grundwasserbürtigen Konkretionen wird durch die starke Sedimentaggradation mit einem gleichzeitig steigenden Grundwasserspiegel erklärt. Die von SCHNEIDER & GEBHARDT (1993) postulierten hohen Grundwasserstände in den Feinklastika der Unteren Mansfeld Schichten, decken sich gut mit dieser Annahme. Auffällig ist der starke Unterschied von Konkretionen des Profils Rothenburg 1 im Vergleich zu denen des Profils 2 (s.u.), die in stärker ausgeprägten Bodenbildungen auftreten.

Profil Rothenburg 2 Das Profil Rothenburg 2 befindet sich etwas oberhalb der mittleren Konglomeratbank, etwa in mittlerer Höhe am Hang (Abb. 18). Im Vergleich zum Profil Rothenburg 1 treten hier insgesamt etwas grobklastischere Sedimente auf. Das Profil wird in mehrere Abschnitte unterteilt, die jeweils zusammenhängende Bodengenesen aufweisen.

Abschnitt 1 (0,00 - 2,18 m) Das Profil beginnt mit einem mindestens 40 cm mächtigen Kalksteinhorizont (Anl. 30). Er besteht aus kleineren, miteinander verschmolzenen, unscharf begrenzten Konkretionen, die zum Teil in vertikalen Bahnen angeordnet sind. Siliziklasten treten überwiegend in Zwickeln zwischen den Konkretionen auf. Als Mikrostrukturen sind im Dünn-

schliff Circumgranular Cracks, Crystallaria und Floating Grains zu erkennen (DS: RO2.1.01, Taf. 4). Der Kalksteinhorizont stellt wahrscheinlich den obersten Teil eines nur unvollständig aufgeschlossenen Paläobodens dar. Im Unterschied zu den geringmächtigen Knollenlagen des Profils Rothenburg 1 sind innerhalb der Konkretionen keinerlei Sedimentstrukturen erhalten. Vielmehr ist eine deutliche Sedimentverdrängung zu erkennen. Fast vollständig aufgelöste und durch Kalzit ersetzte Feldspäte und randlich korrodierte Quarze zeigen Replacement an. Da der Horizont zwar größtenteils aus Karbonat besteht, aber keinen als ganzes verfestigten Horizont bildet, wird er als Honeycomb Calcrete klassifiziert.

Über dem Kalkstein folgt ein feinsandiger Siltstein (0,40 - 0,70 m). Feinschichtige bis dünnbankige Abschnitte treten direkt neben vollständig entschichteten Bereichen auf. Das Gestein enthält zahlreiche dispers verteilte, unscharf begrenzte Karbonatkonkretionen. Der über dem Siltstein auftretende Kalkstein (0,70 - 0,99 m) besitzt insgesamt die gleichen Merkmale wie der an der Basis des Profils aufgeschlossene Kalkstein. Zusätzlich belegen mit Intraklasten verfüllte Hohlräume eine, zumindest zeitweilige, Exposition an der Oberfläche. Auch Wurzelspuren belegen eine Pedogenese und der gesamte Abschnitt (0,40 - 0,99 m) wird als Calcisol (MACK et al. 1993) angesprochen. Nach der US Soil Taxonomy ist er wegen der starken Durchwurzelung als Inceptisol zu klassifizieren. Der Kalksteinhorizont befand sich an der Geländeoberfläche, als der nachfolgende Siltstein (0,99 - 1,13 m) abgelagert wurde. Das ist durch das Fehlen von Wurzeln und die gut erhaltene Schichtung im Siltstein belegt.

Dieser Siltstein leitet mehrere Coarsening-Upward-Zyklen (0,99 - 2,18 m) ein, die durch Silt- oder Tonsteine an der Basis und überlagernde Feinsandsteine charakterisiert sind. Während nur selten Anzeichen von Bodenbildung aufweisen, sind die Feinsandsteine zumeist vollständig entschichtet und stark durchwurzelt. Die in wenigen fleckenartigen Bereichen erhaltene Fein- oder Schrägschichtung zeigt, dass ursprünglich gut geschichtete Sedimente abgelagert wurden. Kalkkonkretionen sind in den Sandsteinen häufig, im Gegensatz zu den Konkretionen der Kalksteinhorizonte sind sie jedoch unscharf zum umgebenden Sediment begrenzt.

Die starke Entschichtung und Durchwurzelung der Sandsteine zeigt deutlich, dass Bodenbildung stattgefunden hat. In der gesamten Serie konnte aber kein Hinweis auf ein Epipedon oder eine Emersionsfläche entdeckt werden. Gut geschichtete Siltsteine gehen unscharf in ungeschichtete Sandsteine über und umgekehrt. Es wird deshalb ähnlich wie im Profil Rothenburg 1 von einem kumulierten Bodenprofil ausgegangen. Die Konkretionen werden als Calcrete Nodules interpretiert, obwohl ihnen Merkmale wie Circumgranular Cracks und die ausgeprägte Sedimentverdrängung fehlen. Die im Vergleich zu den Kalkhorizonten an der Basis deutlich schwächere Entwicklung ist durch die kumulative Entwicklung gut erklärt. Die gesamte Bodenbildung wird als Protosol (MACK et al. 1993) klassifiziert, da die pedogenen Karbonatkonkretionen keinen eigenständigen Horizont im Bodenprofil gebildet haben. Nach US Soil Taxonomy handelt es sich um einen Inceptisol.

Abschnitt 2 (2,18 - 4,88 m) Ein feingeschichteter Siltstein (2,18 - 2,45 m) bildet die Basis des 2. Abschnittes. Er enthält keine Hinweise auf pedogene Prozesse. Darüber folgt ein ungeschichteter Feinsandstein (2,45 - 2,84 m) mit dispers verteilten, mehrere cm-großen Karbonatkonkretionen. Zusätzlich kommen deutlich kleinere Konkretionen vor, die in vertikalen Bahnen angeordnet sind. Wurzelspuren fehlen in diesem Horizont. Sie treten erstmals in der folgenden Bank (2,84 - 3,09 m) auf, die aus einer Wechsellagerung von feingeschichteten bis

dünnplattigen Silt- und Feinsandsteinen besteht. Die hier vorkommenden Kalzitkonkretionen sind statistisch verteilt und scharf gegen das umgebende Sediment abgegrenzt. Der auflagernde Siltstein (3,09 - 3,48 m) ist entschichtet, er enthält größere und zahlreichere Kalzitkonkretionen und Wurzelspuren. Auch der folgende Feinsandstein (3,48 - 4,27 m, Anl. 31) ist weitgehend ungeschichtet. Allerdings sind an seiner Basis noch fein- und schräggeschichtete Bereiche zu erkennen. Diese Abschnitte gehen unscharf in das vollständig entschichtete Sediment über. Sie belegen, dass die ehemals vorhandene Schichtung sekundär aufgelöst wurde. In den obersten 25 cm wird der Sandstein lateral von Kalksteinen abgelöst, die aus miteinander verschmolzenen Kalzitkonkretionen bestehen. Die Konkretionen sind durch ein unterschiedlich starkes Dis- und Replacement des klastischen Anteils mit gelegentlich auftretenden Exploded Grains charakterisiert (DS: RO2.1.08, RO2.1.09). Während Circumgranular Cracks häufig sind, wurden Clotted Textures nur im Dünnschliff RO2.1.08 erkannt. Die Entschichtung des Sediments deutet auf eine Pedogenese hin. Die Konkretionen werden als Nodular bzw. Honeycomb Calcretes gedeutet. Die gesamte Abfolge (2,45 - 4,27 m) wird als kumulierte Bodenbildung betrachtet. Die Intensität der pedogenen Überprägung wechselt in dem Abschnitt mehrfach, ohne dass sich einzelne Bodenbildungen abtrennen lassen. Da kein durchgehender Calcic Horizon auftritt wird der Boden als Protosol (MACK et al. 1993) angesprochen. Nach der US Soil Taxonomy ist er wegen der starken Durchwurzelung als Inceptisol zu klassifizieren.

Über dem Top folgt ein weiterer Feinsandstein (4,27 - 4,88 m), der deutlich feingeschichtet bis dünnplattig ist und makroskopisch fast keine pedogenen Merkmale aufweist. Unklaren Ursprungs ist die bei 4,54 m eingeschaltete, dünne (3 cm) Kalkknollenlage. Aufgrund der lagem Anordnung der Konkretionen innerhalb des pedogen unbeeinflussten Sandsteins, ist sie ein Grundwasserkarbonat. Das Fehlen von Circumgranular Cracks und einer ausgeprägten Sedimentverdrängung unterstützt die Deutung. Gleichzeitig erinnern einzelne länglich ovale Hohlräume ($\varnothing$ 0,3 - 0,7 mm, L bis 1,5 mm, Probe 111198-33), die kalzitisch verfüllt sind, an Wurzelbahnen. Wahrscheinlich geriet auch hier eine beginnende Pedogenese sehr schnell unter den Grundwasserspiegel (vgl. Profil Rothenburg 1).

4.5.3 Lokalität Kyffhäuser, Saale-Becken

Das am Kyffhäuser von PAUL (2002) aufgenommene Profil befindet sich an der B85 zwischen Kelbra und Rathsfeld, westlich des Abzweiges zur Rothenburg (R: 44 3561 H: 56 9844). Nach SCHWAB (1967) und MEISTER (1969) gehören die Sedimente zu den Mansfelder Schichten (Stefan). Die auch als Kyffhäuser Schichten (z.B. SEIDEL 1995) bezeichneten Sedimente liegen hier direkt auf dem varistischen Grundgebirge. Die am Straßenrand aufgeschlossenen Gesteine sind rote Grob- und Feinklastika (PAUL 2002), die einer beckenrandlichen Fazies, mit Alluvial-Fans und Alluvial-Plain-Deposits, angehören.

Profil Kyffhäuser Die sedimentologische Aufnahme des Profils (PAUL 2002) wird von Profilometer 4,00 bis 7,40 als Log wiedergegeben (Anl. 32). Die im Anhang vorliegende Profilbeschreibung basiert ebenfalls auf den Daten, die freundlicherweise von Herrn Prof. Paul zur Verfügung gestellt wurden.

Das Unterste bildet ein geröllführender Grobsandstein (0,00 - 1,29 m). Es folgen Konglomerate und Sandsteine die generell nach oben feinklastischer werden (1,29 - 4,15 m). Den Abschluß

des Fining-Upward-Zykluses bildet ein siltiger Tonstein (4,15 - 6,43 m). Die vorherrschenden Sedimentstrukturen in den Sand- und Kieslagen (Lamination in Sandlagen, Gradierung und matrixgestützte Konglomerate) sind typisch für Channel-Stream-Deposits (MIALL 1996) eines Alluvial-Fans. Der Tonstein repräsentiert vermutlich eine Phase ruhiger Sedimentation auf dem konsolidierten Schwemmfächer. An seiner Basis ist er feingeschichtet, nach oben wird die Schichtung undeutlicher und ab Profilmeter 4,70 treten erste dispers verteilte Kalzitkonkretionen auf. Knollenlagen, die aus derartigen Konkretionen gebildet werden, sind bei Profilmeter 5,70 und am Top des Tonsteins (6,43 - 6,50) eingeschaltet. Die obersten 35 cm des Tonsteins sind im Gegensatz zum Unterlagernden grau. Obwohl keine Durchwurzelung festgestellt wurde, deuten die nach oben zunehmende Entschichtung und die graue Entfärbung am Top des Tonsteins auf eine pedogene Entstehung hin. Die Interpretation wird durch die Position der Bodenbildung im obersten Abschnitt des Fining-Upward-Zykluses unterstützt. Es ergibt sich das Bild eines oxic Calcisols (MACK et al. 1993), da die Karbonathorizonte das ausgeprägteste Merkmal der Bodenbildung darstellen. Bei Aridisols (US Soil Taxonomy) sind Calcretes häufig in der Nähe der Oberfläche oder an der Oberfläche ausgebildet (ARKLEY 1963, RETALLACK 1990). Das Bodenprofil scheint trotz eines erosiv eingreifenden Grobsandsteins (6,50 - 6,98 m) weitgehend vollständig erhaltenen zu sein. Der Calcretehorizont hat den Boden wahrscheinlich vor tiefgehender Abtragung geschützt. Die auf den Tonstein folgenden grobklastischen Sedimente können wiederum als Schüttungen eines Alluvial-Fans gedeutet werden.

4.5.4 Lokalität Zorge, Ilfeld-Becken

Westlich der Ortschaft Unterzorge sind, am Südwesthang des Uhdenberges (R: 44 0445 H: 57 2098), Kalksteine der Baumgarten Formation (oberes Stefan) aufgeschlossen (PAUL et al. 1997). Nach WESLING (1994) und PAUL et al. (1997) gehören die Gesteine zu einem, bis zu 8 m mächtigen, innerhalb der Baumgarten Formation weitverbreiteten Kalksteinhorizont, der aber nicht überall ausgehalten werden kann. Lakustrine und pedogene Karbonate treten darin auf. Die wechselnden Fazies sind bisher nicht genau untersucht und auskartiert worden.

Profil Zorge Das Profil beginnt mit einem mindestens 1,10 m mächtigen Kalkstein, der wegen seiner ebenschichtigen dünnplattigen bis dünnbankigen Schichtung als lakustrines Karbonat angesprochen wird. Schalenfauna konnte innerhalb des Abschnittes allerdings nicht erkannt werden. Der Mudstone führt zahlreiche Wurzelspuren, weist aber ansonsten keine Anzeichen für eine subaerische Exposition auf. Es ist keine Umlösung des Karbonates zu erkennen, so dass eine pedogene Überprägung ausgeschlossen werden kann. Die Durchwurzelung hat deshalb subaquatisch im randlich lakustrinen Milieu stattgefunden. Das verstärkte Auftreten der Wurzelbahnen im unteren Teil des Abschnittes (0,00 - 0,60 m) unterstützt diese Deutung.

Im oberen Abschnitt (1,10 - 1,30 m) sind zunehmend Wacke- und Floatstonelagen eingeschaltet. Sie führen Siliziklasten und Mudstonegerölle. Es treten auch hier vereinzelt Wurzelspuren auf, Kalksteinklasten weisen aber keine Internstrukturen auf, die auf eine subaerische Bildung schließen lassen. Zwischen 1,23 und 1,28 m ist ein geröllführender Siltstein eingeschaltet, der die zunehmend randliche Position der lakustrinen Sedimente belegt. Der Siltstein führt Bivalvenschalen. Vertiefungen im stark unebenen Top des Kalksteins (1,30 - 1,33 m) werden durch einen geröllführenden Tonstein verfüllt. Die darin auftretenden Kalksteinklasten entsprechen

den Mudstones im Liegenden. Eine subaerische Umlösung von Karbonat läßt sich nicht belegen. Der gesamte Kalkstein ist stark verkieselt. Die Kieselsäure ist fleckenartig in den Kalksteinen angereichert. Auf die Darstellung des Profils als Log wurde verzichtet.

4.5.5 Lokalität Hainichen, Erzgebirge-Becken

In der Tongrube Hainichen-Falkenau, westlich von Hainichen (R/H...) treten fein- bis grobklastische Sedimente der Härtensdorf Formation (Assel) auf, die intensiv durch pedogene Prozesse überprägt wurden (SCHNEIDER & RÖSSLER 1995). Im Aufschluß kommen massenweise Kalzitkonkretionen vor, die zuerst von RÖSSLER (1995) und SCHNEIDER & RÖSSLER (1995) als Nodular-Calcretes und Rhizolithen gedeutet wurden. Sie erreichen Durchmesser im dm-Bereich. Die Tongrube wurde zur Zeit der Probenahme bereits wieder verfüllt. Deshalb waren die Aufschlußverhältnisse sehr schlecht und es wurden zumeist Lesesteine als Proben genommen. Auf die Aufnahme eines Profils wurde verzichtet.

Rhizolithen Die Rhizolithen zeigen einen länglichen, röhrenförmigen Umriss und sind intern zoniert (Handstück 090998-W1, Taf. 5). Im Zentrum tritt oft ein fein- bis grobkristalliner Kalzit auf. Er verfüllt den Hohlraum, der durch den Zerfall der Wurzel entstanden ist. Radialstrahlige Spalten, die vom Zentrum aus in die umgebenden Karbonate reichen und mit einem gleichartigen Kalzit verfüllt sind, werden auf das wiederholte Austrocknen und Schrumpfen des umgebenden Karbonates zurückgeführt. Nach RETALLACK (1990) können stark wechselnde Wassergehalte im Boden eine mögliche Ursache für die ausgeprägte Karbonatausscheidung um Wurzeln sein. Die direkte Umgebung um die ehemalige Wurzelbahn wird von trüben, braun-grauen, kryptokristallinen Kalziten gebildet, auf die ein grauer Saum, bestehend aus mikrokristallinen, subhedralen Kristallen, folgt (DS: HA1.01). Die Kalke ähneln deshalb den pedogenen Karbonaten aus den Lokalitäten Campsie und Vatterode (Kap. 4.1.4 u. 4.5.1). Sie werden als ehemals vadose Fällungen gedeutet. Wurzeln entziehen dem Boden Wasser und geben gleichzeitig CO₂ in die Bodenluft ab. Das kann unter bestimmten Vorraussetzungen zu einer, in Wurzelnähe, stark begünstigten Karbonatfällung führen (RETALLACK 1990). Die sich zu Lebzeiten der Wurzel bildenden Karbonatsäume können das Absterben der Wurzel beschleunigen. Gleichzeitig konservieren sie die Wurzelbahnen und machen ihre fossile Überlieferung möglich.

Kalzitkonkretionen Die Kalzitkonkretionen sind in der Regel von vielen, wenige mm-Durchmesser erreichenden Wurzelspuren durchzogen. Die Konkretionen sind auffällig rot-grau gefleckt. Die Wurzelbahnen treten konzentriert in den grauen Bereichen auf. Im Dünnschliff HA1.02 zeigen die grauen Bereiche eine Clotted Texture, die aus mikrokristallinen Karbonaten besteht, in der kleinere Konkretionen aus kryptokristallinem Kalzit schwimmen. Wenige Konkretionen werden durch Circumgranular Cracks begrenzt. Die enge Assoziation von Wurzeln und Konkretionen spricht für eine Entstehung im vadosen Bereich. Diese Deutung wird durch die starke Auflösung des Sedimentgefüges innerhalb der Konkretionen unterstützt. Die Konkretionen werden als Nodular Calcretes klassifiziert.

4.5.6 Bohrung De Lutte 6, Ems-Senke

Die Bohrung 'De Lutte 6' wurde 1989 von der Nederlandse Aardolie Maatschappij (NAM) und dem Rijks Geologische Dienst (RGD) nahe der Niederländisch-Deutschen Grenze bei Enschede abgeteuft (Abb. 9). Die genauen Daten der Bohrung liegen beim Netherlands Institute of Applied Geoscience TNO - National Geological Survey vor. Es wurden 3206 m AH (=depth along hole) erbohrt (PAGNIER & TONGEREN 1996). Da die Bohrung in einer Tiefe von 100 m um 37° ausgelenkt wurde, entspricht das einer tatsächlichen Endteufe von 2666 m. Das gesamte Karbon liegt als Kernbohrung vor (insg. 962 m AH, PAGNIER & TONGEREN 1996). Die von mir bearbeiteten Abschnitte haben wahrscheinlich stefanisches Alter (PAGNIER & TONGEREN 1996). Eine genauere zeitliche Einordnung ist bislang nicht möglich.

Die Bohrung befindet sich im Kernlager des Netherlands Institute of Applied Geoscience TNO - National Geological Survey in Heerlen. Anhand von Kernaufnahmen (PAGNIER & TONGEREN 1996) wurden geeignete Abschnitte ausgewählt und im Kernlager im Detail aufgenommen. Einige Kernhälften und ganze Kernstücke wurden zur weiteren Untersuchung mit nach Göttingen genommen.

Kernmeter 2309,94 - 2311,86 Während die untersten 11 cm des Abschnittes (Anl. 33) aus einem undeutlich gebankten Siltstein bestehen, ist der folgende Siltstein (2310,96 - 2311,75 m) deutlich feingeschichtet und teilweise schräggeschichtet. Mehrere mm- bis knapp cm-große, graue Flecken sind darin verteilt. Sie weisen einen Kalzitkern auf, der von einem grauen Sedimentsaum umgeben wird. Sie zeigen ovale Durchmesser und sind überwiegend horizontal eingeregelt. Wegen des charakteristischen Internaufbaues werden sie als Wurzelbahnen gedeutet. Der Siltstein (2310,96 - 2311,86 m) wird als Protosol nach MACK et al. (bzw. Entisol, US Soil Taxonomy) angesprochen, da die Wurzelbahnen der einzige Hinweis auf Bodenbildung sind. Es folgt ein Siltstein (2310,11 - 2310,96 m), der nicht pedogen überprägt ist. Er ist uneben feingeschichtet enthält vereinzelt stark feinsandige Siltsteinbänder und Entwässerungsstrukturen. Ein weiterer Siltstein (2309,94 - 2310,11 m) enthält wiederum kalzitisch verfüllte Wurzelbahnen. Auch dieser wird als Protosol (MACK et al. 1993) bzw. Entisol (US Soil Taxonomy) gedeutet.

Kernmeter 2302,78 - 2303,03 Der Abschnitt (Anl. 34) beginnt an seiner Basis (2202,84 - 2303,03 m) mit einem undeutlich feingeschichteten Tonstein, der mit Sediment verfüllte vertikale Spalten von wenigen cm-Länge aufweist. Die Spalten bilden ein netzartiges Muster auf Schichtflächen und werden teilweise nach oben breiter. Sie können deshalb als Trockenrisse gedeutet werden. Daneben treten direkt an der Basis horizontal stark gelängte, unscharf begrenzte Kalzitkonkretionen auf, die in einer Lage angereichert sind. Im gesamten Abschnitt werden wenige, statistisch verteilte Kalzitkonkretionen beobachtet. Die Konkretionen enthalten relativ viel Siltmaterial und sind scheinbar nur durch einen etwas höheren Karbonatanteil von ihrer Umgebung zu unterscheiden. Obwohl Circumgranular Crack fehlen, kommen in den Konkretionen kalzitisch verfüllte Risse vor. Sie sind auf die Konkretionen beschränkt. Die Innergranular Cracks werden als Anzeiger einer pedogenen Entstehung gewertet. Die lagige Anordnung der Konkretionen und das Fehlen von Circumgranular Cracks kann jedoch ein Hinweis auf die fluviatile Umlagerung zuvor an anderer Stelle entstandener Calcretes sein. Der oberste Teil des Tonsteins fehlt wegen einer vorhergehenden Beprobung, so dass nicht geklärt werden kann, ob ein Emersionshorizont

den Tonstein abschließt. Der darüber abgelagerte Tonstein (2301,93 - 2302,78 m) ist weitgehend ungeschichtet, nur vereinzelt können Reste einer ehemaligen Feinschichtung erkannt werden. Er enthält Wurzelspuren mit wenigen mm Durchmesser, die mit Sediment verfüllt sind. Auch hier treten dispers verteilte Kalzitkonkretionen auf. Sie weisen neben Innergranular Cracks auch Circumgranular Cracks auf. Es folgt ein Feinsandstein (2300,36 - 2301,78 m), der uneben feingeschichtet ist. Eine erosive Basis konnte nicht erkannt werden. Die Schichtung wird durch Wurzelspuren und dispers verteilte Kalzitkonkretionen gestört.

Da der Wechsel in der Lithologie von Tonstein zu Feinsandstein die Bodenbildung nicht abschließt, stellt der gesamte Abschnitt (2302,78 - 2303,03) einen kumulativen Protosol, bzw. Entisol dar (MACK et al. 1993, US Soil Taxonomy). Die Konkretionen sind wahrscheinlich Nodular Calcretes, die in der vadosen Zone des Bodens entstanden sind.

Kernmeter 2241,70 - 2243,50 Der Abschnitt (Anl. 35) beginnt mit einem stark feinsandigen, uneben feingeschichteten Siltstein (2243,30 - 2243,50 m). Neben dispers verteilten, scharf begrenzten Kalzitkonkretionen mit Circumgranular Cracks treten Wurzelbahnen auf. In diesen als Protosol (MACK et al. 1993) angesprochenen Horizont greift erosiv ein Feinsandstein (2243,24 - 2243,30 m) ein, der gleichartige Konkretionen führt. An seinem Top bilden wenige horizontal gelängte Konkretionen eine Knollenlage. Es folgen eine Wechsellagerung von Silt- und Feinsandlagen (2243,02 - 2243,24 m) und ein Tonstein (2242,97 - 2243,02 m). Die gesamte Abfolge (Feinsandstein bis Tonstein) kann wegen der auftretenden Sedimentstrukturen (Fining Upward, Fein- und Schrägschichtung in einer Siltstein-Feinsandstein Wechselfolge) als Crevasse-Splay-Sediment gedeutet werden. Die im oberen Teil der Wechsellagerung und im Tonstein auftretende Durchwurzlung zeigt, dass es nach der Überflutung des Floodplains erneut zu Bodenbildung kam. Es entwickelte sich lediglich ein Protosol (Mack et al. 1993), der nach US Soil Taxonomy als Entisol gedeutet werden muß. Erosiv greift ein Rudstone in den Tonstein ein (2242,60 - 2242,97 m). Er ist ein Konglomerat aus Karbonatkonkretionen mit Innergranular Cracks, kalzitisch verfestigten Tonsteinklasten und Coated Grains (teilweise Onkoide), die von einer fein- bis mittelsandigen Matrix umgeben werden. Wurzelbahnen in den Tonsteinklasten und die als Nodular Calcretes gedeuteten Kalzitkonkretionen belegen die Aufarbeitung der Floodplain-Sedimente in einem Channel. Den Abschluß bildet ein fein- und schrägschichteter Mittelsandstein (2241,70 - 2242,60 m), der ebenfalls als Channel-Deposit gedeutet wird. Er enthält keine Kalzitkonkretionen.

4.5.7 Bohrung Win 1050, Saar-Nahe-Becken

Die vollständig gekernte Forschungsbohrung Win 1050 wurde von der Universität Würzburg in Zusammenarbeit mit dem Geologischen Landesamt Rheinland-Pfalz im südöstlichen Teil des Saar-Nahe-Beckens bei der Ortschaft Winnweiler abgeteuft. Sie erreichte eine Teufe von 306 m unter GOK. Die genauen Bohrrdaten liegen bei Herrn Dr. Stollhofen (RWTH Aachen) vor.

Die durchteuften Sedimente gehören der Donnersberg-Formation an, die die Basis der Nahe-Gruppe bildet. Nach radiometrischen Datierungen (HESS & LIPPOLT 1986, LIPPOLD & HESS 1989) ist die Nahe-Gruppe die unterste permische Einheit im Saar-Nahe-Becken. Mehrere rhyolitische Tuffablagerungen (RT I - RT VI, HANECKE et al. 1979) stellen weit verfolgbare Leithorizonte innerhalb der Donnersberg-Formation dar. Aufgrund der existierenden Kernaufnahme

(FROMMHERZ 1993) und einer ersten Begutachtung des überwiegend ungesägten Kernmaterials, erschienen mehrere Abschnitte mit einer Teufe zwischen 78 und 106 m als besonders geeignet. Die bearbeiteten Kernabschnitte sind im RT III und in eingeschalteten Zwischensedimenten lokalisiert (FROMMHERZ 1993). Die Donnersberg-Formation repräsentiert einen fluviatilen Ablagerungsraum mit einer zyklischen Sedimentation von Channel-Deposits und Floodplain-Sedimenten (STOLLHOFEN 1994, 1999). Bei hohen Wasserständen bildeten sich ausgedehnte Seen auf den Alluvial-Plains, die in der Folge mit fluviatil angeliefertem Material zugeschüttet werden.

Kernmeter 98,69 - 99,96 Der Abschnitt besteht überwiegend aus feingeschichteten bis dünnplattigen grauen Siltsteinen, die karbonatisch zementiert sind (Anl. 36). Die Schichtung der Siltsteine ist in einigen Bereichen aufgelöst, es treten an Peds erinnernde, knollenförmige Aggregate auf, die durch dünne, rissartige Strukturen zueinander begrenzt sind (Taf. 5). Zusätzlich treten häufig mehrere cm- bis dm-lange, vertikale Spalten auf. Bei Kernmeter 99,42 - 99,58 ist gut zu erkennen, dass ein solcher Spalt mit Material aus dem Liegenden verfüllt ist (Taf. 5). Die Spalten werden deshalb als Entwässerungsstrukturen gedeutet. Innerhalb solcher Spalten sind runde Karbonatkonkretionen zu erkennen.

In die Siltsteine sind mehrmals grobklastischere Horizonte eingeschaltet. Feinsandlagen enthalten Feldspäte in einer Siltmatrix (99,69 - 99,70 m u. 99,57 - 99,61 m). Sie werden als Tuffe bzw. Tuffite gedeutet. Fein- bis mittelkiesige Konglomerate führen dagegen überwiegend Siltsteinklasten aus den liegenden Siltsteinen (99,09 - 99,12 m, 98,85 - 98,87 m u. 98,75 - 98,79 m). Die Klasten sind unterschiedlich stark gerundet. Der zum Teil noch erkennbare Zusammenhang einzelner Klasten mit dem unterlagernden Sediment zeigt geringen Transport an (Taf. 5). Zwischen Kernmeter 98,75 und 98,90 sind Strukturen zu erkennen, die auf eine synsedimentäre Rutschung deuten. An der Basis werden die Siltsteine von kleinen, mehrere cm-langen, senkrechten Störungen durchzogen. Das folgende Konglomerat aus Siltsteinklasten gleicht das durch die synsedimentären Störungen angelegte Relief wieder aus. Darüber folgt ein sich mit dem Konglomerat verzahnender feingeschichteter Siltstein. Dieser wird diskordant von einem weiteren Siltstein überlagert, an dessen Top ein weiteres Siltsteinklasten-Konglomerat zu erkennen ist. Darüber folgt ein Siliziklasten führender Kalkstein.

Nach STOLLHOFEN (1998) und STOLLHOFEN et al. (1999) können die beobachteten Sedimentstrukturen (Entwässerungsstrukturen, intraformationelle Konglomerate, cm-große Mikrostörungen, Rutschungsgefüge) auf eine intensive seismische Aktivität während der Ablagerung zurückgeführt werden. Auch die an Peds erinnernde Mikrobrekziierung der Siltsteine ist vermutlich durch Erdbebenereignisse induziert. STOLLHOFEN (1998) beschreibt derartige Strukturen aus subaquatischen Milieus in der Donnersberg-Formation. Graue Farben und das häufige Auftreten von wenige mm-großen Pyritkonkretionen sprechen für eine Entstehung unter ständiger Wasserbedeckung. Eingeschaltete Karbonathorizonte weisen auf eine lakustrine Fazies hin. Deshalb ist im Unterschied zur vorhergehenden Interpretation (FROMMHERZ 1993) eine subaerische oder fluviatile Entstehung für die hier angetroffenen Gesteine auszuschließen. Bodenbildungsprozesse konnten nicht erkannt werden. Die in Spalten auftretenden Karbonatkonkretionen werden als frühdiagenetische Bildungen im noch relativ unverfestigten Sediment gedeutet.

Kernmeter 77,00 - 81,00 Der Abschnitt beginnt mit einer Abfolge von klastischen Gesteinen (80,65 - 81,00 m, Anl. 36), die vermutlich umgelagerte Vulkanoklastika darstellen (FROMMHERZ 1993). Die relativ grobklastischen Sedimente bestehen aus Feldspäten und Quarzen unterschiedlicher Rundung und Sortierung. Ein Konglomerat aus Siltsteinklasten, die in einer ebensolchen Feldspat- und Quarzsandmatrix schwimmen, belegt die sekundäre Verlagerung der Vulkanoklasten. Graue Siltsteine, die den im Kernabschnitt 98,69 - 99,96 beschriebenen Siltsteinen ähneln, sind zwischen die gröberen Sedimente geschaltet und bilden vermutlich eine lakustrine Hintergrundsedimentation. Entwässerungsstrukturen belegen die subaquatische Entstehung der Abfolge (Taf. 5). Die Siltsteine sind uneben feingeschichtet, mm-dünne Tonsäume grenzen die knollenartig deformierten Schichten voneinander ab. Vereinzelt kommen statistisch verteilte Kalzitkonkretionen vor, die auch in Sandsteinen und Konglomeraten beobachtet werden. Zwei geringmächtige, aus Konkretionen bestehende Kalksteinhorizonte sind in die Abfolge eingeschaltet (80,63 - 80,65 m u. 80,29 - 80,34 m). An Ober- und Unterseite des oberen treten Cone-in-Cone Structures auf. Die Horizonte werden deshalb zusammen mit den dispers verteilten Karbonatkonkretionen als diagenetische Bildungen gedeutet. Eine pedogene Überprägung des subaquatisch abgelagerten Sediments kann ausgeschlossen werden, weil weder Sediment noch Konkretionen pedogene Merkmale aufweisen.

Bei Kernmeter 79,20 tritt ein Fazieswechsel auf. Die grauen Siltsteine werden von roten, siltigen Tonsteinen abgelöst (77,00 - 79,20 m). Sie weisen eine durch mm-dünne graue Siltlagen hervorgerufene Feinschichtung auf. Im gesamten, von den roten Tonsteinen dominierten Abschnitt treten vertikale oder subvertikale Bahnen auf, die in ihrem Zentrum wenige mm- bis cm-durchmessende Karbonatkonkretionen enthalten. Die dreidimensional oft Flächen bildenden Strukturen werden zumeist von grauem, reduzierten Sediment umgeben. Es sind vermutlich Entwässerungsstrukturen. Sie zeigen weder eine für Trockenrisse typische Verjüngung nach unten, noch kann eine gemeinsame Oberfläche der Strukturen ausgemacht werden. Wurzelbahnen oder Bodenaggregate sind nicht zu beobachten. Bei Kernmeter 79,00 - 79,03 tritt eine kleine Slumping-Structure auf, die auf ein lakustrines Milieu schließen läßt.

4.5.8 Lokalität Lodève

Von der Arbeitsgruppe Schneider (TU Freiberg) wurde ein ca. 2000 m mächtiges Profil sedimentologisch, geochemisch und zyκλοstratigraphisch untersucht (KÖRNER et al. 2001). Es wurden mir mehrere Einzelproben und zwei, knapp 40 cm mächtige Profilabschnitte zur Verfügung gestellt, die mittels Zweihandtrennschleifmaschine aus dem Anstehenden entnommen wurden (freundl. mündl. Mitteilung durch Herrn Dipl.-Geol. Körner, TU Freiberg). Die beiden Profilabschnitte R1 und R2 stammen aus der oberen Viala Formation, einer zyklischen Abfolge von Braided-River- und Floodplain-Sedimenten (KÖRNER et al. 2001). Die Viala Formation wird in das oberste Assel gestellt.

R1 Der Kalkstein an der Basis (0,00 - 0,25 m, Anl. 38) von R1 stellt aufgrund seiner Komponentenführung einen lakustrinen Kalkstein dar. Er enthält Ooide, Onkoide und Schalendetritus. An seinem Top treten Wurzelbahnen auf und das Schichtgefüge wird zunehmend durch ein kleinstückiges Gefüge überprägt. Während die beobachteten Wurzelspuren in randlich lakustrinen Sedimenten auch bei permanenter oder überwiegender Wasserbedeckung auftreten können

(FREYTET & PLAZIAT 1982), deutet die Ausbildung von Peds auf häufiges Trockenfallen hin. Der anschließende, geringmächtige Sandstein (0,25 - 0,27 m) spiegelt durch seine rote Farbe zumindest zeitweilig auftretende, oxidierende Bedingungen wieder. Der hangende, mächtigere Sandstein (0,27 - 0,38 m) weist dagegen kein oxidiertes Eisen auf. Er schneidet die palustrine Bildung erosiv ab.

R2 An der Basis (0,00 - 0,10 m, Anl. 38) tritt hier ein Kalkstein auf, der durch viele, fast siliziklastenfreie Karbonatkonkretionen charakterisiert ist, die in einem vergleichsweise silt- bis feinsandreichen Kalkstein schwimmen (Taf. 6). Angular-blockige Peds sind zu erkennen, während eine ursprüngliche Schichtung nur noch stellenweise vorhanden ist. Obwohl den meisten Konkretionen eine scharfe Begrenzung fehlt und typische Strukturen wie Circum- bzw. Innergranular Cracks nicht zu erkennen sind, werden die Konkretionen wegen der zuvor genannten Bodenstrukturen als Calcrete Nodules klassifiziert. Der Kalkstein wird entsprechend als Hardpan angesprochen. Der hangende Siltstein (0,10 - 0,18 m) weist ebenfalls Aggregatbildung auf und gehört deshalb zur Bodenbildung. Er ist kalzitisch zementiert, enthält aber keine Konkretionen. Wegen des Karbonathorizontes als einzigem Merkmal ist der Boden als Calcisol (MACK et al. 1993) bzw. Entisol (US Soil Taxonomy) anzusprechen. Es folgt ein Feinsandstein (0,18 - 0,42 m), der aufgearbeitete Kalksteine führt. Schalendetritus deutet auf eine lakustrine Herkunft der Gerölle hin (Taf. 6).

5 Diagenese

Nach CHOQUETTE & PRAY (1970) wird die Diagenese in eogenetische (Frühdiagenese), mesogenetische (Versenkungsdiagenese) und telogenetische (Spätdiagenese) Prozesse unterteilt. Eogenetische Prozesse finden in Oberflächennähe, ohne starke Kompaktion des Sediments statt. Die Mesogenese beschreibt alle diagenetischen Prozesse, die während der Versenkung der Gesteine auftreten. Telogenetische Prozesse laufen während einer erneuten Exhumierung der Gesteine ab. Da die Frühdiagenese alle Prozesse umfaßt, die zur Verfestigung eines noch an der Oberfläche befindlichen Sedimentes führen (SCOFFIN 1987, FÜCHTBAUER 1988), ist bei Bodenbildungen keine eindeutige Abgrenzung zwischen Pedogenese und Diagenese möglich (s.a. RETALLACK 1990, BECKNER & MOZLEY 1998). Die Ausfällung von gelösten Mineralen während der Pedogenese trägt eventuell zur Verfestigung eines Sedimentes bei. Gleichzeitig bewirken viele pedogene Prozesse eher eine Lockerung des Gesteinsverbandes und nicht alle im Boden neugebildeten Minerale zementieren das Sediment (Kap. 2.2). Deshalb ist die Pedogenese als ganzes betrachtet kein diagenetischer Prozess.

Calcretes haben in den untersuchten Paläoböden zu einer Verfestigung des Sedimentes geführt (z.B. Vatterode, Carnoustie, Campsie). Es ist deshalb möglich, die als pedogen erkannten Karbonate gleichzeitig als eogenetische Bildungen zu klassifizieren. In mehreren Lokalitäten wurden Calcretes beobachtet, ohne das weitere Anzeichen einer Pedogenese auftraten (vgl. Profile Pease Bay 4 und Carnoustie, Kap. 4.3.1 u. 4.1.5). Die von GOUDIE (1973) und MACHETTE (1985) beschriebenen Prozesse der vadosen Calcretebildung sind generell unabhängig von anderen bodenbildenden Prozessen (Pedbildung, Durchwurzelung). Die Calcretebildung ist demnach eine meteorisch vadoso Karbonatfällung in einem primär karbonatfreien Milieu. Sie wird im folgenden als spezielle Form der Frühdiagenese betrachtet.

In fast allen Lokalitäten fand eine frühdiagenetische Karbonatfällung im vadosen (pedogenen) oder phreatischen Milieu statt. Nur die Lokalität Zorge und die Bohrung Win 1051 besitzen keine solchen Karbonate. Neben der Unterscheidung der vadosen und phreatischen Genesen ist vor allem die spätere (meso- bis telogenetische) Veränderung der zuvor präzipitierten Karbonate für die Untersuchung von Bedeutung. Die auftretenden Karbonate werden dementsprechend im Folgenden beschrieben und diskutiert. Für die unterschiedenen Karbonattypen wird ein Abkürzungsschlüssel eingeführt, der die Einordnung der Isotopenproben nach Karbonatgenese vereinfachen soll (s.a. S. 142).

Der Diageneseverlauf ist wesentlich von der jeweiligen regionalgeologischen Situation abhängig (Kap. 3). Deshalb kann kein umfassendes Diagenesemodell für alle Lokalitäten vorgestellt werden. Trotzdem sollen die auftretenden Karbonate in ein stark vereinfachtes Diageneseschema eingeordnet werden um vergleichbare Abläufe und Entwicklungen sichtbar zu machen (Kap. 5.9, Abb. 20).

5.1 Karbonatpräzipitation

Kryptokristalline, anhedrale Karbonate (P1) und mikrokristalline, reliktsch rhomboedrische Karbonate (P2) In den Lokalitäten Vatterode und Campsie bilden kryptokristalline ($\varnothing < 5 \mu\text{m}$), anhedrale Karbonate (P1) mehrere mm- bis knapp cm-große Konkretionen, die von einer Matrix aus mikrokristallinen P2-Karbonaten (s.u.) umgeben werden (DS: VA2.09, VA2.10I, VA2.10II und VA2.10III). Die Konkretionen gehen entweder unscharf in die

umgebenden Karbonate über, oder werden durch Säume aus gröber kristallinen Kalziten (Circumgranular Cracks) von diesem abgegrenzt (Taf. 7). Die kryptokristallinen Konkretionen sind in allen Profilen auf weitgehend klastenfreie Konkretionen oder Karbonathorizonte beschränkt. Sie enthalten einzelne Floating und Exploded Grains als Hinweis auf eine extreme Sedimentverdrängung. Im Profil Campsie 3 wird der lateral in Konkretionen übergehende Kalksteinhorizont (0,65 - 0,75 m) fast ausschließlich aus P1-Kalziten gebildet, P2-Karbonat sind nicht vorhanden (Taf. 3). Im gesamten Horizont kommen Floating Grains vor, deren Anteil bis 30% (geschätzt) erreichen kann. Die Siliziklasten sind entweder in Zwickeln zwischen weitgehend klastenfreien Konkretionen angereichert, oder es tritt eine Lamination aus knapp mm-mächtigen klastenfreien und klastenreichen P1-Karbonatlagen an den Oberseiten einzelner Konkretionen auf (DS: CA3.02, Taf. 3).

Das P1-Karbonat in den Profilen von Campsie und Vatterode erscheint unter dem Mikroskop trüb grau oder braun. Die trübe Farbe wird als Verunreinigung der Karbonate mit Tonmineralen oder Oxiden gedeutet. Nach WIEDER & YAALON (1982) sind im vadosen Milieu gebildete, kryptokristalline Karbonate häufig mit Tonmineralen verwachsen. Die Karbonate lumineszieren dunkelbraun (Campsie) oder blaß orange (Vatterode), wobei in beiden Fällen einzelne Kristalle nicht zu unterscheiden sind (Taf. 7).

Im Unterschied zu Campsie, wo nur Kalzite den P1-Typ bilden, treten im Profil Vatterode nahezu stöchiometrische Dolomite mit einem Ca-Gehalt von durchschnittlich 50,7 Mol% auf (Anh. IV). Die Mg-Gehalte sind in den Profilen von Campsie jeweils unterschiedlich, es kommen aber überall Low-Magnesium-Kalzite (LMC) vor. Im Profil 1 wurden Werte zwischen 1,0 und 1,5 Mol% Mg bestimmt, im Profil 3 liegen die Gehalte bei 1,5 bis 3,3 Mol%. Nach WATTS (1980) können neben kryptokristallinen LMC auch Dolomite im vadosen Bereich gebildet werden. Aus insgesamt 19 Messungen ergeben sich für die Lokalitäten Vatterode und Campsie sehr ähnliche, niedrige Fe-Gehalte zwischen 0,1 und 0,4 Mol% (Anh. IV). Die Sr-Gehalte der P1-Karbonate liegen in den Profilen der Lokalität Campsie zwischen 0 und 650 ppm. In Vatterode sind die Gehalte mit 700 bis 2600 ppm deutlich höher. Vergleichbare Daten aus der Literatur fehlen, weil bisher nicht eindeutig zwischen pedogenen und grundwasserassoziierten Dolomiten unterschieden wurde, oder nur Grundwasserdolomite auf ihre Sr-Gehalte hin untersucht wurden (EL-SAYED et al. 1990, SPÖTL & WRIGHT 1992).

Die P1-Konkreteionen werden von mikrokristallinen ($\varnothing$ 10 - 40 μ m), an- bis subhedralen P2-Karbonaten umgeben. Sie bilden zusammen mit diesen eine Clotted Texture (Kap. 2.2.3). In den P2-Karbonaten kommen Floating und Exploded Grains und Crystallaria vor. Durch das gemeinsame Auftreten mit P1-Karbonaten innerhalb entschichteter, weitgehend siliziklastenfreier Bereiche unterscheidet sich das P2-Karbonat von anderen mikrokristallinen Karbonaten.

Unter dem Mikroskop sind die Kristalle im Durchlicht klar. Unter der Kathodenlumineszenz zeigen sie rhomboedrische Kerne, die aus einem hellrot (Vatterode) bzw. -gelb (Campsie) lumineszierenden inneren Bereich und einer nicht lumineszierenden Schale bestehen (DS: VA2.09, CA101 Taf. 7). Der äußerste Bereich, der die rhomboedrischen Kerne umgibt, luminesziert in beiden Lokalitäten hellgelb. Die rhomboedrischen Kerne entsprechen vermutlich der ursprünglichen Kristallform (s.u.), die an- bis subhedrale Ausbildung ist vermutlich auf ein späteres Weiterwachsen der Kristalle zurückzuführen (Kap. 5.3).

Wie die P1-Dolomite sind auch die P2-Dolomite der Lokalität Vatterode mit einem durchschnittlichen Ca-Gehalt von 51,0 Mol% nahezu stöchiometrisch. Röntgendiffraktometrisch an

Gesamtgesteinsproben ermittelte Ca-Anteile im Dolomit (Anh. III) stimmen gut mit den Mikrosondenbestimmungen von P1- und P2-Karbonaten überein. In Campsie sind die P2- wie die P1-Kalzite Low Magnesium Kalzite mit durchschnittlich 0,9 Mol% Mg (Anh. IV). Die Fe-Gehalte liegen in Campsie bei 0,1 Mol% und in Vatterode bei 0,3 Mol%. Mg- und Fe-Anteile entsprechen damit den, in den P1-Karbonaten, gemessenen Werten aus den gleichen Profilen. Niedrige Eisen- und Mangan-Gehalte werden als Hinweis auf eine Karbonatbildung im oxidierenden Milieu gewertet (MORAD et al. 1998). Allerdings sind die P1- und P2-Karbonate leicht Fe-reicher als meteorisch phreatische Bildungen der gleichen Lokalität (s.u.). Wahrscheinlich ist Eisen aus umgebenden Oxiden und Hydroxiden in die Karbonate eingebaut worden (vgl. MILLIKEN 1998). Ähnlich wie in den P1-Karbonaten treten in den Dolomiten generell höhere Strontiumgehalte auf (Vatterode: 212 bis 2183, σ 1572 ppm, Campsie 1: 0 bis 677, σ 228 ppm, Campsie 3: 127 bis 635 ppm).

Nach FOLK (1974) entstehen anhedrale Mikrite ($\phi < 4 \mu\text{m}$) zusammen mit mikrokristallinen, rhomboedrischen Kalziten (P2) in der meteorisch vadosen Zone. Clotted Textures aus P1- und P2-Typ entsprechenden Karbonaten werden z.B. auch von BREWER (1964), KNOX (1977) und KHADKIKAR et al. (2000) in rezenten und fossilen Calcretes beschrieben (Kap. 2.2.3). BECKNER & MOZLEY (1998) stellen ebenfalls Konkretionen aus dichtem kryptokristallinen Kalzit in pedogenen und meteorisch vadosen Environments fest. Sie betonen das gemeinsame Erscheinen mit Merkmalen wie Circumgranular Cracks, Crystallaria und Exploded Grains. Die zur Entschichtung führende, starke Sedimentverdrängung während der Karbonatfällung, findet nach Meinung der meisten Autoren in der vadosen Zone statt (KNOX 1977, BRAITHWAITE 1989, BECKNER & MOZLEY 1998, MORAD 1998, KHADKIKAR et al. 2000). Die P1- und P2-Karbonate beider Lokalitäten werden deshalb von mir als ursprünglich pedogene Bildung gedeutet. Sie sind in zwei Profilen (Vatterode, Campsie 3, Kap. 4.5.1 u. 4.1.4) mit weiteren Anzeichen von Bodengenese im vadosen Bereich (Durchwurzelung, Peds, Anzeichen subaerischer Exposition) verbunden.

Die identische Ausbildung von Kalzit und Dolomit als P1- und P2-Karbonat und ihr Auftreten mit und innerhalb der gleichen Mikro- und Makrostrukturen unterstützen eine vergleichbare Genese. Neben SPÖTL & WRIGHT (1992) gehen auch WORDEN & MATRAY (1998) von einer pedogenen Entstehung vergleichbarer krypto- und mikrokristalliner Dolomite aus. Nach WATTS (1980) bilden sich entsprechende Dolomite in der vadosen Zone, wenn im Bodenwasser Mg^{2+} deutlich gegenüber Ca^{2+} angereichert ist. Evaporation und die vorhergehende Ausscheidung von LMC können zu hohen Mg/Ca-Verhältnissen führen. Dementsprechend treten nach WATTS (1980) Dolomite vorwiegend in reiferen Calcretes auf. Auch in Vatterode sind die größten Dolomitgehalte in den reifsten Calcrete-Stadien (Hardpan, Boulder Calcrete) zu beobachten. Die im Vergleich zu vadosen Kalziten deutlich höheren Sr-Gehalte in diesen Dolomiten sind auf die Ausfällung aus konzentrierten Porenwässern zurückzuführen (MORAD et al. 1998). Die direkte Dolomitfällung aus Porenwässern ist jedoch nicht unumstritten. ARAKEL & MCCONCHIE (1982) nehmen wie RICHTER (1985) eher eine frühdiagenetische Umwandlung von Kalzit zu Dolomit an. Auch SPÖTL & WRIGHT (1992) diskutieren die vadoso Dolomitentstehung. Beide Möglichkeiten sind in der Lokalität Vatterode nicht auszuschließen. Die räumliche Verteilung von Kalzit und Dolomit in den einzelnen Bodenprofilen zeigt aber, dass eine Umwandlung von zuvor ausgeschiedenem Kalzit noch im Boden, vor einer weiteren Sedimentbedeckung stattgefunden haben muß.

Die meisten in der Literatur als Dolocretes bezeichneten Karbonate werden als meteorisch phreatische Bildungen gedeutet (z.B. ARAKEL & MCCONCHIE 1982, GUNATILAKA 1989, EL-SAYED et al. 1991, COLSON & COJAN 1996). Auch SPÖTL & WRIGHT (1992) vermuten, dass terrestrische Dolomite, die sehr mächtige Horizonte bilden, im Grundwasser entstanden sind. Relativ geringmächtige Dolomithorizonte aus der gleichen Formation weisen jedoch Wurzelbahnen auf und werden von ihnen als vadose Bildungen gedeutet. Die in der Literatur beschriebenen phreatischen Dolomite bestehen zumeist aus Kristalltypen, die in Vatterode nicht vorkommen. Neben fein- bis mittelkristallinen, spherolithisch aufgebauten Dolomiten treten mikro- bis feinkristalline, sub- bis euhedrale Dolomithomboeder auf, die ovale trüb-graue Kerne besitzen oder unter dem Mikroskop einen deutlichen Zonarbau zeigen (GUNATILAKA 1989, EL-SAYED et al. 1991, COLSON & COJAN 1996). Treten diese Dolomittypen zusammen mit P1 und P2 entsprechenden Dolomiten auf (z.B. SPÖTL & WRIGHT 1992), scheint eine polygenetische Entstehung des Horizontes wahrscheinlich. So bemerken auch SPÖTL & WRIGHT (1992) vadose Merkmale in ihren phreatischen Dolomithorizonten. Aus der Gesamtheit der in Vatterode auftretenden Merkmale ist eine grundwasserassoziierte Bildung der Dolomithorizonte eindeutig auszuschließen. Nach RICHTER (1985) bilden vadose Dolomite im Keuper Süddeutschlands asymmetrisch aufgebaute Profile mit nach oben zunehmenden Dolomitgehalt. Sie weisen mit den Dolocretes aus Vatterode vergleichbare Makro- und Mikrostrukturen auf.

Mikrokristalline Blockzemente als Säume um Siliziklasten (P3) In den Lokalitäten Vatterode und Campsie tritt noch ein dritter Karbonattyp (P3) auf, der sich in seiner mikroskopischen Erscheinung kaum, vom P2-Karbonaten unterscheidet, der aber ein einheitliches, helloranges Lumineszieren zeigt (Taf. 7). Er umgibt zumeist als dünner Saum (10 - 20 μm) aus sub- bis euhedralen, blockigen Kristallen, einzelne in einer P1-Matrix schwimmende Siliziklasten (Floating Grains), kann aber auch Ausläufer in die umgebende Karbonatmatrix bilden. Er umschließt die Siliziklasten ganz oder ist nur auf einer Seite ausgebildet. Alle Übergänge treten auf. Oft werden die einzelnen Lagen größerer Glimmerminerale durch diesen Typ aufgeweitet. KLAPPA (1983) und BALIN (2000) geben Beispiele für eine vadose Bildung des P3-Karbonates. FÜCHTBAUER (1988) interpretiert gleichartige Kalzitsäume als verfüllte Schrumpfrisse, die im vadosen Bereich durch Austrocknung entstanden sind. Der gleichen Meinung sind WRIGHT et al. (1993), die die unterschiedliche Position der Säume an Kornunter- und Oberseiten auf die Bewegung der Klasten im Boden zurückführen. Da P3-Karbonate in den vorliegenden Profilen zumeist an stark korrosive Siliziklasten gebunden sind, können P3-Karbonate das korrodierte Material ersetzt haben. BALIN (2000) weist allerdings darauf hin, dass nicht jeder von P3-Karbonat umgebene Klast korrodiert ist. Deshalb hält sie eine Umkristallisation von P1-Karbonat für wahrscheinlicher. Die Rekristallisation wird demnach durch dünne Lösungsfilme ausgelöst, die Siliziklasten und andere Oberflächen überziehen.

Poikilotopische Kalzitzemente (G1) Die in mehreren Lokalitäten (z.B. Rothenburg, Pease Bay, und Campsie) auftretenden poikilotopischen Zemente (G1) werden auch von anderen Bearbeitern in meteorischen Milieus beobachtet (z.B. FOLK 1974, BUCZYNSKI & CHAFETZ 1987, BECKNER & MOZLEY 1998). Die Zemente füllen die im Sediment vorhandenen Hohlräume vollständig aus und umschließen einzelne Klasten (Poikilotopic Texture nach FRIEDMAN

1965, Taf. 8). Oft ist ein gemeinsames Auslöschen mehrerer zusammenliegender Kristalle zu beobachten (s.a. SCHOLLE 1979).

Die Zemente bilden oft horizontale Lagen aus einzelnen, scharf oder unscharf begrenzten, wenige cm- bis dm-großen, gerundeten oder gelängten Konkretionen. Zusätzlich bilden sich bankartige Horizonte aus, die aus miteinander verschmolzenen Konkretionen bestehen können (Taf. 3,). BECKNER & MOZLEY (1998) finden solche Konkretionen bevorzugt am Top der zementierten Horizonte. In den Lokalitäten Pease Bay und Rock Hall (Kap. 4.3.1 u. 4.3.3) werden alle derartigen Makrostrukturen angetroffen (Taf. 3). Sie kommen typischerweise in fein- bis mittelsandigen Rinnensedimenten vor. Die ursprünglichen Sedimentstrukturen bleiben innerhalb der poikilotopisch zementierten Bereiche weitestgehend erhalten. Das wurde auch von BECKNER & MOZLEY (1998) beobachtet.

Frühdiagenetische poikilotopische Kalzite sind im allgemeinen LMC (FOLK 1974, MORAD et al. 1998). Sie weisen nur geringe Gehalte an Fe auf. GARCIA et al. (1998) haben in gleichartigen Zementen kretazischer Sedimente Fe-Gehalte zwischen 0,0 und 0,3 Mol% festgestellt. Ähnliche Beobachtungen machten auch MORAD et al. 1998. MILLIKEN (1998) weist allerdings höhere Fe- und Mg-Gehalte ($\varnothing$: Fe= 2,3 Mol%, Mg= 1,9 Mol%) in den von ihr untersuchten poikilotopischen Kalziten nach. Die mittels Elektronen-Mikrosonde untersuchten G1-Kalzite der Lokalität Campsie sind alle LMC (<1 Mol% Mg, Anh. IV) die weniger als 0,2 Mol% Fe enthalten. Kathodenlumineszenz-Bilder zeigen in Campsie ein gleichmäßiges Hellorange (Taf. 8). Die Farbe kann auf die im Vergleich zu anderen Karbonattypen höheren Mn-Gehalte ($\varnothing$ 1,0 Mol%) bei gleichzeitig sehr geringen Fe-Gehalten zurückgeführt werden. Auch BECKNER & MOZLEY (1998) konnten keine Zonierung in poikilotopischen Zementen erkennen. Der Chemismus der Lösung hat sich während der Karbonatfällung wenig geändert, was eher im phreatischen als im vadosen Milieu zu erwarten ist.

Bereiche mit G1-Zementen (z.B. lagig angeordnete Konkretionen) sind im Vergleich zum umgebenden Sediment oft deutlich weniger kompaktiert und sprechen somit für eine früdiagenetische Entstehung des G1-Karbonates (RETALLACK 1990, BECKNER & MOZLEY 1998, GARCIA et al. 1998). Die poikilotopischen Kalzite werden von FOLK (1974) und BECKNER & MOZLEY (1998) als meteorisch phreatische Bildungen gedeutet. Eigene Beobachtungen entsprechen dieser Deutung: G1-Karbonate sind in den untersuchten Lokalitäten nicht an pedogene Bildungen gebunden. Das sedimentäre Umfeld legt vielmehr eine grundwasserassoziierte Bildung nahe (z. B. Lokalität Pease Bay, Kap. 4.3.1).

5.2 Hämatitbildung

Hämatit bildet sich im Boden nicht direkt, sondern entsteht durch Dehydrierung aus Ferrihydrit (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984). Aus der Silikatverwitterung freigesetztes zwei und dreiwertiges Eisen wird im Boden zuerst in gelartigen Oxiden, Hydroxiden und Oxidhydroxiden gebunden, die sich unter oxidierenden Bedingungen in Goethit oder Ferrihydrit umwandeln können. Wegen der deutlich schlechteren Löslichkeit wird bevorzugt Goethit ausgefällt. Ferrihydrit wird nur bei einem starken Überschuß von hydrolysiertem Eisen (Oxide, Hydroxide und Oxihydroxide) ausgeschieden und in den meisten Klimaten weisen Böden deshalb gelb-braune, durch Goethit hervorgerufene Farben auf (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984). Höhere Tempera-

turen und größere Gehalte an organischem Material begünstigen dagegen die Hämatitbildung, so dass Hämatit rezent vor allem in subtropischen bis tropischen Böden entsteht.

Der Hämatit bildet in fossilen Böden Überzüge auf Siliziklasten, kommt aber auch innerhalb von Karbonatzementen vor, wo er klumpige Aggregate zwischen den Karbonatkristallen bildet oder als Saum in größeren Karbonatkristallen auftritt, bzw. diese umgibt. Feinverteilt Hämatit färbt nicht nur fossile Böden sondern auch die umgebenden terrestrische Sedimente intensiv rot. Es wird deshalb von verschiedenen Autoren als Produkt einer frühen Versenkungsdiagenese betrachtet (WALKER 1967, RETALLACK 1990). Nach WALKER (1967) und RETALLACK (1990) entsteht Hämatit diagenetisch aus zuvor im oxidierenden Milieu ausgeschiedenen Goethit. Da Hämatit in den untersuchten Lokalitäten auch in Sedimenten auftritt, die fluviatil gebildet wurden und primär nicht über längere Zeiträume an Atmosphäre exponiert waren (z.B. Llansteffan, Pease Bay, Rock Hall), kann Hämatit nicht uneingeschränkt als Faziesanzeiger für oxidierendes Milieu verwendet werden (Lok. Rothenburg, Profil 1, Kap. 4.5.2). Eine telogenetische Hämatitbildung ist in solchen Fällen wahrscheinlich.

In fossilen Bodenbildungen treten Farbwechsel auf, die an Bodenhorizonte, Wurzelbahnen oder andere Bodenstrukturen gebunden sein können (Lok. Hainichen, Llanelly Quarry) und deshalb als primär angesehen werden. Betrachtet man zunächst nur Farbwechsel zwischen grau und rot muß unterschieden werden zwischen

- einer möglichen Auswaschung des färbenden Hämatits, die den obersten Bodenhorizont, aber auch tieferliegende Suturen (Oberflächen von Peds, Wurzelbahnen) betreffen kann (Lok. Llansteffan, Taf. 1) und
- dem wechselnden Auftreten von reduzierten Fe-Oxiden z. B. als Flecken im ansonsten roten Boden (Mottled Texture i.S. WRIGHT et al. 1993, Lok. Llansteffan, Taf. 4) oder entlang von Wurzelbahnen (Lok. Hainichen, Taf. 5).

Auch die die Bodenbildungen umgebenden Sedimente sind oft nicht vollständig rot gefärbt, sondern zeigen schichtparallele Farbwechsel, die mit einer Änderung der Körnung einhergehen. Ursache ist oft eine Auswaschung der Eisenverbindungen in den gröberen Sedimenten (FÜCHTBAUER 1988).

5.3 Sammelkristallisation

Unter dem Begriff "Sammelkristallisation" können alle diagenetischen Prozesse zusammengefaßt werden, die zu einer Kristallvergrößerung von karbonatischem Mineralen führen (FÜCHTBAUER 1988). FOLK (1965) hat dafür den Begriff Aggrading Neomorphism vorgeschlagen. Die Sammelkristallisation kann ein Weiterwachsen kleinerer Kristalle auf Kosten anderer, gleichgroßer Kristalle oder die völlige Umlösung des bestehenden Karbonates bedeuten (FOLK 1965). Bei Letzterem wird nach BATHURST (1983) eine, unter den vorherrschenden Bedingungen, instabile Karbonatphase komplett gelöst und gleichzeitig ein stabileres, gröberkristallines Karbonat ausgeschieden. Sammelkristallisationen finden während verschiedener Diagenesestadien statt. Ihre Gemeinsamkeit ist Kristallvergrößerung unter Beibehaltung des generellen Chemismus (FOLK 1965). In den untersuchten Lokalitäten wurden verschiedene Sammelkristallisationen aus unterschiedlichen Diagenesestadien erkannt.

Sammelkristallisationen, die durch Umwandlung eines präexistierenden Karbonats entstehen, müssen von mesogenetischen Zementen unterschieden werden. Letztere sind Neubildungen, die siliziklastische Gesteine großflächig zementieren können, ohne an Sedimentstrukturen gebunden zu sein. Die mesogenetischen Zemente werden hier nicht näher betrachtet, da es sich nicht um diagenetisch veränderte Karbonate einer ursprünglich anderen Fazies handelt, sondern um während der Diagenese in einem zuvor karbonatfreien Bereich ausgeschiedenes Material.

Kristallvergrößerung bei P1- und P2-Karbonaten (S1) Bei der Beschreibung der P2-Karbonate ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Kristalle unter KL-Licht einen rhomboedrischen Kern aufweisen, der von einem hellorangen Saum umgeben wird. Dieser Saum grenzt die an- bis subhedralen Kristalle gegeneinander ab. In Dünnschliffen der Lokalität Campsie ist zu erkennen, dass ein Teil der mikrokristallinen P2-Karbonate komplett durch einen, ebenfalls mikrokristallinen, hellgelb lumineszierenden Kalzit ersetzt wurde (Taf. 7). FOLK (1971) beschreibt rhomboedrische Karbonate als ursprüngliche Bildungen in rezenten Calcretes. Deshalb wird angenommen, dass die vollständig ersetzten Kristalle und die hellorangen Säume durch eine Sammelkristallisation entstanden sind. Da in tonreicheren Abschnitten in der Lokalität Vatterode gut erkennbare Rhomboeder erhalten sind (DS: VA2.09), kann angenommen werden, dass sie auch hier die ursprüngliche Kristallform darstellen. Nach BAUSCH (1968) ist die Sammelkristallisation auf Gesteine mit einem geringen Tonanteil beschränkt. Die Neomorphose kann also nur in Bereichen stattfinden, in denen das Karbonat die Sedimentmatrix zuvor weitgehend verdrängt hat, oder wo primär keine größeren Tongehalte auftreten.

Mikro- bis grobkristalline, anhedrale Kalzite (S2, Sx) Im Profil R2 von Lodève bilden mikrokristalline, anhedrale Kalzite die kleinen Nodules innerhalb eines Hardpans (Kap. 4.5.8). Auch in der siliziklastenreicheren Matrix, die die Nodules umgibt, kommen diese Kalzite neben mikro- bis feinkristallinen Rhomboedern vor (Taf. 6). Die Kalzite erinnern an P2-Karbonate. Ursprüngliche Gefüge, wie eine aus P1- und P2-Karbonat bestehende Clotted Texture oder Circumgranular Cracks sind nicht erhalten. Deshalb werden die auftretenden, mikrokristallinen Karbonate als Sammelkristallisationen interpretiert.

In den Lokalitäten Llansteffan und Rock Hall werden Konkretionen größtenteils aus mikro- bis grobkristallinen, anhedralen Kalziten gebildet (DS: RH2.01, LST3.02). In Shandwick wurden gleichartige Kalzite makroskopisch erkannt. Kristallkontakte zwischen den Kalziten sind oft concavo-convex. Solche gebogenen Kristallflächen sind charakteristisch für neomorphe Karbonate (FOLK 1965, BATHURST 1975). Der Kalzit umschließt Siliziklasten und fleckenartige Ansammlungen von kleineren (krypto- bis mikrokristallinen) Karbonaten poikilotopisch (Taf. 8). In einigen Kristallen treten außerdem Einschlüsse von einzelnen Quarzkörnern, Karbonatkristallen und Hydroxiden auf, wobei die Quarzkörner an den Korngrenzen stark korrodiert sind. Im Dünnschliff LST3.02 kommen bei größeren Kristallen vereinzelt gezackte Kristallgrenzen vor, die nach BATHURST (1975) und TUCKER (1985) ebenfalls auf eine Sammelkristallisation von kleineren Karbonaten schließen lassen. Diese Eigenschaften unterscheiden die Kalzite klar von mesogenetischen Zementen (BATHURST 1975, FÜCHTBAUER 1988).

Die in den fleckigen Aggregaten auftretenden Karbonate erinnern in den Lokalitäten Rock Hall und Llansteffan (DS: RH2.01, LST1.04, Taf. 8) deutlich an P1- und P2-Karbonate pe-

dogenen Ursprungs. Größere, anhedrale Kristalle in diesen Flecken zeigen, dass auch hier die Sammelkristallisation eingesetzt hat.

Nur aus der Lokalität Llansteffan liegen Elementbestimmungen vor. Hier wurden mikrokristalline Kalzite untersucht, die um oder innerhalb fleckiger Aggregare auftraten. Es sind LMC mit durchschnittlich 2,4 Mol% Mg (Anh. IV). Der Fe-Gehalt ist mit 0,2 Mol% sehr gering. Das ist ungewöhnlich für Karbonate, die während der Versenkungsdiagenese entstehen (FÜCHTBAUER 1988). Mikro- bis feinkristalline Kalzite mit geringen Fe-Gehalten werden z.B. von SAIGAL & BJØRLYKKE (1987) als Produkte der frühen Versenkungsdiagenese beschrieben. Die Autoren deuten sie allerdings als Zemente, obwohl das fleckenartige Auftreten innerhalb anderer Kalzitgenerationen und gezahnte Kristallgrenzen auf eine Neomorphose hinweisen (s.o.). Eine aggradierende Neomorphose wird relativ selten in klastischen Gesteinen beschrieben.

Die neomorphen Kalzite aus Llansteffan unterscheiden sich in den Fe-Gehalten nicht wesentlich von den in anderen Lokalitäten gemessenen P1- und P2-Karbonaten. Gegenüber späteren, bei der Telogenese entstandenen Kalziten (Kap. 5.8) haben sie jedoch leicht erhöhte Werte, die vermutlich auf eine Genese unter reduzierenden Bedingungen bei relativ eisenarmen Lösungen zurückzuführen sind. Die Sr-Gehalte liegen mit durchschnittlich 504 ppm etwas über den Gehalten der pedogener Kalzite (Kap. 5.1). Nach BOLES (1998) kann zusätzliches Strontium aus alterierten Plagioklasen in spät-diagenetische Kalzite eingebaut werden.

In der Lokalität Llansteffan werden zwei Generationen von neomorphen Kalziten unterschieden. Die neomorphen Kalzite, die im Schliff LST1.04 beobachtet werden, sind mikro- bis feinkristallin. In der Nähe von Styliolithen sind die Kristalle generell etwas größer. Zum Teil besitzen sie ein deutliches Längenwachstum senkrecht zu diesen. Dementsprechend war die partielle Rekristallisation in Bereichen starker Drucklösung (Styliolithen) besonders effektiv und die Sammelkristallisation wird zeitlich mit der Styliolithenbildung (Kap. 5.4) korreliert. Im Dünnschliff LST3.02 sind die neomorphen Kalzite generell größer (mikro- bis grobkristallin). Die Anfärbung mit Alizarin-S zeigt, dass Einzelkristalle, die als Einschlüsse in großen Kristallen auftreten, aus Dolomit und Kalzit bestehen. Die Sammelkristallisation folgt demnach einer Dedolomitierung (Kap. 5.5). Beispiele für eine derartig komplexe Karbonatgenese (Dolomitierung, Rekalzitierung, Neomorphose) geben z.B. MOORE (1971) und ADAMS et al. (1986). CLARK (1980) rechnet ähnliche grobkristalline Kalzite dagegen der Dedolomitierung zu. Die Kalzite sind aber mit anderen in der Lokalität vorkommenden Dedolomiten nicht vergleichbar (Kap. 5.6) deshalb wird von einer neomorphen Bildung ausgegangen, die entweder während der Telogenese oder bei einer erneuten Versenkung stattgefunden hat. Nach MOORE (1971) ist die Sammelkristallisation von mikrokristallinen Dedolomiten unter Oberflächenbedingungen möglich. Die Hohlraumzemente im gleichen Profil deuten aber auf eine erneute Versenkung hin (Kap. 5.8).

In Rock Hall und Shandwick läßt sich der Zeitpunkt der Neomorphose nicht genau bestimmen. Gelängte Kristalle im Schliff RH2.01 belegen aber eine Entstehung unter gerichtetem Druck. Es wird von einer mesogenetischen Bildung ausgegangen.

5.4 Styliolithen

Styliolithen sind Anreicherungen von tonigem Material, das bei der Drucklösung von Karbonat als unlöslicher Rückstand erhalten bleibt (FÜCHTBAUER 1988). Es treten sehr dünne, lagige (Faserflächen nach TUCKER 1985) oder säulenförmig gezackte (Styliolithen i.e.S.) Tonsäume

im Gestein auf. Tonminerale begünstigen die Lösung von Karbonat, dass im angrenzenden Gestein in Poren oder weniger tonhaltigen Bereichen sofort wieder ausgeschieden werden kann. Styliolithen kommen in sehr vielen Karbonathorizonten der untersuchten Lokalitäten vor. Selbst in den Lokalitäten Vatterode und Campsie, in denen scheinbar pedogene Karbonattypen erhalten blieben, wurden Styliolithen angetroffen, die eine Umlösung von Karbonat belegen.

CLARK (1980) und LANGBEIN et al. (1982) nehmen im allgemeinen Versenkungstiefen von 600 m für das Einsetzen von Drucklösung an. Vermutlich ist eine Styliolithenbildung aber auch schon bei geringeren Tiefen möglich (LANGBEIN et al. 1982, BATHURST 1983, JUDERSLEBEN & VOIGT 1993).

5.5 Dolomitisierung

Mikro- bis grobkristalline, rhomboedrische Dolomite (D1) In der Lokalität Lydney Harbour bestehen die verschiedenen Karbonatkonkretionen überwiegend aus Dolomit. Makroskopisch können in den weitgehend sedimentfreien Konkretionen fein- bis mittelkristalline Dolomitrhomboeder erkannt werden. Zumeist sind die Interngefüge der Konkretionen zerstört, in einigen Dolomitkonkretionen sind jedoch kleinere Konkretionen mit Circumgranular Cracks und Crystallaria zu erkennen (Kap. 4.1.2). Sie sind oft nur als Geisterstrukturen erhalten und durch Dolomit ersetzt. Die Anfärbung mit Alizarin-S zeigt aber auch feinere Kalzitkristalle in den Konkretionen an, die möglicherweise vor dem Dolomit ausgefällt wurden. Auch Konkretionen, die als ehemalige Grundwasserbildungen angesprochen werden, sind durch Dolomit ersetzt worden. Die Dolomite sind nicht auf konkretionäre Abschnitte begrenzt. Zusätzlich wird das siliziklastische Sediment stellenweise von netzartigen Strukturen aus einem gleichartigen Dolomit durchsetzt.

In den beiden Kurzprofilen von Lodève treten in Sandsteinen und in Karbonathorizonten mit stark verdrängter siliziklastischer Matrix (Profil R2) ähnliche, fein- bis mittelkristalline, rhomboedrische Dolomite auf, die allerdings oft im Kern oder ganz rekalzitisiert sind (Kap. 5.6). Sie umschließen die Sedimentkörner poikilotopisch. In den Sandsteinen sind keine Geisterstrukturen mehr erhalten, die direkt auf eine vorherige Präzipitation von anderem Karbonat hinweisen. In dem als Hardpan gedeuteten Kalkstein und im lakustrinen Horizont (Kap. 4.5.8) sind dagegen Geisterstrukturen von vorher existierendem Karbonat vorhanden, die ein Replacement belegen.

Die Dolomite der Lokalität Lydney Harbour sind nach RDA (Anh. III) weitgehend stöchiometrisch, die aus dem Lodève weisen dagegen einen deutlichen Ca-Überschuß auf (freundl. mündl. Mitt. Herr Körner, TU Freiberg). Die Anfärbung von Dünnschliffen beider Lokalitäten zeigt keine erhöhten Fe-Gehalte in den Dolomiten. Oft werden Fe-Dolomite und Ankerite als spätdiagenetische Bildungen erwähnt (FÜCHTBAUER 1988, GARCIA et al. 1998, MORAD et al. 1998). Triassische Sandsteine aus Spanien weisen jedoch vergleichbare mesogenetische Dolomite mit geringen und nur selten höheren Fe-Gehalten auf (MORAD et al. 1995). Ihre Ca-Gehalte variieren zwischen 51,3 - 58,2 Mol%. Nach GAUPP et al. (1993) ist die mesogenetische Entstehung Fe-reicher Dolomite in Rotliegend-Sandsteinen des randlichen Norddeutschen Beckens an die Migration saurer Lösungen aus benachbarten Gesteinen gebunden. Deshalb sind sie räumlich auf Bereiche beschränkt, in denen durch die Grabentektonik karbonische Kohleflöze lateral an die Rotliegendesedimente stoßen. Weitere Untersuchungen mittels Mikrosonde und Kathodenlumineszenz wurden nicht durchgeführt.

Euhedrale, generell gröberkristalline Dolomite und Ankerite werden von verschiedenen Bearbeitern als mesogenetische Bildungen in Sandsteinen beschrieben (SPÖTL & WRIGHT 1992, GARCIA et al. 1998, WORDEN & MATRAY 1998). Es muß allerdings zwischen hohlraumfüllenden Dolomitementen der sehr frühen Versenkungsdiagenese oder Telogenese (z.B. BOLES 1998, WORDEN & MATRAY 1998) und durch Replacement, bei größerer Versenkung entstandenen Dolomiten unterschieden werden (z.B. MORAD et al. 1995). Letztere sind vermutlich gleichkörniger ausgebildet als die in Oberflächennähe ausgeschiedenen Dolomite (vgl. GARCIA et al. 1998). Reliktische Gefüge vorhergehender Karbonate belegen in den Profilen von Lydney Harbour und Lodève das Replacement. Die Dolomite sind stark gefügezerstörend. Da in den Lodève-Profilen Dolomitrhomboeder in Calcretes, in fluviatilen Sandsteinen und in lakustrinen Karbonaten vorkommen, ist eine gemeinsame, faziesunabhängige Genese anzunehmen. Mikrokristalline Dolomitrhomboeder in Old Red Sedimenten der Kinneswood Formation werden von WRIGHT et al. (1993) ebenfalls als spätdiagenetische Bildungen interpretiert. Von JUDERSLEBEN & VOIGT (1993) wird angenommen, das die Dolomitisierung von Styliolithen ausgeht, die als Lösungsbahnen dienen. Auch CLARK (1980) vermutet, das Drucklösung und mesogenetische Dolomitisierung unter ähnlichen Druck- und Temperaturbedingungen einsetzen.

5.6 Rekalzitisierung

Im Profil R2 von Lodève und in anderen Lokalitäten (Rothenburg, Llansteffan), kommen Kalzite vor, die in ihrer Ausbildung stark an die P1- und P2-Karbonate der Lokalitäten Vatterode und Campsie erinnern. Sie sind krypto- bis mikrokristallin ($\varnothing$ 5 - 40 μ m) und anhedral, unterscheiden sich jedoch in Auftreten und Verteilung von den P1- und P2-Karbonaten. Die R1-Kalzite bilden keine Clotted Textures aus zwei unterschiedlichen Kristallgrößen, kleinere und größere Kristalle sind vielmehr heterogen durchmischt. In den genannten Lokalitäten bilden sie vereinzelt größere rhomboedrische Gefüge nach, die häufig von Hydroxidsäumen umgeben werden. In Rothenburg und dem Lodève-Becken ersetzen sie pedogene, grundwasserassoziierte und lakustrine Karbonate. Da sie nicht faziesgebunden sind, werden sie als spätdiagenetische Bildung gedeutet.

Die krypto- bis mikrokristallinen Kalzite der Lokalität Rothenburg sind Low-Magnesium-Kalzite. Im Vergleich zu den verschiedenen frühdiaagenetischen Kalziten der Lokalität Campsie sind die Mg-Gehalte aber leicht erhöht ($\varnothing$ Mg: 1,2 Mol%, Anh. IV). Die Fe-Gehalte sind dagegen nicht signifikant höher ($\varnothing$ Fe: 0,3 Mol%). Auch in den Mn- und Sr-Gehalten sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Die Sr-Gehalte liegen in Rothenburg zwischen 203 und 338 ppm.

Nach AL-HASHIMI & HEMINGWAY (1973) und RICHTER (1985) zeigen rhomboedrische Geisterstrukturen eine Rekalzitisierung eines zuvor existierenden Dolomites an. Oft bleiben nur rhomboedrische Hydroxidsäume erhalten, die während der vorangehenden Dolomitisierung entstanden sind (RICHTER 1974). Deshalb ist die sichere Erkennung von Dedolomiten schwierig, wenn der Dolomit vollständig durch Kalzit ersetzt ist (MORAD 1998). In wenigen RDA-Bestimmungen der Lokalität Llansteffan wurden geringe Dolomitgehalte festgestellt (Anh. III), die die Deutung des Kalzits als Dedolomit unterstützen. In angefärbten und mittels EMS untersuchten Dünnschliffen konnte der Dolomit allerdings nicht lokalisiert werden.

In einigen Abschnitten der beiden Kurzprofile von Lodève werden rhomboedrische Dolomite durch große Kalzit-Einkristalle ersetzt. Das Wachstum beginnt zumeist im Inneren des Dolo-

mitrhomboeders und setzt sich nach außen fort, bis ein einzelner Kalzit den ganzen Dolomitekristall pseudomorph nachbildet (Taf. 4). Ein solches Replacement von Dolomit durch sogenannte equigranulare (HUTTEL & MAUSFELD 1991) Dedolomite wird auch aus reinen Karbonatgesteinen beschrieben (CLARK 1980). In den Dünnschliffen der Lodève-Profilen ist es ebenfalls auf relativ reine Karbonate beschränkt, während in siliziklastenreicheren Schliffen inequigranulares Replacement durch kleinere Kalzitkristalle vorherrscht.

Nach MORAD et al. (1995) findet die Rekalzitisierung von Dolomit in Sandsteinen oberflächennah während der Telogenese statt. AL-HASHIMI & HEMINGWAY (1973) finden in unterdevonischen Karbonatgesteinen Schottlands ebenfalls eine Dedolomitisierung, die dort an rezente Küstenaufschlüsse gebunden ist. Bei gleichartigen Aufschlüssen aus dem Inland fehlen die Dedolomite. Wenn während der Versenkung genügend CO₂ in den Lösungen zur Verfügung steht, kann eine Rekalzitisierung auch während der Versenkungsdiagenese stattfinden (CLARK 1980, RICHTER 1985, JUDERSLEBEN & VOIGT 1993). CO₂-haltige und deshalb saure Lösungen sollten jedoch zur Ausfällung Fe-reicher Karbonate führen (GAUPP et al. 1993). Demgegenüber sprechen geringe Fe-Gehalte von Dedolomiten für eine Bildung im oberflächennahen, oxidierenden Milieu (MORAD et al. 1995). Es läßt sich deshalb für alle Lokalitäten eine mit dem Wiederaufstieg des Gesteins verbundene Rekalzitisierung annehmen. Das Auftreten von Redolomiten (Kap. 5.7) steht zunächst im Widerspruch zu dieser Annahme.

5.7 Redolomitisierung

Krypto- bis mikrokristalline, anhedrale Dolomite, mikrokristalline, subhedrale Dolomite (RD) Im Profil Rothenburg 1 bestehen lagig angeordnete Konkretionen mit intern erhaltener Schichtung aus Dolomit (Anh. III). Das Gefüge aus Siliziklasten und Mudpebbles (Kap. 4.5.2) ist innerhalb der Konkretionen deutlich weniger kompaktiert als im umgebenden Sediment. Die Konkretionen wurden deshalb bereits vor der Versenkung der Gesteine zementiert. Die räumliche Verteilung und der interne Aufbau der Konkretionen entspricht den in den Lokalitäten Rock Hall und Pease Bay beschriebenen grundwasserassoziierten Konkretionen. Die Konkretionen werden aber nicht von einem poikilotopischen G1-Kalzit gebildet, sondern bestehen in der Lokalität Rothenburg aus einem krypto- bis mikrokristallinen ($\varnothing$ 5 - 40 μ m), anhedralen Dolomit, in den vereinzelt, mikrokristalline ($\varnothing$ 20 - 70 μ m), subhedrale Dolomite eingeschaltet sind (DS: RO1.03). Letztere sind klar und zeigen im Durchlicht keinen Zonaraufbau. Die kleineren anhedralen Dolomite bilden teilweise größere ($\varnothing$ 70 - 150 μ m) Rhomboeder nach, die manchmal von dünnen Hydroxidhäutchen begrenzt werden. Sie müssen deshalb als Geisterstrukturen größerer Dolomite gedeutet werden (Kap. 5.6, RICHTER 1974).

Die einzelnen subhedralen Dolomite und die erkennbaren Geisterstrukturen deuten einen präexistierenden euhedralen, fein- bis mittelkristallinen Dolomit an, wie er in den Lokalitäten Lydney Harbour und Lodève noch vorhanden ist. Dieser wurde vermutlich durch den anhedralen, deutlich feineren Dolomit ersetzt. Eine gleichartige Mikrostruktur tritt in einer Einzelprobe (Handstück C3) aus dem Lodève-Becken auf. Im Dünnschliff (DS: C3, Taf. 8) zeigen dicht beieinander liegende anhedrale Dolomite ein gemeinsames Auslöschen unter gekreuzten Nicols, das größere Rhomboeder imitiert. Dadurch wird die sekundäre Bildung der anhedralen Dolomite aus präexistierenden Dolomitrhoemboedern belegt. Eine vorhergehende Rekalzitisierung erscheint

wegen der in verschiedenen Lokalitäten vorkommenden, sehr ähnlichen Dedolomite (Kap. 5.6) wahrscheinlich.

Im Profil Rothenburg 1 sind wahrscheinlich frühdiagenetische, meteorisch phreatische Kalzitemente vollständig durch die beiden Dolomitgenerationen (D1, RD) ersetzt worden. In der Probe C3 aus dem Lodève-Becken wurde dagegen eine vermutlich pedogen entstandene Konkretion dolomitisiert. Die Dolomitisierung ist deshalb nicht faziesabhängig und meso- oder telogenetisch. CLARK (1980) geht von einem Auftreten von Redolomiten bei Versenkungstiefen von über 1500 m aus. Dies widerspricht der Annahme, dass die zuvor gebildeten Dedolomite der Lokalität Rothenburg oberflächennah gebildet wurden. Es wäre zudem mit einer weiträumigen Dolomitisierung des Gesteins zu rechnen. Die in räumlicher Nähe aufgenommenen Profile Rothenburg 1 und 2 (Abb. 18) belegen jedoch eine kleinräumige Dolomitisierung. Es wird deshalb von einer oberflächennahen Redolomitisierung ausgegangen. Das überwiegend dolomitische Profil Rothenburg 1 befindet sich in der Nähe einer vermuteten Störung. Wahrscheinlich haben Fluide, die entlang der Störung in das Gestein migrieren konnten zu einer partiellen Dolomitisierung geführt.

5.8 Kluft- und Hohlraumzemente

In fast allen Lokalitäten kommen in zumeist senkrecht zur Schichtung verlaufenden Klüften mikro- bis grobkristalline, subhedrale Kalzite vor. gleichartige Kalzite treten auch in stark verbreiterten Circumgranular Cracks und Crystallaria auf. Die zumeist nach innen größer werdenden Kristalle sind nach FÜCHTBAUER 1988 typisch für Karbonatzemente in sich erweiternden Klüften (K1) und Hohlräumen (H1, H2). Gemeinsam ist allen Zementen in Klüften und Hohlräumen ein sehr ähnlicher Chemismus. Es sind LMC (Anh. IV), die im Vergleich mit allen anderen Karbonatphasen an FeCO_3 angereichert sind, dafür aber erhöhte Mn-Gehalte aufweisen. Die geringen bis garnicht vorhandenen Fe-Gehalte weisen auf eine Bildung unter oxidierenden Bedingungen hin, die auf einen Einfluß von oberflächennahen meteorischen Wässern schließen läßt. Gleichzeitig treten allerdings oft Zwillingsbildungen und gebogene Spaltflächen in einzelnen Kristallen auf, die als Hinweis auf gerichtete Drucke gewertet werden (ADAMS et al. 1986, SCHOLLE 1979).

Für die Kluftentstehung kann in den verschiedenen Lokalitäten kein einheitlicher Zeitpunkt festgelegt werden. Es können innerhalb einer Lokalität mehrere Generationen von Klüften auftreten (DS: LST1.04). Für die Hohlraumzemente sind noch unterschiedlichere Entstehungszeitpunkte möglich. Sie sind z.B. synsedimentären und frühdiagenetischen Ursprungs (z.B. Wurzelbahnen, frühe Lösungshohlräume, H1), oder während der Telogenese an Schwächezonen gebildet worden (erweiterte Crystallaria und Granular Cracks, H2). Da die geochemischen Bedingungen während Eo- und Telogenese ähnlich sind (MORAD 1998), ist die exakte Feststellung des Zementalters nicht immer möglich. Die Zemente sind nicht durch Rekristallisation von bereits vorhandenen Karbonat entstanden und deshalb in ihrer Zusammensetzung vergleichsweise unabhängig. Die sehr ähnliche Isotopenzusammensetzung von Kluft- und Hohlraumzementen und anderen Karbonaten im Gestein, die in vielen Lokalitäten auftritt, spricht allerdings für eine Fällung aus Lösungen, die mit von zuvor im Gestein gelösten Karbonat gesättigt waren. Deshalb wird angenommen, dass die meisten Klüfte und Hohlräume erst beim Wiederaufstieg durch spätdiagenetische Zemente verfüllt wurden.

5.9 Diageneseverlauf

Ein Vergleich der verschiedenen Lokalitäten hinsichtlich ihres Diageneseverlaufs ist wegen der ganz unterschiedlichen Herkunft nur in groben Zügen möglich. Auch wenn z.B. in permokarbonischen und devonischen Lokalitäten verschiedener Becken sehr ähnliche diagenetische Bildungen erkannt wurden, können diese nicht unbedingt identischen Diagenesestadien zugeordnet werden. Unterschiedliche tektonische Entwicklungen und verschiedene Nachbargesteine führen zu einfachen oder sehr komplexen Diageneseverläufen. Folglich sind nicht alle Karbonattypen, die während eines Diagenesestadiums auftreten können in jeder Lokalität verwirklicht. Abb. 20 gibt einen Überblick über die vorkommenden Karbonatgenesen und ihre relative zeitliche Einordnung. Generell haben die Lokalitäten mindestens eine eo-, meso- und telogenetische Entwicklung durchgemacht (vgl. 3). Die Diagenesestadien lassen sich zumeist gut an den auftretenden Karbonaten ablesen. In der Lokalität Llansteffan deuten die auftretenden Karbonate auf eine wiederholte Versenkungdiagenese hin, die sich mit der tektonischen Entwicklung in diesem Gebiet deckt (Kap. 3.1.1). Bei Lokalitäten ohne eindeutige Bodenbildung wurde auf die eingehende Untersuchung der Karbonatgenesen verzichtet. Das Fehlen eines bestimmten Karbonattyps in einer Lokalität in Abb. 20 bedeutet deshalb nicht, dass die Gesteine nicht ein entsprechendes Diagenesestadium durchlaufen haben.

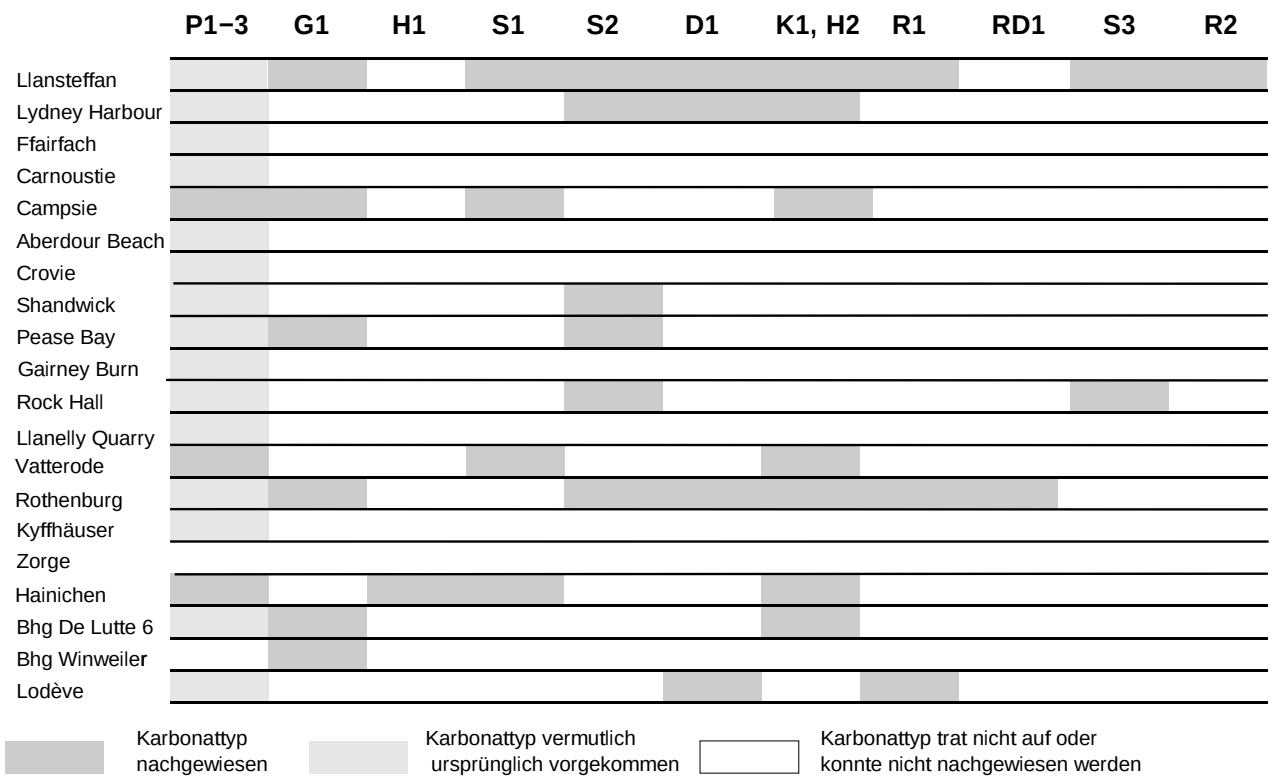
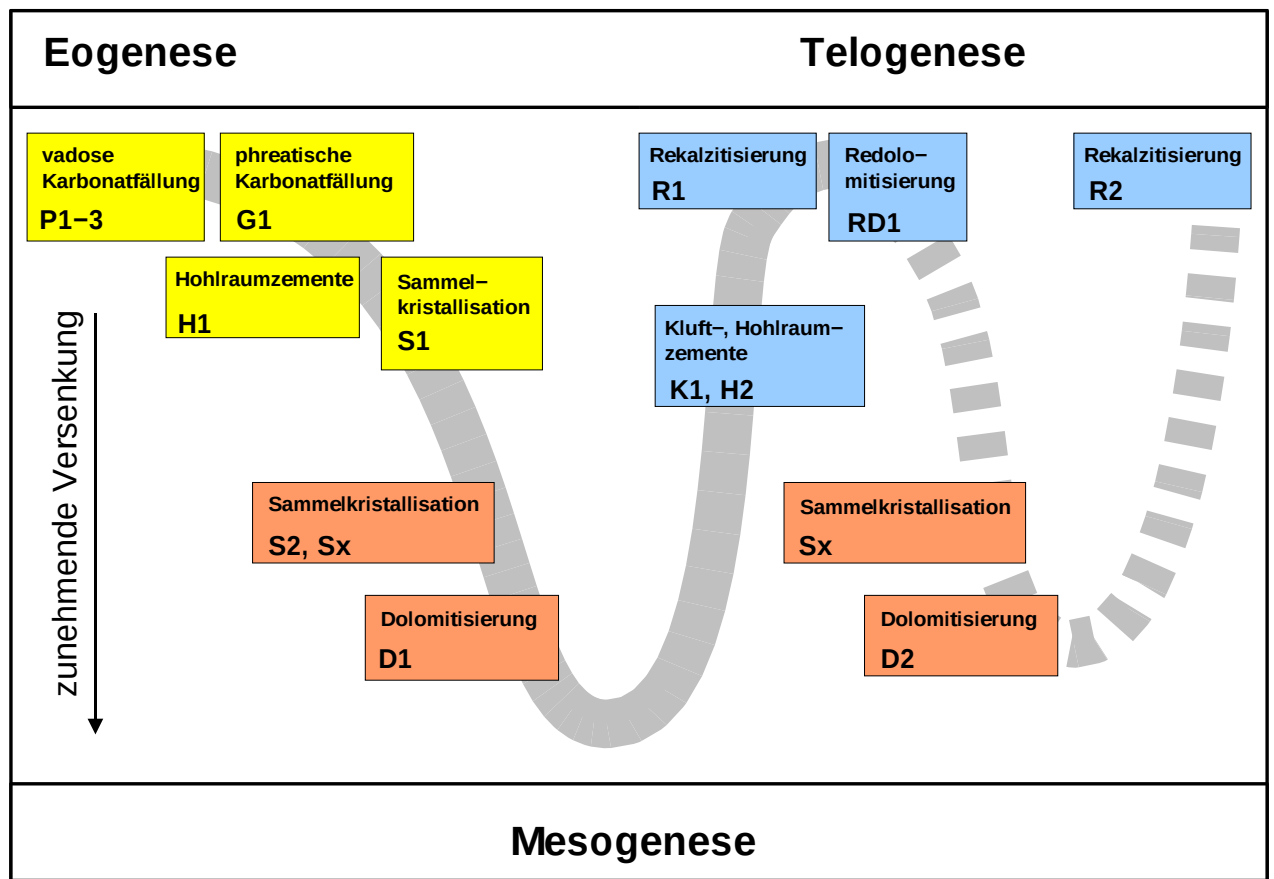


Abb. 20: Einordnung der untersuchten Lokalitäten in einen generalisierten Diageneseverlauf

6 Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopie

Im Folgenden werden die in den einzelnen Lokalitäten ermittelten Kohlenstoff- (C-) und Sauerstoff- (O-)Isotopenwerte vorgestellt und diskutiert. Für die Bewertung der Isotopenwerte müssen Karbonatfazies und Karbonattyp einzeln bestimmt und voneinander getrennt betrachtet werden.

- Die Karbonatfazies beschreibt die Bedingungen, unter denen sich ein Karbonat **erstmalig** im Sediment gebildet hat. Sie ergibt sich aus den im Kap. 4 festgestellten Sedimenteigenschaften. Um die Karbonatfazies unterschiedlicher Lokalitäten miteinander vergleichen zu können wurde ein hierarchisches Ordnungssystem geschaffen. Jede Probe kann zumindest in der ersten Ordnung klassifiziert werden (Anh. V).
- Die auftretenden Karbonattypen wurden mit An- und Dünnschliffen bestimmt. Sie entsprechen nicht unbedingt dem ursprünglichen Karbonat sondern klassifizieren das jetzt vorhandene Karbonat. Die Karbonattypen wurden bereits im Kap. 5 vorgestellt und hinsichtlich ihrer Entstehung gedeutet. Sie lassen Rückschlüsse auf eine eventuelle diagenetische Überprägung zu.

Die im Text und in den Tabellen (Anh. V) verwendeten Abkürzungen für Karbonatfazies und -typ werden auf Seite 142 erläutert.

6.1 Unterdevon

Lokalität Llansteffan In der Lokalität Llansteffan wurden die leichtesten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller untersuchten Lokalitäten gemessen ($\emptyset$ -11,5‰, Anh. V). Alle drei aufgenommenen Profile wurden beprobt.

Im Profil Llansteffan 1 weisen die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte untereinander eine Differenz von 4,4‰ auf (Abb. 21, Anh. V). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ehemals pedogener Karbonate (PK-Fazies) liegen jedoch bis auf eine Ausnahme sehr dicht beieinander ($\emptyset$ -9,5‰, Δ 0,3‰, Abb. 21). Sie gehören insgesamt drei Bodenbildungen an (1 Protosol, 2 Vertisols). In keinem der Böden läßt sich eine Tiefenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erkennen (Anl. 1 - 5). Auch eine Hohlraumfüllung (HF-Fazies) besitzt keine signifikant anderen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (-9,6‰). Die O-Isotopie ist bei fast allen Proben sehr ähnlich ($\emptyset$ -12,3‰, Δ 0,6‰). Die einzige Ausnahme ist die zuvor genannte Hohlraumfüllung (-8,9‰).

Lediglich zwei Proben, die im Bereich einer schichtparallelen Störungsbahn (Kap. 4.1.1) entnommen wurden, zeigen deutlich leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abb. 21): Das ursprünglich pedogene Karbonat am Rand dieser Störung (-12,9‰) unterscheidet sich nur wenig von einer Kluftfüllung (-13,8‰), die in der Störungsbahn ausgeschieden wurde. In ihren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sind sie nicht von den anderen Karbonaten zu unterscheiden (-12,3‰).

Im Profil Llansteffan 2 liegen die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller Karbonate noch dichter beieinander als im Profil Llansteffan 1 ($\emptyset$ -11,6‰, Δ 2,7‰, Abb. 21). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der PK-Fazies zeigen keine Abhängigkeit von ihrer Position im aufgeschlossenen Bodenprofil (Anl. 6). Zwischen Basis und Top des Protosols variieren die Werte lediglich um 0,7‰, obwohl ein weitgehend vollständiges Bodenprofil aufgeschlossen ist (Kap. 4.1.1). Mit durchschnittlich -11,7‰ sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der PK-Fazies im Profil Llansteffan 2 deutlich leichter als die des Profils Llansteffan 1. Mesogenetische Karbonate (MZ-Fazies), die die Sandsteine zementieren (Kap. 5.3), besitzen

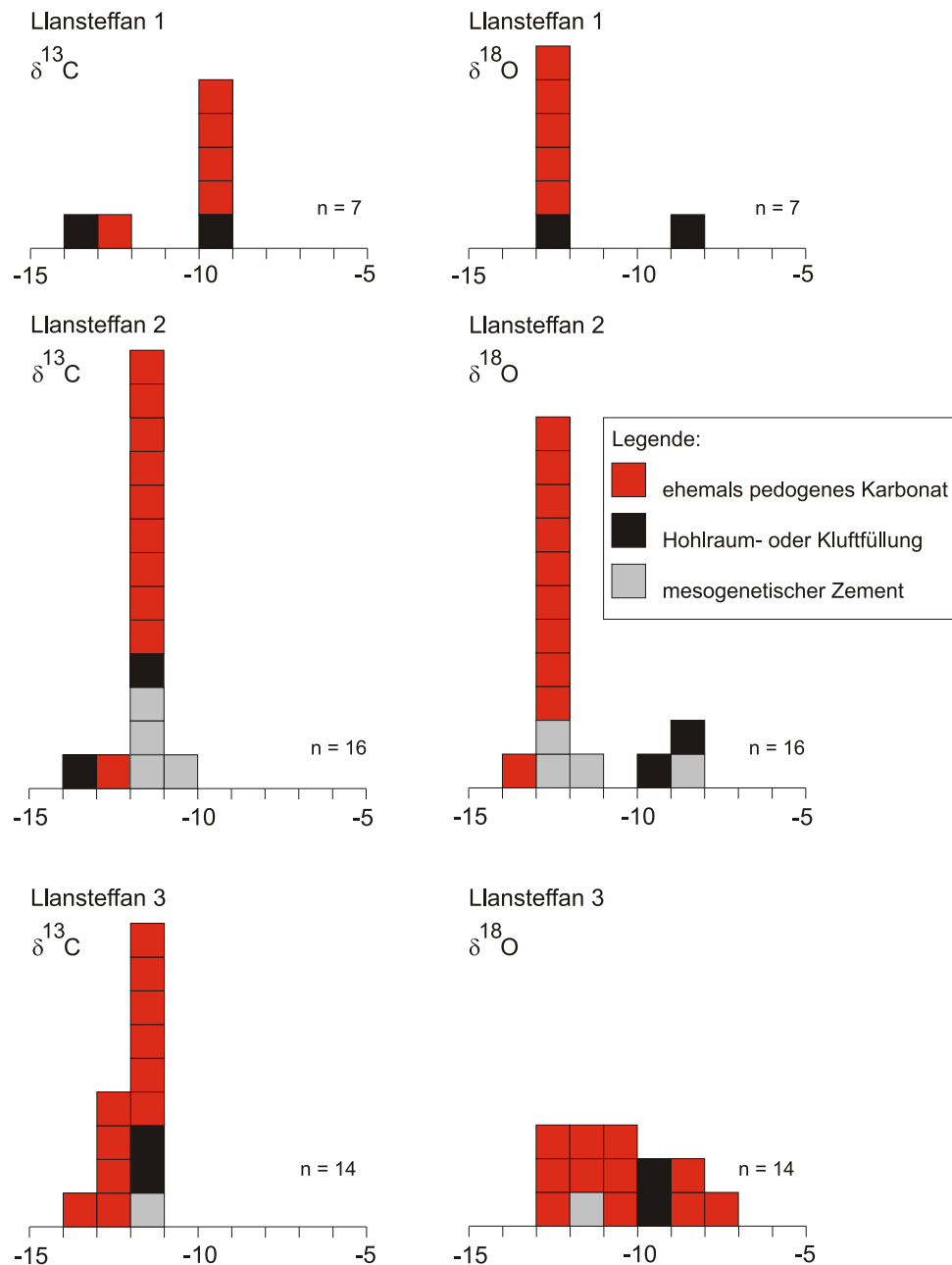


Abb. 21: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den einzelnen Profilen der Lokalität Llansteffan.

$\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($\bar{x}$ -11,1‰) die den pedogenen Karbonaten weitgehend entsprechen (Abb. 21). Bis auf eine Ausnahme (Probe ISLST08: $\delta^{18}\text{O}$ = -8,9‰) ist die MZ-Fazies auch in ihren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ($\bar{x}$ -12,4‰) nicht eindeutig von der PK-Fazies ($\bar{x}$ -12,7‰) zu unterscheiden. Die Hohlraumzemente unterscheiden sich in der C-Isotopie ($\bar{x}$ -12,3‰) wenig von pedogenen und mesogenetischen Karbonaten. Dafür besitzen sie deutlich schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($\bar{x}$ -8,9‰) als die anderen Karbonatfazies ($\bar{x}$ -12,6‰). Ein ähnlich schwerer $\delta^{18}\text{O}$ -Wert um -9‰ wurde bereits in der Hohlraumfüllung des Profils Llansteffan 1 festgestellt.

Im Profil Llansteffan 3 liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wiederum dicht beieinander ($\bar{x}$ -11,9‰, Δ 2,0‰, Anh. V). Die ursprünglich pedogenen Karbonate des Profils Llansteffan 3 besitzen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die denen des Profils Llansteffan 2 ähneln ($\bar{x}$ -12,0‰, Abb. 21). Innerhalb des aufgeschlossenen Vertisols sind keine tiefenabhängigen Unterschiede in der C-Isotopie festzustellen (Anl. 7).

Andere Karbonattypen wie Hohlraumfüllungen ($\delta -11,7\text{‰}$) und ein mesogenetischer Zement ($-11,1\text{‰}$) haben kaum abweichende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Lediglich ein Kalzit der PK-Fazies, der eine Wurzelbahn füllt, ist etwas leichter ($-13,1\text{‰}$). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der meisten ursprünglich pedogenen Karbonate liegen in einem Intervall zwischen $-10,0$ und $-13,0\text{‰}$ ($\delta -11,4\text{‰}$, Abb. 21). Sie unterscheiden sich nicht wesentlich von der MZ-Fazies ($\delta -11,9\text{‰}$). Einige Karbonate der PK-Fazies weisen allerdings schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf, die zwischen $-7,2\text{‰}$ und $-8,1\text{‰}$ ($\delta -7,8\text{‰}$) liegen. Sie sind damit etwas schwerer, als die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Hohlraumfüllungen ($\delta -8,9\text{‰}$).

Die Karbonate der Lokalität Llansteffan haben eine mehrfache Umkristallisation erfahren, die sich durch die Untersuchungen belegen läßt (Kap. 5). Die Rekristallisation umfasst unter anderem zwei Sammelkristallisationen, die Dolomitisierung und die Rekalzitisierung. Die einzelnen Prozesse lassen sich jedoch nicht mehr in einer unterschiedlichen Isotopie verschiedener Karbonattypen ablesen. Die große Ähnlichkeit der meisten pedogenen Karbonate, in den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, mit den mesogenetischen Zementen deutet auf eine starke Veränderung der pedogenen Karbonate hin. Die erste mesogenetische Sammelkristallisation (S2) und die Zementation sind vermutlich zeitgleich ablaufende Prozesse. Beide führen zu einer ersten Angleichung von Isotopenwerten, weil sie mit der Umlösung von bereits vorhandenem (pedogenen) Karbonat verbunden sind. Da auch bei der Dolomitisierung eine Umlösung von Karbonat stattfindet, sollte sie ebenfalls zu einer Angleichung der Isotopenwerte führen, wenn sie das gesamte Gestein betrifft. Da die Dolomitisierung auf der bakteriellen Fermentation von organischem Material beruht, ist eine Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um wenige Promille zu erwarten (LAND 1980, HOEFS 1997). Ein solcher Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten kann in der Lokalität Llansteffan jedoch nicht festgestellt werden. Die spätdiagenetisch einsetzende, fast komplette Rekalzitisierung hat vermutlich zu den insgesamt sehr leichten C-Isotopenwerten geführt. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind in den Abschnitten des Profils Llansteffan 3, in denen eine zweite Sammelkristallisation (Sx) zu erkennen ist, etwas schwerer und ähneln denen der Hohlraumfüllungen. Die relativ schweren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte können auf eine Umkristallisation bei geringer Versenkung unter dem Einfluß meteorischer Wässer zurückgeführt werden. Das deckt sich gut mit der geringen posttriassischen Bedeckung der ORS-Sedimente im Gebiet um Llansteffan (Kap. 3.1.1). Die Hohlraumfüllungen sind zumeist frühe Bildungen (z.B. Circum- und Innergranular Cracks), die aber während der Telogenese durch Druckentlastung stark erweitert wurden. Der Einfluß meteorischer Wässer hat vermutlich zur Erhöhung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte geführt.

Im Bereich der Störungsbahn in Profil Llansteffan 1 (Proben: ISLST68 u. ISLST69) und in einer Wurzelbahn aus Profil Llansteffan 3 (ISLST34) wurden etwas leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen, die nicht von der Karbonatfazies abhängig sind. In allen drei Proben kann aber ein direkter Kontakt zu organischem Material bemerkt werden: Die Störungsbahn befindet sich im Bereich eines vermuteten Histic Epipedon (Kap. 4.1.1, Anl. 1) und in der Wurzelbahn sind deutlich organische Reste zwischen den Kalziten zu erkennen. Vermutlich wurde isotopisch leichter Kohlenstoff aus den Pflanzenresten in das Karbonat inkorporiert. Dieser Einbau hat wahrscheinlich erst meso- bis telogenetisch stattgefunden, da die verschiedenen Proben trotz unterschiedlicher Karbonatfazies sehr ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen.

Eingesetzt in das Unterdevon-Modell (Kap. 2.3.2), ergeben die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ehemals pedogenen Karbonate sehr geringe atmosphärische CO_2 -Gehalte (Llansteffan 2: 400 bis 670 ppm(V), Llansteffan 3: 390 bis 660 ppm(V)). Sie entsprechen in etwa den heutigen CO_2 -Gehalten. Derartig niedrige CO_2 -Konzentrationen sind vor einer starken Besiedlung terrestrischer Habitate durch

die Pflanzenwelt unwahrscheinlich. Sie werden bisher in keinem Modell postuliert (vgl. BERNER 1997, FRANÇOIS et al. 1993). Für die Modellierung wurden jeweils nur solche Proben benutzt, die unterhalb 40 cm Bodentiefe im Paläoboden entnommen wurden und eine relativ geringe diagenetische Überprägung aufweisen (Llansteffan 2: ISLST04, ISLST14, ISLST19, Llansteffan 3: ISLST36, ISLST53). Aufgrund der sich ergebenden niedrigen CO₂-Konzentrationen ist neben der erkennbaren Angleichung der C-Isotopenwerte innerhalb einzelner Bodenprofile eine gemeinsame Veränderung aller C-Isotopenwerte zu leichteren Werten wahrscheinlich. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Lokalität Llansteffan sind wegen dieser meso- und telogenetischen Veränderungen für die Abschätzung atmosphärischer CO₂-Gehalte ungeeignet.

Lokalität Lydney Harbour In der Lokalität Lydney Harbour wurden von beiden Profilen Isotopenproben genommen. Zeitgleich zum ORS in Llansteffan entstandene Sedimente mit vergleichbaren Bodenbildungen weisen insgesamt deutlich schwerere C-Isotopenwerte auf (δ -8,3‰, Anh. V).

Ehemals pedogene Karbonate im Profil Lydney Harbour 1 sind durch ihre $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (δ -8,2‰, Δ 0,9‰) nicht von grundwasserassoziierten Karbonaten (δ -8,0‰, Δ 0,1‰) im selben Profil zu unterscheiden (Abb. 22). Die C-Isotopenverhältnisse ändern sich in beiden Bodenprofilen (Calciisol, Vertisol) nicht mit der Tiefenlage der Calcretes (Anl. 8). Auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Hohlraumfüllungen (δ -8,1‰, Δ 0,4‰) unterscheiden sich nicht klar von der PK-Fazies. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller Karbonate variieren etwas stärker als die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, zeigen aber keinen, bestimmten Karbonatfazies zuzuordnenden Trend (δ PK: 3,5‰, δ GW: 3,6‰, δ HF: 3,2‰, Abb. 22).

Im Profil Lydney Harbour 2 lassen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ebenfalls nicht eindeutig den verschiedenen Karbonatfazies zuordnen (Abb. 22). Ehemals pedogene Karbonate liegen bei durchschnittlich -8,5‰, mesogenetische Zemente bei -8,4‰. Wie im Profil Lydney Harbour 1 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der PK-Fazies weder im Protosol noch im Vertisol von ihrer Position im Bodenprofil abhängig (Anl. 9). Im Vergleich zum Profil Lydney Harbour 1 variieren die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller Karbonate stärker, aber auch hier lassen sich die Karbonatfazies nicht anhand unterschiedlicher O-Isotopenwerte auseinanderhalten (δ PK: 2,2‰, δ MZ: 2,0‰).

Alle aus der Lokalität Lydney Harbour entnommenen Isotopenproben sind Dolomite. Makroskopisch wurden bei zwei der drei Karbonatfazies (PK, HF) fein- bis mittelkristalline Rhomboeder erkannt, die das ursprüngliche Karbonat ersetzen (Kap. 5.5). Nur in den zementierten Silt- bzw. Feinsandsteinen konnten keine zuckerkörnigen Dolomite erkannt werden. Wahrscheinlich sind die Dolomite hier poikilotopisch ausgebildet, weil sie die Siliziklasten nicht stark genug verdrängt haben. Die komplette Überprägung der ursprünglichen Karbonate durch eine mesogenetische Dolomitisierung erklärt gut die geringe Varianz der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in beiden Profilen. Auffällig sind die vergleichsweise schweren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller Proben. $\delta^{18}\text{O}$ -Werte größer 0 wurden sonst nur in der Lokalität Rothenburg bestimmt. Dort sind sie ebenfalls mit einer mesogenetischen Dolomitisierung assoziiert (Kap. 6.5).

Da die C-Isotopenwerte verschiedener Karbonate in der Lokalität Lydney Harbour während der Dolomitisierung aneinander angeglichen und wahrscheinlich gleichzeitig stark verändert wurden, sind sie für eine Abschätzung des atmosphärischen CO₂ ungeeignet.

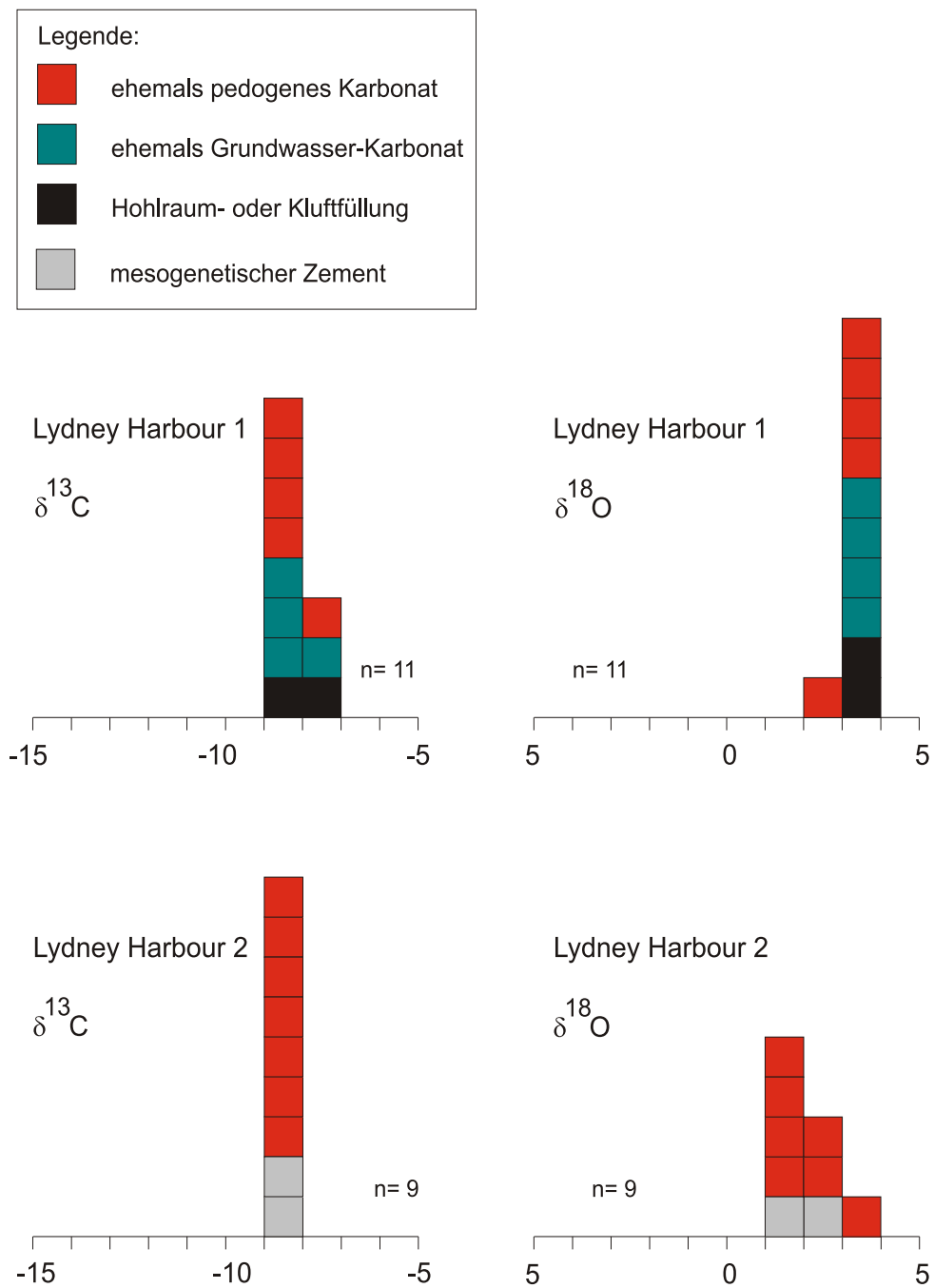


Abb. 22: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den einzelnen Profilen der Lokalität Lydney Harbour.

Lokalität Ffairfach Im Profil Ffairfach 1 ist ein geringer Unterschied von 1,1‰ zwischen dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der PK-Fazies und einer Hohlraumfüllung festzustellen (Abb. 23). Das in einer Calcrete Nodule gemessene PK-Karbonat ist mit -9,4‰ etwas schwerer als die PK-Fazies des Profils Ffairfach 2 (ø -10,6‰). Letztere unterscheidet sich in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten nicht von den Hohlraumfüllungen (ø -10,5‰) beider Profile. Sie zeigt außerdem keinen Trend zu schwereren Werten im oberen Abschnitt des aufgeschlossenen Protosols (Anl. 11 u. 12). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Hohlraumfüllungen (ø -10,5‰) beider Profile sind deutlich schwerer als die der Calcretes (ø -16,1‰).

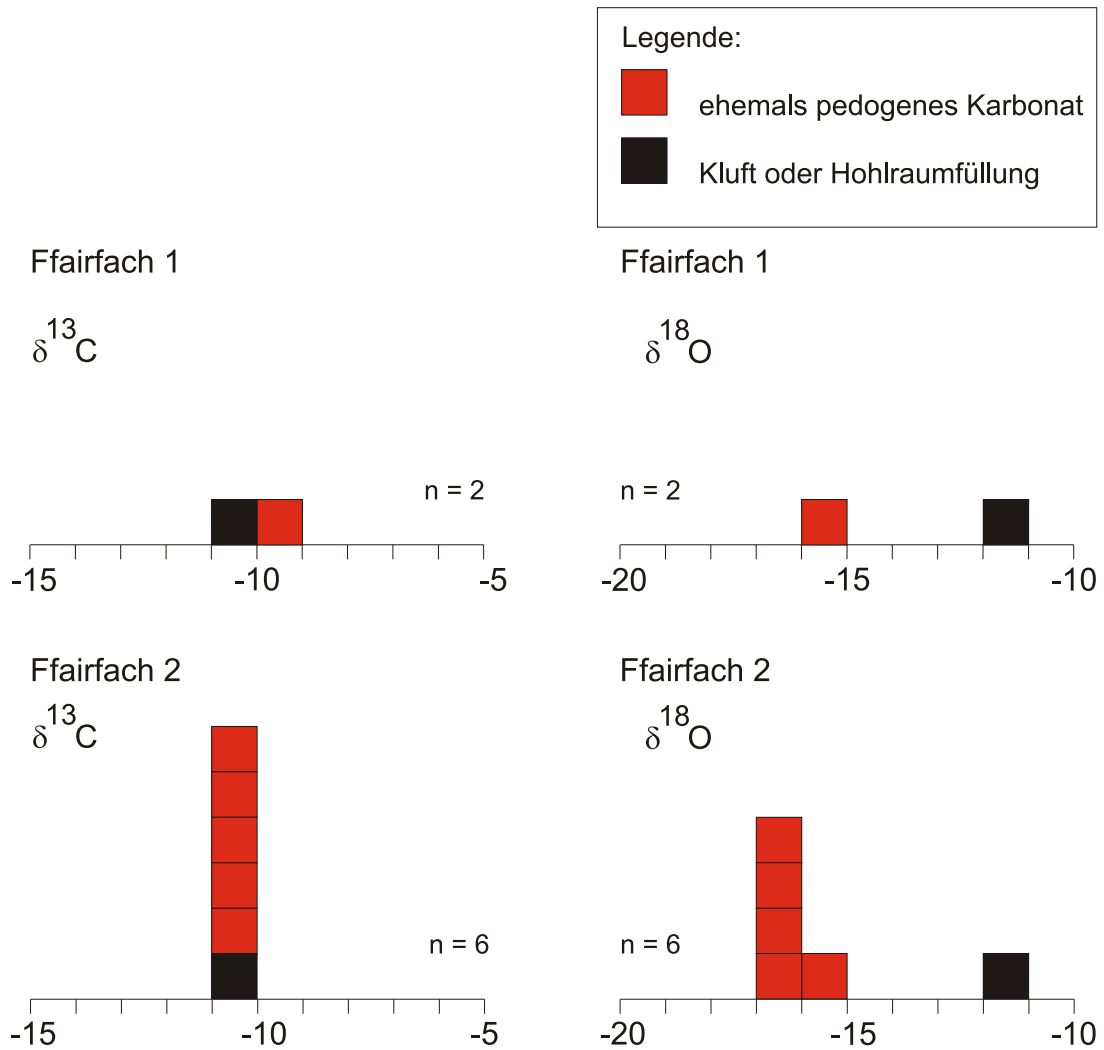


Abb. 23: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den Profilen der Lokalität Ffairfach.

Die sehr ähnlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ursprünglich pedogenen Karbonate deuten bereits eine diagenetische Veränderung an. Der etwas schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Probe ISLDO05 kann jedoch nicht schlüssig erklärt werden. Die sehr leichten O-Isotopenwerte der PK-Fazies zeigen, dass eine Rekristallisation bei relativ hohen Temperaturen stattgefunden hat. Die Umkristallisation ist deshalb mesogenetisch. Die Hohlraumfüllungen zeigen dagegen, mit schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, den Einfluß meteorischer Wässer an. Präexistierende Risse und Spalten wurden vermutlich telogenetisch erweitert.

Auch die Lokalität Ffairfach liefert keine C-Isotopendaten, die für die CO_2 Abschätzung geeignet sind.

Lokalität Campsie Von der Lokalität Campsie wurden nur die Profile 1 und 3 für Isotopenuntersuchungen beprobt. In diesen Profilen konnte die Tiefenlage der Calcretes im jeweiligen Boden bestimmt werden. Da in der Lokalität Campsie verschiedene Karbonattypen bestimmt werden konnten, die alle der PK-Fazies zugeordnet werden konnten (Kap. 5.1), wurde bei der Probenahme besonders darauf geachtet, die unterschiedlichen Typen,

- kryptokristalliner P1-Kalzit aus den eigentlichen Konkretionen,
- mikrokristalliner P2-Kalzit aus der Umgebung der Konkretionen,
- mikrokristalliner P3-Kalzit, der z.B. Siliziklasten umgibt,

möglichst getrennt zu beproben.

Im Profil Campsie 1 wurden fast ausschließlich pedogene Karbonate beprobt, die einem Hardpan bei Profilmeter 2,69 - 3,04 m entstammen (Anl. 13). Der Hardpan stellt den obersten Teil eines Calcisols dar (Kap. 4.1.4). Es lassen sich jedoch keine schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im oberen Bereich des Bodenprofils erkennen (Anl. 13). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der PK-Fazies liegen in beiden Bodenbildungen (2 Calcisols) relativ dicht beieinander (δ -2,9‰, Δ 1,3‰, Abb. 24). Obwohl die Beprobungs-Methode und die benötigte Probenmenge nicht immer eine saubere Trennung zulassen, ist in den hier auftretenden Calcretes ein deutlicher Unterschied zwischen den P1-Karbonaten und dem umgebenden P2-Karbonat zu erkennen ($\delta^{13}\text{C}$: P1 -3,4‰, $n=3$; P2 -2,7‰, $n=2$; n.b. -2,8‰, $n=2$, Anh. V). In den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten tritt ein gleichgerichteter Trend auf. Die P1-Karbonate (δ -7,3‰) sind fast 2‰ leichter als die P2-Karbonate (δ -5,4‰). Die einzige Isotopenmessung, die nicht einer Calcrete entstammt sondern als grunwasserassoziiertes Karbonat gedeutet wird, zeigt einen den P2-Karbonaten sehr ähnlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (-2,7‰), unterscheidet sich aber deutlich im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (-11,4‰).

Die P1-Karbonate des Profils Campsie 3 sind in der C-Isotopie etwas schwerer als die P1-Karbonate des Profils Campsie 1 (δ -2,2‰, Abb. 24). Wie in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten liegen sie auch in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten näher an den P2-Karbonaten der Lokalität Campsie 1 (δ -5,5‰). Mischproben aus P1- und P3-Karbonaten (δ -2,1‰) unterscheiden sich in ihrer C-Isotopie nicht von den reinen P1-Karbonaten des Profils Campsie 3. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieser Mischproben sind allerdings etwas leichter (δ -6,6‰). Da im Profil Campsie 3 keine P2-Karbonate erkannt werden konnten ist ein Vergleich mit den P2-Karbonaten des Profils Campsie 1 nicht möglich. Die meteorisch-phreatische GW-Fazies weist keine signifikant anderen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (δ -2,4‰) als die PK-Fazies auf. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind jedoch deutlich leichter (δ -10,4‰). Drei mit fein- bis grobkristallinen Kalziten verfüllte Wurzelbahnen und eine Kluftfüllung ähneln in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (δ -2,0‰) den anderen Karbonattypen. In den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten liegen sie zwischen pedogenen und phreatischen Karbonaten (δ -8,4‰, Abb. 24).

Die in Calcretes angetroffenen Karbonattypen entsprechen weitgehend den in rezenten Böden auftretenden pedogenen Karbonaten (Kap. 2.2.3). Insbesondere die Kathodenlumineszenz-Untersuchungen belegen die sehr gute Erhaltung der ursprünglichen Kristalle (Kap. 5.1). Dementsprechend sind unveränderte Isotopenwerte zu erwarten, die die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung in der Bodenluft wiedergeben. Auffällig ist, dass sich im Profil Campsie 1 verschiedene vadosa Karbonate (P1, P2) in ihrer C- und O-Isotopie unterscheiden. Das kann als Indiz für die Erhaltung ursprünglicher Isotopenwerte angesehen werden, weil offensichtlich keine diagenetische Angleichung stattgefunden hat. Allerdings sind die gemessenen Isotopenwerte der PK-Fazies unabhängig von der Position im jeweiligen Paläoboden. In beiden Calcisols des Profils Campsie 1 wird von einer oberflächennahen Entstehung des jeweiligen Hardpans ausgegangen (Kap. 4.1.4). Die am Top beider Hardpans ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind jedoch nicht schwerer als die 40 cm unterhalb der Paläooberfläche bestimmten Werte (Anl. 13). Sie stimmen deshalb nicht mit der von CERLING (1991, 1999) für Bodenprofile prognostizierten C-Isotopenkurve

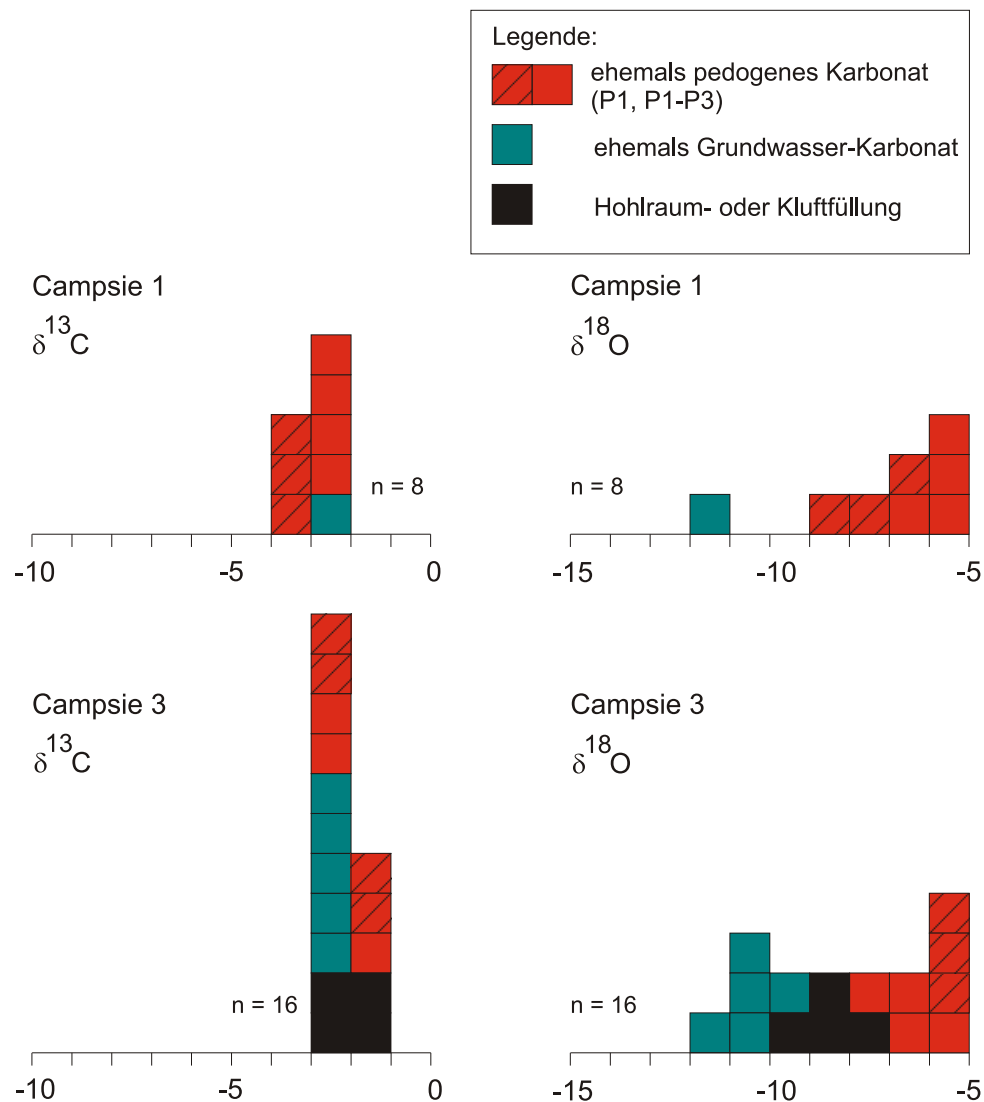


Abb. 24: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den einzelnen Profilen der Lokalität Campsie.

(Kap. 2.3) überein. Wenn die pedogenen Karbonate ihr ursprüngliches Isotopensignal behalten haben, bieten sich zwei Interpretationmöglichkeiten an, die positionunabhängige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Paläoböden des Profils Campsie 1 erklären können:

- Pflanzen und Mikroorganismen haben in den Bodenbildungen des Profils Campsie 1 keinen wesentlichen Beitrag zum CO_2 in der Bodenluft geleistet. Das Fehlen von Wurzelbahnen in den grobklastischen Sedimenten stimmt mit dieser Deutung überein. Diese Annahme würde jedoch bedeuten, dass sich das in der Bodenluft vorhandene CO_2 isotopisch nicht vom atmosphärischen CO_2 unterscheidet. Aus der Gleichung 16 (Kap. 2.3.2) ergibt sich je nach Verwendung der P1- bzw. P2-Karbonate aus dem Profil Campsie 1 ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zwischen $-12,3\text{‰}$ (P1) und $-11,6\text{‰}$ (P2) für das atmosphärische CO_2 bei einer angenommenen Bodentemperatur von 25°C . Solche sehr leichten Werte sind unwahrscheinlich (Kap. 2.3.2).
- Es konnten nicht alle Faktoren, die die Isotopenzusammensetzung von pedogenem Karbonat bestimmen erkannt werden. Die unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der vermutlich gleichzeitig entstandenen P1- und P2-Karbonate sprechen für diese Interpretation (vgl. Kap. 7).

Im Profil Campsie 3 ist anhand der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte keine eindeutige Unterscheidung zwischen P1- und P3-Karbonaten möglich (Abb. 24). Es fällt auf, dass die P1-Karbonate des Profils Campsie 3 in $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten weitgehend mit den P2-Karbonaten des Profils Campsie 1 übereinstimmen. Eine Erklärung dafür konnte bisher nicht gefunden werden. Im Profil Campsie 3 sind die Calcretes auf einen relativ kleinen Abschnitt des Calcisols beschränkt (Anl. 15). Ihre genaue Position im ehemaligen Bodenprofil ist nicht zu klären.

Auch für die Lokalität Campsie läßt sich eine diagenetische Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht ganz ausschließen. Wie in der Lokalität Vatterode ist auch hier eine epigenetische Sammelkristallisation der pedogenen Karbonate zu erkennen (Kap. 5.3). Möglicherweise werden die Isotopenwerte durch diese Neomorphose leicht verändert. Warum die Grundwasserkarbonate sehr ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte besitzen, kann nicht geklärt werden. Ihre deutlich leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte werden dagegen auf die Karbonatpräzipitation aus meteorischen Wässern zurückgeführt. Die vermutlich ebenfalls unter Einfluß meteorischer Wässer gebildeten telogenetischen Kluft- und Hohlraumfüllungen haben etwas höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, die den telogenetischen Zementen anderer Lokalitäten gut entsprechen.

Die Isotopenwerte der Lokalität Campsie lassen sich trotz der sehr gut erhaltenen Kristallstrukturen pedogener Karbonate nicht eindeutig interpretieren.

Lokalität Carnoustie Ursprünglich pedogene Karbonate der Lokalität Carnoustie weisen eine geringe Differenz in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten auf ($\bar{\delta} -6,7\text{‰}$, $\Delta 0,7\text{‰}$, Anh. V). Eine Abhängigkeit der Isotopenzusammensetzung von der Tiefenlage der PK-Karbonate im Paläoboden ist nicht festzustellen (Anl. 15). Mesogenetische Zemente haben nur wenig höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($\bar{\delta} -6,4\text{‰}$, Abb. 25). Auch in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten unterscheidet sich die PK-Fazies ($\bar{\delta} -7,4\text{‰}$) nicht signifikant von den mesogenetischen Zementen ($\bar{\delta} -7,9\text{‰}$).

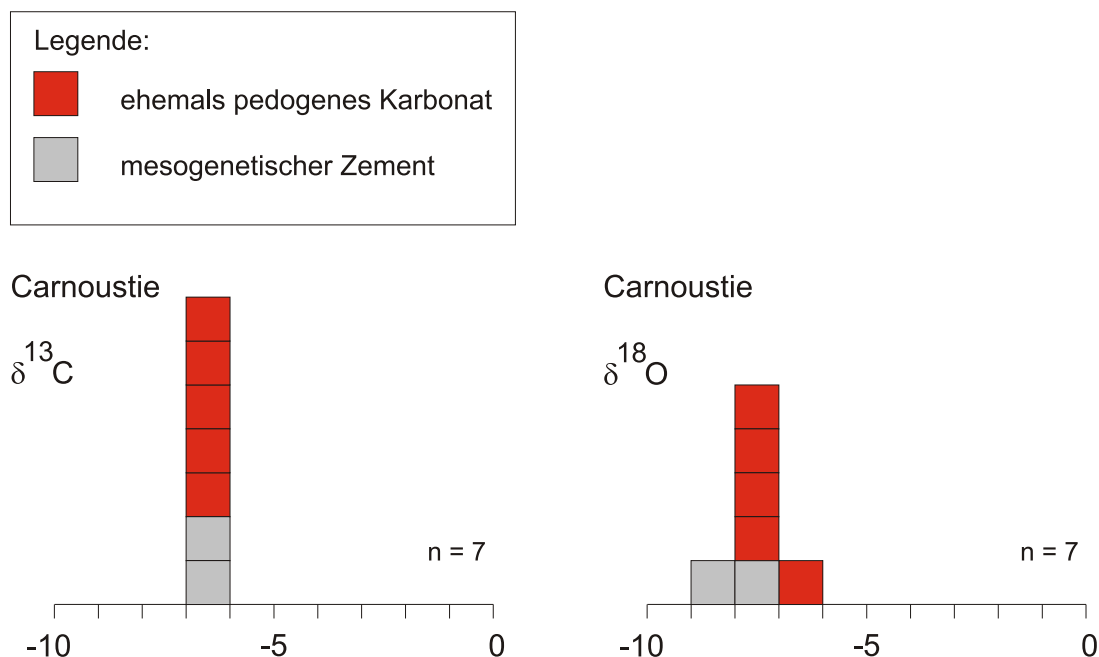


Abb. 25: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil der Lokalität Carnoustie.

Die pedogenen Karbonate sind überwiegend in Trockenrissen entstanden (Kap. 4.1.5). Sie waren deshalb in direktem Kontakt mit dem atmosphärischen CO_2 . Pflanzenrespiertes CO_2 hat

deshalb vermutlich keinen Einfluß auf die C-Isotopie des Karbonates gehabt. Dementsprechend ist in den Calcretes keine Änderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit der Position im Bodenprofil zu erwarten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sollten die C-Isotopie des atmosphärischen CO_2 wiedergeben. Mit der Gleichung 16 (Kap. 2.3.2) kommt man bei einer mittleren Bodentemperatur von 25°C auf einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für das atmosphärische CO_2 ($= \delta_{\text{air}}$) von ca. $-15,5\text{‰}$. Dieser sehr leichte Wert ist noch unwahrscheinlicher als die in der Lokalität Campsie (s.o.) ermittelten Werte für δ_{air} (Kap. 2.3.2). Deshalb kann eine Erhaltung ursprünglicher Isotopenwerte ausgeschlossen werden.

Lokalität Aberdour Beach Das gesamte Profil Aberdour Beach 1 wurde für Isotopenbestimmungen beprobt. Beim Profil Aberdour Beach 2 wurde nur der untere Teil (bis ca. Profilmeter 0,50) beprobt.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Calcretes ($\emptyset 0,0\text{‰}$) unterscheiden sich innerhalb des Profils Aberdour Beach 1 um ca. $1,4\text{‰}$ (Anh. V, Abb. 26). Innerhalb des Bodenprofils ist dabei ein leichter Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten am Top der Bodenbildung zu erkennen (Anl. 16). Allerdings kommen im mittleren Abschnitt des Paläobodens (Profilmeter 0,63 bis 0,65) stark variierende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vor, die sowohl den relativ niedrigen Werten, unterhalb 0,63 m, als auch den relativ hohen Werten, oberhalb 0,65 m, entsprechen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der PK-Fazies liegen bis auf eine Ausnahme sehr dicht beieinander ($\emptyset -7,4\text{‰}$, $\Delta 0,3\text{‰}$). Lediglich die Probe ISAH01 zeigt einen deutlich leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ($-10,0\text{‰}$). Ein Hohlraumzement unterscheidet sich in der C-Isotopie ($-0,3\text{‰}$) nicht eindeutig von der PK-Fazies, ist aber im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert erheblich leichter ($-11,3\text{‰}$). Die Probe ISAH06 (ein weiterer Hohlraumzement) ist in der C-Isotopie ($-1,7\text{‰}$) deutlich leichter als alle anderen Proben, unterscheidet sich im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert aber wenig von den ehemals pedogenen Karbonaten ($-7,8\text{‰}$). Ein mesogenetischer Zement hat einen relativ schweren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ($1,3\text{‰}$) und einen sehr leichten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ($-10,6\text{‰}$).

Im Profil Aberdour Beach 2 werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ursprünglich pedogenen Karbonate im Bodenprofil zur Paläooberfläche hin leichter (Anl. 17). In den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten weisen die Proben einen entgegengesetzten Trend auf. Insgesamt sind beide Proben in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ($\emptyset -3,1\text{‰}$) ca. $3,1\text{‰}$ niedriger als die im Profil Aberdour Beach 1 gemessenen Werte. Ein mesogenetischer Zement ist in der C-Isotopie ($-0,4\text{‰}$) deutlich schwerer als die Calcretes.

Die Isotopenwerte des Profils Aberdour Beach 1 lassen sich nicht eindeutig interpretieren. In den Abschnitten, in denen Calcretes in der Bodenbildung auftreten, muß kein starker Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im oberen Abschnitt erwartet werden, da die ursprüngliche Position des Hardpans nicht bestimmt werden kann (Kap. 4.1.6). Die Calcretes können also auch unterhalb 40 cm Bodentiefe entstanden sein. Der mesogenetische Kalzit, der den folgenden Sandstein zementiert, weist einen deutlich anderen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf, was als Hinweis auf die Erhaltung ursprünglicher Isotopenwerte in den Calcretes gewertet werden kann. Andererseits besitzen alle Calcretes starke Anzeichen einer mesogenetischen Rekristallisation. Ursprüngliche Merkmale wie Circumgranular Cracks oder Septarien fehlen oder sind nur noch reliktsch vorhanden (Kap. 4.1.6), die Calcretes werden von netzartigen helleren karbonatreicheren Strukturen durchzogen, die auch in den stark rekristallisierten Calcretes der Lokalitäten Shandwick und Lydney Harbour beobachtet wurden. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Calcretes aus dem Profil Aberdour Beach sind sehr wahrscheinlich diagenetisch verändert worden und deshalb ungeeignet für eine Abschätzung atmosphärischer CO_2 -Konzentrationen.

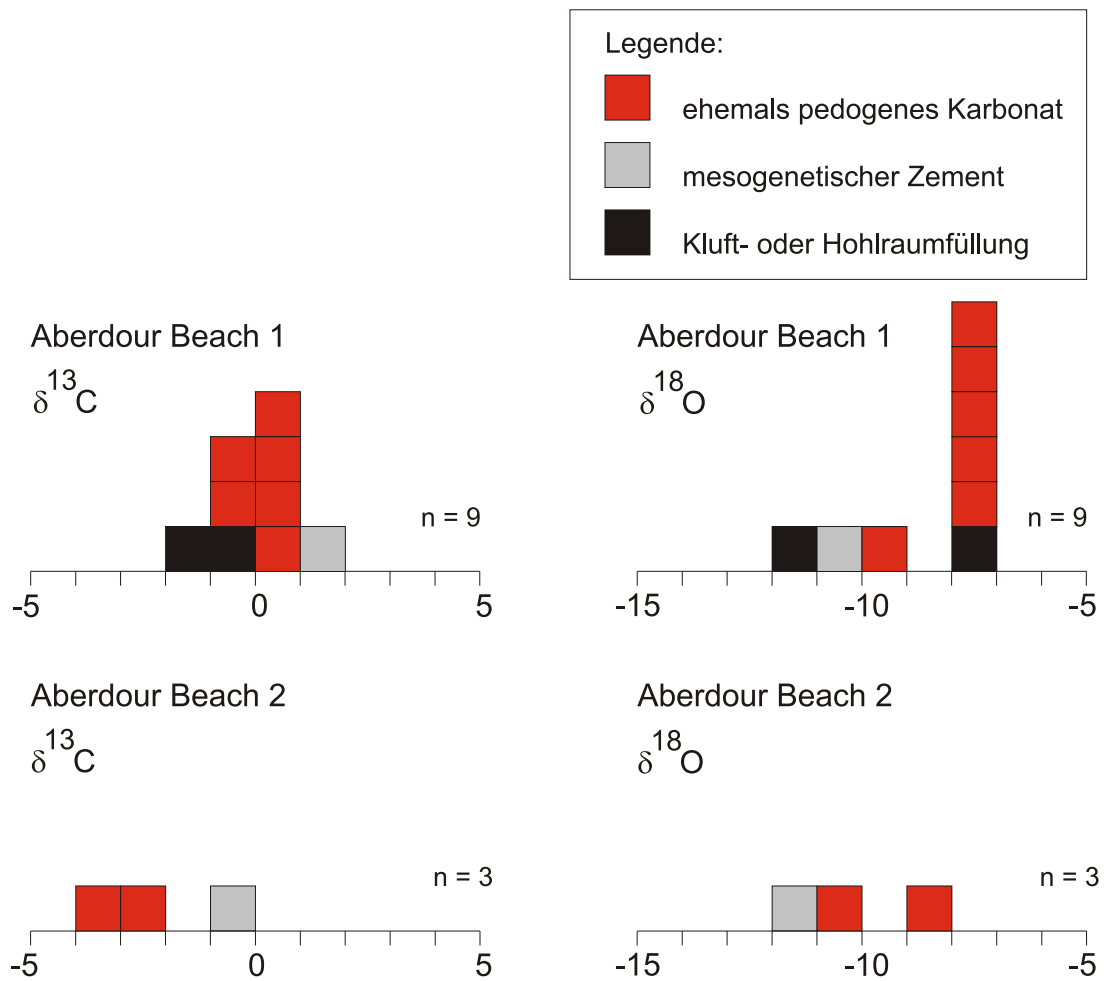


Abb. 26: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den Profilen der Lokalität Carnoustie.

Lokalität Crovie Die im Profil Crovie 3 auftretenden Karbonate sind nach den sedimentologischen Untersuchungen keine pedogenen Bildungen. Da die siliziklastische Matrix in den Konkretionen nicht so stark komprimiert ist, wie im umgebenden Gestein, und die Konkretionen mehrfach an Sedimentstrukturen gebunden sind, wird von einer ursprünglich oberflächennahen Entstehung ausgegangen (Kap. 4.1.7). Neben einer Bildung im Grundwasser ist auch eine Entstehung bei geringer Versenkung im meteorisch phreatischen Milieu möglich. Eine grundwasserassoziierte Entstehung wird für wahrscheinlich gehalten.

Klare Unterschiede in der C-Isotopie von ursprünglichen Grundwasserkarbonaten ($\delta -1,7\text{‰}$) und mesogenetischen Zementen ($\delta -1,7\text{‰}$) sind nicht auszumachen (Anh. V, Abb. 27). Auch bei den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zeigen sich im Mittelwert nur geringe Unterschiede ($\delta \text{ GW: } -10,4\text{‰}$, $\delta \text{ MZ: } -11,9\text{‰}$). Die Differenz zwischen den ursprünglich grundwasserassoziierten Karbonaten ist allerdings sehr gering ($\Delta 0,8\text{‰}$), während die mesogenetischen Karbonate stark variieren ($\Delta 7,3\text{‰}$). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus der Lokalität Crovie ähneln insgesamt stark den in Aberdour Beach in der gleichen Formation gemessenen Werten (vgl. Abb. 26). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind dagegen deutlich leichter. Eventuell drückt sich auf diese Weise die größere Nähe des Profils Crovie 3 zum Störungssystem der Crovie Fault aus.

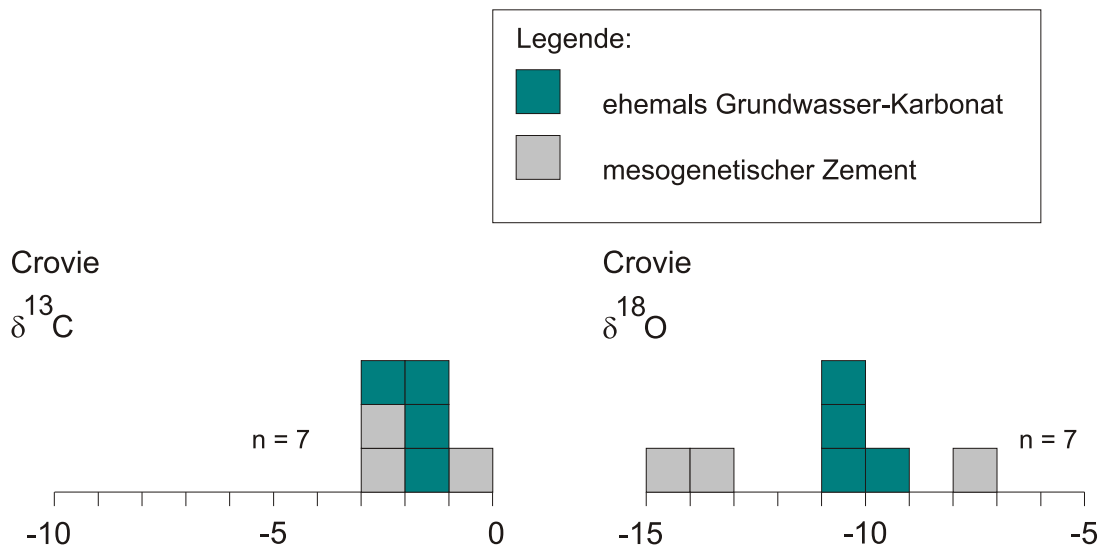


Abb. 27: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil 3 der Lokalität Crovie.

6.2 Mitteldevon

Lokalität Shandwick Die Karbonate der Lokalität Shandwick unterscheiden sich in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten insgesamt um ca. 2,8‰ (Anh. V). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ursprünglich pedogener Karbonate aus dem Calcisol liegen relativ dicht beieinander ($\bar{x}$ -6,3‰, Δ 0,4‰, Abb. 28). Signifikante tiefenabhängige Veränderungen innerhalb des aufgeschlossenen Bodenprofils (Calcisol) treten nicht auf (Anl. 19). Zwischen der PK-Fazies und einem grundwasserassoziierten Karbonat (-6,6‰) ist kein wesentlicher Unterschied in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten festzustellen. Die lakustrinen Karbonate (LK-Fazies, $\bar{x}$ -4,7‰) sind dagegen ca. 1,6‰ schwerer als die PK-Fazies. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der PK-Fazies variieren stark und zeigen keinen klaren Trend ($\bar{x}$ -5,7‰, Δ 1,9‰). In der O-Isotopie sind die Karbonate der GW- und der LK-Fazies nicht eindeutig von den ehemals pedogenen Karbonaten zu unterscheiden (Abb. 28). Lediglich zwei Kluftfüllungen haben etwas leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($\bar{x}$ -7,6‰) als alle anderen Karbonate. Bei der Probe ISSH02 kann eine Kontamination mit Umgebungsmaterial nicht ausgeschlossen werden, so dass die Kluftzemente wahrscheinlich generell Isotopenwerte besitzen, die näher an den Werten der Probe ISSH08 liegen.

An den angeschliffenen Handstücken lässt sich bereits die Sammelkristallisation der ehemals pedogenen Karbonate erkennen (Kap. 5.3). Die mesogenetische Umlösung hat vermutlich zu einer Angleichung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bodenprofil und in der Grundwasserkonkretion (ISSH09) geführt. Auch das lakustrine Karbonat ist rekristallisiert. Trotzdem unterscheiden sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deutlich von denen des Bodenprofils. Eventuell sind also ursprüngliche Unterschiede zumindest als Trend erhalten. Die innerhalb des Calcisols relativ ähnlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deuten jedoch auf eine diagenetische Veränderung der pedogenen Karbonate hin.

6.3 Devonokarbon

Lokalität Pease Bay Im Profil Pease Bay 3 wurden keine Calcretes angetroffen. Ein grundwasserbürtiges Karbonat besitzt einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (-4,3‰), der den ursprünglich pedogenen Karbonaten ($\bar{x}$ -4,8‰) aus dem Profil Pease Bay 4 sehr ähnelt (Abb. 29). Ein Grundwasserkarbonat, das sich in der Nähe der Bodenbildungen (2 Protosols) im Profil Pease Bay 4 befindet,

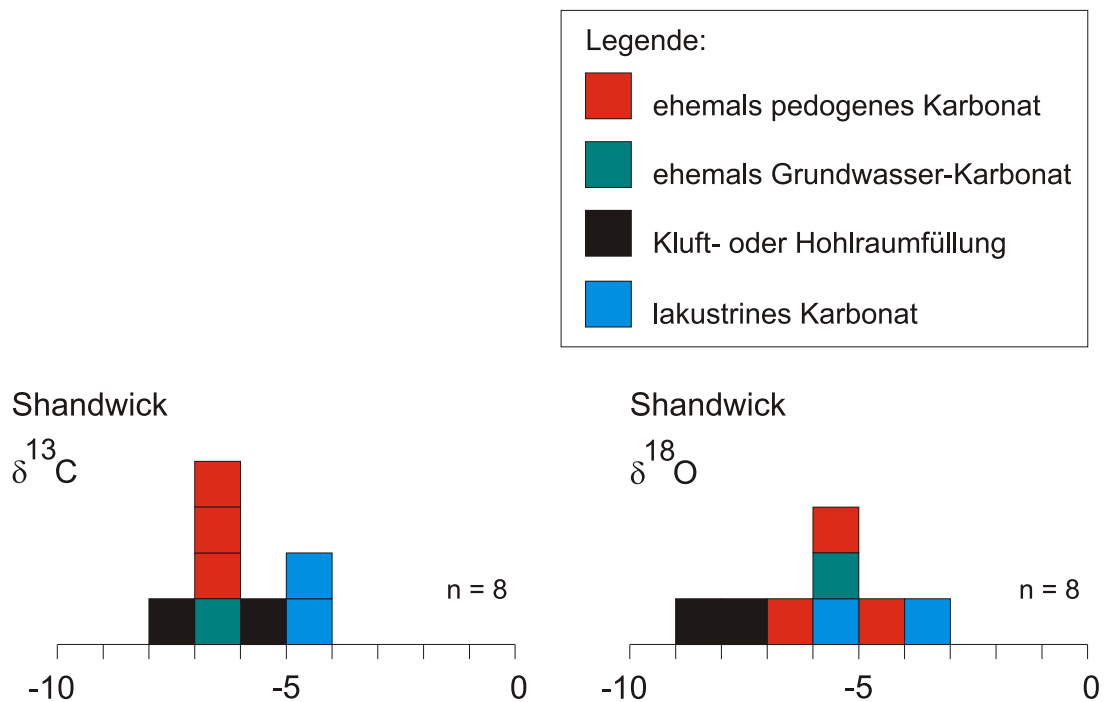


Abb. 28: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil 2 der Lokalität Shandwick.

weist einen nahezu identischen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf (-4,6‰). Andere Grundwasserkarbonate, aus dem oberen Abschnitt des Profils, sind dagegen mit vergleichsweise leichten C- und O-Isotopen angereichert (Anl. 22). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der GW-Fazies variieren insgesamt deutlich (Δ 5,8‰). Sie sind im Mittelwert ($\bar{\delta}$ -3,7‰) um ca. 1,4‰ leichter als die PK-Fazies ($\bar{\delta}$ -2,3‰).

Der geringe Unterschied der Isotopenwerte von vadosen und phreatischen Karbonat im gleichen Profilabschnitt (Anl. 22) machen eine diagenetische Veränderung der Karbonate wahrscheinlich. Die starken Schwankungen in der Isotopie der Grundwasserkarbonate können jedoch nicht erklärt werden.

Die Nodular Calcretes im Profil Pease Bay 4 sind sehr oberflächennah gebildet worden (Kap. 4.3.1). Da außerdem alle Anzeichen für ein belebtes Bodenprofil fehlen, muß angenommen werden, das die an der Bodenluft ausgefallenen Calcretes die Isotopie des atmosphärischen CO_2 (δ_{air}) wiedergeben, wenn die ursprünglichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Calcretes erhalten sind. Aus der Gleichung 16 (Kap. 2.3.2) ergibt sich bei einer angenommenen mittleren Bodentemperatur von 25° C ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -13,6‰ für δ_{air} . Dieser Wert legt wiederum eine diagenetische Veränderung der Calcretes nahe, weil derartig niedrige Isotopenwerte für atmosphärisches CO_2 im Unterkarbon nicht zu erwarten sind (Kap. 2.3.2).

Lokalität Gairney Burn Von der Lokalität Gairney Burn ist nur die Leseprobe ein ursprünglich pedogenes Karbonat. Zwischen der PK-Fazies ($\bar{\delta}$ -5,5‰) der Leseprobe und den lakustrinen Karbonaten ($\bar{\delta}$ -0,9‰) des Profils Gairney Burn 1 sind deutliche Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zu erkennen (Abb. 30). Auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des pedogenen Karbonats sind um ca. 4,5‰ leichter. Die lakustrinen Karbonate sind Dolomite und Kalzite (Anh. III). Eine Unterscheidung der Isotopenwerte von Dolomit und Kalzit ist jedoch nicht möglich, da keine reinen Kalzitproben separiert werden konnten. Ein fenestraler Hohlraumzement in den lakustri-

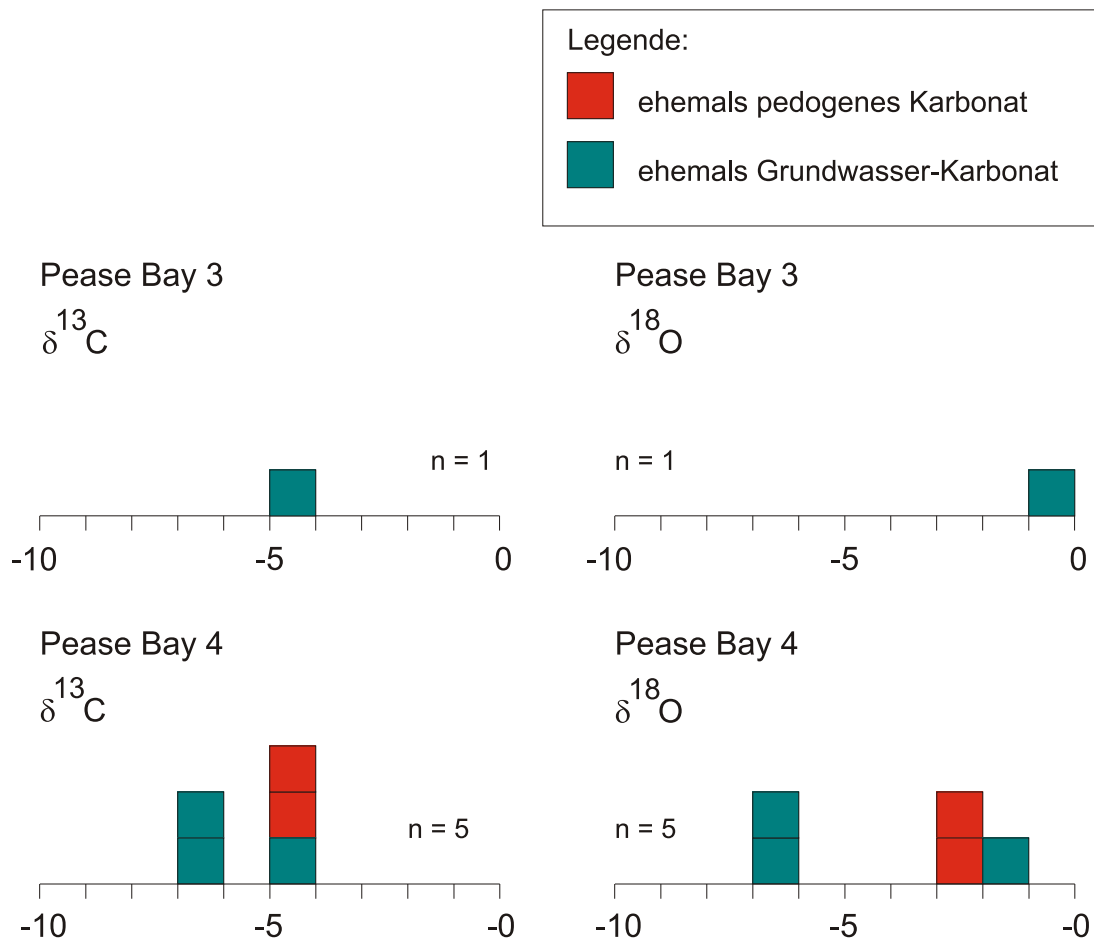


Abb. 29: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den Profilen der Lokalität Pease Bay.

nen Karbonaten ist im Vergleich zu den lakustrinen Karbonaten an ^{12}C und ^{16}O angereichert (Abb. 30).

Die einzelne Calcrete Nodule von Gairney Burn hat Isotopenwerte, die gleichalten Calcrete Nodules der Lokalität Pease Bay ähneln (s.o.). Da die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte Letzterer sehr wahrscheinlich diagenetisch verändert wurden, kann eine diagenetische Überprägung auch hier nicht ausgeschlossen werden. Über die Position der ursprünglich pedogenen Karbonatpräzipitation im Bodenprofil ist keine Aussage möglich.

Die mesogenetische Dolomitisierung, die die lakustrinen Karbonate betroffen hat, führt wahrscheinlich zu vergleichsweise schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, da sie mit der bakteriellen Fermentation organischen Materials einherging (LAND 1980, HOEFS 1997). Wegen der unterschiedlichen Kalzitgehalte im Profil Gairney Burn 1, werden die Kalzite als Dedolomite gedeutet. Der relativ leichte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Hohlraumfüllung deutet auf eine telogenetische Entstehung unter Einfluß meteorischer Wässer hin.

Lokalität Rock Hall In der Lokalität Rock Hall zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ursprünglich pedogenen Karbonaten die größten Unterschiede innerhalb aller untersuchten Lokalitäten ($\Delta 7,6\text{‰}$, Abb. 31). Im Durchschnitt liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der PK-Fazies bei $-6,7\text{‰}$. In unteren Protosol ist ein Trend von relativ leichten Werten an der Basis, zu schwereren am Top zu bemerken (Anl. 25). Im oberen Protosol ist dieser Trend dagegen nicht festzustellen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der unteren Bodenbildung liegen im Durchschnitt bei $-8,8\text{‰}$, die der oberen bei $-2,5\text{‰}$. Eine Grund-

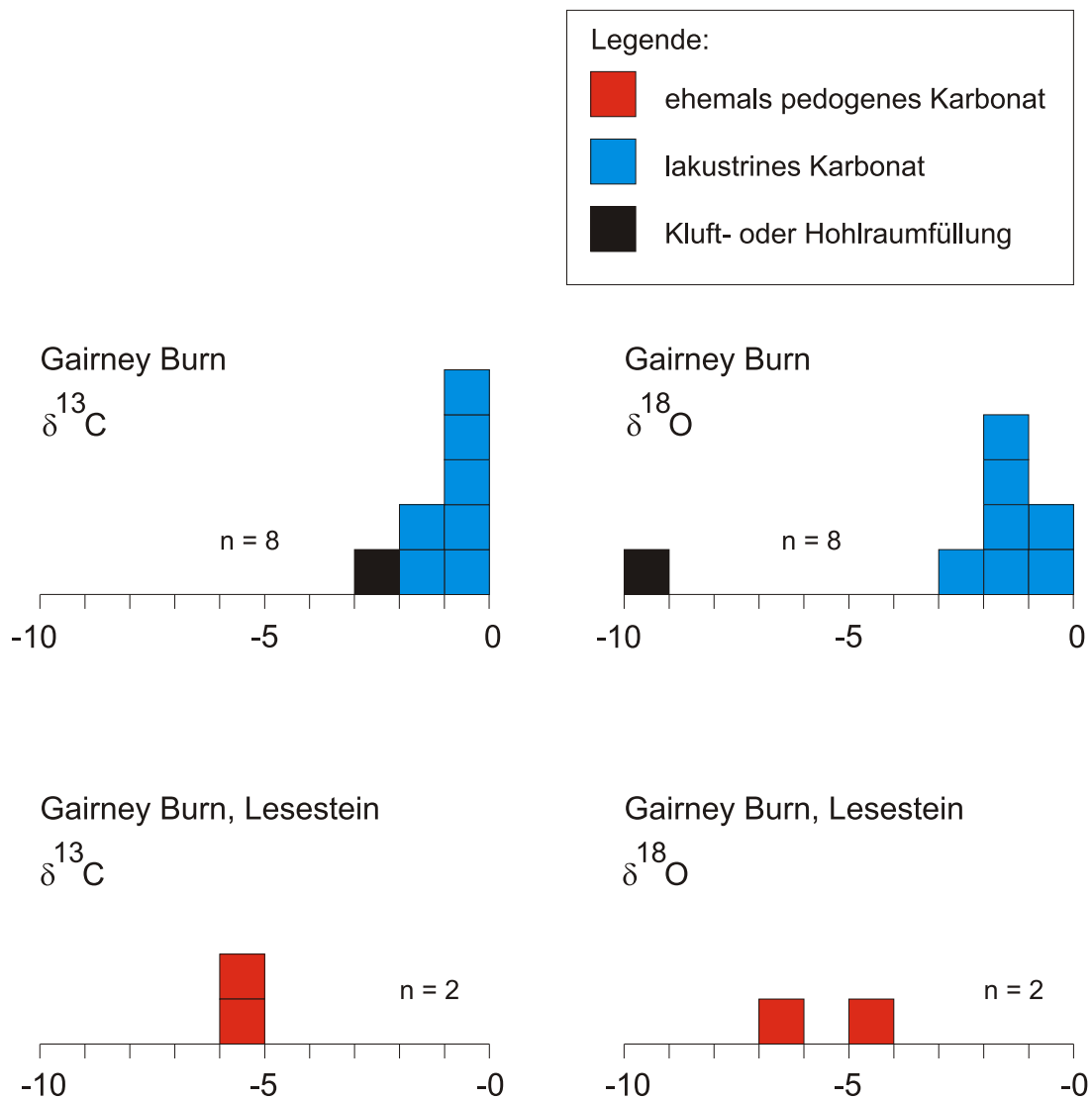


Abb. 30: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in Profil und Leseprobe der Lokalität Gairney Burn.

wasserbildung hat im Vergleich zum Mittelwert der ursprünglich pedogenen Karbonate einen schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ($-3,7\text{‰}$). Durch Sammelkristallisation entstandene Karbonate besitzen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die zwischen den pedogenen Karbonaten der unteren und oberen Bodenbildung liegen ($\text{Ø } -4,7\text{‰}$) mit einer viel geringeren Differenz der Werte ($\Delta 0,1\text{‰}$). Eine Kluftfüllung hat einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, der nahe an dem Mittelwert der pedogenen Karbonate liegt ($-6,8\text{‰}$). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert dieser Kluftfüllung ($-13,43\text{‰}$) ist jedoch deutlich leichter als die aller anderen Karbonate ($\text{Ø } -8,2\text{‰}$). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der anderen Karbonate lassen sich nicht nach der Karbonatgenese differenzieren (Abb. 31).

Die Nodular Calcretes des oberen Protosols haben deutlich schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als die des unteren Protosols, obwohl beide Bodenbildungen dem gleichen Typ angehören. Im Schliff RH.2.01 sind die pedogenen Karbonate des oberen Bodenprofils stark rekristallisiert (Kap. 5.3). An P1- und P2-Karbonat erinnernde Kalzite treten in den ursprünglichen Nodules nur in kleinen Flecken von höchstens mehreren mm-Durchmesser auf, die sich bei der Beprobung nicht isolieren ließen. Es wurden demnach diagenetisch veränderte Karbonate gemessen. Die Sammelkristal-

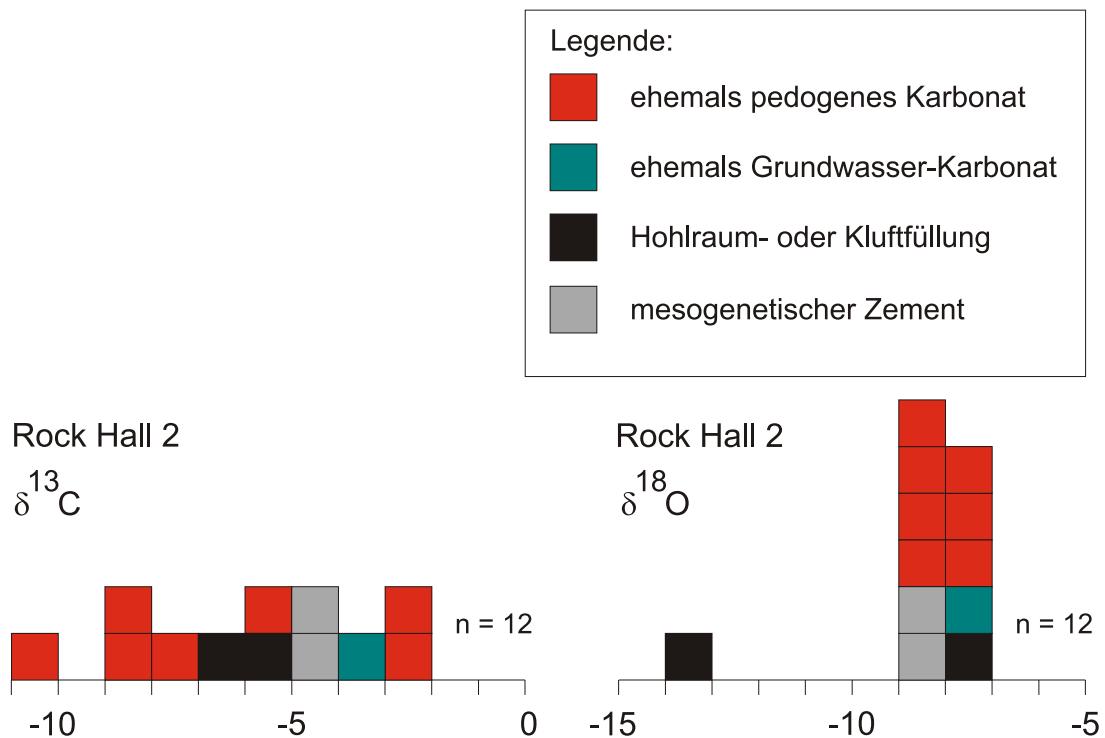


Abb. 31: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil 2 der Lokalität Rock Hall.

lisation hat die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im oberen Bodenprofil nivelliert und an die anderen Karbonate angeglichen (Abb. 31).

In der unteren Bodenbildung sind die Calcretes scheinbar besser erhalten. Circum- und Innergranular Cracks und eine Clotted Texture sind im Handstück RH2.7 noch zu erkennen. Deshalb können hier ursprüngliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erhalten sein. Betrachtet man den unteren Protosol, so werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte innerhalb des Bodens nach oben schwerer. Das Modell von CERLING (1991, 1999) läßt eine solche C-Isotopenverteilung im Bodenprofil erwarten. Aus den unterhalb 50 cm Bodentiefe gebildeten Calcretes ergeben sich jedoch sehr niedrige atmosphärische CO_2 -Gehalte von 150 bis 250 ppm(V), bei dem für das Devonokarbon angenommenen Modell (Kap. 2.3.2). In keinem CO_2 -Modell wurden bisher solche niedrigen CO_2 -Gehalte für das Devonokarbon prognostiziert (BERNER 1994, 1998, FRANÇOIS et al. 1993, EKART et al. 1999, Abb. 40).

Wie in der Lokalität Pease Bay liegen hier auch Calcretes vor, die oberflächennah in Trockenrissen gebildet worden sind. Diese müssen nach dem Modell von CERLING (1991, 1999) im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 gebildet worden sein und dessen C-Isotopie widerspiegeln. Aus der Gleichung 16 (Kap. 2.3.2) ergibt sich ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-17,0\text{‰}$ für δ_{air} bei einer angenommenen Bodentemperatur von 25°C . Dieser Wert widerspricht den bisherigen Annahmen über die C-Isotopie von paläozoischen CO_2 (Kap. 2.3.2). Eine Erhaltung pedogener Isotopenwerte in dem Bodenprofil erscheint wegen der ermittelbaren Daten für das atmosphärische CO_2 sehr unwahrscheinlich.

6.4 Unterkarbon

Lokalität Llanelly Quarry Es wurden drei Proben für die Isotopenbestimmung genommen, die deutlich unterschiedliche $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte besitzen (Abb. 32). Besonders die beiden ur-

sprünglich pedogenen Karbonate zeigen einen großen Unterschied in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ($\emptyset -3,4\text{‰}$, $\Delta 4,7\text{‰}$). Der im oberen Bodenabschnitt bestimmte $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (Probe ISLLQ02, Anh. V) ist deutlich schwerer ($-1,0\text{‰}$) als der im mittleren Abschnitt bestimmte Wert (Probe ISLLQ03, $-5,7\text{‰}$). Die relativ großen Unterschiede in der C-Isotopie der PK-Fazies sind deshalb möglicherweise auf eine Erhaltung der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung zurückzuführen. Das Gilwern Clay Member hat aber, als bis zu 8 m-mächtige Tonschicht, vermutlich eine Barriere für Lösungen dargestellt. Deshalb kann auch eine diagenetische Beeinflussung nicht ausgeschlossen werden. Die im mittleren Abschnitt gemessene Probe ISLQ03 liegt in der C- und O-Isotopie zwischen den im obersten und im untersten Abschnitt genommenen Proben (Anl. 26 u. 27).

Die plattigen Kalzitklasten an der Basis des Gilwern Clay Members belegen die Umlösung von als Substrat vorhandenem marinen Karbonat im Bodenprofil. Nach EKART et al. (1999) sowie CERLING (1999) können auch im vadosen Bereich gebildete Konkretionen, die im Boden aus zuvor gelösten, karbonatischen Substraten entstehen, die C-Isotopie des Substrates erben. Die Ausfällung der Dolomite im hangenden Stauwasserbereich hat eventuell ebenfalls die Isotopie des darunter präzipitierten Karbonats beeinflusst. Deshalb ist selbst bei erhaltenen Isotopendaten eine Eignung für die Bestimmung von atmosphärischen CO_2 -Konzentrationen ausgeschlossen.

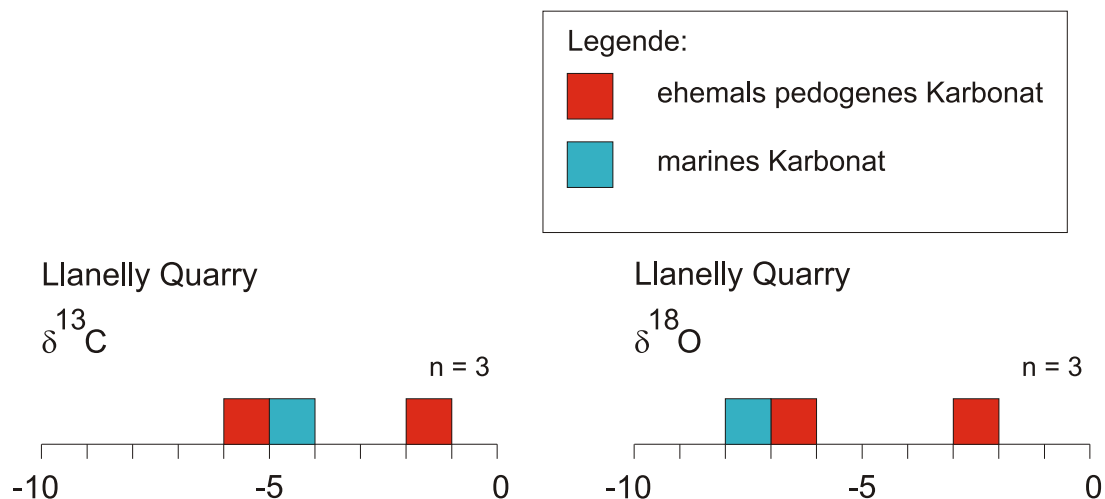


Abb. 32: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil der Lokalität Llanelly Quarry.

6.5 Permokarbon

Lokalität Vatterode Innerhalb des Profils sind sehr unterschiedliche C- und O-Isotopenwerte gemessen worden (Abb. 33). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte variieren insgesamt um ca. $5,5\text{‰}$, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte weisen eine Differenz von $7,8\text{‰}$ auf (Anh. V). Große Unterschiede sind besonders bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der pedogenen Karbonate zu erkennen ($\emptyset -4,8\text{‰}$, $\Delta 4,2\text{‰}$). Zwischen den P1- und P2-Karbonaten kann dabei kein signifikanter Unterschied bemerkt werden. Werden die pedogenen Karbonate den einzelnen Bodenbildungen (3 Calcisols, 1 Protosol) zugeordnet, zeigt sich ein Trend zu schwereren Isotopenwerten in jeweils höheren Bodenbereichen (Anl. 28). Gleichzeitig treten in den oberen und zugleich reiferen Calcretes bevorzugt Dolomite auf. Das Auftreten von relativ reinen Kalzit- und Dolomitgesteinen (Anh. III) macht die Zuordnung der Isotopenwerte zu Kalzit oder Dolomit ohne großen präoperativen Aufwand möglich. Bei vergleichbarer Position von Kalzit und Dolomit im Bodenprofil ergeben sich nur geringe Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -

Werten (vgl. Handstücke: 071098-09, 071098-14 u. 071098-15, Anh. V). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen dagegen einen klaren Trend zu schwereren Werten in den Dolomiten, der scheinbar unabhängig von der Position im Profil ist (Anl. 28). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Dolomite sind ca. 3,2‰ schwerer als die der Kalzite (Ø Dolomit: -3,2‰, Ø Kalzit: -7,4‰). Das ist bei Handstück 071098-09 nicht sofort ersichtlich, weil Kalzit und Dolomit nach Röntgendiffraktometrie ungefähr gleich stark vertreten sind (Anh. III). Aus dem Dünnschliff ergibt sich jedoch, dass das pedogene Karbonat in den verschmolzenen Nodules als reiner Dolomit vorliegt. Der Kalzit ist auf Zemente und rekristallisierte Kristalle beschränkt (DS: VA2.09). Gemessen wurden hier nur die Nodules.

Die lakustrinen Karbonate des Profils Vatterode besitzen im Durchschnitt leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als die pedogenen Karbonate (Ø -7,5‰, Abb. 33). Ausgenommen sind Intraklasten die im randlich lakustrinen Milieu abgelagert wurden (Kap. 4.5.1). Diese weisen schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf (Ø 3,3‰), die denen der pedogenen Karbonate ähneln. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller lakustrinen Karbonate liegen im Durchschnitt bei -7,2‰. Es sind keine Unterschiede zwischen direkt sedimentiertem und umgelagerten Karbonat (Intraklasten) zu erkennen. Hohlraumfüllungen im Hardpan besitzen C- und O- Isotopenwerte, die sich kaum von denen des umgebenden Hardpan unterscheiden (Ø $\delta^{13}\text{C}$: -3,4‰, Ø $\delta^{18}\text{O}$: -4,0‰).

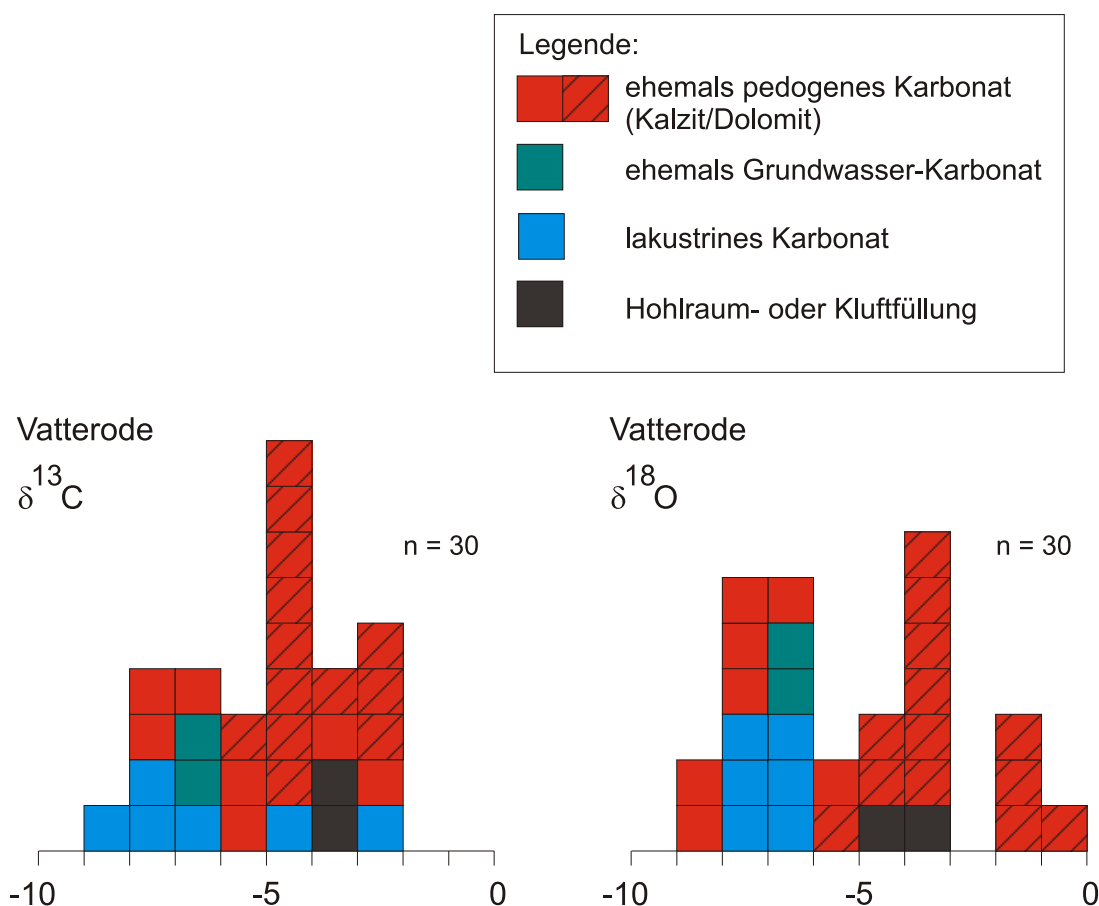


Abb. 33: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil der Lokalität Vatterode.

Generell können die großen Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in der Lokalität Vatterode gut mit den sedimentologischen Befunden in Einklang gebracht werden (Kap. 4.5.1, Anl. 28). Die deutlichen Unterschiede zwischen verschiedenen Karbonatgenesen (pedogen/lakustrin) sind ein starkes Indiz dafür, dass die C-Isotopenverhältnisse der pedogenen Karbonate konserviert wurden. Sehr

gut erhaltene Kristallstrukturen, die denen rezenter Calcretes gleichen (Kap. 5.1) unterstützen die Deutung. Wegen des Übergangs von Kalzit zu Dolomit, in den reifen Calcretes, muß der beobachtete Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten jedoch nicht alleine an die Isotopenverhältnisse in der Bodenluft gebunden sein. Die Dolomitbildung in Böden ist zuwenig untersucht, um sichere Aussagen über die zu erwartende C-Isotopie machen zu können (vgl. Kap. 5.1). LAND (1980) bemerkt jedoch, dass Kalzite und Dolomite, die im vadosen Milieu gemeinsam gebildet werden, vermutlich identische $\delta^{13}\text{C}$ -Werte besitzen. In der O-Isotopie sollen Dolomite bei 25°C ca. 3‰ schwerer sein, da hier die mineral- und temperaturabhängige Fraktionierung eine Rolle spielt. Die gemessenen Daten entsprechen den Annahmen von LAND (1980) sehr gut. Kalzite und Dolomite wurden demnach unter relativ gleichen Bedingungen ausgeschieden und ihre Kohlenstoffisotopie reflektiert die pedogenen Bildungsbedingungen.

Auch die Isotopendaten der lakustrinen Karbonate scheinen die Interpretation zu bestätigen. Die stark unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können auf eine fortgeschrittene Eindunstung des Sees zurückgeführt werden. Gleichzeitig kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Intraklasten umgelagerte Calcretes sind.

Die Ähnlichkeit der im Hardpan auftretenden Hohlraumfüllungen mit den pedogenen Karbonaten in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zeigt, dass die Lösung aus der die Zemente ausgefällt wurden mit zuvor im Hardpan gelöstem CaCO_3 gesättigt war.

Werden für die Lokalität Vatterode CO_2 -Gehalte modelliert, ergeben sich Konzentrationen von 1500 bis 2500 ppm(V) für das permokarbonische Modell mit einem angenommenen δ_{air} von -6‰ (Kap. 2.3.2). Für das zweite wahrscheinliche Modell ($\delta_{\text{air}} = -1$ ‰) erhält man Gehalte von 950 bis 1600 ppm(V). Für die Berechnung werden nur die niedrigsten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus dem unteren Calcisol in Abschnitt 2 benutzt (Durchschnitt der Proben ISVA18, ISVA21, ISVA22), weil nur hier sichergestellt ist, dass die ermittelten Werte unterhalb 40 cm Bodentiefe entstanden sind.

Profil Rothenburg 1 Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Profils Rothenburg 1 sind relativ unterschiedlich (Δ 4,2‰, Abb. 34). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen eine sogar eine Differenz von 13,3‰. Besonders karbonatreiche Abschnitte im Profil sind die primär im Grundwasser gebildeten Konkretionen und ein lakustrines (komponentenführendes) Sediment (Anl. 29). In Konkretionen und lakustrinen Sedimenten kann eine mehrfache diagenetische Überprägung erkannt werden (Kap. 5). In den Konkretionen liegt das Karbonat ausschließlich als Dolomit vor (Anh. III). In dem eingeschalteten lakustrinen Horizont kommen Kalzit und Dolomit zu etwa gleichen Teilen vor (Anl. 29).

In den grundwasserbürtigen Konkretionen variieren die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um ca. 4,2‰. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen innerhalb dieser Karbonate weit auseinander (Δ 6,2‰). Es sind zwei Cluster von Wertepaaren zu erkennen (Abb. 34). Relativ leichte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($\bar{\delta}$ -7,8‰) gehen mit schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ($\bar{\delta}$ 3,4‰) einher, während die Proben mit schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ($\bar{\delta}$ -5,2‰) deutlich leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen ($\bar{\delta}$ -2,1‰). Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der Werte von der Position im Profil (Anl. 29). Die Unterschiede gehen aber nicht mit einer deutlichen Änderung von Fazies oder Lithologie einher. 3 Proben, die in der direkten Umgebung von Wurzelbahnen genommen wurden, weisen den gleichen teufenabhängigen Trend auf. Auffällig ist, wie sehr die lakustrinen Wertepaare an der Basis des Profils, denen der Konkretionen im oberen Profilabschnitt ähneln ($\bar{\delta}$ $\delta^{13}\text{C}$: -8,1‰, $\bar{\delta}$ $\delta^{18}\text{O}$: 1,8‰, Abb. 34). Auch Kluftfüllungen

weisen ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf, haben aber die leichtesten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($\delta^{13}\text{C}$: $-7,8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$: $-8,5\text{‰}$).

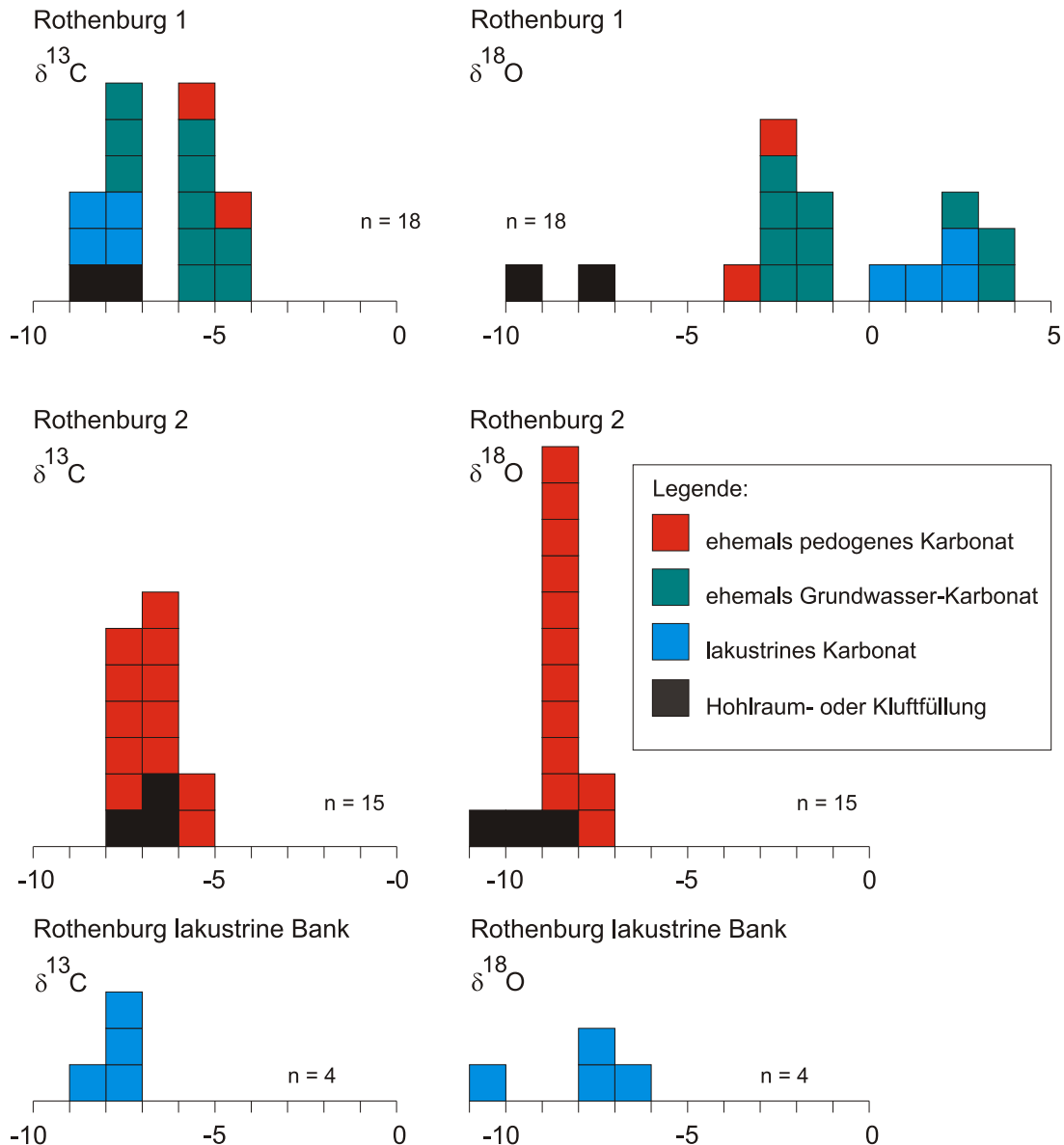


Abb. 34: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in den Profilen der Lokalität Rothenburg.

Im Profil Rothenburg 1 ist keine Abhängigkeit der C- und O-Isotopenwerte von der Sedimentologie festzustellen. Obwohl in weiten Abschnitten des Profils Bodenbildung nachgewiesen ist (1 kummulierter Protosol), sind die ursprünglichen Konkretionen in der phreatischen Zone gebildet worden (Kap. 4.5.2). Nur Karbonate in der Nähe von Wurzelbahnen können primär pedogene Ausfällungen darstellen. Sie unterscheiden sich jedoch nicht von den Grundwasserkarbonaten aus dem gleichen Profilabschnitt. Zusätzlich läßt sich in Dünnschliffen eine mehrphasige diagenetische Überprägung nachweisen (Kap. 5), die die Isotopenverhältnisse des Karbonats vermutlich stark verändert hat. Die mesogenetische Dolomitisierung hat vermutlich zuerst zu einer Angleichung der Isotopenwerte geführt, da das Gestein faziesunabhängig rekristallisiert wurde. Dolomit wurde wahrscheinlich aus einer Lösung mit relativ konstanter Zusammensetzung ausgefällt. Diese mesogenetische Homogenisierung der Isotopenwerte ist im Profil Rothenburg 2 noch zu erkennen (s.u.). Beim Wiederaufstieg bildeten sich Klüfte, die mit Kalzit aus meteorischen

Lösungen verfüllt wurden. Dafür sprechen die dem umgebenden Gestein ähnlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und die relativ leichten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Es wird vermutet, dass die folgende Redolomitisierung, durch an einer Störung aufdringende Wässer, zu der anschließenden faziesunabhängigen Differenzierung der Isotopenwerte geführt hat. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften solcher Wässer können durch meteorischen Eintrag eher Schwankungen unterliegen, als Lösungen, die das Gestein während der Versenkung durchdringen. Die Interpretation wird allerdings dadurch erschwert, dass sich in den Dünnschliffen keine unterschiedlichen Karbonatgenerationen erkennen lassen. Im Dünnschliff RO1.1.04 konnten trotz Anfärbung Kalzit und Dolomit nicht unterschieden werden, weil die Rotfärbung durch Hämatit eine Einfärbung durch Alizarin-S überdeckt.

Rothenburg 2 Im Profil Rothenburg 2 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller Karbonattypen sehr ähnlich (Δ 1,9‰, Anh. V). Auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen im Vergleich zu denen des Profils Rothenburg 1 mit einer Differenz von 4,1‰ dicht beieinander (Abb. 34). In den ehemals pedogenen Karbonaten wurden $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von durchschnittlich ca. -6,7‰ bzw. -8,3‰ gemessen. Die Proben ISRO43 und ISRO72 werden dabei nicht berücksichtigt, weil sie Mischproben aus primär pedogenem Karbonat und Hohlraumfüllungen darstellen. Eine Abhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von der vertikalen Position im jeweiligen Paläoboden (2 Calcisols, 3 Protosols) ist nicht festzustellen (Anl. 30 u. 31). Vielmehr sind die Karbonate im unteren Abschnitts des Gesamtprofils ($\delta^{13}\text{C}$: -7,1‰, $\delta^{18}\text{O}$: -8,3‰) generell etwas leichter als im oberen Teil ($\delta^{13}\text{C}$: -5,9‰, $\delta^{18}\text{O}$: -8,41‰). Kalzite in Wurzelbahnen weisen eine leichte Anreicherung von ^{16}O gegenüber dem umgebenden Gestein auf ($\delta^{18}\text{O}$: -9,2‰). In der C-Isotopie tritt aber kein signifikanter Unterschied auf ($\delta^{13}\text{C}$: -6,7‰). Eine noch stärkere ^{16}O -Anreicherung tritt in einer Kluftfüllung auf (-11,1‰).

Wie im Profil Rothenburg 1 kann keine direkte Abhängigkeit der Isotopenwerte von der Sedimentologie beobachtet werden. Die mesogenetische Dolomitisierung ging mit der Lösung und Wiederausfällung des vorhandenen Karbonats einher, so dass die vorher faziesabhängigen C- und O-Isotopenwerte ausgeglichen wurden. Bei der anschließenden telogenetischen Rekalzitisierung (Kap. 5) wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wahrscheinlich nochmals homogenisiert. Die ehemals pedogenen Karbonate ähneln in ihrer C-Isotopie den kalzitischen Füllungen von Wurzelbahnen. Gebogene Kristallgrenzen und Zwillingsbildungen weisen auf eine mesogenetische Rekristallisation des frühdiagenetisch in den Wurzelbahnen ausgeschiedenen Kalzits hin. Die in allen Karbonaten (PK-, HF-, KF-Fazies) sehr einheitlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte deuten jedoch eine gemeinsame telogenetische Überprägung, wahrscheinlich unter Einfluß meteorischer Wässer, an.

Rothenburg, lakustrine Bank Die LK-Fazies der lakustrinen Bank unterscheidet sich in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (δ -7,7‰) und den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (δ -8,0‰) nur wenig von den ehemals pedogenen Karbonaten des Profils Rothenburg 2 (Abb. 34). Die geringen Unterschiede zwischen pedogenen und lakustrinen Karbonaten sprechen ebenfalls für eine mesogenetische Veränderung der Karbonate in der Lokalität Rothenburg.

Lokalität Zorge In der Lokalität Zorge treten keine pedogenen Karbonate auf. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ehemals lakustrinen Karbonate variieren um 1,9‰ (δ -1,1‰, Abb. 35). Sie unterscheiden sich von den etwas leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Kluftfüllungen (δ -3,0‰) um ca. 1,9‰.

In den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sind die Differenzen zwischen LK-Fazies ($\bar{\delta} -5,3\text{‰}$) und Kluftkarbonaten ($\bar{\delta} -6,6\text{‰}$) mit ca. $1,3\text{‰}$ noch etwas geringer. Im oberen Teil des Profils divergieren die Werte beider Karbonattypen zueinander stark. Im unteren Abschnitt unterscheiden sie sich dagegen nur wenig.

Die Isotopenwerte der Lokalität Zorge sind für die Abschätzung atmosphärischer CO_2 -Konzentrationen ungeeignet, da es sich um lakustrine Karbonate handelt, obwohl Wurzelspuren angetroffen wurden (Kap. 4.5.4). Die räumliche Nähe zu einem Intrusivkörper (WESLING 1994) hat zum Eindringen von thermalen Lösungen in das Gestein geführt. Die schichtparallele Verkie-selung der lakustrinen Sedimente belegt, dass diese Lösungen das Gestein überwiegend entlang von Klüften und anderen Wegsamkeiten verändert haben. Trotzdem lässt sich die Erhaltung ursprünglicher C-Isotopenwerte nicht belegen.

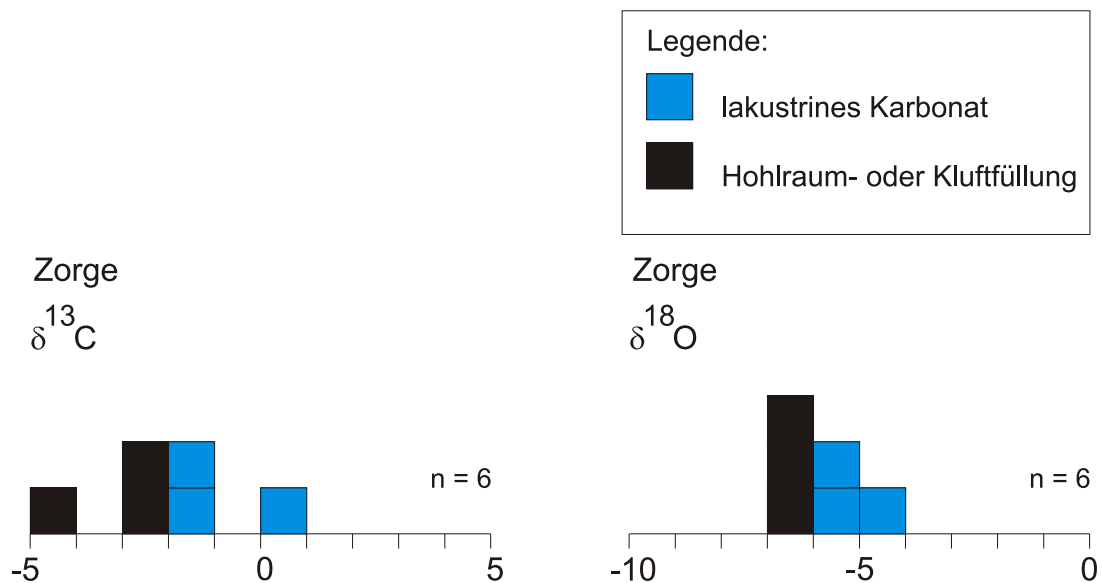


Abb. 35: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil der Lokalität Zorge.

Lokalität Kyffhäuser Der fossile Boden wurde in verschiedenen Teufen beprobt. Wesentliche teufenabhängige Unterschiede in der C-Isotopie konnten nicht erkannt werden ($\Delta 0,51\text{‰}$, Abb. 36). Da die Anzahl der Isotopenmessungen allerdings sehr gering ist ($n=2$), sind die Ergebnisse nicht unbedingt aussagekräftig. Im Vergleich zu der Lokalität Vatterode treten im Mittelwert ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf ($\bar{\delta} -5,3\text{‰}$), die jedoch um ca. 2‰ höher sind als die dort in vergleichbarer Bodentiefe ermittelten Werte.

Lokalität Hainichen Die C- und O-Isotopenwerte der Lokalität Hainichen liegen alle relativ dicht beieinander (Anh. V). Die meisten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ursprünglich pedogener Karbonate unterscheiden sich kaum voneinander ($\bar{\delta} -6,3\text{‰}$, $\Delta 1,2\text{‰}$, Abb. 37). Das gleiche gilt für die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($\bar{\delta} -8,4\text{‰}$, $\Delta 1,2\text{‰}$). Zwei Werte, die im Zentrum einer Wurzelbahn gemessen wurden (Proben: ISHA14, ISHA15), sind jedoch in den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten etwas leichter ($\bar{\delta} \delta^{13}\text{C}$: $-8,5\text{‰}$, $\bar{\delta} \delta^{18}\text{O}$: $-11,6\text{‰}$). Karbonat in Wurzelbahnen anderer Handstücke unterscheidet sich dagegen nicht von den Nodular Calcretes (Anh. V). Die Isotopenwerte einer Hohlraumfüllung im Zentrum einer Wurzelbahn entsprechen denen der pedogenen Karbonate ($\bar{\delta} \delta^{13}\text{C}$: $-7,0\text{‰}$, $\bar{\delta} \delta^{18}\text{O}$: $-7,3\text{‰}$).

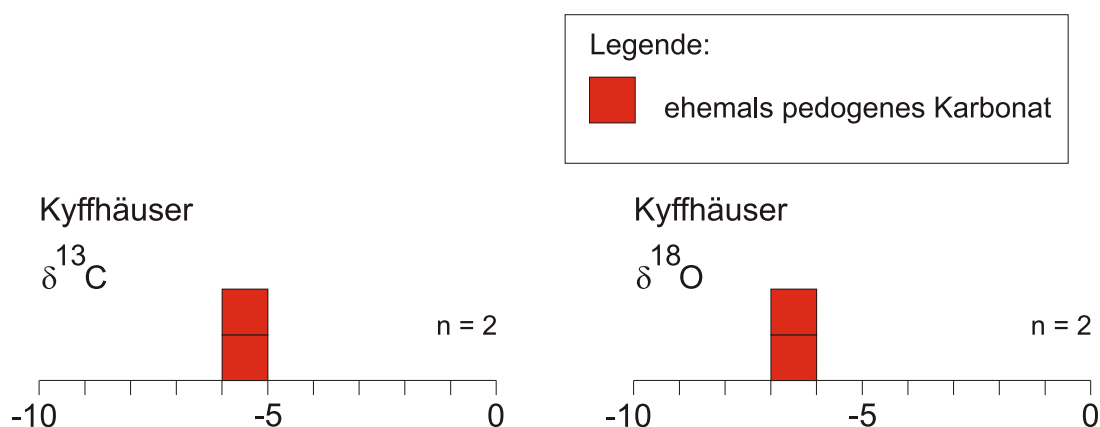


Abb. 36: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil der Lokalität Kyffhäuser.

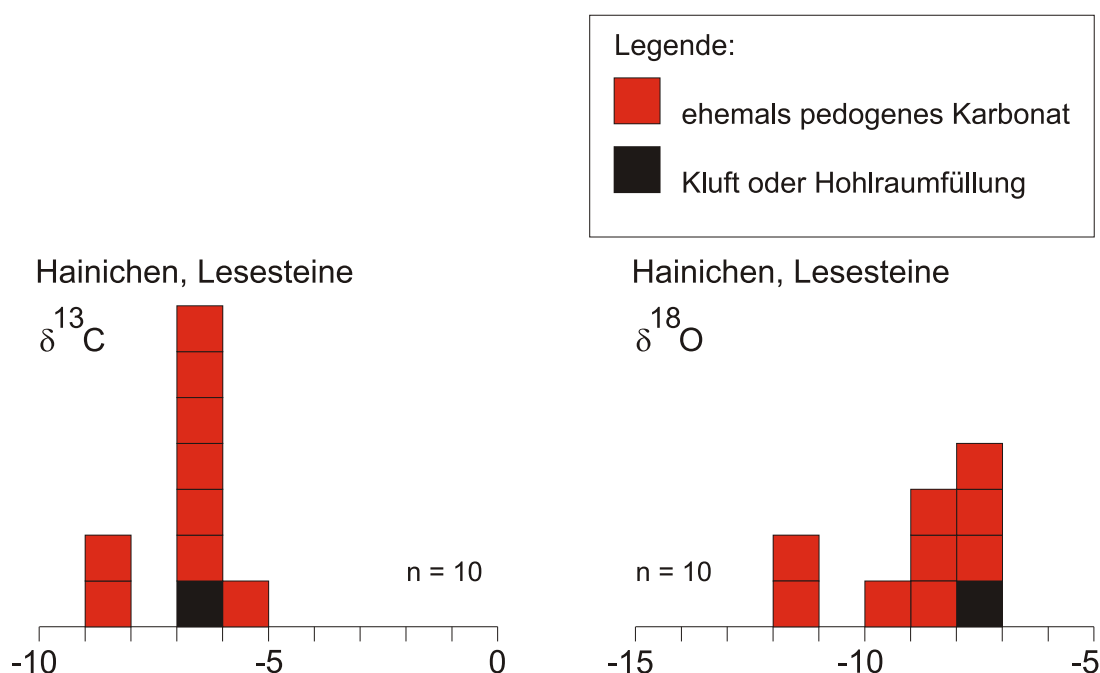


Abb. 37: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in Leseproben der Lokalität Hainichen.

In der Lokalität wurde kein Profil aufgenommen, so dass die Isotopenwerte nicht einzelnen Abschnitten innerhalb von Bodenentwicklungen zugeordnet werden können. Es wurde aber erwartet, dass die, in der Nähe von Wurzeln ausgeschiedenen Karbonate deutlich leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen, als Karbonat aus Nodular Calcretes. Durch die Wurzelatmung wird ständig mit ^{12}C angereichertes CO_2 in die Bodenluft abgegeben, das in der Nähe der Wurzel wahrscheinlich nicht in einem sofortigen Austausch mit dem gesamten Boden- CO_2 steht. Der erwartete Gradient der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in der Umgebung von Wurzelbahnen läßt sich jedoch nur in einem Handstück (090998-W2) erkennen. In einem Zweiten Handstück (090998-W1) ist kein Unterschied zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in der direkten Umgebung der ehemaligen Wurzel und in wenigen cm-Entfernung festzustellen. Deshalb kann die Ursache für die Anreicherung von ^{12}C in den Proben ISHA14 und ISHA15 nicht eindeutig geklärt werden. Beide Proben haben auch leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als andere wurzelassoziierte Karbonate aus der gleichen Lokalität. Die mit den ehemals pedogenen Karbonaten vergleichbaren C- und O- Isotopenwerte der Hohlraumfüllung werden auf eine mesogenetische Angleichung der Isotopenwerte zurückgeführt. Gebogene

Kristallflächen und Zwillingsbildungen zeigen die Sammelkristallisation des ehemaligen Zements an. Sammelkristallisationen von ehemals pedogenen Karbonaten sind deutlich im Schliff (DS: HA1.02) zu erkennen. Die C-Isotopenwerte der Lokalität Hainichen sind deshalb nicht eindeutig interpretierbar. Klare Hinweise auf eine Erhaltung ursprünglicher C-Isotopenverhältnisse fehlen.

Bohrung De Lutte 6 Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller gemessenen Proben der Bohrung De Lutte 6 liegen nur 2,4‰ auseinander (Anh. V, Abb. 38). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ehemals pedogenen Karbonate unterscheiden sich noch weniger (σ -6,4‰, Δ 1,1‰). Zwischen pedogenen und grundwasserassoziierten Karbonaten (σ -7,6‰) gibt es einen Unterschied in der C-Isotopie von etwa 1,2‰. Kluftfüllungen mit durchschnittlich -6,2‰ weisen dagegen keine signifikante Differenz zu den pedogenen Karbonaten auf. Für die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ergibt sich ein etwas anderes Bild. Der Durchschnitt der ursprünglich pedogenen Karbonate (σ -8,1‰) unterscheidet sich hier kaum von der GW-Fazies (σ -8,0‰), dafür aber deutlich von den an ^{16}O -angereicherten Kluftfüllungen (σ -10,2‰). Die Proben ISLU13 und ISLU22, die beide Hohlraumfüllungen entnommen wurden divergieren in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten deutlich (Δ 1,3‰). Deshalb wird angenommen, dass es sich um zwei verschiedene Karbonatgenerationen handelt.

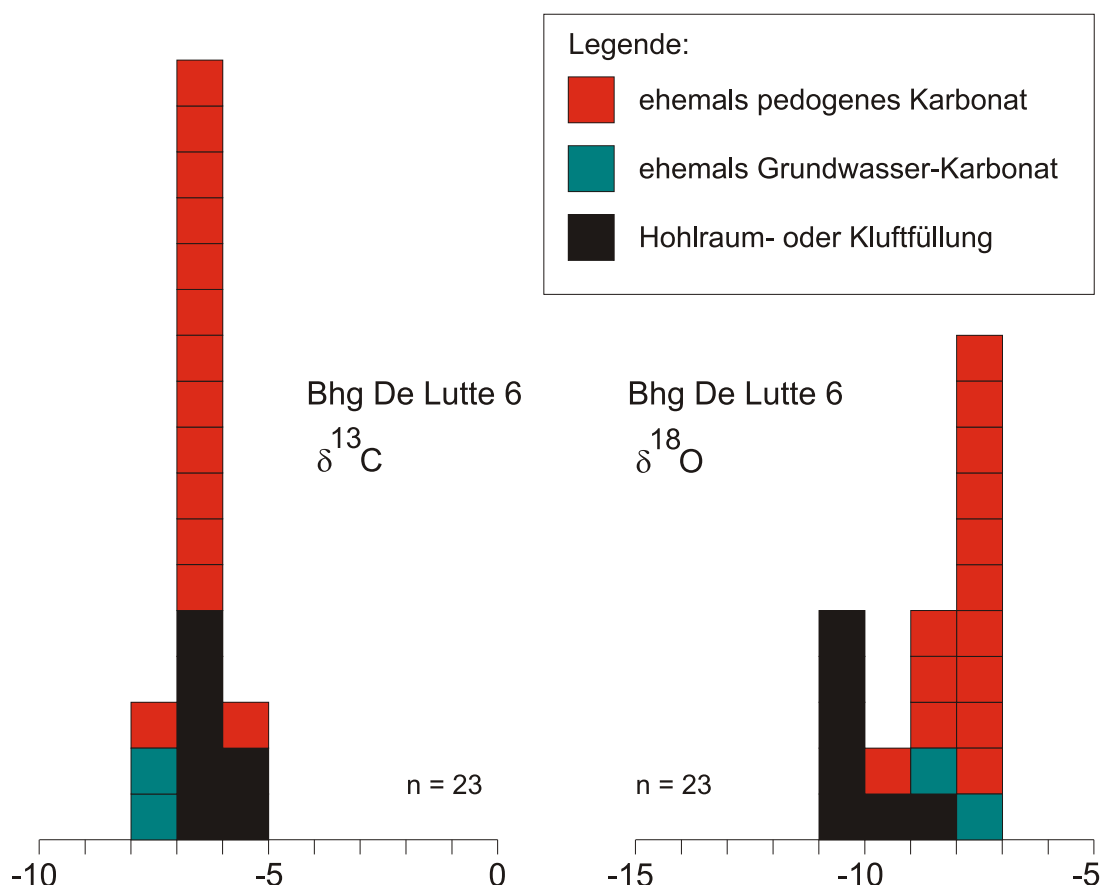


Abb. 38: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte in Kernabschnitten der Bohrung De Lutte 6.

In den einzelnen Bodenbildungen (Kap. 4.5.6, Anl. 33) sind keine tiefenabhängigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bemerkt worden. Die sehr homogenen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der pedogenen Karbonate deuten auf eine sekundäre Angleichung der Isotopie durch Rekristallisation hin. Die starke Ähnlichkeit mit anderen Karbonatfazies (GW, HF) unterstützt diese Deutung. Kluftfüllungen haben wie in anderen Aufschlüssen die homogenisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Gesamtgesteins geerbt,

während vergleichsweise leichte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf den Einfluß meteorischer Wässer hinweisen. Die pedogenen Karbonate der Bohrung De Lutte 6 scheinen sich für eine Abschätzung von atmosphärischen CO_2 -Gehalten nicht zu eignen.

Lokalität Lodève Im Profil R1 sind zwar Anzeichen einer Bodenbildung zu erkennen, diese hat aber ein bereits vorhandenes lakustrines Karbonat überprägt, so dass ererbte Isotopenwerte aus letzterem zu erwarten sind. Solche palustrinen Bildungen sind nicht für das Modell nach CERLING (1991, 1999) geeignet (s. Kap. 2.2.3). Im Dünnschliff (DS: R1) ist außerdem eine komplexe spätdiagenetische Überprägung des gesamten Gesteins zu erkennen (Kap. 5). Auf die Beprobung für Isotopenmessungen wurde deshalb im Profil R1 verzichtet.

Das Profil R2 wurde dagegen für Isotopenuntersuchungen beprobt (Anh. V). Die im Bodenprofil (Calcisol) in den Nodular Calcretes gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen sehr dicht beieinander ($\bar{\delta} -2,5\text{‰}$, $\Delta 0,1\text{‰}$, Abb. 39). Auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte unterscheiden sich in den Nodules kaum ($\bar{\delta} -3,1\text{‰}$, $\Delta 0,4\text{‰}$). Eine im gleichen Abschnitt außerhalb der Nodular Calcretes entnommene Probe ist demgegenüber an ^{12}C und ^{16}O abgereichert (ISLO03: $\delta^{13}\text{C}$: $-1,79\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$: $-2,31\text{‰}$). Lakustrines Karbonat und grundwasserassoziiertes Karbonat unterscheiden sich durch ihre C-Isotopie von den anderen Proben, haben jedoch in der O-Isotopie mit der Probe ISLO03 vergleichbare Werte.

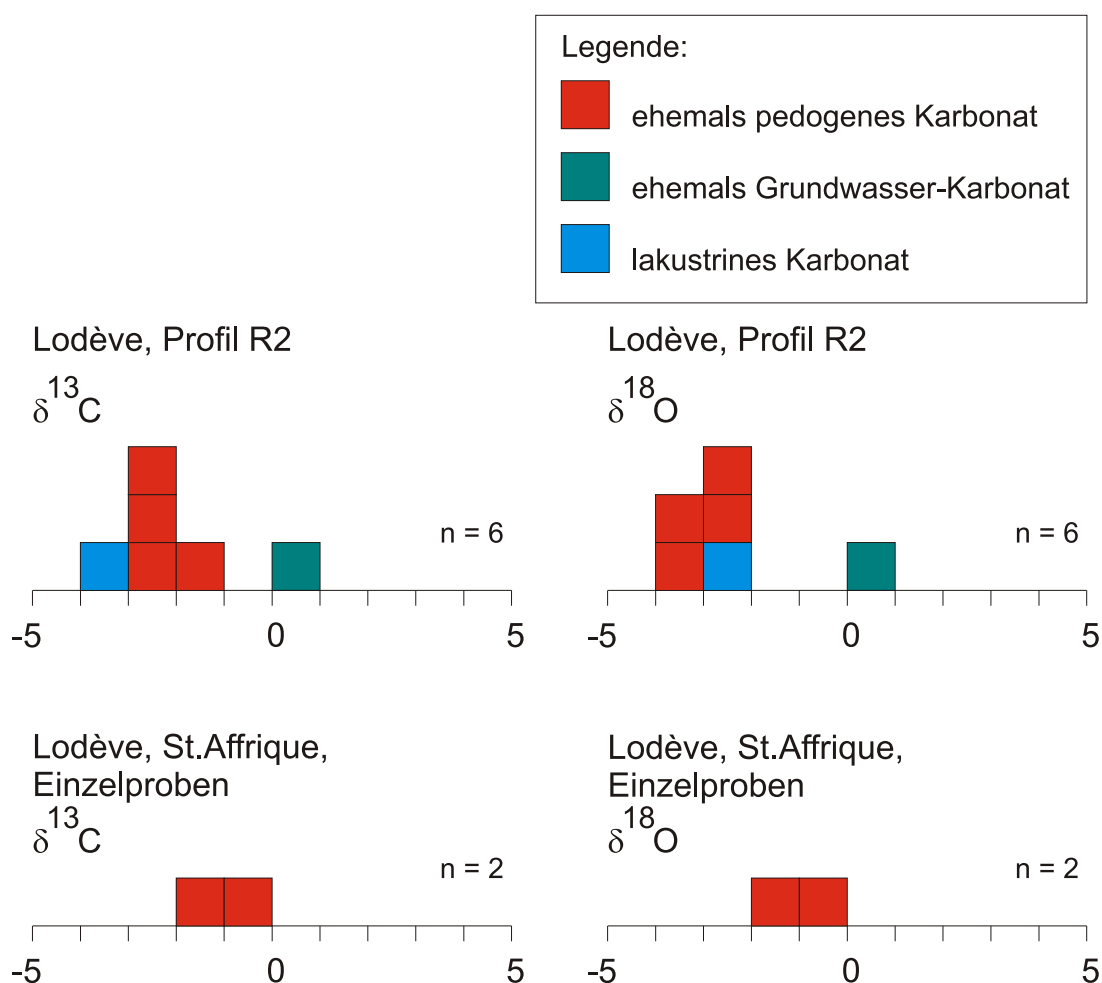


Abb. 39: Verteilung der C- und O-Isotopenwerte im Profil R2 der Lokalität Lodève und in Einzelproben aus dem Lodève- und St. Affrique-Becken.

Im Profil R2 besitzen die verschiedenen Karbonatgenerationen klar zu unterscheidende Isotopenwerte. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ehemals pedogenen Karbonate zeigen jedoch keinen Trend zu positiveren Isotopenverhältnissen am Top der Bodenbildung. Innerhalb der sedimentverdrängenden Nodules treten nur mikrokristalline, anhedrale Kalzite auf, die als Sammelkristallisationen gedeutet werden (Kap. 5). Außerhalb der Nodules kommt dieser Karbonattyp ebenfalls vor, wird aber von mikro- bis feinkristallinen, rhomboedrischen Dolomiten begleitet (Taf. 6). Letztere können eine Ursache für die etwas anderen Isotopenwerte sein. Mesogenetisch, während der bakteriellen Fermentation entstandene Dolomite weisen in der Regel etwas schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf (LAND 1980, HOEFS 1997). Vermutlich wurden die pedogenen Karbonate bereits bei der Sammelkristallisation ausgelöscht. Das Fehlen von Clotted Textures und Circumgranular Cracks in den Calcrete Nodules belegt das. Die PK-Fazies weist deshalb innerhalb und außerhalb der Nodules keine ursprünglichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mehr auf.

Im überlagernden Sandstein können die unterschiedlichen C- und O-Werte ebenfalls verschiedenen Karbonatgenerationen zugeordnet werden. Während die lakustrinen Gerölle überwiegend aus mikrokristallinem, anhedralem Kalzit bestehen, der einzelne mikrokristalline, subhedrale Dolomite enthält (DS: R2Top1, Taf. 6) ist im Sandstein ein zuckerkörniger Karbonatzement zu erkennen, der wie im Profil R1 aus rekazitifizierten und erhaltenen Dolomiten besteht.

Die Isotopenproben ISLO07 und ISAF01 entstammen zwei Bodenprofilen, von nur einzelne kleine Handstücken vorlagen. Detaillierte Profilbeschreibungen der Bodenprofile fehlen. Deshalb ist die eindeutige Interpretation der gemessenen Isotopewerte nicht möglich.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe vergleichender Untersuchungen an paläozoischen Bodenbildungen, das von CERLING (1990, 1999) entwickelte Modell (Kap. 2.3) auf seine Anwendbarkeit zu überprüfen. Aus den theoretischen Überlegungen zu dem Modell ergeben sich drei grundsätzliche Ansätze, die es ermöglichen, das Modell praktisch zu testen:

- In weitgehend vollständigen Bodenprofilen werden die Isotopenwerte im oberen Abschnitt zunehmend schwerer.
- Zeitgleiche fossile Böden aus unterschiedlichen Lokalitäten besitzen ähnliche C-Isotopenwerte unterhalb 40 cm Bodentiefe, wenn sie dem gleichen Bodentyp angehören.
- Im obersten Bodenbereich müsste sich die C-Isotopie des Atmosphären-CO₂ spiegeln (vgl. Abb. 4).

In West- und Mitteleuropas bieten drei paläozoische Zeitabschnitte (Unterdevon, Devonokarbon und Permokarbon) die Möglichkeit, zeitgleiche fossile Bodenbildungen in verschiedenen Sedimentationsräumen zu untersuchen. Die genannten Zeitintervalle umfassen jeweils ca. 20 bis 30 Millionen Jahre (GRADSTEIN & OGG 1996). Im Unterdevon und Permokarbon ist eine zeitlich rasche Änderung des CO₂-Anteils in der Luft möglich. Im Devonokarbon erscheint sie dagegen nach Modellen von BERNER (1994, 1997), FRANÇOIS et al. (1993) und EKART et al. (1999) unwahrscheinlich (Abb. 40). Im Unterdevon und Permokarbon ist eine genauere zeitliche Differenzierung der untersuchten Paläoböden möglich, so dass eine solche Veränderung der CO₂-Kurve innerhalb eines Intervalles erkennbar wäre. Die relativ äquaturnahe Position der untersuchten Sedimentationsräume während ihrer Entstehung (ZIEGLER 1990), ermöglicht den Vergleich von Bodenbildungen, die unter sehr ähnlichen Bedingungen entstanden sind.

Die eindeutige Ansprache und Klassifikation fossiler Bodenbildungen bereitet bisher Schwierigkeiten (Kap. 2.1). Deshalb konnten, trotz sorgfältiger Auswahl, nicht in allen untersuchten Lokalitäten Bodenbildungen angetroffen werden (Kap. 4). Einige, der in der Literatur beschriebenen Böden sind nach meinen Untersuchungen grundwasserbürtige, bzw. palustrine oder lakustrine Bildungen. Das Modell von CERLING (1991, 1999) verlangt darüber hinaus, dass die während der Bodengenese gebildeten Karbonate im direkten Austausch mit der Bodenluft gestanden haben (Kap. 2.3). Sie müssen also im vadosen Bereich, über dem Kapillarsaum gebildet worden sein. Makro- und Mikrostrukturen der in Paläoböden anzutreffenden Karbonatkonkretionen geben oft einen Hinweis auf die Genese, ohne das bisher eindeutige Kriterien zur Unterscheidung vadoser und phreatischer Bildung erarbeitet wurden (Kap. 2.2.3).

Anhand sedimentologischer Eigenschaften konnten die meisten fossilen Böden gut charakterisiert werden (Kap. 4). Aus dem Vergleich der sedimentologischen Befunde mit den Mikro- und Makrostrukturen der Karbonatausfällungen ergeben sich Kriterien für die Unterscheidung der Karbonatgenese. In Übereinstimmung mit GOUDIE (1983), WRIGHT & TUCKER (1991) und PIMENTEL et al. (1996) weisen vadose Karbonatakkumulationen in den untersuchten Böden zumeist stark asymmetrische Profile auf. Der Karbonatgehalt nimmt nach oben, bis zu einem Niveau größter Akkumulation zu. Darüber wird die Karbonatausfällung schlagartig geringer. Phreatische Karbonate sind dagegen oft symmetrisch ausgebildet. Sie können scharf begrenzte Ober- und Unterseiten besitzen (Lok. Rothenburg), oder eine nach oben und unten

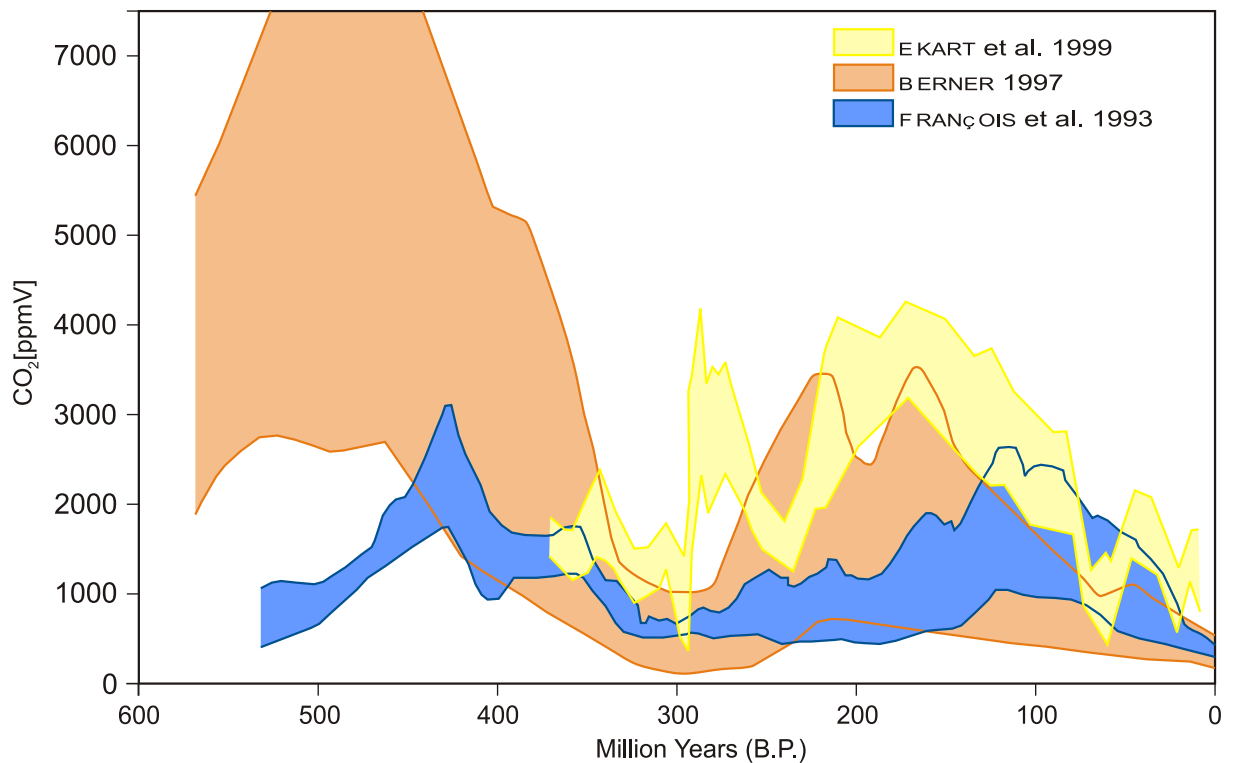


Abb. 40: Modellrechnungen für CO₂ in der Paläoatmosphäre. Aus BERNER 1997, FRANÇOIS et al. 1996 und EKART et al. 1999

symmetrisch ausgebildete Übergangszone aufweisen (Lok. Llansteffan). Ein weiteres Merkmal pedogener Karbonate ist die starke Sedimentverdrängung während der Präzipitation, die mit der zunehmenden Zerstörung des sedimentären Gefüges einhergeht (Lok. Campsie, Vatterode, Rothenburg). Auch BECKNER & MOZLEY (1998) und KADHIKAR et al. (2000) deuten starkes Displacement als Merkmal vadoser Bildung. Schließlich konnten die Karbonate aufgrund ihres Habitus bestimmten Karbonatgenesen zugeordnet werden. Der Vergleich mit rezenten und subrezentem Calcretes (FOLK 1974, Knox 1977) zeigt, dass die in sogenannten Clotted Textures auftretenden krypto- bis mikrokristallinen Karbonate (P1- u. P2- Karbonate), die am besten erhaltenen, ursprünglich vadosen Karbonate darstellen (Kap. 5.1). Die Erkennung dieses Karbonattyps ist von besonderer Bedeutung, da Calcretes mit diesen Karbonaten für das Modell von CERLING (1991, 1999) am besten geeignet sind.

In den 20 untersuchten Lokalitäten treten insgesamt 34 Bodenprofile unterschiedlichster Erhaltung auf. Im Unterdevon können 13 Aridisols (bzw. Entisols), zwei Inceptisols und 5 Vertisols aus 7 Lokalitäten miteinander verglichen werden. Im Devonokarbon kommen 4 Aridisols bzw. Entisols in drei Lokalitäten vor, und im Permokarbon treten in 8 Lokalitäten 9 Aridisols (bzw. Entisols) und ein Inceptisol auf. Zwei Lokalitäten, die zeitlich zwischen die drei Zeitabschnitte gehören wurden zusätzlich untersucht. Im Kap. 6 werden die Isotopendaten der einzelnen Lokalitäten diskutiert, ohne dass ein Vergleich der jeweils zeitgleichen Lokalitäten stattfindet. Es wird festgestellt, dass nur in einer Lokalität (Lok. Vatterode) innerhalb der Bodenbildungen ein eindeutiger Trend zu höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten am Top der Bodenprofile auszumachen ist. Die in allen anderen Bodenprofilen sehr einheitlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte entsprechen nicht der von CERLING (1991) erwarteten tiefenabhängigen Änderung der C-Isotopie. Wenn das Modell von CERLING (1991,

1999) richtig ist, muss für den meisten Lokalitäten eine Homogenisation der C-Isotopenwerte im Verlauf der Diagenese angenommen werden (Kap. 6).

Nach MORA & DRIESE (1999) ist jedoch nicht mit einer starken Veränderung der C-Isotopie pedogener Karbonate während der Versenkungsdiagenese zu rechnen, da die meisten diagenetischen Lösungen nur wenig Kohlenstoff enthalten. Sie gehen vielmehr davon aus, dass auch in diagenetisch überprägten Calcretes ein brauchbares C-Isotopensignal erhalten bleibt. Wenn in den untersuchten Lokalitäten die diagenetischen Karbonate überwiegend aus umgelösten Calcretes bestehen, sollten demnach auch die homogenisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ein einigermaßen ursprüngliches Signal wiedergeben. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeitgleicher Bodenbildungen aus verschiedenen Lokalitäten liegen in der Regel dichter beieinander als ihre $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (Kap. 6). Noch geringere Variationen in der C-Isotopie ergeben sich, wenn die unterdevonische Zeitscheibe zeitlich genauer unterteilt wird. Dieses Vorgehen läßt sich mit der im Unterdevon stark zunehmenden Verbreitung der Landpflanzen begründen (vgl. BERNER 1997, 1998). Die homogenisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte fossiler Böden liegen dann innerhalb der Zeitscheiben um etwas über 5‰ auseinander (Abb. 41). Solche, von MORA & DRIESE (1999) als gering eingeschätzten Unterschiede bedeuten für die Modellrechnungen nach CERLING (1991, 1999) jedoch sehr große Ungenauigkeiten (Kap. 2.3.2). Besonders bei höheren Isotopenwerten können wenige zehntel Promille mehrere 1000 ppm(V) Unterschied im abgeschätzten CO_2 -Gehalt ausmachen (Abb. 5). Die homogenisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen generell in den einzelnen Aufschlüssen viel dichter beieinander, als innerhalb eines Zeitabschnittes. Es kann deshalb nicht in allen Aufschlüssen das originale Signal erhalten sein. Kriterien um zu entscheiden, welcher Aufschluss die am besten erhaltenen Isotopenwerte besitzt fehlen. Karbonate anderen Ursprungs (lakustrine, meteorisch phreatische) aus den gleichen Lokalitäten, die keine signifikant anderen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte besitzen, zeigen aber, dass auch andere Karbonate umgelöst wurden. Die C-Isotopie des pedogenen Karbonates wurde demnach durch diagenetische Effekte nicht nur angeglichen, sondern so deutlich verändert, dass keine Abschätzung des atmosphärischen CO_2 mehr möglich ist.

In mehreren Lokalitäten kann gezeigt werden, dass sich pedogene Karbonate in Oberflächennähe und ohne Einfluß von pflanzenrespiriertem CO_2 gebildet haben. Nach dem CERLING'schen Modell (1991, 1999) müssen diese Karbonate die Isotopie des atmosphärischen CO_2 wiedergeben. Leider konnten diese Bestimmungen nur für das Unterdevon und Devonokarbon vorgenommen werden. In 4 Lokalitäten, in denen solche Karbonate beprobt werden konnten (Lok. Campsie, Carnoustie, Rock Hall und Pease Bay), ergeben sich sehr niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für das atmosphärische CO_2 (Kap. 6). Für das Unterdevon ergibt sich aus den Profilen Campsie 1 (δ -12,0‰) und Carnoustie (-15,5‰) ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von ca. -14‰ für δ_{air} . Für das Devonokarbon ist der aus den Profilen Pease Bay (δ -13,5‰) und Rock Hall 2 (δ -17,0‰) ermittelte Wert noch leichter (ca. -15‰). Derart niedrige δ_{air} -Werte lassen sich bisher nicht durch andere Untersuchungen, z.B. an marinen Karbonaten verifizieren (VEIZER et al. 1986, 1999, Kap. 2.3.2). EKART et al. (1999) und Mora & Driese (1999) geben einen Überblick zur C-Isotopie von C_{org} aus paläozoischen Pflanzenresten. Sie zeigen, dass die Isotopenzusammensetzung paläozoischer Pflanzen weitgehend der heutiger C_3 -Pflanzen entspricht. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die C-Isotopie des atmosphärischen CO_2 über die Zeit nur wenig geändert hat, andernfalls wäre die mit der Photosynthese einhergehende pflanzliche Fraktionierung drastischen Veränderungen unterworfen gewesen. Die Überprüfung der dritten Annahme zeigt also deutlich, dass die

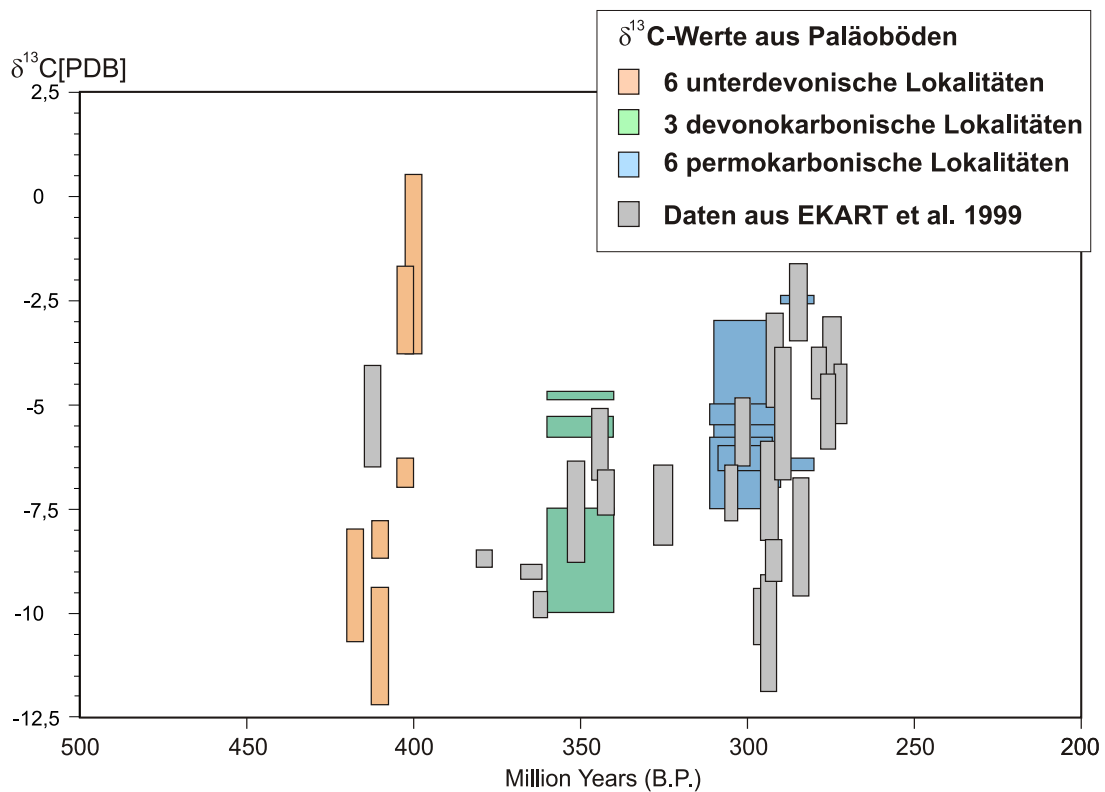


Abb. 41: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den untersuchten Lokalitäten mit Bodenbildungen. Im Vergleich Literaturwerte aus EKART et al. 1999

bisher besprochenen Lokalitäten keine ursprünglichen C-Isotopendaten mehr aufweisen, wenn das Modell von CERLING (1991, 1999) richtig ist.

Nur die Lokalitäten Campsie und Vatterode weisen primäre pedogene Karbonattypen auf (Kap. 5). Im Profil von Vatterode wird zusätzlich der von CERLING (1991, 1999) postulierte Trend in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten einzelner Bodenbildungen beobachtet (Kap. 6.5). Möglicherweise sind diese beiden Lokalitäten die einzigen, in denen eine ursprüngliche Isotopensignatur in den Calcretes erhalten blieb und die sich deshalb für das Modell nach CERLING (1991, 1999) eignen. Wird aus beiden Lokalitäten mit den entsprechenden Modellen (Kap. 2.3.2, für das Permokarbon: $\delta_{\text{air}} = -6,5$) die CO_2 -Konzentration der Paläoatmosphäre abgeschätzt, zeigt sich, dass die ermittelten Werte im Permokarbon, den von verschiedenen Bearbeitern modellierten Gehalten ähneln (Abb. 42). Für das Unterdevon ergeben sich aus der Lokalität Campsie sehr hohe CO_2 -Konzentrationen, die bisher so nicht modelliert wurden. Es läßt sich nicht erklären, warum im Profil Campsie 1 der Trend zu, nach oben, schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, die am Top dem δ_{air} -Wert entsprechenden, fehlt (Kap. 6.1). Wenn die ursprüngliche C-Isotopie in den Karbonattypen P1 bis P3 von Campsie erhalten ist, muß das Modell von CERLING (1991, 1999) kritisch betrachtet werden. Verschiedene Arbeiten (SALOMONS et al. 1978, FREYTAG 1985) über die C-Isotopie von Calcretes aus rezenten Bodenprofilen zeigen, dass die C-Isotopenwerte in Calcretes nicht unbedingt nach oben schwerer werden. In Vertisolen wird das Fehlen eines solchen Trends durch die starke Pedoturbation erklärt (FREYTAG 1985). Demnach sind die Calcretes aus Vertisols für das CERLING'sche Modell (1991, 1999) ungeeignet. In Abb. 43 wird eine Auswahl von Bodenprofilen mit einer typisch asymmetrischen Calcrete-Akkumulation dargestellt, die eine geringe vertikale Umlagerung im Bodenprofil anzeigt. Nur die von QUADE et al. (1989) untersuchten

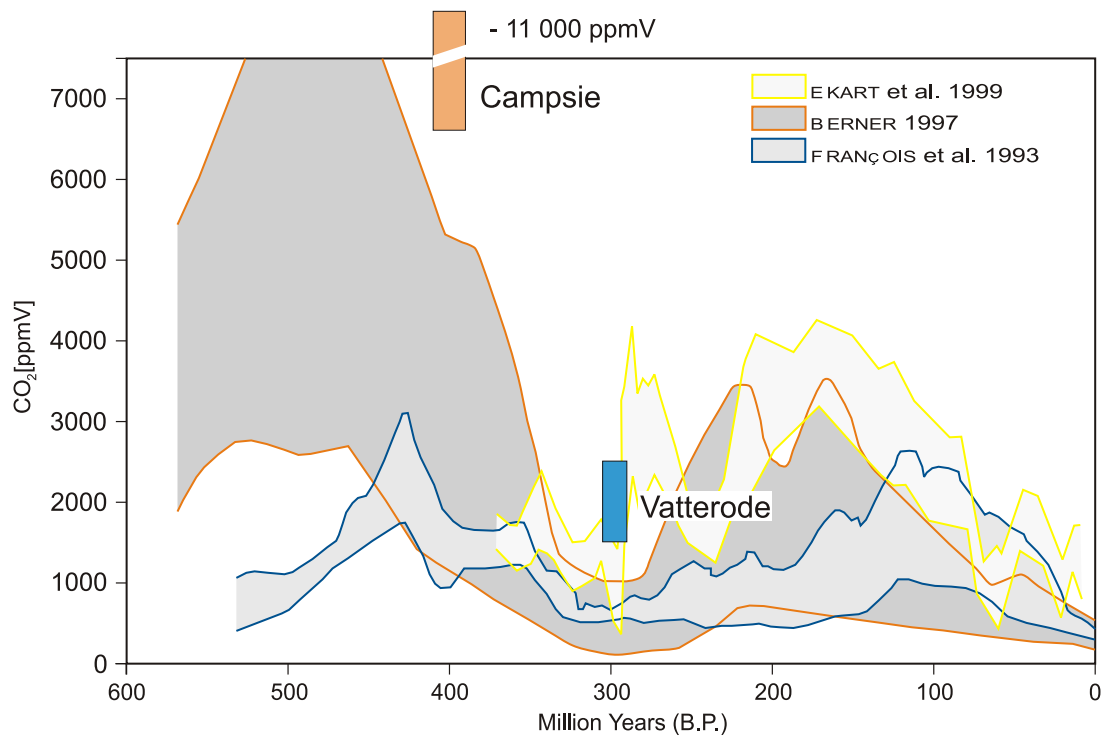


Abb. 42: Aus den Isotopendaten der Lokalitäten Campsie und Vatterode ermittelte CO_2 -Konzentrationen in der Paläoatmosphäre im Vergleich mit modellierten CO_2 -Gehalten.

Bodenbildungen zeigen den postulierten Trend. Deshalb wird vermutet, dass nicht alle Faktoren, die die C-Isotopie von Calcretes beeinflussen, im Modell von CERLING (1991) berücksichtigt wurden. Selbst wenn in fossilen Calcretes ursprüngliche Isotopenwerte auftreten sind sie nicht für die Abschätzung von atmosphärischen CO_2 -Gehalten geeignet. Vergleicht man die in CERLING (1999) und EKART et al. (1999) zusammengestellten Isotopendaten anderer Bearbeiter aus den gleichen paläozoischen Zeitabschnitten, sind sehr große Unterschiede von bis 10‰ innerhalb einer Zeitscheibe zu erkennen (Abb. 41).

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, dass das CERLING'sche Modell (1991, 1999) nicht zur Ableitung von CO_2 -Konzentrationen in der paläozoischen Atmosphäre geeignet ist. Die meisten jungpaläozoischen Calcretes sind nachweisbar so stark diagenetisch verändert worden, dass ein ursprüngliches Isotopensignal nicht mehr erhalten ist. Aber selbst in sehr gut erhaltenen Calcretes lassen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht eindeutig interpretieren. Entweder sind wichtige Faktoren, die die Isotopenzusammensetzung von Calcretes bestimmen, noch nicht in das Modell von CERLING (1991, 1999) eingegangen, oder diagenetische Effekte spielen auch in solchen Karbonaten eine wichtige Rolle.

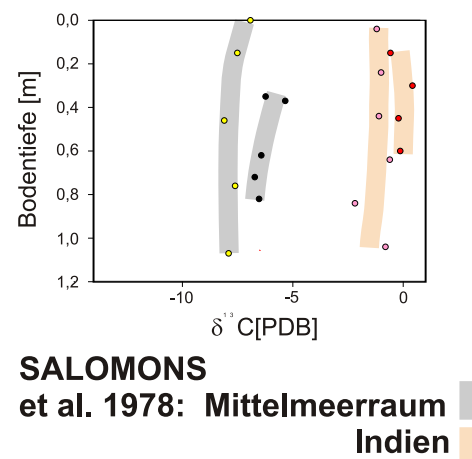
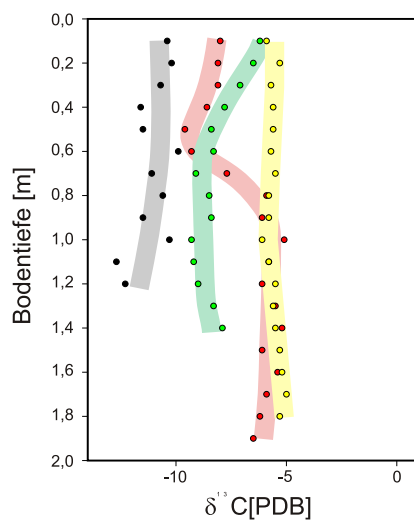
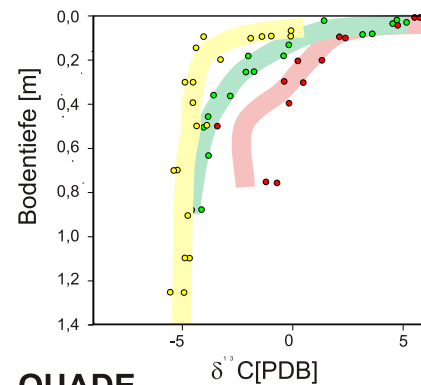
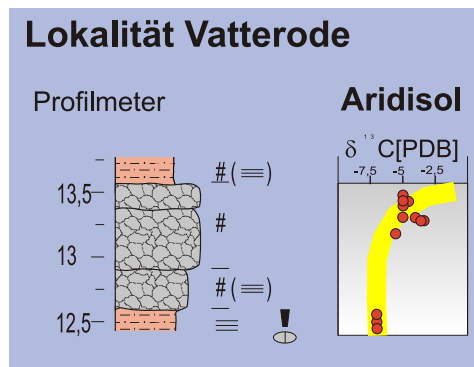


Abb. 43: Tiefenverteilung von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in einer Bodenbildung im Profil Vatterode. Tiefenverteilung von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in rezenten Bodenbildungen, nach verschiedenen Bearbeitern.

8 Literatur

- ADAMS, A. E., MACKENZIE, W. S. & GUILFORD, C. (1986): Atlas der Sedimentgesteine in Dünnschliffen. - 103 S., Enke; Stuttgart.
- AL-HASHIMI, W.S. & HEMINGWAY, J. E. (1973): Recent dedolomitization and the origin of the rusty crusts of Northumberland. - J.sed. Petrol., **43**: 81 - 92; Tulsa.
- ALLEN, J. R. L. (1963): Depositional features of Dittonian rocks: Pembrokeshire compared with the Welsh Borderland. - Geol. Mag, **100**: 385 - 400; Cambridge.
- ALLEN, J. R. L. (1964): Studies in fluvial sedimentation: six cyclothems from the Lower Old Red Sandstone, Anglo-Welsh Basin. - Sediment., **3**: 163 - 198; Oxford.
- ALLEN, J. R. L. (1973): Compressional Structures (Patterned Ground) in Devonian Pedogenic Limestones. - Nat. phys. Sci., **243**: 84 - 86; London.
- ALLEN, J. R. L. (1974a): The devonian rocks of Wales and the Welsh Borderland. - In: Owen, T. R. (ed): The upper palaeozoic and post-palaeozoic rocks of Wales. - S. 47 - 70, Univ. Wales Press; Cardiff.
- ALLEN, J. R. L. (1974b): Studies in fluvial sedimentation: implications of pedogenic carbonate units, Lower Old Red Sandstone, Anglo-Welsh outcrop. - Geol. J., **9**: 181 - 208; Chichester.
- ALLEN, J. R. L. (1986): Pedogenic calcretes in the Old Red Sandstone facies (Late Silurian - Early Carboniferous) of the Anglo-Welsh Area, Southern Britain. - In: WRIGHT, V. P. (ed): Paleosols: their recognition and interpretation. - S. 87 - 111, Blackwell; Oxford.
- ANDERSON, J. G. C., & OWEN, T. R. (1980): The structure of the British Isles. - 251 S., Pergamon; Oxford.
- ANDERTON, R., BRIDGES, P. H. LEEDER, M. R. & SELLWOOD, B. W. (1979): A Dynamic Stratigraphy of the British Isles. - 301 S. George Allen & Unwin; London.
- ARAKEL, A. V. & MCCONCHIE, D. (1982): Classification and genesis of calcrete and gypsite lithofacies in paleodrainage systems of inland Australia and their relationship to carnotite mineralization. - J. sed. Petrol., **52**: 1149 - 1170; Tulsa.
- ARKLEY, R. J. (1963): Calculation of carbonate and water movement in soil from climatic data. - Soil Sci., **96**: 239 - 248; Baltimore.
- ARMSTRONG, J. T. (1995): CITZAF: A package of correction programs for the quantitative electron microbeam x-ray analysis of thick polished materials, thin films, and particles. - Microbeam Anal. **4**: 177-200; Deerfield Beach.
- BACHMANN, G. H. & GROSSE, S. (1989): Struktur und Entstehung des Norddeutschen Beckens - geologische und geophysikalische Interpretation einer verbesserten Bouguer-Schwerekarte. - Nds. Akad. Geowiss. Veröff., **2**: 4 - 47; Hannover.
- BACHMANN, G. H. & HOFFMANN, N. (1997): Development of the Rotliegend Basin in Northern Germany. - Geol. Jb., **D 103**: 9 - 31; Hannover.
- BALIN, D. F. (2000): Calcrete morphology and karst development in the Upper Old Red Sandstone at Milton Ness, Scotland. - In: FRIEND P. F. & WILLIAMS, B. P. J. (eds): New Perspectives on the Old Red Sandstone. Geol. Soc. London, Spec. Publ., **180**: 485 - 501; London.

- BATES, R. L. & JACKSON, J. A. (1984): Dictionary of geological terms. 3 ed. - 571 S., Anchor Press; New York.
- BATHURST, R. G. C. (1975): Carbonate sediments and their diagenesis. - Devel. Sediment. **12**: 658 S.; Amsterdam.
- BATHURST, R. G. C. (1983): Neomorphic spar versus cement in some Jurassic grainstones: significance for evaluation of porosity evolution and compaction. - J. Geol. Soc. London, **140**: 229 - 237; London.
- BAUSCH, W. M. (1968): Clay content and calcite crystal size of limestones. - Sediment., **10**: 71 - 75; Amsterdam.
- BECKNER, J. R. & MOZLEY, P. S. (1998): Origin and spatial distribution of early vadose and phreatic calcite cements in the Zia Formation, Albuquerque Basin, New Mexico, USA. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment., **26**: 27 - 51; Oxford.
- BEINROTH, F. H. (1966): Über drei Vorkommen von Vertisols im Mittleren Sudan: Eigenschaften, Klassifikation, Entstehung und Landwirtschaftliche Eignung. - Arb. Geol. Paläont. Inst. TH. Stuttgart, N. F., **49**: 115 S.; Stuttgart.
- BENNISON, G. W. & WRIGHT, A. E. (1969): The Geological History of the British Isles. - 406 S., Edwards; London.
- BERNER, R. A. (1994): Geocarb. II: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. - Amer. J. Sci., **294**: 56 - 91; New Haven.
- BERNER, R. A. (1997): The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂. - Sci., **276**: 544 - 546, Washington.
- BERNER, R. A. (1998): The Carbon cycle and CO₂ over Phanerozoic time: the role of land plants. - Phil. Trans. R. Soc. London B, 353: 75 - 82; London.
- BLUCK, B. J. (2000): Old Red Sandstone basins and alluvial systems of Midland Scotland. - In: FRIEND P. F. & WILLIAMS, B. P. J. (eds): New Perspectives on the Old Red Sandstone. Geol. Soc. London, Spec. Publ., **180**: 417 - 437; London.
- BOLES, J. R. (1998): Carbonate cementation in Tertiary sandstones, San Joaquin basin, California. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment., **26**: 261 - 283; Oxford.
- BRAITHWAITE, C. J. R. (1983): Calcrete and other soils in Quaternary limestones; structures, processes and applications. - J. geol. Soc. Lond., **140**: 351 - 363; London.
- BRAITHWAITE, C. J. R. (1989): Displacive Calcite and grain breakage in sandstones. - J. sed. Petrol., **59**: 258- 266; Tulsa.
- BREWER, R. (1964): Fabric and mineral analysis of soils. - 470 S., Wiley & Sons; New York.
- BUCZYNSKI, C. & CHAFETZ, H. S. (1987): Siliciclastic grain breakage and displacement due to carbonate crystal growth: an example from the Lueders Formation (Permian) of north-central Texas, U.S.A. - Sediment., **34**: 837 - 843; Oxford.
- CANT, D. J. (1988): Fluvial Facies Models and Their Application. - In: SCHOLLE, P. A. & SPEARING, D. R. (eds) : Sandstone Depositional Environments. - Amer. Assoc. petrol. Geol., Mem., **31**: 115 - 138; Tulsa.

- CAYEUX, L. (1935): Les Roches Sédimentaires de France. - 463 S., Masson et Cie; Paris.
- CERLING, T. E. (1991): Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. - Amer. J. Sci., **291**: 377 - 400; New Haven.
- CERLING, T. E. (1999): Stable carbon isotopes in palaeosol carbonates. - In: THIRY, M. & SIMON-COINÇON, R. (eds): Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits. - Spec. Pub. Int. Assoc. Sediment., **27**: 43 - 60; Oxford.
- CERLING, T. E. & QUADE, J. (1993): Stable Carbon and Oxygen Isotopes in Soil Carbonates. - In: SWART, P. K., LOHMANN, K. C., MCKENZIE, J. & SAVIN, S. (eds): Climate Change in Continental Isotopic Records. - Geophys. Monogr., **78**: 217 - 231; Washington.
- CHOQUETTE, P. W. & PRAY, L. C. (1970): Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. - Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., **54**: 207 - 250; Tulsa.
- CLARK, D. N. (1980): The diagenesis of Zechstein carbonate sediments. - Contr. Sediment., **9**: 167 - 203; Stuttgart.
- COJAN, I. (1999) : Carbonate-rich palaeosols in the Late Cretaceous-Early Palaeogene series of the Provence Basin (France).- In: THIRY, M. & SIMON-COINÇON, R. (eds): Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits. - Spec. Pub. Int. Assoc. Sediment., **27**: 43 - 60; Oxford.
- COLSON, I. & COJAN, I. (1996) : Groundwater dolocretes in a lake-marginal environment: an alternative model for dolomite formation in continental settings (Danian of the Provenence Basin, France). Sediment. **43**: 175 - 188; Oxford.
- CONRAD, G. & ODIN, B. (1984) : Le Bassin Permien de Lodève (Hérault). - 34 S., 5^e Cong. Europ. Sediment. Marseille., Excurs. n° 7.; Marseille.
- DAVIDSON, G. R. (1995): The stable isotopic composition and measurement of carbon in soil CO₂. - Geochim. Cosmochim. Acta, **59**: 2485 - 2490; Amsterdam.
- DEINES, P. (1980): The isotopic composition of reduced organic carbon. - In: FRITZ, P. & FONTES, J. C. (eds): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Vol.1: The Terrestrial Environment. - S. 329 - 406, Elsevier; Amsterdam.
- DICKSON, J. A. D. (1966): Carbonate identification and genesis as revealed by staining. - J. sed. Petrol., **36**: 491 - 505; Tulsa.
- DONOVAN, R. N. (1982): Devonian calcretes (cornstones) near Tain. - Scott. J. Geol., **18**: 125 - 129; Edinburgh.
- DUCHAUFOUR, P. (1960): Précis de pédologie. - 438 S., Masson; Paris.
- DUNHAM, R. J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. - Amer. Assoc. Petrol. Geol., Mem, **1**: 108 - 121; Tulsa.
- DUNNING, F. W. (1992): Structure. - In: DUFF, P. McL. D. & SMITH, A. J. (eds): Geology of England and Wales. - S. 523 - 561, Geol. Soc. London; London.
- EHLERINGER, J. R., SAGE, R. F. FLANAGAN, L. B. & PEARCY, R. W. (1991): Climatic change and the evolution of C₄ photosynthesis. - Trends ecol. evol., **6**: 95 - 99; Amsterdam.

- EKART, D. D., CERLING, T. E., MONTAÑEZ, I. P. & TABOR, N. J. (1999): A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: implications for paleoatmospheric carbon dioxide. - Amer. J. Sci., **299**: 805 - 827; New Haven.
- EL-SAYED, M. I., FAIRCHILD, I. J. & SPIRO, B. (1991): Kuwaiti dolocrete: petrology, geochemistry and groundwater origin. - Sediment. Geol., **73**: 59 -75; Amsterdam.
- EMBRY, A. F. & KLOVAN, J. E. (1972): Absolute water depth limits of Lake Devonian paleoecological zones. - Geol. Rdsch., **61**: 672 - 686; Stuttgart.
- EVAMY, B. D. & SHEARMAN, D. J. (1962): The application of chemical staining techniques to the study of diagenesis in limestones. - Proc. Geol. Soc. London, **1599**: 102; London.
- FAUPEL, W. & THOMSON, E. (1989): Der Korallenoolith von Salzhemmendorf: Sedimentation, Diagenese und epigenetische Dolomitisierung, mit geologischer Kartierung. - Unveröff. Dipl.-Arb., 165 S.; Göttingen.
- FARRELL, K. L. (1987): Sedimentology and facies architecture of overbank deposits of the Mississippi River, False River region, Louisiana. - SEPM, Spec. Publ., **39**: 111 - 120; Tulsa.
- FOLK, R. L. (1965): Some aspects of recrystallization in ancient limestones. - Soc. econ. Paleont. Miner., Spec. Publ., **13**: 14 - 48; Tulsa.
- FOLK, R. L. (1971): Caliche nodule composed of calcite rhombs. - In: BRICKER, O. P. (ed.): Carbonate Cements. - John Hopkins Univ. Stud. Geol., **19**: 167 - 168; Baltimore.
- FOLK, R. L. (1974): The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. - J. sed. Petrol., **44**: 40 - 53; Tulsa.
- FRANÇOIS, L.M., WALKER, J. C. G. & OPDYKE, B. N. (1993) : The History of Global Weathering and the Chemical Evolution of the Ocean-Atmosphere System. - Geophys. Monogr., **74**: 143 - 159; Washington.
- FRANCIS, E. H. (1974): Carboniferous. - In: CRAIG, G. Y. (ed): The Geology of Scotland. - S. 309 - 357, Geol. Soc. London; London.
- FREYTAG, J. (1985): Das $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis als aussagefähiger Bodenparameter, untersucht an tunesischen Kalkkrusten- und sudanischen Vertisolprofilen. - Hamb. Bodenkundl. Arb., **3**: 264 S.; Hamburg.
- FREYTET, P. & PLAZIAT, J.-C. (1982): Continental carbonate sedimentation and pedogenesis - Late Cretaceous and Early Tertiary of Southern France. - Contr. Sediment., **12**: 1 - 213; Stuttgart.
- FRIEDMAN, G. M. (1965): Terminology of crystallisation textures and fabrics in sedimentary rocks. - J. sed. Petrol., **35**: 643 - 655; Tulsa.
- FRIEND, P. F. & WILLIAMS, B. P. J. (eds) (1978): International Symposium on the Devonian System (P.A.D.S. 78): A field guide to selected outcrop areas of the Devonian of Scotland, the Welsh Borderland and South Wales. - 55 S., Palaeont. Assoc.; London.
- FRIEND, P. F., WILLIAMS, B. P. J., FORD, M. & WILLIAMS, E. A. (2000): Kinematics and dynamics of Old Red Sandstone basins. - In: FRIEND, P. F. & WILLIAMS, B. P. J. (eds): New perspectives on the Old red Sandstone. - Geol. Soc. London, Spec. Publ., **180**: 29 - 57; London.
- FROMMHERZ, B. (1993): Die Forschungsbohrung Win 1050: Geländebefund, Lithofazies, Geochemie und Petrographie der mittleren Nahe-Gruppe im südöstlichen Saar-Nahe-Becken (SW-Deutschland). - 202 S., unveröff. Dipl.-Arb., Würzburg.

- FÜCHTBAUER, H. (1959): Zur Nomenklatur der Sedimentgesteine. - Erdöl u. Kohle, **12**: 605 - 613; Hamburg.
- FÜCHTBAUER, H. (Hrgs.) (1988): Sedimente und Sedimentgesteine. Sediment-Petrologie Teil II. - 1141 S. Schweizerbart; Stuttgart.
- GALLOWAY, D. K. & HOBDAI, W. E. (1983): Terrigenous clastic depositional systems; applications to petroleum, coal and uranium exploration. - 438 S., Springer; Heidelberg.
- GARCIA, A. J. V., MORAD, S. DE ROS, L. F. & AL AASM, I. S. (1998): Palaeogeographical, palaeoclimatic and burial history controls on the diagenetic evolution of reservoir sandstones: evidence from the Lower Cretaceous Serraria sandstones in the Sergipe-Alagoas Basin, NE Brazil. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Pub. Int. Assoc. Sediment., **26**: 107 - 140; Oxford.
- GAUPP, R., MATTER A., PLATT, J., RAMSEYER, K. & WALZEBUCK, J. (1993): Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegend) gas reservoirs, Northwest Germany. - Amer. Assoc. petrol. Geol., Bull., **77**: 1111 - 1128; Tulsa.
- GEBHARDT, U. (1988a): Mikrofaziesanalyse und stratigraphisch-regionalgeologische Interpretation terrestrischer Karbonate der varistischen Molasse (Mitteleuropa, Permokarbon). - Freiburger Forsch.-H., C 427: 30 - 59; Freiberg.
- GEBHARDT, U. (1988b): Mikrofazies und Paläontologie biogener Karbonate der Unteren Mansfelder Schichten (Oberkarbon, Stefan). - Hallesches Jb. Geowiss., 13: 5 - 22; Gotha.
- GEORGE, T. N. (1982): South Wales. - Brit. Reg. Geol. Ser., **12**: 1 - 152; London.
- GILE, L. H. & GROSSMAN, R. B. (1968): Morphology of the argillic horizon in desert soils of southern New Mexico. - Soil Sci., **106**: 6 - 15; Baltimore.
- GILE, L. H. & GROSSMAN, R. B. (1979): The Desert Project Monograph. - 984 S., US Dept. Agricult.; New York.
- GOUDIE, A. S. (1973): Duricrusts in Tropical and Subtropical Landscapes. - 174 S., Claredon Press; Oxford
- GOUDIE, A. S. (1983): Calcretes. - In: GOUDIE, A. S. & PYE, K. (eds) : Chemical sediments and geomorphology: precipitates and residua in the near-surface environment. - 93 - 132, Academic Press; London.
- GRADSTEIN, F. M. & OGG, J. (1996): A Phanerozoic time scale. - Episodes, **19**: 3 - 5; Ottawa.
- GRUMBT, E. (1969): Beziehungen zwischen Korngröße, Schichtung, Materialbestand und anderen sedimentologischen Merkmalen in feinklastischen Sedimenten. - Geologie, **18**: 151 - 167; Berlin.
- GUNATILAKA, A. (1989): Spheroidal dolomites; origin by hydrocarbon seepage? - Sediment., **36**: 701 - 710; Amsterdam.
- HANCOCK, P. L., DUNNE, W. M. & TRINGHAM, M. E. (1983): Variscan Deformation in Southwest Wales. - In: HANCOCK, P. L. (ed): The Variscan Fold Belt in the British Isles. - S. 47 - 73, Hilger; Bristol.
- HANEKE, J., GÄDE, C. W. & LORENZ, V. (1979): Zur stratigraphischen Stellung der rhyolithischen Tuffe im Oberrotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes und der Urangehalt des Kohlen-Tuff-Horizontes an der Kornkiste bei Schallodenbach/Pfalz. - Zt. dt.geol. Ges. **130**: 535 - 560; Hannover.

- HAY, R. L. & REEDER, R. J. (1978): Calcretes of Olduvai Gorge and the Ndolanya Beds of northern Tanzania. - *Sediment.*, **25**: 649 - 673; Oxford.
- HENK, A. (1993): Subsidenz und Tektonik des Saar-Nahe-Beckens (SW-Deutschland). - *Geol. Rundsch.*, **82**: 3 - 19; Stuttgart.
- HESS, J. C. & LIPPOLT, H. J. (1986): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of tonstein and tuff sanidines: New calibration points for the improvement of the Upper Carboniferous time scale. *Chem. Geol.* **59**: 143 - 154; Amsterdam
- HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. - 201 S., Springer; Heidelberg.
- HOUSE, M. R., RICHARDSON, J. B., CHALONER, W. G., ALLEN, J. R. L., HOLLAND, C. H. & WESTOLL, T. S. (1977): A correlation of the Devonian rocks in the British Isles. - *Geol. Soc. Lond., Spec. Rep.*, **8**: 110 S.; London.
- HUTTEL, P. & MAUSFELD, S. (1991): Diagenesis of a carbonate member of an evaporitic cycle: The Staßfurt carbonate formation (Ca₂) of South Oldenburg (NW-Germany). - *Zbl. Geol. Paläont.*, **4**: 1073 - 1090; Stuttgart.
- JAROSEWICH, E. & MACINTYRE, I. G. (1983): Carbonate Reference samples for electron microprobe and scanning electron microprobe analysis. - *J. sed.. Petrol.*, **53**: 677 - 678; Tulsa.
- JAROSEWICH, E. & WHITE, J. S. (1987): Strontianite reference sample for electron microprobe and SEM analysis. - *J. sed.. Petrol.*, **57**: 762 - 763; Tulsa.
- JUDERSLEBEN, G. & VOIGT, E. (1993): Diagenese und Speicherentwicklung des Staßfurtkarbonats am Zechsteinbeckenrand Südbrandenburgs. - *Geol. Jb.*, **A131**: 271 - 303; Hannover.
- KELLAWAY, G. A. & HANCOCK, P. L. (1983): Structure of the Bristol District, the Forest of Dean and the Malvern Fault Zone. - In: HANCOCK, P. L. (ed): The Variscan Fold Belt in the British Isles. - S. 88 - 107, Hilger; Bristol.
- KELLING, G. & COLLINSON, J. D. (1992): Silesian. - In: DUFF, P. McL. D. & SMITH, A. J. (eds): Geology of England and Wales. - S. 239 - 273, *Geol. Soc. London*; London.
- KHADKIKAR, A. S., CHAMYAL, L. S. & RAMESH, R. (2000): The character and genesis of calcrete in Late Quarternary alluvial deposits, Gujarat, western India, and its bearing on the interpretation of ancient climates. - *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, **162**: 239 - 261; Amsterdam.
- KLAPPA, C. F. (1983): A process-response model for the formation of pedogenic calcretes - In: WILSON, R. C. L. (ed.): Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Materials. - *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, **11**: 211 - 220; Amsterdam.
- KNOX, G. J. (1977): Calcrete profile formation, Saldanha Bay (South Africa). - *Sediment.*, **24**: 657 - 674; Oxford.
- KÖRNER, F., SCHNEIDER, J. W., HOERNES, S., GAND, G. & KLEEGERG, R. (2001): Climate and continental sedimentation in the Permian of the Lodève Basin (South France) - sedimentology, geochemistry, cyclostratigraphy. - *Terra Nos.*, **2001/4**: 25 - 29; Berlin..
- LAMPLUGH, G. W. (1902): Calcrete. - *Geol. Mag.*, **9**: 75; Cambrigde.
- LAND, L. S. (1980): The isotopic and trace element geochemistry of dolomite; the state of the art. - *Soc. econ. Paleont. Miner., Spec. Publ.*, **28**: 87 - 110; Tulsa.

- LANGBEIN, R., PETER, H. & SCHWAHN, H.-J. (1982): Karbonat- und Sulfatgesteine. - 335 S., VEB dt. Verlag Grundstoffindustrie; Leipzig.
- LAVERSANNE, J. (1978): Le Permien de Lodève (Massif Central Français) - Évolution des dépôts autuniens et exemples de minéralisations uranifères diagenétiques et postdiagenétiques par circulation de solutionsexogènes. - Sci. Terre, **22**: 147 - 166; Nancy-Calcrete. - Geol. Mag., **9**: 75; Cambridge.
- LEEDER, M. R. (1975): Upper Old Red Sandstone near Kirkbean, Dumfries and Galloway. - Scott. J. Geol. **14**: 267 - 272; Edinburgh.
- LIPPOLT, H. J. & HESS, J. C. (1989): Isotopic evidence for the stratigraphic position of the Saar-Nahe Rotliegende volcanism III. Synthesis of results and geological implications. - N. Jb. Miner. Geol. Palaeont., Mh., **1989/9**: 553 - 559; Stuttgart. - Basin Tectonic and Palaeogeographic Models for Lower Carboniferous Europe. - In: Miller, J., Adams, A. E. & Wright, V. P. (eds): European Dinantian Environments. - S. 1 - 20; Wiley; Chichester.
- LUMSDEN, D. N. (1979): Discrepancy between thin section and X-ray estimates of dolomite in limestone. - J. sed. Petrol., **49**: 428 - 435; Tulsa.
- LOWE, D. R. & LOPICOCOLO, R. D. (1974): The characteristics and origins of dish and pillar structures. - J. sed. Petrol., **44**: 484 - 501; Tulsa.
- LOVELL, J. B. (1991): Permian and Triassic. - In: CRAIG, G. Y. (ed): The Geology of Scotland. - S. 421 - 438, Geol. Soc. London; London.
- MACHETTE, M. N. (1985): Calcic Soils of the south-western United States. - Geol. Soc. Amer., Spec. Pap., **203**: 1 - 21; Boulder.
- MACK, G. H., JAMES, W. C. & MONGER, H. C. (1993) : Classification of paleosols. - Geol. Soc. Amer., Bull., **105**: 129 - 136; Boulder.
- MANN, A. W. & HORWITZ, R. C. (1979): Groundwater Calcrete deposits in Australia; some observations. - J. geol. Soc. Austr., **26**: 293 - 303; Sydney.
- MARRIOTT, S. B. & WRIGHT, V. P. (1993): Palaeosols as indicators of geomorphic stability in two Old Red Sandstone alluvial suites, South Wales. - J. geol. Soc. Lond., **150**: 1109 - 1120; London.
- MARRIOTT, S. B. & WRIGHT, V. P. (1996): Sediment recycling on Siluro-Devonian floodplains. - J. geol. Soc. Lond., **153**: 661 - 664; London.
- MCCREA, J.-M. (1950): The isotope chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale. - J. Chem. Phys., **18**: 849 - 857; Boulder.
- MCFADDEN, L. D. & TINSLEY, J. C. (1985): Rate and depth of pedogenic-carbonate accumulation in soils; formulation and testing of a compartment model.- Geol. Soc. Amer., Spec. Pap., **203**: 1 - 21; Boulder.
- MEISTER, J. (1969): Zur Ausbildung des Siles (Grillenberger und Mansfelder Schichten) am Kyffhäuser und östlichen Harzrand.- Hall. Jb. Mittel.-Dt. Erdgesch., **9**: 75 - 92; Halle.
- MIAL, A. D. (1996): The Geology of Fluvial Deposits - Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology. - 582 S., Springer; Heidelberg.
- MILLIKEN, K. L. (1998): Carbonate diagenesis in non-marine foreland sandstones at the western edge of the Alleghanian overthrust belt, southern Appalachians. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment., **26**: 87 - 105; Oxford.

- MILLIKEN, K. L., MCBRIDE, E. F., CAVZZA, W., CIBIN, U., FONTANA, D., PICARD, M. D. & ZUFFA, G. G. (1998): Geochemical history of calcite precipitation in Tertiary sandstones, northern Apennines, Italy. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment., **26**: 213 - 239; Oxford.
- MOORE, C. H. (1971): Pseudospar dedolomite "cements" of evaporite solution collapse breccias. - In: BRICKER, O. P. (ed.): Carbonate Cements. - John Hopkins Univ. Stud. Geol., **19**: 347 - 351; Baltimore.
- MORA, C. I., DRIESE, S. G. & COLARUSSO, L. A. (1996): Middle to Late Paleozoic atmospheric CO₂ levels from soil carbonate and organic matter. - Sci., **271**: 1105 -1107; Washington.
- MORA, C. I. & DRIESE, S. G. (1999): Palaeoenvironment, Palaeoclimate and stable carbon isotopes of Palaeozoic red-bed palaeosols, Appalachian Basin, USA and Canada. - In: THIRY, M. & SIMON-COINÇON, R. (eds): Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits. - Spec. Pub. Int. Assoc. Sediment., **27**: 61 - 84; Oxford.
- MORAD, S. (1998): Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Pub. Int. Assoc. Sediment., **26**: 1 - 26; Oxford.
- MORAD, S., AL-AASM, I. S., LONGSTAFFE, F. J., MARFILL, M., DE ROS, L. F., JOHANSEN, H. & MARZO, M. (1995): Diagenesis of a mixed siliciclastic/evaporitic sequence of the Middle Muschelkalk (Middle Triassic), the Catalan Coastal Range, NE Spain. - Sediment., **42**: 749 - 768; Oxford.
- MORAD, S., DE ROS, L. F., NYSTUEN, J. P. & BERGAN, M. (1998): Carbonate diagenesis and porosity evolution in sheet-flood sandstones: evidence from the Middle and Lower Lunde Members (Triassic) in the Snorre Field, Norwegian North Sea.- In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Pub. Int. Assoc. Sediment., **26**: 53 - 85; Oxford.
- MUNSELL COLOR COMPANY, INC. (1954): Munsell Soil Color Charts. - Munsell Color Company, Inc.; Baltimore.
- MYKURA, W. (1991): Old red Sandstone. - In: CRAIG, G. Y. (ed): The Geology of Scotland. - S. 297 - 346, Geol. Soc. London; London.
- NETTERBERG, F. (1967) : Some road making properties of South African calcretes. - Proc. 4th Reg. Conf. Soil Mechan. Found. Eng., **1**: 77 - 81; Cape Town.
- NETTERBERG, F. (1980) : Geology of southern African calcretes. I. Terminology, discription, macrofazies and classification. - Trans. Geol. Soc. S. Afr., **83**: 255 - 283; Cape Town.
- NETTLETON, W. D., OLSON, C. G., & WYSOCKI, D. A. (2000): Paleosol classification: Problems and solutions. - Catena, **41**: 61 - 92; Amsterdam.
- OWEN, T. R. (1976): The geological evolution of the British Isles. - 161 S., Pergamon; Oxford.
- OWEN, T. R. & RHODES, F. H. T. (1960) : Geology around the University Towns: Swansea, South Wales. - Geol. Assoc. guid., **17**: 20 S.; Colchester.
- OWEN, T. R. & WEAVER, J. D. (1983): The Structure of the Main South Wales Coalfield and its Margins. - In: HANCOCK, P. L. (ed): The Variscan Fold Belt in the British Isles. - S. 74 - 87, Hilger; Bristol.

- PAGNIER, H. J. M. & TONGEREN, v. P. H. C. (1996): Upper Carboniferous of borehole 'De Lutte 6' and evaluation of the Tubbergen Formation in the eastern and southern parts of the Netherlands - In: TONGEREN, v. P. H. C. (ed) : The 'De Lutte' Project. A multidisciplinary study of the Late Carboniferous in East Twente (the Netherlands). - Meded. Rijks Geol. Dienst, **55**: 3 - 30 S.; Haarlem.
- PAQUET, H. & RUELLAN, A. (1997): Calcareous Epigenetic Replacement («Epigénie») in Soils and Calcrete Formation. - In: PAQUET, H. & CLAUER, N. (eds): Soils and sediments, mineralogy and geochemistry. - 21 - 48, Springer; Heidelberg.
- PATERSON, I. B. & HALL, I. H. S. (1986): Lithostratigraphy of the Late Devonian and Early Carboniferous rocks in the Midland Valley of Scotland. - Brit. Geol. Surv., BGS Rep., **18**: 14 S.; London.
- PAUL, J. (1993): Anatomie und Entwicklung eines permo-triassischen Hochgebietes: die Eichsfeld-Altmark-Schwelle. - Geol. Jb., **A 131**: 197 - 218; Hannover.
- PAUL, J. (1999): Evolution of a Permo-Carboniferous Basin: The Ilfeld Basin and its relationship to adjoining Permo-Carboniferous structures in Central Germany. - N. Jb. Geol. Paläont., Abh., **214**: 211 - 236; Stuttgart.
- PAUL, J. (2002): Permokarbon am Kyffhäuser. - in verb..
- PAUL, J., WAGNER, K. & WESLING, C. (1997): Lithostratigraphie und Fazies des Ilfelder Beckens (Permokarbon, Harz). - Freiburger Forsch.-H., **C 466**: 109 -153; Freiberg.
- PAECH, H.-J. (1989): Geological characterization of the ancient Variscan molasses of the Sub-Erzgebirge basin. - Zt. geol. Wiss., **17**: 908 - 919; Berlin.
- PETTIJOHN, F. J., POTTER, P. E., & SIEVER, R. (1973): Sand and sandstone. - 618 S.; Springer; Heidelberg.
- PIETZSCH, K. (1962): Geologie von Sachsen. - 870 S., Dt. Verl. Wiss.; Berlin.
- PIMENTEL, N. L., WRIGHT, V. P. & AZEVEDO, T. M. (1996): Distinguishing early groundwater alteration effects from pedogenesis in ancient alluvial basins: examples from the Palaeogene of southern Portugal. Sediment. Geol., **105**: 1 - 10; Amsterdam.
- PLEIN, E. (1993): Bemerkungen zum Ablauf der paläogeographischen Entwicklung im Stefan und Rotliegend des Norddeutschen Beckens. - Geol. Jb., **A 131**: 99 - 116; Hannover.
- QUADE, J., CERLING, T. E & BOWMAN, J. R. (1986): Systematic variations in the stable carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, USA. - Geol. Soc. Amer., Bull., **101**: 464 - 475; Boulder.
- RAGHAVAN, H. & COURTY, M. A. (1987): Holocene and Pleistocene environments in the Thar Desert (Didwana, India). - In: FEDEROFF, N. & COURTY, M. A. (eds) : Micromorphologie des Sols. - Proc. Int. Work. Meet. Soil Micromorph., **7**: 371 - 375; Paris.
- RETALLACK, G. J. (1981): Fossil soils - indicators of ancient terrestrial environments. - In: NIKLAS, K. J. (ed): Paleobotany, paleoecology and evolution . - Vol. I: S. 55 - 102, Praeger Publ.; New York.
- RETALLACK, G. J. (1990): Soils of the past: an introduction to paleopedology. - 520 S., Harper Collins Academic; London.
- RETALLACK, G. J. (1997): A colour guide to paleosols. - 175 S., Wiley & Sons; New York.

- RICHTER, D. K. (1974): Entstehung und Diagenese der devonischen und permotriassischen Dolomite in der Eifel. - Contr. Sediment., **2**: 1 - 101; Stuttgart.
- RICHTER, D. K. (1985): Die Dolomite der Evaporit- und der Dolocrete-Playasequenz im mittleren Keuper bei Coburg (NE-Bayern). - N. Jb. Geol. Paläont., Abh. **170**: 87 - 128; Stuttgart.
- RÖSSLER, R. (1995): Litho- und Biofaziesmuster des kontinentalen Oberkarbon und Rotliegend in Norddeutschland - Grundlagen für die stratigraphische Interpretation von Tiefbohrungen. - 128 S., Diss. TU Freiberg; Freiberg.
- ROMANEK, C. S., GROSSMAN, E. L. & MORSE, J. W. (1992): Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate. - Geochim. Cosmochim. Acta, **50**: 1147 - 1150; Amsterdam.
- ROSENBAUM, J. & SHEPPARD, S. M. F. (1986): An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. - Geochim. Cosmochim. Acta, **56**: 419 - 430; Amsterdam.
- SAIGAL, G. C. & BJØRLYKKE, K. (1987): Carbonate cements in clastic reservoir rocks from offshore Norway - relationships between isotopic composition, textural development and burial depth. - In: MARSHALL, J. D. (ed.): Diagenesis of sedimentary sequences. - Geol. Soc. London, Spec. Publ., **36**: 313 - 324; London.
- SAIGAL, G. C. & WALTON, E. K. (1988): On the occurrence of displacive calcite in Lower Old red sandstone of Carnoustie, eastern Scotland. - J. sed. Petrol., **58**: 131 - 135; Tulsa.
- SALOMONS, W., GOUDIE, A. & MOCK, W. G. (1978) : Isotopic composition of calcrete deposits from Europe, Africa and India. - Earth Surf. Proc., **3**: 43 - 57; Chichester.
- SCOFFIN, T. P. (1987): An introduction to carbonate sediments and rocks. - 274 S., Blackie; Glasgow.
- SCHÄFER, A. & KORSCH, R. J. (1998): Formation and sediment fill of the Saar-Nahe Basin (Permo-Carboniferous, Germany). - Z. dt. geol. Ges., **149**: 233 - 269; Stuttgart.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde, 11. Aufl., neubearbeitet von: SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., HARTGE, K. H. & SCHWERTMANN, U.- 442 S., Enke; Stuttgart.
- SCHNEIDER, J. W. & GEBHARDT, U. (1993): Litho- und Biofaziesmuster in intra- und extramontanen Senken des Rotliegend (Perm, Nord- und Ostdeutschland). - Geol. Jb., **A 131**: 57 - 98; Hannover.
- SCHNEIDER, J. W. & RÖSCHER, M. (2002): Charts for the non-marine / marine stratigraphic correlation of the Carboniferous and Permian. - Workshop Freiburger "Geo-Tage 2002", TU Freiberg, 39 - 41; Freiberg.
- SCHNEIDER, J. W. & RÖSSLER, R. (1995): Permische Calcisol-Paläoböden mit Rizolithen und Wirbeltierresten - Sedimentation, Lebewelt und Klimaentwicklung im Rotliegend der Härtensdorf-Formation (Erzgebirge-Becken). - Veröff. Mus. Nat.-Kde. Chemnitz, **18**: 53 - 70; Chemnitz.
- SCHNEIDER, J. W., RÖSSLER, R. & GAITZSCH, B. (1995): Stratigraphy and facies of the middle European continental Carboniferous and Permian; guide to excursion A5, August 21 - August 27. - 31 S., Panstwowy Inst. Geol. Poland.
- SCHOLLE, P. (1979): A Color Illustrated Guide To Constituents, Textures, Cements and Porosities of Sandstones and Associated Rocks. - Amer. Assoc. petrol. Geol., Mem., **28**: 201 S.; Tulsa.

- SCHWAB, M. (1967) : Zur Gliederung der rotliegenden Sedimente im Nördlichen Saaletrug. - *Hall. Jb. Mitteldt. Erdgesch.*, **9**: 9 - 18; Halle.
- SEARL, A. (1988): Pedogenic dolomites from the Oolite Group (Lower Carboniferous) South Wales. - *Geol. J.*, **23**: 157 - 169; Chichester.
- SEIDEL, G. (1995): *Geologie von Thüringen*. - 556 S., Schweizerbart; Stuttgart.
- SHARMA, G. S. D., PATIL, D. J. & GOPALAN, K. (2002): Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO₂ from magnesite-phosphoric acid reaction. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 589 - 593; Amsterdam.
- SIMPSON, B. (1971): The palaeozoic succession in the Black Mountains between Pontardawe and Llandilo. - In: BASSETT, D. A. & BASSETT, M. G. (eds): *Geological Excursions in South Wales & The Forest of Dean*. - *Geol. Assoc., S.-Wales Group*, 143 - 154; Cardiff.
- SOIL SURVEY STAFF (1975): *Soil Taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. - U.S. Dep. Agricult., Hb., **436**: 754 S.; New York.
- SOIL SURVEY STAFF (1999): *Keys to Soil Taxonomy*. - 600 S., U.S. Dep. Agricult., Pocahontas Press; Blacksburg.
- SOLOMON, S. T. & WALDKEN, G. M. (1985): The application of cathodoluminescence to interpreting the diagenesis of an ancient calcrete profile. - *Sediment.*, **32**: 877 - 896; Oxford.
- SPÖTL, C. & WRIGHT, V. P. (1992): Groundwater dolocretes from the Upper Triassic of the Paris Basin, France: A case study of an arid, continental diagenetic facies. - *Sed.*, **36**: 1119 - 1136; Oxford.
- STEEL, R. L. (1974): Cornstone (fossil caliche); its origin, stratigraphic, and sedimentological importance in the New Red Sandstone, Western Scotland. - *J. Geol.*, **82**: 351 - 369; Chicago.
- STOLLHOFEN, H. (1994): Synvulkanische Sedimentation in einem fluvialen Ablagerungsraum: Das basale "Oberrotliegend" im permokarbonen Saar-Nahe-Becken. *Z. dt. geol. Ges.*, **145**: 343 - 378; Stuttgart.
- STOLLHOFEN, H. (1998): Facies architecture variations and seismogenic structures in the Carboniferous-Permian Saar-Nahe Basin (SW Germany): evidence for extension-related transfer fault activity. - *Sediment. Geol.*, **119**: 47 - 83; Amsterdam.
- STOLLHOFEN, H., FROMMHERZ, B. & STANISTREET, I. G. (1999): Volcanic rocks as discriminants in eluvating tectonic versus climatic control on depositional sequences, Permo-Carboniferous continental Saar-Nahe Basin. - *J. geol. Soc. London*, **156**: 801 - 808; London.
- TANDON, S. K. & FRIEND, P. F. (1989): Near-surface shrinkage and carbonate replacement processes, Arran Cornstone Formation, Scotland. - *Sediment.*, **36**: 1113 - 1126; Oxford.
- TANDON, S. K. & NARAYAN, D. (1981): Calcrete conglomerate, case-hardened conglomerate and cornstone - a comparative account of pedogenic and non pedogenic carbonates from continental Siwalik Group, Punjab, India. - *Sediment.*, **28**: 353 - 367; Oxford.
- THOMASSON, J. R., NELSON, M. E. & ZAKREZEWSKI, R. J. (1988): A fossil grass (*Graminae: Chloridoideae*) from the Miocene with Krautz anatomy. - *Sci.*, **233**: 876 - 878; Washington.

- TONGEREN, v., P. H. C. (1996): The Gronau Fault Zone: its tectonic setting and relation to the formation of the Ems Graben and to Late Carboniferous sedimentation in Twente (the Netherlands). - In: TONGEREN, v. P. H. C. (ed) : The 'De Lutte' Project. A multidisciplinary study of the Late Carboniferous in East Twente (the Netherlands). - Meded. Rijks Geol. Dienst, **55**: 107 - 146; Haarlem.
- TREWIN N. H. (1987): Devonian of St. Cyrus and Milton Ness. - In: TREWIN, N. H., KNELLER, B. C. & GILLEN, C. (eds): Excursion guide to the geology of the Aberdeen Area. - Geol. Soc. Aberdeen, 251 - 258; Edinburgh.
- TREWIN N. H. & KNELLER, B. C. (1987): The Lower Old Red Sandstone of New Aberdour. - In: TREWIN, N. H., KNELLER, B. C. & GILLEN, C. (eds): Excursion guide to the geology of the Aberdeen Area. - Geol. Soc. Aberdeen, 131 - 142; Edinburgh.
- TROTTER, F. M. (1948): The devolatilization of the coal seams in South Wales. - Quart. J. geol. Soc. Lond., **104**: 483 - 521; London.
- TUCKER, M.E. (1985): Einführung in die Sedimentpetrologie. - 265 S., Enke; Stuttgart.
- VEIZER, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace-element technique. - Soc. econ. Paleont. Miner., Short Course, **10**: ... S.; Tulsa.
- VEIZER, J., FRITZ, P. & JONES, B. (1986): Geochemistry of brachiopods: oxygen and carbon isotopic records of paleozoic oceans. - Geochim. Cosmochim. Acta, **50**: 1679 - 1696; Amsterdam.
- VEIZER, J., ALA, D., AZMY, K., BRUCKSCHEN, P., BUHL, D., BRUHN, F., CARDEN, G. A. F., DIENER, A., EBNETH, S., GODDERIS, Y., JASPER, T., KORTE, C., PAWELLEK, F. PODHALA, O. G. & STRAUSS, H. (1999): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. - Chem. Geol., **161**: 59 - 88; Amsterdam.
- WALKER, T.R. (1967): Formation of red beds in modern and ancient deserts. - Bull. Geol. Soc. Amer., **78**: 353 - 368; Boulder.
- WATERSTON, C. D. (1964): The Old Red Sandstone. - In: CRAIG, G. Y. (ed): The Geology of Scotland. - S. 269 - 308, Geol. Soc. London; London.
- WATTS, N. L. (1980): Quarternary pedogenic calcretes from the Kalahari (southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. - Sediment., **27**: 661 - 686; Oxford.
- WESLING, C. (1994): Geologie der Rotliegend-Schichten zwischen Wieda und Ellrich (TK:25 4329 Zorge, 4430 Nordhausen Nord) mit geologischer Kartierung 1:10.000. - 82 S., unveröff. Dipl.-Arb., Universität Göttingen; Göttingen.
- WIEDER, M. & YAALON, D. H. (1974): Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. - Geoderma, **11**: 95 - 121; Amsterdam.
- WIEDER, M. & YAALON, D. H. (1982): Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodular forms related to soil characteristics. - Geoderma, **28**: 203 - 220; Amsterdam.
- WORDEN, R. H. & MATRAY, J. M. (1998): Carbonate cement in the Triassic Chaunoy Formation of the Paris Basin: distribution and effect on flow properties. - In: MORAD, S. (ed): Carbonate Cementation in Sandstones. - Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment., **26**: 163 - 178; Oxford.
- WRIGHT, V. P. (1982): Calcrete palaeosols from the Lower Carboniferous Llanelly Formation, South Wales. - Sediment. Geol., **33**: 1 - 33; Amsterdam.

- WRIGHT, V. P. (1983): A rendzina from the early Carboniferous of South Wales. - *Sediment.*, **30**: 159 - 179; Oxford.
- WRIGHT, V. P. (1990): A micromorphological classification of fossil and recent calcic and petrocalcic microstructures. - In: DOUGLAS, L. A. (ed) : *Soil Micromorphology: A Basic and Applied Science*. - Develop. Soil Sci., **19**: 401 - 407; Amsterdam.
- WRIGHT, V. P. & PEETERS, C. (1990): Origins of some early Carboniferous calcrete fabrics revealed by cathodoluminescence: implications for interpreting the sites of calcrete formation. *Sediment. Geol.* **65**: 345 - 353; Amsterdam.
- WRIGHT, V. P. & ROBINSON, D. (1988): Early Carboniferous floodplain deposits from South Wales: a case study of the controls on palaeosol development. - *J. geol. Soc. Lond.*, **145**: 847 - 857; London.
- WRIGHT, V. P. & TUCKER, M. E. (1991): Calcretes: an introduction. - In: WRIGHT, V. P. & TUCKER, M. E. (eds): *Calcretes*. - Int. Assoc. Sediment., Repr. Ser., **2**: 1 - 22; Oxford.
- WRIGHT, V. P., TURNER, M. S., ANDREWS, J. E., & SPIRO, B. (1993): Morphology and significance of super-mature calcretes from the upper Old Red Sandstone of Scotland. - *J. geol. Soc. Lond.*, **150**: 871 - 883; London.
- WÜNSCH, R. & SCHNEIDER, J. W. (2002): Lithofazies, genese und Beckenentwicklung der Mülsen-Formation (Oberrotliegend, Erzgebirge-Becken): Beispiel eines terrestrischen, Schuttfächer-dominierten Ablagerungsraumes. - Workshop Freiburger "Geo-Tage 2002", TU Freiberg, 34 - 36; Freiberg.
- YAALON, D. H. & KALMAR, D. (1978): Dynamics of cracking and swelling clay soils; displacement of skeletal grains, optimum depth of slickensides, and rate of intra-pedogenicurbation. - *Earth Surf. Proc.*, **3**: 31 - 42; Chichester.
- ZIEGLER, P. A. (1990): *Geological Atlas of Western and Central Europe*. - 239 S., Elsevier; Amsterdam.
- ZUIDAM, van, R. A. (1975): Calcrete; a review of concepts and an attempt to a new genetic classification. - In: VOGT, T. (ed): *Colloque; Types de croutes calcaires et leur repartition regionale*. S. 92 - 98, Univ. Louis Pasteur; Straßbourg.

9 Anhang

9.1 Nomenklaturen

Die untersuchten Gesteine sind in der Hauptsache Siliziklastika, Karbonate und deren Mischgesteine. Die **klastischen Gesteine** werden nach ihrer Korngröße gemäß DIN 4022 eingeteilt. Weitere Eigenschaften wurden wie folgt klassifiziert:

Der **Rundungsgrad** der Klasten wurde nach PETTIJOHN et al. (1973) unterteilt in:

- sehr eckig,
- eckig
- kantengerundet (subangular)
- angerundet
- gerundet
- gut gerundet

Der **Sortierungsgrad** der Klasten wurde ebenfalls nach PETTIJOHN et al. (1973) abgeschätzt:

- schlecht sortiert
- mäßig sortiert
- gut sortiert
- sehr gut sortiert

Die **Schichtung** wird im wesentlichen nach GRUMBT (1969) unterteilt:

	<	0,01	cm	laminirt
0,01	-	0,63	cm	feingeschichtet
0,63	-	2,0	cm	dünnplattig
2,0	-	6,3	cm	dickplattig
6,3	-	20,0	cm	dünmbankig
20,0	-	63,0	cm	mittelbankig
63,0	-	200,0	cm	dickbankig
	>	200,0	cm	massig

Mischgesteine aus Siliziklastika und Karbonat werden entsprechend der Einteilung von FÜCHT-BAUER (1959) bezeichnet.

Für die Einteilung der **Karbonate** wurden in Abhängigkeit von ihrer Genese verschiedene Nomenklaturen verwendet. Limnische und marine Karbonate werden mit der Klassifikation von DUNHAM (1962) mit Ergänzungen von EMBRY & KLOVAN (1972) beschrieben. Für die Klassifikation aller anderen im terrestrischen Milieu entstandenen Karbonate wird auf Kapitel 2.2 verwiesen, dort werden die verschiedenen Bildungsmöglichkeiten und die Benennungsmöglichkeiten solcher Karbonate diskutiert.

Kristallgrößen wurden nach FRIEDMAN (1965) klassifiziert:

	<	0,01	mm	kryptokristallin
0,01	-	0,1	mm	mikrokristallin
0,1	-	0,2	mm	feinkristallin
0,2	-	0,6	mm	mittelkristallin
0,6	-	2,0	mm	grobkristallin
	>	2,0	mm	großkristallin

9.2 Abkürzungsschlüssel für die Tabellen

Für vorkommende Minerale, Karbonattyp und -fazies werden die folgenden Abkürzungen in den Tabellen benutzt. Die Karbonattypen sind detailliert im Kapitel 5 beschrieben. Die Karbonatfazies ist in zwei Ordnungen unterteilt, die das allgemeine Bildungsmilieu (1. Ord.) und soweit möglich eine weitere Klassifikation umfassen (2. Ord.).

Schlüssel	Mineral	Schlüssel	Mineral	Schlüssel	Mineral/Gehalt
Cc	Kalzit	Plag	Plagioklas	Häm	Hämatit
Do	Dolomit	Kfsp	Kalifeldspat	Chl	Chlorit
Qz	Quarz	Py	Pyrit		
Musc	Hellglimmer	ZnS	Sphalerit	n.b.	nicht bestimmt

Schlüssel	Karbonattyp	Schlüssel	Karbonattyp	Schlüssel	Karbonattyp
P1	pedogen	H1	Zement	K1	Kluftzement
P2	pedogen	S1	neomorph	R1	rekalzitisiert
P3	pedogen	S2	neomorph	RD1	redolomitisiert
G1	grundwasserbürtig	D1	dolomitisiert	D3	dolomitisiert
				R2	rekalzitisiert
		Sx	neomorph		
			unbestimmtes Stadium		

Schlüssel	Karbonatfazies, 1. Ord.	Schlüssel	2. Ord.
PK	pedogen	NC	Nodular Calcrete
PK*	pedogen, Dolomit	HP	Hardpan
GW	grundwasserbürtig	BK	Boulder Calcrete
LK	lakustrin	KL	Intraklasten
HF	Hohlraumzement	KO	karbonat. Komponenten
KF	Kluftfüllung	WB	Wurzelbahn
VS	vadoser Silt	CS	Cone-in-Cone Structure
MA	marines Karbonat		
MZ	mesogenetischer Zement		
(RE)	rekristallisiertes Karbonat		
(UM)	sedimentär umgelagert		
(V)	verwittert		

9.3 Methodik

9.3.1 Probenmaterial

Insgesamt lag für die Bearbeitung Probenmaterial aus 20 Lokalitäten vor (Abb. 6). Es wurden 29 Profile in 17 Übertage-Aufschlüssen aufgenommen und beprobt. Von der Lokalität Hainichen wurden nur Proben genommen. Zusätzlich wurden mehrere Abschnitte aus zwei Bohrungen bearbeitet.

Die bearbeiteten Profile umfassen ausgewählte Abschnitte von ca. 50 cm bis ca. 20 m. Bis auf eine Ausnahme wurden sie im Maßstab 1:10 grafisch aufgenommen. Das Kernmaterial der zwei Bohrungen wurde freundlicherweise vom Netherlands Institute of Applied Geoscience TNO - National Geological Survey (Bohrung De Lutte 6) und von Herrn Dr. Stollhofen (RWTH Aachen, Bohrung Winweiler 1050) zur Verfügung gestellt. Das Probenmaterial aus dem Lodève wurde mir freundlicherweise durch Herrn Prof. Schneider und Herrn Dipl.-Geol. Körner (beide TU Freiberg) zugänglich gemacht. Herr Prof. Paul (Universität Göttingen) hat freundlicherweise Aufnahmen und Probenmaterial eines bereits sedimentologisch bearbeiteten Profils (PAUL 2002) am Kyffhäuser zur Verfügung gestellt.

Die aufgenommenen Profile und Kernabschnitte (Kap. 3) wurden in unregelmäßigen Abständen beprobt. Es liegen dabei, soweit möglich, von jeder differenzierbaren Einheit, die Karbonat enthält, eine oder mehrere Proben vor. Im Gelände wurden Handstücke von mehreren cm- bis mehreren dm-Durchmesser genommen. Von den Kernabschnitten wurden wenn möglich Hälften genommen, sonst komplette Kernstücke. Die Proben wurden dann mit unterschiedlichen Methoden weiter bearbeitet.

Soweit nicht schon als Kernhälfte vorliegend, wurde das Material senkrecht zur Schichtung gesägt. Dann wurde jeweils eine Hälfte zur Bearbeitung unter dem Binokular mit 230er bis 500er Körnung angeschliffen. Wenn nötig wurden diese Hälften vor dem Anschleifen in Epoxidharz (BauharzEP, Fa. Reckli-Chemiewerkstoff) eingegossen. Aus den Gegenhälften wurden für das jeweilige Stück charakteristische Bereiche ausgewählt, aus denen Dünnschliffe oder Pulverproben hergestellt wurden. Aus den einzeln vorliegenden Kernhälften wurden einige senkrechte Schlitzproben gesägt, die ebenso bearbeitet werden konnten.

Zur Herstellung von Pulverproben für die Karbonatbestimmung und Röntgendiffraktometrie wurde das Probenmaterial (jeweils 5 - 50g) mit dem Hammer in Stücke <3 mm zerkleinert. Danach wurde es mit der Kugelmühle "Pulverisette 5" der Fa. Fritsche 15 min bei 270 u/min gemahlen. Anschließend wurde die Fraktion >100 μm abgesiebt und erneut gemahlen.

9.3.2 Karbonatbestimmung:

Der scheinbare Karbonatgehalt wurde mit dem Kalzimeter nach SCHEIBLER bestimmt. Das, mittels 22%er Salzsäure, aus dem Karbonat freigesetzte CO_2 wird volumetrisch bestimmt. Im Verhältnis zur Einwaage der Probe kann daraus direkt der Karbonatgehalt berechnet werden. Wegen der unterschiedlichen Atomgewichte von Kalzium und Magnesium kann bei Dolomit-Kalzit-Mischgesteinen allerdings nur ein scheinbarer Karbonatgehalt ermittelt werden.

9.3.3 Röntgendiffraktometrie:

An pulverisierten Proben wurde mit dem Röntgendiffraktometer PW 1800 der Fa. Philips der Mineralgehalt bestimmt. Die Proben wurden mit folgenden Geräteparametern gemessen:

Cu-Röhre (Cu- $\alpha 1/\alpha 2$)	
Beschleunigungsspannung:	45 kV
Anodenstrom:	40 mA
Wellenlänge:	1,54060 Å (Cu- $\alpha 1$)
Meßbereich:	4°-70°
Meßintervall:	0,02°
Meßzeit:	1 s
Divergenzschlitz:	fixiert (1°)
Monochromator:	ja

Die Bestimmung des qualitativen Mineralbestands erfolgte mit Routinen der Software APD 1700 von Philips. Das Dolomit/Kalzit-Verhältnis wurde halbquantitativ aus den Peakhöhen des d(104)-Do Peaks und des (104)-Cc Peaks mit Hilfe einer Eichkurve von FAUPEL & THOMSON (1989) bestimmt. Die Stöchiometrie der Dolomite wurde nach LUMSDEN (1979) rechnerisch aus der Lage (2θ) des d(104)-Do Peaks ermittelt. Um den Gerätefehler auszugleichen wurde seine Lage mit Hilfe des Quarzhauptpeaks vorher korrigiert.

9.3.4 Isotopenbestimmungen

Für die C- und O- Isotopenbestimmungen an Karbonaten wurden mit einem Mikrobohrer ausgewählte Bereiche aus den Handstücken beprobt. Die zu beprobenden Bereiche wurden nach An- und Dünnschliffen ausgewählt. Es wurde dabei versucht, nur Karbonat der gleichen Genese zu erbohren. Wegen der benötigten Menge von ca. 10 bis 20 mg konnten Mischungen von verschiedenen Karbonaten nicht immer vermieden werden. Isotopenverhältnisse wurden an Kalziten und Dolomiten und an Mischproben beider Minerale bestimmt. Außerdem enthalten die Proben unterschiedliche Anteile von Siliziklastika. Die RDA- und Gesamtkarbonat-Bestimmungen erlauben Abschätzungen der jeweiligen Anteile.

Die Proben wurden nach der Methode von MCCREA (1950) mit 100%er Phosphorsäure unter Vakuum 24 Stunden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das entstandene CO₂ mit einem Massenspektrometer MAT 251 der Fa. Finnegan analysiert. Erfahrungsgemäß beträgt die mittlere Standardabweichung am Massenspektrometer etwa 0,02‰. Durch unvermeidbare Präparationsfehler erhöht sich die durchschnittliche Abweichung jedoch auf bis zu 0,2‰. Wegen der hohen Zuverlässigkeit der Methode kann auf Mehrfachbestimmungen verzichtet werden. Zur Vermeidung systematischer Fehler wurde pro Präparationscharge eine Karbonatprobe mit bekannter Isotopenzusammensetzung (Solnhöfer Plattenkalk) mitpräpariert und mitgemessen.

Für Sauerstoff lassen sich bei der Reaktion von Kalzit und Dolomit mit Phosphorsäure unterschiedliche Fraktionierungsfaktoren (α) bestimmen (LAND 1980, HOEFS 1987). Die Fraktionierung ($\Delta_{CO_2-Karbonat}$) hängt dabei wesentlich vom Mineral und von der Reaktionstemperatur ab. Da die $\delta^{18}O$ -Werte bei der Bestimmung mit dem Massenspektrometer auf einen Kalzitstan-

dard [PDB] bezogen sind, wird häufig eine Korrektur der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Dolomit vorgenommen. Die experimentell und theoretisch ermittelten Fraktionierungsfaktoren von Dolomit unterscheiden sich jedoch deutlich (LAND 1980, ROSENBAUM & SHEPPARD 1986, SHARMA et al. 2002). Je nach den verwendeten Literaturdaten muß dann bei der hier benutzten Präparationsmethode zwischen 0,91‰ (SHARMA et al. 2002) und 1,51‰ (ROSENBAUM & SHEPPARD (1986) vom gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Dolomits abgezogen werden.

Zitat	Mineral	α	$10^3 \ln \alpha$	Δ_{Cc-Dol}
Rosenbaum & Sheppard (1986)	Kalzit	1,01025	10,20	
(T=25°C)	Dolomit	1,01178	11,71	-1,51
Sharma et al. (2002)	Kalzit	1,01025	10,20	
(T=25°C)	Dolomit	1,01117	11,11	-0,91

Der Fraktionierungsfaktor ist vermutlich stark vom CaCO_3 -Gehalt des Dolomits abhängig (LAND 1980, SHARMA et al. 2002). In Kalzit/Dolomit-Mischproben läßt sich zudem keine vernünftige Korrektur vornehmen. Für die durchgeführten Untersuchungen ist die Korrektur nicht notwendig. Deshalb werden unkorrigierte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte angegeben.

9.3.5 Färbemethoden

Es wurden insgesamt 39 Dünnschliffe hergestellt, von denen einige angefärbt wurden, um eine Unterscheidung verschiedener Karbonate unter dem Mikroskop zu ermöglichen. Die Schliffe wurden halbseitig, senkrecht zur Schichtung, in eine 0,1% salzsauren Lösung von Alizarin-S und Kaliumcyanohexaferat-(III) getaucht (Methode nach EVAMY & SHEARMAN 1962 und DICKSON 1966). Kalzit wird durch Alizarin S rot gefärbt. Eisenhaltiges Karbonat (Kalzit oder Dolomit) werden durch die Kaliumcyanohexaferat-(III)-Lösung blau gefärbt.

9.3.6 Kathodenlumineszenz

An insgesamt 7 Dünnschliffen wurden Kathodenlumineszenzuntersuchungen durchgeführt. Die Dünnschliffe wurden auf einem Mikroskop Axiolab der Fa. Zeiss mit einer Kathodenlumineszenz-Einrichtung CL8200MK3A der Fa. Citl mit folgenden Geräteparametern betrachtet und zur Dokumentation fotografiert:

Beschleunigungsspannung:	11- 12 kV
Strahlstrom:	400 - 500 μA

9.3.7 Elementbestimmungen mit Elektronen-Mikrosonde

An 6 polierten und mit Kohlenstoff bedampften Dünnschliffen wurden mit einer Elektronen-Mikrosonde JXA 8900 RL der Fa. JEOL Elementbestimmungen durchgeführt.

Die Messungen wurden mit folgenden Geräteparametern durchgeführt:

Beschleunigungsspannung:	15 kV
Strahlstrom:	12 ηA
Strahldurchmesser	5 μm

Element:	Meßzeit:			Standart:		
	Peak	Background		Mineral	Bezeichnung	Zitat
Sr	30 s	15 s	x 2	Strontianit	NMNH R10065	Jarosewich & White (1987)
Mg	30 s	15 s	x 2	Dolomit	USNM 10057	Jarosewich & Macintyre (1983)
Ca	16 s	8 s	x 2	Kalzit	USNM 136321	Jarosewich & Macintyre (1983)
Ba	60 s	30 s	x 2	Baryt	Block REEG	Fa. P&H Developments
Mn	30 s	15 s	x 2	Rhodonit	Block REEG	Fa. P&H Developments
Si	16 s	8 s	x 2	Wollastonit	Block REEG	Fa. P&H Developments
Fe	30 s	15 s	x 2	Siderit	USNM R2460	Jarosewich & Macintyre (1983)

Die vom Gerät ermittelten Meßwerte wurden mit Routinen der Software CITZAF (ARMSTRONG 1995) automatisch korrigiert. Es wurde außerdem versucht, in den Profilen mehrere Kristalle, des gleichen Typs zu messen. Bei der folgenden Mittelwertbestimmung (Anh. IV) wurden nur solche Messungen berücksichtigt, die weniger als 0,1 Gew.% SiO₂ enthalten oder bei denen die Summe der Kationen auf Karbonate umgerechnet weniger als 5% von 100 Gew.% abweicht.

Lebenslauf

Name	Andres Quast
Geburtsdatum	21.02.1967
Geburtsort	Gadderbaum
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1973 - 1977	Hagenberg Grundschule, Göttingen
1977 - 1986	Georg-Christoph-Lichtenberg-Gesamtschule, Göttingen
	Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

1988 - 1988	Studium der Chemie, Georg-August-Universität, Göttingen
1988 - 1997	Studium der Geologie/Paläontologie, Georg-August-Universität, Göttingen
18.04.1997	Diplomvorprüfung in Geologie/Paläontologie
07.02.1997	Diplomprüfung in Geologie/Paläontologie
1998 - 2001	Wissenschaftlicher Angestellter am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen
1997 - 2003	Promotion am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen