

Paläolimnologische Untersuchungen zu Siderit- und Aragonitbildung in schwarzpelitdominierten, paläogenen Seen Mitteleuropas



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Geol. Marita Felder
geboren am 17.07.1969 in Bensberg

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Fällung der authigenen Karbonatminerale Siderit, Calcit und Aragonit in schwarzpelitführenden paläogenen Seen Mitteleuropas besser verstehen zu lernen und ihren möglichen Beitrag für eine paläolimnologische Rekonstruktion zu überprüfen.

1. Nach petrographischen Untersuchungen fand Sideritfällung in allen untersuchten Seen und für praktisch alle unterschiedenen Siderittypen frühdiagenetisch in den obersten maximal 20 cm des Sediments oder an der Sediment-Wassergrenze statt. Wassersäulenfällung kann ausgeschlossen werden.
2. Die Form einer Sideritanreicherung wurde ganz wesentlich von der Textur des Hintergrundsediments gesteuert, so dass in Resedimenten fleckige (rundlich-konkretionäre) Formen, in Laminiten hingegen dünne Linsen und Tapeten entstanden.
3. Sideritfällung wurde vorrangig durch die Verfügbarkeit von Fe kontrolliert, welches sich aus den Gesteinen des Paläozoikums, der mesozoisch-tertiären Verwitterungsdecke und den tertiären Vulkaniklastika der Umgebung des Sees beziehen lässt.
4. Mikrobielle Aktivität bestimmte die Fällung, das mechanische Verhalten und die Isotopie der Sideritanreicherungen.
5. Für alle Seen sank der Einfluss der Vulkaniklastika auf die Elementgeochemie von Siderit im Verlauf der Seegeschichte zugunsten des originären geologischen Umfeldes, wie elementgeochemische Untersuchungen belegen.
6. Bei Alteration vulkanischer Aschen, in denen praktisch zeitgleich Siderit gefällt wird, verschiebt sich die Sauerstoffisotopie des Siderits zu niedrigeren Werten. Sonst ist kein signifikanter diagenetischer Einfluss auf den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert erkennbar.
7. Bei den anderen Sideritanreicherungen ist ein deutlicher Einfluss des Ablagerungsmilieus auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte erkennbar. So sind sie, ebenso wie ihre Streubreite in den meromiktischen Seen von Enspel, Messel und Baruth hoch. In den frischwasserdomierten Seen, wie "Prinz von Hessen" und Offenthal sind sie niedrig und liegen eng beieinander. Nur in den letztgenannten Seen ist bei bekannter Ausgangstemperatur mit Hilfe der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Siderits eine realistische Zusammensetzung für das paläogene Frischwasser zu berechnen.
8. In meromiktischen Seen bestimmt Methanogenese die kohlenstoffisotopische Zusammensetzung von Siderit, in gut durchlüfteten sind dies vor allem Fe-Reduktion, Methanoxidation und untergeordnet auch Methanogenese. In letzteren Seen ist der CO_2 -Partialdruck in der Wassersäule vermutlich zu niedrig für Sideritfällung, während er in ersteren zu hoch ist oder Komplexbildung des Fe die Fällung verhindert.
9. Die Bildung des Aragonits im Stößchen-See ist wahrscheinlich auf die geringe Wassertiefe zurückzuführen. Bildung und Erhaltung sind eng verbunden mit einem hohen Gehalt an *Botryococcus*-Algen, die gesteinsbildend auftreten können und das Sediment hydrophob machen. Blüten der Alge sind zugleich verantwortlich für die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Karbonat.
10. In Stößchen sind die unterschiedlichen Fällungsorte von Calcit im Epilimnion und Siderit im profundalen Sediment deutlich in der Sauerstoffisotopie erkennbar.

Inhalt

Kurzfassung

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abkürzungsverzeichnis

1. Ziele und Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Einleitung	1
2. Geologie und Untersuchungsgeschichte der Seen	3
2.1 Enspel	4
2.2 Eckfeld	5
2.3 Messel-Formation	6
2.2.1 Grube Messel	8
2.2.2 Prinz von Hessen	10
2.2.3 Groß-Zimmern	10
2.2.4 Offenthal	12
2.4 Baruth	12
2.5 Stößchen	13
2.6 Ranu Agung	14
3. Material und Methoden	16
3.1 Material	16
3.2 Methoden	17
3.2.1 Dünnschliffherstellung	17
3.2.2 Petrographische Beschreibung	18
3.2.3 Geochemische Untersuchungsmethoden	18
4. Karbonate	22
4.1 Allgemeines	22
4.2 Siderit	23
4.3 Calciumkarbonate	25
4.3.1 Calcit	26
4.3.2 Aragonit	26
5. Bildung und Zusammensetzung lakustriner Karbonate	28
5.1 Paläoklima und Paläohydrologie	28
5.2 Lithologie im Einzugsgebiet	31
5.3 Transport vom Einzugsgebiet in das Seesystem	32
5.4 Unterschiede mariner und kontinentaler Karbonate	33
5.5 Charakterisierung des Fällungsraumes der untersuchten Karbonate	33
5.6 Kontrollfaktoren für Karbonatbildung in den untersuchten Seen	39
5.7 Biogene Prozesse und Karbonatbildung	41
5.8 Diagenese	45
6. Ergebnisse	47
6.1 Enspel	47
6.1.1 Petrographie	47
6.1.2 Elementgeochemie	58
6.1.3 Isotopengeochemie	60
6.2 Eckfeld	64
6.2.1 Petrographie	64
6.2.2 Elementgeochemie	69
6.2.3 Isotopengeochemie	73

6.3 Messel	75
6.3.1 Petrographie	75
6.3.2 Elementgeochemie	83
6.3.3 Isotopengeochemie	86
6.4 Prinz von Hessen	87
6.4.1 Petrographie	87
6.4.2 Elementgeochemie	89
6.4.3 Isotopengeochemie	90
6.5 Groß Zimmern	91
6.5.1 Petrographie	91
6.5.2 Elementgeochemie	92
6.5.3 Isotopengeochemie	92
6.6 Offenthal	92
6.6.1 Petrographie	92
6.6.2 Elementgeochemie	94
6.6.3 Isotopengeochemie	94
6.7 Baruth	96
6.7.1 Petrographie	96
6.7.2 Elementgeochemie	100
6.7.3 Isotopengeochemie	103
6.8 Stößchen	105
6.8.1 Petrographie	105
6.8.2 Elementgeochemie	108
6.8.3 Isotopengeochemie	110
6.9 Ranu Agung	113
6.9.1 Petrographie	113
6.9.2. Isotopengeochemie	114
7. Fällungsbedingungen der untersuchten Karbonate	116
7.1 Ort der Karbonatfällung	116
7.2 Auslöser der Karbonatfällung	125
7.3 Zeitlichkeit der Sideritfällung	134
8. Paläolimnologische Rekonstruktion des Bildungsraumes mit Hilfe von Karbonaten	138
8.1 Elementgeochemische Zusammensetzung	138
8.2 Isotopengeochemische Zusammensetzung	141
9. Modelle für die Fällung auftretender Siderittypen	158
10. Zusammenfassung	162
11. Ausblick	165
12. Danksagung	166
13. Literatur	168
Anhang A: Abbildungstabellen	
Anhang B: Liste der Bearbeiter	
Anhang C: Probenlisten	
Anhang D: Kurze petrographische Dünnschliffbeschreibung	
Anhang E: Elementanalysen	
Anhang F: Isotopenwerte	
Anhang G: Legende zu den Skizzen der Siderittypen	

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 2.1:** Vereinfachte Geologische Karte von Deutschland mit Lage der untersuchten Paläiogenvorkommen (vereinfacht aus HENNINGSEN & KATZUNG 1998).
- Abb. 2.2:** Lithologisches Profil der Forschungsbohrung Enspel 1996 (vereinfacht nach FELDER et al. 1998).
- Abb. 2.3:** Lithologisches Profil der Bohrungen E1/2 von Eckfeld (stark vereinfacht nach FISCHER 1999b).
- Abb. 2.4:** Geologische Übersichtskarte des Sprendlinger Horstes mit Lage der Vorkommen der Messel-Formation (vereinfacht nach HARMS et al. 1999).
- Abb. 2.5:** Lithologisches Profil der Forschungsbohrung Messel 2001.
- Abb. 2.6:** Lithologische Profile der Forschungsbohrungen von Prinz von Hessen, Groß-Zimmern und Offenthal (vereinfacht nach FELDER et al. 2001b).
- Abb. 2.7:** Lithologisches Profil der Forschungsbohrung Baruth (vereinfacht nach GOTH et al. in Vorb.).
- Abb. 2.8:** Lithologisches Profil von Forschungsbohrung Stößchen 1999.
- Abb. 2.9:** Lage des Lamongangebietes auf Java (aus THEUNE-HOBBS 1999).
- Abb. 3.1:** Typische EDX-Analyse einer Sideritlamine (Eckfeld DSRL).
- Abb. 3.2:** XRD-Spektren, geglättet, für Aragonit und Calcit von Stößchen.
- Abb. 4.1:** **a:** Eh/pH Stabilitätsdiagramm von Eisenverbindungen bei 25°C, einer Schwefelaktivität von 10^{-6} und einer Karbonataktivität von 10^0 (nach GARRELS & CHRIST 1965); **b:** Stabilitätsdiagramm von Siderit bei 25°C und einer Aktivität von 0 Mol/l NaClO₄
- Abb. 4.2:** Zusammensetzung des Ausgangswassers und resultierende Karbonatzusammensetzung (FÜCHTBAUER 1988).
- Abb. 5.1:** Paläogeographische Situation im Mitteleuropa des Eozän bzw. Oligozän (vereinfacht nach ZIEGLER 1990), mit Lage der untersuchten Vorkommen.
- Abb. 5.2:** Vereinfachtes Modell der Quellen von Fe und des Fe-Haushaltes für einen kleinen, tiefen, meromiktischen See.
- Abb. 5.3:** Schema der räumlichen Gliederung von eutrophen, geschichteten Seen und Verteilung der verschiedenen Primärproduzenten (verändert nach CLAUSING 2001).
- Abb. 5.4:** Vereinfachte Darstellung der Quellen von CO₂ für einem kleinen, tiefen, meromiktischen See.
- Abb. 6.1:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminen von Siderittyp A in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.2:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp B in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp B.
- Abb. 6.3:** Icon von Siderittyp C.
- Abb. 6.4:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp D1 in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp D1.
- Abb. 6.5:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp D2 in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp D2.
- Abb. 6.6:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp E1 in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.7:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp E2 in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.8:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp F in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp F.
- Abb. 6.9:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp G in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp G.
- Abb. 6.10:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp H in Enspel. **b:** Icon von Siderittyp H.
- Abb. 6.11:** Elementverteilung in Sideritanreicherungen aus FB Enspel 96, in Abhängigkeit vom Hintergrundsediment bzw. Siderittyp.

-
- Abb. 6.12:** Sideritkristall-Aggregate in Siderittyp E von Enspel.
- Abb. 6.13:** $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus Enspel, in Abhängigkeit vom Hintergrundsediment.
- Abb. 6.14:** Isotopische Zusammensetzung von Sideritanreicherungen aus Enspel, in Abhängigkeit von ihrem Fe- bzw. Ca- Gehalt.
- Abb. 6.15:** $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Profil von FB Enspel 96.
- Abb. 6.16:** Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Enspel gefällt wurde.
- Abb. 6.17:** Isotopisches Detailprofil linsen- bis laminenförmiger Sideritanreicherungen von Typ B (FB Enspel 96: 9,06-9,12 m).
- Abb. 6.18:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A in Eckfeld, sowie von Einzelkristallen und Linsen des Siderittyps C. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.19:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp B in Eckfeld. **b:** Icon von Siderittyp B.
- Abb. 6.20:** Icon von Siderittyp.
- Abb. 6.21:** **a:** Schematische Darstellung Siderittyp E in Eckfeld. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.22:** Elementverteilung in der unteren Sublamina der DSRL (16 u. Ka-LH) von Eckfeld (Mikrosonden-Elementverteilungsbilder).
- Abb. 6.23:** Mikrosonden-Elementverteilungsbilder von Siderittyp A3 aus Eckfeld (111 üB. Ka-LH).
- Abb. 6.24:** Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den FeO-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Eckfeld.
- Abb. 6.25:** Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den SiO_2 -Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Eckfeld.
- Abb. 6.26:** Scheinbarer MgCO_3 -Gehalt von Sideritanreicherungen aus Eckfeld, errechnet aus Mikrosondenanalysen, aufgetragen gegen den gemessenen FeO-Gehalt der jeweiligen Gesamtanalyse.
- Abb. 6.27:** $\delta^{13}\text{C}$ -, aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus Eckfeld.
- Abb. 6.28:** Von SABEL (1999) gemessene $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit aus Eckfeld in Abhängigkeit vom Sideritgehalt einer Probe zu Beginn der Aufbereitung (Daten aus SABEL 1999).
- Abb. 6.29:** Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Eckfeld gefällt wurde.
- Abb. 6.30:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A in Messel. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.31:** Elementverteilungsbilder von Sideritkristall-Aggregaten aus einer laminenförmigen Anreicherung. Sie sind nicht zoniert, weisen aber einen zentralen Hohlraum auf.
- Abb. 6.32:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp B in Messel nach makroskopischer Beschreibung. **b:** Icon von Siderittyp B.
- Abb. 6.33:** Icon von Siderittyp C zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.
- Abb. 6.34:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp D in Messel. **b:** Icon von Siderittyp D.
- Abb. 6.35:** **a:** Schematische Darstellung Siderittyp E in Messel. Rechts und unten, basierend auf der makroskopischen Beschreibung. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.36:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp F in Messel, basierend auf der makroskopischen Beschreibung. **b:** Icon von Siderittyp F.
- Abb. 6.37:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp I in Messel, basierend auf der makroskopischen Beschreibung. **b:** Icon von Siderittyp I.
- Abb. 6.38:** Elementoxidgehalt, aufgetragen gegen den FeO-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Messel, Prinz von Hessen und Groß-Zimmern.
- Abb. 6.39:** Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den SiO_2 -Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Messel, Prinz von Hessen und Groß-Zimmern.

-
- Abb. 6.40:** Scheinbarer MgCO_3 -Gehalt von Sideritanreicherungen aus Messel, Prinz von Hessen und Groß-Zimmern
- Abb. 6.41:** $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus Messel im Vergleich zu Daten von BHRIG (1989).
- Abb. 6.42:** Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Messel gefällt wurde.
- Abb. 6.43:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp B in Prinz von Hessen. **b:** Icon von Siderittyp B.
- Abb. 6.44:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.45:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp E in Prinz von Hessen. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.46:** $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von Sideritanreicherungen aus Prinz von Hessen.
- Abb. 6.47:** Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Prinz von Hessen gefällt wurde.
- Abb. 6.48:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A in Groß-Zimmern. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.49:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.50:** **a:** Schematische Darstellung der Calcitanreicherungen aus Offenthal. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.51:** Verteilung von Nebenelementen in einer Calcitanreicherung aus Offenthal.
- Abb. 6.52:** $\delta^{13}\text{C}$ -, aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit- und Calcitanreicherungen aus Offenthal.
- Abb. 6.53:** Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem Siderit und Calcit von Offenthal gefällt wurden.
- Abb. 6.54:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A in Baruth. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.55:** **a:** Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A2 in Baruth. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.56:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp B in Baruth. **b:** Icon von Siderittyp B.
- Abb. 6.57:** Icon von Siderittyp C.
- Abb. 6.58:** **a:** Schematische Darstellung Calcitanreicherungen in Baruth, die Siderittyp A bzw. D entsprechen. **b:** Icon von Siderittyp D.
- Abb. 6.59:** Mikrosonden-Elementverteilungsbilder einer Sideritlaminae aus Baruth. Mg tritt I in Siderit und Silikaten in etwa gleichen Anteilen auf (FB Baruth 157,50 m).
- Abb. 6.60:** REM-Elementverteilungsbilder von Sideritkristallen, die in Bezug auf Mn zoniert sind (FB Baruth 157,50 m).
- Abb. 6.61:** Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den FeO-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Baruth.
- Abb. 6.62:** Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den SiO_2 -Gehalt von Mikrosondenanalysen zweier Sideritanreicherungen aus Baruth.
- Abb. 6.63:** Scheinbarer MgCO_3 -Gehalt von Siderit aus Baruth.
- Abb. 6.64:** Verteilung von Nebenelementen bei 231,28 m (FB Baruth).
- Abb. 6.65:** $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit und Calcit aus Baruth.
- Abb. 6.66:** Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem Siderit und Calcit von Baruth gefällt wurden.
- Abb. 6.67:** Typische Calciumkarbonatlaminae in Grube Stößchen.
- Abb. 6.68:** Schematische Darstellung von Laminae der Siderittypen A und C in Stößchen. **b:** Icon von Siderittyp A.
- Abb. 6.69:** **a:** Schematische Darstellung von Siderittyp E in Stößchen. **b:** Icon von Siderittyp E.
- Abb. 6.70:** Verhältnis verschiedener, karbonatisch gebundener Elemente zu CaCO_3 .
- Abb. 6.71:** Isotopische Zusammensetzung von Karbonaten aus Grube Stößchen.

-
- Abb. 6.72:** Lithologisches und isotopisches Profil von Schurf 1 aus Grube Stößchen.
- Abb. 6.73:** Lithologisches und isotopisches Profil des karbonatischen Abschnitts von FB Stoe 99.
- Abb. 6.74:** Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers aus dem die Karbonate von Stößchen gefällt wurden.
- Abb. 7.1:** Modelle für Pyrit- und Sideritfällung in den untersuchten Seen. A: Fällung aus der Wassersäule, B: diagenetische Fällung.
- Abb. 7.2:** Schematische Darstellung des Einflusses der Textur des Hintergrundsediment auf die Art der Sideritanreicherung.
- Abb. 7.3:** Schematische Darstellung der Entstehung laminenparalleler Sideritanreicherungen.
- Abb. 8.1:** Vergleich von Sideritgehalt, Isotopie, TOC-Gehalt und Fossilfunden im Grabungsprofil von Eckfeld.
- Abb. 8.2:** Typische Verteilungsmuster von $\delta^{13}\text{C}$ - gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (PDB) in kontinentalen Sideritanreicherungen.
- Abb. 8.3:** Siderit aus verschiedenen kontinentalen Ablagerungsräumen im Vergleich. Das grüne Feld zeigt mikrobiell unter Laborbedingungen gefällten Siderit.
- Abb. 8.4:** Isotopenwerte der untersuchten Sideritanreicherungen im Vergleich.
- Abb. 8.5:** Schematische Darstellung der Sideritfällung in verschiedenen kontinentalen Ablagerungsräumen, basierend auf Ergebnissen dieser Studie und einem Literaturvergleich.

Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 2.1:** Messel-Formation in Grube Messel (verändert nach MATTHESS 1966, WEBER & HOFMANN 1982).
- Tab. 3.1:** Überblick der durchgeführten Untersuchungen.
- Tab. 4.1:** Löslichkeitsprodukte verschiedener Fe- und Ca-Verbindungen bei 25°C (SCHWOERBEL 1999, ¹PLUMMER & BUSENBERG 1982, ²SINGER & STUMM 1970 BEI 22,5 °C).
- Tab. 5.1:** Lufttemperaturen im Paläogen Mitteleuropas.
- Tab. 5.2:** Sauerstoffisotopenfraktionierung verschiedener Karbonate in Abhängigkeit von der Fällungstemperatur.
- Tab. 5.3:** Zusammensetzungen typischer Meer- und Süßwässer a) in % der gelösten Stoffe (SCHWOERBEL 1999); b) in mg/l (REIMANN & CARITAT 1998).
- Tab. 5.4:** Charakterisierung der untersuchten Seen.
- Tab. 5.5:** Dichteänderung von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (SCHWOERBEL 1999).
- Tab. 5.6:** Klassifikation von Seen aufgrund ihrer Bio-Produktivität (LAMPERT & SOMMER 1993).
- Tab. 5.7:** Biogene Abbauprozesse und isotopische Zusammensetzung des entstehenden CO₂. Die letzte Spalte berücksichtigt die Bedeutung des jeweiligen Abbauprozesses (verändert nach COLEMAN 1985).
- Tab. 6.1:** Strontiumisotope von Calciumkarbonat aus Grube Stößchen.
- Tab. 8.1:** Übersicht der durchschnittlichen Zusammensetzung verschiedener Gesteine, die auch im Liefergebiet der untersuchten Seen anstehen.
- Tab. 8.2:** Nebenelementgehalt von Siderit aus den untersuchten Seesedimenten in mol-%.

Abkürzungen

Leithorizonte

LT	Leithorizont
α	Leithorizont α (Messel)
DSRL	Doppelte Siderit Runzellage (Eckfeld)
HT	Hauptturbidit (Eckfeld)
Ka-LH	Hauptkaolinit (Eckfeld)
KSG30	Kaolinitsequenz mit schwarz-gelbem Top (Eckfeld)

Vorkommen

Bar	Baruth
Eck	Eckfeld
Enp	Enspel
GrZ	Groß-Zimmern
Mes	Messel
Off	Offenthal
PvH	Prinz von Hessen
RAg	Ranu Agung
Stoe	Stößchen

Methodik

BSE	Rückstreu-Elektronenbild
LOI	Loss of ignition (Glühverlust)
REM	Raster Elektronenmikroskop

Allgemein

EPS	Extrazelluläre polymere Substanz
FB	Forschungsbohrung
MTV	Mesozoisch-tertiäre Verwitterungsdecke
OM	Organisches Material
POM	Partikuläres organisches Material
TOC	Gesamtes organisches Material (total organic carbon)
S1	Grube Stößchen: Schurf 1

1. Ziele und Einleitung

1.1 Zielsetzung

Tiefe, schwarzpelitführende, lokal eng begrenzte Seen gehören zu den wenigen überlieferten Ablagerungsräumen in dem durch Abtragung geprägten kontinentalen Europa des Tertiärs. Sie sind daher für diese Zeitscheibe in Mitteleuropa ein wichtiges Zeugnis der klimatischen und paläoökologischen Entwicklung.

Neben dem Fossilinhalt und sedimentären Inventar bieten authigene Minerale eine weitere Möglichkeit, paläolimnologische Aspekte kontinentaler Sedimentbecken zu rekonstruieren. Eine umfassende Bearbeitung dieser Minerale erfolgte jedoch bislang nicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Fällung authigener, pelagischer Karbonate in den kleinen, warmklimatischen Seen besser verstehen zu lernen und zu testen, inwieweit sie geeignet sind, einen Beitrag zur paläolimnologischen Rekonstruktion der Seen zu leisten.

1.2 Einleitung

Kleine, tiefe Seen, meist mit vulkanischem Ursprung, treten im Känozoikum Mitteleuropas sehr häufig auf. Aufgrund ihrer Morphologie und Hydrodynamik sind diese Seen vielfach auch Fossilagerstätten. Untersuchungen zur Rekonstruktion der paläoökologischen und paläoklimatischen Bedingungen beschränkten sich lange auf eine Bearbeitung des Fossilinhalts. Erst in den letzten Jahrzehnten wurde begonnen, die Forschung durch sedimentologische und geochemische Untersuchungen zu ergänzen. Hierzu wurde u.a. eine Reihe von Forschungsbohrungen niedergebracht.

Die Bedeutung authigener Minerale für paläolimnologische Rekonstruktionen wurde zwar erkannt, eine umfassende Bearbeitung erfolgte jedoch bislang nicht.

Die wichtigsten, in den schwarzpelitischen Seesedimenten auftretenden, authigenen Minerale sind Karbonat-, Sulfid-, Phosphat- und Tonminerale. Um eine möglichst umfassende petrographisch-anorganisch-geochemische Studie durchführen zu können, wurde in dieser Arbeit mit Karbonaten eine Mineralgruppe herausgegriffen, die besonders viele Rekonstruktionsmöglichkeiten bietet, denn sowohl Petrographie als auch Isotopen- und

Elementgeochemie können bei diesen zu einer paläolimnologischen Rekonstruktion beitragen.

Die bearbeiteten Karbonate stammen aus den eozänen Seesedimenten von Eckfeld, Messel, Groß-Zimmern, Offenthal und Prinz von Hessen, sowie den oligozänen Vorkommen von Enspel, Stößchen und Baruth. Drei Isotopendaten eines rezenten, tropischen Maares aus Ostjava ergänzen die Studie, da dort Informationen über die Wassersäule vorliegen, welche für die paläogenen Seen fehlen.

Die genannten lakustrinen Systeme wurden gewählt, da sie sich in einigen Parametern, von denen vermutet wird, dass sie die Karbonatbildung beeinflussen, wie Klima, Wasserchemie und Geologie der Umgebung, voneinander unterscheiden. Andere Einflussfaktoren hingegen sollten nur geringfügig variieren. Dies sind vor allem Karbonatarmut im Einzugsgebiet, Beckenmorphologie und -größe, Hintergrundsediment und hydrologische Verhältnisse im See, um die Zahl der Variablen begrenzt zu halten.

Da alle Vorkommen in interdisziplinären Projekten erforscht werden, konnten Informationen von weiteren Arbeitsgruppen hinzugezogen werden, um die Rekonstruktion der Karbonatbildung zu vervollständigen.

2. Geologie und Untersuchungsgeschichte der Seen

In der vorliegenden Studie wurden, von einer Ausnahme abgesehen, ausschließlich Sedimente paläogener Seen untersucht. Diese befinden sich in der Bundesrepublik Deutschland, in den Bundesländern Rheinland-Pfalz, Hessen und Sachsen, etwa zwischen 49°80' und 51°10' nördlicher Breite (Abb. 2.1). Für einen Rezentvergleich wurden zudem drei Proben aus dem Ranu Agung/Ostjava bearbeitet.

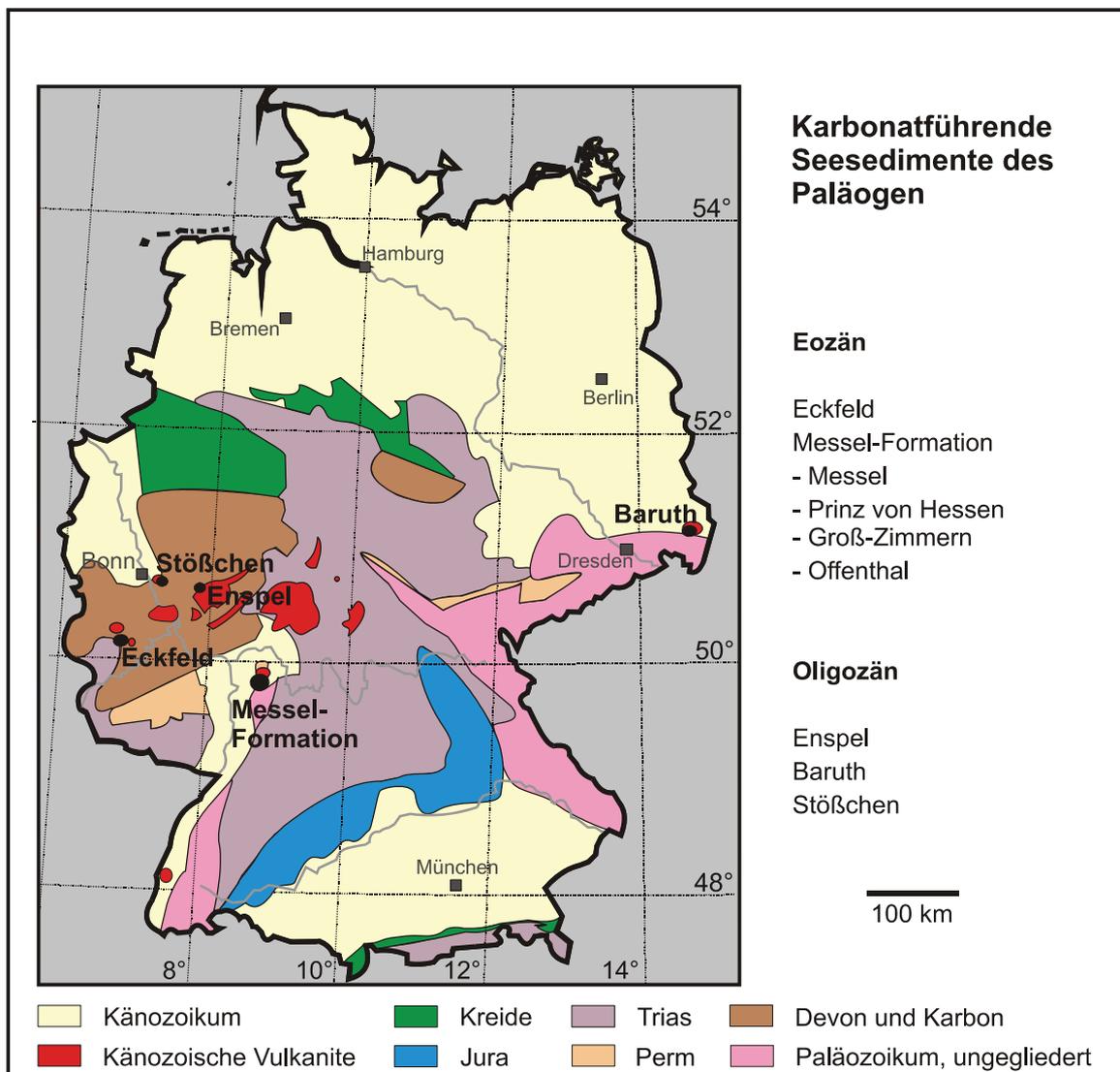


Abb. 2.1: Vereinfachte Geologische Karte von Deutschland mit Lage der untersuchten Paläogenvorkommen (vereinfacht aus HENNINGSEN & KATZUNG 1998).

In diesem Kapitel werden einige, für die Studie grundlegende Rahmendaten der Vorkommen und die bisherigen Bearbeitungen der Karbonate kurz vorgestellt. In Anhang B findet sich eine Übersicht weiterer Arbeiten über die Sedimente der Seen. Da Enspel und Eckfeld die

wichtigsten, untersuchten Vorkommen sind, werden sie der Beschreibung vorangestellt. Die Vorstellung der übrigen Vorkommen erfolgt in stratigraphischer Folge.

2.1 Enspel

Die oberoligozäne Fossilagerstätte Enspel liegt ca. 6 km südwestlich von Bad Marienberg und 75 km nordöstlich von Koblenz, am Nordwestrand des tertiären Westerwald-Vulkanfelds (PIRRUNG 1998). In der Umgebung des ehemaligen Sees stehen im Wesentlichen karbonatarme Siliziklastika des Emsium an. Diese bestehen aus reifen, d.h. feldspatarmen Sand- und Tonsteinen (MEYER & STETS 1980). Des Weiteren treten vulkanische Gesteine des Oberoligozän und des Miozän (PIRRUNG 1998) im Einzugsgebiet des Enspelsees auf.

Durch erste Hebungen des Hohen Westerwalds seit dem mittleren Oligozän war die Region um den Basalt des Stöffel, welcher die Sedimente der Fossilagerstätte abdeckt, im Ober-oligozän Abtragungsgebiet (PIRRUNG et al. unpubl. Daten).

Die Fossilagerstätte entstand in einem See, der vermutlich durch einen maarartigen Ausbruch trachytischen Magmas entstanden ist (PIRRUNG 1998, PIRRUNG et al. 2001). Heute erstreckt sich das Vorkommen birnenförmig in NNO–SSW-Richtung. Es ist etwa 1,2 km lang und 0,8 km breit. Eine nahe dem Beckenzentrum abgeteufte Forschungsbohrung aus dem Jahr 1996 (FB 96) erbrachte 116 m Vulkaniklastika, die als Maartephra interpretiert werden (FELDER et al. 1998, PIRRUNG 1998). Diese werden durch 140 m mächtige, lakustrine Sedimente überlagert (Abb. 2.2), die aus einer Wechselfolge von etwa 15% Schwarzpelit sowie 85% tuffitischen Resedimenten und Tuffen bestehen (FELDER 1997, FELDER et al. 1998). Die Seesedimente werden von einem bis zu 100 m mächtigen Basanit unbekannter Herkunft abgedeckt (SCHREIBER 1994, JUNG 1996), der in den bestehenden See einfluss und einen Lavasee bildete (PIRRUNG 1998). Dieser wird heute als Stöffelbasalt abgebaut und ermöglicht eine ungefähre Abschätzung der Tiefe des ehemaligen Sees, die bei mindestens 70–100 m gelegen haben muss.

Die Sedimente der Fossilagerstätte Enspel wurden auf die Säugerzone MP28 datiert (STORCH et al. 1996, ENGESSER & STORCH 1999), was einem Alter von etwa 24,7 Ma entspricht (SCHLUNEGGER et al. 1996). Der überlagernde Basanit besitzt nach $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierung vermutlich ein ähnliches Alter (MERTZ, pers. Mitt.; MERTZ & WUTTKE in Vorb.).

Karbonate treten in Enspel nur in Form von Siderit auf (vgl. WILKE 1994). Dieser konnte vorwiegend in FB Enspel 1996 nachgewiesen werden. Bislang existieren keine Arbeiten, die sich mit der Genese dieses Karbonats beschäftigen.

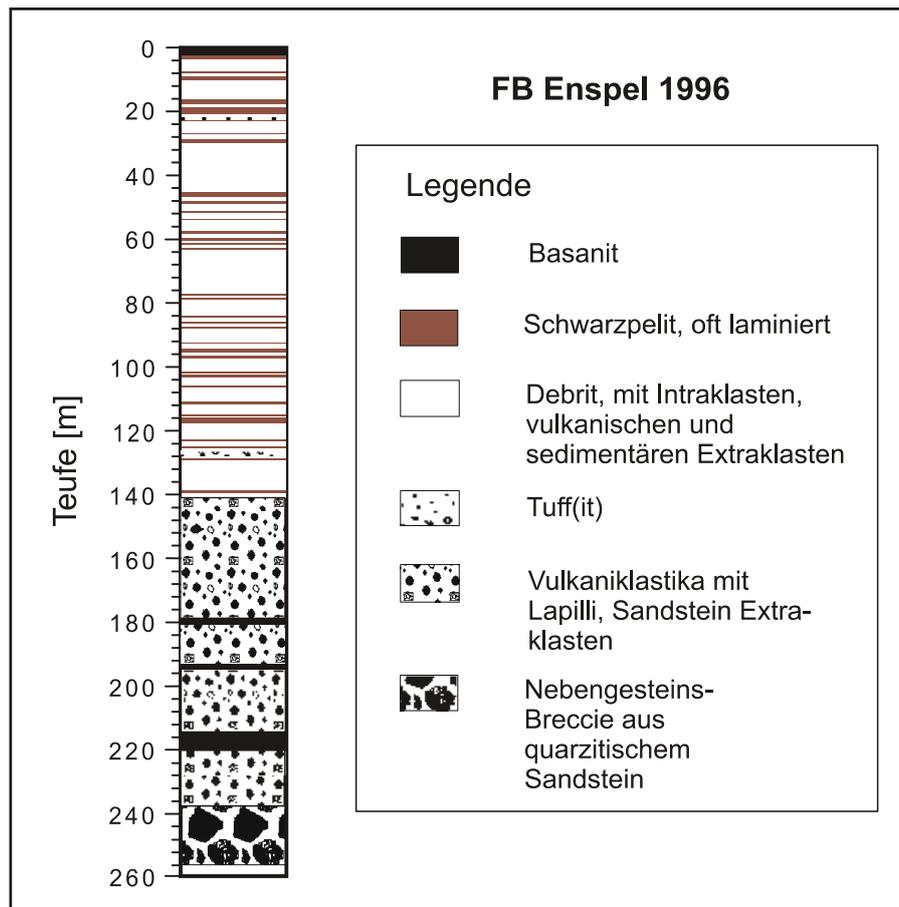


Abb. 2.2: Lithologisches Profil der Forschungsbohrung (FB) Enspel 1996 (vereinfacht nach FELDER et al. 1996).

2.2 Eckfeld

Das eozäne Maar von Eckfeld befindet sich 2 km westlich von Eckfeld und 2,5 km nördlich von Manderscheid in der Südwesteifel. Es ist $44,3 \pm 0,3$ Ma alt (SCHEIBNER 1999, MERTZ et al. 2000) und hat heute einen Durchmesser von 400–500 m. Das Maar liegt am Südrand des tertiären Hocheifel-Vulkanfeldes und ist in unterdevonische Siliziklastika eingetieft (MEYER et al. 1994). Die Gesteine der Schichten des Siegen und des Unterems bestehen aus graubräunlichen und graugrünen, sehr reifen Silt- und Sandsteinen (MEYER et al. 1994). Karbonate treten nicht auf. Die devonischen Sedimente waren zur Zeit der Entstehung des Maares tiefgründig verwittert (FISCHER 1999a,b).

Die Füllung des Eckfelder Maares besteht, nach Ergebnissen der Forschungsbohrung E1, aus einer mindestens 36 m mächtigen, vulkaniklastischen Breccie, die zunächst von 46 m mächtigen Resedimenten überlagert wird. Die eigentlichen Seesedimente beginnen mit 8 Metern sideritführenden, grauen Laminiten. Darüber folgt Schwarzpelit, der eine Mächtigkeit

von mindestens 33 m erreicht (PIRRUNG 1998). Das Profil der untersuchten Bohrung E7 entspricht mehr oder minder dem von E1,2 (Abb. 2.3).

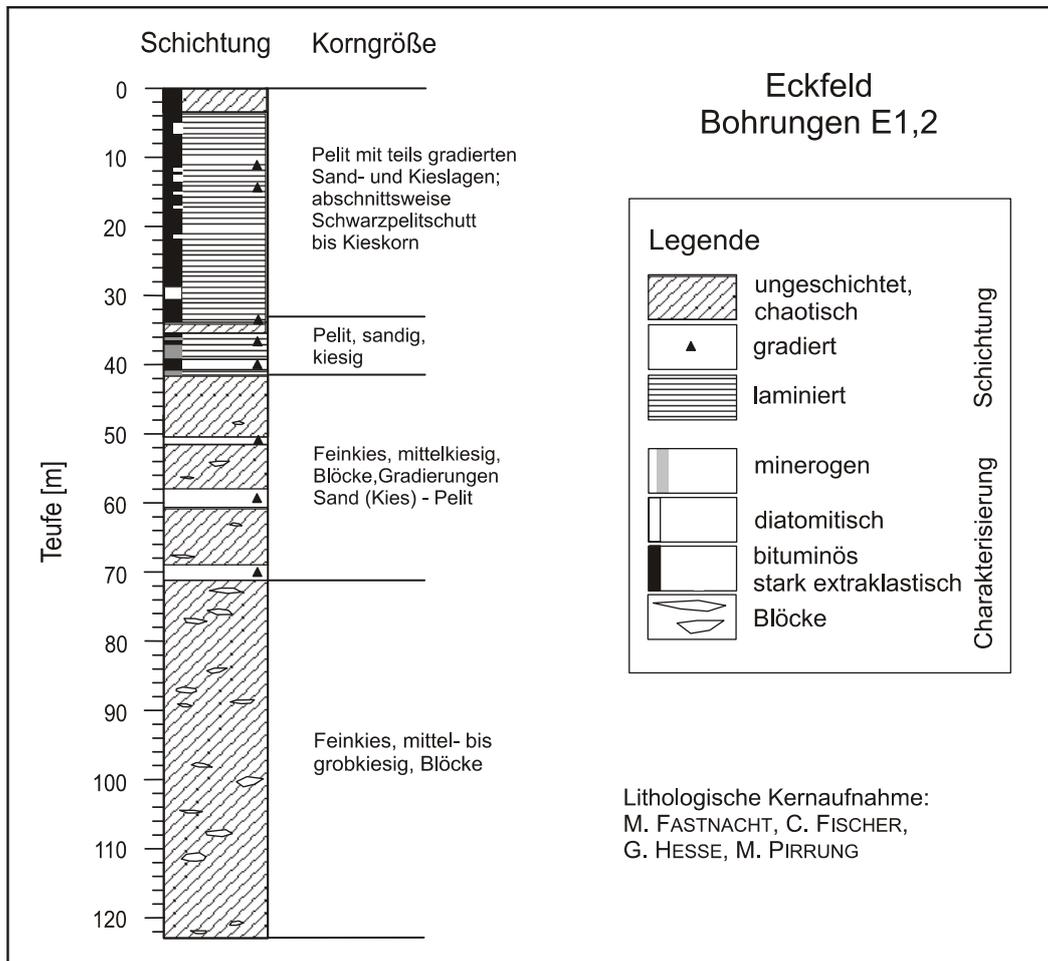


Abb. 2.3: Lithologisches Profil der Bohrungen E1 und 2 von Eckfeld (stark vereinfacht nach FISCHER 1999b).

Eine petrographische Bearbeitung des Siderits aus Eckfeld erfolgte bislang fast ausschließlich makroskopisch (LUTZ 1993, LUTZ & NEUFFER 1994), nur MINGRAM (1994) untersuchte Dünnschliffe. Isotopengeochemische Siderituntersuchungen wurden von BARRIG (1989) und SABEL (1999) durchgeführt. MINGRAM (1994) untersuchte die Verteilung des Siderits im Grabungsprofil und LUTZ (1999, 2000) verglich diese mit der Fossilverteilung.

2.3 Messel-Formation

Die Sedimente der Messel-Formation befinden sich im Bereich des Spremlinger Horstes, der die nördliche Verlängerung des kristallinen Odenwaldes sowie das Nordende der östlichen Graben-schulter des Oberrheingrabens bildet (JACOBY & SMILDE 2000, Abb. 2.4) und ist vermutlich im Alttertiär in Zusammenhang mit der Bildung des Oberrheingrabens entstanden,

war aber wahrscheinlich im Perm bereits vorgeprägt (MARELL 1989, JACOBY 1997, JACOBY et al. 2000). Das Grundgebirge des Sprendlinger Horstes wird im Wesentlichen von Graniten, Granodioriten, Dioriten und Amphiboliten des Paläozoikums gebildet. Limnische Sedimente des Rotliegenden, die nach Norden hin mächtiger werden, überdecken die kristallinen Gesteine (MARELL 1989, THIEWS 1996). Die Rotliegend-Sedimente bestehen überwiegend aus roten Sand- und Tonsteinen sowie Breccien und Konglomeraten mit Schutt des kristallinen Grundgebirges, der nicht sehr weit transportiert wurde (MATTHESS 1966). In die Rotliegend-Sedimente sind immer wieder basische Vulkanite gleichen Alters eingeschaltet (MATTHESS 1966, HARMS 2001).

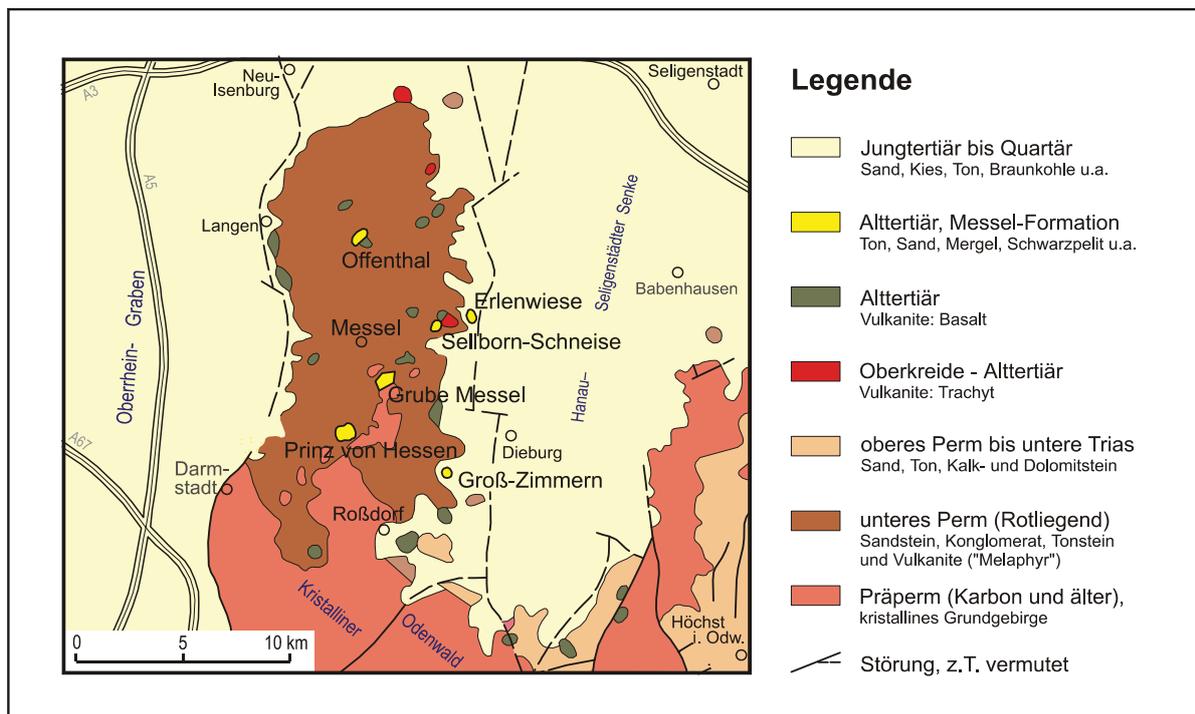


Abb. 2.4: Geologische Übersichtskarte des Sprendlinger Horstes mit Lage der Vorkommen der Messel-Formation (vereinfacht nach HARMS 1999a).

Eingetieft in die paläozoischen Gesteine des Sprendlinger Horstes sind bislang sechs isolierte, schwarzpelitführende Eozänvorkommen bekannt (Abb. 2.4, HARMS 1999a,b, JACOBY et al. 2000). Für die Vorkommen, von denen vier im Rahmen der vorliegenden Studie bearbeitet wurden, wurde der Begriff Messel-Formation eingeführt (WEBER & HOFMANN 1982), auch wenn die Seen vermutlich nicht zeitgleich entstanden sind (FELDER et al. 2001b, HARMS 2001). Im Eozän (PIRRUNG 1998, HARMS 2001) und möglicherweise zeitgleich zu den Seen (49 Ma, LIPPOLT et al. 1975) kam es auch zur Eruption basaltischer Schmelzen (NEGENDANK 1975).

2.3.1 Grube Messel

Grube Messel befindet sich 8 km nordöstlich von Darmstadt und ist das bekannteste Eozänvorkommen im Bereich des Sprendlinger Horstes (Abb. 2.4). Das Vorkommen steht seit 1995 auf der Welterbeliste der UNESCO, da die auftretenden Schwarzpelite eine Reihe hervorragend erhaltener Fossilien, insbesondere Säugetiere, erbrachten.

Die Füllung des ehemaligen Sees von Messel erstreckt sich heute rund 1000 m in Ost-West und 700 m in Nord-Süd Richtung. Messel war sehr wahrscheinlich ein Maarsee (HUMMEL 1925, RIETSCHEL 1988, 1994, PIRRUNG 1998, HARMS 2001); die Entstehung in einem Graben wurde auch diskutiert (CHELIUS 1886, BACKHAUS & RAHNAMA-RAD 1991, HARMS 2001), kann aber aufgrund der Ergebnisse einer Forschungsbohrung, die im Jahr 2001 niedergebracht wurde, inzwischen ausgeschlossen werden.

Tab. 2.1: Messel-Formation in Grube Messel (verändert nach MATTHESS 1966, WEBER & HOFMANN 1982). Die Zahlen in Klammern sind Werte, ermittelt mit Hilfe von FB 2001.

Bezeichnung	alte Bezeichnung	Mächtigkeit [m]	Lithologie
obere Messelformation	hangende klastische Sedimente	30	Ton, Silt, Sand, mit Kohle
mittlere Messelformation	Ölschiefer	190 (160)	Schwarzpelit, zum Liegenden mit wenigen extraklastreichen Resedimenten
untere Messelformation	liegende klastische Sedimente	71 (69)	Schwarzpelit und extraklastführende Resedimente, Sand-, Silt- und Tonsteine

Der basale Teil der Abfolge von Messel besteht aus einer Breccie des Diatrembereiches. Diese wird von ca. 120 m mächtigen Lapillituffen überlagert. Es folgen Debrite und minerogene Sedimente, welche das frühe Seestadium repräsentieren (Abb. 2.5). Der überlagernde Schwarzpelit ist durch fast tausend Bohrungen erfasst (Nix 2001) und daher gut bekannt, so dass die Messel-Formation weiter in liegende klastische Sedimente, "Ölschiefer" (Schwarzpelit) und hangende klastische Sedimente untergliedert wurde (MATTHESS 1966, Tab. 2.1).

Die liegenden klastischen Sedimente bestehen aus einer Wechselfolge von Schwarzpelit, teilweise tuffitischen Resedimenten, Ton- und Sandsteinen. Sie umfassen neben den basalen Grobklastika auch die grobklastische Randfazies des Messel-Sees und sind zum Teil calcium-karbonatführend (siehe auch MATTHESS 1966, Nix 2001). Die Grobklastika verzahnen zum Hangenden und in Richtung Beckenzentrum mit bis zu 190 m mächtigen Schwarzpeliten ("Ölschiefer"), welche die pelagische Tiefwasserfazies des Sees darstellen. Auch die "Ölschiefer" enthalten unterhalb von etwa 40 m intra- und extraklastführende Debrite, deren Anteil und Mächtigkeit zum Hangenden hin abnehmen. Liegende klastische Sedimente und "Ölschiefer" sind durch ein etwa 10 m mächtiges, intraklastführendes,

beckenweit zu verfolgendes Schuttstrom-Sediment voneinander abgegrenzt. Die "Ölschiefer" wurden von den hangenden, heute abgebauten, klastischen Sedimenten überlagert, welche vermutlich das Verlandungsstadium des Sees repräsentieren (MATTHESS 1966, PIRRUNG 1998).

Aufgrund von Säugerfunden wurden die Seesedimente auf das untere Geiseltalium (MP11) datiert (TOBIEN 1968, FRANZEN & HAUBOLD 1986); eine radiometrische Datierung erfolgte bislang nicht.

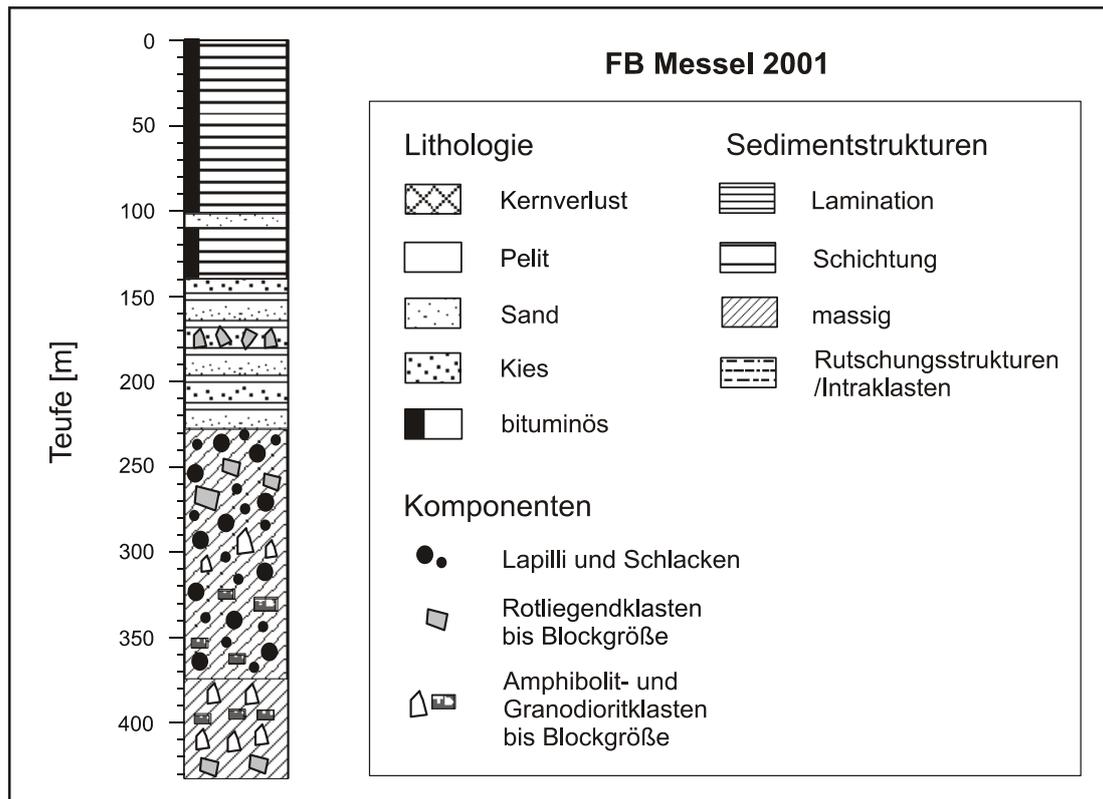


Abb. 2.5: Lithologisches Profil der Forschungsbohrung (FB) Messel 2001.

Karbonate treten sowohl im minerogenen Teil der liegenden klastischen Sedimente als auch in den Schwarzpeliten von Grube Messel auf. Während die Karbonate der minerogenen Sedimente bislang nicht näher untersucht wurden, erfolgte eine intensive Bearbeitung von Siderit-anreicherungen aus den Schwarzpeliten.

IRION (1977) machte sich als erster Gedanken zur Genese des Siderits in Grube Messel. Siderituntersuchungen von WEBER (1988), GOTH (1990) und LIEBIG (1998) beschränkten sich im Wesentlichen auf die petrographische Bearbeitung anhand makroskopischer, lichtoptischer und rasterelektronenmikroskopischer Methoden. LIEBIG (1998) nutzte zusätzlich das TEM. BHRIG (1989) führte neben Isotopenuntersuchungen auch wenige Elementanalysen, ergänzt durch Dünn-schliffuntersuchungen, durch. Alle genannten Autoren haben jeweils an unterschiedlichem Material gearbeitet und ihre Aussagen widersprechen

sich nicht nur zum Teil, es konnte auch kein schlüssiges Gesamtmodell der Sideritgenese angeboten werden (siehe Diskussion Kap. 7).

2.3.2 Prinz von Hessen

Die ehemalige Braunkohlengrube Prinz von Hessen liegt etwa 2,5 km südwestlich von Grube Messel und ist mit einem mittleren Durchmesser von 700 m das zweitgrößte Vorkommen der Messel-Formation.

Im Jahr 1997 wurde im Zentrum des Vorkommens eine Forschungsbohrung durchgeführt, die eine Teufe von 150 m erreichte. Sie erbrachte 60 m Grobklastika, bestehend aus Blöcken von Rotliegend-Sediment und Grus der umgebenden Granodiorite. In einem 18 m mächtigen Abschnitt dieser Grobklastika, zwischen 98 und 116 m, treten untergeordnet Lapilli auf. Sonst ist das Sediment frei von vulkanogenen Komponenten. Die Grobklastika werden von 30 m mächtigen, minerogenen und 60 m organogenen, teilweise kohleführenden Seesedimenten überlagert (HARMS 1999a, FELDER et al. 2001b, Abb. 2.6).

Die Genese des Sees ist bislang nicht eindeutig geklärt. Vermutlich handelt es sich um eine grabenartige Struktur oder ein Pull-Apart-Becken (FELDER et al. 2001b, HARMS 2001). Das Alter der Beckenfüllung ist durch den Fund eines Urpferdchens und palynologischen Untersuchungen auf das mittlere Eozän datiert worden (HOTTENROTT pers. Mitt., FELDER et al. 2001b). Siderit ist in Prinz von Hessen relativ selten und wurde bislang nicht untersucht.

2.3.3 Groß-Zimmern

Das Maar von Groß-Zimmern liegt 5–6 km südlich der Grube Messel und hat einen Durchmesser von 330 m (FELDER et al. 2001b, HARMS 2001).

Eine zentrale Forschungsbohrung aus dem Jahr 1997 erbrachte mindestens 83 m Pyroklastika und Tuffite. Überdeckt werden diese von 31 m mächtigen, lakustrinen Schwarzpeliten (Abb. 2.6, FELDER et al. 2001b, HARMS 2001). Eine genauere Datierung liegt bislang nicht vor und Siderituntersuchungen fehlen.

2.3.4 Offenthal

Das eozäne Maar von Offenthal liegt etwa 8 km nordwestlich von Messel im Zentrum des Ortes Offenthal und hat einen Durchmesser von 300 m.

Im Jahr 1998 wurde das Zentrum des Vorkommens von einer Forschungsbohrung durchteuft. Sie erbrachte 51 m Basalt und Pyroklastika. Überlagert werden diese zunächst von limnischen, minerogenen Sedimenten. Ab 22 m schalten sich zunehmend Schwarzpelite ein. Oberhalb von etwa 14 m tritt ausschließlich Schwarzpelit auf (Abb. 2.6, FELDER et al. 2001b).

Das Alter des Vorkommens liegt nach einer ersten $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierung bei $46,7 \pm 0,3$ Ma, eine exaktere Datierung soll folgen (MERTZ pers Mitt.). Die Karbonate wurden bislang nicht untersucht.

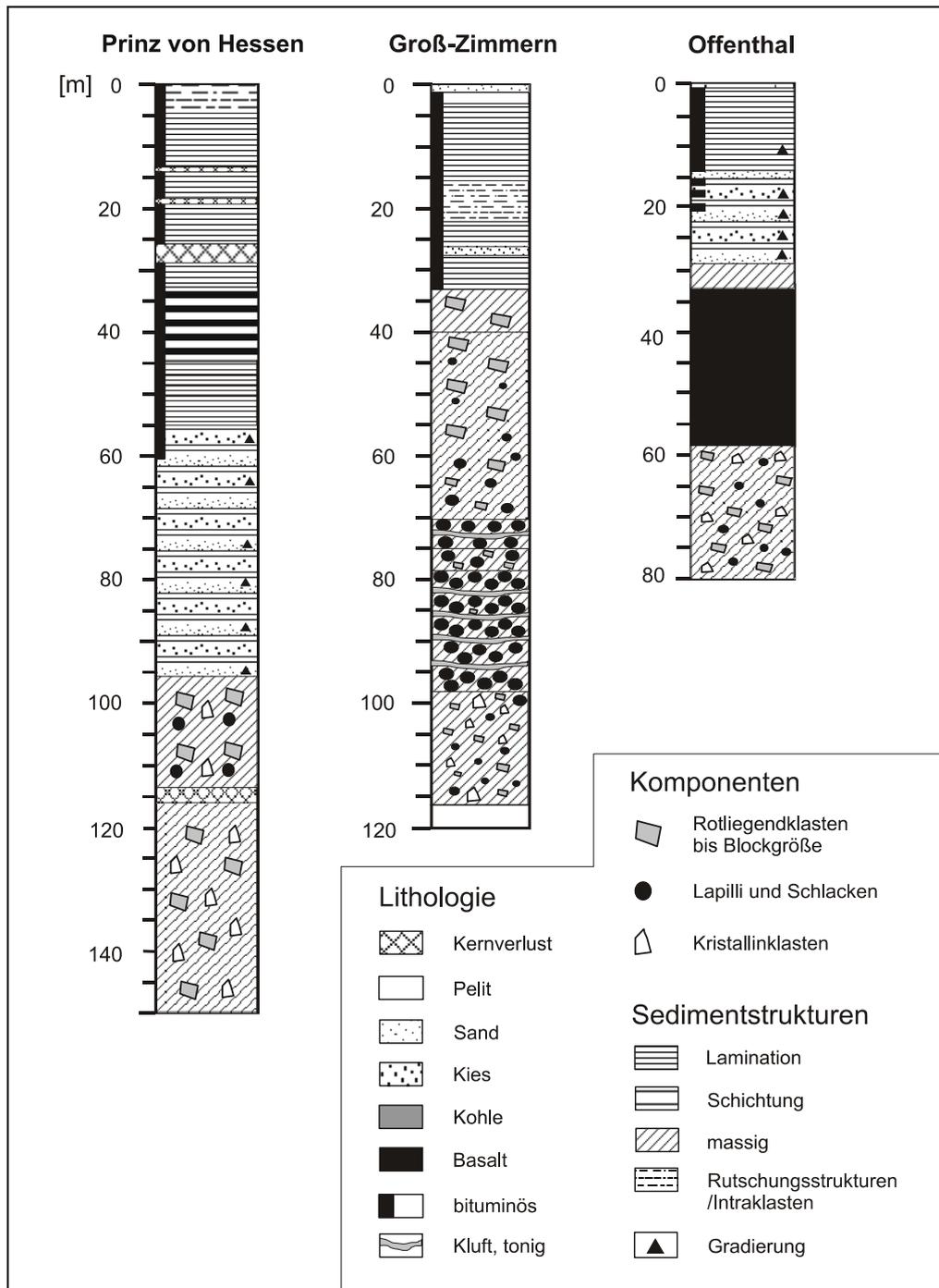


Abb. 2.6: Lithologische Profile der Forschungsbohrungen von Prinz von Hessen, Groß-Zimmern und Offenthal (vereinfacht nach FELDER et al. 2001b).

2.4 Baruth

Das Maar von Baruth liegt etwa 20 km nordöstlich von Bautzen in der Lausitz. Es gehört zur Guttauer Vulkangruppe, hat einen Durchmesser von etwa 1,5 km und ist in cadomische Granodiorite (KRÖNER et al. 1994, SUHR & GOTH 1999) eingetieft.

Sehr lange war das Maar nur durch eine gravimetrische Anomalie bekannt (SUHR & GOTH 1996, 1999). Im Jahr 1998 wurde dann eine Forschungsbohrung im Zentrum des Vorkommens abgeteuft, die eine Endteufe von 279,6 m erreichte (GOTH & SUHR 2000). Diese erbrachte 22 m einer korngestützten Kollapsbreccie, die aus Granodioritblöcken in tuffitischer Matrix besteht. Diese wird zunächst von tuffitischen Resedimenten des initialen Seestadiums überlagert. Darüber folgt eine Wechselfolge von laminiertem, diatomitischem Schwarzpelit und Resedimenten. Ab etwa 175 m ist das Sediment überwiegend schwarzpelitisch und der Anteil an Resedimenten nimmt ab. In den obersten 24 m der organogenen Seesedimente zwischen 74 m und 50 m dominiert ein sehr fein laminiertes Diatomit. Dieser ist weitgehend frei von Resedimenten. Abgeschlossen wird die lakustrine Sedimentation von 14 m mächtigen, deltaischen Schüttungen, welche die Anbindung des Maares an einen Zufluss belegen. Überdeckt werden die Seesedimente von miozänen Flözbildungen (Abb. 2.7, GOTH et al. in Vorb.).

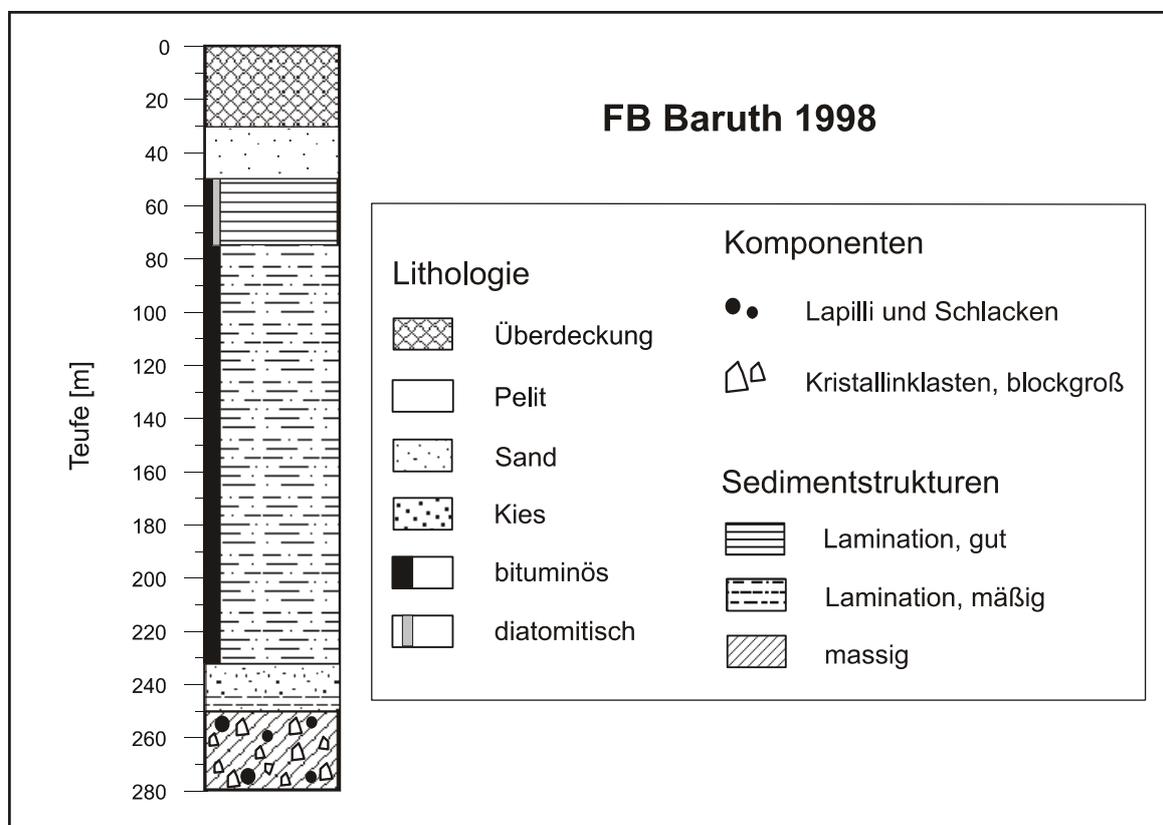


Abb. 2.7: Lithologisches Profil der Forschungsbohrung Baruth (vereinfacht nach GOTH et al. in Vorb.).

Aufgrund von paläontologischen Untersuchungen wurden die lakustrinen Sedimente ins Oberoligozän gestellt (ca. 28 Ma SUHR, pers. Mitt., GOTH et al. in Vorb.), eine genauere Einstufung erfolgte nicht. Karbonatuntersuchungen wurden bislang nicht durchgeführt.

2.5 Stößchen

Die ehemalige Blätterkohlengrube Stößchen liegt etwa 25 km süd-südöstlich von Bonn und 8 km nordwestlich von Linz am Rhein, am Fuß des miozänen, basaltischen Minderberg-Vulkans. Die Gesteine der Umgebung bestehen aus grauen, devonischen Sand-, Silt- und Tonsteinen der Siegener Schichten mit einem äußerst geringen Karbonatanteil (BURRE 1932, JANKOWSKY 1955, FELDER 1994).

Über die vollständige Abfolge ist wenig bekannt, da alte Beschreibungen sehr unvollständig sind (v. DECHEN 1861, 1884) und heute Teile des Profils durch den Bergbau fehlen. Eine Forschungsbohrung aus dem Jahr 1999, die eine Teufe von 49,7 m erreichte, erbrachte 9,7 m minerogene Ton-, Silt- und Sandsteine, laminiert bis geschichtet. Diese werden von 4 m mächtigen, karbonatfreien Schwarzpeliten und Resedimenten überlagert. Darüber folgen 12,6 m Seekreiden und Resedimente. Die obersten Meter der sedimentären Abfolge bestehen aus sideritischem Schwarzpelit und Debriten (Abb. 2.8). Sie werden durch eine 20 m mächtige Halde überdeckt.

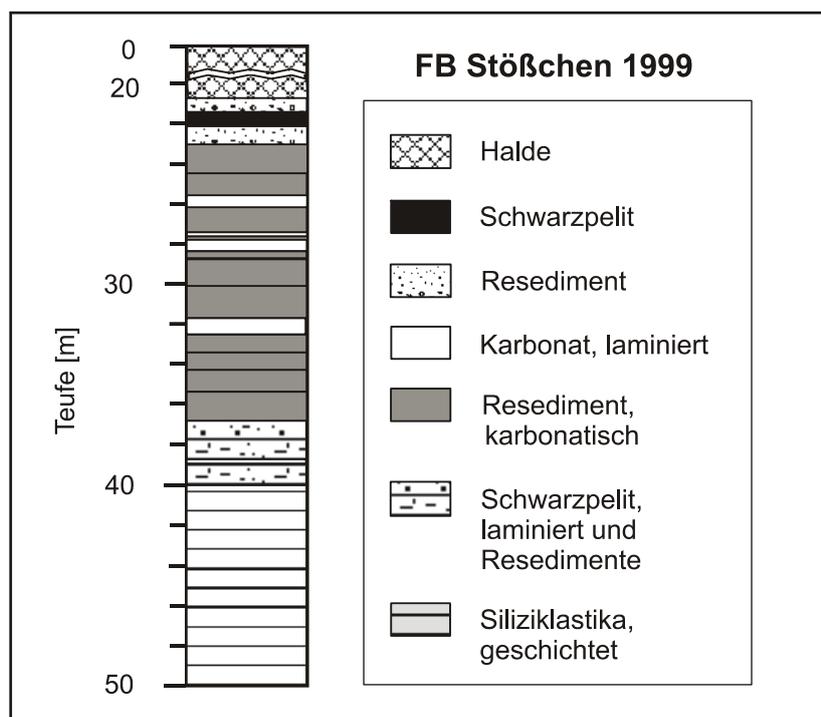


Abb. 2.8: Lithologisches Profil der Forschungsbohrung Stößchen 1999.

Aufgrund von Fossilfunden wurde Grube Stößchen ins Oberoligozän gestellt (BÖHME 1998), eine genauere Datierung fehlt. Über die Genese des Sees lassen sich keine Aussagen treffen.

In früheren Arbeiten wurden Karbonate nur in Form von Toneisensteingeoden beschrieben (v. DECHEN 1861, 1884, BURRE 1932). BURRE erwähnt allerdings ein "Bergmehl", das nach seiner Beschreibung den laminierten Karbonaten entsprechen könnte. Calciumkarbonate wurden erstmals im Rahmen einer Diplomkartierung beschrieben, nachdem Teile der Grube durch eine Rutschung wieder zugänglich wurden (FELDER 1994).

2.6 Ranu Agung

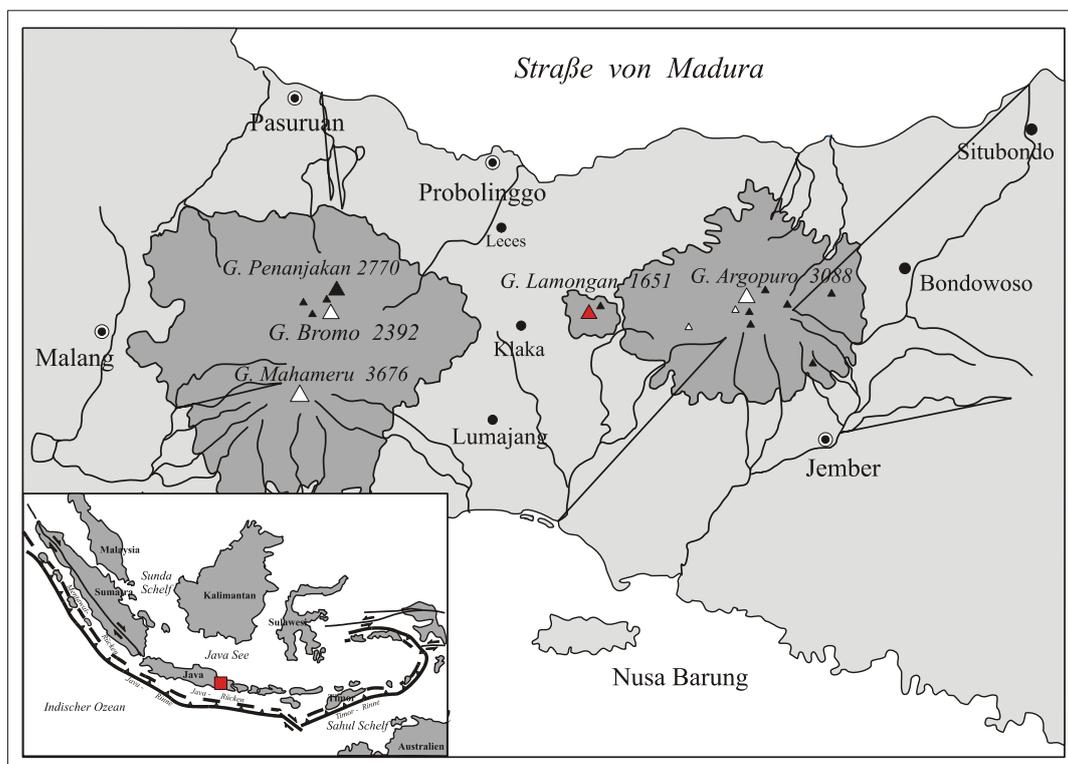


Abb. 2.9: Lage des Lamongangebietes auf Java (aus THEUNE-HOBBS 1999).

Der subrezente Maarsee Ranu Agung gehört zum Vulkanfeld des Lamongan in Ostjava/Indonesien (Abb. 2.9) und ist maximal einige hundert Jahre alt. Dieser See wurde zu Vergleichszwecken in die vorliegende Studie einbezogen, da er den paläogenen Seen sehr ähnlich ist, Siderit führt und Informationen über die Wasserzusammensetzung vorliegen, die für die paläogenen Seen fehlen. In der Umgebung des Sees stehen fast ausschließlich basaltische Vulkanite an. Der See liegt in einer Höhe von 580 m üNN (Rand des Walls) und erstreckt sich 900 m in O–W- und 600 m in N–S-Richtung. Er wird von zahlreichen, ganzjährig aktiven Quellen

und einem kleinen Bach von 500 m Länge gespeist. Einen Abfluss besitzt er nicht. Die Tiefe des Sees liegt bei 27 m, der Wasserspiegel befindet sich ca. 90 m unter Geländeoberkante und kann im Verlauf eines Jahres um bis zu 5 m schwanken (THEUNE-HOBBS 1999). Während der meisten Zeit des Jahres ist der See thermisch geschichtet, in den Regenzeiten kommt es jedoch zu einer Durchmischung des Wasserkörpers, die vermutlich ca. eine Woche andauert (THEUNE-HOBBS 1999, BÜCHEL pers. Mitt.).

Karbonate dieses Sees wurden bislang nicht untersucht, es existieren jedoch Isotopendaten aus dem Wasser des Epilimnion und der umliegenden Quellen sowie Daten über Luft- und Wassertemperatur (THEUNE-HOBBS 1999).

3. Material und Methoden

3.1 Material

Zur Untersuchung der Karbonate wurde in der Hauptsache Material der in den letzten Jahren niedergebrachten Forschungsbohrungen beprobt. In Stößchen, Messel und Eckfeld kam Probenmaterial aus Grabungsstellen hinzu. Des Weiteren wurde in Messel eine Inclinometerbohrung vom Nordrand der Grube beprobt. Eine Liste der Proben findet sich in Anhang C. Während die makroskopische Beschreibung der untersuchten Bohrkern- und Schürfe in Enspel, Messel, Prinz von Hessen, Groß-Zimmern und Stößchen von mir durchgeführt wurde, musste für Eckfeld, Offenthal und Baruth auf Beschreibungen anderer Bearbeiter zurückgegriffen werden (FISCHER 1999a,b, GOTH & SUHR 1999, LIEBIG in FELDER et al. 2001, GOTH et al. in Vorb.).

Im ersten Teil des Projektes erfolgte ausschließlich die Untersuchung von Siderit aus Enspel. Als sich im Verlauf der Studie herausstellte, dass viele Fragestellungen nur im Vergleich mit Karbonaten aus anderen Vorkommen ähnlicher Art zu klären sein würden, wurden zusätzliche Seesedimente in die Studie einbezogen.

Es wurden Karbonate der organogenen, sedimentären Abfolge und einzelne Proben aus den unmittelbar unterlagernden Grobklastika untersucht.

Bei der Untersuchung von Bohrkernen ergab sich häufig das Problem, dass nur wenig Material zur Verfügung stand und teilweise nicht alle Methoden angewandt werden konnten. Dies führte beispielsweise dazu, dass aus Groß-Zimmern Isotopenuntersuchungen fehlen.

Bei Schwarzpelit aus Groß-Zimmern und Offenthal ergab sich ein weiteres Problem. Das Bohrkernmaterial konnte erst mehr als sechs Monate nach Niederbringen der Bohrungen beprobt werden. Zu diesem Zeitpunkt war der Schwarzpelit bereits so zerfallen, dass in Groß-Zimmern nur ein Dünnschliff, in Offenthal keiner von sideritführendem Schwarzpelit erstellt werden konnte. Nur von zwei Calciumkarbonatklasten aus dem unteren Teil des Profils von Offenthal gelang es Dünnschliffe zu erstellen.

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die in den verschiedenen Vorkommen durchgeführten Untersuchungsmethoden.

Tab. 3.1: Überblick der durchgeführten Untersuchungen. Aus Zeitgründen konnten die Dünnschliffe der FB Messel 2001 nur für eine erste Übersicht herangezogen werden.

Vorkommen	Dünnschliffe	Mikrosonde	REM	XRD	RFA	C- und O-Isotope	Sr-Isotope
Enspel - FB 96 - INK	36 1	22 1	11	- -	- -	57 -	- -
Eckfeld - Grabung 99/00 - E7	15 4	9 1	5 1	- -	- -	14 4	- -
Messel - E8 - G8 - IN 26 - IN 27 - FB 01	- 2 2 1 (5)	- 2 1 1 -	1 1 1 - -	- - - - -	- - - - -	1 2 2 - -	- - - - -
Prinz von Hessen	3	1	1	-	-	4	-
Groß-Zimmern	1	1	-	-	-	-	-
Offenthal	2	1	-	-	-	7	-
Baruth	7	5	2	-	-	11	-
Stößchen - FB 99 - Schurf 1 (S1) - Schurf 3 (S3)	10 14 -	1 - -	5 1 2	10 11 -	4 8 -	30 10 -	1 3 -
Ranu Agung	3 (Smear Slides)	-	-	-	-	3	-

3.2 Methoden

3.2.1 Dünnschliffherstellung

Die Herstellung von Dünnschliffen des bituminösen Sediments der untersuchten Seen ist schwierig und zeitaufwändig, da Schwarzpelit aufgrund seines hohen Anteils an Wasser, Tonmineralen und organischem Material beim Antrocknen zu Schrumpfung, beim Anfeuchten hingegen zu Quellung neigt. Aus diesem Grund wurden die ersten Proben zur Fa. R. Beckmann geschickt, die sich auf die Herstellung derartiger Dünnschliffe spezialisiert hat. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde es möglich, die Dünnschliffe im Sedimentlabor des IGW/Jena anfertigen zu lassen.

Die Proben wurden für die Herstellung der Dünnschliffe zunächst getrocknet und dann in Kunstharz eingegossen. Für Schwarzpelit von Enspel erwies es sich häufig als günstig, das Material sehr langsam trocknen zu lassen. Bei den Proben der übrigen Vorkommen war es dagegen, aufgrund einer sehr schnellen Bildung von Schrumpfungsrissen, notwendig, das Material gefrierzutrocknen. Eine Rissbildung konnte auch bei diesem Verfahren nicht ganz verhindert, aber deutlich eingeschränkt werden. Experimente, das Wasser im Schwarzpelit zunächst durch Aceton und später sukzessive durch Kunstharz zu ersetzen, erwiesen sich

als wenig erfolgreich, da es meist zu einer Lösung des organischen Materials (OM), zu starkem Aufquellen und zu Zerreißen des Probenmaterials kam.

Nach dem Eingießen in Kunstharz wurden die Proben auf Dünnschliffklötzchengröße gesägt, erneut mit Kunstharz imprägniert und auf Objektträger geklebt. Danach wurde das Material trocken bis auf 28µm heruntergeschliffen und anschließend poliert.

3.2.2 Petrographische Beschreibung

Die petrographische Untersuchung des Probenmaterials erfolgte mit Hilfe von Auf- und Durchlichtmikroskopie sowie dem REM. Bei der Untersuchung von Dünnschliffen erwies sich die Verwendung von Rot I als sehr erfolgreich zur Erfassung des detritischen Bestands in Sideritanreicherungen, da sich die feinkörnigen Silikatminerale durch ihre geringe Doppelbrechung deutlich vom Karbonat unterscheiden. Zudem ließ sich die Textur der Tonminerale erkennen.

Auflichtfluoreszenz-Untersuchungen zur Erfassung des partikulären, organischen Materials wurden übersichtsmäßig durchgeführt, um eventuelle Beziehungen zur Karbonatgenese zu erfassen.

Untersuchungen mit Hilfe des **REM** wurden sowohl an den Dünnschliffen, als auch an unbehandelten Probenklötzchen, gemeinsam mit Dr. CLAUSING/Univ. Halledurchgeführt, um die textuelle Beziehung der organogenen Bestandteile zum anorganischen Sediment zu erfassen. Mit Hilfe von Rückstreu-Elektronenbildern ließen sich auch Details, wie z. B. Zonarbau, im Siderit erkennen. EDX ermöglichte eine semiquantitative Elementanalyse.

3.2.3 Geochemische Untersuchungsmethoden

Elementgeochemische Untersuchungen wurden in Stößchen überwiegend mit Hilfe der RFA und in allen anderen Vorkommen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde vorgenommen.

Mikrosondenanalysen wurden an den sideritführenden Proben zur Erfassung des Gehalts an Nebenelementen durchgeführt, da sie hochauflösend bis in einzelne Kristalle hinein möglich sind. Erläuterungen zur Analytik finden sich u.a. bei BRÜMMER (1977).

Ausgesuchte Dünnschliffe wurden zunächst mit Kohlenstoff bedampft. Anschließend wurden die zu untersuchenden Punkte an einem Point Logger festgelegt und an einer Jeol Superprobe Typ JXA 8900 RL des Instituts für Geowissenschaften der Universität Mainz gegenüber einem Karbonat-Standard gemessen. Jeden Morgen erfolgte die Neukalibrierung der Mikrosonde, um eine ungenaue Eichung der Sonde zu vermeiden. Im Standard-

karbonatprogramm der Universität Mainz werden Ca, Fe, Mg, Mn, K, Sr, Ba und Natrium erfasst. Da Sr, Na und Ba sowie in den meisten Fällen auch K im Bereich der Nachweisgrenze der Mikrosonde lagen, wurden sie nicht interpretiert.

Aufgrund ihrer geringen Größe konnten Sideriteinzelkristalle, die in toniger Matrix liegen, häufig nicht analysiert werden. In mikritischen Sideritlaminae wurden Mischanalysen mehrerer Sideritkristalle vorgenommen.

Mikrosondenanalysen der Sideritanreicherungen, die mit dem Standardkarbonatprogramm gemessen wurden, erbrachten in Eckfeld, den Vorkommen der Messel-Formation und Baruth relativ häufig Gesamtelementgehalte von deutlich unter 50 bis zu 95 Gew.-%. Diese Werte erschienen zu niedrig, um fehlende Prozentanteile den nicht messbaren organischen Verbindungen und Wasser zuzuordnen. Daher wurden zunächst SiO_2 und später auch Al_2O_3 in das Standardkarbonatprogramm einbezogen. Dies führte zu einer deutlichen Verbesserung der Summen. Sie blieben aber teilweise weiterhin niedrig (Anhang E).

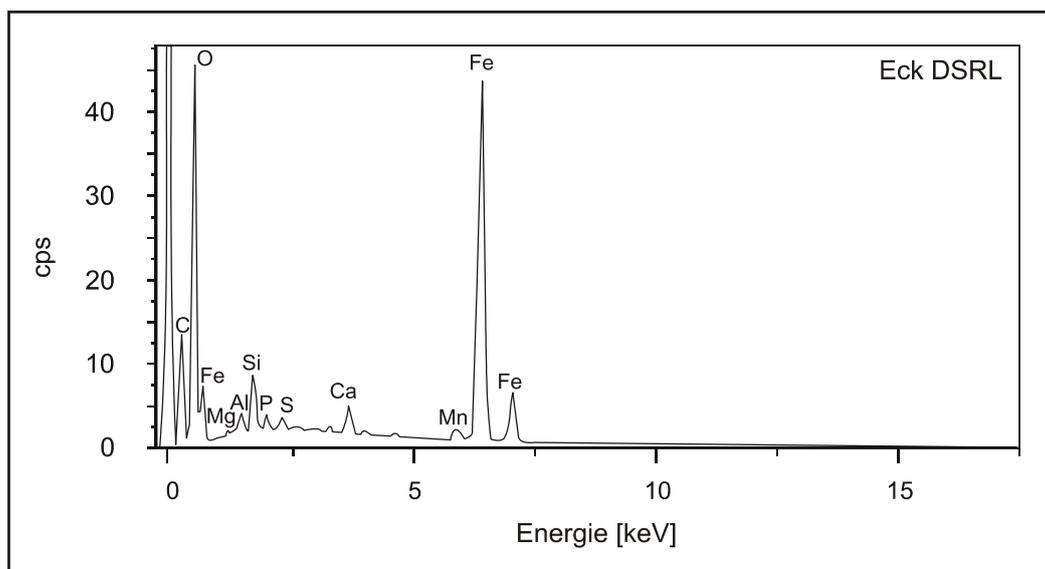


Abb. 3.1: Typische EDX-Analyse einer Sideritlaminae (Eckfeld DSRL).

EDX-Analysen zeigen, dass alle wesentlichen Elemente, die innerhalb der Sideritanreicherungen auftreten, mit dem verwendeten Karbonatprogramm erfasst wurden (Abb. 3.1). Schwefel und Phosphor können zwar in größeren Mengen vorkommen, sind aber nicht an Siderit gebunden.

Es ist also anzunehmen, dass der fehlende Elementanteil im Wesentlichen auf TOC- und Wassergehalt sowie die Anwesenheit von Porenraum zurückzuführen ist. Für eine semi-quantitative Auswertung der Daten wurden Analysen mit einem Elementgehalt (bereits umgerechnet in Karbonat) von unter 40 Gew.-%, einschließlich SiO_2 und Al_2O_3 nicht verwendet, da die Streubreite der Daten unterhalb dieses Wertes sehr groß ist. Um

Variationen im Elementgehalt des Siderits besser erfassen zu können, wurden FeCO_3 , CaCO_3 , MnCO_3 und MgCO_3 in mol-% umgerechnet und auf 100 normiert.

Zur Erfassung der Elementverteilung innerhalb von Sideritlaminaen und Einzelkristallen wurden auch mit der Mikrosonde an einigen Proben Elementverteilungsbilder erstellt.

Mikrosondenanalysen von Seekreide aus Grube Stößchen waren, aufgrund der geringen Kristallgröße und einer hohen Mikroporosität, wenig erfolgreich.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (**RFA**) wurde zur Untersuchung der Elementverteilung in den calciumkarbonatischen Proben der Grube Stößchen herangezogen. Hierzu wurde das Probenmaterial zunächst im Achatmörser pulverisiert. Anschließend wurden, nach dem in Jena üblichen Verfahren, zur Untersuchung des Hauptelementanteils Schmelztabletten und für die Analytik der Spurenelemente Pulvertabletten hergestellt (Anhang E2). Analysiert wurde das Material auf einem sequentiellen Röntgenfluoreszenzspektrometer der Marke Philips PW 2400.

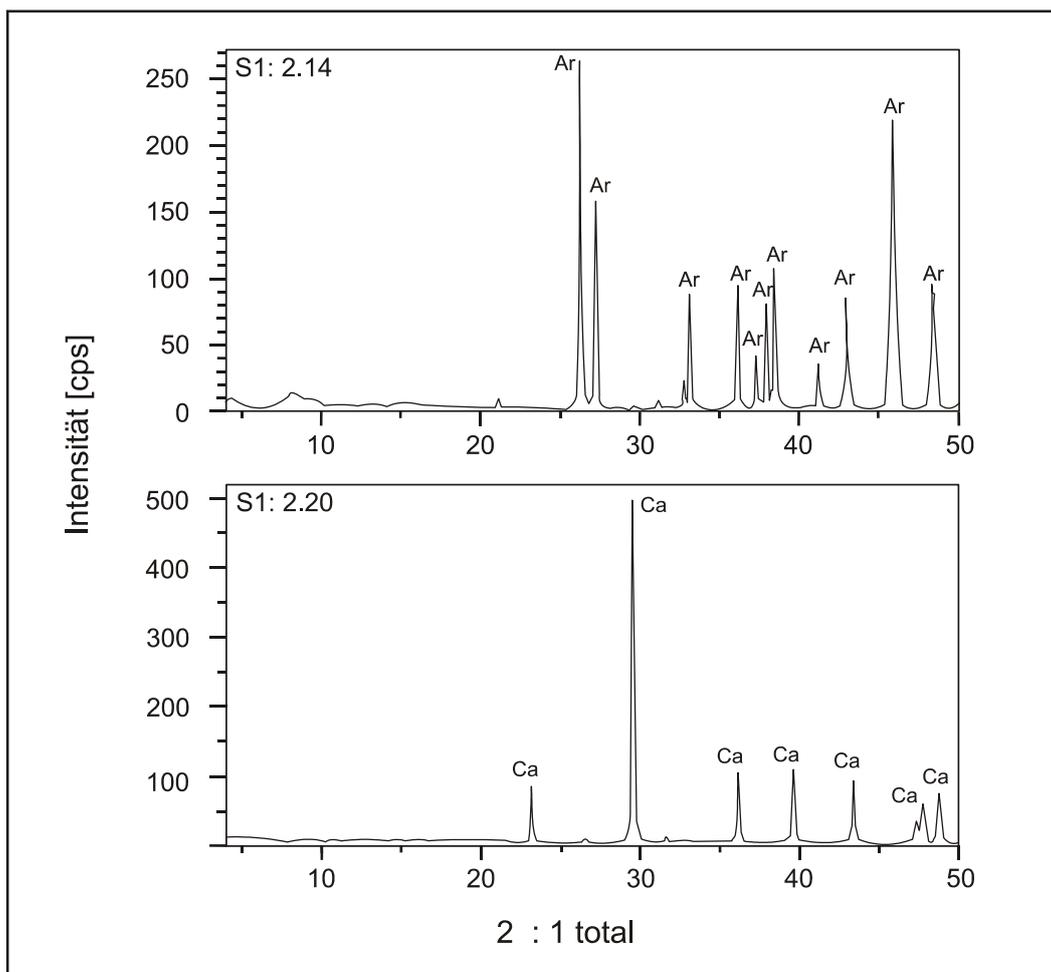


Abb. 3.2: XRD-Spektren, geglättet, für Aragonit und Calcit aus Stößchen.

Röntgendiffraktometrische (**XRD**) Untersuchungen dienten in der Hauptsache zur Unterscheidung von aragonitischen und calcitischen Karbonaten in der Grube Stößchen (Abb. 3.2).

Für die Analysen wurde das Probenmaterial pulverisiert und anschließend auf einem Pulverdiffraktometer: Seifert-FPM XRD7 gemessen. Ausgewertet wurden die Daten mit Rayflex-Software.

Da das karbonatische Probenmaterial aus Grube Stößchen nur gering verfestigt ist, traten beim Pulverisieren keine Probleme durch Umwandlung von Aragonit zu Calcit auf, wie sie an anderer Stelle beschrieben wurden (MATTHES 1990, TUCKER 1996).

Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen wurden an den Karbonaten des Sediments aller Seen durchgeführt. Zunächst wurde das Karbonat auf mechanischem Weg vom Schwarzpelit isoliert, pulverisiert und ansonsten unbehandelt zu Dr. M. JOACHIMSKI/Univ. Erlangen geschickt. Dort wurden die Proben nach einem standardisierten Verfahren aufbereitet und gemessen (BÖHM et al. 2000). Sideritproben wurden von JOACHIMSKI nach dem von ROSENBAUM & SHEPPARD (1986) beschriebenen Verfahren gegenüber Calcit korrigiert.

Sr-Isotopenuntersuchungen erfolgten ausschließlich an Karbonaten aus Grube Stößchen. Für die Untersuchungen wurden die Proben pulverisiert und anschließend zu Dr. D. Buhl nach Bochum geschickt. Die Aufbereitung erfolgte nach dem in Bochum üblichen Verfahren. Gemessen wurden die Proben auf einem Multikollektor-Thermionmassenspektrometer der Firma Finnigan MAT Typ MAT262, welches teilweise durch Bauteile der Firma Spectromat modifiziert ist.

4. Karbonate

4.1 Allgemeines

Die elementgeochemische Zusammensetzung von Karbonaten ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Wassers, aus dem sie gefällt werden (FÜCHTBAUER 1988, TUCKER & WRIGHT 1990, VEIZER 1990, 1993) und sie stehen i.d.R. mit diesem in isotopischem Gleichgewicht (STUIVER 1970, KELTS & TALBOT 1990, JOHNSON et al. 1991). Authigen gebildete Karbonate spiegeln demzufolge Charakteristika ihres Bildungsraumes wider (TALBOT & KELTS 1986,1990). Voraussetzung ist allerdings, dass kein oder nur wenig Karbonat im Einzugsgebiet vorhanden ist. Andernfalls können geochemische Signale "vererbt" werden (POSTMA 1977, BAHRIG 1988, KELTS & TALBOT 1990, SATTLER & HALBACH 1998). Daher wurden ausschließlich Seen mit Einzugsgebiet ohne signifikanten Karbonatgehalt in diese Studie einbezogen.

In diesem Kapitel sollen zunächst Bildungsraum-unabhängige Eigenschaften und Bildungsbedingungen der im Untersuchungsgebiet auftretenden Karbonate betrachtet werden, welche für die durchgeführten Untersuchungen Bedeutung haben.

Der Einfluss des Kristallsystems auf den Aufbau des Kristallgitters von Karbonaten wird bereits an anderer Stelle detailliert beschrieben (REEDER 1990). Daher soll hier nur auf die relevanten Aspekte eingegangen werden.

Die Kristallklasse beeinflusst sowohl Eigenschaften als auch Bildungsbedingungen von Karbonaten (TUCKER & WRIGHT 1990, VEIZER 1990). So ist beispielsweise der Radius des Ca-Ions in aragonitischer Bindung größer als in calcitischer. Dies ist für den Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter von großer Bedeutung, da das Ersetzen des Hauptkations bevorzugt durch Kationen ähnlicher Größe erfolgt. Dies führt dazu, dass in Calcit andere Fremdionen eingebaut werden als in Aragonit. Bei sehr geringen Größenunterschieden zwischen den Kationen besteht meist eine komplette Mischbarkeit. Ist die Größe des substituierenden Kations hingegen deutlich von dem des Hauptkations verschieden, so ist die Mischbarkeit unvollständig (TUCKER & WRIGHT 1990, VEIZER 1990, RIMSTIDT et al. 1998).

Rhomboedrische Karbonate, wie Calcit, Siderit und Rodochrosit bauen aufgrund ihrer kleineren Elementarzelle bevorzugt geringfügig kleinere Ionen, rhombische Karbonate, wie Aragonit und Strontianit hingegen größere Ionen in das Kristallgitter ein (VEIZER 1990, REEDER 1990). Obwohl für die meisten Ionen der Fraktionierungsfaktor bekannt ist (TUCKER

& WRIGHT 1990, RIMSTIDT et al. 1998), kann nicht direkt vom Karbonat auf das Ausgangswasser geschlossen werden, da auch die Anwesenheit weiterer Ionen den Einbau eines Elements in das Karbonatgitter beeinflusst (CURTIS et al. 1986).

Die Fraktionierung der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope zwischen Wasser und Karbonat ist mineralspezifisch unterschiedlich (Tab. 5.2). Bei gleichen Fällungsbedingungen ist Aragonit gegenüber Calcit isotopisch um 0,6‰ in kalten (TARUTANI et al. 1969, GROSSMAN & KU 1986) und etwa 0,8 bis 1,0‰ in warmen Wässern an $\delta^{18}\text{O}$ (O'NEIL et al. 1969, Diskussion in BÖHM et al. 2000) angereichert. Die Anreicherung für $\delta^{13}\text{C}$ beträgt etwa 1,7 bis 1,8‰ (RUBINSON & CLAYTON 1969, ROMANEK et al. 1992). Allerdings kann auch ein höherer Gehalt an Fremdionen die Fraktionierung und damit die isotopische Zusammensetzung bei ansonsten gleichen Bedingungen gegenüber dem reinen Mineral verändern, da zwischen Isotopenfraktionierung und Ionenradius sowie Atommasse eine inverse Relation besteht (O'NEIL 1977, VEIZER 1990).

In Bezug auf $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tritt zwischen Wasser und Karbonat praktisch keine Fraktionierung auf. Daher wird das Isotopensignal des Ausgangswassers übernommen. In kontinentalen Wässern sind die Werte meist relativ hoch und sehr variabel. Die Isotopenverhältnisse im Meerwasser haben sich im Laufe der Erdgeschichte zwar verändert, unterscheiden sich zwischen den Ozeanen innerhalb eines Zeitabschnitts aber kaum. Da die Veränderung der isotopischen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Zusammensetzung im Verlauf der Erdgeschichte recht gut bekannt ist (BURKE et al. 1982), können marine und kontinentale Karbonate mit diesem Hilfsmittel gut unterschieden werden (VEIZER 1993).

4.2 Siderit

Die Bildung von Siderit ist an die Verfügbarkeit von Fe^{2+} -Ionen und daher an ein suboxisches bis anoxisches Milieu gebunden (BERNER 1971). In natürlichen Wässern besitzt Siderit zudem ein relativ enges Stabilitätsfeld charakterisiert durch:

- einen geringen Sulfat- ($<10^{-7}$ mol/l) bzw. Schwefelgehalt. Bei höheren Schwefelgehalten wird Fe bevorzugt sulfidisch gebunden (Abb. 4.1a, CURTIS & SPEARS 1968).
- einen CO_2 -Partialdruck von mindestens 10^{-6} atm (CURTIS 1967). Bei sehr hohem CO_2 -Partialdruck kann Siderit allerdings als $\text{FeCO}_{3(\text{aq})}$ oder $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ -Komplex in Lösung gehen (Abb. 4.1b, BRUNO et al. 1992).
- Eh-Werte von <100 mV bei pH 7 (- 250 bis -350 mV nach CURTIS & SPEARS 1968).
- einen relativ hohen pH-Wert.

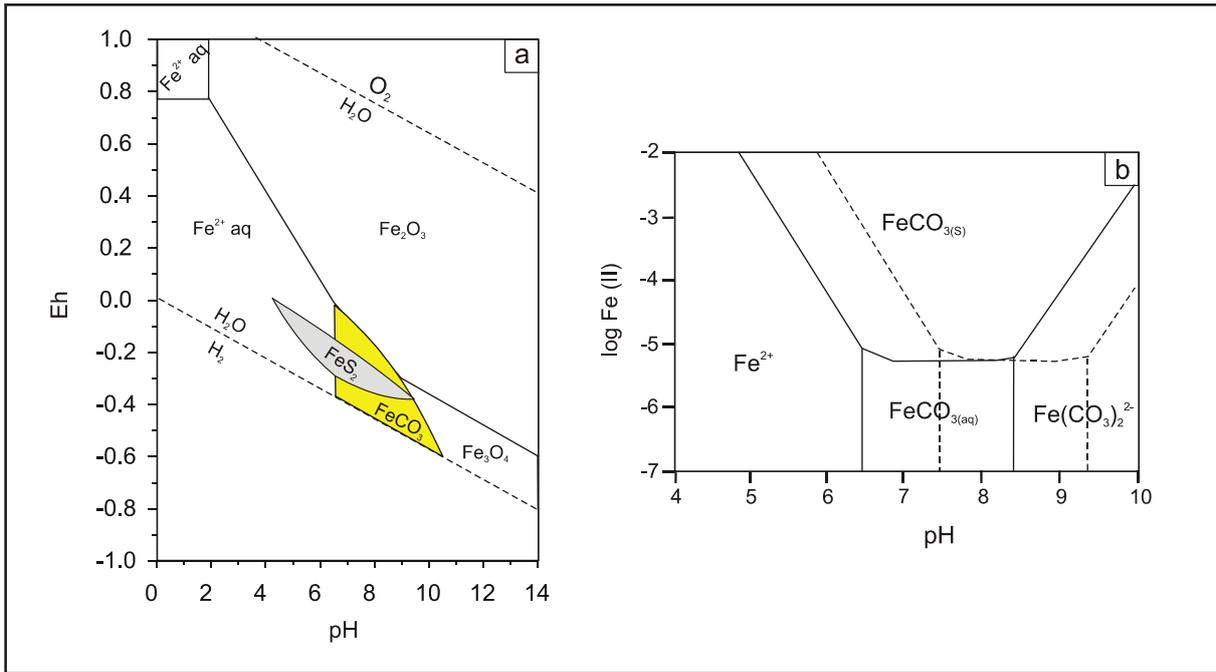


Abb. 4.1: a: Eh/pH-Stabilitätsdiagramm von Eisenverbindungen bei 25 °C, einer Schwefelaktivität von 10⁻⁶ und einer Karbonataktivität von 10⁰ (nach GARRELS & CHRIST 1965); b: Stabilitätsdiagramm von Siderit bei 25 °C und einer Aktivität von 0 mol/l NaClO₄; durchgezogene Linie: pCO₂ = 0,4 atm, gestrichelte Linie: pCO₂ = 0,004 atm (BRUNO et al. 1992).

Eine verminderte Zirkulation, wie sie in marinen Systemen als Grundvoraussetzung für Sideritgenese betrachtet wird (CURTIS & SPEARS 1968), ist in lakustrinen, organikreichen Wässern nicht unbedingt notwendig, da diese meist wenig SO₄²⁻ und viel CO₂ enthalten (STUMM & MORGAN 1996).

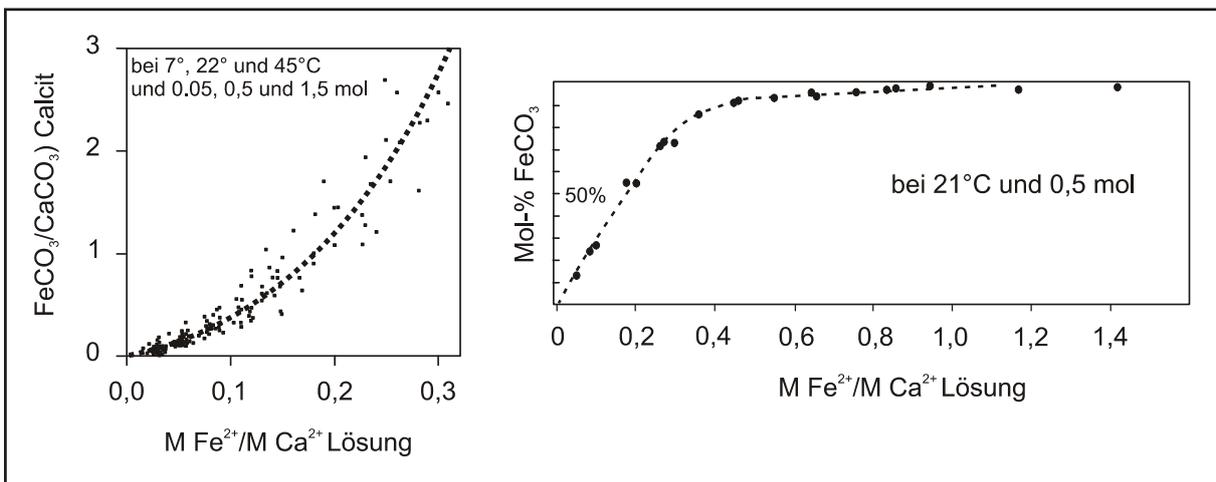


Abb. 4.2: Zusammensetzung des Ausgangswassers und resultierende Karbonatzusammensetzung (FÜCHTBAUER 1980,1988).

Sind die genannten Bedingungen gegeben, so besitzt Siderit ein deutlich niedrigeres Löslichkeitsprodukt als Calcit (POSTMA 1981, BERNARD & SYMONDS 1989, RAJAN et al. 1996, SCHWOERBEL 1999), denn Fe²⁺ wird gegenüber Ca beim Einbau in das Karbonatgitter bevorzugt (TUCKER & WRIGHT 1990). Bereits ab einem Fe/Ca-Verhältnis von 0,05 (BERNER

1971, KELTS & HSÜ 1978) entsteht Siderit anstelle von Calcit, steigt das Verhältnis über 0,4, erreicht der FeCO₃-Anteil eines neu gebildeten Karbonats fast 90% (Abb. 4.3). Reiner Siderit bildet sich dagegen nur bei sehr hohem Fe/Ca-Verhältnis (FÜCHTBAUER 1980, 1988).

Tab. 4.1: Löslichkeitsprodukte verschiedener Fe- und Ca-Verbindungen bei 25°C (SCHWOERBEL 1999, ¹PLUMMER & ROSENBERG 1982, ²SINGER & STUMM 1970 bei 22,5 °C, ³MORTIMER 1986).

Verbindung	Löslichkeitsprodukt [mol/kg]
Ca(OH) ₂	7,9*10 ⁻⁶
Fe(OH) ₂	1,65*10 ⁻¹⁵
Fe(OH) ₃	4*10 ⁻³⁸
FeCO ₃	2,11*10 ⁻¹¹ 25,7*10 ⁻¹¹
FeS	³ 4*10 ⁻¹⁹
CaCO ₃ (Ca)	4,82*10 ⁻⁹ 13,31*10 ⁻⁹
CaCO ₃ (Ar)	¹ 4,61*10 ⁻⁹
MnCO ₃	3,1*10 ⁻¹¹

Neben Fe und Ca werden hauptsächlich Mn und Mg (CURTIS et al. 1975, PYE 1984, MOZLEY 1989b) in Siderit eingebaut. Aufgrund des vergleichbaren Ionenradius kann Fe fast vollständig durch Mn ersetzt werden (POSTMA 1981), Ca- und Mg-reiche Wässer hingegen führen zu einer vergleichsweise geringen Substitution des Fe (MORTIMER & COLEMAN 1997).

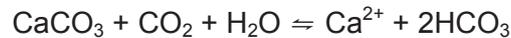
Siderit bildet keine instabilen Polymorphe und ist i.d.R. bei diagenetischen Temperaturen stabil (CURTIS et al. 1975, GOULD & SMITH 1979, GAUTIER 1982, CURTIS & COLEMAN 1986, MOZLEY & CAROTHERS 1992, THYNE & GWINN 1994). Er eignet sich unter diesem Aspekt sehr gut zur Rekonstruktion eines Bildungsraumes, zumal er in anoxischen Sedimenten häufig auftritt (CURTIS et al. 1975).

Der Häufigkeit von Siderit im fossilen Dokument steht die recht seltene Beobachtung und Untersuchung rezenter Sideritgenese in natürlichen Systemen gegenüber (HSÜ & KELTS 1978, POSTMA 1977,1981,1982, PYE 1984, PYE et al. 1990, MOORE et al. 1992). Als mögliche Gründe hierfür wurden seine geringe Auffälligkeit in rezenten Sedimenten (BERNER 1971, RAISWELL & FISHER 2000) oder eine nicht syngenetische, später-diagenetische Bildung (POSTMA 1977) angeführt.

4.3 Calciumkarbonate

Calciumkarbonate treten in verschiedenen Modifikationen auf. Unter Bedingungen, wie sie nahe der Erdoberfläche vorherrschen, kommen jedoch nur Calcit, Aragonit und sehr selten auch Vaterit vor (TUCKER & WRIGHT 1990).

Da Ca in natürlichen Wässern ein sehr häufiges Element ist und die Löslichkeit von Karbonaten bei Erhöhung des CO₂-Partialdrucks ansteigt, wird der pH-Wert sehr häufig über den Einbau von HCO₃⁻-Ionen in Calciumkarbonatminerale oder deren Freisetzung gepuffert.



Fehlt Calciumkarbonat im System, kann es zu starken Schwankungen des pH-Werts kommen, der durch das Verhältnis von CO₂, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ gesteuert wird (HABERER 1970). Dies wiederum beeinflusst die Löslichkeit weiterer Minerale. In anoxischen Sedimenten sollte aufgrund des hohen CO₂-Partialdrucks eine Erniedrigung des pH erfolgen, was aber nicht immer der Fall ist, da das Wasser auch durch Lösung feinkörniger Silikate und Oxidation von organischem Material (OM) abgepuffert werden kann (BERNER 1971). Andere, karbonatisch gebundene Elemente als Ca sind in der Regel nicht in ausreichender Menge im Wasser vorhanden, um eine signifikante Pufferwirkung zu erzielen (Tab. 5.3).

4.3.1 Calcit

Der rhomboedrische Calcit ist das einzige stabile Calciumkarbonat an der Erdoberfläche und auch das weitaus häufigste Karbonatmineral (TUCKER & WRIGHT 1990). Seine Löslichkeit nimmt linear mit dem Salzgehalt, steigendem CO₂-Partialdruck sowie steigendem Druck und sinkender Temperatur zu (ELLIS 1959, 1963).

Die wichtigsten Nebenelemente im Calcitgitter sind Mg, Fe und Mn, aber auch Zn-, Cu- und Cd-Ionen werden eingebaut (VEIZER 1990), Sr tritt hingegen nur untergeordnet und nicht auf Gitterplätzen auf. Der Sr-Gehalt eines Calcits ist von einer Reihe verschiedener Faktoren, wie der Anwesenheit von Na, Ba und Mg, der Fällungsrate und der Lösungskonzentration abhängig (PINGSTORE & EASTMAN 1986).

Im Laufe der Diagenese kommt es durch die erhöhte Löslichkeit bei steigendem CO₂-Partialdruck, insbesondere in Wässern mit einem hohen Gehalt an OM häufig zu Umkristallisation und Lösung von Calcit, die bei einer Rekonstruktion des Bildungsraumes anhand authigen gefällter Calcite ausgeschlossen werden muss (KEITH & WEBER 1964).

4.3.2 Aragonit

An der Erdoberfläche ist Aragonit metastabil, in biogenen Systemen jedoch von großer Bedeutung (FÜCHTBAUER 1988, TUCKER & WRIGHT 1990, VEIZER 1990). In Bezug auf die Löslichkeit verhält sich Aragonit ähnlich wie Calcit. Normalerweise bildet er sich in Mg-

reichen Wässern (MÜLLER et al. 1973, FÜCHTBAUER 1988), da Mg stabile Hydrathüllen aufbaut, die insbesondere bei höheren Temperaturen und hoher Lösungskonzentration das Wachstum von Calcitkristallen hemmen (FÜCHTBAUER 1988). Fe^{2+} - und vor allem PO_4^{3-} -Ionen können Aragonitgenese hemmen (BISCHOFF & FYFE 1968, WALTER 1986), während SO_4^{2-} -Ionen eher das Calcitwachstum zu Gunsten der Aragonitgenese verhindern (WALTER 1986). Auch der pH-Wert (BURTON 1989) kann die Aragonitfällung beeinflussen.

Da das Ca-Ion unter rhombischer Koordination einen größeren Ionenradius besitzt als unter rhomboedrischer wird von Aragonit neben Ca bevorzugt Sr, aber auch Na, Ba und U in das Kristallgitter eingebaut (VEIZER 1990).

Aragonit ist insbesondere in meteorischen Wässern instabil und wandelt sich meist relativ schnell nach der Sedimentation in Calcit um. Ist viel OM im Sediment vorhanden, so kann die Umkristallisation unterbleiben (TALBOT & KELTS 1990). Auch Mg^{2+} oder SO_4^{2-} -Ionen können sie unterbinden (BISCHOFF & FYFE 1968).

Isotopische Gleichgewichtsfractionierung infolge der Umkristallisation von Aragonit zu Calcit führt bei einer Temperatur von 25 °C zur Anreicherung an $\delta^{18}\text{O}$ von 4,47‰ (ZHENG 1999).

5. Bildung und Zusammensetzung lakustriner Karbonate

Die Charakteristika des Ausgangswassers, welche Bildung und Zusammensetzung authigen gefällter Karbonate steuern, werden außer von seeinternen Prozessen auch durch Klima, Einzugsgebiet und biogene Prozesse gesteuert. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über diese Faktoren bieten, um aufzuzeigen welche Möglichkeiten zur Rekonstruktion des Ablagerungsraumes Karbonate überhaupt bieten können. Da eine vollständige Übersicht den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, liegt der Focus auf den Faktoren, die in den untersuchten Seen eine Rolle gespielt haben können.

5.1 Paläoklima und Paläohydrologie

Die vorliegende Studie umfasst die Untersuchung von Karbonaten aus Seen verschiedener Zeitscheiben des Paläogen. Innerhalb dieses Zeitraumes haben sich sowohl Klima als auch paläogeographisch-paläohydrologische Situation in Mitteleuropa verändert. Inwieweit können solche Veränderungen Einfluss auf die gefällten Karbonate gehabt haben?

Paläoklima

Während im Eozän, zur Zeit der Seen von Eckfeld und der Messel-Formation, noch ein vorwiegend tropisches Klima in Mitteleuropa herrschte (BUCHARDT 1978, ANDREASSON & SCHMITZ 1996), war es im Oberoligozän zur Zeit von Baruth, Enspel und Stößchen bereits deutlich kühler und das Klima warm gemäßigt (BUCHARDT 1978, KOHNEN 1995, KÖHLER 1997). Während des gesamten Zeitraums war das Klima in Mitteleuropa humid, wie aus paläobotanischen Untersuchungen hervorgeht (SCHAAL & ZIEGLER 1988, FRANKENHÄUSER & WILDE 1993, KÖHLER 1997).

Tab. 5.1: Lufttemperaturen im Paläogen Mitteleuropas. * Wassertemperatur

Zeit [Ma]	Autor	Temperatur [°C]
Eozän	ANDREASSON & SCHMITZ (1996)	14 (Winter), 28 (Sommer)
50 -45	BUCHARDT (1978)	22-28*
49	WILDE pers. Mitt, (Messel)	25
Oligozän	KÖHLER 1997	14-16
25-26	KOHNEN 1995	16-17
25-26	BUCHARDT (1978)	10-11*

$\delta^{13}\text{C}$ -Wert und elementgeochemische Zusammensetzung des Seewassers sowie der authigen gefällten Karbonate werden als weitgehend klimaunabhängig betrachtet (FAURE 1986, FÜCHTBAUER 1988, KELTS & TALBOT 1990, VEIZER 1993), sieht man von den indirekten Einflüssen durch eine klimatisch induzierte Änderung der Verwitterungsart und der Vegetationsdecke ab (vgl. Kap 5.2, FELIX-HENNINGSSEN 1990). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert hingegen wird durch eine Reihe klimatischer Faktoren beeinflusst.

Die durchschnittliche sauerstoffisotopische Zusammensetzung des Niederschlags einer Region wird im Wesentlichen von der durchschnittlichen Lufttemperatur im Einzugsgebiet bestimmt (DANSGAARD 1964, STUIVER 1970). Sie schwankt allerdings stark bei sich ändernder Lufttemperatur und wechselnder Niederschlagsmenge (STUIVER 1970). In Grund- und eingeschränkt auch in Seewasser werden die kurzzeitigen Änderungen weitgehend herausgefiltert, so dass sich nur längerfristige Temperaturschwankungen im Isotopensignal bemerkbar machen (STUIVER 1970, HAYS & GROSSMAN 1991, SWART et al. 1993).

Das Evaporations-/Niederschlags- bzw. Zuflussverhältnis ist, neben der Temperatur, ein zweiter wichtiger Einflussfaktor des Klimas auf die sauerstoffisotopische Zusammensetzung von Seewasser, da über die Seeoberfläche Wasser verdunstet. Aufgrund der bevorzugten Evaporation des leichten ^{16}O steigt der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des im See verbleibenden Wassers bei zunehmender Verdunstung (CRAIG et al. 1963, FAURE 1986). Für viele tropische, hydrologisch geschlossene Seen ist die sauerstoffisotopische Zusammensetzung daher eher ein Maß für Seespiegelschwankungen als ein Paläotemperaturanzeiger (JOHNSON et al. 1991, LI et al. 1997, RICKETS & ANDERSON 1998). Das Wasserreservoir der untersuchten Seen war klein, deshalb ist anzunehmen, dass Evaporation einen starken Einfluss hatte. In Grundwässern spielt Evaporation nur eine vergleichsweise geringe Rolle.

Aufgrund der genannten, klimabedingten Steuerungsfaktoren schwanken die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte lakustriner Wässer gegenüber denen mariner Wässer, mit Werten zwischen -60‰ [SMOW] in borealen Räumen (HUGGETT et al. 2000) und +8‰ in einigen afrikanischen Seen (KATZ et al. 1977) extrem stark.

Tab. 5.2: Sauerstoffisotopen-fraktionierung verschiedener Karbonate in Abhängigkeit von der Fällungstemperatur.

Mineral	Autor	Formel
Siderit	CAROTHERS et al. (1988)	$10^3 \ln \alpha = 2,56 \cdot (10^6 T^{-2}) + 1,69$
	MORTIMER & COLEMAN (1997)	$103 \ln \alpha = 3,13 \cdot (10^6 T^{-2}) - 0,7$
Calcit	O'NEIL et al. (1969)	$10^3 \ln \alpha = 2,78 \cdot (10^6 T^{-2}) - 2,89$
Aragonit	GROSSMAN & KU (1986)	$T^\circ\text{C} = 20,6 - 4,34 (\delta^{18}\text{O}_{\text{Ar}} - \delta_w)$
	BÖHM et al. (2000)	$10^3 \ln \alpha = 18,45 \cdot (10^6 T^{-2}) - 32,54$ $3^\circ < T < 28^\circ\text{C}$

Die sauerstoffisotopische Zusammensetzung eines authigenen Karbonats wird nicht nur durch die isotopische Zusammensetzung des Ausgangswassers, sondern auch durch seine Temperatur bestimmt, denn der Fraktionierungsfaktor zwischen Wasser und Karbonat sinkt mit steigender Wassertemperatur (FAURE 1986). In Tab. 5.2 sind einige temperaturabhängige Fraktionierungsfaktoren aufgelistet. Diese Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffisotopenwertes ermöglicht es in marinen Systemen, mit Hilfe von Karbonaten Paläotemperaturbestimmungen durchzuführen. Als Richtwert kann im Bereich von 20–25 °C eine Rückgang von 0,25‰ pro Grad Celsius für Calcit, Aragonit und Siderit angenommen werden. An kontinentalen Karbonaten ist eine Paläotemperaturbestimmung aufgrund der starken Variabilität der isotopischen Zusammensetzung des Wassers oft schwierig oder unmöglich (FAURE 1986).

Da alle untersuchten Seen und ihr Einzugsgebiet sehr klein waren, kann davon ausgegangen werden, dass das Klima im Bereich des Sees und im Einzugsgebiet gleich war.

Paläohydrologie

Im Eozän befand sich Mitteleuropa etwa bei 40° N, im Oligozän bei maximal 45° N (ZIEGLER 1990). Aufgrund der paläogeographischen Situation betrug die Entfernung zum Meer bei allen untersuchten Vorkommen weniger als 200 km, d.h. die Kontinentalität war gering (Abb. 5.1). Das Untersuchungsgebiet war zudem durch ein niedriges Relief und eine geringe Höhe üNN charakterisiert (siehe u.a. MEYER et al. 1983, ZIEGLER 1990). Fast ausschließlich die Gebäude der jeweils aktiven Vulkane ragten aus der fast ebenen Landschaft heraus. Es ist anzunehmen, dass Niederschläge trotz der nicht bekannten Höhe der Vulkane räumlich relativ gleichmäßig verteilt waren, wie auch das durchweg humide Klima im Bereich der Seen (möglicherweise außer Stößchen; SCHAAL & ZIEGLER 1988, FRANKENHÄUSER & WILDE 1993, KÖHLER 1997) vermuten lässt .

Die nur geringfügigen Veränderungen in der paläogeographischen Situation Mitteleuropas zwischen Eozän und Oligozän (Abb. 5.1) dürften, verglichen mit anderen Faktoren, keinen signifikanten Einfluss auf das Sauerstoffisotopensignal gehabt haben.

Heute unterscheiden sich Grundwässer der genannten Breiten in Mitteleuropa bei vergleichbarer geographischer Situation um etwa 1 bis 2‰ in Bezug auf $\delta^{18}\text{O}$ (YOURNEVER & GAT 1981). Durch das ausgeglichene Klima zwischen dem Äquator und den Polen und die noch nicht herausgehobenen Alpen (ZIEGLER 1990), waren die Unterschiede im Paläogen vermutlich noch geringer.

Es ist davon auszugehen, dass das eozäne Frischwasser (Grund- und Flusswasser im Jahresmittel) $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Bereich von -4 bis -6‰, im Oligozän Werte von -5 bis -7‰

besaß. Da für viele der Seen aufgrund paläobotanischer Untersuchungen die mittlere Jahrestemperatur in etwa bekannt ist, konnte die isotopische Zusammensetzung des Wassers, aus dem die Karbonate gefällt wurden, mit Hilfe der in Tab. 5.2 genannten Formeln berechnet und mit den angenommenen Werten verglichen werden.

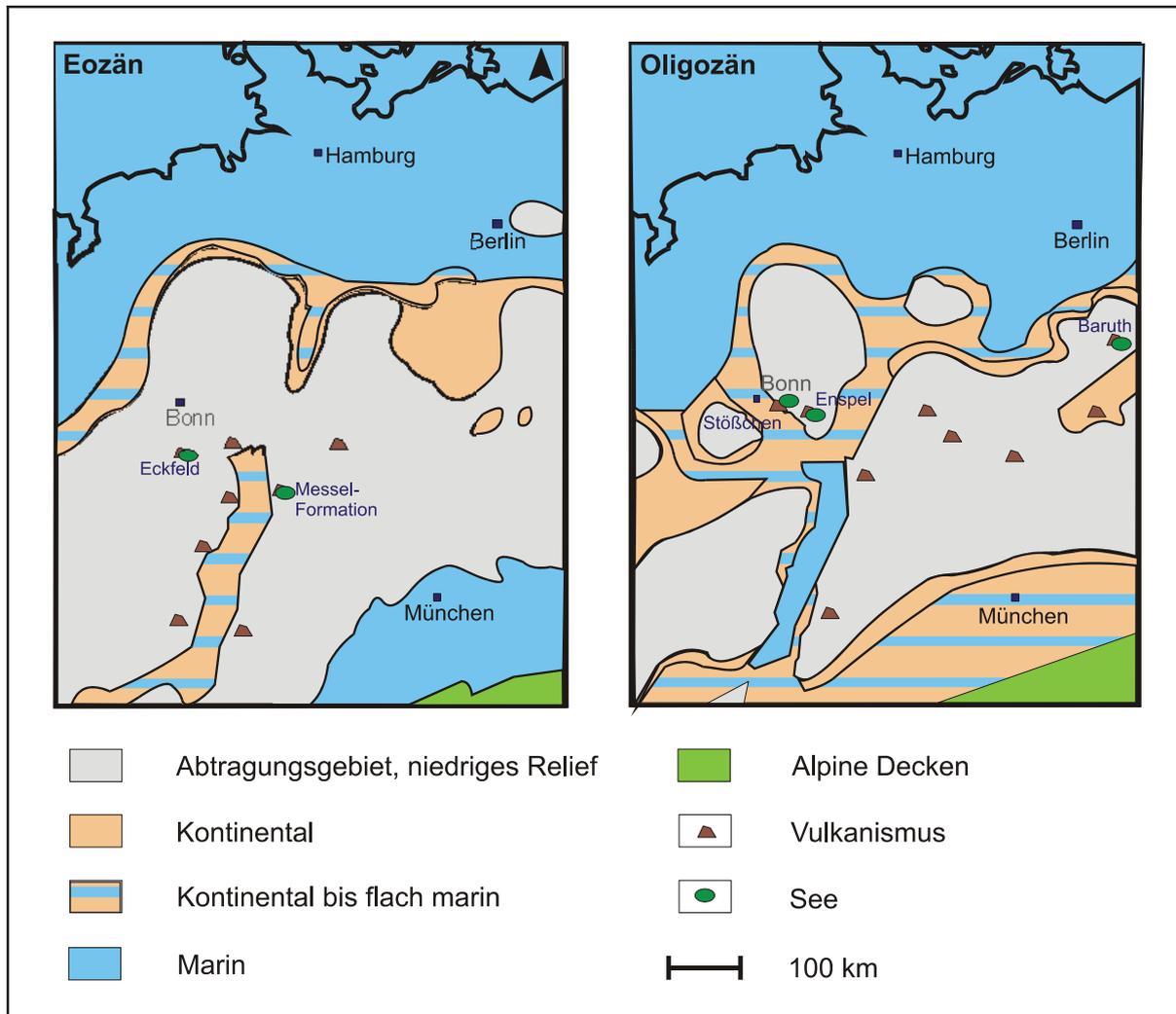


Abb. 5.1: Paläogeographische Situation im Mitteleuropa des Eozän bzw. Oligozän (vereinfacht nach ZIEGLER 1990), mit Lage der untersuchten Vorkommen.

5.2 Lithologie im Einzugsgebiet

Die Lithologie der im Einzugsgebiet anstehenden Gesteine bestimmt die Verfügbarkeit verschiedener Ionen im Seewasser und spielt damit für die Häufigkeit und elementgeochemische Zusammensetzung authigen gefällter Karbonatminerale eine wichtige Rolle (POSTMA 1977, MOZLEY 1989b, PLATT & WRIGHT 1991).

Ein paratropisch-humides Klima, wie im Bereich der untersuchten Seen bis ins Eozän gegeben, hatte eine starke Alteration der oberflächennah anstehenden Gesteine und die

Bildung der sogenannten MTV (mesozoisch-tertiäre Verwitterungsdecke) zur Folge (FELIX-HENNINGSSEN 1990, LÖHNERTZ 1994, FISCHER 1999a,b). Dies führte auch zu einer Verschiebung des Elementgehalts. Während sich die immobilen Elemente Fe und Mn meist in der Verwitterungsdecke anreicherten, kam es zu einer Verarmung an Mg und Ca (FELIX-HENNINGSSEN 1990).

5.3 Transport vom Einzugsgebiet in das Seesystem

Die Mobilisierung des Fe und anderer Elemente für den Transport in ein Seesystem erfolgt im Wesentlichen durch chemische Verwitterung und Erosion der Ausgangsgesteine. Insbesondere Fe^{3+} wird unter humiden Bedingungen sehr oft von Huminstoffen und anderem organischem Material aus Böden und Gesteinen gelöst und im Grundwasser komplexiert (Schroeder 1984, SULZBERGER et al. 1989b, STEINBERG 1995, SCHWOERBEL 1999).

Während Fe^{3+} in Wasser praktisch unlöslich ist und nur in kolloidaler Form auftritt (SCHWOERBEL 1999, Tab. 4.1), sind Fe^{3+} -Komplexe löslich, wenn das Fe/Huminsäure-Verhältnis gering ist (STEINBERG 1995). Auch Fe^{2+} -Komplexe können auftreten, sie sind aber erheblich instabiler als Fe^{3+} -Komplexe (LEWIS et al. 1995). Durch die relativ hohe Löslichkeit von Fe^{2+} ist eine Komplexierung für die Mobilisierung nicht nötig (Tab. 4.1). Durch dieses redoxabhängig unterschiedliche Verhalten des Fe ist die Art des Transportes für den Fe-Eintrag in einen See von Bedeutung (vgl. Kap. 7.1).

Der Elementtransport wird, aufgrund des humiden Klimas im Bereich der untersuchten Seen, hauptsächlich durch Grundwasserzustrom, Oberflächenabfluss und z.T. auch kurzen, fluviatilen Transport erfolgt sein (vgl. GOTH 1990, WILKE 1994, GAUPP & WILKE 1998, MINGRAM 1998). Größere Zuflüsse und die Anbindung an ein regionales Gewässernetz fehlten wahrscheinlich (GOTH 1990, GAUPP & WILKE 1994, KÖHLER 1997, WEDMANN 2001), außer in Eckfeld (LUTZ 1999), weitgehend. Windeintrag war vermutlich von geringer Bedeutung, kann aber unter ariden bis semiariden Bedingungen wichtig sein (SIGURDSSON et al. 1987, Abb. 5.2).

Während der Fe-Transport im Grundwasser überwiegend in komplexierter und gelöster Form erfolgt, überwiegen bei Oberflächenabfluss und fluviatilem Transport kolloidales Fe und Suspensionsfracht, beispielsweise in Form von Oxidkrusten um Tonminerale (Abb. 5.2, siehe auch SCHWOERBEL 1999, OLIVIÉ-LAUQUET et al. 2000).

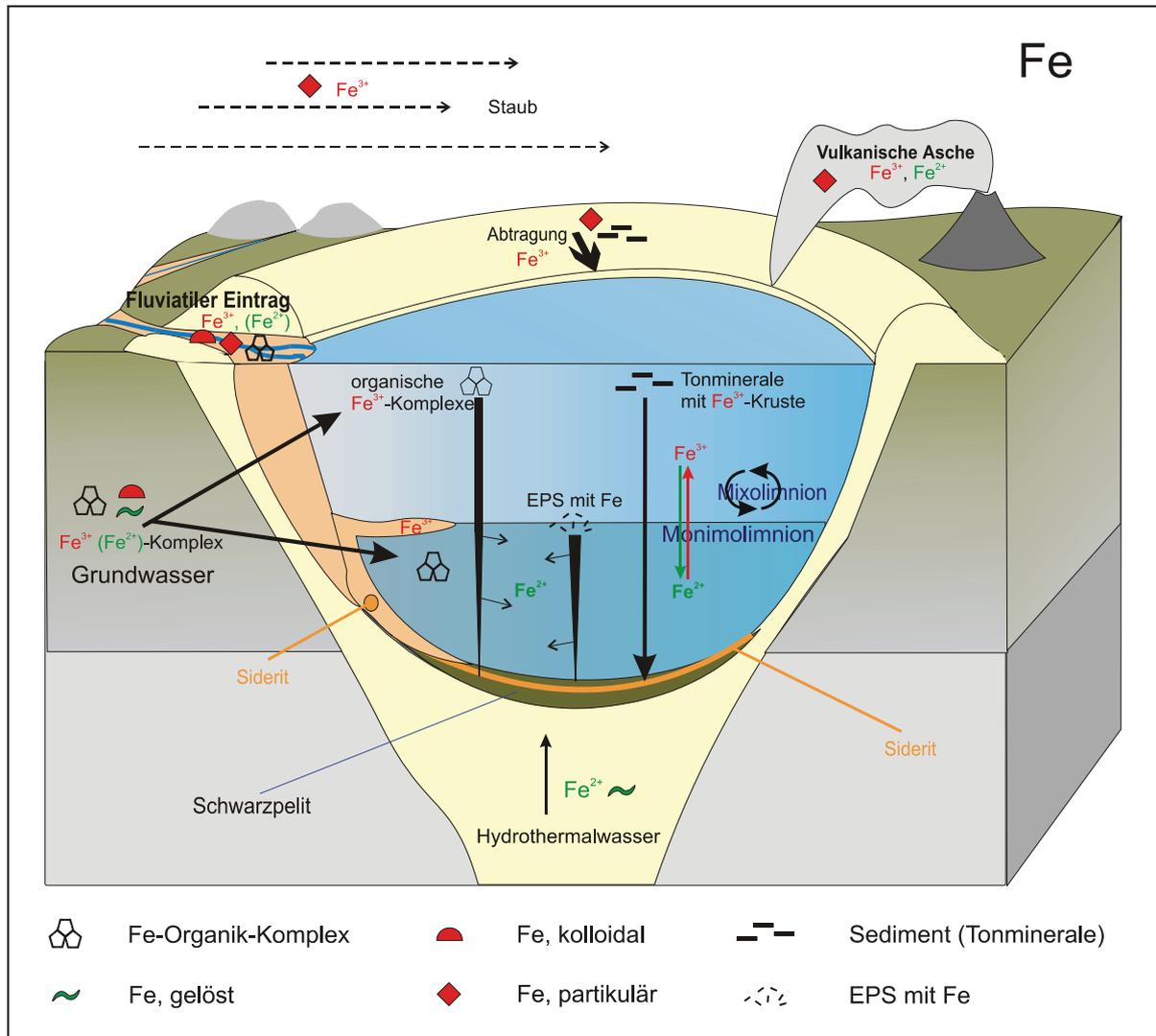


Abb. 5.2: Vereinfachtes Modell der Quellen von Fe und des Fe-Haushaltes für einen kleinen, tiefen, meromiktischen See (zusammengestellt mit Daten verschiedener Autoren, u.a. SIGURDSSON et al. 1987, BAHRIG 1988, KELTS & TALBOT 1990, TALBOT & KELTS 1990, DAVISON 1993, LAMPERT & SOMMER 1999, SCHWÖERBEL 1999, TAILLEFERT et al. 2000).

5.4 Unterschiede mariner und kontinentaler Karbonate

Für die Entstehung der Karbonate von Stößen wurde, aufgrund der Nähe zur Niederrheinischen Bucht, die im Oligozän zeitweise marin war, ein mariner Einfluss zunächst nicht ausgeschlossen (Abb. 5.1). Daher sollen an dieser Stelle einige Unterscheidungsmöglichkeiten mariner und kontinentaler Karbonate kurz vorgestellt werden (MOZLEY 1989b, MOZLEY & WERSIN 1992).

Mariner Siderit hat in der Regel einen vergleichsweise niedrigen Mn-Gehalt und, von wenigen Ausnahmen abgesehen (BAKER et al. 1995, SATTLER & HALBACH 1998), auch einen niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Da Mg in kontinentalen Wässern nur untergeordnet auftritt, haben

Karbonate aus diesem Raum deutlich niedrigere Mg-Gehalte als solche, die in marinen Wässern gefällt werden (Tab. 5.3, MOZLEY 1989b, HOUNSLOW 2001).

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung mariner und kontinentaler Karbonate bieten Sr-Gehalt und Sr-Isotopie, da kontinentale Wässer insgesamt um etwa zwei Größenordnungen weniger Sr enthalten als marine und gegenüber dem Meerwasser an ^{87}Sr angereichert sind (VEIZER 1993).

Tab. 5.3: Zusammensetzungen typischer Meer- und Süßwässer links: in % der gelösten Stoffe (SCHWOERBEL 1999); rechts: in mg/l (REIMANN & CARITAT 1998).

Verbindung	Meerwasser	Süßwasser (Flusswasser)	Element	Meerwasser (mg/l)	Süßwasser (Flusswasser) (mg/l)
(HCO_3^-)	0,41	35,15	C	?	?
SO_4^{2-}	7,68	12,14	S	905	4
Ca^{2+}	1,15	20,39	Ca	412	18
Mg^{2+}	3,69	3,41	Mg	1290	4,1
Na^+	30,62	5,79	Na	10 800	6,1
Mn^{2+}	-	-	Mn	0,0002	0,004
K^+	1,10	2,12	K	390	2,3
(Fe,Al_2) O_3	-	2,75	Fe	0,002	0,04
SiO_2	-	11,67	Al	0,002	0,3
Sr^{2+} , HBO_3 , Br^-	0,31	-	Si	2,1	6
			Sr	8	0,07

5.5 Charakterisierung des Fällungsraumes der untersuchten Karbonate

Seen besitzen eine Reihe von Charakteristika, nach denen sie klassifiziert werden (HAKANSON & JANSSON 1983, FÜCHTBAUER 1988, EINSELE 1992, SCHWOERBEL 1999 u.v.m.). Die Variationsbreite verschiedener Seetypen ist groß. Daher sollen die untersuchten Seen, basierend auf den wichtigsten Merkmalen, zunächst so weit wie möglich charakterisiert werden (Tab. 5.4). Im Anschluss daran werden einige der daraus resultierenden Fällungsmuster von Karbonaten vorgestellt.

Genese

Ein für die vorliegende Studie wichtiges Unterscheidungsmerkmal von Seen ist zunächst ihre Genese, da sie Auswirkungen auf die Hydrologie besitzt. Folgende Entstehungsarten werden u.a. unterschieden (FÜCHTBAUER 1988):

- Flusseen
- Glazialseen
- Kraterseen (und Maarseen)
- Grabenseen
- Dammseen
- Subrosionssenken

Bei allen untersuchten Seen, außer Prinz von Hessen und Stößchen, handelt es sich um Maarseen. Diese besitzen, ähnlich wie Kraterseen oft keine wesentlichen oberirdischen Zu- oder Abflüsse, einen geringen Durchmesser und eine große Tiefe. Rezente Beispiele finden sich in der Eifel, Westafrika und Indonesien (KLING 1988, NEGENDANK & ZOLITSCHKA 1993, THEUNE-HOBBS 1999, SCHARF et al. 2001). Prinz von Hessen war möglicherweise ein Pull-Apart-Becken und gehört somit zu den tektonischen Seen (FELDER et al. 2001b), welche durch wechselnde Zuflussverhältnisse sowie eine variable Größe und Tiefe gekennzeichnet sind (FÜCHTBAUER 1988). Ähnliche, aber meist sehr viel größere Seen sind aus dem Cerdanya-Becken in Spanien (CARBERA et al. 1988), Tschechien (KASIIŃSKI 1991) und vielen anderen tektonisch aktiven Regionen bekannt. Die Genese von Stößchen ist bislang nicht bekannt.

Tab. 5.4: Charakterisierung der untersuchten Seen basierend auf Literaturdaten (¹PIRRUNG 1998, ²FELDER et al. 2001b, ³SUHR & GOTH 1999, ⁴THEUNE-HOBBS 1999, ⁵SCHILLER 2000, ⁶CLAUSING 2001, ⁷WILDE et al. 1993, ⁸GOTH 1990, ⁹BAHRIG 1989, ¹⁰BULLWINKEL & RIEGEL 2001) oder sedimentärem Inhalt.

See	Genese	Trophie	Zirkulation	Anbindung	Weichwassersee
Enspel	Maar, Caldera ¹	meso- bis eutroph ^{5,6}	mero- bis oligomiktisch ^{1,6}	Endsee	x
Eckfeld	Maar ¹	eutroph ⁷	mero- bis oligomiktisch ^{9,10}	Endsee	x
Messel	Maar ¹	eutroph ⁸	meromiktisch ^{8,9}	Endsee	x
Prinz von Hessen	Pull-Apart? ²	meso- bis eutroph?	meromiktisch?	Endsee	x
Groß-Zimmern	Maar ²	meso- bis eutroph?	mero- bis oligomiktisch	Endsee	x
Offenthal	Maar ²	meso- bis eutroph?	mero- bis oligomiktisch	Endsee	x
Baruth	Maar ³	meso- bis eutroph?	meromiktisch ^x	Endsee	x
Stößchen	?	eutroph?	meromiktisch?	?	x
Ranu-Agung	Maar ⁴	meso- bis eutroph?	oligo- bis dimiktisch	Endsee	x

Anbindung an ein Gewässernetz

Traditionell werden hydrologisch offene und geschlossene Seen unterschieden. Während hydrologisch offene Seen einen oberirdischen Abfluss besitzen, fehlt dieser bei hydrologisch geschlossenen Seen (EINSELE 1992). Viele Maarseen sind durch ihren Kraterwall über weite Teile der Seegeschichte hinweg Gewässer ohne signifikanten oberirdischen Zu- oder Abfluss (FÜCHTBAUER 1988). Sie werden aber durch Grundwasser gespeist, d.h. es liegt kein vollständiger hydrologischer Abschluss vor, wie in Seen arider Klimate der Fall (EINSELE 1992). Daher erscheint es sinnvoller, bei den untersuchten Seen von Endseen zu sprechen (FÜCHTBAUER 1988). Unter humidem Klima gelangt ein Teil des Wassers auch durch oberirdischen Zufluss, beispielsweise nach Regenereignissen, in Form kleiner Bäche in einen Maarsee. Diese Bäche haben ihren Ursprung im Bereich des Kraterwalls oder in der

unmittelbaren Umgebung, wie auch für die untersuchten Fälle vermutet wird (vgl. GOTH 1990, WILKE 1994, GAUPP & WILKE 1998, THEUNE-HOBBS 1999). Derartige Zuflüsse können im Extremfall zu einem Überlauf mit oberirdischem Abfluss führen (LUTZ 1999, 2000).

Bei Prinz von Hessen und Stößchen handelt es sich zwar möglicherweise nicht um Maarseen, aber auch dort fanden sich in den relevanten Profilabschnitten keinerlei Hinweise auf größere Zuflüsse (FELDER 1994, FELDER et al. 2001b).

Karbonatführung

Aufgrund ihres Karbonatgehalts lassen sich die folgenden Seetypen unterscheiden (FÜCHTBAUER 1988, TUCKER & WRIGHT 1990, PLATT & WRIGHT 1991):

- **Hartwasserseen** treten bei humidem Klima auf, wenn Karbonate im Einzugsgebiet anstehen. Es ist viel CaCO_3 im Wasser gelöst. Beispiel für einen solchen See ist das miozäne Nördlinger Ries (FÖRSTNER & ROTHE 1977, JANKOWSKI 1981).
- **Weichwasserseen** besitzen keine Karbonate im Einzugsgebiet und haben daher eine geringe Wasserhärte. In Seen dieses Typs werden bei humidem Klima i.d.R. nur selten und untergeordnet Karbonate gefällt. Die in der vorliegenden Studie bearbeiteten Seen gehören alle zu den Weichwasserseen.
- **Karbonatseen arider und semiarider Klimate.** Karbonatfällung ist in diesen Seen vor allem infolge starker Evaporation möglich. Beispiel eines solchen Sees ist die unteroligozäne Fossilagerstätte Sieblos in der Rhön (ROTHE 1998). Für Stößchen bestand die Vermutung, dass der hohe Calciumkarbonatgehalt auf aride Klimaverhältnisse zurückzuführen ist.

Daraus folgt: Die in der Studie vorgestellten Karbonate stammen nicht aus typischen Karbonatseen. Die Seen sind vielmehr siliziklastisch-organogen geprägt!

Zirkulation

Die Dichte von Wasser ist relativ stark temperaturabhängig. So besitzt warmes Wasser eine deutlich geringere Dichte als kaltes. Dies führt in vielen Seen zu einer zeitlich stabilen, thermischen Schichtung des Wasserkörpers, die als Stagnation bezeichnet wird (SCHWOERBEL 1999). Zwischen dem warmen, durchmischten Oberflächenwasser (**Epilimnion**) und dem kalten, stagnanten Tiefenwasser (**Hypolimnion**) bildet sich eine Sprungschicht (**Metalimnion**), in der sich die chemischen und physikalischen Verhältnisse über eine vertikal sehr kurze Distanz sehr schnell ändern (HUTCHINSON & LÖFFLER 1956).

Nach dem Zirkulationsmuster werden folgende Seetypen unterschieden (HUTCHINSON & LÖFFLER 1956, HUTCHINSON 1957, LAMPERT & SOMMER 1999):

- **Amiktisch:** Permanente Eisdecke: daher nie durchmischt.
- **Monomiktisch:** Einmal im Jahr Vollzirkulation (Holomixis), im Sommer (subpolare Seen) oder Winter (subtropische und größere Seen gemäßigter Klimate).
- **Dimiktisch:** Zweimal im Jahr, im Frühjahr und Herbst, durchmischt (gemäßigtes bis warmes Klima).
- **Polymiktisch:** Häufig durchmischt (Flachseen in gemäßigtem bis tropischem Klima).
- **Oligomiktisch:** Unregelmäßig und sehr selten durchmischt (Tropenseen).
- **Meromiktisch:** Nie vollständig durchmischt. (U.a. tiefe Seen gemäßigter und tropischer Klimate). Zur thermischen Schichtung kommen hier oft weitere Faktoren hinzu, wie ein hoher Anteil an gelösten Substanzen, beispielsweise Fe im Tiefenwasser, was dessen Dichte zusätzlich erhöht oder aber eine verminderte Windgeschwindigkeit über sehr kleinen Seen.

Anders als in durchmischten Seen wird das durchmischte Oberflächenwasser als **Mixolimnion** bezeichnet, die Sprungschicht als **Chemokline** und das stagnante, oft anoxische Tiefenwasser als **Monimolimnion**.

Die schwarzpelitischen Sedimente aller untersuchten Seen sind mehr oder minder gut laminiert, Bioturbation fehlt (vgl. auch GOTH 1990, MINGRAM 1994, 1998, BULLWINKEL & RIEGEL 2000, WILKE 1994, GAUPP & WILKE 1998, GOTH & SUHR 2000) und der Gehalt an OM ist hoch (MATHESS 1966, RULLKÖTTER et al. 1988, MINGRAM 1994, SCHULZ 1996). Daher ist davon auszugehen, dass das Tiefenwasser anoxisch war und allenfalls sehr kurze Phasen mit Durchlüftung bis an die Sediment-Wassergrenze auftraten.

Bislang wurden die Seen daher stets als meromiktisch betrachtet. Aufgrund der geringeren Temperatur- und somit relativ kleinen Dichteunterschiede¹ zwischen Epi- und Hypolimnion warmklimatischer Seen ist allerdings anzunehmen, dass die Schichtung des Wasserkörpers nicht unbedingt stabiler war, als in vergleichbaren Seen unter gemäßigtem Klima (Tab. 5.3, KLING 1988, SCHWOERBEL 1999). Daher ist wahrscheinlich, dass zumindest in den flacheren Seen regelmäßig kurze Perioden mit Durchmischung auftraten, wie dies auch in rezenten tropischen Maaren beobachtet wurde (BÜCHEL pers. Mitt., KLING 1988). Meromixis, Monomixis und Oligomixis aber sind anhand der Textur von Seesedimenten oft nur schwer oder gar nicht zu unterscheiden (TUCKER & WRIGHT 1990, TRACEY et al. 1996, SCHWOERBEL

¹ Der Dichteunterschied pro Grad Celsius ist bei hohen Temperaturen zwar größer, aber in tropischen Seen betragen die Temperaturunterschiede zwischen Epi- und Hypolimnion nur ein bis zwei Grad Celsius. In kaltklimatischen Seen können demgegenüber mehr als 10 °C Temperaturunterschied auftreten (vgl. KLING 1988).

1999), vor allem, wenn die Phasen mit Durchmischung, verglichen mit der Stagnanz, sehr kurz sind.

Für diese Arbeit wird der Begriff Monimolimnion für das anoxische, nicht durchmischte Tiefenwasser der Seen zunächst weiter verwendet.

Tab. 5.5: Dichteänderung von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (SCHWOERBEL 1999).

Temperaturintervall [°C]	Dichteänderung/°C
9-10	0,000081
14-15	0,000145
24-25	0,000252
29-30	0,000298

Trophie

Der trophische Zustand eines Sees wird durch die Bioproduktivität bestimmt (Tab. 5.6, LAMPERT & SOMMER 1993, SCHWOERBEL 1999). Für fossile Seen erscheint diese Art der Klassifikation teilweise ungeeignet, da die Produktivität aus dem fossilen Inhalt oft nur schwer rekonstruierbar ist (CLAUSING 2001), zumal stagnante Verhältnisse im Tiefenwasser die Schwarzpelitsedimentation relativ unabhängig von der Produktivität fördern. Bei den untersuchten Seen hat es sich vermutlich um meso- bis eutrophe, d.h. mäßig bis relativ hoch produktive Seen gehandelt. Diese weisen zudem einen hohen Eintrag von Pflanzen aus der unmittelbaren Umgebung auf (MINGRAM 1994, 1998, CLAUSING 2001, LÜNIGER & SCHWARK 2002, ZINK & PÜTTMANN 1994).

Tab. 5.6: Klassifikation von Seen aufgrund ihrer Bioproduktivität (LAMPERT & SOMMER 1993). P_{tot} -Gesamtphosphor im Jahresmittel des Sees.

Seetyp	P_{tot} -Konzentration [μI]
ultra-oligotroph	<5
oligotroph	5-10
mesotroph	10-30
eutroph	30-100
hypereutroph	>100

Räumlicher Aufbau eines Sees

Ein lakustrines Becken lässt sich, ähnlich wie ein marines, in Litoral, Sublitoral und Profundal bzw. Pelagial untergliedern (Abb. 5.3, TUCKER & WRIGHT 1990, PLATT & WRIGHT 1991, CLAUSING 2001). In allen Zonen können Karbonate auftreten. Diese zeigen charakteristische Unterschiede:

- **Litoral:** Geprägt von pflanzlicher Besiedlung. Es ist stark durchwurzelt und bietet immer photische Bedingungen.

- Im **Sublitoral** treten deutlich weniger Grünpflanzen auf. Hinzu kommen Cyanophyceen und phototrophe Bakterien. Auch diese Zone ist durchweg photisch.

In Litoral und Sublitoral treten sowohl biohermartige Karbonatanreicherungen als auch Krusten, Inkrustationen von Pflanzen und karbonatschalige Fossilien auf (SCHÄFER 1973, TUCKER & WRIGHT 1990, PLATT & WRIGHT 1991).

- Das **Profundal** eines tiefen Sees liegt meist unterhalb der Thermokline. I.d.R. ist es aphotisch und weist anoxische Bedingungen auf. Es ist Teil des Pelagials, welches die gesamten, uferfernen Bereiche eines Sees umfasst. Inkrustierende Karbonate und Schalenreste fehlen weitgehend. In Folge der Aktivität von Algen und Bakterien treten im Wesentlichen laminenförmige Karbonatanreicherungen auf (TUCKER & WRIGHT 1990).

In den untersuchten Seen sind ausschließlich pelagiale Sedimente überliefert (WEBER 1988, GOTH 1990, GAUPP & WILKE 1998, MINGRAM 1998, FELDER et al. 2001b).

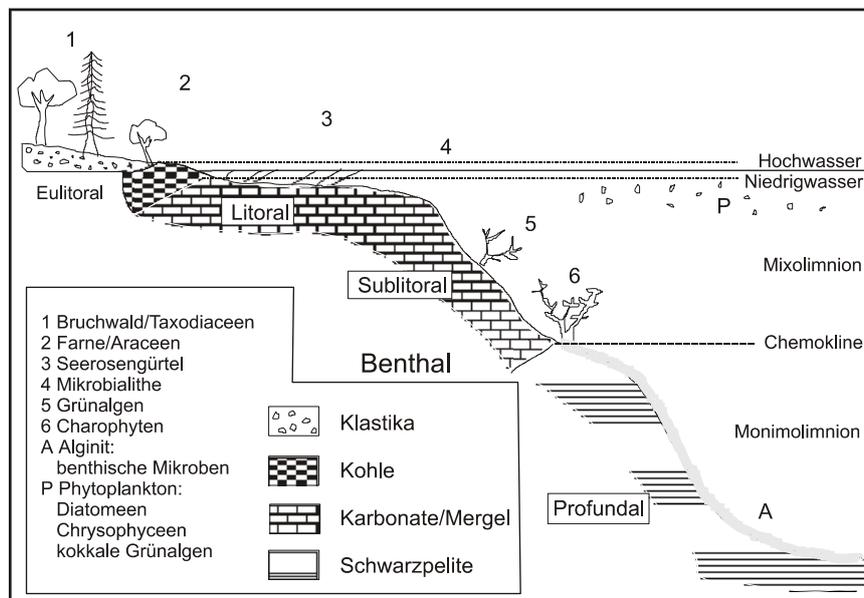


Abb. 5.3: Schema der räumlichen Gliederung von eutrophen, geschichteten Seen und Verteilung der verschiedenen Primärproduzenten (verändert nach CLAUSING 2001).

5.6 Kontrollfaktoren für Karbonatbildung in den untersuchten Seen

Dieses Kapitel soll eine kurze Übersicht über allgemeine Einflussfaktoren bieten, die in den untersuchten Seen eine Rolle gespielt haben können.

Normalerweise sind lakustrine Wässer in Bezug auf Karbonate untersättigt. An der Wasseroberfläche kommt es jedoch durch Photosynthese, Evaporation und Erwärmung zu einem Entzug von CO_2 aus dem Wasser, was zu Übersättigung in Bezug auf Calciumkarbonat führt (DEAN 1981, TUCKER & WRIGHT 1990, WACHINEV & RÓZANSKI 1997).

Sideritfällung ist durch den zu geringen CO_2 -Partialdruck und die in der Regel oxidischen Bedingungen nicht möglich. Im Hypo- oder Monimolimnion eines geschichteten Sees ist es umgekehrt, denn hier ist der Wasserdruck höher, so dass mehr CO_2 im Wasser gelöst werden kann. Ein zusätzlicher Anstieg des CO_2 -Partialdrucks folgt dem anaeroben Abbau von OM (Abb. 5.4, siehe Kap. 5.7). Daher werden die Bedingungen für Sideritfällung günstiger, für Calciumkarbonatfällung hingegen schlechter. Teilweise kommt es sogar zur Lösung von Karbonaten, die an der Wasseroberfläche gefällt wurden (TUCKER & WRIGHT 1990).

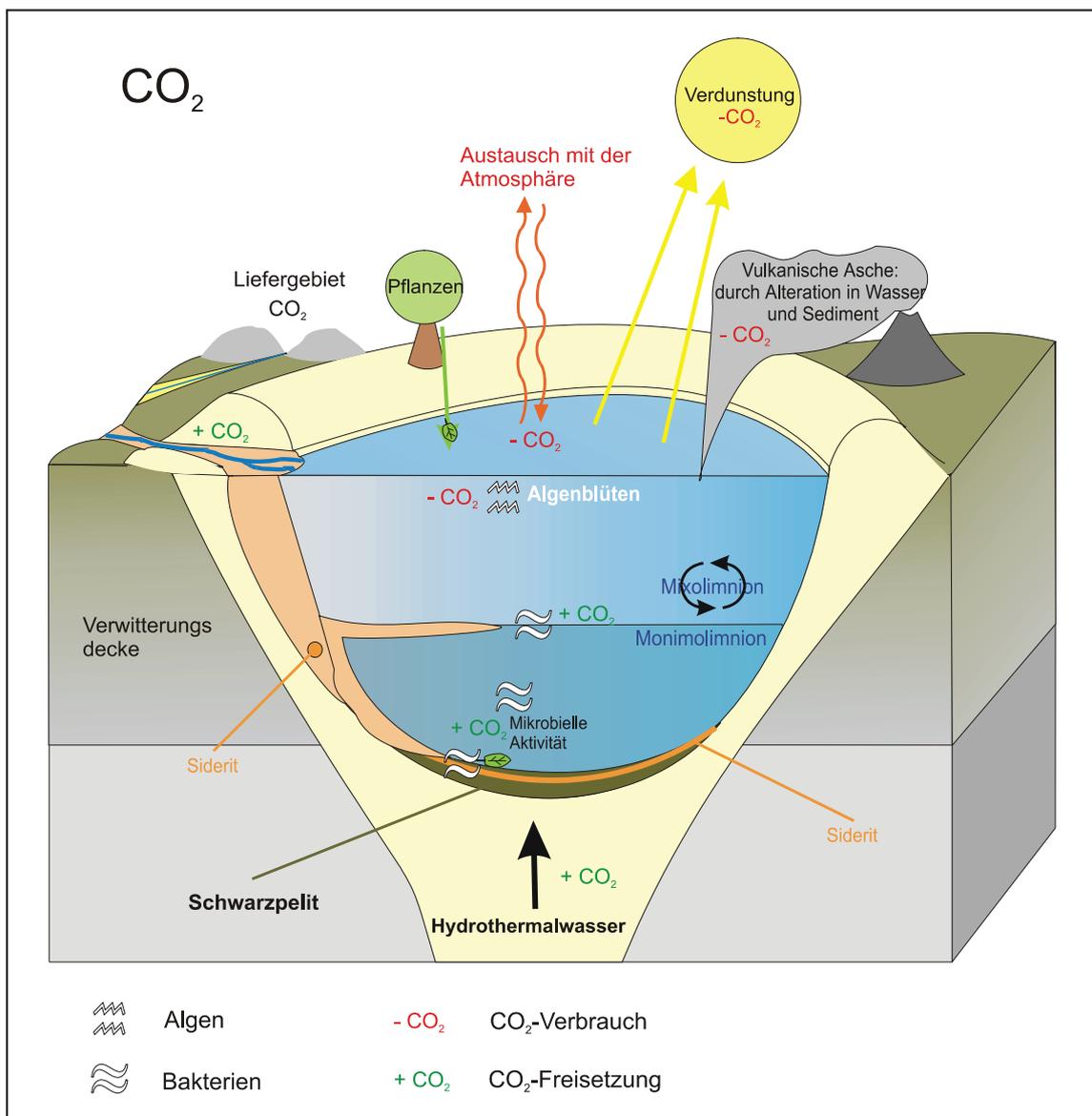


Abb. 5.4: Vereinfachte Darstellung der Quellen von CO_2 für einen kleinen, tiefen, meromiktischen See (zusammengestellt mit Daten verschiedener Autoren, u.a. BAHRIG 1988, KELTS & TALBOT 1990, TALBOT & KELTS 1990, LAMPERT & SOMMER 1999, SCHWÖERBEL 1999).

Die redoxrelevanten Elemente Fe und Mn reichern sich im anoxischen Tiefenwasser eines Sees an, da sie praktisch nur in reduzierter Form löslich sind (Abb. 5.2). Im oxidischen Wasser

des Epilimnion können nur geringe Mengen Fe^{3+} in kolloidaler Form oder in löslichen und unlöslichen organischen Komplexen auftreten (DAVISON 1993, LEWIS et al. 1995, SCHWOERBEL 1999). Calcit geht im Monimolimnion z.T. in Lösung, daher ist auch die Calcium-Konzentration dort teilweise höher als im Mixolimnion (DEAN 1981).

Mixis führt zu einem Austausch dieser und weiterer wichtiger Elemente zwischen Tiefen- und Oberflächenwasser, was über eine Art "Düngungseffekt" insbesondere für biogene Prozesse von großer Bedeutung ist (LI & KU 1997, JELLISON et al. 1996).

Während der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert bei schnellen Seespiegelschwankungen in Folge von Verdunstung nicht in isotopischem Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht und dadurch stark variieren kann, stellt sich bei sehr langsamen Volumenänderungen ein Gleichgewicht mit dem Sauerstoff der Atmosphäre und dem zufließenden Wasser ein (LI & KU 1997). Da die Verdunstung an der Wasseroberfläche stattfindet, sollte sie hier am schnellsten zur Anreicherung von ^{18}O führen, während das Tiefenwasser, insbesondere bei tiefen Seen, länger einen niedrigeren Wert beibehält (GAT 1995).

Die Isotopie von gelöstem, anorganischem Kohlenstoff (DIC) ist in Seen sehr variabel und stark von den hydrodynamischen Bedingungen abhängig. Im Oberflächenwasser wird der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zunächst durch CO_2 -Austausch mit der Atmosphäre (-7‰) modifiziert, was bei isotopischem Gleichgewicht zu einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC von +1 bis +3 führt (HOEFS 1997, TALBOT & KELTS 1990, LI & KU 1997). Gleichgewichtsfractionierung wird jedoch nur bei größerer Verweildauer des Wassers im See erreicht.

Praktisch alle signifikanten Fraktionierungsprozesse der Kohlenstoffisotope sind Folge biogener Aktivität. Da sie sowohl im freien Seewasser als auch während der Diagenese auftreten kann, wird sie in einem gesonderten Subkapitel behandelt.

5.7 Biogene Prozesse und Karbonatfällung

Die Photosynthese planktischer Algen kann im gesamten Mixo-, vor allem aber im nährstoffreichen Metalimnion, durch den Entzug von $^{12}\text{CO}_2$ zu einer weiteren Anreicherung von ^{13}C im DIC führen (CRAIG 1953, STUIVER 1970, SCHIDLOWSKI 2000). Bei extremer Photosynthese ist allerdings auch eine Erniedrigung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes möglich (HERCZEG & FAIRBANKS 1987). In der Regel ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Karbonaten, die im Epilimnion gefällt werden, daher ein Maß für die Produktivität. Verringert sich allerdings das Seevolumen durch Evaporation signifikant, so kommt es auch bei gleichbleibender Photosynthese zu einem Anstieg des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes, da das CO_2 -Reservoir kleiner wird (MCKENZIE 1985, LI & KU 1997).

Im Metalimnion sind die Verhältnisse komplexer, da hier weitere Prozesse eine Rolle spielen (SCHWOERBEL 1999).

Im tieferen Teil des Wasserkörpers und im Sediment wird die isotopische Zusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffs in erster Linie durch biogenen Abbau von organischem Material geprägt. Unter oxidischen Bedingungen ist dieser Abbau für Karbonatfällung i.d.R. unbedeutend (COLEMAN 1993). Sind Tiefenwasser und Sediment hingegen anoxisch, sieht es deutlich anders aus. Anaerob heterotrophe und anaerob chemolithotrophe Bakterien sind hier die einzigen Lebewesen. Als Energiequelle dient ihnen Oxidation von eingetragenem oder im See produziertem organischem Material (BERNER 1981a, SCHWOERBEL 1999) unter Reduktion redoxrelevanter Elemente und Verbindungen, wie Fe^{3+} , Mn^{4+} , SO_4^{2-} und NO_3^- . Fehlt OM, kann eine Reduzierung dieser Elemente unterbleiben (RODEN & WETZEL 1996).

Da einige der Abbauprozesse von OM für die Bildung authigener Karbonatminerale sehr wichtig sind, werden die relevanten Prozesse im Folgenden näher erläutert.

Anaerobe Oxidation von OM durch Reduktion von Verbindungen und Ionen erfolgt innerhalb charakteristischer Zonen (CLAYPOOL & CAPLAN 1974, CAPPENBERG 1974a, JONES 1985, KUIVILA et al. 1989), die insbesondere in lakustrinen Systemen häufig signifikante Überschneidungen aufweisen (CLAYPOOL & KAPLAN 1974, BERNER 1981a, JACOBSEN & POSTMA 1999). In der Reihenfolge ihres Auftretens sind dies:

a. Mn-Reduktion (MnR) findet sowohl durch Fe- und als auch durch OM-Oxidation statt (DE VITRE et al. 1988, LOVLEY 1991). Da meist nur wenig Mn im See auftritt, ist sie von geringer Bedeutung.

b. Fe^{3+} -Reduktion (FeR) ist an organisches Material als Oxidanten und suboxische bis streng anaerobe Bedingungen gebunden (CURTIS et al. 1975, LOVLEY 1991). Sie ist, außer in Fe-reichen Seen, in der Regel von geringer Bedeutung. Sie setzt nach der MnR ein und ist meist in den obersten Zentimetern des Sediments abgeschlossen (JONES 1985, LOVLEY 1991). Folgende, vereinfachte Gleichung beschreibt die FeR:



Unter suboxischen Bedingungen kann Sulfat nicht reduziert werden, so dass in Folge der Fe-Reduktion auch bei höheren Sulfatgehalten Sideritfällung möglich ist (MAYNARD 1982, WALKER 1984, MOZLEY & CAROTHERS 1992).

FeR kann für den Abbau von organischem Material während der Diagenese wichtig sein, so wurden Fettsäuren bei Anwesenheit von Fe deutlich effektiver abgebaut als ohne (JONES 1985).

c. Sulfatreduktion (SR) ist im lakustrinen Milieu meist relativ unbedeutend und schon im obersten Zentimeter des Sediments, bei anoxischen Bedingungen teilweise sogar bereits in der Wassersäule abgeschlossen, da limnische Wässer normalerweise wenig Sulfat enthalten (BERNER 1981b, JONES 1985, CERLING et al. 1988, DAVISON 1988, COLEMAN 1993) und Sulfat im Sediment nicht produziert wird (LOVLEY & KLUG 1986). Die SR findet nach der FeR oder aber zeitgleich dazu statt (LOVLEY 1991, COLEMAN et al. 1993). Sideritfällung kann in der Sulfatreduktionszone nur auftreten, wenn die Rate der FeR die der SR übersteigt (PYE et al. 1990, RAISWELL 1987, MAYNARD 1982, ALLISON & PYE 1994). Daher werden vorwiegend Calciumkarbonate gebildet (COLEMAN 1985, 1993).

d. Anaerobe Methanoxidation (MO) tritt unterhalb der Chemokline (STRIEGL & MICHMERHUIZEN 1998) meist nahe der Basis der Sulfatreduktionszone auf (REEDBURGH 1980, DEVOL 1983). Sie findet unter Reduktion von Fe^{3+} oder Sulfat statt (BARNES & GOLDBERG 1976, PANGANIBAN et al. 1979, DEVOL 1983, COLEMAN et al. 1993). In lakustrinen Systemen, wo Sulfat nur untergeordnet auftritt, findet MO auch im Metalimnion bei geringen Sauerstoffkonzentrationen statt (REEDBURGH & HEGGIE 1977).



Bei MnR, FeR, MO und SR werden durch Freisetzung von HCO_3^- -Ionen die Alkalinität und der Gesamt- CO_2 -Gehalt im Wasser erhöht (KUIVILA & MURRAY 1984, RAISWELL 1987), was Karbonatfällung begünstigt.

e. Methanogenese (M): findet nur bei niedrigem Sulfatgehalt statt (NISSENBAUM et al. 1972, RICE & CLAYPOOL 1981), da sulfatreduzierende Bakterien die Methanogenese unterbinden (LOVLEY & KLUG 1983, 1986). Methanogene Bakterien sind an ein Substrat gebunden, so dass Methanogenese im freien Wasser nicht auftritt (CASTANIER et al. 2000). Sie wurde aber an herabsinkenden Partikeln, wie Koprolithen, Pflanzenresten etc. bereits beobachtet (MARTY 1993). Methanogenese ist der dominierende Prozess des Abbaus von OM in vielen lakustrinen Sedimenten (LOVLEY & KLUG 1986, WHITICAR et al. 1986, CERLING et al. 1988), insbesondere bei hohen Abbauraten (LOVLEY & KLUG 1986, BAHRIG 1989). Sie setzt meist in wenigen Zentimetern Sedimenttiefe ein (CAPPENBERG 1974a,b, LOVLEY & KLUG 1986, WHITICAR et al. 1986). Methanogenese erhöht die Alkalinität nicht (KUIVILA & MURRAY 1984), hat aber großen Einfluss auf den CO_2 -Partialdruck.

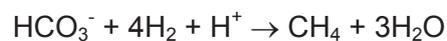
Methanogene Bakterien brauchen keinen externen Elektronenakzeptor. Methanogenese findet daher statt, bis alles abbaubare OM erschöpft ist (LOVLEY & KLUG 1986).

Zwei wesentliche Wege des Metabolismus methanogener Bakterien lassen sich unterscheiden (WHITICAR et al. 1986):

I. Acetat-Fermentation:



Der CO_2 -Partialdruck wird bei diesem Prozess erhöht, was auch eine steigende Azidität des Wassers zur Folge hat, wenn das System nicht gepuffert ist. Fast alle anderen, teilweise zeitgleich stattfindenden, Prozesse des OM-Abbau setzen HCO_3^- -Ionen frei, so dass das Interstitialwasser organikreicher Seen meist gut gepuffert ist. Auch die Lösung primärer Calciumkarbonate trägt zu einer Pufferung des Intertitialwassers bei.

II. CO_2 -Reduktion

CO_2 wird konsumiert, was den CO_2 -Partialdruck und in schlecht gepufferten Systemen die Alkalinität erniedrigt (RICE & CLAYPOOL 1981).

Meist dominiert in lakustrien Systemen Acetatfermentation (WHITICAR et al. 1986).

f. Bei Fermentationsprozessen (F) spaltet sich organische Substanz ohne externen Oxidanten in zwei Komponenten. Sie ist nicht an eine bestimmte Zone gebunden und für viele, symbiontische Mikroben sehr wichtig, da ihre Produkte, insbesondere H^+ -Ionen und Karboxylsäure, für letztere als Nährstoffe dienen und daher sehr schnell wieder abgebaut werden (COLEMAN 1993).

Da bei den meisten genannten mikrobiellen Prozessen der gesamte abgebaute organische Kohlenstoff zu CO_2 umgebaut wird, entsprechen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des entstehenden CO_2 im Wesentlichen denen des organischen Ausgangsmaterials (NISSENBAUM et al. 1972, TALBOT & KELTS 1990, MORTIMER & COLEMAN 1997). Diese Abbauprozesse werden im Folgenden als Typ a OM-Abbau bezeichnet. Das meiste OM besitzt im Durchschnitt eine sauerstoffisotopische Zusammensetzung von -25‰, Methan hingegen erreicht Werte zwischen -60 und -100‰. Aus diesem Grund ist CO_2 , das in Folge von Methanoxidation entsteht, sehr "leicht" (NISSENBAUM et al. 1972, SCHIDLOWSKI 1987).

Bei methanogener Acetatfermentation und CO_2 -Reduktion tritt Fraktionierung zwischen CO_2 und CH_4 auf, bei der sich Methan ^{12}C extrem anreichert. In der Folge kann das entstehende, bzw. verbleibende CO_2 sehr hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von bis zu +20‰ annehmen (Typ b OM-Abbau, NISSENBAUM et al. 1972, IRWIN et al. 1977, GOULD & SMITH 1979, TALBOT & KELTS 1986, 1990).

5.8 Diagenese

Durch das große Wasserreservoir haben OM-Abbau und Mineralneubildung in der Wassersäule meist nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf Isotopie und Elementgehalt des Wassers sowie seine isotopische Zusammensetzung.

Während der Diagenese hingegen können sich Elementgehalt, Isotopenwerte, Eh- und pH-Wert des Interstitialwassers durch das hohe Gesteins/Wasserverhältnis bei Mineralneubildung extrem verändern (CURTIS & COLEMAN 1986, TUCKER & WRIGHT 1990, MOZLEY & CAROTHERS 1992, MATSUMOTO & IJIMA 1981), insbesondere, wenn der Interstitialraum ein geschlossenes System darstellt (PIRRIE & MARSHAL 1991). Diagenetisch entstandene Minerale spiegeln daher teilweise auch die physiko-chemischen Bedingungen des Hintergrundsediments, wie Redoxbedingungen oder Mn- und Fe-Gehalt, wider (MATSUMOTO & IJIMA 1981), und sie sind oft zoniert (MOZLEY 1989a, MOZLEY & CAROTHERS 1992, PRIETO et al. 1993, RAISWELL & FISHER 2000).

Tab. 5.7: Abbauprozesse und isotopische Zusammensetzung des entstehenden CO₂. Die letzte Spalte berücksichtigt die Bedeutung des jeweiligen Abbauprozesses (verändert nach COLEMAN 1985).

Reaktion	Symbol	OM-Abbautyp	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] resultierend
Manganreduktion	MnR	a	-25	-5 bis -2
Eisenreduktion	FeR	a	-25	-8 bis -12
Sulfatreduktion	SR	a	-25	-15 bis -5
Methanoxidation	Mo	a	-60 bis -100	-60 bis -15
Methanogenese	M	b	+15	-5 bis +20
Fermentation	F	c	-25	?

In Tab. 5.7 sind $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für CO₂ aufgelistet, wie sie aus den verschiedenen Abbauprozessen resultieren, wenn man ihre relative Bedeutung im Verhältnis zur gesamten CO₂-Produktion betrachtet (COLEMAN 1985). Zu diesem Zweck wird ein mittlerer $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -5‰ als Basislinie für die Fraktionierungsprozesse herangezogen, der für Fluss- und Grundwässer aus Räumen mit Vegetation typisch ist (SCHIDLOWSKI 2000).

Aus diesem Grund ist die Klärung der Frage, wo die Karbonatfällung stattfand, für jede weitere Interpretation von grundlegender Bedeutung. Eines der wesentlichen Ziele dieser Arbeit bestand darin, die teilweise widersprüchlichen Aussagen zum Ort der Sideritfällung in den paläogenen Seen durch eigene Untersuchungen zu prüfen und zu werten, bevor eine Interpretation der Daten begonnen werden konnte. Im folgenden Kapitel sollen zunächst die Karbonate der verschiedenen Vorkommen vorgestellt werden.

6. Ergebnisse

Das folgende Kapitel beinhaltet die petrographische, element- und isotopegeochemische Beschreibung der untersuchten Sideritanreicherungen. Ergebnisse anderer Autoren werden hinzugenommen, wenn die eigenen Beschreibungen sich von diesen unterscheiden oder fehlen. In Bezug auf die elementgeochemischen und insbesondere die isotopegeochemischen Daten erfolgt auch eine erste Interpretation, um den späteren Vergleich der verschiedenen Vorkommen zu erleichtern.

6.1 Enspel

6.1.1 Petrographie

Hintergrundsediment

Der Schwarzpelit aus Enspel wird von organikreichen Aschen- bis Staubtuffiten aufgebaut (WILKE 1994). Er ist dunkelgrün, graubraun oder schwarz gefärbt, meist mäßig, seltener auch gut laminiert und enthält zwischen 4 und 33 % TOC (SCHULZ 1996). Seine Herkunft von alterierten Vulkaniklastika wird durch das Auftreten frischer Einzelkristalle von Pyroxen und Amphibol, anorganisch geochemische Untersuchungen (ENGELS 1995) und die tonmineralogische Zusammensetzung belegt (ENGELS 1995, WAGNER pers. Mitt.). Das Spektrum der Tonminerale umfasst im Wesentlichen Smektit mit einem wechselnden Anteil von Illit, Kaolinit und Chlorit (ENGELS 1995, WAGNER, pers. Mitt.).

Resedimente machen den Großteil der sedimentären Abfolge aus und bestehen in der Hauptsache aus tuffitischen Debris Flows, Turbiditen und Suspensionsablagerungen. Untergeordnet treten auch Tuffe auf. Debrite enthalten meist sowohl Intra- als auch Extraklasten. Bei den Extraklasten handelt es sich meist um trachytische bis basaltische Vulkaniklastika, aber auch um Abtragungsmaterial der mesozoisch-tertiären Verwitterungsdecke oder der anstehenden devonischen Gesteine (Anhang D, WILKE 1994, FELDER et al. 1998). Zu Sedimentstrukturen und Bohrprofil siehe WILKE (1994), GAUPP & WILKE (1998), FELDER (1997) und FELDER et al. (1998).

In FB Enspel 1996 konnten an Mikrofossilien Pollen, zentrale und pennate Diatomeen, Chrysophyceen-Zysten (SCHILLER 2000), Dinoflagellaten-Zysten der Gattung *Cleisto-sphaeridium lacustre* (KÖHLER 1997, KÖHLER & CLAUSING 2000), *Botryococcus*-Algen und Schwammnadeln sowie Knochen-, Blatt- oder Holzfragmente, seltener auch Holzkohle, Reste von Bakterienmatten und Lamalginit (MÜNTER 1999, TOPORSKI 2001) nachgewiesen werden.

Makroskopisch sind im Profil von FB Enspel 96 keine Trends oder Variationen, wie ein abnehmender Anteil von Tuffen und Tuffiten erkennbar (vgl. Abb. 2.2). Bei genaueren Untersuchungen hingegen zeigen sich im Verlauf der Seegeschichte deutliche Veränderungen.

Oberhalb von 120 m wechselt der Chemismus der eingetragenen Vulkaniklastika innerhalb eines Abschnittes von etwa zehn Metern von trachytisch zu basaltisch (HAHN 1999). Dieser Wechsel korreliert, von einer Ausnahme zu Beginn der schwarzpelitischen Abfolge abgesehen, mit dem Einsetzen des Siderits ab etwa 118 m. Die Alteration der Vulkaniklastika nimmt zum Hangenden hin zu.

Unterhalb von 55 m ist der Schwarzpelit diatomitisch, mit alternierenden Diatomeen- und Alginitsublaminaen und seine Lamination ist deutlich besser und feiner als darüber (Taf. 1A), wo das Sediment reich ist an Detritus und partikulärem organischem Material (POM), aber keine reinen Diatomeenlagen mehr auftreten (Taf. 1B). Auch die Mikrofossilzusammensetzung ändert sich. So dominieren zwischen 110 m und ca. 90 m große, zentrale Diatomeen (*Meliosira granulata*). Chrysophyceen-Zysten. Kleine, pennate Diatomeen kommen im gesamten Profil vor (vgl. CLAUSING 2000).

Neben Siderit konnten an Fe-Mineralen auch authigene Eisensulfide (Pyrit) und Magnetit nachgewiesen werden. Die Eisensulfide treten meist untergeordnet und unregelmäßig im Sediment verteilt, in Form von isolierten Framboiden auf (Taf. 1C) oder sie sind zu Schlieren angereichert. Einige der Framboide werden von einer organischen Hülle umgeben (Taf. 1D). Teilweise sind sie auch zu Einzelkristallen zerfallen (Taf. 1E). Pyritframboide konnten auch in den übrigen untersuchten Vorkommen in ähnlicher Verteilung nachgewiesen werden. Als Lieferant für den Schwefel werden im Wesentlichen Tuffe und Tuffite betrachtet, denn der Sulfidgehalt nimmt im Schwarzpelit oberhalb von Aschelagen zum Hangenden hin kontinuierlich ab (ENGELS 1995, SCHULZ 1996).

Magnetit ist an tuffitisches Material gebunden und lichtoptisch nur schwer zu erkennen. In den anderen Vorkommen tritt Magnetit nicht in signifikanten Mengen auf.

Siderit

Siderit ist in Enspel in allen Lithotypen der sedimentären Abfolge, mit Ausnahme der Tuffe vertreten, tritt aber verglichen mit den meisten untersuchten Vorkommen, relativ selten auf. Insgesamt konnten acht morphologisch-texturelle Haupttypen der Sideritanreicherung unterschieden werden. Auch Mischformen kommen vor.

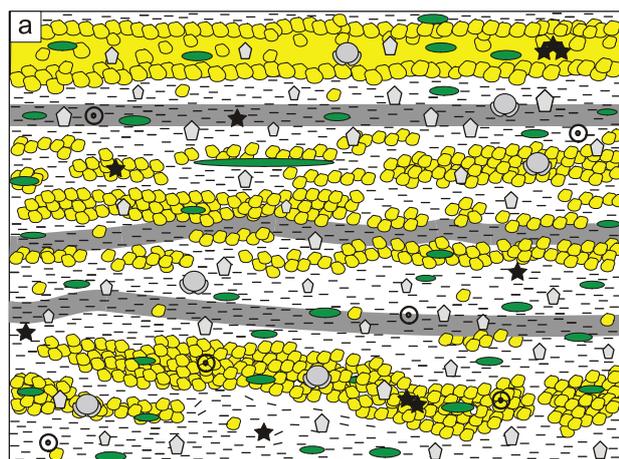
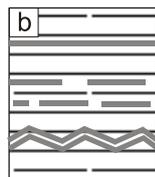
Typ A. Sideritlinsen und -laminen treten einzeln oder häufiger gruppiert im Schwarzepelit auf, wobei sich zwei Subtypen unterscheiden lassen (Abb. 6.1). Sie erreichen eine Mächtigkeit von etwa 0,1 bis 2 mm:

1: Mindestens auf Dünnschliffbreite zu verfolgende Laminae, teilweise gruppiert, häufig wellig-krumpelig und übereinandergeschoben oder zerrissen (Abb. 6.1a unten). Das Hintergrundsediment ist nur in der unmittelbaren Umgebung oder gar nicht deformiert (Taf. 1B, F). Ebene Laminae sind seltener (Abb. 6.1a oben) und treten vorwiegend in diatomitischem Sediment, innerhalb der Diatomeensublaminae, auf (Taf. 2A).

2: Makroskopisch als Laminae angesprochene Sideritanreicherungen bestehen aus Linsen (Abb. 6.1a Mitte, Taf. 1G), die den Laminae ein knotiges Aussehen verleihen. Diese Laminae sind i.d.R. maximal 2–3 mm mächtig, können in Einzelfällen aber auch bis zu einem Zentimeter erreichen. Langgestreckte, dünne Linsen treten auch perlschnurartig aufgereiht oder isoliert auf. Dieser Subtyp ist nur im oberen, minerogen geprägten Teil des Schwarzepelits vertreten.

Abb. 6.1: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A in Enspel. Die relative Größe der einzelnen Komponenten stimmt nur bedingt, denn realistische Größenverhältnisse wären nicht darstellbar gewesen. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen zwischen den verschiedenen Seen.



- | | | | |
|---|----------------------------------|---|---------------|
|  | Sideritkristalle |  | POM |
|  | Tonminerale |  | Chrysophyceae |
|  | Detritus |  | Pollenkorn |
|  | Pyrit | | |
|  | Schwarzepelit, helle Sublaminae | | |
|  | Schwarzepelit, dunkle Sublaminae | | |

Beiden Subtypen ist gemein, dass die Sideritkristalle im oberen Teil der Bohrung im zentralen Teil von Linsen und Laminen häufig mikritisch, d.h. nur ca. 1–4 µm groß und lichtoptisch nicht aufzulösen sind. Zu den Rändern hin werden sie, mit bis zu 15 µm, geringfügig größer (Taf. 1H). In Diatomit und siltigem Hintergrundsediment tritt keine Zonierung auf. Kristalle- und Kristallaggregate erreichen dort eine Größe von bis zu 60 µm und sind oft weniger dicht gepackt (Taf. 2A, B).

Die Sideritkristalle sind meist unregelmäßig rundlich oder reiskornförmig (Taf. 2C) und Kristallflächen sind nicht glatt, sondern schuppig bis unregelmäßig. Die Kristalle sind innerhalb der Laminen häufig nicht gleichmäßig verteilt, sondern bilden unregelmäßig rundliche Aggregate mit einer Größe von bis zu 60 µm (Taf. 2D). Lichtoptisch idiomorph erscheinende Sideritkristalle bestehen zum Teil aus submikrometergroßen Kristalliten, die Hohlräume füllen (Taf. 2E). Teilweise sind sie auch im Zentrum hohl (Taf. 2F), enthalten POM (Taf. 2B) oder weisen submikrometergroße Löcher in den Kristallflächen auf (Taf. 2G).

Sideritlaminae besitzen einen variablen, oft relativ hohen Gehalt an partikulärem organischem Material (POM) und enthalten in vielen Fällen wenige Mikrofossilien wie Pollen und Chrysophyceenzysten (Taf. 3A). Auch Tonminerale, detritische, teilweise angelöste Minerale, wie Feldspat (Taf. 2H), Opal-CT und vereinzelte Pyritlinsen treten auf. Häufig sind Geisterstrukturen nach Mineralien und Mikrofossilien zu beobachten (Taf. 3B).

Sideritlaminae befinden sich vielfach in stärker siltigem bis feinsandigem Schwarzpelit, seltener in reinen Tonminerallaminen.

Typ B. Gradiertes Schwarzpelit, überdeckt von Sideritlaminae. Dieser Siderittyp tritt nur in nicht-diatomitischen Sedimenten auf und ist Typ A1 sehr ähnlich (Abb. 6.2).

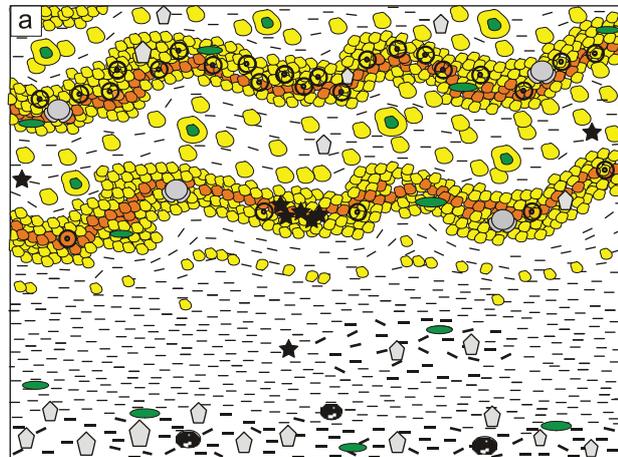
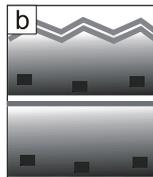
Hintergrundsediment ist gradiertes, tuffitisches Schwarzpelit, das im oberen Teil aus einem relativ reinen Ton mit gut eingeregelteten, gelblichen Tonmineralen, vermutlich Smektiten, besteht. In einigen Fällen treten bereits in diesem Ton wenige, lagenweise angereicherte, säulenförmige Sideriteinzelkristalle oder -sphärolithe auf (Abb. 6.2, Taf. 3C, D). Über dem Ton setzt dann entweder direkt oder oberhalb einer Schwarzpelitlaminae eine Wechselfolge von teilweise stark welligen Siderit- und Tonminerallaminen ein (Taf. 3E, F). Tonminerale sind hier im Gegensatz zu denen des unterlagernden Sediments farblos. Zum Hangenden wird das Sediment zwischen den Laminen zunehmend schwarzpelitisch.

Die Sideritlaminae sind nicht gut gegeneinander abgegrenzt, zoniert und auch im Sediment zwischen den Laminen treten Sideritkristalle und -kristallaggregate auf (Taf. 3G). Im zentralen Teil der Laminen sind Kristalle mikritisch oder/und bilden, wie auch in A1 unregelmäßig rundliche Aggregate mit einem Durchmesser von 10–20 µm (Taf. 2D). Am Rand der Laminen sowie im Sediment dazwischen sind die Kristalle mit maximal 50 µm

Länge, größer und rundlich bis reiskornförmig (Taf. 3G, 4A, B). Teilweise werden sie im Zentrum von POM aufgebaut (Taf. 3H). Sowohl innerhalb der Laminae als auch außerhalb umwächst oder ersetzt der Siderit Fremdmaterial (Taf. 4A, B).

Abb. 6.2: a: Schematische Darstellung von Siderittyp B in Enspel. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp B zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen zwischen den verschiedenen Seen.

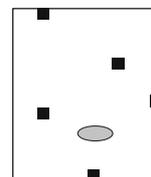


-  Sideritkristalle, anoxidiert
-  Sideritkristall mit POM im Kern
-  basaltische Aschen

Einige der Laminae enthalten sideritisierte Chrysophyceen-Zysten (Abb. 6.2) und runde, hohle Strukturen, an deren Wänden Sideritkristalle gewachsen sind (Taf. 3A, 4C). Sonst ist der Anteil an Fremdmaterial meist gering. Bei 9,20 m tritt in den Sideritlaminae eine 1 cm große, hufeisenförmig gebogene, zerrissene Linse von Pyrit auf (Taf. 4D).

In einem Fall sind die Laminae stark zerbrochen und die sideritische Abfolge enthält Klaster des unterlagernden Tones oder Siltes (Taf. 4D) mit Harnischstrukturen. In einem anderen Fall wird eine dünne Sideritlaminae, die tuffitisches Resediment überlagert, durch einen grobsandgroßen Aschenpartikel verbogen aber nicht zerstört (Taf. 4E).

Abb. 6.3: Icon von Siderittyp C zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen zwischen den verschiedenen Seen.



Typ C. Kleine Linsen und isolierte Sideritkristalle treten häufig, aber nicht nur, in der Umgebung von Sideritanreicherungen im Hintergrundsediment auf. Die Linsen besitzen eine knotige bis langgestreckte und dünne Gestalt mit einer Länge von bis zu einem Zentimeter

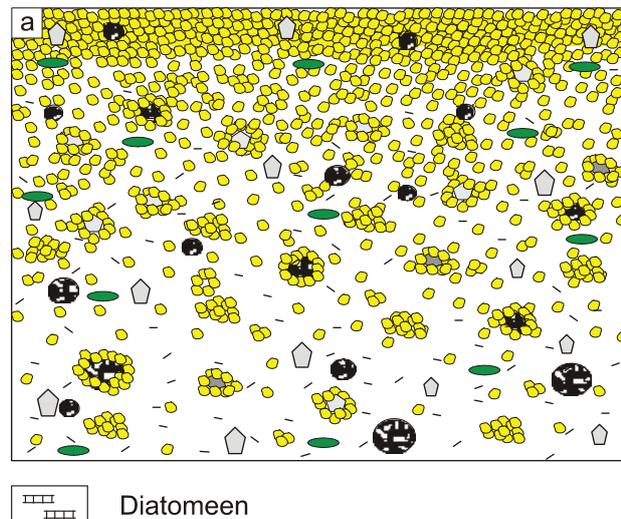
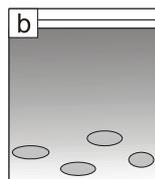
und einer Dicke von einigen zehner bis hunderter Mikrometern. Sie sind teilweise direkt an POM gebunden (Abb. 6.1, 6.3, Taf. 1G).

Wie auch innerhalb der Sideritlaminen sind die Sideritkristalle unregelmäßig rundlich oder leistenförmig mit schlecht ausgebildeter Eigengestalt und ihre Größe liegt bei maximal 30 µm (Taf. 2B). Da dieser Siderittyp makroskopisch nur anhand einer geringfügig helleren Farbe des Sediments erkennbar ist, wird er häufig übersehen.

Auch in einigen Lapilli und Aschen treten isolierte Sideritkristalle auf. Diese ersetzen das vulkanische Glas oder bilden die Füllung von Gasblasen und werden bis zu 150 µm groß.

Abb. 6.4: a: Schematische Darstellung von Siderittyp D1 in Enspel. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp D1 zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ D. Gradueller Übergang von Hintergrundsediment zu Siderit tritt in gradierten Tuff(it)en und Diatomiten auf.

1: Übergang von Aschentuffit zu Siderit. Die Sideritisierung des Sediments beschränkt sich zunächst fast ausschließlich auf das Ersetzen glasiger Anteile von vulkanischer Aschen (Taf. 4F). Diese sind, im Gegensatz zu solchen im Hintergrundsediment, nur wenig kompaktiert. In anderen Fällen umhüllt der Siderit Pflanzenfragmente, Fremdmaterial, wie Quarz und Feldspäte oder Aschenpartikel (Taf. 4G). Zum Hangenden nimmt der Sideritgehalt kontinuierlich zu, bis das Sediment komplett sideritzementiert ist (Abb. 6.4, Taf. 4H). In einigen Aschenpartikeln sind Tonminerale, vermutlich Illit und Chlorit, gewachsen (Taf. 5A). In einem Falle geht Tuffit zum Hangenden in einen sideritzementierten Diatomit über.

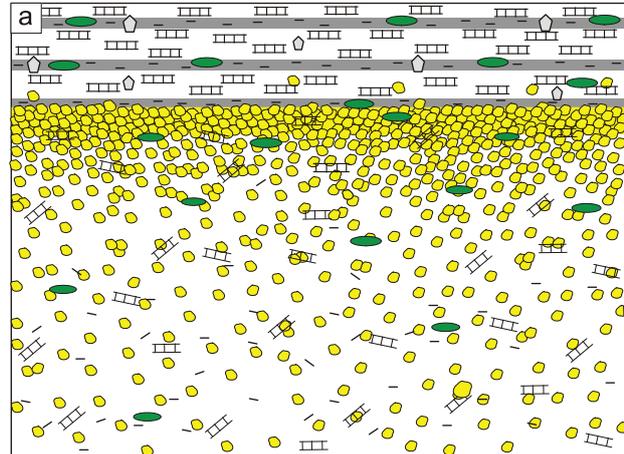
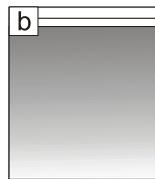
Die Sideritkristalle sind im nicht vollständig sideritischen Sediment etwa 5–10 µm groß, dort wo sie Hohlräume gefüllt haben teilweise auch deutlich größer und sie sind rundlich. Im vollständig sideritzementierten Teil kann der Siderit auch spätig-massig sein (Taf. 5B).

2: Diatomitisches Resediment: Zunächst treten isoliert im Sediment verteilte Siderit-Einzelkristalle auf, die zum Hangenden hin an Zahl zunehmen bis das Sediment fast vollständig

sideritzementiert ist (Abb. 6.5). Mit dem Sideritgehalt nimmt auch der Anteil von POM zu, er ist aber insgesamt relativ gering (Taf. 5C). Diatomeen in vollständig sideritzementiertem Sediment sind oft sehr stark angelöst (Taf. 5D). Sideritkristalle sind im unteren Teil des Resediments 10–30 µm groß und meist reiskornförmig. Im sideritzementierten Teil ist der Siderit massig und sparitisch (Taf. 5D).

Abb. 6.5: a: Schematische Darstellung von Siderittyp D2 in Enspel. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp D2 zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ E. Sedimentzementierende Sideritanreicherungen von rundlicher, fleckenförmiger oder linsenförmiger Gestalt treten in debritischen Resedimenten auf. In einigen Fällen enthalten sie massigen Pyrit (Taf. 5E). Sie ersetzen oft Schwarzpelit- und Diatomitklasten oder bilden einen Hof um dieselben (Taf. 5F, G). Die Sideritanreicherungen werden teilweise durch eine dünne Lage Schwarzpelit vom Hintergrundsediment abgegrenzt. Der Übergang zum Siderit ist dann flaserig, der zum Hintergrundsediment scharf (Abb. 6.7, Taf. 5E, F, 6A). Sideritkristalle bzw. Kristallaggregate sind in diesen Anreicherungen überwiegend unregelmäßig rundlich und ihre Größe liegt bei 5–100 µm (6C, H).

Zwei Subtypen lassen sich unterscheiden:

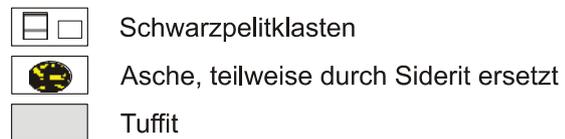
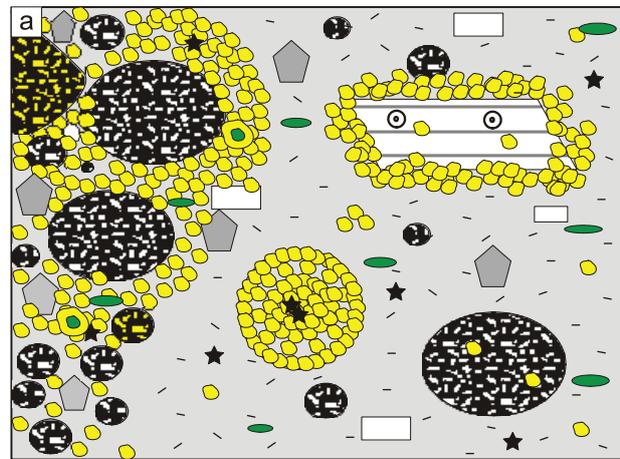
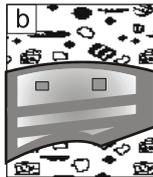
1. Runde und ovale Körper, die teilweise zoniert sind (Taf. 6B), treten auf, wenn Siderit einen Hof um Schwarzpelitklasten bildet oder kein erkennbarer Kern vorhanden ist (Abb. 6.6a rechts). Vulkaniklasten innerhalb dieser Sideritanreicherungen sind oft teilweise oder vollständig durch Siderit ersetzt (Taf. 6C, D). Wo der Siderit vollständig ersetzend gewachsen ist, erreichen die Sideritkristalle eine Größe von wenigen Mikrometern und sind unregelmäßig rundlich bis reiskornförmig, sonst sind sie mit bis zu 80 µm deutlich größer und weniger dicht (Taf. 6D). In Hohlräumen sind Sideritkristalle meist rhomboedrisch, mit einer Größe von 10–50 µm (Taf. 6E).

In einem Tuffit unmittelbar unterhalb der Basis des Schwarzpelits variiert der Grad der Sideritzementation (Abb. 6.6a links, Taf. 7A). Sideritkristalle innerhalb stark zementierter Flecken haben eine Größe von 10–60 µm und bilden rundliche Aggregate. Im Bereich der

wenig sideritzementierten Flecken treten Sphärolite auf, die eine Größe von 20–50 µm besitzen und im Kern teilweise aus POM bestehen (Taf. 7B).

Abb. 6.6: a: Schematische Darstellung von Siderittyp E1 in Enspel. Für die Legende siehe auch Anhang G.

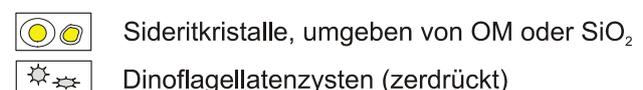
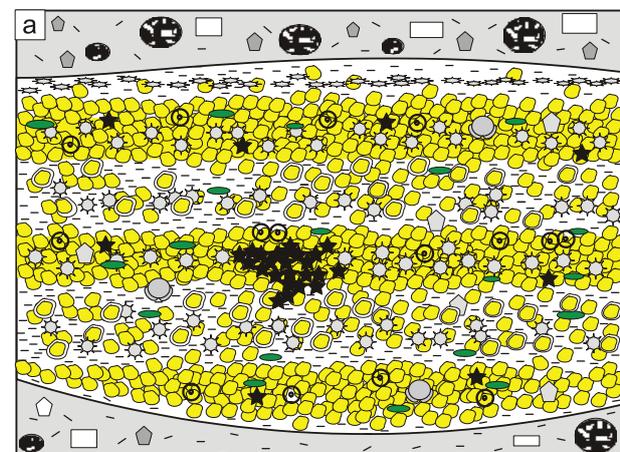
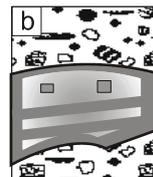
b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



2. Wenn Siderit Schwarzpelitklasten zementiert, werden stets mehrere Laminae erfasst (Abb. 6.7, Taf. 5F, 6F). Die Laminae sind, wo dies erkennbar ist, deutlich dicker als im sideritfreien Hintergrundsediment. Eine Zerstörung der Lamination konnte in keinem Fall beobachtet werden. Die Sideritisierung toniger Laminae ist weniger vollständig als die mikrofossil-führender und siltiger Abschnitte und die Kristallgröße variiert lagenweise (Taf. 6F), ist aber auch innerhalb der verschiedenen Lagen nicht ganz einheitlich. Teilweise sind die Kristalle von einem Ring organischen Materials umgeben (Taf. 6G), Tonminerale in ihrer direkten Umgebung sind vielfach verbogen (Taf. 6H).

Abb. 6.7: a: Schematische Darstellung von Siderittyp E2. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.

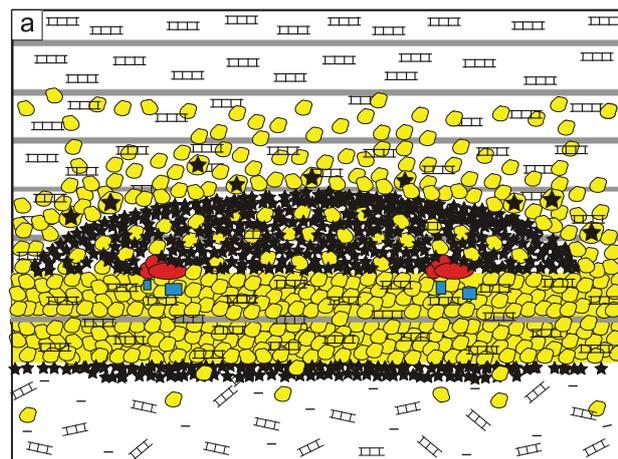
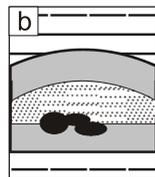


Typ F. Siderit in der Umgebung von Knochenresten wurde an einer Probe von FB Enspel 96 untersucht, ist aber auch in den Grabungsstellen nicht selten.

Hintergrundsediment der untersuchten Konkretion ist laminiertes Diatomit. Eine der Diatomeenlaminae enthält Knochenreste. Die Konkretion ist maximal etwa 5 mm dick und beginnt an ihrer Basis mit einigen isoliert im Diatomit auftretenden Sideritkristallen. Darüber folgt eine Linse von Pyrit, der mit Siderit verwachsen ist. Diese Linse macht fast die ganze Breite des Dünnschliffs aus. Die Diatomeenlaminae darüber sind bis unterhalb der Knochen komplett sideritzementiert. Direkt unter den Knochen treten einige Vivianitkristalle im Siderit auf, die durch ihre blaue Farbe zunächst gut kenntlich waren, inzwischen aber oxidiert sind. Unmittelbar über den Knochen folgt eine Halbkugel, die zum überwiegenden Teil aus Pyrit besteht, der eng mit Siderit verwachsen ist (Taf. 7C, D). Oberhalb und seitlich der Halbkugel ist der Diatomit nur teilweise sideritführend, wobei der Sideritgehalt zum Hangenden hin relativ schnell abnimmt (Abb. 6.8). Direkt über der Halbkugel wird der Kern mancher Sideritkristalle von Pyrit aufgebaut.

Abb. 6.8: a: Schematische Darstellung von Siderittyp F. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp F zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



-  Sideritkristalle mit pyritischem Kern
-  Vivianitkristalle
-  Knochen

Der Siderit ist spätig-massig, mit einer Kristallgröße von bis zu 50 µm. Diatomeen sind in allen Teilen der Konkretion, auch im Pyrit, gut erkennbar und unterschiedlich stark angelöst (Taf. 7D).

Die folgenden zwei Siderittypen konnten nur in Enspel nachgewiesen werden:

G: Ein 10 cm großer, laminiertes Schwarzpelitklast in einem tuffitischen Debrüt enthält **Kugeln von Siderit** (Taf. 7E, F). Die Laminae werden von welligen, diatomitischen und sehr plagioklasreichen, Schwarzpelitlaminae mit Chrysophyceen-Zysten in Nestern und

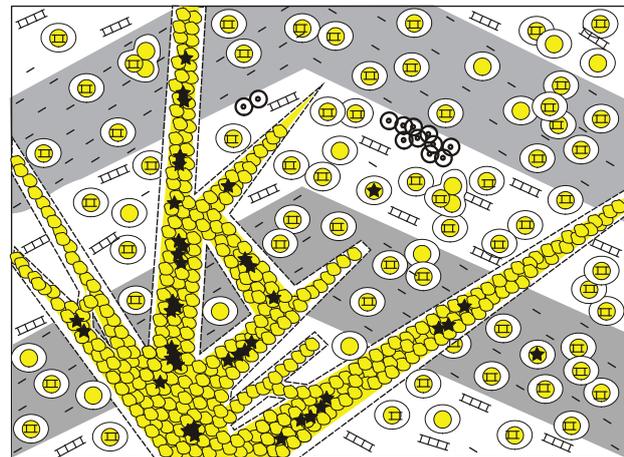
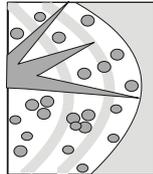
Schwammnadeln aufgebaut. Zonierte Sideritkugeln treten isoliert oder gruppiert in beiden Sublaminen auf (Abb. 6.9, Taf. 7F).

Die Größe der Sideritkugeln schwankt zwischen 30 und 100 μm . Ihr zentraler Teil besteht aus Diatomeen(bruchstücken) und 1–2 μm großen, rhomboedrischen Sideritkristallen. (Taf. 7 G, H. 8A). Dieser Kern wird von einer 5–15 μm breiten Hülle umgeben, die entweder aus einem Geflecht von SiO_2 (Taf. 7H, 8B) oder organischer Substanz besteht. Die Hülle wird teilweise nochmals von einer submikrometer mächtigen, sideritischen Lage gegenüber dem Hintergrundsediment abgegrenzt (Taf. 7G). Sind die Sideritkugeln zusammengewachsen, so sind alle von einer einzigen Hülle umgeben.

Ähnliche Strukturen, ohne Siderit, wurden aus Enspel bereits von CLAUSING (1998) beschrieben.

Abb. 6.9: a: Schematische Darstellung von Siderittyp G. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp G zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



-  Siderit, verwachsen mit Diatomeen
-  Kluft mit Siderit

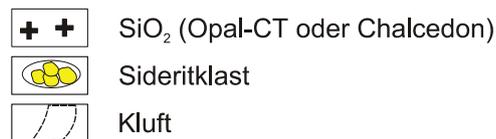
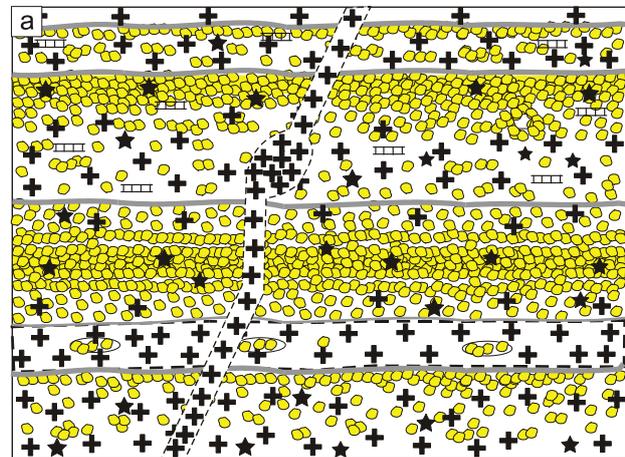
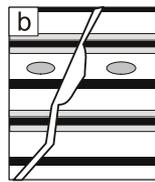
Sideritführende Risse durchziehen das Klastenzentrum, einem Bereich, wo die Laminen umbiegen, in einem Geflecht unterschiedlich feiner Adern von 100 bis 800 μm Breite (Abb. 6.9, Taf. 8C). Im zentralen Teil der Risse treten bis zu 100 μm große Flecken von Pyrit auf; ansonsten ist kein Fremdmaterial vorhanden. Der größte Teil wird von dichten, sparitischen Sideritkristallen gefüllt, die eine Größe von 30–100 μm erreichen. Gegenüber dem Hintergrundsediment sind die Risse, wie auch die Kugeln, von einer 10–20 μm dünnen Lage OM oder SiO_2 abgegrenzt (Taf. 8C).

H. Eine SiO_2 -Sideritwechsellagerung tritt als Sonderfazies an der Basis der Schwarzpelite zwischen 139,85 und 139,52 m auf.

Das Sediment ist aus Sideritlaminen und -linsen aufgebaut, welche häufig vertikal gegliedert sind und teilweise von einer 5–10 µm dünnen, organischen Lamine überdeckt werden (Taf. 8D). Alle Sideritlaminae sind stark verkieselt (Taf. 8E, G). Zudem besitzen sie einen hohen Anteil an Pyritframboiden (Abb. 6.10).

Abb. 6.10: a: Schematische Darstellung von Siderittyp H in Enspel. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp H zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



Die Sideritkristalle sind unregelmäßig rundlich oder rhomboedrisch und etwa 10–30 µm groß (Taf. 8F). Sie treten entweder isoliert bzw. zu rundlichen Aggregaten angereichert oder in dichten Lagen auf. Meist sind die Kristalle in der oberen Hälfte oder im oberen Drittel einer Laminae deutlich stärker angereichert als im basalen Teil (Taf. 8E).

In Klüften senkrecht und parallel zur Schichtung sowie in kleinen Kavernen treten Opal-CT und Chalcedon (Taf. 8G, H), zum Teil in mehreren Generationen, auf. Die laminaenparallelen Klüfte enthalten häufig 1 mm lange, bis zu 150 µm dicke Intraklasten, die von ihrem Aufbau Fragmenten der über- und unterlagernden Sideritlaminae entsprechen (Taf. 8G).

In allen mikrofossilführenden Sideritanreicherungen, außer Typ H, sind Pollen und Dinoflagellatenzysten mit Siderit gefüllt und nicht kompaktiert, während sie außerhalb sehr stark zerdrückt sind. Bei Dinoflagellatenzysten sind selbst die 0,3–1 µm dünnen Fortsätze drei-dimensional erhalten (Taf. 9A–E). Auch Schwarzpelitklasten innerhalb von Sideritanreicherungen sind nicht kompaktiert.

Kieselige Mikrofossilien, wie Diatomeen und Chrysophyceenzysten sind in allen Sideritanreicherungen unterschiedlich stark angelöst (Taf. 9F–H) und bestehen oft nur noch aus einem Netz von Kieselsäure.

6.1.2 Elementgeochemie

CaCO_3 erreicht im Siderit Gehalte von 1,7–19,1 mol-% (MW: 5,7 mol-%), der MgCO_3 -Gehalt bewegt sich zwischen deutlich unter einem und 16,9 mol-%, (MW: 1,8 mol-%) und der MnCO_3 -Gehalt zwischen 1,2 und 11,1 mol-% (MW: 3,4 mol-%, Anhang E1).

Vergleicht man den Fe-Gehalt der Sideritanreicherungen mit dem Fe-Gehalt des Hintergrundsediments von Schürfen und Kurzbohrungen (Daten von ENGELS 1995), da aus FB Enspel 96 bislang keine anorganisch-geochemischen Untersuchungen vorliegen, zeigt sich, dass Fe in sideritreichem Sediment gegenüber dem Hintergrundsediment, welches durchschnittlich 8,6 Gew.-% Fe enthält, stark angereichert ist.

Ein Zusammenhang zwischen dem Siderittyp und der elementgeochemischen Zusammensetzung besteht nicht. Demgegenüber zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Hintergrundsediment, denn Siderit aus extraklastreichen Debriten ist gegenüber solchem aus laminiertem Schwarzpelit an CaCO_3 und MgCO_3 angereichert (Abb. 6.11). Entscheidend für die elementgeochemische Zusammensetzung ist dabei weniger das Sediment, in dem der Siderit gewachsen ist, als dasjenige, welches in der näheren Umgebung dominiert (FELDER et al. 1998, Anhang D, E1).

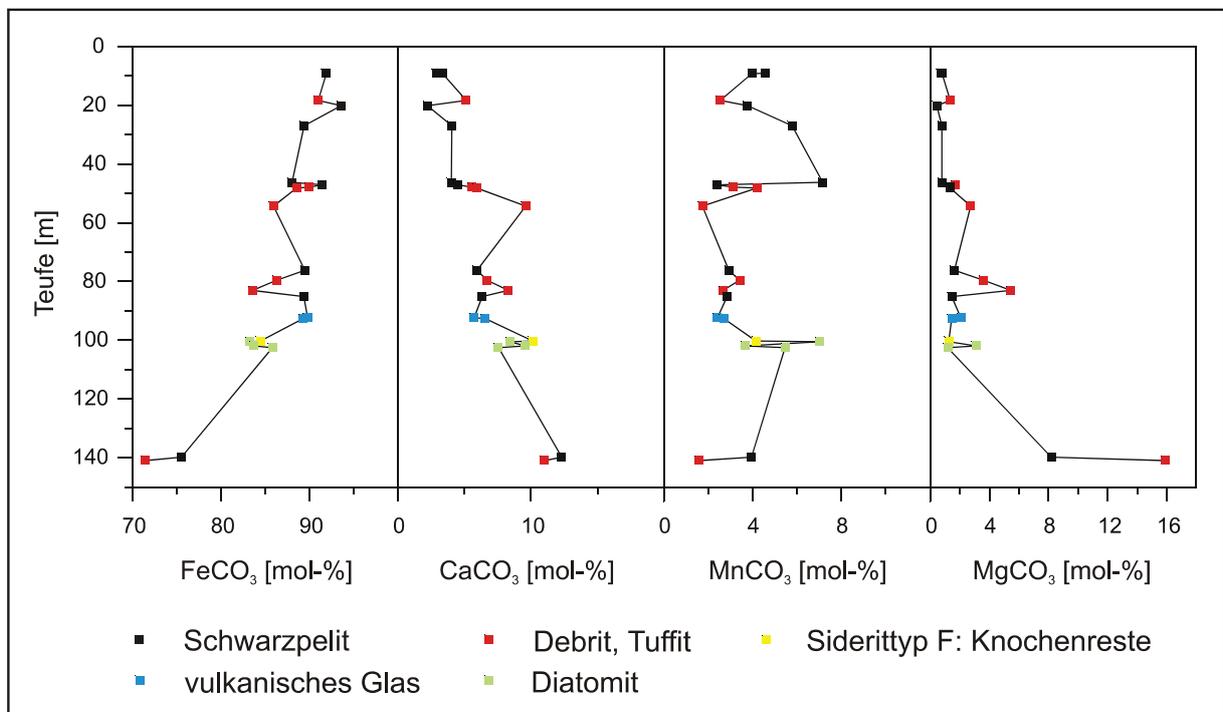


Abb. 6.11: Elementverteilung in Sideritanreicherungen aus FB Enspel 96, in Abhängigkeit vom Hintergrundsediment bzw. Siderittyp.

Diese lithologieabhängige Variabilität der Sideritzusammensetzung wird durch einen Trend im Profil der Bohrung überlagert, denn auch zum Hangenden nehmen CaCO_3 - und MgCO_3 -Gehalt im Siderit ab (Abb. 6.11).

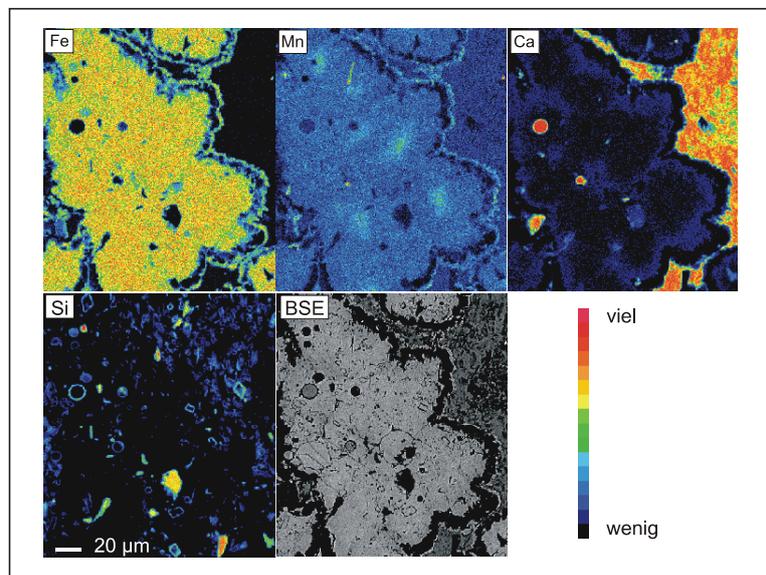
Abweichungen von diesen generellen Trends bilden folgende Sideritanreicherungen:

- Siderittyp F ist relativ an CaCO_3 angereichert. Ursache dürfte ein höheres Ca-Angebot aus den Knochenresten sein.
- Der Siderit aus den liegenden Tuffiten ist gegenüber allen anderen Sideritanreicherungen relativ stark an Mg angereichert, der Mn-Gehalt ist ausgesprochen niedrig.

Für Siderittyp H ergaben sich weitere elementgeochemische Besonderheiten:

- Der Urangehalt ist nach gamma-spektrometrischen Messungen am Bohrkern deutlich erhöht.
- Mit dem Urangehalt korreliert nach LA-ICP-MS Untersuchungen ein hoher Phosphatgehalt.
- Der Schwefelgehalt ist mit 6,1 % mehr als doppelt so hoch wie im übrigen Profil (LÜNIGER & SCHWARK im Druck).

Abb. 6.12: Sideritkristallaggregate in Siderittyp E. Gut erkennbar ist, dass sie in Bezug auf Mn und Ca zoniert sind. Zudem ersetzen und umwachsen die Sideritkristalle Mikrofossilien und Silikatminerale. Der Ca-reiche Hintergrund besteht wahrscheinlich aus einem Calciumphosphat. Die Sideritkristalle werden durch OM und eine dünne Siderithülle vom Hintergrundsediment abgegrenzt (Mikrosonden-Elementverteilungsbilder, Enp 85,12–85,14).



Elementverteilungsbilder zeigen, dass viele Sideritkristalle zoniert sind (Abb. 6.12). Aufgrund der geringen Größe der Kristalle konnten daher mit der Mikrosonde nur Mischanalysen gewonnen werden. Dies führt dazu, dass der Elementgehalt auch innerhalb räumlich sehr eng begrenzter Bereiche stark schwankt. Aus diesem Grund musste der ursprüngliche Plan, Profile der Elementverteilung über einzelne Laminae hinweg zu messen, aufgegeben werden.

In allen zonierten Sideritkristallen ist der Kern an Mn angereichert, Ca tritt meist erst zum Rand hin auf (Abb. 6.12). Mg ist über den gesamten Kristall hinweg relativ homogen verteilt.

6.1.3 Isotopengeochemie

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Siderits von Enspel liegen zwischen +4,62 ‰ und +19,95 ‰ (MW: 14,2 ‰, Abb. 6.13). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte reichen von -4,9 bis +5,8 ‰, (+2,1 ‰; Anhang F).

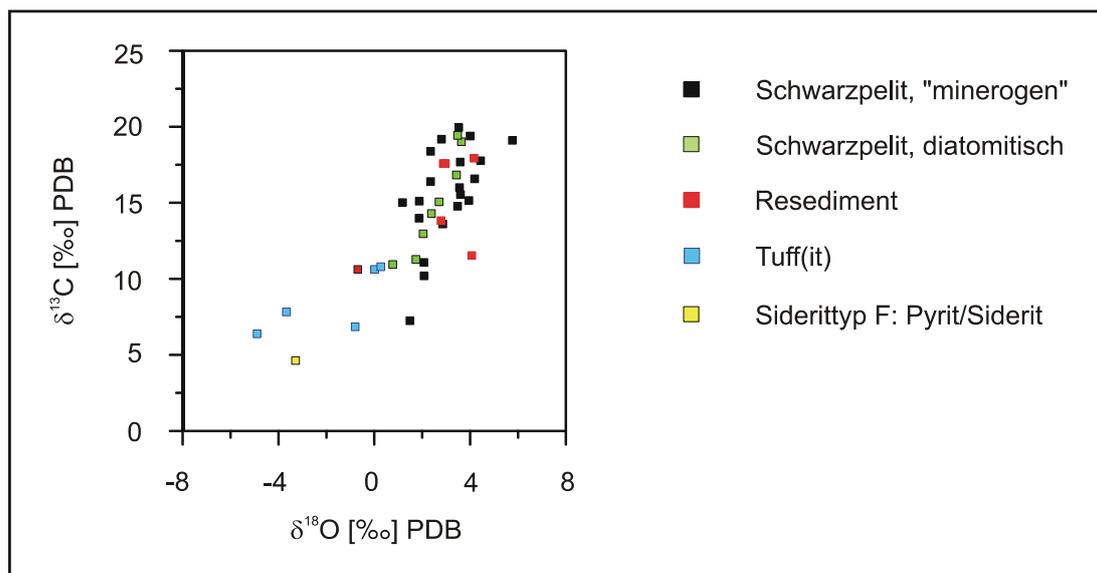


Abb. 6.13: $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus Enspel in Abhängigkeit vom Hintergrundsediment. Insgesamt ist eine undeutliche Kovarianz von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert erkennbar. Nur für Anreicherungen in denen der Siderit direkt vulkanisches Glas ersetzt und im Bereich der Pyrit/Sideritverwachsung von Siderittyp F ist eine systematische, lithologieabhängige Verschiebung der Sauerstoffisotopenwerte erkennbar.

Trägt man die elementgeochemische Zusammensetzung des Siderits gegen seine Isotopie auf, so ergeben sich zwei Trends. Bei hohem Ca-Gehalt sind $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert niedrig und für FeCO_3 besteht zu $\delta^{13}\text{C}$ eine relativ deutliche Kovarianz (Abb. 6.14).

Vor allem in Siderittyp D1, wo Siderit Vulkaniklasten ersetzt, liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit +6 ‰ bis +11 ‰ und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit -5 ‰ bis 0 ‰ deutlich niedriger als in den übrigen Sideritanreicherungen (Abb. 6.13; 6,15). Sehr niedrige $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte treten auch im Bereich von Siderittyp F auf, wo Siderit eng mit Pyrit verwachsen ist. In Sideritanreicherungen aus Resedimenten ist hingegen keine Erniedrigung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes gegenüber solchen aus Schwarzpelit erkennbar. Für die Isotopie spielt es auch keine Rolle, ob Siderit in Diatomit oder minerogenem Schwarzpelit auftritt. Allerdings ist in diatomitischem Hintergrundsediment eine wesentlich deutlichere Kovarianz erkennbar.

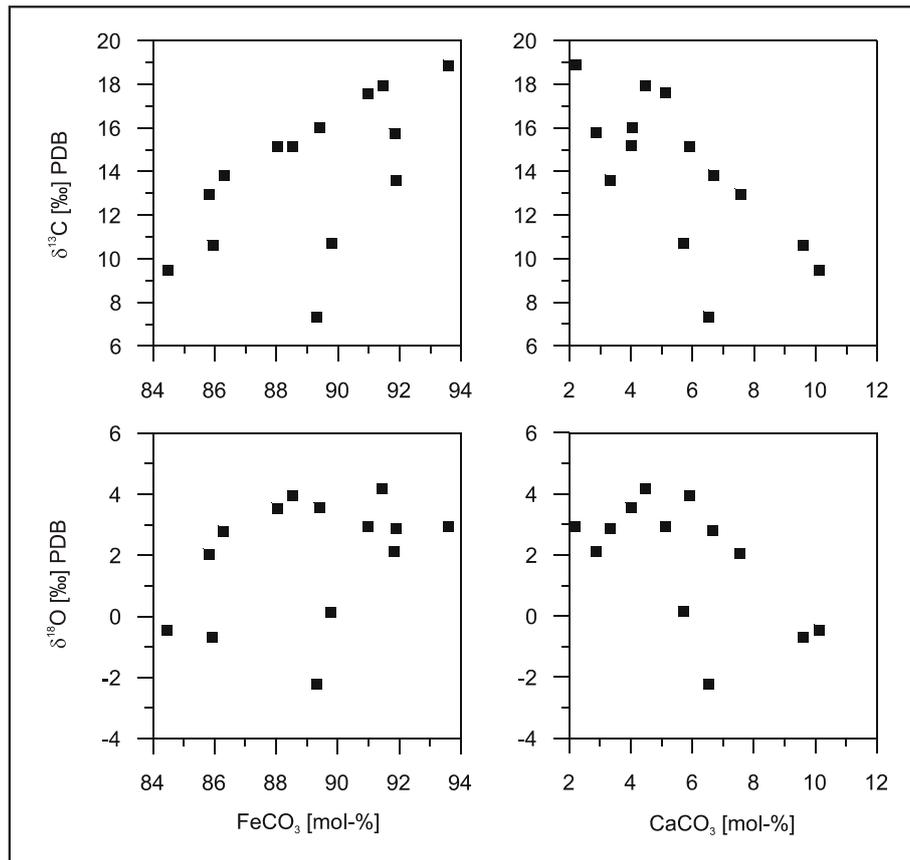


Abb. 6.14: Isotopische Zusammensetzung von Sideritanreicherungen aus Enspel in Abhängigkeit von ihrem Fe- bzw. Ca- Gehalt.

Als Ursache für die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der meisten Sideriteritanreicherungen kommen nur hydrothermales oder methanogenes CO_2 in Frage (vgl. Kap. 5.7 und 8.2).

Da hydrothermales CO_2 einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -8 ‰ bis maximal -1 ‰ (meist -7 ‰) besitzt, würde Isotopenfraktionierung durch Lösung im Seewasser und anschließende Sideritfällung zu $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von maximal +9 ‰ führen (BAHRIG 1988, STOFFERS & BOTZ 1994). Im Sediment sind zudem keinerlei Hinweise auf CO_2 -Aufstiege zu finden. Sehr hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lassen sich also nur durch eine methanogene Entstehung erklären (BAHRIG 1989, KELTS & TALBOT 1990). Organisch geochemische Untersuchungen bestätigen die Anwesenheit methanogener Bakterien im Schwarzpelit von Enspel (LÜNIGER pers. Mitt.).

Im Bereich der Verwachsung von Siderit und Pyrit in Siderittyp F ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert relativ niedrig (Abb. 6.13). Dies deutet darauf hin, dass die Sideritbildung zwar eine Folge der Methanogenese war, der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Wassers aber auch von Fe- und Sulfatreduktion geprägt war, wie am hohen Pyritgehalt der Konkretion erkennbar ist. Schon wenige Millimeter von der Pyritanreicherung entfernt, noch innerhalb der Konkretion, ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wieder hoch und eindeutig methanogen (Anhang F). Die niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Siderittyp D1 sind vermutlich auf Verdünnungseffekte oder auf einen verstärkten Anteil von Typ a OM-Abbau zurückzuführen (vgl. Kap. 5.7, 8.2).

Abb. 6.15: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Profil von FB Enspel 96. Es tritt, wenn man ausschließlich Siderit aus ähnlichem Hintergrundsediment vergleicht, im Profilverlauf eine Verschiebung zu geringfügig höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auf.

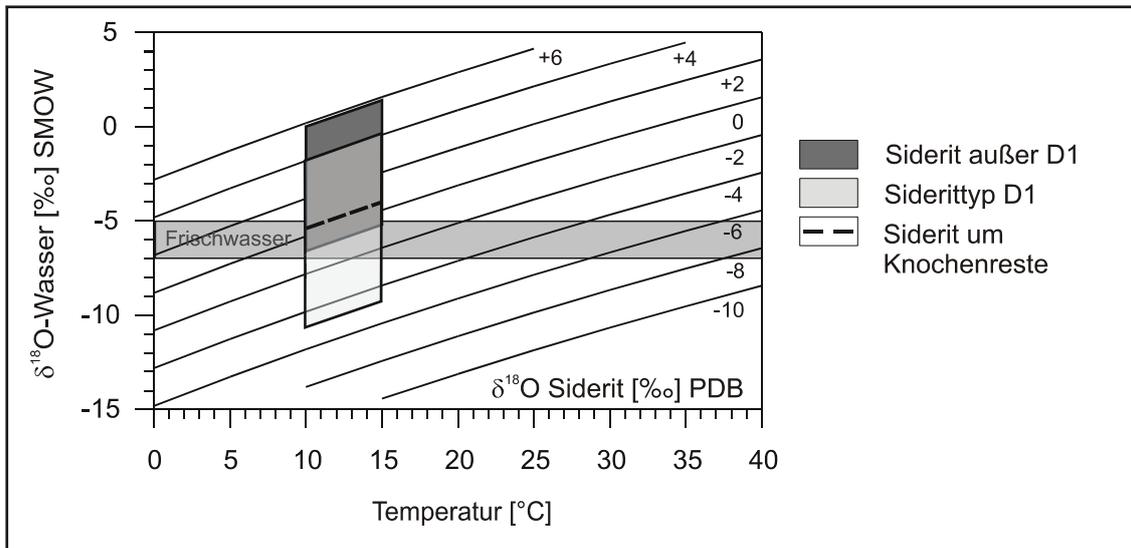
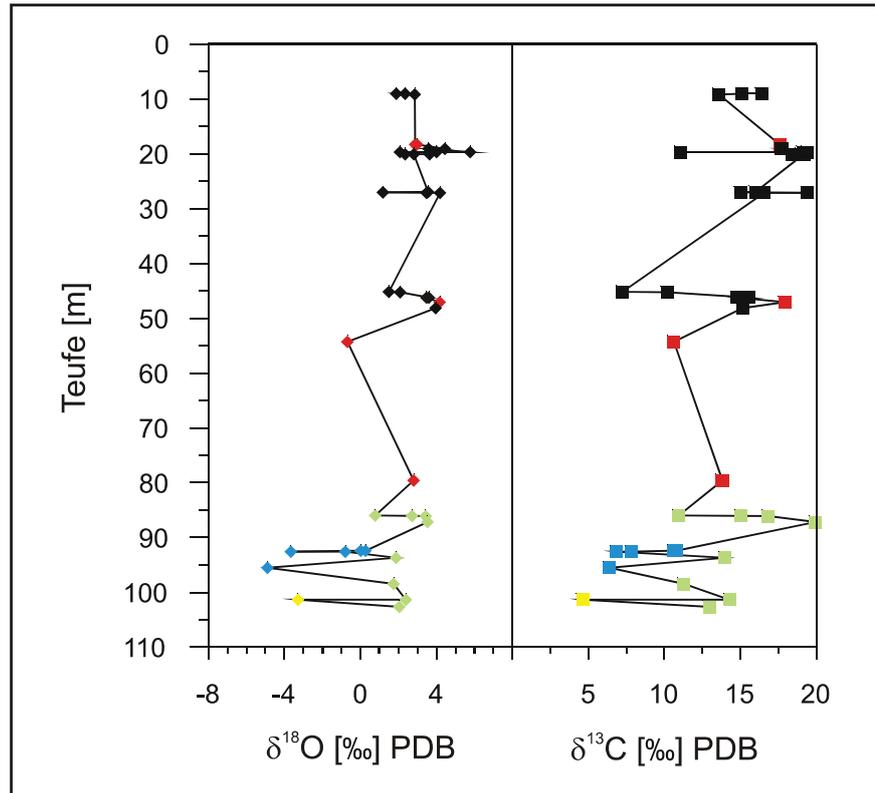


Abb. 6.16: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Enspel gefällt wurde. Die Berechnung erfolgte mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988, Tab. 5.2)

Berechnungen der Isotopie des Ausgangswassers erfolgten in Enspel basierend auf paläobotanisch ermittelten Paläotemperaturen von 14–16 °C (KÖHLER 1997, KOHNEN 1995). Im Hypolimnion des Enspel-Sees dürfte die Temperatur demnach, aufgrund von jahreszeitlichen Schwankungen, bei 10–15 °C gelegen haben. Nach CAROTHERS et al. (1988) erhält man damit eine sauerstoffisotopische Zusammensetzung des Wassers von -6,6 ‰ bis +0 ‰ für 10 °C und -5,2 ‰ bis +1,4 ‰ [SMOW] für 15 °C für die Sideritanreicherungen, außer Typ D1

und A3 (Abb. 6.16). Insbesondere, wenn man Temperaturen von 15 °C zugrunde legt, ist dies für ein oligozänes Frischwasser (Grund- und Flusswasser im Jahresmittel) teilweise deutlich zu hoch (vgl. Kap. 5.1, 8.2).

Für Siderittyp D1 ergeben sich Werte von -10,7 ‰ bis -1,8 ‰ bzw. -9,3 ‰ bis -0,4 ‰. Diese Werte sind eher zu niedrig für ein oligozänes Frischwasser.

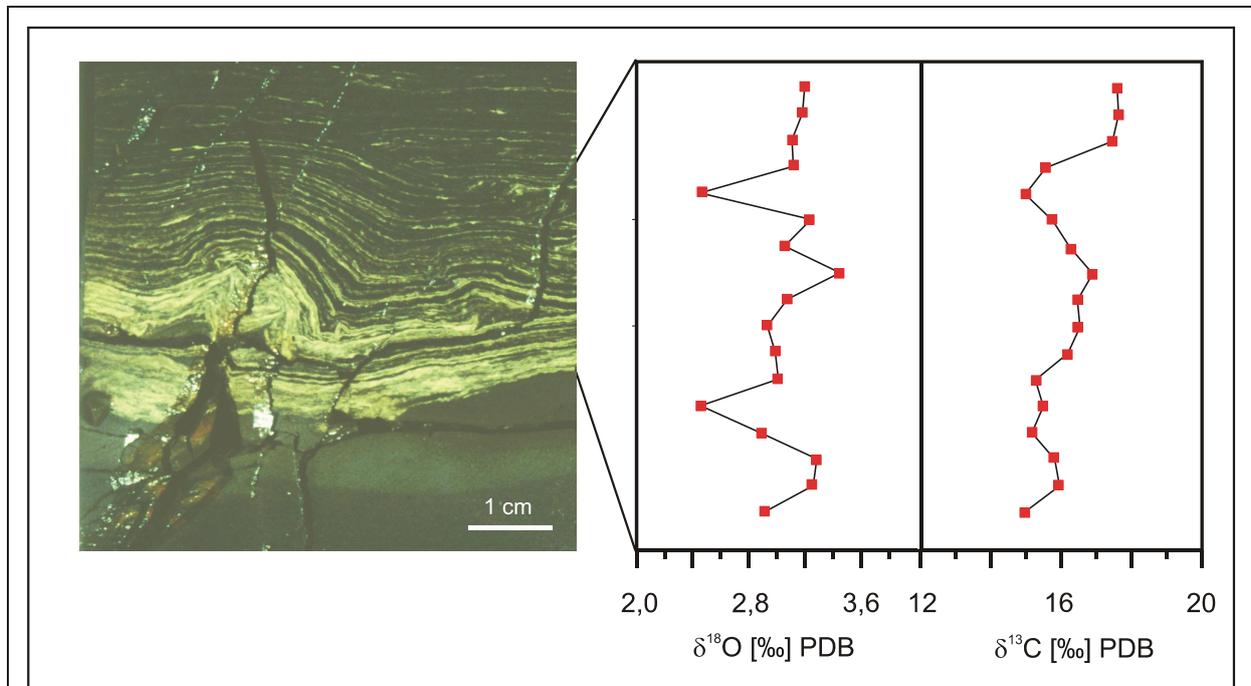


Abb. 6.17: Isotopisches Detailprofil laminenförmiger Sideritanreicherungen von Typ B (FB Enspel 96: 9,06–9,12 m). Die "Laminen" decken ein turbiditisches Resediment ab und ihre Mächtigkeit nimmt zum Hangenden hin kontinuierlich ab. Einzelne Laminae lassen sich sehr häufig nicht über den Bildausschnitt hinweg verfolgen, sondern keilen sehr schnell aus oder ihre Mächtigkeit schwankt deutlich. Mehrfach sind Schwarzpelitklasten innerhalb der basalen, unregelmäßigen, etwas diffusen Sideritlaminae erkennbar.

Dünnschliffuntersuchungen zeigen: Die Sideritlaminae zeichnen eine vorgegebene Lamination nach. Diese besteht aus einer Wechselfolge von teilweise chrysophyceenreichen Laminae und Tonmineral-laminae (siehe auch S. 50). Sowohl mit dem Licht- als auch mit dem Elektronenmikroskop konnte gezeigt werden, dass der Siderit teilweise verdrängend und ersetzend gewachsen ist.

Die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind indikativ für eine stark methanogene Prägung des Wassers aus dem der Siderit gefällt wurde (vgl. Kap. 5.7).

Alle genannten Beobachtungen sprechen dafür, dass der Siderit nicht, wie ursprünglich vermutet, aus der Wassersäule gefällt wurde, sondern frühdiagenetisch im Sediment entstand (bezüglich Genese siehe Kap. 8, 9).

Das Foto zeigt auch, dass die Verfestigung des sideritführenden Schwarzpelits synsedimentär in den obersten Zentimetern des Sediments erfolgt sein muss, da in den basalen Sideritlaminae eine Überschiebung auftritt, am Top hingegen nicht. Die obersten Sideritlaminae zeigen sogar Anlagerungsstrukturen.

Über die Laminae einer Probe von Siderittyp B wurde ein detailliertes Isotopenprofil gelegt, um festzustellen, ob zwischen den Sideritlaminae isotopische Unterschiede auftreten (Abb. 6.17).

Die schon zu Beginn der Abfolge hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte steigen zum Hangenden hin noch von +14,9 ‰ auf +17,6 ‰, unterbrochen von zwei kurzen Rückgängen auf jeweils etwa 15 ‰. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte schwanken meist zwischen 2,87 ‰ und 3,45 ‰ und weisen keinen eindeutigen Trend auf, gehen aber bei sinkenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten auch deutlich auf 2,45 ‰ zurück (Abb. 6.17).

Die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte implizieren eine durchweg methanogene Prägung des Siderits, die zum Hangenden hin ansteigt. Die kurzen Rückgänge von $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ sind möglicherweise Folge eines vermehrten Anteils von Typ a OM-Abbau, einer Abschwächung der Methanogenese oder sie sind auf Verdünnungseffekte zurückzuführen (vgl. Kap 8.2).

6. 2. Eckfeld

6.2.1 Petrographie

Hintergrundsediment

Der Schwarzpelit des Eckfelder Maares ist meist stark tonig mit einem geringen Silt- bis Feinsand Gehalt; teilweise ist er auch stark feinsandig. Er enthält 6–20% TOC (MW: 8,5%, MINGRAM 1994) und ist gut bis mäßig laminiert. Die Lamination wird alternierend von tonmineral- und organikreichen Sublaminaen aufgebaut. Siltig-feinsandige Partien enthalten vorwiegend Quarzdetritus und unterschiedlich stark alterierte Klaster des devonischen Nebengesteins. Laminiertes Schwarzpelit wird unterschiedlich häufig durch gradierte, schwarzpelitische Feinschichten unterbrochen.

Da bislang nur sehr wenige Tonmineralanalysen durchgeführt wurden, ist das Tonmineralspektrum nicht bekannt. Relativ häufig sind jedoch weiße, sogenannte Kaolinitlagen, die im Schwarzpelit stark auffallen, nur untergeordnet aus Kaolinit bestehen und zum größten Teil von tonmineralgroßen Quarzkristallen aufgebaut werden, welche von der ehemaligen Landoberfläche oder aus dem Tuffwall stammen, der im wesentlichen aus ausgesprengtem Nebengestein bestand (LUTZ 1993).

Außer *Botryococcus* und *Tetraedron* sind kaum organisch erhaltene Algenreste in den Sedimenten vorhanden. Auch Pollen sind weit weniger häufig als in Enspel. Demgegenüber ist der Schwarzpelit sehr reich an Pflanzenfragmenten.

Siderit

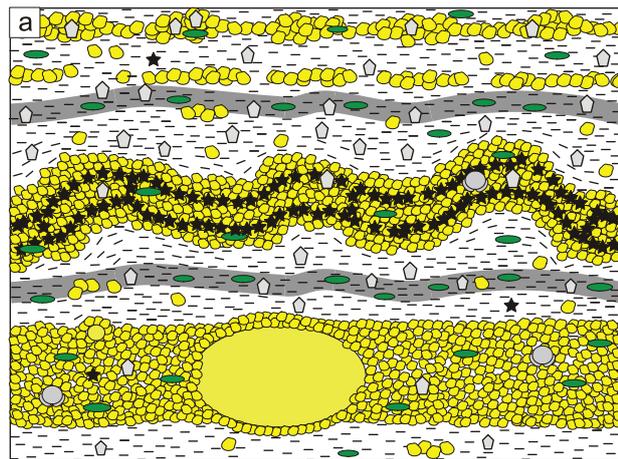
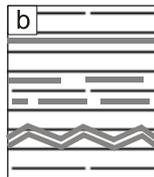
Siderit tritt im Profil der Grabungsstelle fast durchgängig auf und auch in Bohrung E7 ist er häufig. Sideritanreicherungen sind, wie im Profil der Grabungsstelle deutlich wird, in der Regel an turbiditreiches Sediment gebunden (MINGRAM 1994).

Vier morphologisch-texturelle Typen der Sideritanreicherung konnten unterschieden werden, deren Bezeichnung sich an derjenigen aus Enspel orientiert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten: Die einzelnen Subtypen sind dagegen für jedes Vorkommen verschieden.

Typ A. Sideritlaminien und -linsen sind sehr häufig, erreichen eine Mächtigkeit von etwa 0,07 bis 2 mm und besitzen einen variablen, häufig hohen Gehalt an POM. Einige dicke Laminien, wie beispielsweise die sogenannte "Doppelte-Siderit-Runzellage", haben innerhalb der Grabungsstellen Leitwert (LUTZ 1993).

Abb. 6.18: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminien von Siderittyp A in Eckfeld, sowie von Siderittyp C. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Drei Subtypen lassen sich unterscheiden:

1: Teilweise girlandenartig aussehende Laminien mit wechselnder Mächtigkeit, unruhiger Ober- und Unterseite (Abb. 6.18a oben, Taf. 10A) und perlschnurartig aufgereihete Linsen (Taf. 10B) machen den größten Teil der Sideritanreicherungen in Eckfeld aus. Neben POM enthalten sie oft auch detritische Minerale.

2: Wellig-krumpelige Laminien mit mehr oder weniger gleichbleibender Mächtigkeit (Taf. 10C) enthalten teilweise im zentralen Teil unregelmäßig angereichert Pyritframboide (Abb. 6.18a Mitte). Hierzu gehört die Doppelte-Siderit-Runzellage (DSRL, LUTZ 1993), die im zentralen Teil der unteren, dickeren Sublamina zwei unregelmäßige Lagen von Pyrit besitzt. Der Siderit zwischen diesen Lagen bildet undeutliche, unregelmäßig ovale bis runde Strukturen von bis zu 200 µm Durchmesser. Teilweise sind sie von Pyrit umschlossen (Taf. 10D). Im

Jahr 2000 konnte ein lateraler Übergang der Sideritlaminaen in etwas dünnere, reine Pyritlaminaen beobachtet werden, der mit einem generellen Verschwinden von Sideritlaminaen einhergeht.

3: Einige ein bis zwei Millimeter dicke Laminaen, die sich über die Grabungsstelle hinweg verfolgen lassen, sind eben (Abb. 6.18a unten, Taf. 10B). An Top und/oder Basis dieser Laminaen ist der Siderit dichter als im zentralen Teil und es treten rundliche Strukturen mit einer Größe von etwa 100 μm auf (Taf. 10E). Die Laminaen enthalten teilweise Pyrit, der unregelmäßig verteilt oder im zentralen Teil zu ca. 5 cm großen, 1 mm dicken Linsen angereichert ist.

Eine der Laminaen besitzt im zentralen Teil 800 μm große, ovale Strukturen, die mit mikritischem Siderit gefüllt sind und als Reste von Ostracoden interpretiert werden (Abb. 6.18a unten, Taf. 10F). Auch in weiteren, hier nicht untersuchten Laminaen, treten Ostracoden auf. Sie sind innerhalb der Sideritanreicherungen dreidimensional erhalten. Teile, die darüber hinausragen sind zerdrückt. Die Ostracodenschalen sind calcitisch und besitzen auf der Schaleninnenseite einen dünnen Überzug von Siderit (GRUBER & SCHÄFER 2000).

Sideritkristalle von Siderittyp A sind meist sehr unregelmäßig rundlich bis reiskornförmig und 2–10 μm groß (Taf. 10G). Oft sind sie zu kleinen Aggregaten angereichert, zwischen denen viel Porenraum bleibt (Taf. 10E, G), der teilweise Tonminerale enthält (Taf. 10H). Andere Sideritkristalle sind sehr unregelmäßig geformt oder reiskornförmig und bis zu 10 μm groß (siehe auch BHRIG & CONZE 1986, Taf. 11A, B). Ihre rhomboedrische Eigengestalt und gut ausgebildete Kristallflächen besitzen sie nur sehr selten. Vielfach sind die einzelnen Kristalle ineinander verschachtelt (Taf. 11A) und oft enthalten sie viereckige bis ovale Löcher mit einer Größe von 1–4 μm (Taf. 11B).

Viele Laminaen bestehen aus linsenförmigen Aggregaten, die ihnen ein flaseriges Aussehen verleihen (Taf. 11C oben).

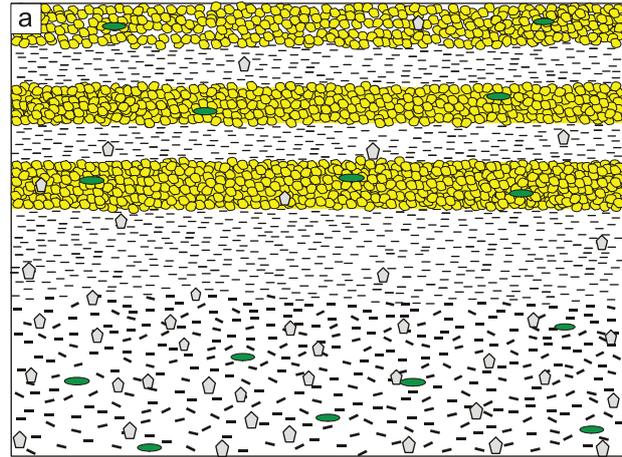
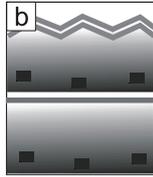
Die Oberfläche der Sideritlaminaen und -linsen ist teilweise netzartig strukturiert, mit gleichseitigen oder etwas gelängten Maschen. Strukturen dieser Art treten auch im Hintergrundsediment auf und wurden durch WUTTKE & RADTKE (1993,1994) als Relikte von Mikrobenmatten interpretiert.

Pollen sind in den Sideritlaminaen sehr selten und, wenn sie auftreten, meist nicht oder nur sehr wenig kompaktiert.

Typ B. Sideritlaminaen über gradiertem Resediment. Über Leithorizont KSG 30 tritt eine Wechselfolge von Siderit- und Tonlaminaen auf (Abb. 6.19). Insbesondere die unterste Sideritlamina fällt bereits makroskopisch stark auf. Die Laminaen entsprechen morphologisch-texturell Siderittyp A1.

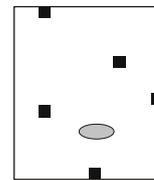
Abb. 6.19: a: Schematische Darstellung von Siderittyp B in Eckfeld. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp B zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



Typ C. Siderit Einzelkristalle und kleine Linsen treten meist in der Umgebung von Sideritlaminen auf, insbesondere wenn das Hintergrundsediment siltig ist (Abb. 6.18a, 6.20). Einzelkristalle sind meist reiskornförmig und etwa 5–20 µm groß. Linsen sind entweder dünn und langgestreckt oder knötchenförmig mit einer Länge von bis zu einem Zentimeter, meist aber weniger (Taf. 11C). Dieser Siderittyp ist sehr häufig und fällt makroskopisch nur durch eine geringfügig hellere Farbe des Sediments auf.

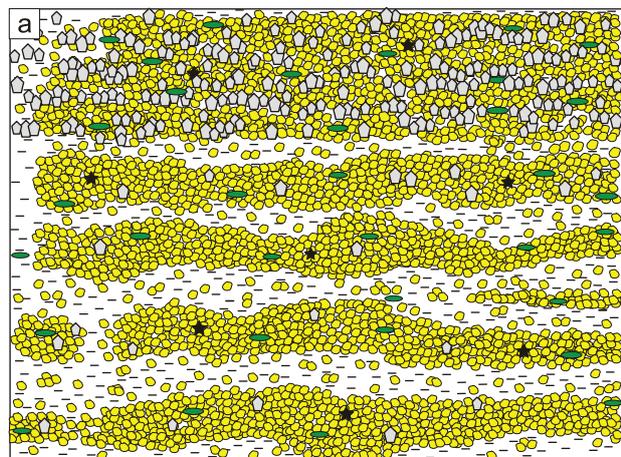
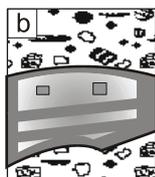
Abb. 6.20: Icon von Siderittyp C zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



Typ D konnte in Eckfeld nicht nachgewiesen werden.

Abb. 6.21: a: Schematische Darstellung Siderittyp E in Eckfeld. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ E. Anders als in Enspel tritt **Sideritzementation** in Eckfeld in bis zu 8 cm mächtigen, siltig-feinsandigen Abschnitten des Hintergrundsediments auf (Abb. 6.21). Er bildet beispielsweise entlang eines definierten Horizontes etwa 1,1 m unter Leithorizont Ka-LH

"blumenkohllartige" Strukturen, die einige hundert Laminae umfassen können und sehr dicht nebeneinander liegen. In einem anderen Abschnitt zementiert er das Sediment vollständig (Taf. 11D; 8–13 cm über Leithorizont Ka-LH). Mit dem lateralen Auskeilen von Sideritlaminae ist bei dieser Sideritanreicherung ein Übergang zu einzelnen sideritzementierten Linsen verbunden.

Das Hintergrundsediment ist reich an Quarz und enthält stets auch POM. Es ist fast vollständig durch Siderit zementiert (Taf. 11D, E). Tonige Laminae und Linsen innerhalb der Sideritanreicherungen enthalten keine dichten, sondern nur relativ isolierte, lagenweise angereicherte, unregelmäßig rundliche bis reiskornförmige Kristalle und -aggregate mit einer Größe von 5–25 µm (Taf. 11E, F). Einzelkristalle in dichten Laminae sind etwa 1–10 µm groß, meist sehr unregelmäßig rundlich, reiskornförmig oder rhomboedrisch (Taf. 11G, H) und teilweise zu Aggregaten angereichert, zwischen denen relativ viel Porenraum bleibt (Taf. 11E, F). Pollen treten sehr selten auf und sind nicht oder kaum kompaktiert.

Typen F und G konnten in Eckfeld nicht nachgewiesen werden.

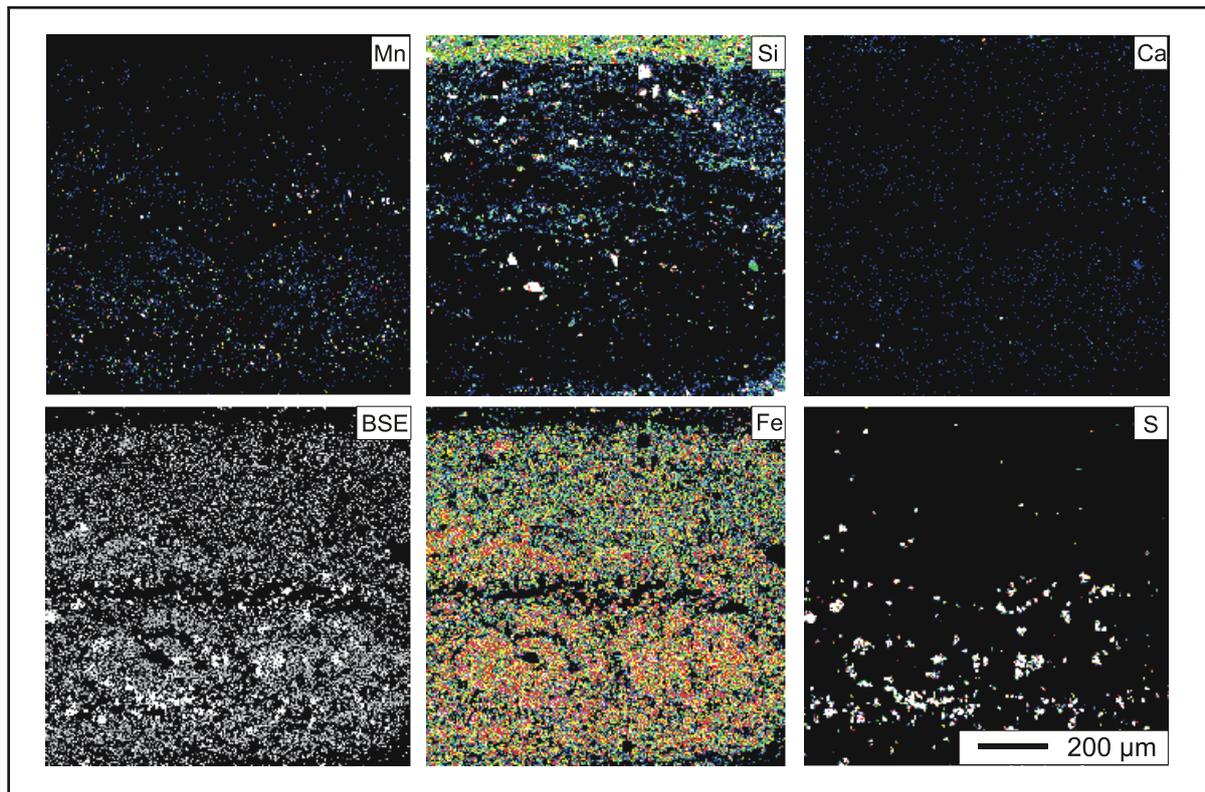
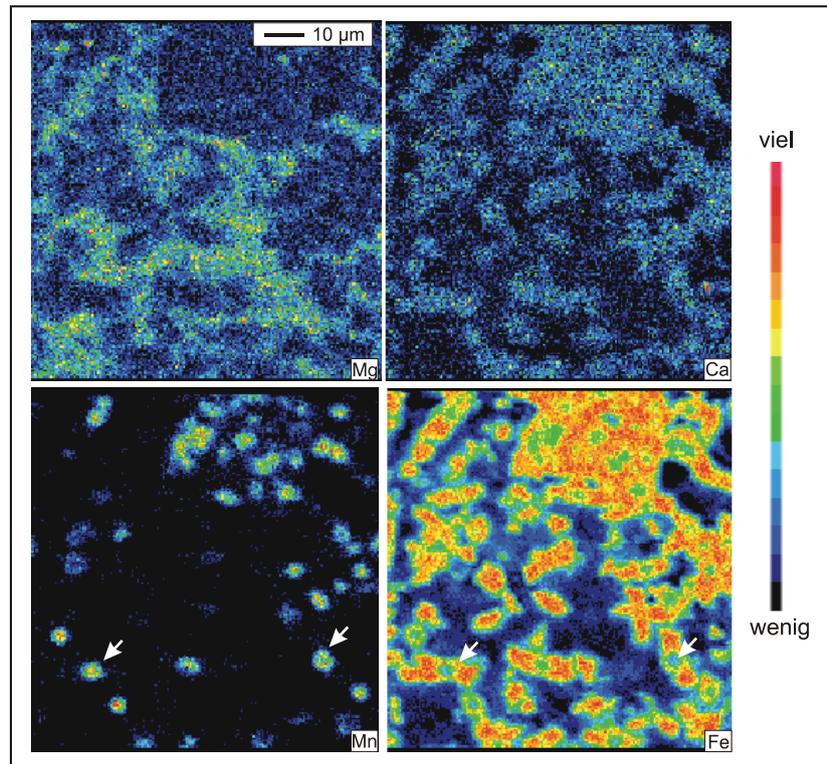


Abb. 6.22: Elementverteilung in der unteren Sublaminae der DSRL (16 u. Ka-LH) von Eckfeld (Mikrosonden-Elementverteilungsbilder). Schwefel ist unregelmäßig in der Laminae verteilt und pyritisch gebunden. Fe und Mn sind in der unteren Hälfte der Laminae angereichert. Si tritt vermehrt im oberen Teil und zwischen den Fe-Anreicherungen auf. Vor allem im BSE-Modus und bei der Fe-Verteilung sind in der unteren Laminaehälfte zwei etwa 200 µm große, unregelmäßig ovale Strukturen erkennbar, die durch Siderit vermutlich ersetzt wurden. Um was es sich handelt ist nicht klar.

6.2.2 Elementgeochemie

Elementverteilungsbilder machen deutlich, dass Silizium nur untergeordnet an die Sideritkristalle und vorwiegend an Zwickel und Hohlräume gebunden ist (Abb. 6.22). Zudem wird erkennbar, dass viele Kristalle zoniert sind (Abb. 6.23). Alle zonierten Kristalle besitzen einen MnCO_3 -reichen, FeCO_3 -armen Kern, während der äußere Ring kaum Nebenelemente enthält. Der Übergang zwischen den Mineralphasen ist scharf ausgebildet und im Gegensatz zur leistenförmigen Gestalt des Gesamtkristalls ist der Mn-reiche Kern oft rautenförmig (Abb. 6.23).

Abb. 6.23: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder von Siderittyp A3 aus Eckfeld (111 üb. Ka-LH). Es wird deutlich, dass Mg vorwiegend zwischen den Sideritkristallen auftritt. Geringe Anteile sind aber auch in den Sideritkristallen vorhanden. Während Ca im Siderit relativ gleichmäßig verteilt ist, wird eine Mn-Anreicherung im Zentrum einiger Kristalle erkennbar, die im Gegensatz zum Gesamtkristall rhomboedrisch ist (Pfeile.).



Für eine Interpretation der Daten wurde zunächst geprüft, welche Elemente überwiegend an eine der Mineralphasen und welche sowohl sideritisch als auch silikatisch gebunden sind.

Insbesondere für Proben, bei denen die Gesamtsumme eine große Streubreite aufweist, besteht in der Regel eine sehr gute Kovarianz von Ca- und Mn- zu Fe-Gehalt des analysierten Punktes. Es ist daher anzunehmen, dass sowohl Ca als auch Mn dem Siderit zuzuordnen sind. Aufgrund der Kristallzonierung weicht bei Mn allerdings eine Reihe von Werten deutlich von der Kovarianz ab und ist zu positiven Werten verschoben (Abb. 6.24).

Mg-, K-, Si-, und Al-Gehalt sind praktisch immer, wenn auch unterschiedlich deutlich, negativ mit dem Fe-Gehalt korreliert. Die Kovarianz dieser Elemente untereinander ist hingegen sehr gut (Abb. 6.25). Daher kann angenommen werden, dass sie silikatisch gebunden sind, was sich in den Elementverteilungsbildern bestätigt. Einzelne Ausreißer lassen sich dadurch

erklären, dass die Masse des silikatischen Anteils von einer Mineralart aufgebaut wird, an einzelnen Stellen aber weitere, u.a. detritische Silikatminerale mit einem anderen Elementverhältnis auftreten.

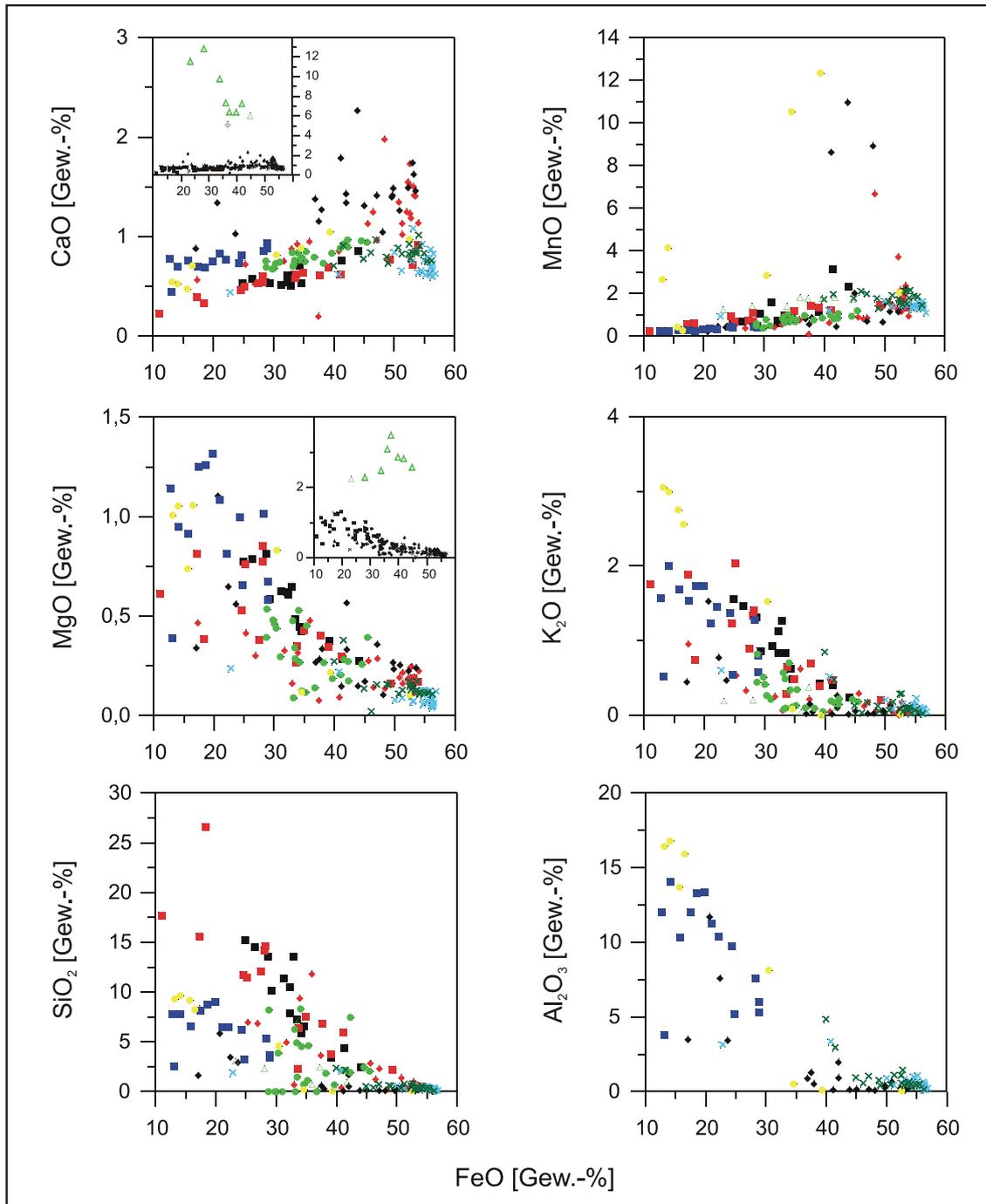


Abb. 6.24: Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den FeO-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Eckfeld. Für jede Sideritanreicherung wurden mehrere Analysen durchgeführt. Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben. Da MgO- und CaO-Gehalt in Probe E7 29,02 sehr viel höher sind als in allen anderen Proben, wurden sie, um eine bessere Auflösung für die niedrigen Werte zu erreichen ausschließlich in den kleinen Einschüben dargestellt.

Nur CaO und MnO weisen eine positive Kovarianz mit FeO auf. Die teilweise stark streuenden Mn-Werte sind auf Messung zonierter Sideritkristalle zurückzuführen. Alle anderen Oxide zeigen bei steigendem FeO-Gehalt einen deutlichen Rückgang. Für die Legende siehe Abb. 6.25.

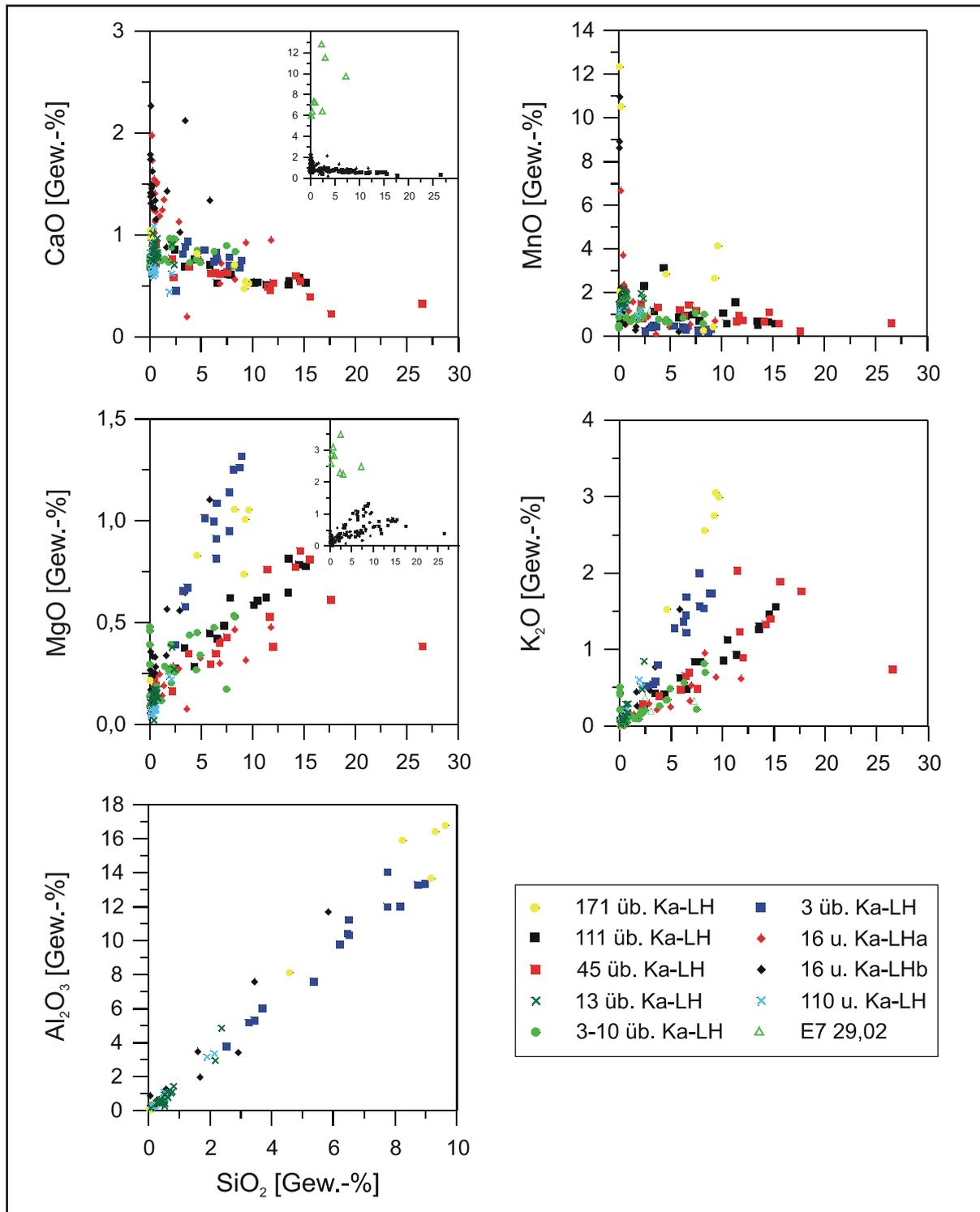
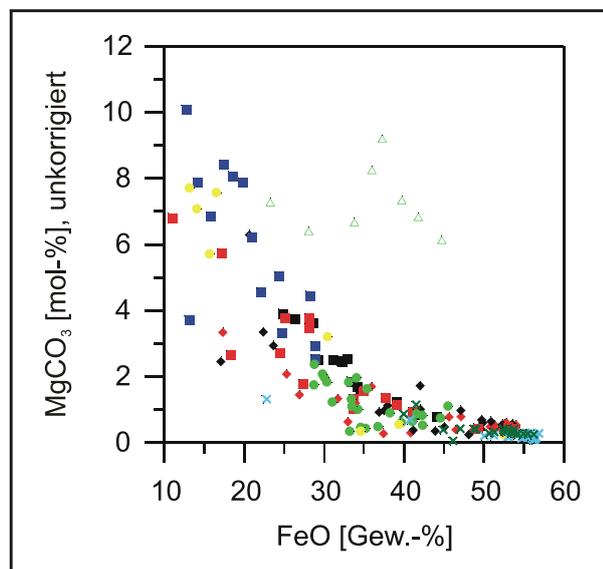


Abb. 6.25: Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den SiO₂-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Eckfeld. Für jede Sideritanreicherung wurden mehrere Analysen durchgeführt. Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben. Da MgO- und CaO-Gehalt in Probe E7 29,02 sehr viel höher sind als in allen anderen Proben, wurden sie, um eine bessere Auflösung für die niedrigen Werte der restlichen Proben zu erreichen ausschließlich in den kleinen Einschüben dargestellt.

Während MgO, K₂O und Al₂O₃ eine deutliche positive Kovarianz zu SiO₂ zeigen, ist die Kovarianz für Ca und Mn negativ. Es ist demnach zu vermuten, dass Mg, K und Al silikatisch gebunden sind, Ca und Mn hingegen sideritisch. Wahrscheinlich treten mindestens zwei unterschiedliche Silikatminerale auf, wie die unterschiedlichen Kovarianzen zu Si belegen.

Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass nicht nur in Silikaten, sondern auch in Siderit, etwas Mg auftreten muss. Dies wird auch deutlich, wenn man Mg als MgCO_3 vollständig dem Siderit zurechnet, die Elementverteilung im Siderit berechnet und den so gewonnenen scheinbaren MgCO_3 -Gehalt des Siderits gegen den FeO-Anteil [Gew.-%] aus der Gesamtanalyse aufträgt (Abb. 6.26). Dieser FeO-Gehalt dient als Maß für den Sideritanteil am Gesamtsediment eines Analysenpunktes. Da weder Zonierung von Sideritkristallen in Bezug auf MgCO_3 auftritt, noch die elementgeochemische Zusammensetzung der Kristalle in einer Lamine sehr variabel ist (Abb. 6.22, 6.23) kann Mg in FeO-armen Analysen nicht ausschließlich sideritisch gebunden sein. Vielmehr ist anzunehmen, dass es zum größten Teil einer weiteren Mineralphase angehört.

Abb. 6.26: Scheinbarer MgCO_3 -Gehalt von Sideritanreicherungen aus Eckfeld, errechnet aus Mikrosondenanalysen, aufgetragen gegen den gemessenen FeO-Gehalt der jeweiligen Gesamtanalyse. Hierzu wurde Mg als MgCO_3 [mol], neben Ca, Mn und Fe vollständig dem Siderit zugerechnet. Die Summe wurde auf 100 normiert und dann der prozentuale Anteil jedes Elements berechnet. Wie bereits in den Elementverteilungsbildern und Abb. 6.24 und 6.25 wird deutlich, dass Mg zum größten Teil nicht sideritisch gebunden sein kann, da keine Zonierung der Sideritkristalle in Bezug auf Mg vorliegt. Sehr auffällig ist der deutlich höhere Mg-Gehalt in E7 29,02. Für die Legende siehe Abb. 6.25.



Um die elementgeochemische Zusammensetzung des Siderits mit den anderen untersuchten Vorkommen vergleichen zu können, war eine Abschätzung des Anteils der einzelnen Elemente nötig, die selbstverständlich als semiquantitativ anzusehen ist. Daher sind die Ergebnisse im Folgenden kursiv gesetzt. Zur Abschätzung des Mg-Gehaltes im Siderit wurde für jeden Analysenwert der Magnesiumgehalt, mit Hilfe der Kovarianz in Abb. 6.25 auf 0% Silizium zurückgerechnet. Mit diesem Wert und den gemessenen Fe-, Ca- und Mn-Gehalten wurde anschließend die Elementverteilung im Siderit berechnet.

Siderit besitzt demnach, von einer Probe abgesehen, einen FeCO_3 -Gehalt von 90 bis 96 mol-%, in Mn-reichen Kristallen weniger. In der Probe E7 29,02 aus dem basalen Teil der schwarzpelitischen Abfolge erreicht FeCO_3 nur 54 bis 77 mol-%. Der CaCO_3 -Gehalt bewegt sich i.d.R. zwischen 1,5 und 5 mol-%; nur selten treten höhere Werte auf. E7 29,02 bildet wiederum eine Ausnahme, denn CaCO_3 erreicht 13 bis 35 mol-%. Der MnCO_3 -Gehalt des Siderits schwankt deutlich, liegt aber meist zwischen 1 und 5 mol-% und kann in einzelnen Analysen, bei denen der Kern eines zonierten Sideritkristalls gemessen wurde, 23 mol-%

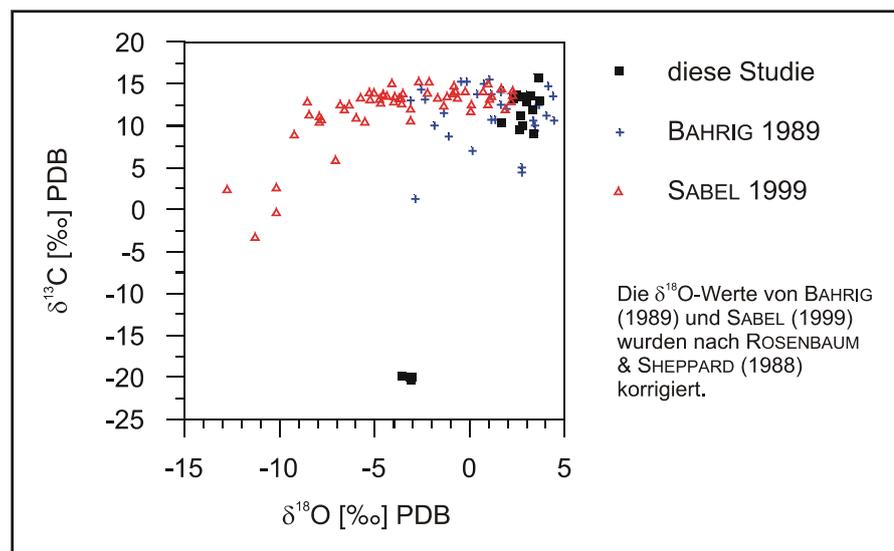
erreichen. MgCO_3 liegt in der Regel bei deutlich unter einem (0,1) Prozent und damit nahe der Auflösungsgrenze der Mikrosonde, kann aber bis zu 4 mol-% erreichen. E7 29,02 unterscheidet sich wiederum deutlich von den übrigen Proben, denn der MgCO_3 -Gehalt ist mit 8 bis 11.5 mol-% deutlich höher und praktisch vollständig dem Siderit zuzuordnen.

Die nicht karbonatisch gebundenen Elemente zwischen den Sideritkristallen lassen sich wahrscheinlich vorwiegend auf Tonminerale zurückführen. Während Mg vermutlich Chlorit zuzuordnen ist, lässt die Anwesenheit von K auf Illit schließen. Das Auftreten von Tonmineralen zwischen verschiedenen Sideritkristallen lässt sich auch durch REM-Bilder angebrochener Proben zeigen (Taf. 10H). Innerhalb von Laminen kann der Anteil an Tonmineralen variieren. So enthält die untere Lamina der DSRL in der oberen Hälfte mehr Tonminerale als in der unteren, was auch in den einzelnen Analysen deutlich wird (Abb. 6.22).

6.2.3 Isotopengeochemie

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen, außer bei Siderittyp E, zwischen +7 ‰ und +15,7 ‰. Siderittyp E weist sehr viel niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ca. -20 ‰ auf. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bewegen sich zwischen +1,5 und +3,7 ‰. In Siderittyp E liegen sie mit -3,0 bis -3,6 ‰ deutlich niedriger (Abb. 6.27, Anhang F).

Abb. 6.27: $\delta^{13}\text{C}$ -, aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus Eckfeld. Wie aus Abbildung 6.15 hervorgeht sind vor allem die sehr niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von SABEL (1999) wahrscheinlich auf die Art der Aufbereitung zurückzuführen.



Die Variabilität insbesondere der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aber auch der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist innerhalb der Grabungsstelle, verglichen mit den durch BAHRIG (1989) und SABEL (1999) in Bohrungen gemessenen Werten, gering (Abb. 6.27). Gegenüber den Daten von BAHRIG treten, mit Ausnahme der sehr niedrigen Werte, keine grundlegenden Unterschiede auf. Die Daten von

SABEL (1999) sind hingegen teilweise deutlich niedriger, obwohl sie den gleichen Profilabschnitt, allerdings in einer anderen Bohrung, abdecken, wie die Daten von BHRIG (1989). Ein Grund hierfür liegt möglicherweise in der Aufbereitung, da von SABEL Proben analysiert wurden, in denen der Siderit nicht vom Schwarzpelit isoliert wurde, so dass sie unter 1%, teilweise sogar nur 0,01% Siderit enthielten (vgl. Kap. 3.2, SABEL 1999). Trägt man den Sideritgehalt einer Probe gegen ihre isotopische Zusammensetzung auf, so ist insbesondere für den $\delta^{18}\text{O}$ bei niedrigen Werten eine deutliche Kovarianz vorhanden (Abb. 6.28). Da von SABEL zudem nicht überprüft wurde, ob es sich bei den analysierten Karbonaten tatsächlich um Siderit handelt und wie das Hintergrundsediment aufgebaut ist, ist ein Vergleich mit diesen Daten nur eingeschränkt möglich.

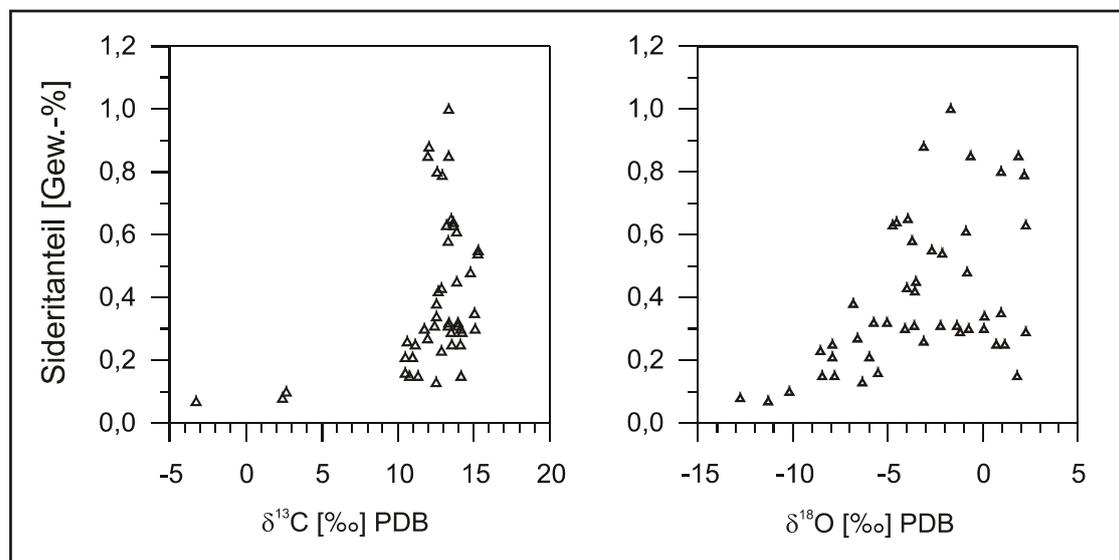


Abb. 6.28: Von SABEL (1999) gemessene $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit aus Eckfeld in Abhängigkeit vom Sideritgehalt einer Probe zu Beginn der Aufbereitung (Daten aus SABEL 1999).

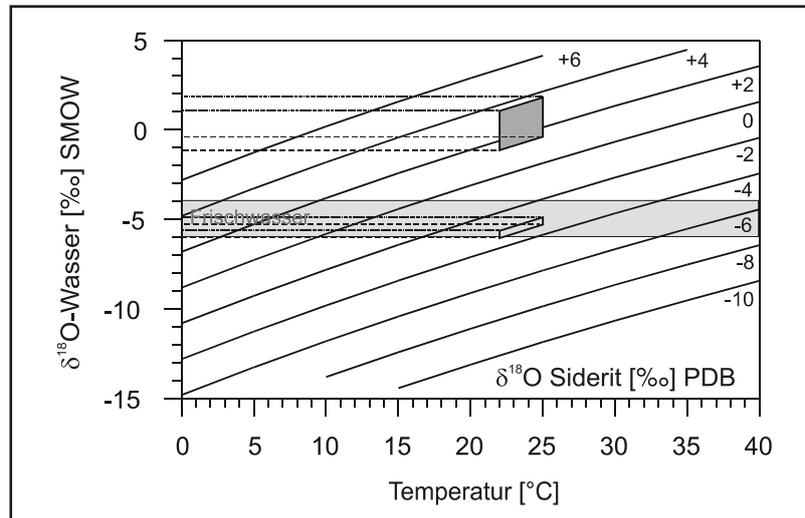
Sedimentäre Hinweise auf einen hydrothermalen Einfluss als Erklärung für die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte fehlen im Sediment von Eckfeld. Sie lassen sich also, auch aufgrund des hohen POM-Anteils im Sediment und der teilweise engen Bindung sideritisierter Bereiche an organikreiche Laminae, nur durch Methanogenese erklären (siehe auch MINGRAM 1994, ZINK & PÜTTMANN 1994).

Siderittyp E enthält nicht mehr Pyrit als die übrigen Sideritanreicherungen. Daher lässt sich ein signifikanter Einfluss von Sulfatreduktion auf das Isotopensignal weitgehend ausschließen. Es bleiben Fe-Reduktion und Methanoxidation zur Erklärung der sehr niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte übrig. Wahrscheinlich sind sie aus einer Kombination beider Prozesse hervorgegangen, denn für Fe-Reduktion sind sie sehr niedrig, für Methanoxidation hingegen zu hoch (vgl. COLEMAN 1985).

Berechnet man die isotopische Zusammensetzung des Ausgangswassers für eine realistische Temperatur von 22 bis 25 °C (FRANKENHÄUSER & WILDE 1993, LUTZ 1993) mit der Formel von CAROTHERS et al. (1988), so erhält man bei 22 °C einen Wert von -1,0 ‰ bis +1,2 ‰ und bei 25 °C von -0,4 ‰ bis +1,8 ‰ [SMOW]. Für Siderittyp E hingegen werden bei 22 °C -6,2 ‰ bis -5,4 ‰, bei 25 °C -5,5 ‰ bis -4,9 ‰ erreicht (Abb. 6.29). Während die ersten Werte für ein realistisches, eozänes Frischwassersignal deutlich zu hoch sind, könnten sie ein solches bei Siderittyp E repräsentieren (vgl. Kap. 5.1).

Die vergleichsweise geringe Variabilität der Isotopenwerte in dieser Studie gegenüber den Daten von BAHRIG (1989) und SABEL (1999) ist deutlicher Hinweis darauf, dass die isotopische Zusammensetzung des Ausgangswassers im Laufe der gesamten See-geschichte erheblich stärker geschwankt hat als im Seestadium, das innerhalb der Grabungsstellen dokumentiert ist.

Abb. 6.29: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Eckfeld gefällt wurde. Die Berechnung erfolgte mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988, vgl. Tab. 5.2).



6.3 Messel

6.3.1 Petrographie

Hintergrundsediment

Der Schwarzpelit aus Grube Messel ist laminiert, stark bituminös, mit einem mittleren TOC-Gehalt von etwa 20% (KUBANEK et al. 1988, HARMS 1999), stark tonig und in den Grabungsstellen sowie FB Messel 01 seltener auch schwach feinsandig. In den randlichen Inklinometerbohrungen hingegen ist er meist deutlich stärker sandig und schlecht oder nicht laminiert. Die sandigen Komponenten des Schwarzpelits bestehen in der Hauptsache aus

Quarzkristallen, tonigen, rundlichen, radialstrahligen Körpern in Feinsandgröße (Taf. 12A), bei denen es sich möglicherweise primär um vulkanische Aschen gehandelt hat, Nebengesteinsfragmenten und gelblichen, tonigen Klasten.

Im Bereich der Dünnschliffe aus den Grabungsstellen G und E 8/9 werden die Laminae meist aus einer Lamalginite B oder *Tetraedron*-Sublaminae und einer Tonlage aufgebaut. Der Ton besteht in der Hauptsache aus Smektit, untergeordnet auch Kaolinit und Illit (WEBER 1991) und lässt daher vulkanisches Glas als Ausgangsmaterial vermuten.

An Mikrofossilien wurden außer *Tetraedron* auch *Botryococcus*, wenige Pollen, Pflanzendetritus und hellgelb fluoreszierende Kugeln von ca. 0,02 mm Durchmesser, die nicht näher bestimmt werden konnten, nachgewiesen. *Botryococcus* tritt nur in einem Schliff aus den Inklinometerbohrungen, aber in beiden Proben der Grabungsstelle auf. Pyrit ist nur im basalen Schwarzpelit etwas häufiger und bildet bis zu 1 cm große Konkretionen; im übrigen Profil treten vorwiegend isolierte Framboide auf.

Das Hintergrundsediment einer Sideritanreicherung aus den liegenden klastischen Sedimenten besteht aus einem Nebengesteinsreichen Tuffit mit stark alterierten Aschen bis Lapilli, quarzitischen Klasten sowie Feldspäten (Plagioklas). An organischem Material ist nur Inertinit vorhanden.

Siderit

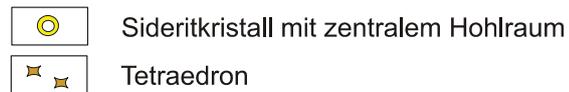
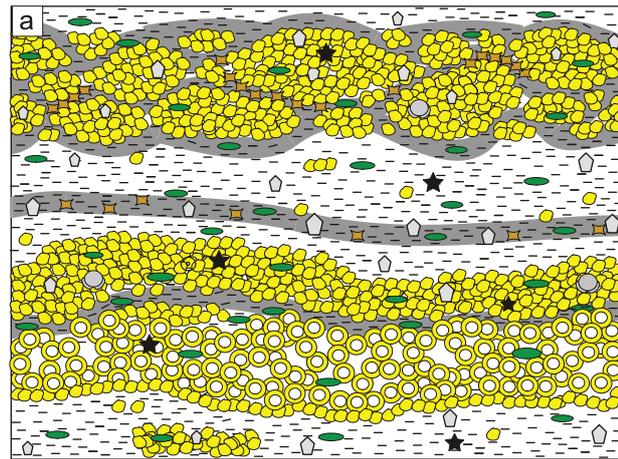
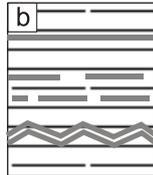
Siderit ist in den untersuchten Grabungsstellen und in FB Messel 01 extrem häufig, in den Inklinometerbohrungen dagegen nur selten anzutreffen. Seine Verteilung ist innerhalb der Profile nicht gleichmäßig.

Im Rahmen dieser Studie konnten 7 morphologisch-texturelle Siderittypen unterschieden werden. Hinzu kommt ein weiterer Siderittyp der früheren Bearbeiter. WEBER (1988) unterscheidet insgesamt sechs, GOTH (1990) hingegen nur drei Typen der Sideritanreicherung.

Typ A. Sideritlinsen und -laminae (erster Siderittyp von GOTH 1990): Die Mächtigkeit der Laminae liegt zwischen 0,1 und 3 mm (WEBER 1988: 0,5 bis 10 mm). Sie schwankt teilweise schon auf Dünnschliffbreite und viele Laminae keilen bereits über geringe Entfernungen hinweg aus (siehe auch WEBER 1988). Wellig-krumpelige und dünne Sideritlaminae sind selten über eine Entfernung von maximal etwa hundert Metern zu verfolgen; dicke, ebene Laminae meist erheblich weniger weit (vgl. SCHAAL et al. 1987). Sideritlaminae sind daher nur lokal als Leithorizonte geeignet (vgl. HARMS 1999). Auch sideritreiche Horizonte, die sehr viel weiter zu verfolgen sind, besitzen meist keinen Leitwert.

Abb. 6.30: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminen von Siderittyp A in Messel. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



Drei wesentliche Subtypen konnten unterschieden werden:

1: Zonierte und gruppierte Sideritlaminae sind vergleichsweise arm an Fremdmaterial außer POM. Es treten sowohl ebene als auch wellig-krumpelige Laminae auf (Siderittyp 1 nach WEBER 1988). Insbesondere die welligen Laminae bestehen sehr häufig aus zwei oder mehr Sublaminae, welche nur durch eine dünne, POM führende Schwarzpelitlage von wechselnder Mächtigkeit getrennt sind (vgl. SCHAAL et al. 1987, Taf. 12B). Sublaminae sind im Gegensatz zur Gesamtlaminae relativ häufig nicht über Dünnschliffbreite zu verfolgen (Abb. 6.30a unten, Taf. 12B). Teilweise weisen die Laminae makroskopisch ein undeutlich-kettenartiges Aussehen auf (Taf. 12C).

An Top oder/und Basis einer Laminae ist der Siderit oft sekundär stärker oxidiert als im zentralen Teil (Taf. 12D) oder er ist dort dichter als in der übrigen Sublaminae (Taf. 12E). Ist Siderit nur an den Rändern einer Laminae dicht, so besteht die restliche Sublaminae vielfach aus 10 bis 15 µm großen, unregelmäßig rundlichen Sideritkristall-Aggregaten mit ovalem, zentralem Hohlraum von 3 bis 4 µm Durchmesser (Taf. 12F, Abb. 6.30, 6.31). Andere Laminae sind mikritisch und die Kristalle auf lichtoptischem Wege nicht aufzulösen (Taf. 12E). Sind die Laminae gruppiert, so treten häufig, aber nicht immer, beide genannten Formen auf. Meist besteht die obere Sublaminae aus mikritischem Siderit, die untere enthält Kristallaggregate mit hohlem Zentrum.

Sideritkristalle mit zentralem Hohlraum wurden auch durch LIEBIG (1998: Taf. 3, Abb. 5) mit Hilfe von REM-Untersuchungen aus den Resten eines Vogels beschrieben und als Relikte kokkaler Bakterien interpretiert.

Zwischen 97 und 100 m treten bei FB 96 in Schwarzpelitklasten von intraklastgestütztem, debritischem Sediment sehr viele Calcit- bis Sideritlaminen auf, die makroskopisch Siderittyp A1 entsprechen (Taf. 12G, Siderittyp 6 nach WEBER 1988). WEBER geht davon aus, dass die Klasten aus einem ufernäheren Milieu stammen, wo auch die Sideritgenese erfolgte.

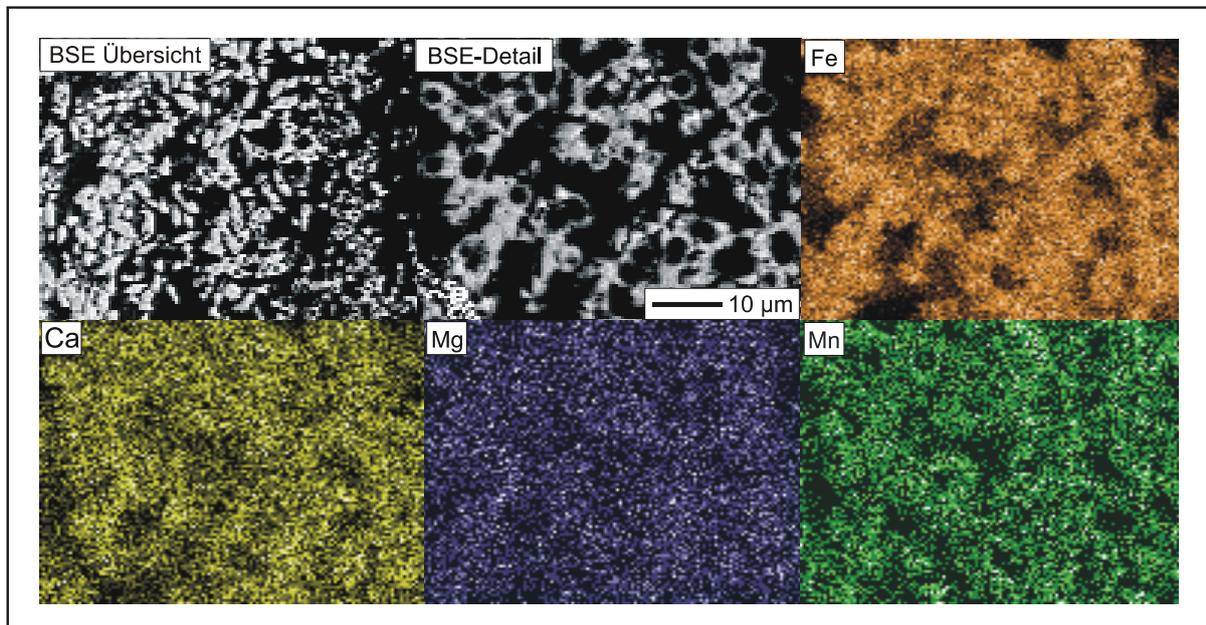


Abb. 6.31: Elementverteilungsbilder von Sideritkristall-Aggregaten aus einer laminenförmigen Anreicherung. Sie sind nicht zoniert, weisen aber einen zentralen Hohlraum auf.

2: Relativ dicke, ebene Sideritlaminae werden unregelmäßig von alginischen Schwarzpelitlaminae durchzogen, die Sideritlinsen voneinander abgrenzen, wodurch sie ein knotiges Aussehen besitzen (Abb. 6.30 oben, Taf. 12H). Andere Laminae bestehen aus einem losen Verbund von laminaeparallel angereicherten Linsen, teilweise in sideritreichem Hintergrundsediment. Oft nimmt der Anteil an Tonminerallagen zum Rand einer Laminae zu. Diese Sideritlaminae sind relativ reich an mineralogenem und organischem Detritus. Die Sideritkristalle sind i.d.R. mikritisch und daher auf lichtoptischem Weg nicht aufzulösen.

3. Perlschnurartig aufgereichte, langgestreckte, dünne Linsen aus mikritischem Siderit sind ebenso wie in den anderen Vorkommen sehr häufig.

Die Oberfläche von Sideritlaminae und linsenreichen Lagen ist z.T. netzartig strukturiert. Der Siderit bildet die Netzfäden (FRANZEN et al. 1982, WEBER 1988), von denen viele blind enden. Die Maschen sind symmetrisch oder nach einer Seite gelängt (Siderittyp 3 nach WEBER 1988).

Wie auch in Eckfeld wurden diese Strukturen als Reste agglutinierender, benthischer Mikrobenmatten interpretiert (WUTTKE & RADTKE 1993, 1994, 1995). Sie können als

Subsiderittyp A3 verstanden werden, da sie im Anschnitt als perlschnurartig aufgereihte Linsen hervortreten.

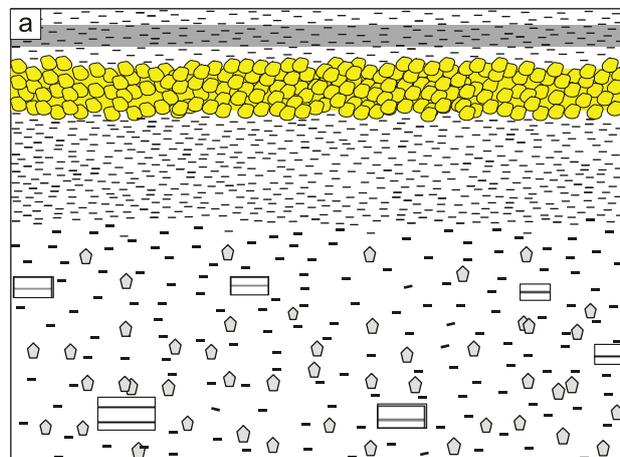
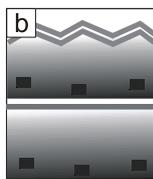
REM-Untersuchungen zeigen, dass Sideritkristalle in den mikritischen Laminen des Siderittyps A entweder reiskornförmig und teilweise schuppig oder zu rundlichen Aggregaten zusammengefügt und 1 bis 10 μm lang sind (Taf. 13A–D, vgl. WUTTKE 1983, WEBER 1988, GOTH 1990, LIEBIG 1998). Sie besitzen nie eine glatte Kristalloberfläche. WEBER (1988) beschreibt zusätzlich zylindrische, schuppig aussehende Kristalle mit "abgebrochenen" bis warzigen Enden, die maximal 10 μm lang werden.

In Laminen von Siderittyp A ist die Porosität generell hoch und die Kompaktion gering. Poren sind vielfach größer als Sideritkristalle (Taf. 12F). Oft treten nur leichte Korn-zu-Korn-Kontakte zwischen Sideritkristallen auf (Taf. 13A, C) und die Laminen enthalten Opal-CT-Lepisphären, welche vorwiegend nahe der Grenze zum über- oder unterlagernden Schwarzpelit auftreten (Taf. 13E, F). Eine Zementierung des Siderits durch diese Lepisphären, wie sie von GOTH (1990) postuliert wurde, konnte nicht beobachtet werden.

Pollen sind selten auf und kaum kompaktiert. Mehrfach konnten auch einzelne Chrysophyceen-Zysten nachgewiesen werden (Taf. 13G), die ansonsten in Messel nur aus einem Krokodilschädel bekannt sind (LIEBIG et al. 1996).

Abb. 6.32: a: Schematische Darstellung von Siderittyp B in Messel nach makroskopischer Beschreibung. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp B zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen

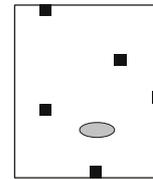


Typ B: Sideritlaminae über gradiertem Resediment: Relativ viele Resedimente aus FB Messel 01, die Intra- und vor allem auch Extraklasten führen, werden durch eine, seltener auch mehrere ebene Sideritlaminae überdeckt (Abb. 6.32, Taf. 13H). Die Laminae entsprechen makroskopisch Siderittyp A1. Dünnschliffe wurden nicht untersucht.

Typ C: Kleine Linsen und isolierte Sideritkristalle treten ober- und unterhalb von Sideritlaminae oder isoliert im Sediment auf (Abb. 6.30a, 6.33, Taf. 12A). Die Linsen sind von

knotiger bis langgestreckter, dünner Gestalt. Einzelkristalle sind häufig reiskornförmig und etwa 5 bis 10 µm groß (Siderittyp nach GOTH 1990).

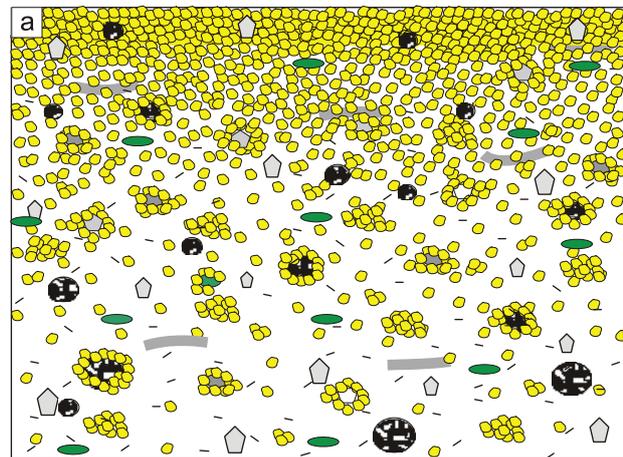
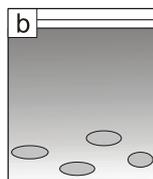
Abb. 6.33: Icon von Siderittyp C zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Auf verschiedenen Schichtflächen treten nach WEBER (1988, Siderittyp 4) und GOTH (1990, Teil des ersten Siderittyps) Würmchenartige Strukturen von Siderit mit einer maximalen Länge von 2 mm auf. Sie wurden als lithifizierte Koprolithen von Schnecken interpretiert (GOTH 1990).

Abb. 6.34: a: Schematische Darstellung von Siderittyp D in Messel. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp D zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



Typ D: Gradueller Übergang von tuffitisch-schwarzpelitischem Hintergrundsediment zu Siderit konnte in FB Messel 01 mehrfach beobachtet werden. Das Hintergrundsediment besteht aus gradiertem, siltig-feinsandigen Schwarzpelit. Der Siderit bildet zunächst einzelne Linsen, die teilweise Minerale wie Quarz oder Glimmer umhüllen und Aschepartikel ersetzen (Taf. 14A). Zum Hangenden nimmt der Sideritanteil zu, bis das Sediment vollständig aus Siderit besteht, aber immer noch reich an detritischem Material ist (Abb. 6.34, Taf. 14B).

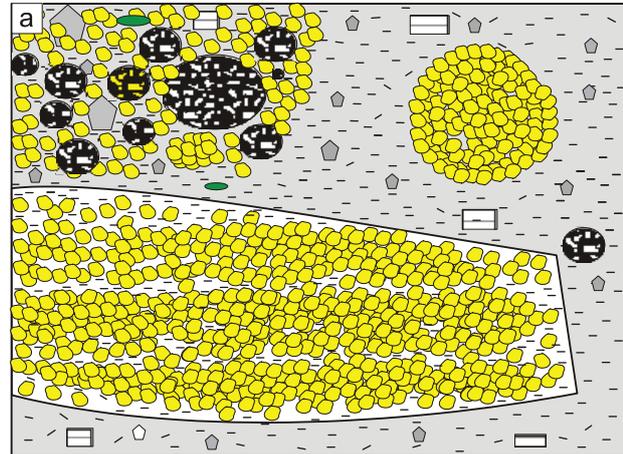
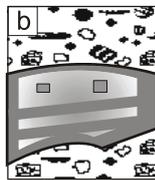
Typ E: Innerhalb eines intraklastdominierten Schuttstromsediments im zwischen sogenannter unterer und mittlerer Messel-Formation treten **Sideritanreicherungen in Schwarzpelitklasten:** auf. Während vergleichbare Klasten in den meisten Debiten einen variablen Anteil von Sideritlaminaen besitzen, kommen in diesem Abschnitt entweder fast vollständig aus Siderit bestehende oder aber komplett sideritfreie Schwarzpelitklasten vor. Sowohl sideritführende als auch sideritfreie Klasten sind laminiert. Etwa 1 mm vom Rand der sideritführenden Klasten entfernt ist ein etwas diffuser Übergang zu Schwarzpelit

vorhanden. Die Abgrenzung des Schwarzpelits zum Hintergrundsediment ist deutlich und scharf (Abb. 6.35a unten, Taf. 14C).

In anderen Debriten treten rundliche bis unregelmäßige, 5 bis 10 cm große, klastenartige Sideritanreicherungen auf (Taf. 14D). Teilweise sind sie zoniert (Abb. 6.35a rechts) und besitzen ovale Hohlräume mit bis zu 1,5 cm Länge und wenigen Millimetern Höhe.

Abb. 6.35: a: Schematische Darstellung von Siderittyp E in Messel. Rechts und unten, basierend auf der makroskopischen Beschreibung.

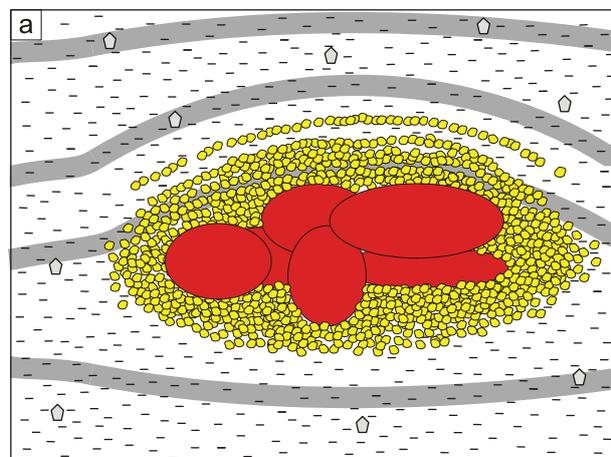
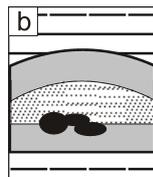
b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen



Wie auch in Enspel, werden in Messel Abschnitte eines Tuffits unterhalb des ersten Schwarzpelits unterschiedlich stark durch Siderit zementiert (Abb. 6.35 links, Taf. 14E). In den oft stark alterierten, kugeligem Aschen des Tuffits und anderen instabilen Klasten treten Sideritkristalle isoliert oder vollständig ersetzend auf (Taf. 14F). Die Kristalle sind meist unregelmäßig bis rhomboedrisch und etwa 10–100 µm groß (Taf. 14G). In dichten Bereichen und bei Ersetzen von Vorläufermineralen sind sie mikritisch und bilden unregelmäßige Aggregate (Taf. 14F). Die Sideritkristalle sind im Gegensatz zu solchen aus Schwarzpelit nicht gelblich sondern farblos.

Abb. 6.36: a: Schematische Darstellung von Siderittyp F in Messel, basierend auf der makroskopischen Beschreibung. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp F zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ F. Sideritanreicherungen in der Umgebung von Knochenresten (Abb. 6.36, vgl. WUTTKE 1983, WEBER 1988: Siderittyp 5, LIEBIG 1998). In FB Messel 01 bildet Siderit

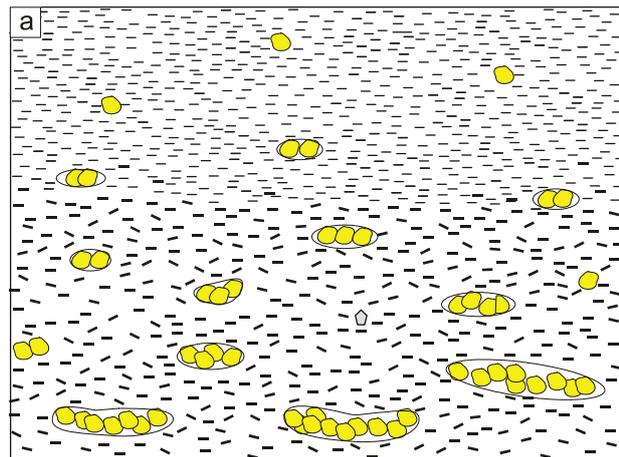
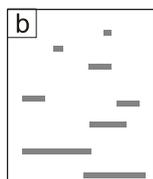
mehrfach eine relativ dünne Hülle um Knochenreste, die einen relativ diffusen Übergang zum Hintergrundsediment besitzt (Taf. 14H). Pyrit wurde nicht beobachtet (Abb. 6.36).

Eine sehr viel detailliertere und hiervon teilweise abweichende Beschreibung liefert WEBER (1988). Von ihm wurden, ähnlich denen in Enspel, flach linsenförmige bis ovale Sideritanreicherungen nachgewiesen. Diese sind auf der Unterseite stets mächtiger als auf der Oberseite. WEBER konnte an seinem Probenmaterial zudem belegen, dass die Lamination in den Sideritanreicherungen nicht zerstört ist und die Laminae dicker sind als im Hintergrundsediment. Tritt Pyrit auf, so konzentriert er sich, wie in Enspel, auf den zentralen Teil der Sideritanreicherung. Sideritkristalle innerhalb dieser Sideritanreicherungen erreichen eine Größe von bis zu 100 µm und sind sehr häufig rundlich (WEBER 1988).

Auch sogenannte Hautschatten von Fossilien sind zum Teil sideritisiert (WUTTKE 1983). Von Wuttke konnten bis zu 20 µm große Kristalle mit vier Kristallformen unterschieden werden. Von blumenkohlartigen Kristallen nimmt er an, dass sie einen zentralen Hohlraum aufweisen.

Abb. 6.37: a: Schematische Darstellung von Siderittyp I in Messel, basierend auf der makroskopischen Beschreibung. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp I zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ I. In gradierten, schwarzpelitischen Resedimenten treten parallel zur Schichtung eingeregelt, bis zu einem Zentimeter lange, dünne **Sideritklasten** auf (Abb. 6.37), die Bruchstücken des Siderittyps A entsprechen (Taf. 12C, siehe auch WEBER 1988: Siderittyp 2, GOTH 1990: dritter Siderittyp). Zum Hangenden werden sie kleiner. Außer diesen Sideritklasten treten in schwarzpelitischen, gradierten Resedimenten nur Lamalginitklasten auf. Der Schwarzpelit ist massig. Dünnschliffuntersuchungen dieses Siderittyps wurden nicht durchgeführt.

Dieser Siderittyp wird von WEBER (1988, Siderittyp 2) als "Siderit-Flecken", von GOTH (1999) als Sideritfetzenlagen bezeichnet.

In FB Messel 2001 treten in den schwarzpelitfreien Abschnitten der liegenden klastischen Sedimente unterhalb von 140 m auch calcitzementierte Schichten und calcitische

Klufffüllungen auf, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Auffällig ist, dass Pyrit in diesen Sedimenten deutlich häufiger auftritt, als im Schwarzpelit.

6.3.2 Elementgeochemie

Aus zeitlichen Gründen wurden ausschließlich Siderittypen A und E untersucht. Ähnlich wie in Eckfeld, sind auch in Messel Sideritkristalle in Laminen von Siderittyp A teilweise eng mit Fremdmaterial verwachsen. Kristallzonierung beschränkt auf eine zentrale Mn-Anreicherung (siehe auch KUBANEK et al. 1988, BAHRIG 1989). Ca-Anreicherung nahe des Außenrandes von Kristallen, wie sie von KUBANEK et al. (1988) und BAHRIG (1989) beschrieben wurde, konnte in den von mir untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden.

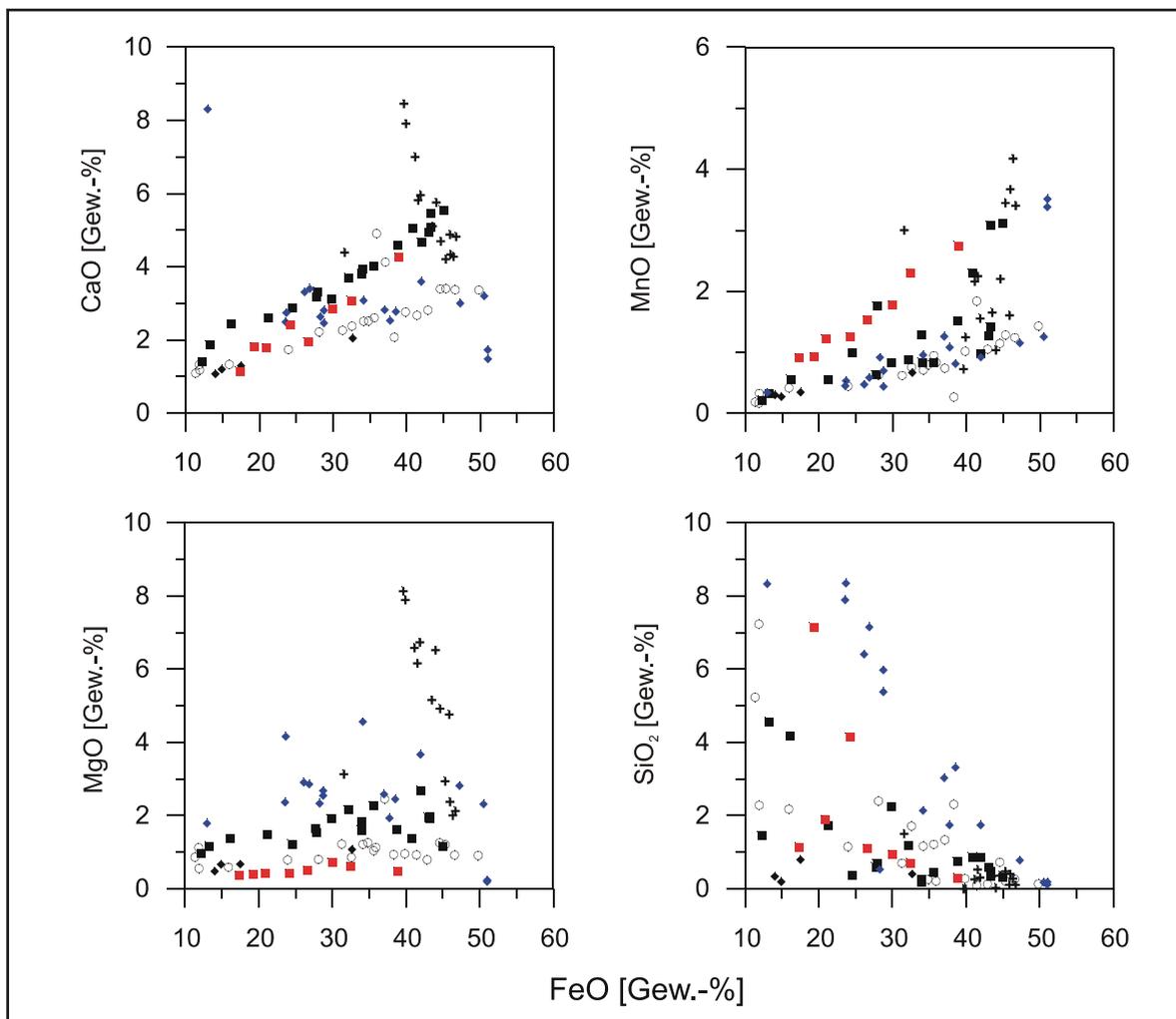


Abb. 6.38: Elementoxidgehalt, aufgetragen gegen den FeO-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Messel, Prinz von Hessen und Groß-Zimmern. Für jede Sideritanreicherung wurden mehrere Analysen durchgeführt. Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben.

CaO, MnO und eingeschränkt auch MgO weisen eine positive Kovarianz mit FeO auf. SiO₂ hingegen zeigt bei steigendem FeO-Gehalt einen deutlichen Rückgang. Auffällig ist, dass die Ca- und Mg-Werte von IN27: 41,43 m aus den liegenden klastischen Sedimenten und Prinz von Hessen sehr viel höher sind als die der übrigen Proben. Zur Legende siehe Abb. 6.40.

Während Mn und Fe praktisch vollständig dem Siderit angehören (Abb. 6.38), ist Mg nach Elementverteilungsbildern sowohl im Siderit als auch in den Siliziklastika vertreten, bei einem etwas höheren Anteil innerhalb der Siliziklastika. Dies zeigt sich auch, wenn man Mg gegen Si oder Al aufträgt, da eine signifikante Kovarianz fehlt (Abb. 6.39).

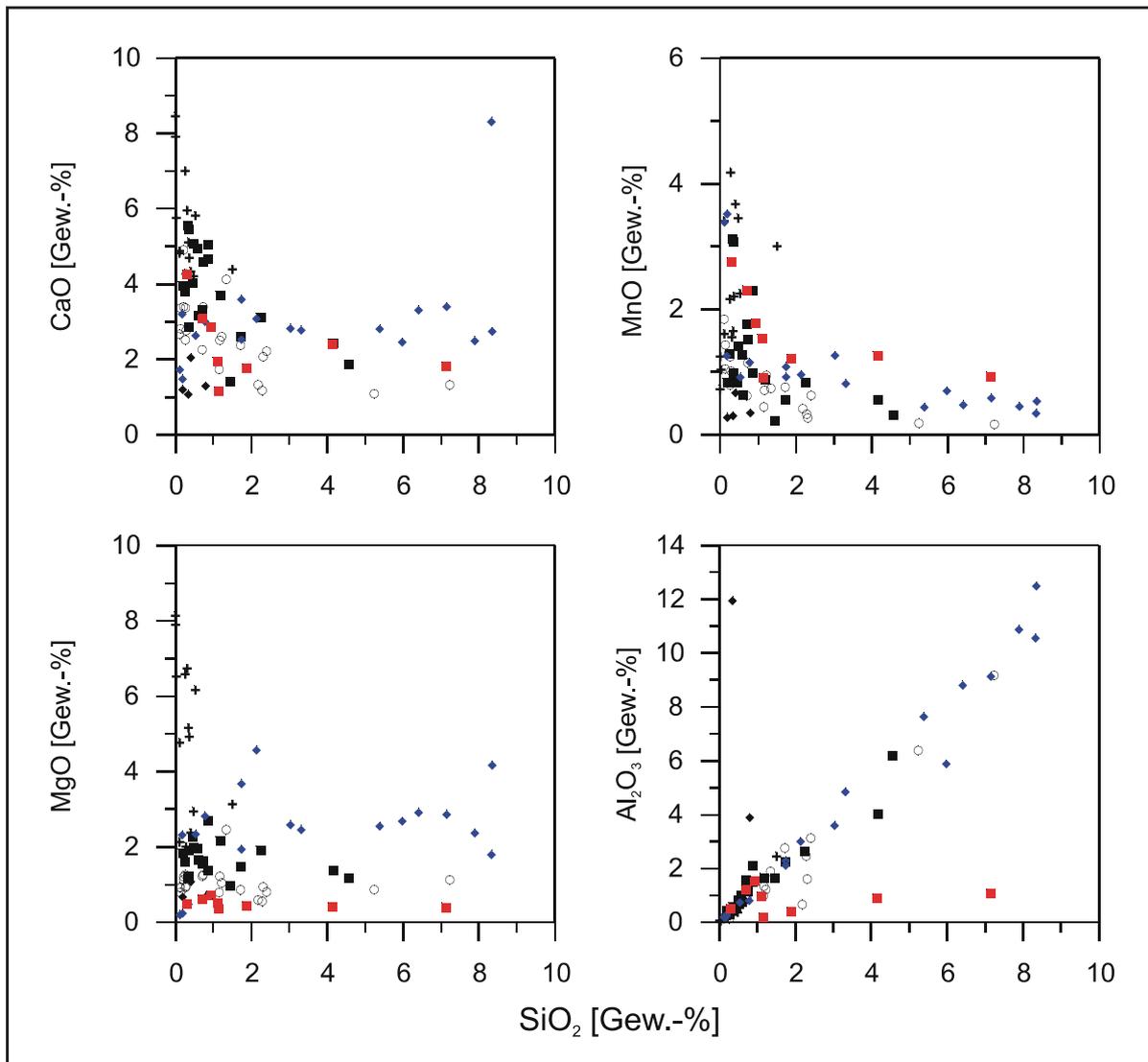


Abb. 6.39: Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den SiO_2 -Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Messel, Prinz von Hessen und Groß-Zimmern. Für jede Sideritanreicherung wurden mehrere Analysen durchgeführt. Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben.

Nur Al_2O_3 zeigt eine deutliche positive Kovarianz zu SiO_2 , die von MgO ist undeutlich und nur bei höherem SiO_2 -Gehalt gegeben. CaO und MnO zeigen beide eine undeutlich negative Kovarianz zu SiO_2 . Relativ hohe Werte treten für beide Oxide allerdings nur bei niedrigem SiO_2 -Gehalt auf. Es ist demnach zu vermuten, dass Ca und Mn sideritisch gebunden sind, Al dagegen silikatisch. Die Bindungsverhältnisse von Mg werden nicht klar. Zur Legende siehe Abb. 6.40.

Für die Bestimmung des MgCO_3 -Gehalts am Siderit, die auf grafischem Wege erfolgte, wurden nur Analysen mit einem FeO -Gehalt von über 35 Gew.-% herangezogen, da in solchen mit geringerem FeO -Gehalt eine weitere, wahrscheinliche silikatische, Mg-führende

Mineralphase, in welcher der Mg-Gehalt höher ist als im Siderit, an Bedeutung gewinnt (Abb. 6.40).

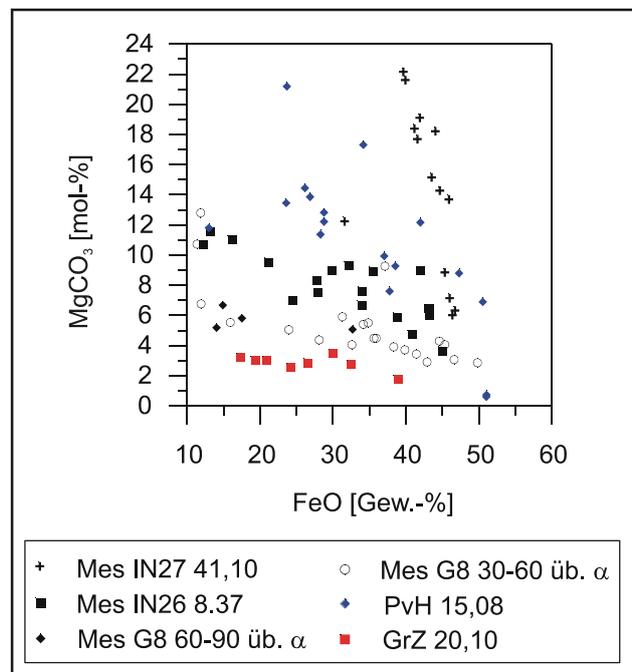
Demnach enthält der Siderit zwischen 4 und 23 mol-% MgCO_3 . Werte von über 10 % beschränken sich auf die Probe aus den liegenden klastischen Sedimenten. In allen anderen Sideritanreicherungen liegt der Anteil bei maximal 10 mol-%. Der CaCO_3 -Gehalt schwankt zwischen 6 und 14 mol-% und der MnCO_3 Gehalt liegt bei unter einem bis 7 mol-%. Ähnliche Werte erhält man, wenn nur Analysen in die Auswertung einbezogen werden, bei denen SiO_2 im Bereich von unter einem Gew.-% liegt.

Trotz der sehr wenigen, untersuchten Proben wird deutlich, dass Siderit aus den Bohrungen einen höheren Mg- und Ca-Gehalt aufweist als solcher aus Grabungsstellen (Abb. 6.39). Ein zum Hangeden abnehmender Nebenelementgehalt wurde auch von BHRIG (1989) beobachtet und bestätigt sich mit Salzsäuretests in FB Messel 01.

Die sehr gute Kovarianz von Al_2O_3 und SiO_2 legt nahe, dass vorwiegend Tonminerale wie Chlorit zwischen den Sideritkristallen auftreten.

Das Hintergrundsediment ist mit einem Anteil von durchschnittlich ca. 13,97 Gew.-% Fe_2O_3 ¹ gegenüber Sideritanreicherungen meist relativ arm an Fe (KUBANEK et al. 1988).

Abb. 6.40: Scheinbarer MgCO_3 -Gehalt von Sideritanreicherungen aus Messel, Prinz von Hessen und Groß-Zimmern, errechnet aus Mikrosondenanalysen, aufgetragen gegen den gemessenen FeO-Gehalt der jeweiligen Analyse. Hierzu wurde Mg als MgCO_3 [mol], neben Ca, Mn und Fe, vollständig dem Siderit zugerechnet. Die summe wurde auf 100 normiert und dann der prozentuale Anteil jedes Elements berechnet. Wie in den Elementverteilungsbildern und Abb. 6.38 und 6.39 wird deutlich, dass Mg zum Teil nicht sideritisch gebunden sein kann, da keine Zonierung der Sideritkristalle in Bezug auf Mg vorliegt. Auffällig ist der hohe MgCO_3 -Gehalt in der Probe aus den liegenden klastischen Sedimenten von Messel. Auch in Prinz von Hessen ist der Wert vergleichsweise hoch.

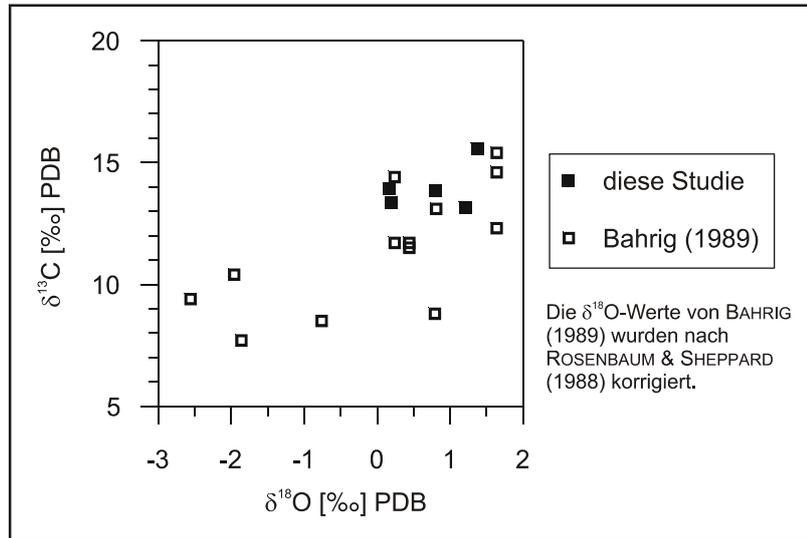


¹ Für die Analysen wurde nicht darauf geachtet, dass das Sediment sideritfrei ist.

6.3.3 Isotopengeochemie

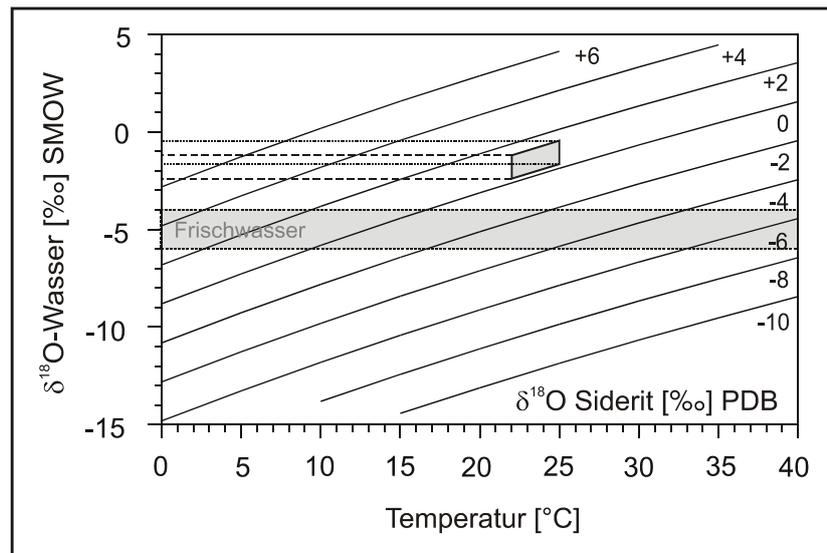
Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Siderits von Messel schwanken zwischen 13,14 ‰ und 15,55 ‰ (MW: 13,97 ‰), die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen 0,16 ‰ und 1,37 ‰ (MW: 0,75 ‰). Sie liegen in der selben Größenordnung wie die von BHRIG (1989) gemessenen Isotopenwerte (Abb. 6.41).

Abb. 6.41: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus Messel im Vergleich zu Daten von BHRIG (1989).



Alle untersuchten Sideritanreicherungen wurden unter methanogenetischen Bedingungen gefällt. Hinweise auf hydrothermalen Einfluss fehlen (vgl. BHRIG 1989). Die Anwesenheit methanogener Bakterien wurde auch durch MICHAELIS et al. (1988) und RULLKÖTTER et al. (1988) anhand von Biomarkern nachgewiesen.

Abb. 6.42: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Messel gefällt wurde. Die Berechnung erfolgte mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988, vgl. Tab. 5.2)



Für Berechnungen der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Ausgangswassers wurden aufgrund von paläontologischen Untersuchungen Werte von etwa 22 bis 25 °C zugrunde gelegt (WILDE pers. Mitt., ANDREASSON & SCHMITZ 1996, BUCHARDT 1978). Das

Wasser aus dem der Siderit gefällt wurde, hatte demnach eine isotopische Zusammensetzung von -2,4 bis -0,5 ‰ (SMOW, Abb. 6.42). Die Werte sind deutlich zu hoch für ein eozänes Frischwasser (Kap. 5.1). Berechnungen basierend auf den Daten von BAHRIG (1989) führen, von vier Proben abgesehen, ebenfalls meist zu unrealistisch hohen Werten.

Betrachtet man die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus BAHRIG (1989), so fällt ein undeutlicher, kovarianter Trend auf, der in dieser Studie, vermutlich aufgrund der wenigen und eng räumlich begrenzt genommenen Proben, nicht nachvollzogen werden konnte.

6.4. Prinz von Hessen

6.4.1. Petrographie

Hintergrundsediment

Verglichen mit den Sedimenten der übrigen Vorkommen ist der Schwarzpelit aus Grube Prinz von Hessen deutlich toniger (Taf. 15A, FELDER et al. 2001b), mit einem mittleren TOC-Gehalt von 3,4% (HARMS 1999). Im unteren Teil des Profils treten Lagen von Kohle auf, die eine Mächtigkeit von einigen Millimetern bis hin zu mehr als einem Meter erreichen können. Es handelt sich um umgelagertes Material, das vermutlich aus randlichen Bereichen des Sees stammt (HOFMAN pers. Mitt.). Verkieseltes Holz ist in Prinz von Hessen häufig und tritt in den übrigen Vorkommen gar nicht auf.

In Kontrast zum normalen Schwarzpelit ist das Sediment im Bereich der untersuchten, sideritführenden Abschnitte siltig-feinsandig und sehr reich an detritischem Material, wie Quarz und Glimmer. Teilweise treten auch vertonte, oft ovale Klasten und Tonklasten auf.

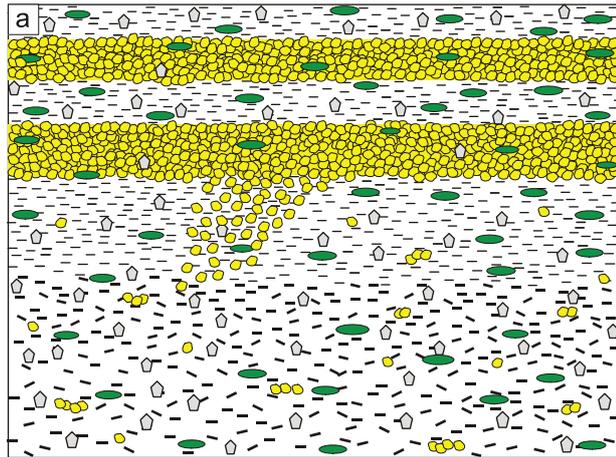
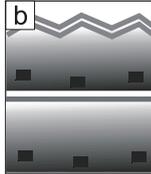
Das Sediment besitzt generell einen hohen Anteil an Pflanzendetritus; weitere Fossilien sind wenige Pollen sowie teilweise Chrysophyceen-Zysten und *Botryococcus*.

Siderit

Siderit ist in Prinz von Hessen vergleichsweise selten. Drei morphologisch-texturelle Siderit-typen konnten unterschieden werden.

Abb. 6.43: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminen von Siderittyp B in Prinz von Hessen. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp B zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.

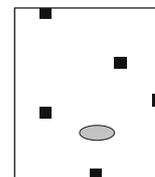


Typ B. Gradierter Schwarzpelit, überdeckt von Sideritlaminaen. Das Hintergrundsediment ist zunächst von Sand, mit Quarz, Glimmer und POM, zu Ton gradiert. Es enthält Sideritlinsen und rundliche sowie seltener auch reiskornförmige Einzelkristalle, die eine Größe von 15–40 μm erreichen. Überdeckt wird das gradierte Sediment von einer Wechselfolge aus sideritzementierten Ton- und sideritarmen Resedimentlaminaen, deren Dicke zum Hangenden hin abnimmt (Abb. 6.43). Die unterste Lamina besitzt an ihrer Unterseite eine flammenförmige Tasche, die in das Unter-lagernde hineinreicht (Taf. 15B).

Sideritkristalle erreichen eine Größe von 2–10 μm und sind unregelmäßig rundlich bis leistenförmig, in einigen Bereichen auch rhomboedrisch, mit einer Größe von bis zu 15 μm (Taf. 15C, D). Zwischen den Sideritkristallen sind teilweise sehr kleine Blättchen erkennbar, bei denen es sich sowohl um Tonminerale als auch POM handeln könnte (Taf. 15C).

Pollen sind in sideritreichen Laminaen dreidimensional erhalten, im übrigen Sediment dagegen stark zerdrückt.

Abb. 6.44: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



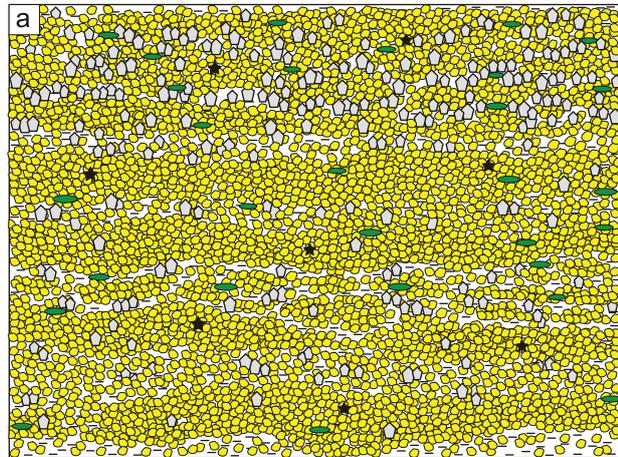
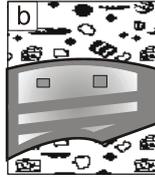
C. Einzelne Sideritkristalle (Abb. 6.44) treten bei 33,10 m in tonig alterierten Extraklasten eines Resediments auf. Die Kristalle sind etwa 10–20 μm groß und rundlich bis reiskornförmig. Meist bilden sie unregelmäßige Aggregaten (Taf. 15E).

E. Siderit zementiert, ähnlich wie in Eckfeld, siltigen Schwarzpelit, der fein- bis groblaminiert ist und mehrere flaserige Resedimentproblaminaen, enthält (Taf. 15F). Die Grob-

laminen sind reich an Quarzdetritus, Glimmer, Tonmineralen und POM. Neben dem Sideritzement treten auch mikritische Sideritlinsen auf (Abb. 6.45).

Abb. 6.45: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminen von Siderittyp E in Prinz von Hessen. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Sideritkristalle erreichen eine Größe von 2–10 μm und sind rundlich bis leistenförmig oder rhomboedrisch, mit einer Größe von bis zu 15 μm . Meist bilden mehrere Kristalle kleine, rundliche Aggregate, die im Zentrum mikritisch sind und/oder POM enthalten.

Weitere Siderittypen konnten in Prinz von Hessen nicht nachgewiesen werden.

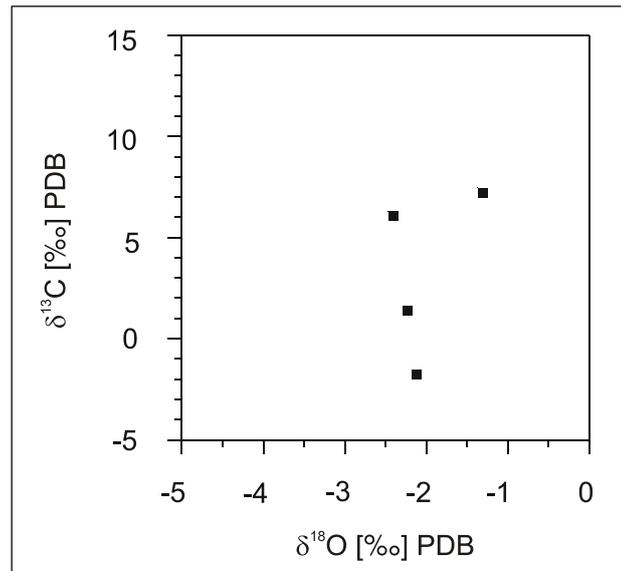
6.4.2 Elementgeochemie

Aus finanziellen Gründen konnte nur eine Probe untersucht werden. Diese gehört zu Siderittyp B. Mg ist dort zu einem Großteil karbonatisch gebunden, wie die fehlende Kovarianz zwischen dem Mg- und dem teilweise hohen SiO_2 -Gehalt der Probe deutlich macht (Abb. 6.39). Wie auch in Messel sinkt der scheinbare Mg-Gehalt an einem Analysenpunkt mit steigendem FeO-Gehalt deutlich (Abb. 6.40). Die Größenordnung von Fe-Rückgang und Mg-Zunahme sind vergleichbar, so dass vermutet werden kann, dass die Kristalle in Bezug auf Mg zoniert sind. Da keine Elementverteilungsbilder vorliegen, steht ein Nachweis hierfür aus.

Aufgrund der vorangegangenen Überlegungen wurde Mg vollständig dem Siderit zugerechnet. Im Mittel enthält der Siderit aus Prinz von Hessen demnach 77 mol-% FeCO_3 , 10 mol-% CaCO_3 , 2 mol-% MnCO_3 und 12 mol-% MgCO_3 . Die Elementverteilung zweier Analysen unterscheidet deutlich hiervon. MgCO_3 liegt dort im Mittel bei 0,7%, CaCO_3 bei 3,5% und MnCO_3 bei 6%.

Das Hintergrundsediment besitzt gegenüber dem Siderit, der im Schnitt 34 Gew.-% FeO enthält, nur etwa 8 Gew.-% Fe_2O_3 (HARMS 1999).

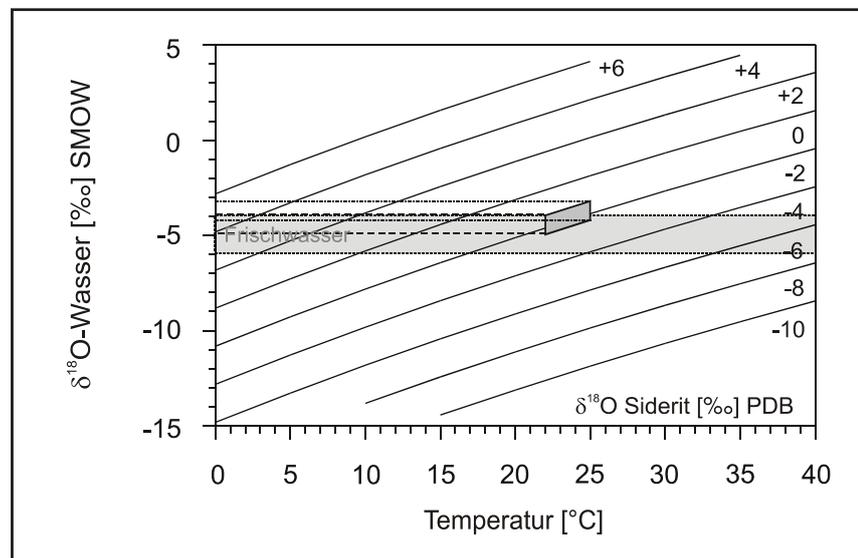
Abb. 6.46: $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von Sideritanreicherungen aus Prinz von Hessen. Der deutlich höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Wert stammt aus einem Bereich nahe der Basis der Schwarzpelitsedimente bei 53 m, die übrigen drei aus einem Teufenbereich zwischen 15 und 24 m.



6.4.3 Isotopengeochemie

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte reichen von $-1,79$ ‰ bis $+7,22$ ‰ (MW: $+3,22$ ‰). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen bei $-2,41$ ‰ bis $-1,31$ ‰ (MW: $2,01$ ‰), d.h. ihre Variabilität ist erheblich geringer als in den bislang vorgestellten Seen (Abb. 6.46).

Abb. 6.47: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit von Prinz von Hessen gefällt wurde. Die Berechnung erfolgte mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988), vgl. Tab. 5.2.



Pyrit tritt in den Sideritanreicherungen nur sehr untergeordnet auf und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind für Methanoxidation deutlich zu hoch. Aus diesem Grund lassen sie sich am ehesten durch ein Ausgangswasser erklären, das von wechselnden Anteilen an methanogen gebildetem und aus der Fe-Reduktion stammendem CO_2 geprägt war (vgl. Tab. 5.7, Kap. 8.2).

Berechnungen der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Ausgangswassers nach CAROTHERS et al. (1988) ergeben bei einer Temperatur von 22 °C Werte von - 5,0 ‰ bis -4,0 ‰ [SMOW], bei einer Temperatur von 25 °C, -4,2 ‰ bis -3,2 ‰ (Abb. 6.47). Vor allem die Werte bei 22 °C, wie auch ihre geringe Schwankungsbreite haben eine Größenordnung, die eozänes Frisch-wasser repräsentieren könnte.

6.5 Groß-Zimmern

6.5.1 Petrographie

Hintergrundsediment

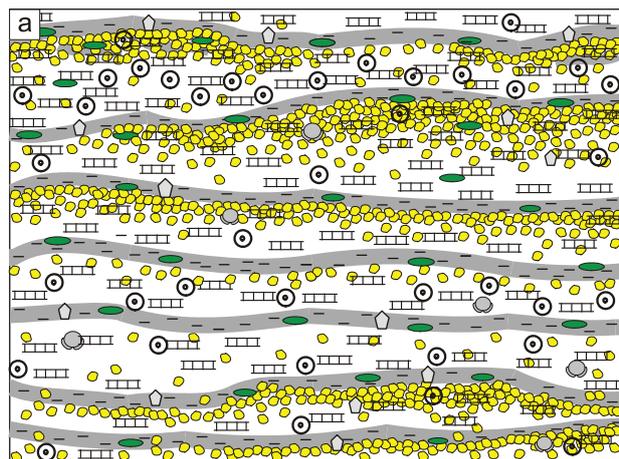
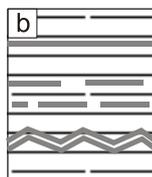
Schwarzpelit aus Groß-Zimmern ist sehr gering verfestigt und extrem reich an Wasser. Er ist sehr häufig umgelagert, in einzelnen Abschnitten laminiert und z.T. diatomitisch. Sein TOC-Gehalt liegt im Mittel bei 24,5% (HARMS 1999).

Im untersuchten Dünnschliff ist das Sediment diatomitisch, mäßig bis schlecht, wellig laminiert und extrem reich an Chrysophyceen-Zysten. Die Laminen werden von Diatomit- und organikreichen Tonmineralsublamina aufgebaut.

Siderit

Abb. 6.48: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminen von Siderittyp A in Groß-Zimmern. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ A. Sideritlinsen: Siderit ist innerhalb des diatomitischen Teils der Laminen zu locker gepackten Linsen und schlierigen Lagen angereichert, welche die Sublamina nicht ganz ausfüllen und überwiegend im Grenzbereich zur organik- und relativ detritusreichen Sublamina auftreten (Abb. 6.48, Taf. 15G). Auch Sideriteinzelkristalle und isolierte Aggregate konnten beobachtet werden (Taf. 15H). Die Kristalle sind rhomboedrisch bis

rundlich mit einer Größe von 10 bis 20 μm und treten innerhalb der Linsen meist zu kleinen Aggregaten angereichert, seltener auch isoliert auf. In Sideritanreicherungen ist immer auch detritisches Material vorhanden.

Weitere Siderittypen konnten nicht nachgewiesen werden.

6.5.2 Elementgeochemie

Der CaCO_3 -Gehalt des Siderits liegt zwischen 7 und 11 mol-% (MW: 9,5 mol-%). Der MnCO_3 -Gehalt ist ebenso relativ hoch und bewegt sich zwischen 4 und 6 mol-% (MW: 5 mol-%), während MgCO_3 1,5–3,5 mol-% (MW: 2,8 mol-%) erreicht. Demgegenüber enthält das Hintergrund-sediment, soweit bislang untersucht nur 9,91 Gew.-% Fe_2O_3 (HARMS 1999).

Die untersuchte Probe enthält meist nur wenig silikatisches Material. Al_2O_3 und SiO_2 weisen gute Kovarianz untereinander auf. Allerdings ist das Al/Si-Verhältnis, verglichen mit anderen Proben, ausgesprochen gering (Abb. 6.39). Dies ist Hinweis darauf, dass vorwiegend Diatomeen und nur wenige Tonminerale zwischen den Sideritkristallen auftreten.

6.5.3 Isotopengeochemie

Es wurden keine Isotopenwerte gemessen, da zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand.

6.6 Offenthal

6.6.1 Petrographie

Hintergrundsediment

Da kein Dünnschliff des schwarzpelitischen Sediments erstellt wurde, kann über das Hintergrundsediment nur gesagt werden, dass es von einem tonigen, laminierten bis umgelagerten Schwarzpelit gebildet wird, dessen TOC-Gehalt im Schnitt bei 24,7% liegt. Fe_2O_3 erreicht im Hintergrundsediment maximal 9,8 Gew.-% (HARMS 1999).

Siderit und Calcit

Makroskopisch ist in Offenthal Siderittyp A mit bis zu einem Millimeter mächtigen Laminen vertreten, die teilweise auch gruppiert sind (Abb. 6.49).

Abb. 6.49: a: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.

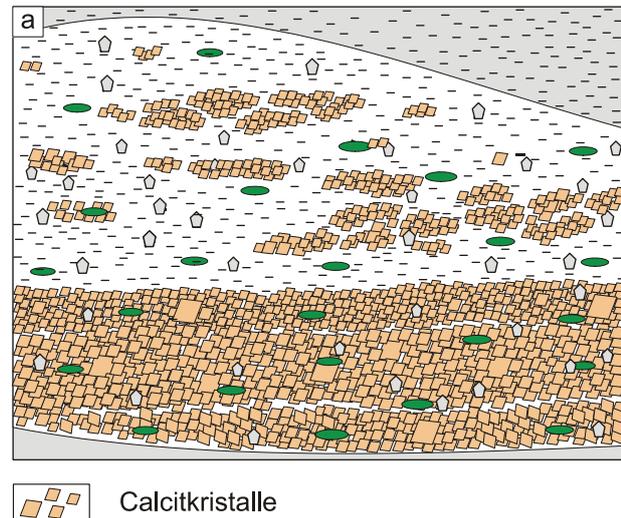
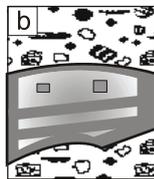


Calcit tritt unterhalb von 16,40 m in etwa 15 cm großen Klasten auf (Abb. 6.50, Taf. 16A). Es besteht eine deutliche Ähnlichkeit dieser Calcitanreicherungen mit Siderittyp E.

Hintergrundsediment ist tuffitischer, teilweise sandiger Schwarzpelit. Innerhalb der Klasten wechseln Abschnitte, in denen nur carbonatische Linsen auftreten (Taf. 16B) und komplett calcitische Laminae (Abb. 6.50, Taf. 16A). Mehrfach ist das Ersetzen von Vorläufermineralen oder instablen, tuffitischem Material durch Calcit erkennbar (Taf. 16C). Der ersetzend gewachsene Calcit kann sowohl mikritisch als auch sparitisch sein.

Abb. 6.50: a: Schematische Darstellung der Calcitanreicherungen aus Offenthal. Diese entsprechen Siderittyp E.

b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



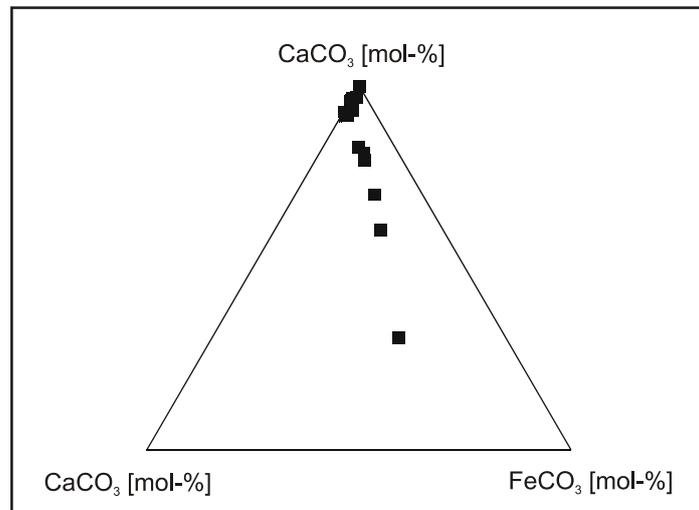
Die Kristalle sind rhomboedrisch, teilweise mit gut ausgebildeter Kristallform, bei ersetzendem Wachstum auch leistenförmig oder rundlich. Sie besitzen eine Größe von 5–150 μm . Insbesondere zwischen den Laminae schwankt die Kristallgröße relativ stark. Sie ist aber auch innerhalb der Laminae nicht ganz einheitlich (Taf. 16D). Die Calcitkristalle fluoreszieren im Gegensatz zu denen der anderen Karbonatanreicherungen unter UV-Licht (Taf. 16E).

In einer der Karbonatanreicherungen treten stengelige Gebilde auf, die eine Länge von bis zu mehreren hundert Mikrometern erreichen. Ihre Dicke liegt in der Regel bei 5 μm (Taf. 16F). Da nie runde Querschnitte auftreten, könnte es sich um Fragmente größerer Pflanzenreste handeln. POM ist partienweise häufig.

6.6.2 Elementgeochemie

Ein Großteil der Calciumkarbonatkristalle hat einen sehr niedrigen Nebenelementgehalt. Mehrfach treten aber auch Analysen auf, die durch einen deutlich erhöhten FeCO_3 - und MgCO_3 -Gehalt gekennzeichnet sind (Abb. 6.51, Anhang E1). CaCO_3 liegt zwischen 30 und 99 mol-% (MW: 85,5 mol-%), FeCO_3 zwischen deutlich unter einem und 42 mol-%. (MW: 7 mol-%) und MgCO_3 erreicht 0 bis 24 mol-% (MW: 7 mol-%, Anhang E1). Die übrigen Elemente, einschließlich Mn (maximal 1,5 mol-%, MW: 0,4 mol-%), sind von untergeordneter Bedeutung.

Abb. 6.51: Verteilung von Nebenelementen in einer Calcitanreicherung aus Offenthal (Off 18,40). Einige Kristalle sind relativ reich an FeCO_3 .



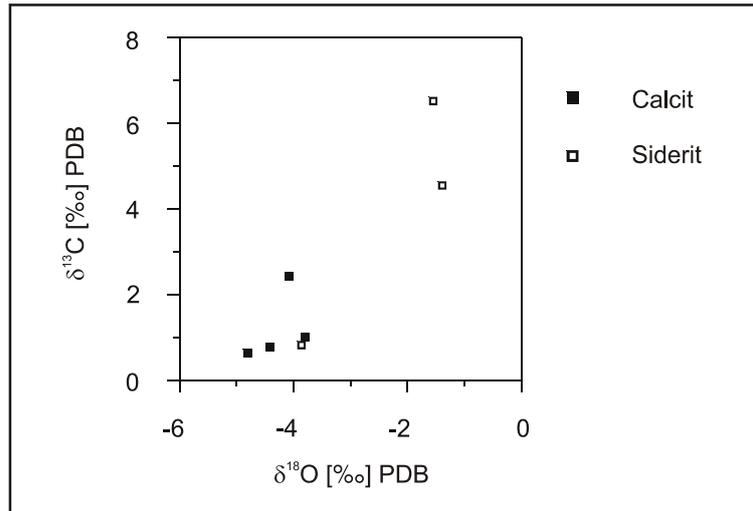
Da keine Elementverteilungsbilder aufgenommen wurden, lässt sich nicht sagen, ob Kristallzonierung zu den stark streuenden Werten geführt hat. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der wechselnden Karbonatzusammensetzung bietet das Auftreten ersetzend wachsender Kristalle.

SiO_2 und Al_2O_3 erreichen meist weniger als ein und nur in einer Analyse über 4 Gew.-%. Sie weisen eine ausgesprochen gute Kovarianz auf, d.h. auch hier treten zwischen den Karbonatkristallen vorwiegend Silikatminerale auf.

6.6.3 Isotopengeochemie

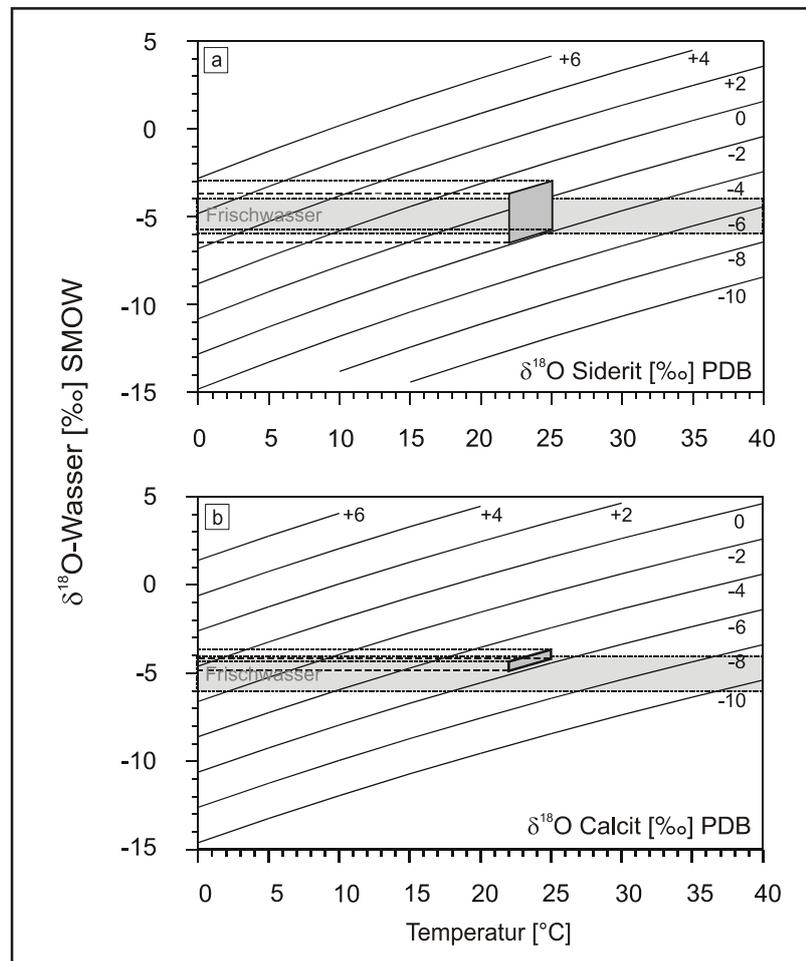
Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen zwischen +0,81 und + 6,51 ‰ (MW: +3,95 ‰, Abb. 6.52). Sie legen, wie in den übrigen Vorkommen, eine methanogene Entstehung des Siderits, teilweise mit deutlicher Beteiligung von Typ a OM-Abbauprozessen (vgl. Tab. 5.7, Kap. 8.2), nahe, da Hinweise auf vulkanogenen Einfluss fehlen.

Abb. 6.52: $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit- und Calcitanreicherungen aus Offenthal. Die Sideritprobe mit niedrigem Wertem stammt aus einem tuffitischen Resediment.



$\delta^{18}\text{O}$ erreicht Werte von -3,86 ‰ bis -1,39 ‰ (MW: -2,27‰). Die Berechnung der Isotopie des Ausgangswassers nach CAROTHERS et al. (1988) ergibt bei einer angenommenen Temperatur von 22 °C, eine sauerstoffisotopische Zusammensetzung von -6,5 ‰ bis -3,7 ‰. Legt man Temperaturen von 25 °C zugrunde, so erhält man Werte zwischen -5,8 ‰ und -3,0 ‰ (Abb. 6.53). Die berechnete isotopische Zusammensetzung ist realistisch bis geringfügig zu hoch für ein eozänes Frischwassers (vgl. Kap. 5.1).

Abb. 6.53: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem Siderit und Calcit von Offenthal gefällt wurden. Die Berechnung für Siderit erfolgte mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988), die für Calcit mit der Gleichung O'NEIL et al. (1969), vgl. Tab. 5.2.



Die Isotopenwerte des Calcits bewegen sich zwischen +0,63‰ und +2,41 ‰ (MW: +1,2 ‰) für $\delta^{13}\text{C}$ sowie -5,76 ‰ und -5,14 ‰ (MW: -4,27‰) für $\delta^{18}\text{O}$. Sie sind, von einer Ausnahme abgesehen, niedriger als die Isotopenwerte des Siderits (Abb. 6.52).

Berechnet man die Zusammensetzung des Ausgangswassers nach O'NEIL et al. (1969), so erhält man -4,9 ‰ bis -4,4 ‰ für 22 °C und -4,2 ‰ bis -3,7‰ für 25 °C (Abb. 6.53). Insbesondere die niedrigen Werte könnten dem eozänen Frischwasser entsprechen.

6.7. Baruth

6.7.1 Petrographie

Hintergrundsediment

I) Unterhalb von 74 m besteht das Hintergrundsediment aus einem tonigen bis siltig-sandigen, laminierten, diatomitischen Schwarzpelit mit zum Hangenden abnehmendem Resedimentanteil. Der Schwarzpelit ist im Bereich der untersuchten Dünnschliffe teilweise sehr reich an Chrysophyceenzysten, Schwammnadeln und zentralen Diatomeen.

II) Oberhalb von 74 m ist der Schwarzpelit diatomitisch. Die wellige Lamination wird durch eine rhythmische Abfolge von Diatomeenlagen und tonig-siltigen, meist alginitischen Sublaminen mit viel Pflanzendetritus aufgebaut. Die diatomitischen Sublaminen sind i.d.R. ausgesprochen arm an Fremdmaterial außer Siderit. In Laminen, in denen *Botryococcus*-Algen auftreten, ist das Sediment weitgehend sideritfrei.

An Fossilien treten neben unterschiedlichen Diatomeen und *Botryococcus* auch Schwammnadeln, Pollen und Blattreste auf.

Siderit

Folgende vier morphologisch-texturellen Typen der Sideritanreicherung konnten unterschieden werden:

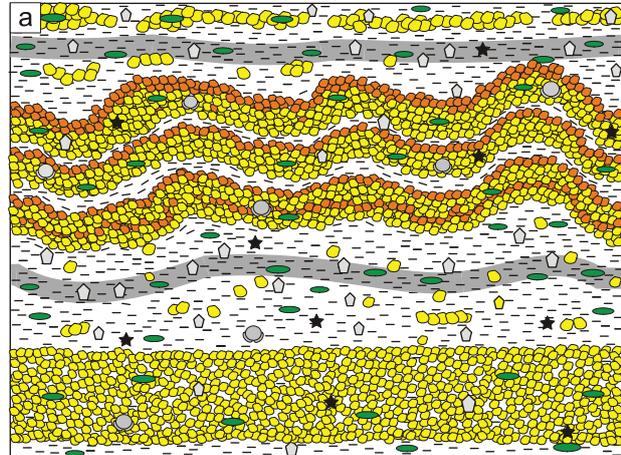
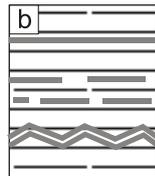
Typ A. Sideritlaminen und -linsen:

1: Sideritlaminen in Schwarzpelit von Typ I sind oft wellig-krumpelig und halten auf Dünnschliffbreite aus (Taf. 16G). In einigen Fällen ist nur ein Teil der Sublaminen wellig (Taf. 16H). Die Laminen erreichen eine Mächtigkeit von 1–4 mm und bestehen i.d.R. aus drei bis sieben Sublaminen (Abb. 6.54 Mitte, Taf. 16G, 17A). Sie treten aber auch einzeln auf. Sublaminen sind meist nur undeutlich durch dünne Schwarzpelitlagen voneinander abgegrenzt, so dass eine Lamine makroskopisch relativ homogen erscheint. Die Sublaminen enthalten

relativ wenig mineralischen Detritus und viel kleines POM (Taf. 17A). Sie sind sehr oft zoniert, d.h. jeweils an ihrem Top sekundär stärker oxidiert als im oberen Teil. Auch Porosität und POM-Gehalt variieren.

Abb. 6.54: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminen von Siderittyp A in Baruth. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Neben wellig-krumpeligen treten in Schwarzpelit von Typ I auch ebene Laminen auf, von denen eine untersucht wurde. Diese besitzt an ihrer Basis eine 0,1 mm mächtige, dichte, leicht wellige Sublamine (Abb. 6.54 unten, Taf. 17B). Die Form der Sideritkristalle ist, außer an der Untergrenze, in der basalen Lage lichtoptisch nicht erkennbar, da der Siderit dicht und mikritisch ist. Es sind jedoch rundliche Strukturen vorhanden (Taf. 17B), bei denen es sich möglicherweise um Kristallaggregate handelt. Der größte Teil der Lamine besteht aus lose gepackten, meist kugeligen, 10–30 μm großen Sideritaggregaten. Vereinzelt treten auch deutlich größere Kristalle auf. Dazwischen befinden sich variable Anteile an POM und unregelmäßig rundliche Poren, welche vielfach größer sind als die Sideritkristalle und Kristallaggregate (Taf. 17B). Teilweise bildet POM auch den Kern von Sideritkristall-Aggregaten. Abgeschlossen wird die Lamine durch eine Alginittlage.

Oberhalb der Sideritlamine ist das Hintergrundsediment stark sideritisiert, was makroskopisch nicht erkennbar wird.

Des Weiteren treten in Schwarzpelittyp I dünne Laminen auf, die teilweise aus perl-schnurartig aufgereihten, bis zu 0,5 mm dünnen, langgestreckten Linsen bestehen (Abb. 6.54 oben). Sie sind meist relativ reich an Detritus vor allem POM (Taf. 17C).

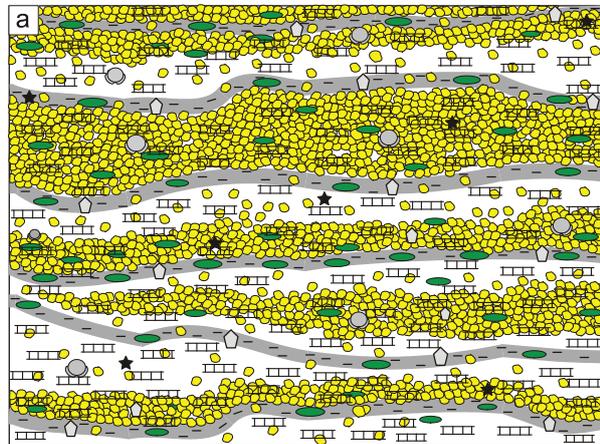
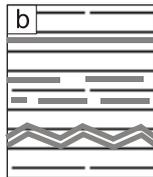
Die Sideritkristalle sind in allen Laminen meist 5–20 μm , in seltenen Fällen auch bis zu 40 μm groß. Sie sind entweder von unregelmäßig-rundlicher Gestalt und bestehen aus submikrometergroßen, rundlichen Kristalliten, so dass sie blumenkohlartig wirken (Taf. 17D, E), oder sie sind weizen- bis reiskornförmig und schuppig mit einer maximalen Größe von 10 μm (Taf. 17D). Gut ausgebildete Kristallflächen treten nicht auf.

In verschiedenen Fällen konnte das Ersetzen von Vorläufermineralen durch Sideritkristalle beobachtet werden (Taf. 17F). Pollen sind nicht zerdrückt (Taf. 17G).

2: In diatomitischem Sediment von Schwarzpelittyp II sehen die laminenparallelen Sideritanreicherungen etwas anders aus als in Typ I (Abb. 6.55). Sideritlinsen und Laminae sind vorwiegend im diatomitischen Teil der Laminae vertreten. Dort können sie ausschließlich an Basis oder Top im Übergangsbereich zum alginitischen Schwarzpelit gebunden sein oder die gesamte diatomitische Sublaminae ausfüllen (Taf. 17H, 18A). Seltener ist Siderit sowohl im diatomitischen als auch im alginitisch-siliziklastischen Teil einer Laminae vertreten (Abb. 6.55). Während der Siderit in diatomitischen Sublaminae dicht und mikritisch ist, treten in den siliziklastisch-alginitischen Sublaminae vorwiegend laminenförmig angereicherte Kristallaggregate und Einzelkristalle auf (Taf. 17H, 18A).

Abb. 6.55: a: Schematische Darstellung verschiedener Laminae von Siderittyp A2 in Baruth. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.

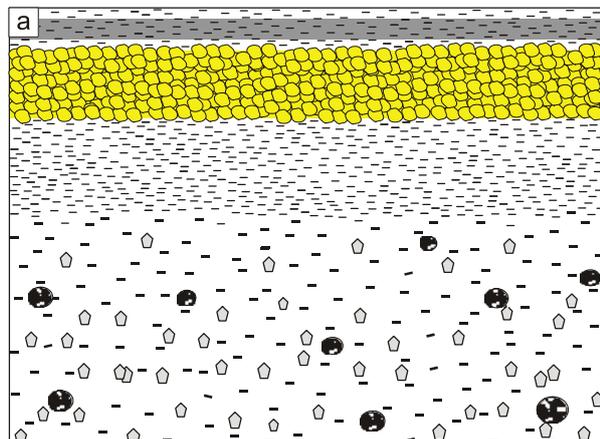
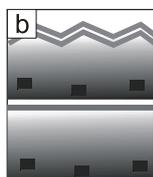


Die Sideritkristalle sind reiskornförmig, mit einer maximalen Länge von 10 µm oder unregelmäßig rundlich und 10-30 µm groß.

3. Neben den rein sideritischen, treten in Schwarzpelit auch calcitisch-sideritische Laminae auf (Taf. 18B). Sie sind auf eine Tiefe unterhalb von etwa 210 m beschränkt und bestehen aus kleinen Linsen (Abb. 6.58 oben). Soweit erkennbar, ersetzen diese Linsen kollabierte Lapilli (Taf. 18C). Die rhomboedrischen bis rundlichen Kristalle sind 10–40 µm groß.

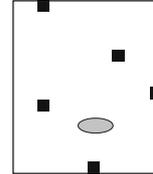
Abb. 6.56: a: Schematische Darstellung von Siderittyp B in Baruth nach makroskopischer Beschreibung. Für die Legende siehe Anhang G.

b: Icon von Siderittyp B zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ B. Sideritanreicherung über Resediment: Siderit ist im Schwarzpelit oberhalb eines siltig-sandigen Resediments angereichert (Abb. 6.56). Ein Dünnschliff dieses Siderittyps wurde nicht angefertigt, da nur wenig Material zu Verfügung stand. Das Hintergrundsediment besteht aus einem gradierten Tuffit.

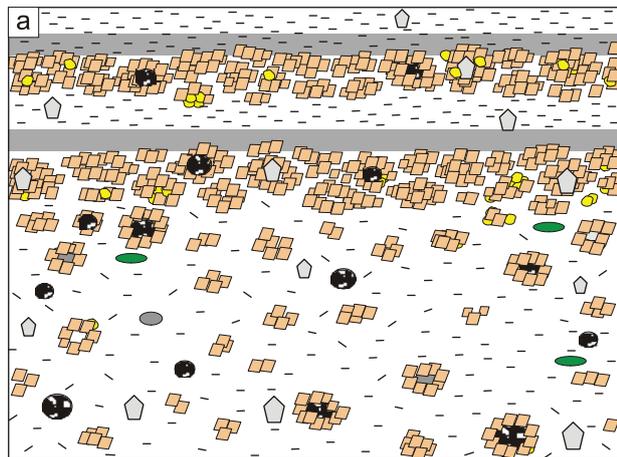
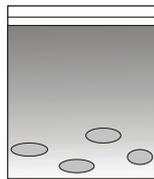
Abb. 6.57: Icon von Siderittyp C zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ C. Isolierte Sideritkristalle treten vorwiegend im Sediment zwischen den Laminen von Siderittyp A1 und 2 auf (Abb. 6.55, 6.57). Die Einzelkristalle sind in der Regel reiskornförmig und erreichen eine Größe von maximal 20 µm (Taf. 17C).

Abb. 6.58: a: Schematische Darstellung Calcitanreicherungen in Baruth, die Siderittyp A bzw. D entsprechen. Für die Legende siehe Anhang G

b: Icon von Siderittyp D zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ D. GradueUer Übergang von Hintergrundsediment zu Calcit bis Siderit ist auf tuffitische Schwarzpelitroblaminen unterhalb von etwa 210 m beschränkt. In diesem Sediment treten zunächst isolierte Calcitlinsen auf. Nahe der Obergrenze nimmt deren Anteil dann schnell zu, bis das Sediment ausschließlich aus Karbonatlinsen besteht (Abb. 6.58, Taf. 18D). Diese ersetzen glasige, vulkanische Aschen (Taf. 18D) und enthalten in wenigen Fällen noch relativ frische Minerale wie Quarz. Wo ehemalige Blasenräume gefüllt werden, ist der Calcit rundlich. Mehrfach wurden auch Kristallaggregate mit zentralem Hohlraum beobachtet (Taf. 18E). Die Kristalle erreichen eine Größe von 20 bis 80 µm. In dichten Abschnitten können sie auch mikritisch sein. Hohlraumfüllende Kristalle sind teilweise größer als 100 µm.

Weitere Siderittypen konnten in Baruth nicht beobachtet werden.

6.7.2 Elementgeochemie

Wie bereits in Sideritanreicherungen aus Eckfeld und der Messel-Formation, tritt sowohl in als auch zwischen den sehr kleinen Sideritkristallen Mg auf (Abb. 6.59) und die Sideritkristalle sind in Bezug auf Mn zioniert. Der Mn-reiche Kristallkern ist rundlich bis rhomboedrisch und besitzt eine Größe von 3–4 μm (Abb. 6.60).

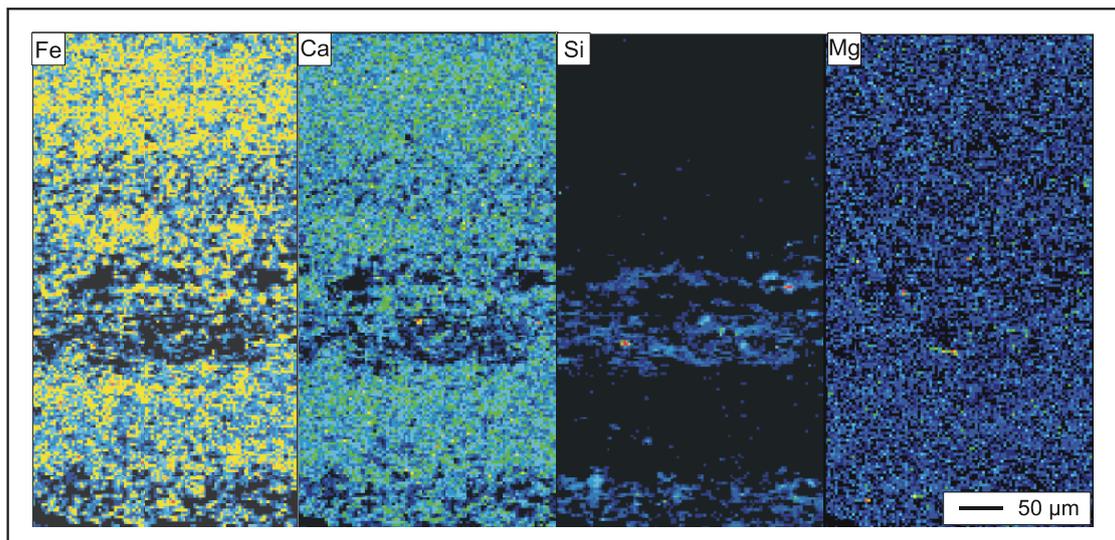


Abb. 6.59: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder einer Sideritlamine aus Baruth. Mg tritt sowohl in Siderit als auch im Silikat in etwa gleichen Anteilen auf (FB Baruth 157,50 m).

Da nur bei drei der fünf Proben im Karbonatprogramm auch SiO_2 gemessen wurde, sind Aussagen über den Elementgehalt im Siderit erschwert. Aus diesem Grund wurde der MgCO_3 -Gehalt des Siderits auf grafischem Wege ermittelt (Abb. 6.61, 6.62, 6.63).

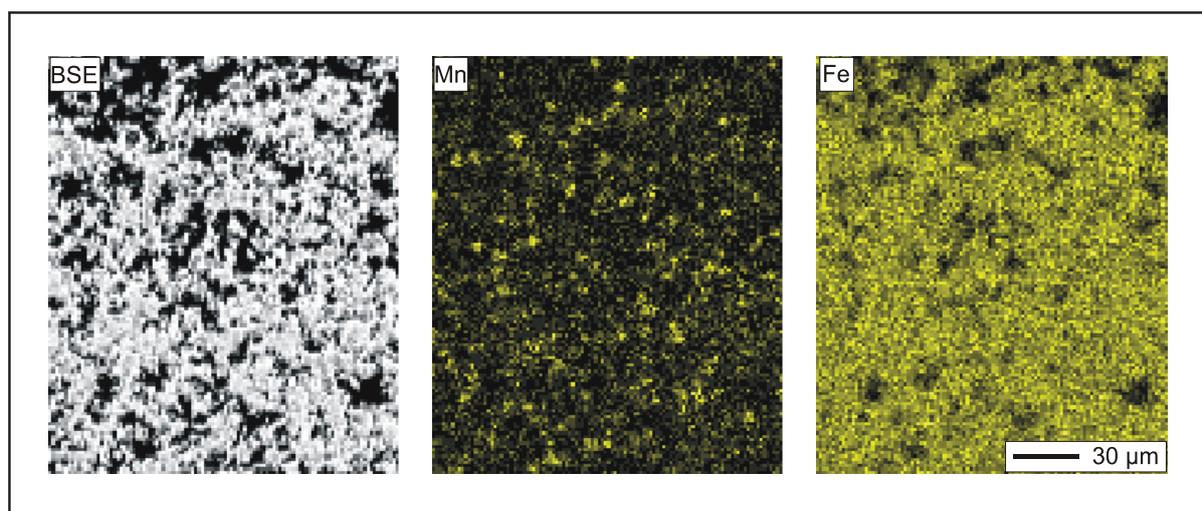


Abb. 6.60: REM-Elementverteilungsbilder von Sideritkristallen, die in Bezug auf Mn zioniert sind (FB Baruth 157,50 m).

Problematisch ist die Bestimmung der Elementverteilung im einzigen untersuchten Dünnschliff von Siderittyp All, da in der Summe nie mehr als 30 Gew.-%, einschließlich CO_2 erreicht wurden. Es zeigt sich, dass keine signifikante Kovarianz von MgO zu einem der anderen Elemente besteht (Abb. 6.61, 6.62). Auch die Bestimmung des scheinbaren MgCO_3 -Gehaltes hilft nicht weiter (Abb. 6.63). Hinzu kommt noch, dass MgO bei unter 0,2 Gew.-%, d.h. nahe der Nachweisgrenze der Mikrosonde, liegt. Eine Interpretation des Elementgehalts dieser Probe wurde daher unterlassen.

Von einer Ausnahme abgesehen enthalten die restlichen Sideritanreicherungen zwischen 80 und 95 mol-% FeCO_3 . CaCO_3 erreicht 2 bis 9 mol-% (MW: 6 mol-%), MnCO_3 0,3 bis 12 mol % (MW: 3 mol-%) und MgCO_3 deutlich unter ein bis etwa 5 mol-% (MW: ~3 mol-%).

Bei 232,28 m treten sowohl in enger Verwachsung als auch getrennt nach Laminen Calcit und Siderit auf (Abb. 6.64). Die Kristalle enthalten 5 bis 73 mol-% FeCO_3 (MW: 26 mol-%), 9 bis 96 mol-% CaCO_3 (MW: 63%), 0 bis 61 mol-% MnCO_3 (MW: 7 mol-%) und 0,8 bis 11 mol-% MgCO_3 (MW: 4 mol-%). Auffällig ist, dass die Analysenqualität in calcitischen Kristallen deutlich besser ist als in sideritischen und an Analysenpunkten mit Siderit stets auch relativ viel SiO_2 (bis >10 Gew.-%) auftritt (Anhang E1).

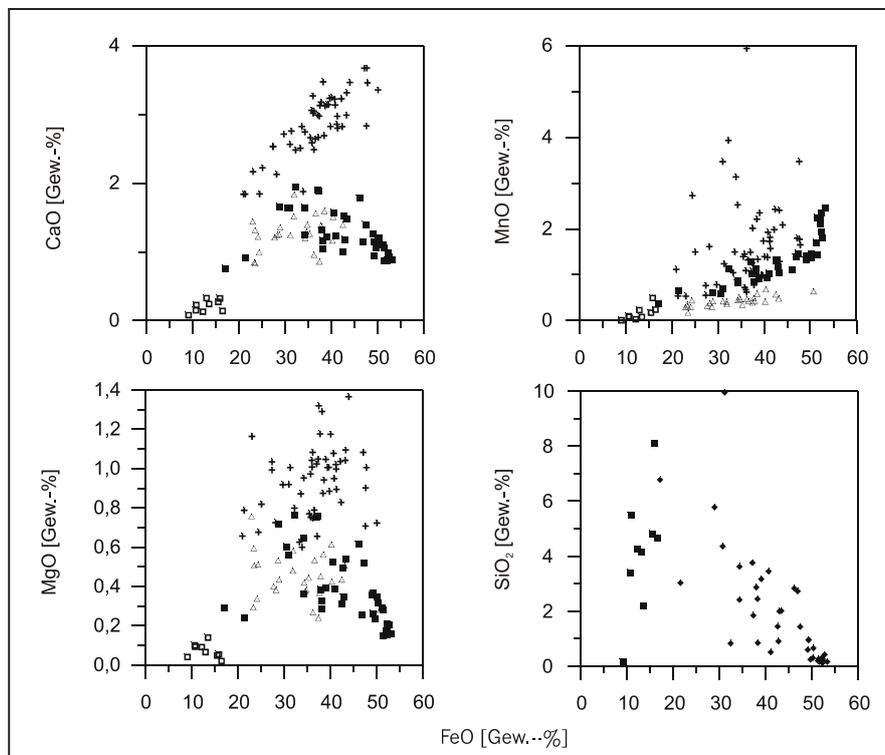


Abb. 6.61: Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den FeO-Gehalt von Mikrosondenanalysen verschiedener Sideritanreicherungen aus Baruth. Für jede Sideritanreicherung wurden mehrere Analysen durchgeführt.

MnO weist eine positive Kovarianz mit FeO auf. Nur bei einer der Proben wird dagegen eine solche für CaO deutlich. SiO_2 zeigt bei steigendem FeO-Gehalt einen deutlichen Rückgang. Zur Legende siehe Abb. 6.62.

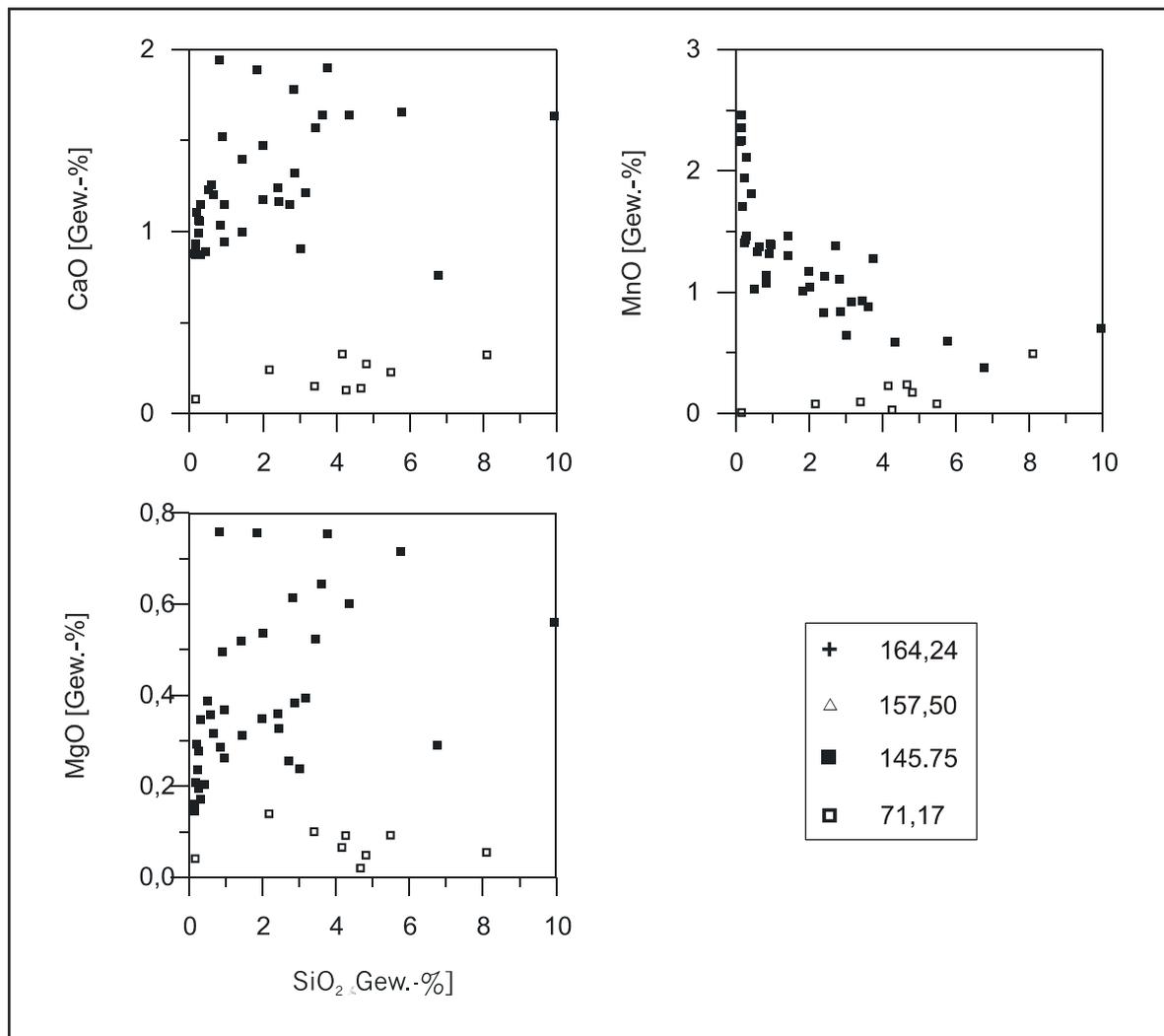
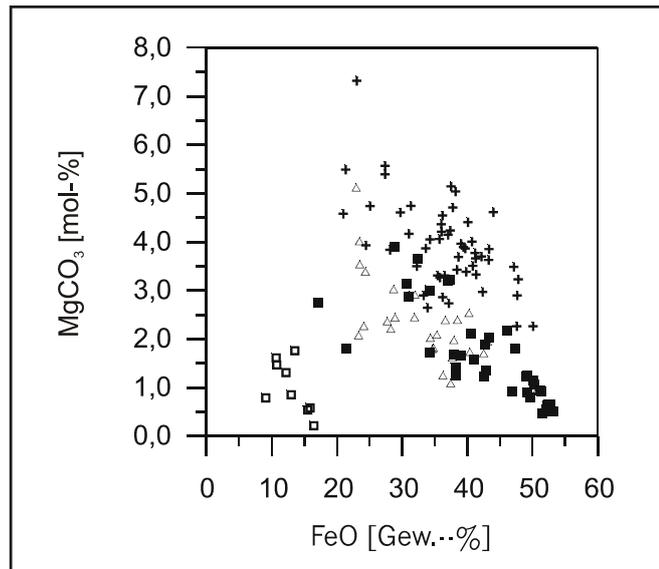


Abb. 6.62: Elementoxidgehalt aufgetragen gegen den SiO_2 -Gehalt von Mikrosondenanalysen zweier Sideritanreicherungen aus Baruth. Für jede Sideritanreicherung wurden mehrere Analysen durchgeführt.

Nur Al_2O_3 zeigt eine deutliche positive, MnO hingegen eine undeutlich negative Kovarianz zu SiO_2 . Für die anderen Elemente sind keine Trends erkennbar. Es ist demnach zu vermuten, dass Mn sideritisch gebunden ist und Al silikatisch. Die Bindungsverhältnisse von Mg und Ca werden hingegen nicht klar.

Abb. 6.63: Scheinbarer MgCO_3 -Gehalt von Siderit aus Baruth, errechnet aus Mikrosondenanalysen, aufgetragen gegen den gemessenen FeO-Gehalt der jeweiligen Gesamtanalyse. Hierzu wurde Mg als MgCO_3 [mol], neben Ca, Mn und Fe, vollständig dem Siderit zugerechnet. Diese Summe wurde auf 100 normiert und dann der prozentuale Anteil jedes Elements berechnet. Wie bereits in den Elementverteilungsbildern und Abb. 6.61 und 6.62 wird deutlich, dass Mg zum Teil nicht sideritisch gebunden sein kann, da keine Zonierung der Sideritkristalle in Bezug auf Mg vorliegt. Probe Bar 71,17 hat allerdings zu niedrige FeO-Gehalte für eine verlässliche Aussage. Für die Legende siehe Abb. 6.62.



Obwohl keine Elementverteilungsbilder vorliegen, ist nicht anzunehmen, dass ein Teil des Fe silikatisch gebunden ist. Gründe dafür, dass Silikate nur in Siderit gemessen wurden, sind möglicherweise eine geringere Kristallgröße oder die Eigenschaft, verdrängend zu wachsen.

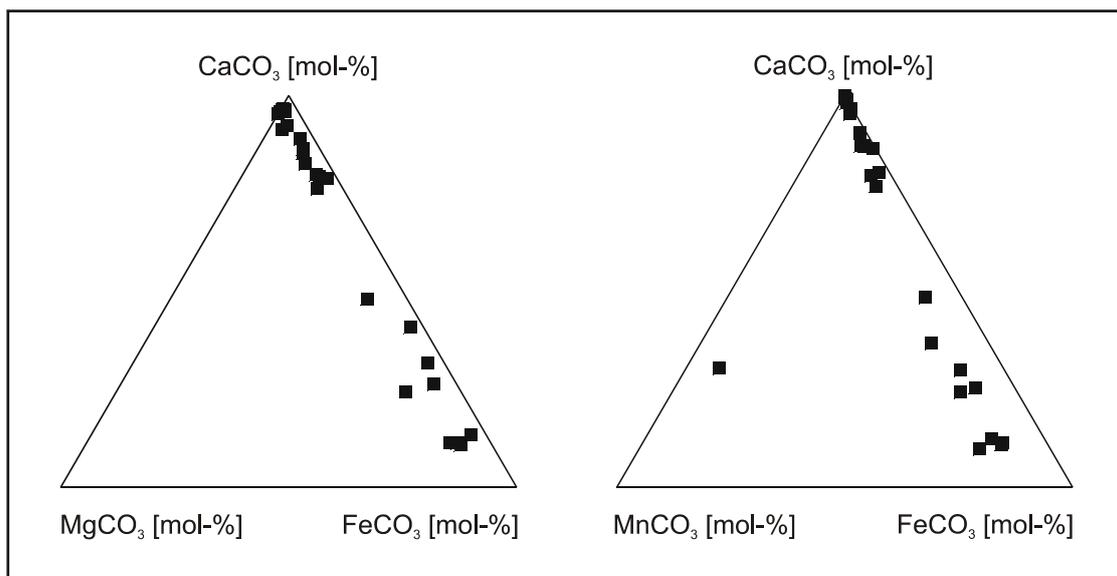
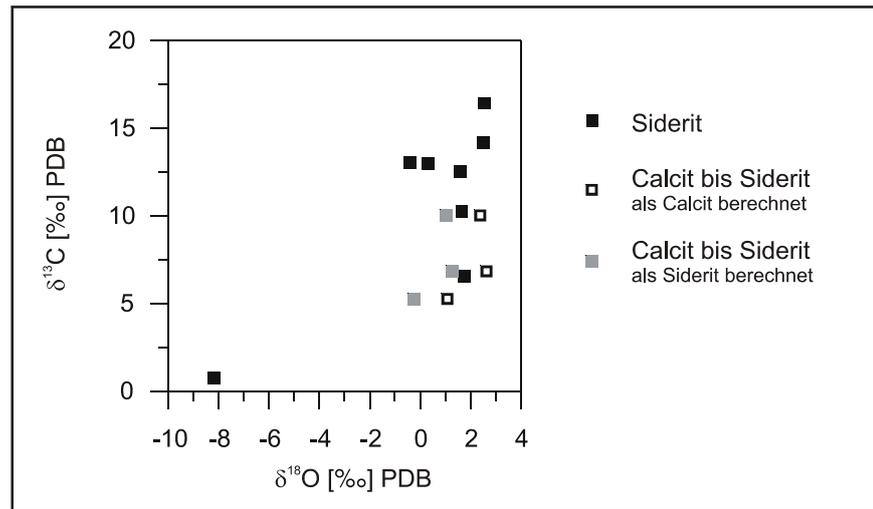


Abb. 6.64: Verteilung von Nebenelementen bei 231,28 m (FB Baruth). Sehr deutlich wird, dass in der Karbonatanreicherung sowohl Calcit als auch Siderit auftritt. Beide Minerale zeigen in ihrer Zusammensetzung eine relativ deutliche Schwankung, und zwischen 60 und 75 % CaCO_3 tritt eine Mischungslücke auf. Der Calcit ist vergleichsweise ärmer an Nebenelementen als der Siderit.

6.7.3 Isotopengeochemie

In Siderittyp A liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen +10,27 ‰ und +16,43 ‰, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -0,40 ‰ und +2,53 ‰ (Abb. 6.65). Es besteht keine Abhängigkeit vom Diatomeengehalt des Sediments. In der einzigen Probe von Siderittyp B liegen sowohl $\delta^{13}\text{C}$ - als auch $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit +0,75 ‰ bzw. -8,18 ‰ deutlich niedriger.

Abb. 6.65: $\delta^{13}\text{C}$ -
aufgetragen gegen die
 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit
und Calcit aus Baruth.



Methanogenese ist, wie in den Sideritanreicherungen der übrigen Seen, die wahrscheinlichste Ursache für hohe bis sehr hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, während der relativ niedrige, aber positive Wert von Siderittyp B auf eine Beteiligung von Typ a OM-Abbau hinweist (vgl. Tab. 5.7).

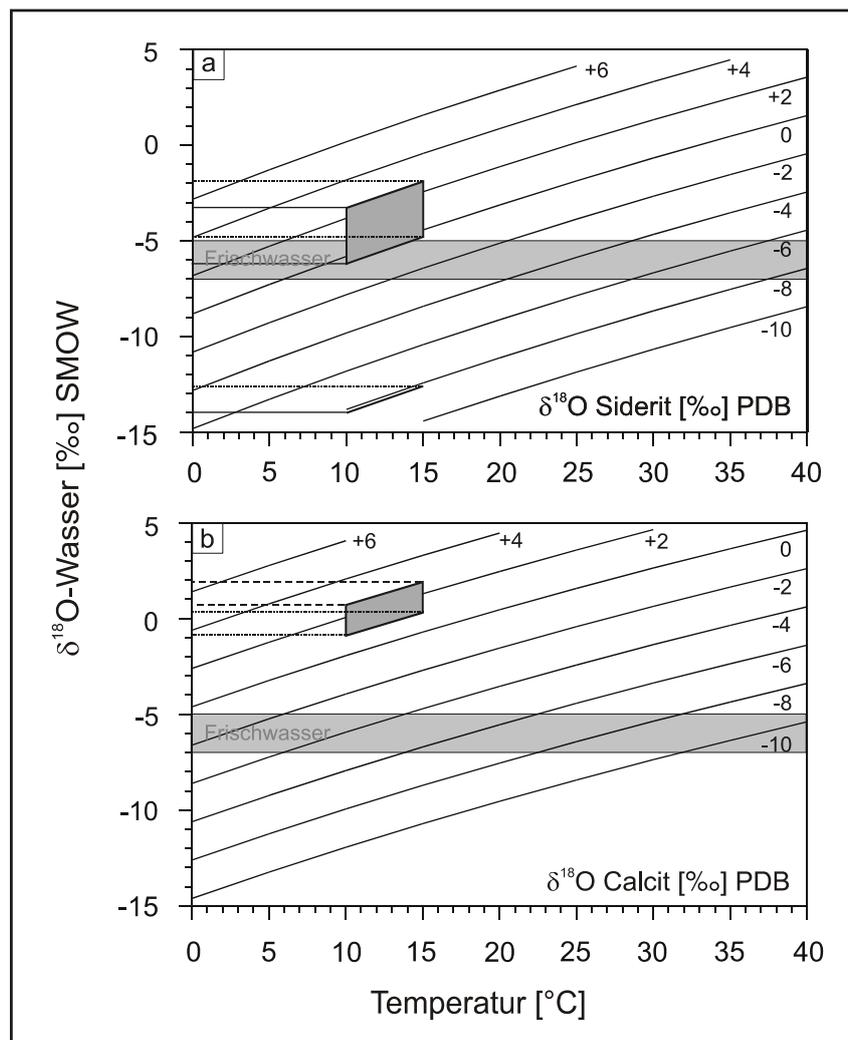


Abb. 6.66: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem Siderit und Calcit von Baruth gefällt wurden. Die Berechnung für Siderit erfolgte mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988), die für Calcit mit der Gleichung O'NEIL et al. (1969), vgl. Tab. 5.2.

Weil für Baruth bislang keine Paläotemperaturdaten vorliegen, wurden für Berechnungen der isotopischen Zusammensetzung des Ausgangswassers die gleichen Temperaturen angenommen, wie für Enspel. Legt man eine Temperatur von 10 °C zugrunde, so ergibt sich eine Zusammensetzung von -6.2 ‰ bis -3.2‰ [SMOW] für die Sideritanreicherungen von Typ A. Für 15 °C erhält man -4,8 ‰ bis -1,8 ‰ (Abb. 6.66). Diese Werte sind eher zu hoch für ein oligozänes Frischwasser. Demgegenüber ergeben sich ausgesprochen unrealistisch niedrige Werte, wenn man die isotopische Zusammensetzung des Ausgangswassers mit Siderit von Typ B berechnet (Abb. 6.66, vgl. Kap. 8.2).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der calciumkarbonatisch-sideritischen Laminae unterhalb von 210 m liegen zwischen +5,28 ‰ und +10,04 ‰. Da es sich um Mischanalysen von Calcit und Siderit handelt, erscheint eine Rekonstruktion des Ausgangswassers nicht sinnvoll, denn zum einen stellt sich die Frage, ob man die sauerstoffisotopische Zusammensetzung des Karbonats entsprechend der Aufbereitung nach ROSENBAUM & SHEPPARD (1986) für Siderit oder nach O'NEIL et al. (1969) für Calcit berechnet. Im ersten Fall erhält man $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -0,26 ‰ bis +1,27 ‰, im zweiten von +1,08 ‰ und +2,63 ‰ für das Karbonat. Des Weiteren wäre auch die Zusammensetzung des Ausgangswassers mit verschiedenen Formeln zu berechnen (CAROTHERS et al. 1988, O'NEIL et al. 1969).

Es bleibt allerdings festzuhalten, dass Calcit aus einem in Bezug auf die Sauerstoffisotopie eher schwereren Wasser gefällt worden wäre, Siderit hingegen aus einem leichteren, als der restliche Siderit (Abb. 6.66).

6.8. Stößchen

6.8.1 Petrographie

Calciumkarbonate

Fein laminierte Seekreiden machen den Großteil des Sediments von S1 (Schurf 1) aus. Im calciumkarbonatführenden Abschnitt von FB Stößchen 99 beträgt ihr Anteil hingegen nur etwa 10 %. 90 % der Abfolge werden dort von karbonatischen, intra- und seltener auch extraklastführenden Debriten aufgebaut. Da Leithorizonte fehlen, war eine Korrelation von Bohrung und Schurf nicht möglich.

Die Lamination der Calciumkarbonate ist i.d.R. eben bis leicht wellig und sehr fein. Laminen sind fast immer mindestens auf Dünnschliffbreite zu verfolgen (Taf. 18F, G) und wellige Lamination ist an *Botryococcus*-reiche Abschnitte gebunden (Taf. 18H).

Calciumkarbonatlaminen besitzen einen charakteristischen Aufbau (Abb. 6.67). An der Laminenbasis tritt meist Aragonit, seltener auch Calcit auf, darüber folgt ein teilweise tonmineralführender Aragonit, der häufig einige *Botryococcus*-Algen enthält. Relativ selten treten auch kurze, rein calcitische Profilabschnitte auf. Eine typische Lamine wird von Lamalginit abgeschlossen (0,005–0,02 mm), der reich ist an *Botryococcus* in sehr unterschiedlicher Erhaltung (Taf. 19A–D). FB Stößchen 99 enthält wenige Abschnitte, in denen *Botryococcus* selten oder sehr schlecht erhalten ist (Taf. 19D, E).

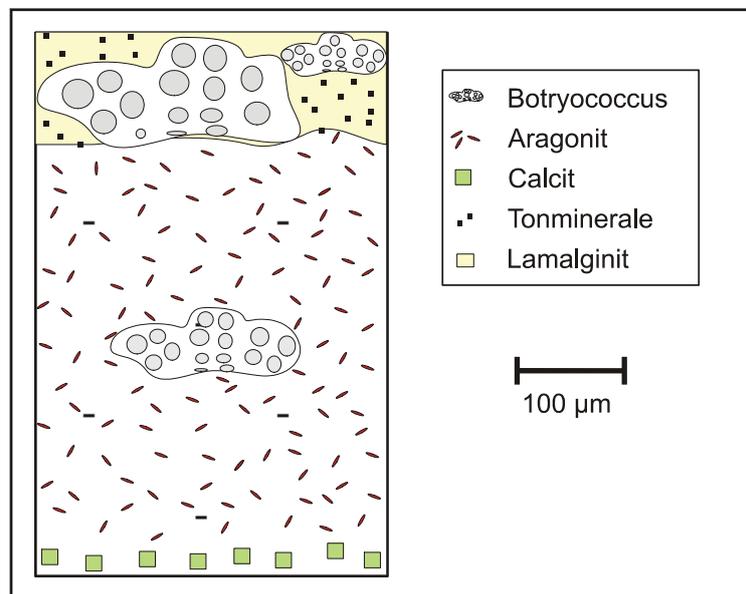


Abb. 6.67: Typische Calciumkarbonatlamina in Grube Stößchen.

Die Dicke einer Lamina beträgt in der Regel zwischen 0,025 und 0,25 mm, wobei die karbonatische Sublamina meist die fünf- bis zehnfache Mächtigkeit der Aragonitlage ausmacht, seltener liegt das Verhältnis bei bis zu eins zu eins. Bereits makroskopisch sind zyklische Schwankungen in der Laminenmächtigkeit erkennbar, welche vorwiegend durch Veränderungen in der Dicke der Karbonatlage hervorgerufen werden, seltener auch durch Mächtigkeitsschwankungen der Alginitlage (Taf. 18G). Eine Untersuchung der Zyklen war nicht Teil dieser Arbeit.

Die Aragonitsublamina sind aus spindelförmigen bis nadeligen Kristallen von 5–10 µm Länge aufgebaut (Taf. 19F, G), die teilweise Anlösungserscheinungen aufweisen (Taf. 19G, H). Calcitkristalle sind rhomboedrisch und erreichen eine Größe von 10–15 µm (Taf. 20A, B). Alle Kristalle sind relativ gleichmäßig in den Laminen verteilt und das Sediment weist eine recht hohe Mikroporosität auf.

Der Anteil detritischer Minerale am Sediment ist äußerst gering. Auch Fragmente von Schnecken- oder Ostracodenschalen fehlen praktisch vollständig. Tonminerale treten in den Karbonaten des Schurfes nur untergeordnet auf, in FB Stößchen 99 sind sie hingegen häufig und besonders in den Alginitsublaminaen angereichert.

In die fein laminierten Seekreiden sind immer wieder relativ dunkle Resediment-Groblaminaen mit viel Pflanzendetritus und *Botryococcus*, eingeschaltet. Sie sind karbonatisch und enthalten vorwiegend Karbonatintraklasten; Extraklasten sind deutlich seltener (Taf. 20C).

Sowohl in Laminiten als auch in Resedimenten treten sehr viele, fein verteilte Pyritframboide auf.

Auffällig ist das Fehlen von Pollen im calciumkarbonatischen Sediment. Blätter treten hingegen häufig auf. Schwammnadeln sind in einzelnen Linsen, bei denen es sich vermutlich um Koprolithen handelt, stark angereichert (Taf. 20D, E). Vereinzelt kommen auch Chrysophyceen-Zysten vor.

An verschiedenen Stellen des Geländes der Grube Stößchen treten dünnwandige Schneckenschalen und Wurzelreste in karbonatfreiem, kieseligem Sediment auf. Sie sind stratigraphisch nicht genau einzuordnen.

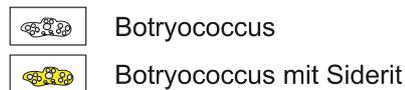
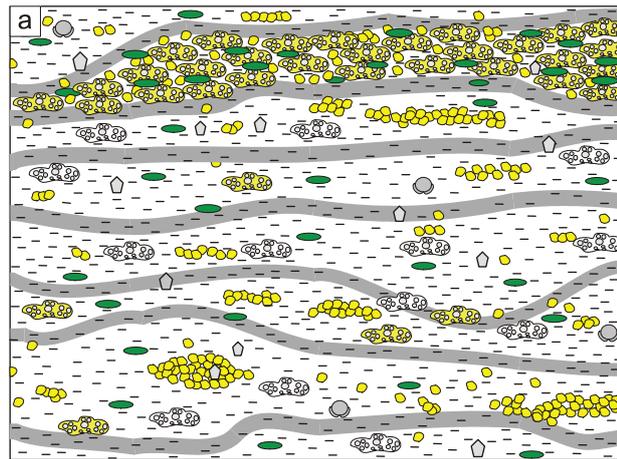
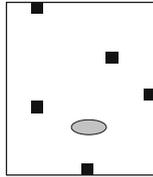
Siderit

Zum Hangenden gehen die Seekreiden sowohl in FB Stößchen 99 als auch in S1 sehr schnell in Schwarzpelit über. In FB Stößchen 99 konnte im Schwarzpelit, der unterschiedlich gut, meist fein laminiert, tonig und detritusarm ist, Siderit nachgewiesen werden. Er enthält viel bis sehr viel *Botryococcus*, Pflanzendetritus und vereinzelt auch dünnwandige Schalenfragmente von Ostracoden sowie Knochenreste.

Drei morphologisch-texturelle Siderittypen konnten nachgewiesen werden:

Abb. 6.68: a: Schematische Darstellung von Laminen der Siderittypen A und C in Stößchen. Für die Legende siehe auch Anhang G.

b: Icon von Siderittyp A zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.

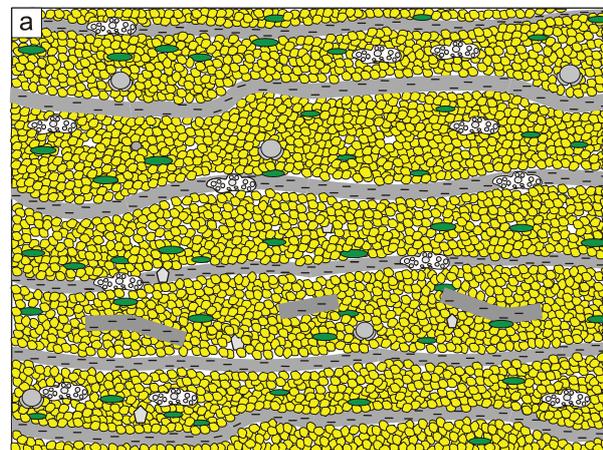
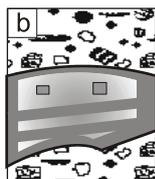


Typ C: Sideritlinsen, die teilweise detritisches Material oder *Botryococcus* ersetzen (Abb. 6.68, Taf. 20F). In einer unregelmäßigen, *Botryococcus*-reichen Lage ersetzt Siderit die Algen. Durch viel POM zwischen den sideritisierten Algen wirkt das Sediment flaserig (Abb. 6.68).

Die rhomboedrischen bis reiskornförmigen Sideritkristalle erreichen eine Größe von maximal <math><5\text{--}30\ \mu\text{m}</math>.

Abb. 6.69: a: Schematische Darstellung von Siderittyp E in Stößchen.

b: Icon von Siderittyp E zur besseren Vergleichbarkeit der Siderittypen aus den verschiedenen Seen.



Typ E. Reiskornförmige bis rhomboedrische Sideritkristalle mit einer Größe von bis zu $10\ \mu\text{m}$ treten in schwarzpelitischem, tonigen, sehr detritusarmen Hintergrundsediment als Zement auf (Abb. 6.69).

6.8.2 Elementgeochemie

Calciumkarbonate

Vergleicht man SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalt von Schurf und Bohrung, so bestätigt sich der bereits mikroskopisch gewonnene Eindruck, dass das Karbonat des Schurfes deutlich weniger Tonminerale enthält. In S1 erreicht SiO_2 zwischen 1,3 und 11,4 Gew.-% (Al_2O_3 : 0,2 bis 2,7 Gew.-%), in FB Stößchen 99 hingegen 33,9 bis 35,5 Gew.-% (Al_2O_3 : 9,2 bis 11 Gew.-%).

Da keine Mikrosondenanalysen durchgeführt wurden, konnten, insbesondere bei den silikatreichen Proben der Bohrung, Bindungsverhältnisse nicht eindeutig geklärt werden. Der jeweils angegebene Elementgehalt des Karbonats entspricht also einem Maximalwert. Der tatsächliche Fremdionenanteil ist, vor allem in FB Stößchen 99, sicher niedriger.

Im silikatarmen, aragonitischen Sediment von S1 ist der MgCO_3 -Gehalt mit 0,7 bis 2,1 mol-% deutlich niedriger als im Calcit aus diesem Schurf (5,7 bis 6,3 mol-%) und im vorwiegend aragonitischen Karbonat von FB Stößchen 99 (5 bis 8 mol-%, Abb. 6.70).

Der Strontiumgehalt der Karbonate ist insgesamt gering. Im Calcit liegt er zwischen 114 und 168 ppm, im Aragonit hingegen zwischen 437 und 570 ppm. In FB Stößchen 99 erreicht Sr Werte zwischen 221 und 349 ppm. FeCO_3 tritt, von einer Ausnahme abgesehen, in Aragonit mit 0,07 bis 0,64 mol-% und in Calcit mit 1,2 bis 1,3 mol-% auf. Hiervon unterscheidet sich das Calciumkarbonat der Bohrung sehr deutlich, denn in FB Stößchen 99 werden zum Hangenden ansteigende Werte zwischen 8 und 15 mol-% erreicht. Auch der MnCO_3 -Gehalt des Karbonats ist in der FB mit 1,2 bis 2,6 % deutlich höher als im Schurf. In S1 werden für Aragonit 0 bis 0,3 mol-% und für Calcit 0,4 bis 0,8 mol-% MnCO_3 erreicht (Abb. 6.70). Da SiO_2 keinen Trend aufweist, ist anzunehmen, dass Fe und Mn weitgehend dem Calciumkarbonat zugerechnet werden können (siehe Anhang E2).

Die zum Teil sehr deutlichen Unterschiede im Nebenelementgehalt zwischen den Mineralen Aragonit und Calcit sind durch die unterschiedliche Kristallstruktur bedingt (vgl. Kap. 4.3).

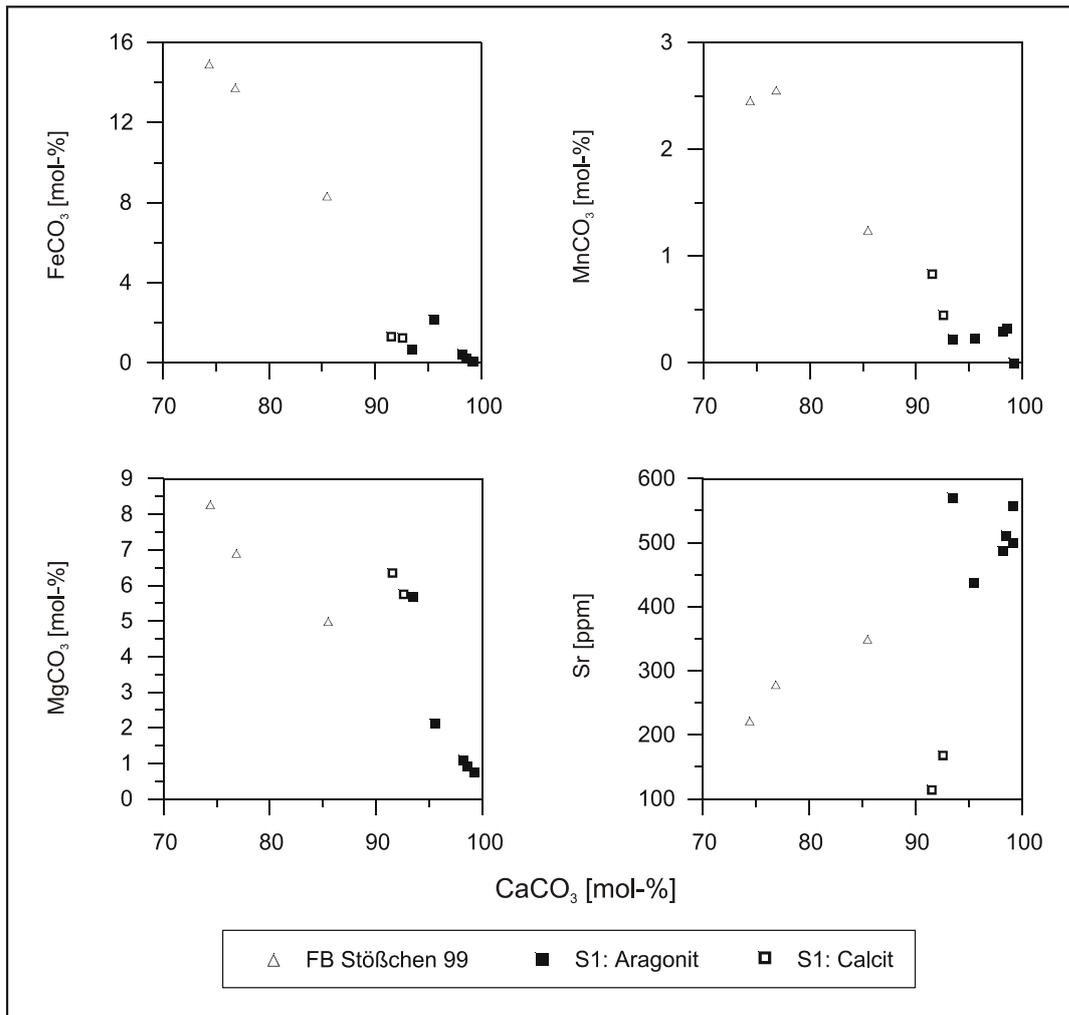


Abb. 6.70: Verhältnis verschiedener, karbonatisch gebundener Elemente zu CaCO₃.

Siderit

Untersucht wurde Siderit von Typ A. Da SiO₂ und Al₂O₃ jeweils weit weniger als 1 Gew.-% erreichen, wurden Fe, Ca, Mn und Mg vollständig dem Siderit zugerechnet.

FeCO₃ erreicht 48 bis 76 mol-%, CaCO₃ hat einen Anteil von 11–19 mol-%, MnCO₃ von 10 bis 30 mol-% und MgCO₃ von 3–4 mol-%. Eine RFA Analyse ergab für den Siderit aus Stößchen ähnliche Werte (Anhang E2).

6.8.3 Isotopengeochemie

Calciumkarbonat

Calciumkarbonate aus Grube Stößchen weisen extrem hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von +8 ‰ bis +12,2 ‰ auf (Abb. 6.71). Sehr auffällig ist die Bildung zweier deutlich getrennter Gruppen, insbesondere in S1, die in Bezug auf $\delta^{18}\text{O}$ auch vorhanden, aber weit weniger deutlich ist. Die Gruppierung ist auf das Auftreten der Minerale Aragonit und Calcit zurückzuführen,

wobei Aragonit sowohl an ^{13}C als auch an ^{18}O angereichert ist. Um die Vergleichbarkeit der Mineralphasen für eine Interpretation der Isotopenprofile zu gewährleisten, wurden die Werte für Aragonit auf Calcit umgerechnet (vgl. Tab. 5.2).

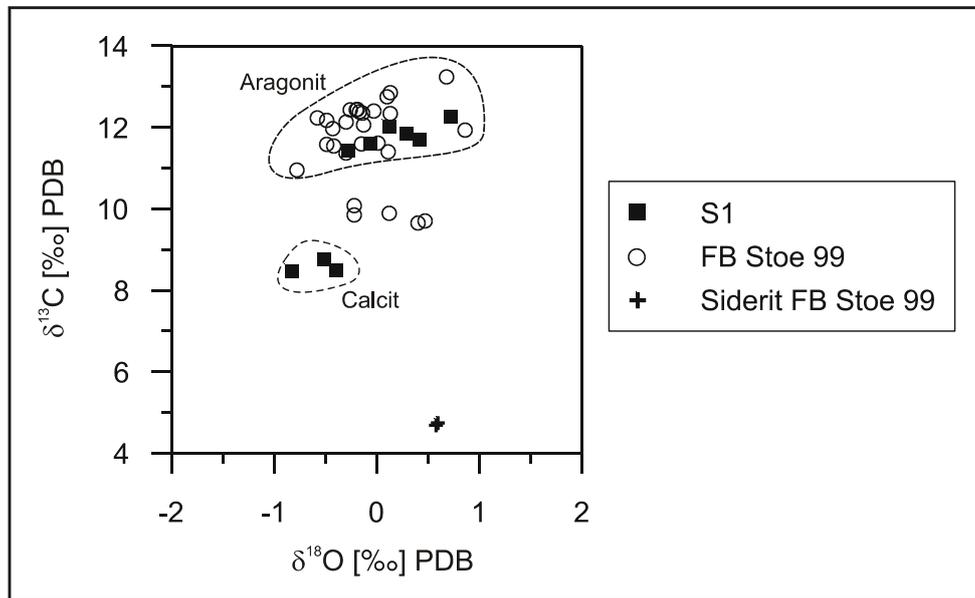


Abb. 6.71: Isotopische Zusammensetzung von Karbonaten aus Grube Stößchen.

Es zeigt sich, dass die höheren $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Aragonits nur zu einem Teil auf die mineralspezifisch unterschiedliche Fraktionierung zwischen Wasser und Karbonat zurückzuführen sein können. Daraus folgt, dass das Wasser bei Aragonitfällung um etwa 1,8 ‰ an $\delta^{13}\text{C}$ und maximal 0,5 ‰ an $\delta^{18}\text{O}$ angereichert gewesen sein muss.

In S1 treten Schwankungen des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von etwa 0,8 ‰ auf. Es ist kein Trend vorhanden. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Kurve zeigt hingegen einen S-förmigen Verlauf, mit maximal 2 ‰ Varianz (Abb. 6.72).

Eine Interpretation des Isotopenprofils von FB Stößchen 99 (Abb. 6.73) ist aus zwei Gründen schwierig: Zum einen treten in vielen Fällen geringe, nicht quantifizierbare Mengen von Calcit im Aragonit auf (Anhang E2), welche insbesondere die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gegenüber solchen in reinem Aragonit zu etwas niedrigeren Werten verschieben. Des Weiteren ist die Variabilität der Werte selbst auf engem Raum relativ hoch, wie in einem Detailprofil und bei weiteren, im Profil eng beieinanderliegenden Werten deutlich wird.

Weder in der Bohrung, noch in S1 tritt eine Kovarianz von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf.

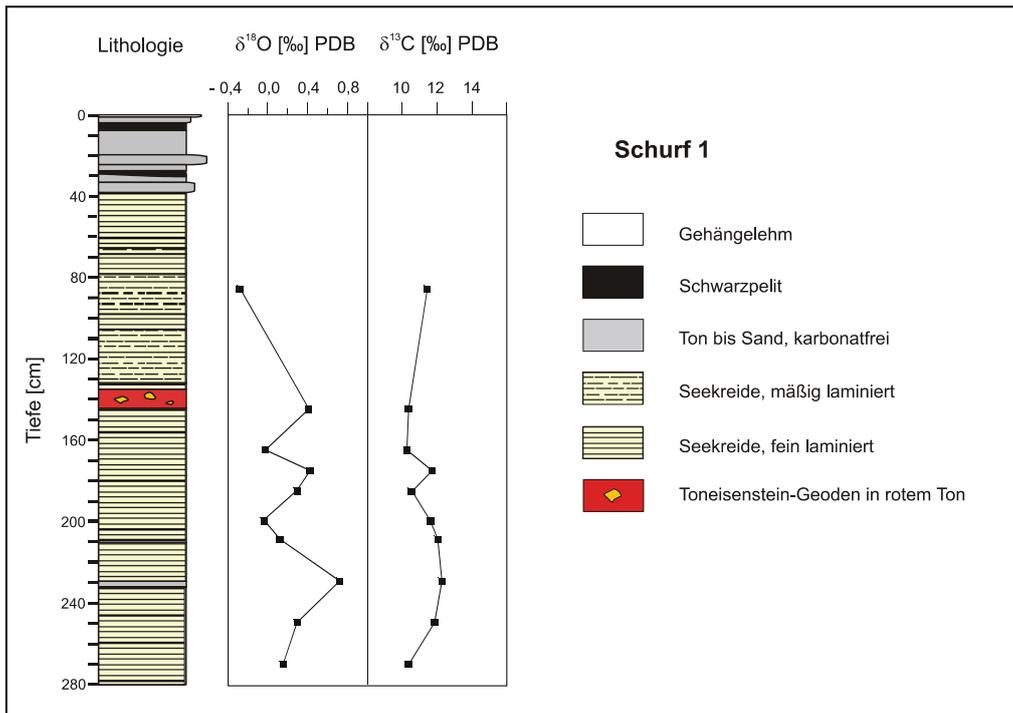


Abb. 6.72: Lithologisches und isotopisches Profil von Schurf 1 aus Grube Stößchen.

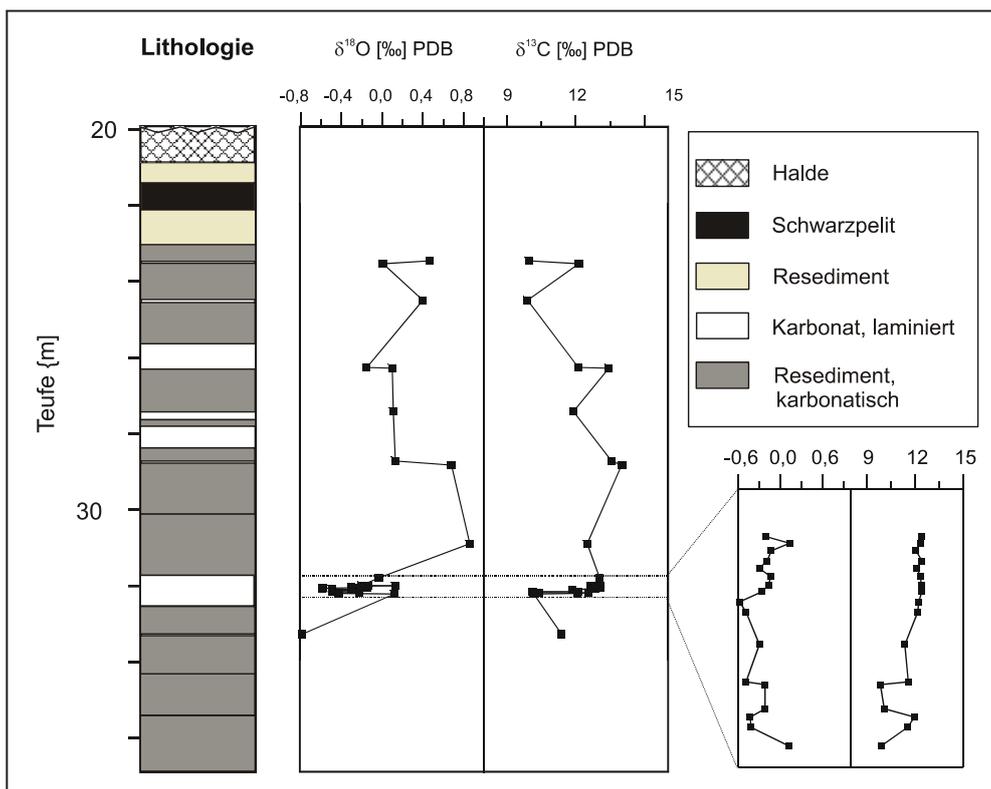


Abb. 6.73: Lithologisches und isotopisches Profil des karbonatischen Abschnitts von FB Stößchen 99. Für die Berechnung des Ausgangswassers mit Hilfe der Isotopie von Calciumkarbonaten muss beachtet werden, dass sie wahrscheinlich im Oberflächenwasser des Sees gefällt wurden. Dieses ist zur Zeit von Karbonatfällung gegenüber dem Tiefenwasser meist deutlich aufgeheizt. Berechnet man die isotopische Zusammensetzung des Seewassers mit einer angenommenen Temperatur von ca. 25 bis 35 °C, so ergibt sich ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von +1 bis +4

‰ [SMOW] für Aragonit und von +1 bis +3 ‰ für Calcit. Ausgehend von niedrigeren Ausgangstemperaturen im Bereich von 10 bis 15 °C, wie sie auch für das Tiefenwasser der anderen untersuchten, oligozänen Seen angenommen werden, läge der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers im Bereich von -3,2 bis -4 ‰ (Abb. 6.74).

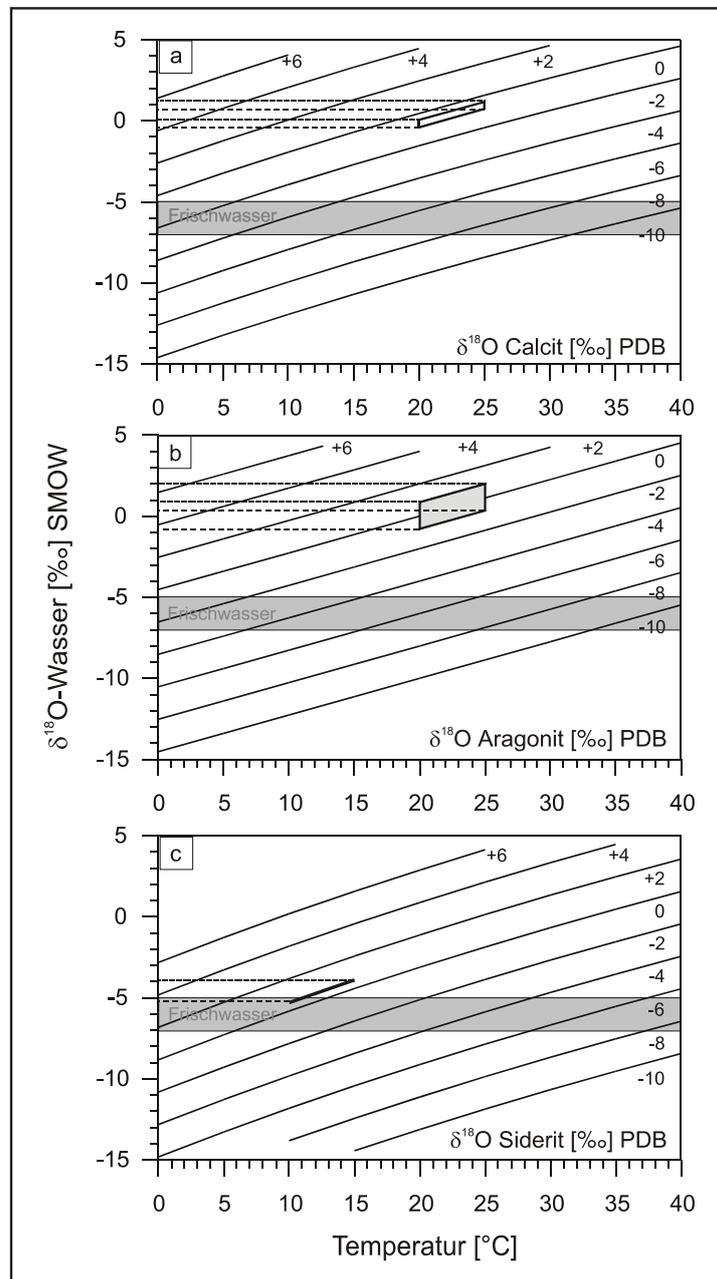


Abb. 6.74: Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers aus dem die Karbonate von Stößchen gefällt wurden, a) Calcit mit der Gleichung von O'NEIL et al. (1969), b) Aragonit mit der Gleichung von BÖHM et al. (2000); c) Siderit mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988). Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte liegen zwischen 0,71194 und 0,71213.

Tab. 6.1: Strontiumisotope von Calciumkarbonat aus Grube Stößchen

Probe	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	± 2 Std Fehler (mean)
Standard 1: NIST (NBS) 987	0,710215	0,000008
Standard 2: USGS EN-1	0,709143	0,000008

Stö S1/P3 (Aragonit)	0,712062	0,000008
Stö S1/P4 (Aragonit, Calcit)	0,711937	0,000008
Stö S1/P7 (Aragonit)	0,712128	0,000008
Stö 27,47 m (Aragonit, Calcit)	0,712063	0,000008

Siderit

Die Isotopenwerte der beiden in Stößchen untersuchten Sideritanreicherungen liegen sehr dicht beieinander, denn $\delta^{13}\text{C}$ hat einen Wert von +4,71 ‰ und $\delta^{18}\text{O}$ liegt bei +0,58–0,59 ‰ (Abb. 6.71).

Berechnungen der Isotopie des Ausgangswassers auf Basis dieser Daten ergeben für eine angenommene Temperatur des Tiefenwassers von etwa 10–15 °C (Abb. 6.74), einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -5,2 bis -3,9 ‰ [SMOW].

6.9 Ranu Agung

6.9.1 Petrographie

Hintergrundsediment

Der Schwarzpelit des Ranu Agung wird zu einem Großteil von kieseligen Mikrofossilien, vor allem Diatomeen aufgebaut. Das Sediment ist reich an OM, grob laminiert bis feingeschichtet und von dunkelbrauner bis dunkel braungrüner Farbe. Der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen einem und 12%. Er entspricht aufgrund des niedrigen Karbonatgehalts, vermutlich im wesentlichen dem TOC-Gehalt (THEUNE-HOBBS, pers Mitt.).

Insgesamt wurden in dieser Stufe drei Proben untersucht, von denen zwei aus einem Stechkern stammen, der im September 1999 gewonnen wurde. Die dritte Probe stammt aus einem weiteren Stechkern, der bereits im Mai 1999 entnommen wurde.

In einer Tiefe von 16 cm, wo der erste Siderit auftritt, ist das Sediment diatomitisch, mit einem geringen Anteil an Silt. In 31 cm Tiefe, ist es zwar weiterhin diatomitisch, enthält aber mehr vulkanogenes Material, so weit dies an den Smear Slides erkennbar wird.

Siderit

Makroskopisch fällt Siderit in den Sedimenten des Ranu Agung kaum auf, denn der Schwarzpelit ist in sideritführenden Abschnitten nur etwas heller.

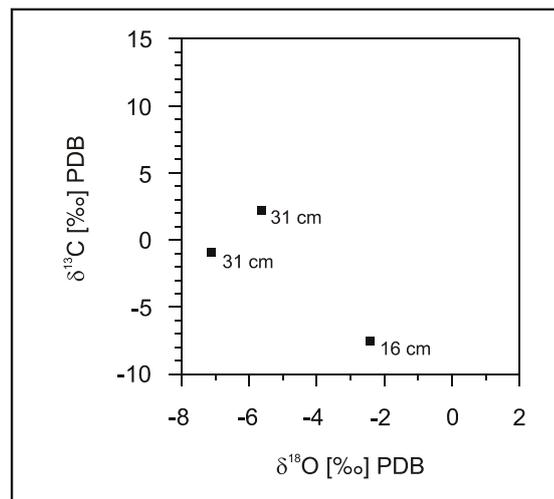
Sideritkristalle haben in 16 cm Sedimenttiefe eine Größe von etwa 20 μm und sind rundlich (Taf. 20G). Bei 31 cm sind sie leistenförmig und geringfügig größer.

6.9.2 Stabile Isotope

Die Sideritanreicherungen aus den verschiedenen Sedimenttiefen unterscheiden sich isotopisch deutlich voneinander, aber auch in gleicher Tiefe zeigen sich Variationen. Während der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 16 cm bei $-2,43\text{‰}$ (PDB) liegt, erreicht er in Sideritanreicherungen aus 31 cm Sedimenttiefe Werte von $-7,13\text{‰}$ und $-5,84\text{‰}$ (Abb. 6.75).

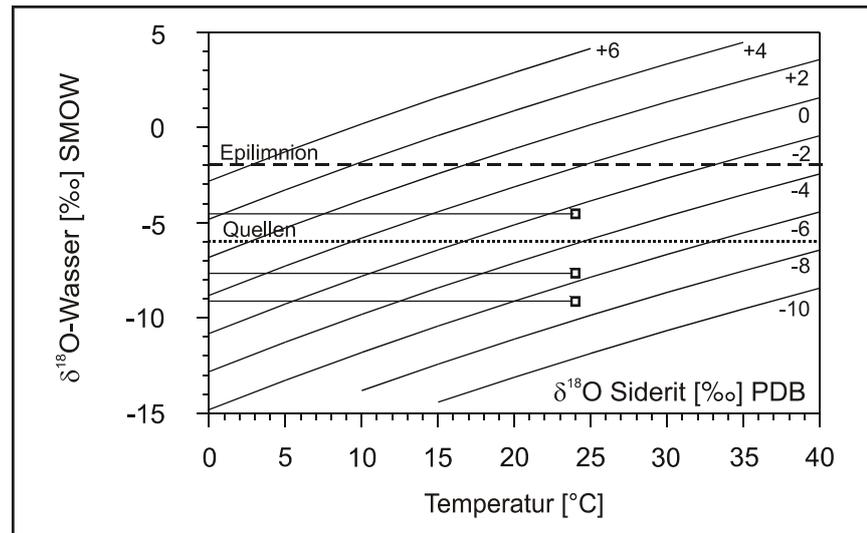
Da die Sedimentationsrate im Ranu Agung mit 1-3 cm pro Jahr vergleichsweise hoch ist (THEUNE HOBBS pers. Mitt), kann der Siderit nicht älter als etwa 5-30 Jahre sein. In dieser Zeit hat sich das Klima gegenüber dem heutigen nur wenig verändert. Daher sollten die Sauerstoffisotopenwerte des Siderits mehr oder weniger die rezente Seewasserzusammensetzung widerspiegeln, wenn sie keine diagenetische Überprägung erfahren haben (vgl. 8.2).

Abb. 6.75: $\delta^{13}\text{C}$ - aufgetragen gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit aus dem Ranu Agung in Abhängigkeit von seinem Auftreten im Sediment.



Berechnet man die isotopische Zusammensetzung des Fällungswassers nach CAROTHERS et al. (1988) für eine Temperatur von 24°C (THEUNE-HOBBS 1999) so ergibt sich mit 16 cm ein Wert von ca. $-4,4\text{‰}$ [SMOW]. Dies erscheint realistisch, denn er liegt zwischen der isotopischen Zusammensetzung des Grundwassers von -6‰ und der des Epilimnionwassers von -2‰ (Abb. 6.76, THEUNE-HOBBS 1999), was für das Hypolimnion zu erwarten ist, da der Wert durch die Verweildauer des Wassers gegenüber dem Grundwasser erhöht wird. Eine derartige Berechnung mit Proben aus 31 cm Sedimenttiefe führt hingegen zu unrealistisch niedrigen Werten von $-9,1\text{‰}$ bis $-7,7\text{‰}$ (Abb. 6.76)

Abb. 6.76: Bestimmung der sauerstoffisotopischen Zusammensetzung des Wassers aus dem der Siderit des Ranu Agung gefällt wurde. Die Berechnung mit der Gleichung von CAROTHERS et al. (1988).



Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert liegt in 16 cm Sedimenttiefe bei $-7,50\text{‰}$, in 31 cm Tiefe bei $-0,95$ bzw. $2,23\text{‰}$.

Ein Anstieg des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes mit zunehmender Sedimenttiefe ist nicht unerwartet, denn die Bedeutung der Methanogenese für den OM-Abbau nimmt zu und daher auch der Anteil von methanogenem CO_2 am Interstitialwasser (vgl. Kap. 5.7, 8.2). Da bislang nur Smear Slides für die Untersuchung zur Verfügung standen, lässt sich nicht sicher unterscheiden, ob die Sideritgenese in den zwei Niveaus unabhängig voneinander stattfand, d.h., der Siderit bei 31 cm später in der Diagenese wuchs als solcher bei 16 cm, oder ob er über ein Tiefenintervall hinweg gewachsen ist, in dem das CO_2 des Porenwassers zunehmend an ^{13}C angereichert wurde, auch wenn die Veränderung von Kristallform und -größe letztere Möglichkeit am wahrscheinlichsten erscheinen lassen.

7. Fällungsbedingungen der auftretenden Karbonate

7.1 Ort der Karbonatfällung

Für eine spätere paläolimnologische Rekonstruktion muss zunächst geklärt werden, ob die Karbonate aus der Wässersäule oder diagenetisch gefällt wurden.

Siderit: Fällungsprodukt aus der Wässersäule?

Von den meisten Autoren, die ebenfalls Siderit der von mir untersuchten Seesedimente bearbeitet haben (IRION 1977, WEBER 1988, GOTH 1990, LIEBIG 1998, LUTZ 1999), wurden Sideritanreicherungen in Form von Laminen als Fällungsprodukt aus der Wässersäule, rundliche Körper und sideritzementierte Sedimentabschnitte als Diageneseprodukte interpretiert. Als Gründe für eine Wässersäulenfällung der Sideritlaminen im Monimolimnion oder an der Sediment-Wassergrenze wurden beispielsweise von GOTH (1990) herangezogen:

- ihre weite, laterale Erstreckung
- die streng konkordante Lagerung in der Lamination
- das Auftreten immer innerhalb des Hintergrundsediments
- die gleichförmige Ausbildung der Kristalle

BAHRIG (1986, 1989) und MINGRAM (1994, 1998) gehen hingegen von einer frühdiagenetischen Bildung an der Sediment-Wassergrenze oder in den obersten Zentimetern des Sediments aus. Als Gründe werden aufgeführt:

- das Auftreten in speziellen, landpflanzenreichen Sublaminaen
- eine zyklische Bildung von Sideritlaminaen
- die weite, laterale Verbreitung
- das Auftreten von Sideritintraklasten in gradierten Schichten
- das Auftreten von Schwarzpelitintraklasten in Sideritlaminaen
- hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte
- die unregelmäßige Gestalt vieler Sideritkristalle

In der vorliegenden Studie fanden sich folgende Hinweise auf den Entstehungsort des Siderits:

a. Pyrit bildet in einigen Sideritlamina von Enspel und Eckfeld unregelmäßige, zentrale Lagen oder Linsen.

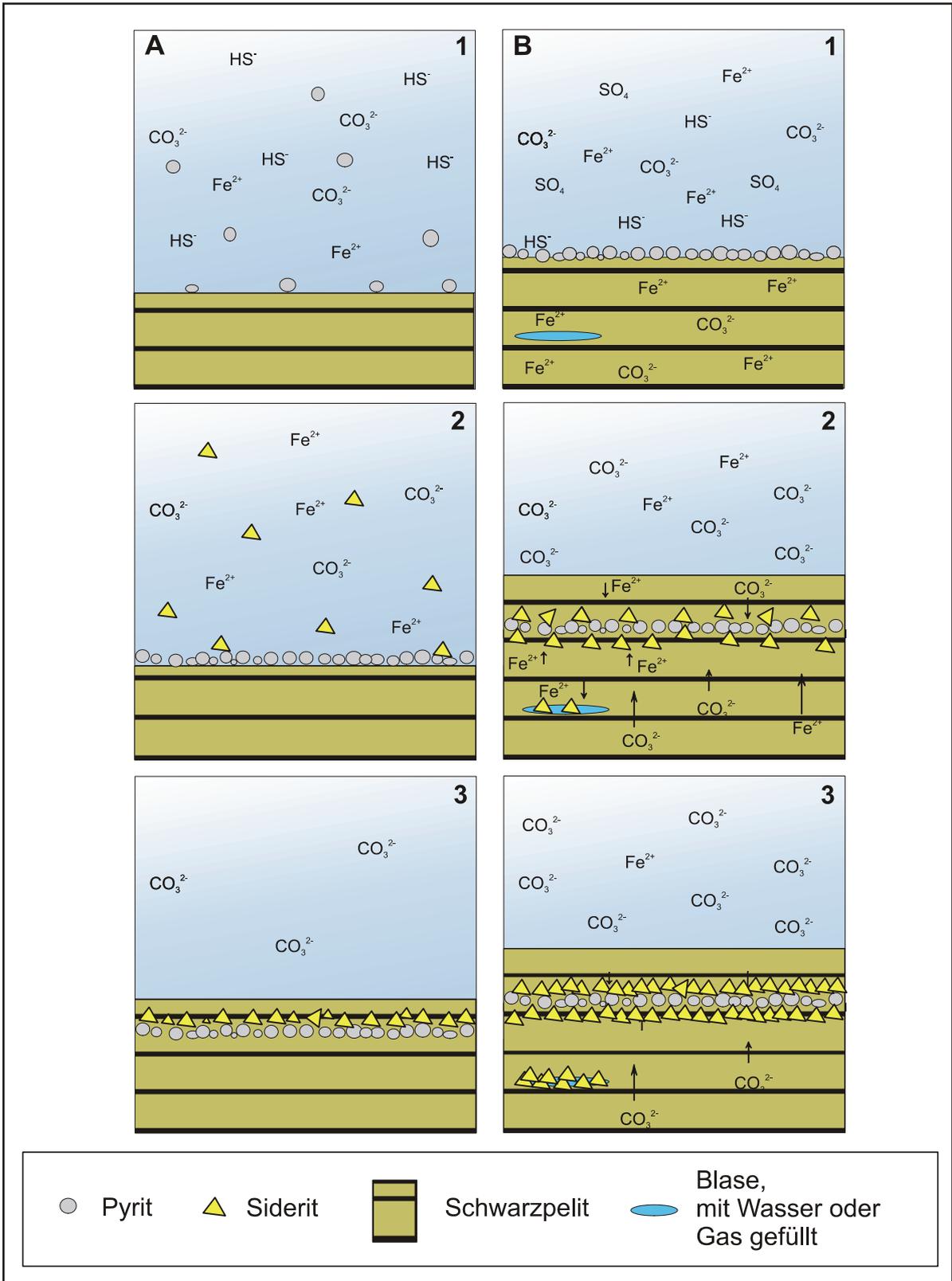


Abb. 7.1: Modelle für Pyrit- und Sideritfällung in den untersuchten Seen. A: Fällung aus der Wassersäule, B: diagenetische Fällung.

Bei Sideritfällung aus der Wassersäule wäre, aufgrund seiner geringeren Löslichkeit (BERNER 1981a,b) das Auftreten von Pyrit an der Laminenbasis zu erwarten. Unter diagenetischen Bedingungen hingegen kann sich, wenn die HS^- -Ionen aufgebraucht sind und genügend Fe im Sediment verfügbar ist, durch Diffusion von beiden Seiten (vgl. WILKINSON 1989) Siderit anreichern, der Pyrit einhüllt (Abb. 7.1).

Siderit tritt immer am Top von Resedimenten auf. Bei Sideritfällung aus der Wassersäule wäre, aufgrund der hohen Dichte von $3,9 \text{ g/cm}^3$ (MATTHES 1990), sein Auftreten unterhalb der Tonminerallage zu erwarten.

- b.** Laminenförmige Sideritanreicherungen aller Seesedimente bestehen häufig aus langgestreckten bis knötchenförmigen Linsen. Dies ist durch Fällung aus der Wassersäule schwer zu erklären.

Im Sediment hingegen können unterschiedliche Prozesse zur Bildung solcher Laminen führen. Aus salinaren Biolaminiten beispielsweise sind knötchenförmige Linsen gut bekannt (GERDES et al. 2000). Sie wurden von DAHANAYAKE et al. (1985) auch als sedimentäre Augenstrukturen bezeichnet und auf ein sedimentverdrängendes Kristallwachstum zurückgeführt, was zu den in dieser Studie mehrfach beobachteten Deformationen von Tonmineralen geführt haben könnte, welche die Kristalle umgeben (vgl. GERDES et al. 2000).

Des Weiteren bilden sich insbesondere unter- oder innerhalb von Mikrobenmatten häufig perlschnurartig aufgereihte Gasblasen (JORGENSEN et al. 1983, NOFFKE et al. 1997, 2001) und laminenparallele Schrumpfungsrisse (GIRESSE et al. 1991). Gasblasen würden im Sediment durch ihren Auftrieb sehr schnell wieder verschwinden. In Mikrobenmatten hingegen werden sie durch eine Herabsetzung der Diffusion (siehe auch Kap. 7.2) teilweise eingefangen, da sie durch Ansammlung von CO_2 und Interstitialwasser eine wichtige Reservoirfunktion für Nährstoffe erfüllen. In der Folge kann es in solchen Blasen auch zu Karbonat- (JORGENSEN et al. 1983) bzw. Sideritfällung kommen (Abb. 7.3).

Aus Knötchen bestehende Laminen bilden sich möglicherweise auch, wenn benötigte Elemente oder abbaubares OM innerhalb einer Lamine nicht gleichmäßig verteilt sind (COLEMAN 1985).

- c.** Isolierte Sideritkristalle und kleine Linsen, die im Hintergrundsediment aller untersuchten Seesedimente häufig auftreten, fallen makroskopisch nicht auf (vgl. BERNER 1971).

Die Bedingungen zur Sideritfällung waren innerhalb von Laminen am günstigsten, aber auch im umgebenden Sediment gegeben. Bei Sideritfällung aus der Wassersäule wäre zu erwarten, dass der Siderit auf die Laminen beschränkt ist. Die Linsen und Einzelkristalle

entstanden sicher teilweise ähnlich wie unter b beschrieben, aber auch das Ersetzen von Mikrofossilien, instabilen Mineralen oder kleinen Hohlräumen wurde beobachtet.

- d. Das generelle Auftreten von laminenparallelen Sideritanreicherungen in Laminiten und rundlichen bis fleckigen Formen in Resedimenten zeigt, dass die Gestalt einer Sideritanreicherung ganz wesentlich von der Textur des Hintergrundsediments, d.h. der Verfügbarkeit der benötigten Elemente und den geochemischen Bedingungen (siehe auch WEBER et al. 1964, COLEMAN 1985, 1993, PIRRIE & MARSHAL 1991) mit gesteuert wird. Die geringe Mobilität von Fe und Mn, die das Sediment meist in oxidierter Form, beispielsweise in Oxidkrusten von Tonmineralen, erreichen, führt dazu, dass das Wachstum der Konkretionen zunächst weniger durch Diffusion, als vielmehr durch Oberflächenreaktion stattfindet (RAISWELL 1988, WILKINSON 1989, COLEMAN & RAISWELL 1993). Wurde Fe- und Mn-führender Detritus in Form dünner Tapeten auf dem Seeboden abgelagert, entstanden Laminen. In Debriten hingegen, wo Fe in einzelnen Klasten oder Sedimentabschnitten gegenüber der Umgebung angereichert ist, erfolgte die Bildung ovaler bis fleckiger Sideritanreicherungen (Abb. 7.2, vgl. Kap. 7.2).

Im Verlauf des Wachstums der Sideritanreicherungen kam vermutlich diffusiver Transport hinzu, da sich im Interstitialraum durch das Sideritwachstum und die Lösung instabiler Fe^{3+} -Phasen ein geochemisches Gefälle ausprägen konnte (vgl. RAISWELL 1988, WILKINSON 1989, COLEMAN & RAISWELL 1993), was die Mobilität von Fe, aber auch von HCO_3^- erhöht hat. Hierdurch wird wahrscheinlich auch die Bildung der streng konkordant im Hintergrundsediment auftretenden Sideritlaminen hervorgerufen, denn FeCO_3 bildet sich viel leichter an bereits vorhandenen Sideritkristallen, da keine Keimbildungsenergie mehr aufgebracht werden muss (BERNER 1971).

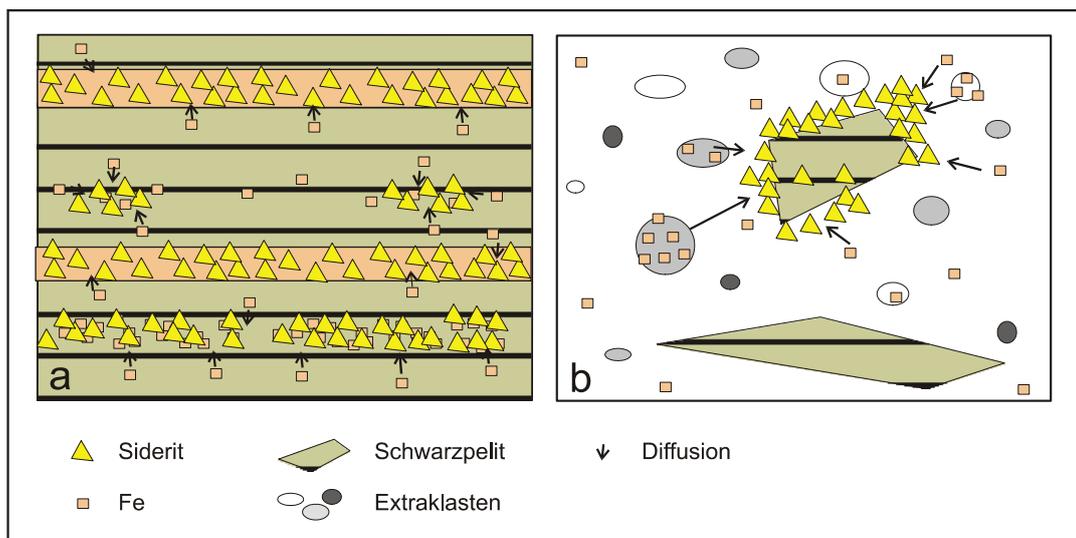


Abb. 7.2: Schematische Darstellung des Einflusses der Textur des Hintergrundsediments auf die Art der Sideritanreicherung. In laminiertem Sediment (a) sind auch die Sideritanreicherungen laminenförmig, in Debriten (b) hingegen fleckig-unregelmäßig.

Die ungleichmäßige Verteilung von Sideritkristallen und -kristallaggregaten innerhalb vieler Laminae zeigt, dass die chemischen Bedingungen bei der Sideritgenese nicht ganz einheitlich waren und ist weiterer Hinweis auf eine diagenetische Entstehung (vgl. TALBOT & KELTS 1986). Bei Sideritfällung aus der Wassersäule wäre als Sediment ein loser Kristallbrei von relativ homogen in dieser Laminae verteilten Einzelkristallen zu erwarten, wie dies bei den Calciumkarbonaten aus Grube Stößchen der Fall ist, es sei denn, es wäre zu Flockung gekommen.

Dass die Sideritgenese von der Art des Hintergrundsediments beeinflusst wird, zeigt sich auch daran, dass Siderit häufig an siltige und sandige oder mikrofossilreiche Abschnitte und Laminae gebunden ist. Wahrscheinlich war der Fluidfluss dort durch eine höhere Mikroporosität begünstigt (CURTIS et al. 1975, PEARSON 1979) oder/und der Gehalt an alterierbarem Material, wie oxidischen Tonmineralkrusten bzw. abbaubarem OM, war höher.

- e. Die Bildung wellig-krumpeliger Sideritlaminae und Sideritfetzenlagen zeigt, dass sich die Laminae bei langsamer Deformation plastisch, bei sehr schneller hingegen eher rigide und "spröde-brechend" verhielten. Dieses mechanische Verhalten kann keine direkte Folge von Wassersäulenfällung sein, da hierbei allenfalls ein loser Kristallbrei entstehen würde. Es erfordert vielmehr eine frühe Verfestigung der Laminae (RAISWELL & FISHER 2000). Hierfür wurde von GOTH (1990) eine frühdigenetische Zementierung durch Opal-CT-Lepidosphären postuliert. Sie konnte von mir jedoch, selbst bei einem Auftreten von Opal-CT zwischen den Kristallen, in keiner der untersuchten, welligen Sideritlaminae nachgewiesen werden. Es treten auch keine Anlösungserscheinungen oder Relikte möglicher, anderer mineralischer Zemente im Sediment auf, die das mechanische Verhalten der Sideritlaminae erklären können.

Die wellig-krumpelige Form der Laminae kann als eine Folge der im Vergleich zum Siderit stärkeren Entwässerung und Schrumpfung gegenüber dem Hintergrundsediment angesehen werden (siehe auch GOTH 1990). Leichte Erschütterungen führten möglicherweise zum Zerreißen der Laminae. Einige der Strukturen waren wahrscheinlich bereits durch die Form der Mikrobennatten vorgeprägt (vgl. Kap.7.2; WUTTKE & RADTKE 1993, 1994).

- f. Eine bevorzugte Bindung von laminaeförmigen Sideritanreicherungen an Algenlaminae konnte in keinem der untersuchten Vorkommen nachgewiesen werden. Es ist in Messel sogar eher das Gegenteil zu beobachten, denn in *Tetraedron*-reicher Fazies tritt kein Siderit auf (vgl. GOTH 1990), und *Tetraedron* ist im Siderit nur innerhalb von Klaster vertreten. Chrysophyceenzysten, die nur in Enspel, sehr unregelmäßig und auch dort nicht in allen sideritführenden Laminae auftreten, sind Überdauerungsstadien von

Goldalgen, die unter Streßbedingungen allenfalls am Ende einer Blüte entstehen (SCHILLER 2000, CLAUSING 2001, WILDE pers. Mitt.). Auch das Auftreten von Siderit in Diatomeenlaminen aus Enspel, Groß-Zimmern und Baruth ist kein Hinweis auf ein Auslösen von Sideritgenese durch Algenblüten. Es liegt vielmehr eine Zementierung der Diatomeen vor, wie anhand der oft ungleichmäßigen Verteilung von Sideritkristallen in diesen Laminen und einer engen Bindung an die POM-reiche Sublaminae deutlich wird. Diese Beobachtungen lassen Sideritfällung in der Folge von Blüten planktischer Algen sehr unwahrscheinlich erscheinen.

- g.** In den meisten Sideritanreicherungen tritt detritisches Material auf. Es handelt sich vor allem um Quarz und Pflanzenreste.

Bei Sideritfällung aus der Wassersäule wäre Fremdmaterial deutlich seltener (TALBOT & KELTS 1986), wie dies in entsprechenden Ablagerungen aus Grube Stößchen auch beobachtet wurde. Da Siderit zudem verdrängend wächst (vgl. MACHEMER & HUTCHINSON 1988, RAISWELL & FISHER 2000), wird oft geringerer detritischer Anteil vorgetäuscht, als zur Zeit der Sideritgenese vorhanden war.

Eine von GOTH (1990) beschriebene Pseudomorphose von Siderit nach einem kubischen Mineral könnte Magnetit ersetzt haben (vgl. DONG et al. 2000).

Weiterer Hinweis auf eine diagenetische Entstehung der Sideritlaminen sind Form und Größe der Poren, denn sie sind häufig deutlich größer als die Sideritkristalle und Kristallaggregate (vgl. Taf. 12F). Bei einem "Regen" von Sideritkristallen aus der Wassersäule sind solche Hohlräume nicht stabil bzw. sie können gar nicht erst entstehen. Dies spricht für die Sideritgenese in einem stabilisierenden Gerüst.

- h.** Viele weit durchhaltende Sideritlaminen treten nicht isoliert, sondern gruppiert oder angereichert zu sideritreichen Horizonten auf. Einzelne Laminen sind teilweise nicht gut gegeneinander abgegrenzt und weisen mikroskopisch eine Zonierung auf, d.h. Kristallgröße, Kristallform, Dichte und die Anfälligkeit für eine sekundäre Oxidation variieren lagenweise innerhalb einzelner Laminen. Nie ist jedoch eine wirkliche Rhythmik über mehrere, gruppierte Laminen hinweg vorhanden. Diese Art der Lamination und Zonierung erinnert auffällig an stromatolithische Strukturen.

Calciumkarbonatlaminen von Stößchen hingegen halten mindestens auf Dünnschliffbreite aus. Sie bestehen aus einer immer wiederkehrenden Abfolge charakteristischer Sublaminen, die gut gegeneinander abgegrenzt sind. Bereits makroskopisch sind zyklische Schwankungen in der Mächtigkeit dieser Laminen erkennbar.

- i. Eine lagenweise geochemische Zonierung von Sideritlaminaen ist selten. Allerdings konnte für die Laminaen, an denen Elementverteilungsbilder gemacht wurden, eine Anreicherung von zonierten Kristallen und solchen mit zentralem Hohlraum in bestimmten Sublaminaen belegt werden.

Die Zonierung eines Großteils der Sideritkristalle, wie sie in vielen Sublaminaen beobachtet wurde, zeigt, dass sich die Zusammensetzung des Wassers im Verlauf der Fällung verändert hat (MOZLEY 1989a, MOZLEY & CAROTHERS 1992, PRIETO et al. 1993, RAISWELL & FISHER 2000). Dies ist deutlicher Indikator einer diagenetischen Sideritgenese. Ein allmählicher Übergang von MnCO_3 zu FeCO_3 tritt nicht auf, da Mischkristalle i.d.R. eine erheblich größere Löslichkeit aufweisen als die Endglieder (WERSIN et al. 1989, PRIETO et al. 1993).

Auch wenn benachbarte Sideritkristalle in einer Lamina nur teilweise zoniert sind, können sie zeitgleich gefällt worden sein (MOZLEY 1996, FISHER et al. 1998), wenn das Ausgangswasser auf engem Raum Inhomogenitäten aufwies, wie es im Sediment häufig der Fall ist. Möglich ist aber auch zeitliche Differenz der Fällung (HOUNSLOW 2001). Beide Alternativen sind in den untersuchten Laminaen als Ursache denkbar und können als weiteres Indiz für Sideritgenese im Interstitialwasser gewertet werden.

- j. Siderit, Opal-CT und Fe-freie Tonminerale sind in allen untersuchten Sideritanreicherungen eng miteinander verwachsen.

Das Auftreten weitgehend Fe-freier Mineralphasen in Hohlräumen und Poren zwischen den Sideritkristallen deutet darauf hin, dass Elemente, die bei der Lösung von instabilem, detritischem Material und von Mikrofossilien im Verlauf der Sideritgenese frei wurden, weitere authigene Minerale, insbesondere Tonminerale, bildeten (vgl. MACHEMER & HUTCHINSON 1988). Bei Sideritfällung aus der Wassersäule wäre auch ein Auftreten Fe-führender Minerale zu erwarten.

- k. Die für fast alle Sideritanreicherungen typische, geringe und relativ gleichförmige Größe der Sideritkristalle kann keineswegs als Indiz für eine Wassersäulenfällung herangezogen werden, zumal die Kristalle nicht wirklich gleich groß sind, sondern ein Korngrößenspektrum von etwa 1–20 μm umfassen und oft aus Aggregaten kleinerer Kristallite bestehen (vgl. POSTMA 1982). Eine geringe Kristallgröße ist vielmehr typisches Merkmal der Fällung aus einer stark übersättigten Lösung, da die Kristallkeimbildungsrate unter diesen Voraussetzungen sehr hoch ist (POSTMA 1981, 1982, MOORE et al. 1992, STUMM & MORGAN 1996). Die minimale Kristallgröße von etwa 0,1 μm wird dabei durch die stark erhöhte Löslichkeit kleinerer Kristalle vorgegeben (STUMM & MORGAN 1996).

Weitere Indizien für die Fällung der Sideritkristalle aus stark übersättigter Lösung sind die oft rundliche Gestalt und die Bildung von Kristallitaggregaten. Vor allem rundliche Aggregate, aber auch reiskornförmige Sideritkristalle, sind in einer Reihe von Bildungsräumen, wie Böden, typische Formen eindeutig diagenetischer, rundlich-konkretionärer Sideritanreicherungen (FRITZ et al. 1971, PYE 1984),

Untersuchungen ergaben, dass rundliche Kristallaggregate vor allem dann entstehen, wenn Inhibitoren die Kristallkeimbildung zunächst verhindern, so dass es zu einer extrem starken Übersättigung des Wassers in Bezug auf das zu fällende Mineral kommt (PUTNIS et al. 1995). Werden die Inhibitoren entfernt, so bilden sich spontan Kristallaggregate. Wachsen diese weiter, dann entwickeln sich mit der Zeit idiomorphe Kristalle (PUTNIS et al. 1995, FERNÁNDEZ-DÍAZ et al. 1996).

Die Ausbildung der Eigengestalt eines Kristalls ist unter frühdiagenetischen Bedingungen kein Problem, denn die hohe Porosität und Plastizität des umgebenden Sediments stellen für das Wachstum der Kristalle kein Hindernis dar, wie u.a. in Enspel auch an einer Deformation vieler Tonminerale nahe von Sideritkristallen erkennbar ist.

Beobachtungen der sehr starken Übersättigung rezenter Porenwässer in Bezug auf Siderit (SINGER & STUMM 1970, EMERSON 1976) und eine rundliche bis knötchenförmige Gestalt von Sideritkristallen vieler Ablagerungsräume (PYE 1984, KELTS & TALBOT 1990) lassen vermuten, dass die von PUTNIS et al. (1995) an Baryt gemachten Beobachtungen auf Sideritfällung übertragbar sind. Auch Opal-CT-Lepisphären, die in den Seesedimenten auftreten, haben möglicherweise eine ähnliche Entstehungsweise.

Einen Einfluss der Zusammensetzung des Ausgangswassers auf die Kristallform gibt es nach der durchgeführten Studie nicht (vgl. MORTIMER & COLEMAN 1997).

- I. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller laminenförmigen Sideritanreicherungen sind hoch bis sehr hoch. Sie lassen sich, wie das vorangegangene Kapitel zeigt, nur durch den Einfluss der Methanogenese erklären. Methanogene Bakterien aber treten im freien Wasser nicht auf (vgl. Kap. 5.6, CASTANIER et al. 2000). Es ist daher anzunehmen, dass das Wasser des Hypo- oder Monimolimnions aufgrund von mikrobiellem OM-Abbau, außer der Methanogenese, an isotopisch leichtem DIC angereichert ist (vgl. WACHINEV & RÓZINSKI 1997). Aus dem Sediment aufsteigendes, methanogenes CO_2 hatte durch das hohe Wasser/Sediment-Verhältnis vermutlich keinen signifikanten Einfluss auf dieses Isotopensignal (TAKAHASHI et al. 1968). Auch eine mögliche Lösung von Calciumkarbonaten, die in der oberen Wassersäule gefällt wurden, reichte volumenmäßig sicher nicht aus, um die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Monimolimnion deutlich zu erhöhen. Demnach lassen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht mit Fällung aus der Wassersäule vereinbaren.

Eine sehr starke Anreicherung an ^{13}C erscheint hingegen im Sediment plausibel, da hier die Methanogenese den OM-Abbau dominiert (LOVLEY & KLUG 1986, WHITICAR et al. 1986, CERLING et al. 1988) und das Wasser/Sediment-Verhältnis im Interstitialraum gering ist (vgl. KUIVILA & MURRAY 1984, KELTS & TALBOT 1990).

Eine weitere Beobachtung spricht eher für diagenetische Sideritfällung:

m. RAJAN et al. (1996) konnten zwar für das Schwarze Meer zeigen, dass eine Fällung von Siderit aus der Wassersäule bei Sonderbedingungen sogar unter oxischen Bedingungen theoretisch möglich ist, in rezenten Seen wurde allerdings bislang nie Sideritfällung aus der Wassersäule beobachtet, obwohl teilweise eine starke Übersättigung des Monimolimnions beobachtet wurde (SIGURDSSON et al. 1987, BERNARD & SYMONDS 1989, TALBOT & KELTS 1990, GIRESE et al. 1991, HONGVE 1997). Nur in einem bislang bekannten Fall konnte Siderit bereits an der Sedimentoberfläche nachgewiesen werden (GIRESE et al. 1991). Ansonsten tritt er, wie auch im rezenten Ranu Agung, erst ab einer Sedimenttiefe von einigen Zentimetern auf (FRIEDMAN et al. 1964, NISSENBAUM et al. 1972, ANTHONY 1977).

Die vorangegangene Diskussion zeigt, dass Sideritfällung aus der Wassersäule als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden kann und keines der von den früheren Autoren gebrauchten Argumente als ein echter Beweis dafür angesehen werden kann. Die laminenförmige Anreicherung von Siderit wird, wie Punkt d. zeigt, u.a. von der Textur des Sediments vorgegeben.

Calcit und Aragonit, Fällungsprodukte aus der Wassersäule?

Die Calcite von Offenthal und Baruth weisen ähnliche Charakteristika auf, wie der bereits diskutierte Siderit. Beispiele sind das Ersetzen von instabilem Material und die Bildung isolierter Linsen. Hinzu kommt die jeweils sehr große Variabilität des Elementgehalts, welche für eine stark variable Zusammensetzung des Ausgangswassers spricht. Die Calcitanreicherungen der genannten Vorkommen wurden daher vermutlich auch unter frühdiagenetischen Bedingungen gefällt.

Anders sieht es bei den Calciumkarbonaten der Grube Stößchen aus, denn dort gibt es, wie bereits diskutiert, eine Reihe von Hinweisen auf Fällung aus der Wassersäule.

a. Laminae sind meist eben und fast ausnahmslos mindestens auf Dünnschliffbreite zu verfolgen. Es ist eine deutliche Rhythmik in der Lamination erkennbar (vgl. KATZ et al. 1977, TALBOT & KELTS 1986, SCHOLLE 1983).

- b. Karbonatkristalle sind i.d.R. idiomorph (vgl. HSÜ & KELTS 1978, TALBOT & KELTS 1986) und allenfalls angelöst. Ähnliche Kristallformen wurden bereits aus Wassersäulen-präzipitaten rezenter Seen beschrieben (TALBOT & KELTS 1986, BOTZ et al. 1986).
- c. Alle Kristalle einer Sublamina sind nahezu gleich groß und es treten keine Kristallaggregate auf. Die Porosität ist insgesamt hoch, die einzelnen Poren sind jedoch immer kleiner als die Karbonatkristalle.
- d. Die Laminen besitzen einen äußerst geringen Anteil an detritischen Mineralen außer Tonmineralen.
- e. Calciumkarbonat ist in Hypolimnion und Sediment normalerweise nicht stabil.

Es stellt sich allerdings die Frage, wieso in Offenthal und Baruth diagenetischer Calcit entstehen konnte. Der Calcit von Offenthal stammt ausschließlich aus Klaster. Diese hatten ihren Ursprung möglicherweise im flacheren Seerandbereich, wie stängelige Pflanzenreste (vgl. Kap. 5.5, Abb. 5.2) und fluoreszierende Calcitkristalle belegen, da Fluoreszenz von Karbonatkristallen auf eine Entstehung in Cyanophyceenmatten hindeutet (CLAUSING pers. Mitt.). In Baruth werden Vulkaniklastika ersetzt, so dass ein entsprechendes geochemisches Mikromillieu gegeben war (vgl. Kap. 8.1).

7.2 Auslöser der Karbonatfällung

Da alle Sideritanreicherungen diagenetischen Ursprungs sind, spiegeln sie die chemischen Verhältnisse im Interstitialwasser wider, bei dem das primäre, d.h. Seewassersignal, möglicherweise überprägt ist. Um Grad und Richtung der Veränderungen fassen zu können, muss nun diskutiert werden, was die Sideritfällung ausgelöst hat und wann im Verlauf der Diagenese sie stattfand.

Sideritfällung

IRION (1977) postulierte einen CO₂-Entzug aus dem oberen Monimolimnion durch extreme sommerliche Wetterlagen als Auslöser der Sideritfällung. Diese Theorie ist, aufgrund des zu niedrigen CO₂-Partialdrucks nahe der Chemokline, die sich meist in relativ geringer Wassertiefe befindet, nicht haltbar. Hinzu kommt noch, dass die Stabilität der Schichtung durch starke Evaporation herabgesetzt werden kann (LI & KU 1997), was zu Teildurchmischung des oberen Monimolimnions und Oxidation des Fe in der Wassersäule führt. Auch eine von SCHAAL et al. (1987) vermutete Verminderung des hydrostatischen

Druckes in Folge einer Wasserspiegelabsenkung kann die Sideritfällung nicht ausgelöst haben, zumal es für beides keinerlei sedimentären Hinweis gibt.

Um feststellen zu können, wo und wie Siderit gefällt werden kann, muss zunächst die Verteilung und Verfügbarkeit der beteiligten Ionen betrachtet werden.

Der durchweg hohe OM-Gehalt des Schwarzpelits lässt vermuten, dass OM in allen untersuchten Seen praktisch während der gesamten Seegeschichte für den Abbau zu CO₂ zur Verfügung stand. Dieser Abbau erfolgte nahezu ausschließlich durch die Aktivität von Mikroben. Zu Beginn der Seegeschichte, als möglicherweise noch keine ausreichende Menge OM vorhanden war, stand vermutlich zusätzlich hydrothermales CO₂ zur Verfügung. In der Folge war das CO₂-Angebot in Wasser und Sediment ständig hoch genug oder sogar zu hoch (BRUNO et al. 1992) für eine Sideritfällung.

Fe hingegen wird nicht im See bereitgestellt, sondern muss aus der Umgebung eingetragen werden. Aus diesem Grund wird Sideritfällung in den untersuchten Seen vor allem durch die verfügbare Menge an Fe kontrolliert worden sein. Dies wird auch durch die enge Bindung vieler Sideritlaminae an Resedimente deutlich.

Wie bereits in der Einführung angedeutet, steht Fe, welches im Seewasser auftritt, häufig nicht für Sideritfällung zur Verfügung. Oberhalb der Chemokline liegt dies vor allem am Oxidationszustand (vgl. Kap. 4, 5).

Unterhalb der Chemokline werden zunächst nur instabile organische Komplexe, Kolloide und Fe-Oxide unter bakterieller Oxidation von OM reduziert (DAVISON 1985, 1993). Der Anteil an gelöstem Fe²⁺ steigt zwar mit der Verweildauer in der Wassersäule, da aber oft sehr viel Fe in relativ stabilen Phasen, wie Oxidkrusten von Tonmineralen, gebunden ist und die Sedimentationsgeschwindigkeit i.d.R. höher ist als die Reduktionsgeschwindigkeit, sind auch in meromiktischen Seen Fe-Oxide die wichtigsten sedimentierten Fe-Phasen (WERSIN et al. 1991, DAVISON 1993, HONGVE 1997). Auch Verbindungen von Fe³⁺ mit Bakterien und OM (z.B. Huminstoffe) oder Extrazellulärer Polymerer Substanz (EPS) werden häufig abgelagert (DEGENS & ITTEKOT 1982, TAILLEFERT 2000). Die Reduktion dieser Verbindungen erfolgt vorwiegend im Sediment, wie auch die Lösung von Fe als Folge der Alteration vulkanischen Glase und instabiler, Fe-führender Minerale (vgl. DAVISON 1993, UYSAL et al. 2000). Eine Alteration von Tonmineralen als Lieferant von Fe²⁺ ist möglich (BROWNE 1993, PEARSON 1979), war aber wahrscheinlich unbedeutend, da die auftretenden Tonminerale unter den während der Frühdiagenese herrschenden Bedingungen vermutlich weitgehend stabil waren (vgl. YEH & SAVIN 1976).

Durch Fe-Reduktion kommt es im Tiefenwasser meromiktischer Seen zu einer Anreicherung von Fe²⁺ (KJENSMO 1967, 1968, DAVISON 1993), was zur Stabilisierung der chemischen Schichtung (KLING 1988) und in der Folge zu Eisenmeromixis führen kann (KIENSMO 1967,

1968). Dies bedeutet jedoch nicht, dass Fe im gesamten Monimolimnion gleichmäßig verteilt ist. Vielmehr sind zwei deutliche Maxima vorhanden. Das erste Maximum tritt im Bereich des Metalimnions bzw. der Chemokline auf. Durch die Veränderung der Redoxbedingungen kommen in diesem Teil der Wassersäule sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} vor (DAVISON 1993). Das zweite Maximum liegt im Bereich der Sediment-Wassergrenze (SIGURDSON et al. 1987, DAVISON 1993, BALISTRIERI et al. 1994, HONGVE 1997). Reduktion und Lösung von Fe im Sediment ist die Ursache für dieses Maximum, denn das Interstitialwasser reichert sich hierdurch in Bezug auf Fe^{2+} an, so dass ein chemisches Gefälle in Richtung Wassersäule entsteht. Diesem Gefälle folgend diffundiert das Fe^{2+} in die Wassersäule (HONGVE 1997, DAVISON 1993). Im stagnanten Wasserkörper des Monimolimnion übersteigt die Rate des lateralen Transports von Fe dann die des vertikalen (DAVISON 1993). Dies bedeutet, dass der Fe-Gehalt des Wassers oft bereits in den ersten 1–2 m über der Sediment-Wassergrenze um bis zu mehr als 70% sinkt (ANTHONY 1977, SIGURDSON et al. 1987, BALLISTIERI et al. 1994, HONGVE 1997). Als Beispiel sei ein kaltklimatischer See aus Südost Norwegen genannt, bei dem die Konzentration von Fe^{2+} an der Sediment-Wassergrenze 30 mg/l und bereits zwei bis drei Meter darüber nur noch 1 mg/l beträgt (HONGVE 1997). Lateral hingegen dürfte die Fe-Verteilung relativ gleichmäßig sein.

Ein Beleg dafür, dass die Sideritanreicherungen der untersuchten Seen zumindest teilweise aus Fe entstanden, welches im Sediment reduziert wurde, ist ihre enge Bindung an Resedimente, wie extraklastführende Turbidite.

Im Bereich des Fe-Maximums nahe der Chemokline dürfte, wie bereits erwähnt, der CO_2 -Partialdruck deutlich zu niedrig sein für Sideritfällung. Im Bereich des zweiten Maximums über der Sediment-Wassergrenze ist Fällung theoretisch möglich. Einige Überlegungen sprechen jedoch, wie bereits andiskutiert, gegen eine Sideritfällung in diesem Bereich. Zum einen erscheint es unlogisch, dass Fe^{2+} und CO_2 , die, entsprechend den vorangegangenen Überlegungen, überwiegend im Sediment "produziert" werden, erst in die Wassersäule aufsteigen, bevor sie gefällt werden, obwohl im räumlich begrenzten Interstitialwasser eine Übersättigung leichter erreicht werden kann als im Seewasser. Des Weiteren ist der CO_2 -Partialdruck im Tiefenwasser meromiktischer Seen vielfach so hoch, dass $\text{Fe}(\text{CO}_3)_{2(\text{aq})}$ -Komplexbildung Sideritfällung möglicherweise verhindern kann (BRUNO et al. 1992, vgl. Kap. 8.2).

Inwieweit Fe^{2+} in organischen Verbindungen auftritt, ist bislang nicht eindeutig geklärt. Ein Teil kann auf jeden Fall an partikuläres Material (DE VITRE et al. 1988) oder in löslichen Huminsäure-Komplexen (JANSEN et al. 1996) gebunden sein. SIGURDSSON et al. (1987) schreiben den hohen Anteil an gelöstem Fe, den sie im Monimolimnion des Manoun Sees fanden, zwar vollständig Fe^{2+} zu, vermuten aber auch einen hohen Gehalt an Huminsäuren im Wasser. Die Bearbeitung ihrer Proben erfolgte erst nach Oxidation großer Anteile des Fe.

Es ist also nicht auszuschließen, dass Fe auch im Tiefenwasser dieses Sees zu größeren Anteilen komplexiert oder an EPS gebunden vorlag.

Die Diskussion zeigt, dass Fe auch in großen Teilen des Monimolimnion nicht für Sideritfällung verfügbar ist. Diese verminderte Verfügbarkeit von Fe ist vermutlich auch ein Grund dafür, dass Siderit auch in meromiktischen Seen nicht aus der Wassersäule gefällt wird.

Aus der vorangegangenen Diskussion geht des Weiteren hervor, dass Mikroben bei der Freisetzung von Fe^{2+} und CO_2 eine wichtige Rolle spielen.

Es liegt nahe anzunehmen, dass Bakterien auch direkt an der Sideritfällung beteiligt waren, wie bereits in rezenten Sideritanreicherungen beobachtet werden konnte (DUAN et al. 1996), denn durch ihren Stoffwechsel können sie den Chemismus des Wassers in ihrer Umgebung stark verändern (STUMM & MORGAN 1996, SCHULTZE-LAM et al. 1996, FERRIS 2000), insbesondere, wenn sie zu Mikrobematten oder Biofilmen vergesellschaftet sind (STOLZ 2000). Beispiele für die Veränderung der Wasserzusammensetzung durch Bakterien sind Konsum oder Produktion von CO_2 und H^+ -Ionen, was, insbesondere im Interstitialwasser, pH-Wert und Alkalinität verändert und Karbonatfällung verursachen kann (CASTANIER et al. 2000, v. KNORRE & KRUMBEIN 2000). Mikrobielle Karbonatfällung wird daher weniger von der Art der vergesellschafteten Bakterien als von den durch sie geschaffenen Umgebungsbedingungen gesteuert (CASTANIER et al. 2000, v. KNORRE & KRUMBEIN 2000).

Ein direkter Nachweis von Bakterien als Produzenten authigener Minerale ist oft schwierig (DUAN et al. 1996), da sie sehr schnell durch weitere, mikrobielle Aktivität wieder abgebaut werden und dabei meist keine Spur hinterlassen (WESTALL & RINCÉ 1994, OSCHMANN et al. 2000, CASTANIER et al. 2000). Im Siderit der paläogenen Seen treten folgende Hinweise auf bakterielle Sideritfällung auf:

- a. Die Sideritlaminae sind häufig wellig-krumpelig, besitzen eine hohe Porosität und heute tritt kein Bindemittel zwischen den Sideritkristallen auf, das dies erklären könnte.

Wellig-krumpelige Lamination ist typisch für Mikrobematten (OSCHMANN 2000) und Stromatolithen (KRUMBEIN 1983), denn Bakterien und Diatomeen bilden zwischen ihren Zellen sehr oft eine kohäsive EPS aus (WESTALL & RINCÉ 1994, DECHO 1990, 1994, 2000), in der durch Einbau von Kationen, wie Ca oder auch Fe^{2+} Schrumpfungsprozesse auftreten (DECHO 2000, vgl. 7.1e).

EPS hat die Aufgabe, Mikroben an das Substrat und aneinander zu binden, ihnen Halt zu geben und ihre Zellen zu schützen (AWRAMIK & RIDING 1988, DECHO 1990, WESTALL & RINCÉ 1994, MERTZ-PREIß 2000). Die aus u.a. Polysacchariden bestehende EPS bildet eine

Art Schleim oder Netz aus (DECHO 1990), das unter Stillwasserbedingungen weniger dicht ist als in exponierter Umgebung (WESTALL & RINCÉ 1994).

EPS ist sowohl in der Lage, die Porosität eines Sediments zu erhöhen als auch sie zu verringern (WESTALL & RINCÉ 1994). Des Weiteren besitzt sie starken Einfluss auf Diffusionsprozesse. In rezenten Biofilmen konnte eine Reduktion der Diffusion von bis zu 98 % beobachtet werden (DECHO 1994). EPS fördert auch die Diffusion kleiner Moleküle gegenüber großen (CHRISTENSEN & CHARACKLIS 1990, DECHO 2000, FERRIS 2000) und verändert auf diese Weise aktiv den Elementaustausch von Poren- und Seewasser, was zu einer Art Auskämmeffekt für einzelne Elemente führen kann.

Sehr häufig werden in EPS Übergangsmetallionen eingebaut (COWEN & SILVER 1984), u.a. um die Zellen der Bakterien vor deren toxischer Wirkung zu schützen (DECHO 1994). Fe^{2+} -, Ca- und Mg-Ionen können eine Bildung von EPS sogar auslösen oder fördern und sie stabilisieren (DECHO 1994, BEVERIDGE 1989). Auch in ihrer Hülle adsorbieren Bakterien Metallionen (FERRIS et al. 1987, BEVERIDGE 1989, SCHULTZE-LAM et al. 1996, FERRIS 2000). Für Kationen steigt die Adsorption mit zunehmendem pH-Wert (FERRIS 2000). In OM-reichen Wässern und Sedimenten sind hierdurch sehr viele Metallionen an Mikroben oder deren EPS gebunden (DEGENS & ITTEKOT 1982, FERRIS et al. 1987, FERRIS 2000, TALLIFERT et al. 2000).

Alle vorgenannten Eigenschaften der EPS sind in der Lage Karbonatfällung zu fördern und helfen, das mechanische Verhalten der Sideritlaminae und ihre Porosität zu erklären. Da EPS nach Absterben von Mikrobenmatten relativ schnell wieder abgebaut wird, ohne Spuren zu hinterlassen, während das umgebende Sediment kompaktiert und stabilisiert wird, deutet auch das heutige, vollständige Fehlen eines Zements auf die primäre Anwesenheit von EPS hin. Teilweise wurden die nach ihrem Abbau verbleibenden bzw. entstehenden Hohlräume mit Opal-CT und neugebildeten Tonmineralen gefüllt.

Einige fädige Strukturen, die zwischen Sideritkristallen auftreten, könnten Relikte von EPS sein (Taf. 13D, 15E). Mit der verwendeten Methodik war es jedoch nicht möglich, dies zweifelsfrei zu belegen.

b. Sideritlaminae enthalten sehr oft detritisches Material.

Aus der Wassersäule herabregnendes Material, das sich auf Mikrobenmatten ablagert, kann, wenn ein gewisses Maß nicht überschritten wird, durch EPS eingebaut werden (WUTTKE & RADTKE 1993, 1994, OSCHMANN 2000, SEEONG-JO 2000, RIDING 2000) und bietet daher eine Möglichkeit, den Detritus in Sideritlaminae zu erklären (Abb. 7.3). Fehlt detritisches Material, so liegt dies möglicherweise an einer niedrigen Sedimentationsrate. Sehr viel unwahrscheinlicher ist, dass die Matte in der Wassersäule flotierte und erst nach

ihrem Absterben auf das Sediment absank (OSCHMANN 2000), wo sie sideritisierte. In diesem Fall müssten in Folge des Absinkens deutlich deformierte, wie beispielsweise zusammengeklappte Sideritlinsen auftreten, die jedoch bislang nie beobachtet wurden. Zudem erscheint es unwahrscheinlich, dass eine gesamte Mikrobenmatte gleichmäßig absinkt und entsprechend weit verbreitete Laminen bildet.

- c. In allen paläogenen Seen treten Sideritlaminae sehr häufig gruppiert auf. Einzelne Laminae sind teilweise nicht gut gegeneinander abgegrenzt und häufig zониert. Ebenso wie das wellig-krumpelige Aussehen ist diese Art der Lamination ein typisches Phänomen in Stromatolithen (KRUMBEIN 1983).

Mikrobenmatten bestehen aus einer Reihe unterschiedlicher Organismen (GERDES & KRUMBEIN 1987), die ihre Ausrichtung im Sediment, abhängig von der Sedimentationsrate, ändern können (SEEDOND-JOO et al. 2000) und innerhalb der EPS mobil sind (WINDSBOROUGH 2000). Dies könnte zu der beobachteten, vertikalen Laminengliederung geführt haben, indem eine sehr geringe Sedimentationsrate die Ausprägung einer stabilen Mikrobenmatte an der Sediment-Wassergrenze zur Folge hatte, die bei Eintrag von Sediment in die Höhe wuchs und nach dem Absterben sideritisiert wurde.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung vertikal gegliederter Laminae bietet der Aufbau von Mikrobenmatten, die häufig aus mehreren Lagen mit unterschiedlichen Organismengesellschaften bestehen (DECHO 2000, STOLZ 2000, KRUMBEIN 1983). Sideritisieren die einzelnen Lagen, so bilden sie Unterschiede der mikrobiellen Zusammensetzung möglicherweise nach (Abb. 7.3).

Wo Sideritlaminae mit wechselnder Mächtigkeit auftreten, wurden durch die Mikrobenmatten möglicherweise Unebenheiten im Sediment ausgeglichen.

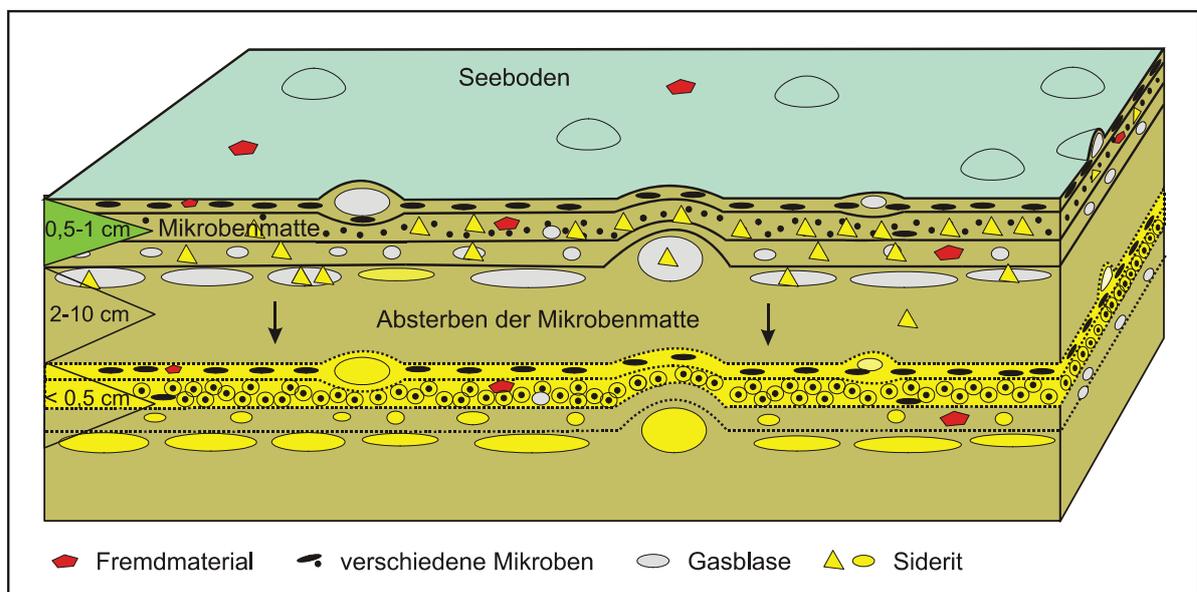


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der Entstehung laminenparalleler Sideritanreicherungen.

- d.** Form und Struktur der reiskornförmigen Sideritkristalle aus den untersuchten Seesedimenten sind Calciumkarbonatkristallen aus Mikrobenmatten ausgesprochen ähnlich.

Calcit- und Aragonitkristalle, die unter natürlichen oder Laborbedingungen von Cyanophyteen und Bakterien gefällt wurden, bestehen aus Bündeln von Kristalliten, die den hantel- bis reiskornförmigen Kristallen ein schuppiges Aussehen verleihen (CHAFETZ & BUCZYNSKI 1992). Die Kristallgröße liegt bei unter 10 μm . Die Form eines Karbonatkristalls, der größer ist als 10 μm , lässt dagegen keine Schlüsse auf den Bildungsweg zu (v. KNORRE & KRUMBEIN 2000).

- e.** Ovale Hohlräume innerhalb verschiedener Sideritkristalle, die vor allem in Messel recht häufig auftreten, entsprechen in ihrer Größe kokkalen Bakterien und bilden sie möglicherweise nach (siehe auch Liebig 1998, GERDES et al. 2000, FOLK & CHAFETZ 2000).

Die negativ geladenen Wände der lebenden, wahrscheinlicher aber die der bereits abgestorbenen Mikroben, dienten vermutlich als Kristallisationskeim (vgl. CHAFETZ & BUCZYNSKI 1992, FERRIS 2000).

Anwesenheit von Mikroben ist jedoch für die Sideritgenese nicht zwingend notwendig, da genügend anderes Material im Sediment auftritt, welches als Kristallkeim dienen kann (PYE et al. 1990, v. KNORRE & KRUMBEIN 2000). So konnte in einigen Fällen im zentralen Teil von Sideritkristall-Aggregaten POM oder Pyrit beobachtet werden (vgl. KRUMBEIN et al. 1979, FOLK & CHAFETZ 2000, RIDING 2000). Auch Tonminerale haben möglicherweise als Kristallkeim fungiert (HOUNSLOW 2001), was zur Erklärung des hohen Silikatanteils an vielen Sideritanalysen beitragen könnte.

- f.** Eine Reihe von Sideritlaminen besteht aus unterschiedlich großen, knötchenförmigen Linsen.

Wie bereits in 7.1b diskutiert, ist eine relativ hohe Porosität, mit Poren unterschiedlicher Größe, typisch für organogen entstandene Sedimente (WACHENDÖRFER et al. 1998). Der Porenraum kann ehemalige EPS, Organismen und deren Produkte sowie methabolisch gebildete Gasblasen umfassen (GOLUBIC et al. 2000).

- g.** Wie in 7.1I diskutiert, belegen hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte die Bindung der Sideritgenese an methanogenen OM-Abbau. Das abgebaute OM umfasste wahrscheinlich sowohl eingetragenes pflanzliches Material, wie an einer engen Bindung verschiedener Sideritanreicherungen an POM deutlich wird, als auch den Abbau von Algen und Mikroben (vgl. Kap. 7.3).

Aufgrund der vorangegangenen Diskussion werden ein erhöhter Nährstoffeintrag, u.a. in Form von vulkanischen Aschen, Resedimenten oder Detritus, der die Bildung von Mikrobenmatten im Bereich der Sediment-Wassergrenze gefördert hat, und bakterieller OM-Abbau als Auslöser für die Sideritfällung gesehen.

Calciumkarbonatfällung

Die starke Anreicherung von Calciumkarbonat in einer überwiegend siliziklastisch dominierten Umgebung ließ anfangs, aufgrund der Nähe von Grube Stößchen zur Niederrheinischen Bucht, welche in diesem Zeitraum teilweise marin war, die Frage aufkommen, ob die Aragonitfällung durch eine marine Ingression zustande kam:

a. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -isotopische Zusammensetzung des Meerwassers lag im Oligozän bei 0,7079 bis 0,7080 (BURKE et al. 1982, KOEPNICK et al. 1985). Die in den Aragoniten von Stößchen gemessenen Werte von rund 0,712 sind also deutlich zu hoch für einen marinen Einfluss. Sr lässt sich auch nicht aus den Vulkaniten der Umgebung ableiten, da deren isotopische Zusammensetzung mit 0,7035 (Nephelinbasanit) bis 0,7055 (Quarztrachyt, VIETEN et al. 1988) ebenfalls deutlich zu niedrig ist. Der Wert ist vielmehr typisch krystal. Demnach ist Sr am ehesten aus den devonischen Siliziklastika der Umgebung abzuleiten. Auch der sehr niedrige Sr-Gehalt des Aragonits von 100–1000 ppm lässt einen marinen Einfluss unwahrscheinlich erscheinen (TUCKER & WRIGHT 1990, VEIZER 1993).

Der Mg-Gehalt des Calcits ist zwar mit bis zu 8 mol-% relativ hoch, kann aber keinesfalls als Indikator für marine Verhältnisse gewertet werden, da in vielen Seen ähnliche Werte beobachtet wurden (MÜLLER et al. 1973, TALBOT 1990, TALBOT & KELTS 1990).

Auf Süßwasser-Verhältnisse weisen außerdem hohe Konzentrationen an Resten großer Kolonien von *Botryococcus* (DE DECKKER 1988, CLAUSING 1999) und die mit ihnen vergesellschafteten Schwammspikulae hin, die als Megaskleren von Süßwasser-Schwämmen gedeutet werden (FELDER et al. 2001a).

b. In vielen Seen ist die Abfolge Calcit - Mg-Calcit, - Aragonit Anzeiger für eine zunehmende Eindampfung des Wasserkörpers (TALBOT 1990, TALBOT & KELTS 1990). Anzeichen für sehr arides Klima als Auslöser der Calciumkarbonatfällung sind jedoch nicht vorhanden, und *Botryococcus* ist unter stark ariden Bedingungen selten und mit sehr kleinen Kolonien vertreten (BAULD 1983, DE DECKKER 1988). Das Fehlen von Pollen im calciumkarbonatischen Sediment hat vermutlich taphonomische Gründe, denn Blätter treten häufig auf.

$\delta^{13}\text{C}$ -Werte, wie sie im Aragonit von Stößchen beobachtet wurden, wären nur bei einem extrem ariden Klima zu erwarten (ROTHER & HOEFS 1977, STILLER et al. 1983), da sie,

aufgrund der Bindung methanogener Bakterien an ein Substrat, nicht durch Methanogenese entstanden sein können.

- c. Blüten der Ölalge *Botryococcus* können wahrscheinlich sowohl die Calciumkarbonatfällung, mit Dominanz von Aragonit, als auch die sehr hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erklären.

In vielen Seen kommt es bei Blüten von Photosynthese betreibenden Algen zu einem starken Entzug von leichtem CO_2 aus dem Wasser des Epi- oder Mixolimnions, so dass die Fällung von schwerem Karbonat ausgelöst wird (STABEL 1986, BOTZ et al. 1988, CHIVAS et al. 1993, HODELL et al. 1998, THOMPSON 2000). Hinzu kommt bei *Botryococcus* wahrscheinlich noch die Produktion des Öls, welches die Alge in der Wassersäule schwebfähig macht und sich, wie organische Substanz generell, an ^{12}C anreichert (FAURE 1986).

Botryococcus-Blüten erklären auch die bevorzugte Bildung von Aragonit, da Aragonitgenese durch Anwesenheit von Algen und organischem Material im Wasser gefördert wird (MORTIMER 1972, BHRIG 1988). Begünstigend für Aragonitfällung kommt wahrscheinlich ein relativ hoher Mg-Gehalt des Ausgangswassers hinzu (MÜLLER et al. 1973).

Während im Verlauf einer *Botryococcus*-Blüte nur vereinzelte, abgestorbene Algen mit dem Karbonat auf den Seeboden sanken (vgl. Kap. 6.8.3), kam es nach dem Ende der Blüte zur Sedimentation einer *Botryococcus*-reichen Sublaminae.

Karbonate mit hohem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert entstehen auch unter den genannten Bedingungen nur, wenn das Volumen des Epilimnion, und damit das Wasserreservoir, sehr klein ist. Diese Voraussetzungen sind vor allem dann erfüllt, wenn der Wasserstand in einem See relativ niedrig und die Wassersäule thermisch sehr stabil geschichtet ist. Die hervorragende Lamination der Seekreide sowie das massenhafte Auftreten von *Botryococcus*, die als Lebensraum Flachwasser bevorzugen (DE DECKKER 1988, GUY-OHLSON 1998), zeigen, dass diese Bedingungen wahrscheinlich gegeben waren.

Neben der Fällung ist wahrscheinlich auch die Erhaltung des Aragonits, der normalerweise unter meteorischen Bedingungen instabil ist, auf die Anwesenheit von *Botryococcus* und das von dieser Alge produzierte Öl zurückzuführen, denn das gesteinsbildende Auftreten von *Botryococcus* hatte vermutlich eine Hydrophobierung des Sediments zur Folge (vgl. DEAN 1981, WACHINEV & RÓZANSKI 1997), welche sich bei Schlämmversuchen zeigte. Auch alle weiteren bekannten primären, präpleistozänen, lakustrinen Aragonite wurden in OM-reichen Gesteinen gefunden (FÖRSTNER & ROTHE 1977, ANADÓN et al. 1988, BHRIG 1988, TALBOT & KELTS 1990).

Ein Grund für die sehr starke CaCO_3 -Anreicherung im Vergleich zu den anderen Seen war vermutlich eine geringe Wassertiefe, so dass der CO_2 -Partialdruck nicht ausreichte, gefällte Calciumkarbonate im anoxischen Hypolimnion wieder zu lösen (vgl. Kap. 4). Das Auftreten von dünnwandigen Schneckenschalen und Wurzelresten in enger Nachbarschaft zu den laminierten Seekreiden ist, wie auch *Botryococcus* und der geringe Eintrag detritischen Materials, indikativ für geringe Reliefunterschiede bzw. Flachwasserbedingungen (DE DECKKER 1988, GUY-OHLSON 1998, CLAUSING 1999).

Als Erklärung für den Übergang zu sideritischem Schwarzpelit zum Hangenden kommt sowohl zunehmende Humidität als auch ein tektonisch bedingter Seespiegelanstieg in Frage, was einen Anstieg des CO_2 -Partialdrucks und in der Folge Lösung der Calciumkarbonatkristalle noch in der Wassersäule zur Folge hatte (TUCKER & WRIGHT 1990). Angelöste Karbonatkristalle in den laminierten Seekreiden belegen, dass sie in der Wassersäule oder während der Eodiagenese nicht immer stabil waren.

Denkbar ist auch, dass sich der Nährstoffeintrag aufgrund von Veränderungen im Liefergebiet, beispielsweise in Folge zunehmender chemischer Verwitterung oder vermehrten klastischen Eintrags verändert hat. Hierauf gibt es jedoch keine Hinweise.

In Offenthal werden Algenblüten als Auslöser für die Fällung der fluoreszierenden Calcitkristalle gesehen, während die Calcitfällung in Baruth wahrscheinlich eine Folge der Alteration des vulkanischen Glases unter Ca-Freisetzung und CO_2 -Entzug aus dem Interstitialwasser ist (FISHER & SCHMINCKE 1984, ARIPPA et al. 2000).

7.3 Zeitlichkeit der Sideritfällung

Die vorangegangene Diskussion belegt, dass sich das Interstitialwasser durch mikrobielle Aktivität, Lösungsprozesse und Mineralneubildungen sehr schnell verändert haben muss (vgl. MOORE et al. 1992). Dadurch kann eine Rekonstruktion des Sedimentationsraumes mit Hilfe der authigenen Siderite stark erschwert oder sogar ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund ist es wichtig zu rekonstruieren, wann in der Diagenese Sideritfällung auftrat und welchen Zeitraum sie in Anspruch genommen haben kann. Hierfür wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Methoden herangezogen:

- a. Viele Sideritkonkretionen sind im Zentrum reicher an Sideritkristallen als im randlichen Teil. Dieser Sideritanteil am Sediment wurde als Proxi für den Porenraum zur Zeit der Sideritfällung und ihre daraus abzuleitende Zeitlichkeit genutzt (CURTIS et al. 1975, CURTIS & COLEMAN 1986, CURTIS et al. 1986), weil man annahm, dass der Sideritanteil am Sediment dem ehemaligen Porenraum entspricht. Dies erwies sich jedoch in vielen Fällen

als problematisch, da Sideritkristalle oft größer sind, als der ehemalige Porenraum gewesen sein kann und instabiles Material durch Siderit verdrängt oder ersetzt wird (siehe auch MOZLEY 1989a, PIRRIE & MARSHAL 1991, RAISWELL & FISHER 2000).

- b. Die Einregelung von Tonmineralen sollte eine Rekonstruktion des Grades der Kompaktion zur Zeit der Sideritgenese erlauben (OERTEL & CURTIS 1972, CURTIS et al. 1975). Weil die Kompaktion aber umgekehrt auch durch den Grad der Sideritisierung bestimmt wird (vgl. RAISWELL & FISHER 2000, kann mit dieser Methode keine zeitliche Einstufung der Sideritfällung vorgenommen werden.
- c. Geochemische Gradienten zwischen Zentrum und Rand von Sideritkonkretionen (OERTEL & CURTIS 1972, GAUTIER 1982, CURTIS & COLEMAN 1986, CURTIS et al. 1986) sind zur zeitlichen Einstufung der Sideritgenese nicht nutzbar, da sich bei Detailanalysen herausgestellt hat, dass Sideritanreicherungen nicht konzentrisch um einen Kern herum wachsen. Die Keimbildung der Kristalle findet vielmehr, wie auch in den untersuchten Fällen, mehr oder minder zeitgleich über eine gesamte Konkretion hinweg statt (MOZLEY 1989a, 1996, FISHER et al. 1998, HOUNSLOW 2001). Sind Kristalle im zentralen Teil einer Konkretion zoniert, in den randlichen Abschnitten nicht, so wird ein geochemischer Gradient vorgetäuscht, der in Wahrheit nicht vorhanden ist. Ein weiteres Problem bei der zeitlichen Einstufung von Sideritfällung aufgrund geochemischer Gradienten ergibt sich daraus, dass eine Zonierung von Einzelkristallen bereits sehr viel früher in der Diagenese eintreten kann, als ursprünglich vermutet (MOORE et al. 1992).

Ein weiteres Argument für die späte Entstehung der äußeren Bereiche einer Konkretion war der hohe Mg-Gehalt des Siderits (CURTIS et al. 1975, 1986). Ein Teil der Untersuchungen wurde mit XRD durchgeführt, d.h. es konnten nur Mischanalysen gewonnen werden. Da Konkretionen im Randbereich häufig reicher sind an Tonmineralen als im zentralen Teil, kann der höhere Silikatanteil einen höheren Mg-Gehalt des Siderits vortäuschen, der in Wahrheit nicht vorhanden ist, wie dies auch im Untersuchungsgebiet der Fall war.

- d. Wichtigster Hinweis auf die sehr frühdiagenetische Entstehung des Siderits der untersuchten Seesedimente ist die praktisch nicht vorhandene Kompaktion von Mikrofossilien und Schwarzpelitklasten innerhalb vieler Sideritanreicherungen (COLEMAN & RAISWELL 1981, GAUTIER 1982, BOARDMAN 1989, PIRRIE & MARSHAL 1991, ALLISON & PYE 1994, MIDDLETON & NELSON 1996, ZODROW 1999, RAISWELL & FISHER 2000).
- e. Bakterielle Aktivität ist in den obersten 3–20 cm lakustriner Sedimente am höchsten (LOJEN et al. 1999, CAPPENBERG 1974 a,b). Methanogene Bakterien haben ihr Aktivitätsmaximum sogar bereits in einer Tiefe von 3–7 cm (CAPPENBERG 1974a, LOJEN et

al. 1999). Unterhalb dieser Tiefe geht bakterielle Aktivität stark zurück, da das reaktivste OM abgebaut ist.

Aufgrund der Diskussion von Kap. 7.1.1 und 7.1.2, insbesondere aber der charakteristischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, kann angenommen werden, dass die Fällung des Siderits mikrobiell bedingt war und bei den laminenförmigen Anreicherungen größtenteils innerhalb oder gebunden an Mikrobennatten stattfand. Aus diesem Grund kann postuliert werden, dass die Sideritgenese von der Tiefenerstreckung in etwa mit der maximalen Aktivität der entsprechenden Bakterien übereinstimmte (vgl. GOULD & SMITH 1979). Möglicherweise war sie zu geringfügig größeren Sedimenttiefen verschoben, weil Karbonatisierung vorwiegend nach dem Absterben von Mikroben stattfindet (CHAFETZ & BUCHINSKI 1992, SCHULTZE-LAM 1996, MERTZ-PREIß 2000). Dies heißt jedoch nicht, dass die gesamte Mikrobennatte zur Zeit der Sideritgenese abgestorben gewesen sein muss. Legt man die beobachteten Merkmale der Sideritlaminen zugrunde, so erscheint es viel wahrscheinlicher, dass die Sideritgenese überwiegend in tieferen Teilen einer lebenden Mikrobennatte stattfand, in denen methanogene Bakterien dominieren (vgl. KRUMBEIN et al. 1979). Dort können bei hinreichendem Angebot pflanzliches organisches Material und Algen, wahrscheinlich aber auch erste abgestorbene Bakterien, wie beispielsweise Fe- oder Sulfatreduzierer abgebaut werden (vgl. KRUMBEIN et al. 1979, STOLZ 2000). Denkbar ist auch, dass die ursprüngliche Mikrobennatte bereits abgestorben war und methanogenen Bakterien als Nahrungsquelle diente, welche dementsprechend die ursprünglich vorhandene Mikrobennattenverteilung nachbildeten.

Nur Rezentuntersuchungen von Mikrobennatten vergleichbarer Ablagerungsräume, die nach meinen Informationen bislang nicht existieren können helfen die Frage des genauen Ortes der Sideritfällung innerhalb einer Mikrobennatte zu klären.

Bei geringer Geschwindigkeit des Sideritwachstums ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass weitere Prozesse, wie die Fällung anderer authigener Minerale das Interstitialwasser zusätzlich verändern.

Wie die vorangegangene Diskussion gezeigt hat, gehen viele Autoren von einem sehr langsamen Wachstum von Sideritanreicherungen aus (WERSIN et al. 1991, MIDDLETON & NELSON 1996). In rezenten Systemen konnte ihr Wachstum über einen Zeitraum von wenigen zehner (PYE 1984, PYE et al. 1990), bis hin zu mehr als tausend Jahren belegt werden (POSTMA 1977, 1981, MOORE et al. 1992, COLEMAN & RAISWELL 1993).

Im Barombi Mbo/Ghana treten Sideritkrusten bereits an der Sediment-Wassergrenze auf. Auch im rezenten Ranu Agung/Java konnte Siderit ab einer Tiefe von 16 cm nachgewiesen werden.

Um die Sideritgenese zeitlich genauer einordnen zu können, muss bekannt sein, wie die Grenze zwischen Wasser und Sediment ausgeprägt war. Von einer diffusen Übergangszone bis hin zu einer klar definierten Grenzfläche können sehr verschiedene Varianten ausgebildet sein. In den rezenten Seen aus Java, welche den untersuchten Beispielen vergleichbar sind, entspricht sie mehr oder weniger einer klar definierten Grenzfläche (PIRRUNG pers. Mitt.). Dies dürfte vor allem daran liegen, dass der Sedimentation im stagnanten Hypo- bis Monimolimnion praktisch keine aufwärts gerichtete Strömung entgegen wirkt und auch der Grundwasserzutritt gering gewesen sein dürfte.

Wichtig für eine Angabe über die Zeit der Sideritfällung ist des Weiteren, die Laminendicken im Bereich der obersten Zentimeter des Sediments abschätzen zu können. Hier sei wiederum auf die rezenten javanischen Seen verwiesen. Dort liegt die Laminendicke in den obersten 5 cm bei ca. 1 cm und sinkt bis 20 cm auf etwa 1–3 mm ab (PIRRUNG pers. Mitt., GIRESSE et al. 1991, SCHARF et al. 2001). Geht man davon aus, dass es sich um jahreszeitlich entstandene Laminae handelt, kann der im Ranu Agung in 16 cm Sedimenttiefe auftretende Siderit maximal etwa 15 bis 50 Jahre alt sein. Da die Lamination in regelmäßigen Abständen durch geringmächtige Resedimentereignisse (1–5 cm kompaktiertes Sediment) unterbrochen wird, die sich binnen Stunden oder Tagen ablagern, kann sogar ein eher noch geringeres Alter der Sideritkristalle angenommen werden. Für die paläogenen Seen können vermutlich ähnliche Verhältnisse zugrunde gelegt werden.

Vom Zeitpunkt unabhängig, ist wahrscheinlich, dass die Sideritfällung sehr schnell erfolgte. Dies ist aus der geringen, relativ gleichförmigen Größe und Form der Sideritkristalle abzulesen (POSTMA 1981, 1982, MOORE et al. 1992, PUTNIS et al. 1995, STUMM & MORGAN 1996). Es ist anzunehmen, dass sie sehr häufig bereits mit der initialen Fällung weitgehend abgeschlossen war. Letzteres ist allerdings nicht sicher nachzuweisen, da die rundliche Gestalt der Sideritkristalle durch Inhibitoren konserviert worden sein kann (PRIETO et al. 1995). Zonierung ist hier kein Anzeiger für ein länger andauerndes Sideritwachstum, da Mn im Wasser nur untergeordnet auftritt (vgl. Tab. 5.3) und deshalb nach dem Einsetzen der Karbonatfällung wahrscheinlich sehr schnell aufgebraucht war.

8. Paläolimnologische Rekonstruktion des Bildungsraumes mit pelagischen Karbonaten

8.1 Elementgeochemische Zusammensetzung

Siderit

Die Sideritanreicherungen aller Seen besitzen einen durchschnittlichen MnCO_3 -Gehalt von über 2 %. Dies bestätigt die paläontologischen Befunde, dass der Siderit unter lakustrinen Bedingungen gefällt wurde (MOZLEY 1989b).

Die primäre chemische Zusammensetzung des Wassers in den untersuchten Seen wird, wie eingangs bereits erwähnt, im Wesentlichen durch die Lithologie im Umland und die Redoxverhältnisse bestimmt. Während der Frühdiagenese kamen aufgrund der frühen und sicher relativ schnellen Sideritfällung nur relativ wenige diagenetische Alterations- und Mineralneubildungsprozesse für die Veränderung des Porenwassers in Frage. Diese sind in erster Linie die Reduktion redoxrelevanter Elemente, die Lösung von kieseligen Mikrofossilien, vor allem Diatomeen, sowie die Lösung von instabilem vulkanischem Glas unter Neubildung von Tonmineralen.

Tab. 8.1: Übersicht der durchschnittlichen Zusammensetzung verschiedener Gesteine, wie sie auch im Liefergebiet der untersuchten Seen anstehen (vgl. Kap. 2). Erste Zeile MATTHES (1990); 2. Zeile REIMANN & CARITAT 1998, ^xPFEIFFER et al. (1981). ¹Insbesondere Sand- und Tonsteine weisen eine sehr große Variabilität in ihrer Zusammensetzung auf. So sind die devonischen Sandsteine des Rheinischen Schiefergebirges sehr reif, d.h. reich an Si, aber arm an Ca. Demgegenüber sind die Rotliegendesandsteine des Spremlinger Horstes relativ reich an Ca.

Gestein	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Mn
Sandsteine¹	36,8 40,3	1,2 3,7	1,1 1,0	3,9 1,3	0,7 0,7	0,01 0,01
Tonsteine¹	27,5 28,8	4,4 9,1	5,1 5,5	1,6 2,2	1,6 1,6	0,08 0,09
Granodiorit	31,3 33,7	4,4 7,3	3,0 2,0	2,6 0,9	1,0 0,5	0,06 0,04
Amphibolit^x	23,5	4,3	8,9	6,7	4,2	0,2
Basalt	23,7 22,7	3,8 8,3	9,3 8,6	7,4 7,4	3,8 4,6	0,13 0,15
Trachyt^x	28,6	4,7	3,4	2,2	0,1	n.b.
Laterit	38,3	4,3	1,8	0,02	0,3	0,02

Geht man davon aus, dass die Redoxverhältnisse im Wasser und vor allem im Sediment aller Seen vergleichbar waren und die Mineralneubildung auf eine Sedimenttiefe von wenigen Zentimetern fixiert war, ist anzunehmen, dass diagenetische Veränderungen der

Zusammensetzung des Seewassers für alle Seen in die gleiche Richtung liefen und in einer ähnlichen Größenordnung stattfanden. Der Einfluss von azendentem Kompaktions- und Formationswasser dürfte in diesem Stadium der Diagenese vernachlässigbar sein.

Daher sollten die relativen Unterschiede der chemischen Zusammensetzung des Siderits die Geologie der Umgebung widerspiegeln (Tab. 8.1). Es ist zu erwarten, dass Sideritanreicherungen, die in Seen entstanden, welche von feldspatreichen Rotliegendesanden und -kiesen umgeben sind, den höchsten Anteil an Fremdionen besitzen, da die Fe/Ca- und Fe/Mg-Verhältnisse hier am niedrigsten sind. Siderit aus Seesedimenten mit Amphibolit und Granodiorit im Liefergebiet sollte mittlere Werte aufweisen, solcher aus Seen mit reifen, devonischen Sand- und Tonsteinen die niedrigsten. Diese Reihenfolge ist, von einer Ausnahme abgesehen, in der Tat zu beobachten, allerdings sind die Unterschiede nur gering und werden teilweise durch einen Trend des Rückgangs von Fremdionen in der Entwicklung der Seen überlagert.

Tab. 8.2: Nebenelementgehalt von Siderit aus den untersuchten Seesedimenten in mol-%.

Seesystem	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
Enspel	5,7	3,4	1,8
Eckfeld	3,5	3,3	1,8
Messel	9	2,9	5 (8)
Prinz von Hessen	10	2	12
Groß-Zimmern	9,5	5	2,8
Baruth	6	3	3
Stößchen	11–19	10–30	3–4

Siderit aus Grube Stößchen besitzt, obwohl die Gesteine im Einzugsgebiet des Sees aus reifen, feldspatarmen Siliziklastika des rheinischen Schiefergebirges bestehen, einen ausgesprochen hohen Ca-Gehalt (vgl. Kap. 2, Tab. 8.2). Eine Ursache könnte darin liegen, dass Calcit, der nahe der Wasseroberfläche entstand nur teilweise in Wassersäule und Interstitialwasser gelöst wurde, als Kristallkeim für die Sideritgenese fungierte und auf diese Weise vor vollständiger Lösung geschützt war. Da jedoch keine Elementverteilungsbilder vorliegen, die Hinweise auf eine entsprechende Zonierung bieten könnten, lässt sich diese These nicht verifizieren.

Ein Einfluss des Verwitterungsgrades der Gesteine im Liefergebiet konnte in der elementgeochemischen Zusammensetzung des Siderits nicht nachgewiesen werden, auch wenn die Ausgangsgesteine im Bereich der MTV unterschiedlich stark an Alkali- und Erdalkalimetallen verarmt gewesen sein müssen (FELIX-HENNINGSSEN 1990). Möglicherweise ist der Verwitterungsgrad aber ein Grund dafür, dass in Enspel, im Vergleich zu Eckfeld oder Baruth, weniger Siderit gebildet wurde, denn zur Zeit von Enspel gab es erste Hebungen des Rheinischen Schiefergebirges, so dass die mesozoisch-tertiäre Verwitterungsdecke hier bereits teilweise abgetragen war (PIRRUNG 1998 und unpubl. Daten, vgl. LIPPMANN 2001). Der im Vergleich zur Umgebung der anderen Seen deutlich lebhaftere Vulkanismus im

Westerwald scheint für eine signifikante Erhöhung des Fe-Eintrages keine Rolle gespielt zu haben. Dies liegt eventuell auch daran, dass die Bedingungen nicht tropisch waren (KÖHLER 1997), was eine weniger starke Alteration der Vulkaniklastika im Sediment des Enspel Sees und dem umgebenden Kraterwall zur Folge hatte, so dass pro Zeiteinheit weniger Fe freigesetzt wurde als im Umfeld der übrigen Seen.

Den Karbonatanreicherungen aller Seen ist gemeinsam, dass sie nahe der Basis der Seesedimente und in tuffitischen Resedimenten einen deutlich höheren Gehalt an nicht redoxrelevanten Fremdionen, wie Ca und Mg besitzen oder sogar Calcit auftritt, wie in Messel, Offenthal und Baruth, während zum Hangenden hin Siderit dominiert. In der Hauptsache kommen drei Gründe hierfür in Frage:

- a. Zu Beginn ihrer Entwicklung haben die Sedimente ein weniger reduzierendes Interstitialwasser besessen, so dass Ca und Mg gegenüber Fe beim Einbau in Karbonat stärker bevorzugt wurden (vgl. FÜCHTBAUER 1988) oder eine Lösung von Calciumkarbonat in Hypolimnion und Sediment unterblieb (vgl. DEAN 1981). Da die genannte Entwicklung auch auftritt, wenn sich das Hintergrundsediment nicht verändert, kann dies, außer möglicherweise in Stößchen, nicht der Hauptgrund für den Trend sein.
- b. Glas von Vulkaniklastika der Maarausbrüche, die zur Seegenese führten, lieferte bei Alteration sehr schnell und mehr oder minder zeitgleich eine ganze Reihe von leicht verfügbaren Elementen, von denen vor allem Mn, Ca und Mg in Siderit eingebaut wurden (siehe auch LAWRENCE et al. 1979, LAWRENCE & GIESKES 1981, CHOW et al. 2000, UYSAL et al. 2000), während das immobile Fe zunächst zurückblieb (ARIPPA et al. 2000). Die zunehmende Alteration der Vulkaniklastika und eine Abdichtung der Sedimente gegenüber dem Grund- bzw. aufsteigenden Hydrothermalwasser führten im Laufe der Seegeschichte zu einer relativen Verarmung der leicht löslichen Elemente und einem Fe/Ca-Verhältnis von über 0,05, so dass Siderit entstehen konnte. Es bestimmten zunehmend die ursprünglich in der Umgebung anstehenden Gesteine die Zusammensetzung des Seewassers.
- c. In der Folge vulkanischer Aktivität können einem See signifikante Mengen von Schwefel zugeführt werden, was zu Beginn der Schwarzpelitsedimentation dazu geführt haben dürfte, dass Fe, aufgrund des geringen Löslichkeitsprodukts von Pyrit (Tab. 4.1), zunächst bevorzugt sulfidisch gebunden wurde. Dies ist in den meisten untersuchten Seen an einem stark erhöhten Pyritgehalt zu Beginn der Schwarzpelitsedimentation erkennbar, der dann sehr schnell abnimmt. Durch die Pyritgenese wurde der Fe-Gehalt des Wassers so deutlich reduziert, dass Calcit entstehen konnte (COLEMAN 1993).

Die Pyritanreicherung im zentralen Teil einiger Sideritlaminae, wie der DSRL, muss auf eine zusätzliche S-Quelle zurückzuführen sein (vgl. Abb. 6.22). Um was es sich handeln kann, ist bislang nicht klar.

Die in den Seen beobachtete Entwicklung dürfte auf eine Kombination aller drei Phänomene zurückzuführen sein.

Calcit und Aragonit in Stößchen

In Stößchen ist, neben den mineralspezifischen Unterschieden im Elementgehalt, vor allem der deutlich höhere Nebenelementgehalt von Calciumkarbonaten aus FB Stößchen 99 signifikant. Dieser ist verbunden mit einem erheblich höheren Tonmineralgehalt im Sediment, so dass angenommen werden kann, dass ein Teil der Elemente silikatisch gebunden ist. Wahrscheinlich spiegelt aber auch die Aragonitzusammensetzung das durch die Lösung von Detritus erhöhte Nährstoffangebot im Seerandbereich wider.

Sowohl Resediment, als auch Silikat- und Nebenelementgehalt deuten darauf hin, dass in FB 99 ein randlicher Bereich des Stößchen-Sees erfasst ist, während S1 das Seezentrum repräsentiert.

8.2. Isotopengeochemische Zusammensetzung

Siderit

Nur in wenigen Fällen spiegeln $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für das Ausgangswasser, die mit Hilfe der Siderit-Zusammensetzung nach CAROTHERS et al. (1988) berechnet wurden, eine realistische isotopische Zusammensetzung von tertiärem Frischwasser wider, denn die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Siderits liegen hierfür meist deutlich zu hoch. Sind allein Evaporation und Verweildauer des Wassers verantwortlich oder könnte eine frühdiagenetische Veränderung des Wassers stattgefunden haben?

- Durch sehr hohe Fällungsraten von Karbonaten sinkt der Fraktionierungsfaktor. Dies führt zu einem isotopischen Ungleichgewicht zwischen Wasser und Karbonat und hat eine Erniedrigung des $\delta^{18}\text{O}$ -Werts im Karbonat zur Folge (VEIZER 1990, FRONVAL et al. 1995).
- Eine durch die Karbonatfällung verursachte Veränderung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (IRWIN et al. 1977, MOORE et al. 1992, MOZLEY & CAROTHERS 1992) ist bei relativ schneller Sideritfällung in einem begrenzten Wasserkörper möglich. Bei diesem Prozess würde $\delta^{18}\text{O}$ im

- Verlauf der Fällung zu zunehmend leichteren Werten verschoben, da sich Karbonate gegenüber dem Wasser an ^{18}O anreichern, so dass das verbleibende Wasser hieran verarmt (BURNS 1998).
- Tritt zusätzlich zur Karbonatfällung die Neubildung weiterer, volumetrisch wichtiger, authigener Minerale, wie Tonminerale, auf, kommt es sehr häufig zu einer Verarmung von Interstitialwasser in Bezug auf ^{18}O (LAWRENCE et al. 1979, LAWRENCE & GIESKES 1981, LOHMANN & WALKER 1989), da diese sich stark an ^{18}O anreichern (FAURE 1986). Eine solcher Einfluss kann vermutet werden, wo Siderit oder Calcit vulkanisches Glas ersetzen, wie in Siderittyp D1 von Enspel und in Baruth (Siderittyp B), denn es ist eine deutliche Erniedrigung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes gegenüber den anderen Sideritanreicherungen des jeweiligen Sees erkennbar. Es liegt nahe, eine sehr schnelle Alteration des Glases zu Karbonat und Smektit für den Rückgang der Isotopenwerte verantwortlich zu machen (IRWIN et al. 1977, MOZLEY & CAROTHERS 1992), welche bei niedrigen Temperaturen in Porenwässern zu einer Verarmung an $\delta^{18}\text{O}$ von bis zu -8‰ (LAWRENCE & GIESKES 1981, PIRRIE & MARSHAL 1991) führen kann, auch wenn Vulkaniklastika primär höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte haben als limnische Wässer (ROLLINSON 1993).
 - Abgabe von Wasser aus Tonmineralen (VELDE 1995) kann die Isotopie des Interstitialwassers verändern (FAURE 1986). Da der überwiegende Teil der Tonminerale Smekтите und Kaolinite, jedoch in einem ähnlichen Umfeld, bei vergleichbarer Wasserzusammensetzung entstanden ist, dürfte sich dieses Wasser isotopisch nicht wesentlich vom Seewasser unterscheiden haben (FAURE 1986). Die Vermutung wird von GILG (2001) bestätigt, dessen Berechnungen mit Hilfe frühdiagenetisch gebildeter Tonminerale ähnliche Werte für das Seewasser von Baruth ergaben (-6‰), wie die in dieser Studie bestimmten. Zudem tritt in den Schwarzpeliten praktisch keine systematische, lithologieabhängige Verschiebung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf.
 - Ein weiterer Effekt kann zur Erniedrigung der Sauerstoffisotopenwerte in den genannten Karbonatanreicherungen aus tuffitischem Sediment beigetragen haben. Ca^{2+} besitzt einen deutlich größeren Ionenradius als Fe^{2+} und aus diesem Grund einen kleineren Fraktionierungsfaktor (O'NEIL 1977, vgl. Kap. 4). Es ist also nicht auszuschließen, dass der niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zumindest teilweise auf Unterschiede im Elementgehalt des Siderits zurückzuführen ist.
 - Mikrobielle Aktivität ist ein weiterer Prozess, der die isotopische Zusammensetzung von Siderit möglicherweise beeinflusst. Sie wurde als Ursache der oft deutlich zu niedrigen Isotopenwerte vieler mariner Siderite betrachtet (MOZLEY & CAROTHERS 1992, MORTIMER & COLEMAN 1997, HUGGETT et al. 2000; Diskussion in MOZLEY & BURNS 1993). MORTIMER & COLEMAN (1997) führten in der Folge eine eigene Formel für mikrobiell

gefällten Siderit ein (Tab. 5.2). Fraktionierung der Sauerstoffisotope durch Mikroben konnte jedoch von ZHANG et al. (2001) experimentell nicht nachvollzogen werden.

- Ein sehr hoher CO₂-Partialdruck kann möglicherweise zu einer Erhöhung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von Siderit beitragen (ZHANG et al. 2001).
- Die Lösung von signifikanten Mengen an Diatomeen und anderen kieseligen Mikrofossilien, wie sie vermutlich zeitgleich zur Sideritfällung stattfand, kann die Sauerstoffisotopie des Porenwassers theoretisch erhöhen, wurde aber in den untersuchten Sideriten nicht beobachtet, denn die sauerstoffisotopische Zusammensetzung ist unabhängig vom Diatomeengehalt des Sediments. Auch weitere, lithologieabhängige Trends treten nicht auf (vgl. THYNE & GWINN 1994, BAKER et al. 1995). Alteration von OM hat im Allgemeinen keinen Einfluss auf den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert diagenetischer Wässer (IRWIN et al. 1977, MOZLEY & CAROTHERS 1992).
- Lösung von Calciumkarbonatvorläufern kann die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Interstitialwassers, wenn sie volumetrisch wichtig ist, erhöhen (vgl. SATTLER & HALBACH 1996), spielt hier aber vermutlich keine Rolle, da die vorliegenden Seen keine Hartwasserseen waren und sehr wahrscheinlich nur im Bereich des Epilimnion etwas Calcit gefällt wurde, der bereits in der Wassersäule wieder in Lösung ging (vgl. Kap.5.5).

Fast alle zum Zeitpunkt der Sideritgenese wichtigen, diagenetischen Einflüsse hätten eine Erniedrigung des $\delta^{18}\text{O}$ -Werts im Siderit zur Folge gehabt und können die gemessenen, sehr hohen Werte nicht erklären. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass diagenetische Prozesse einen signifikanten Einfluss auf die sauerstoffisotopische Zusammensetzung der Sideritanreicherungen, mit Ausnahme von solchen, die direkt vulkanisches Glas ersetzen, hatten. Auch die Siderituntersuchungen aus dem Ranu Agung legen nahe, dass für die hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte Gleichgewichtsfractionierung vorliegt.

Es ist also anzunehmen, dass vor allem Temperatur und Verweildauer des Wassers die sauerstoffisotopische Zusammensetzung des Siderits in den kleinen, meist weitgehend abflusslosen, nicht an ein Gewässernetz angebundenen Seen, bestimmt haben (vgl. RICKETTS & ANDERSON 1998), zumal sie in einer Größenordnung liegt, die bereits häufiger in rezenten Seen beobachtet wurde (GAT 1995, KELTS & TALBOT 1990). Die diagenetische Überprägung dürfte bei weniger als 1 ‰ gelegen haben.

In Prinz von Hessen und teilweise auch Offenthal sowie bei Siderityp D aus Eckfeld führten die Berechnungen nach CAROTHERS et al. (1988) zu einer realistischen isotopischen Zusammensetzung für das eozäne Frischwasser. In Prinz von Hessen (und Offenthal) ist die Schwankungsbreite der relevanten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit weniger als 0,5 ‰ zudem ausgesprochen gering. Dies ist indikativ für offene Gewässer mit geringen Veränderungen des Evaporations-

/Niederschlags-Verhältnisses und einer hohen Austauschrate des Wassers (TALBOT 1990). Derartige Verhältnisse sind am ehesten in Seen, die Anbindung an ein Gewässersystem hatten, sowie in grundwasserdominierten Seen gegeben. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Siderite repräsentieren also vermutlich Sideritfällung aus einem wenig veränderten Frischwasser (vgl. LUDWIGSON et al. 1998).

Neben dem Auftreten der Kohlen und den Ergebnissen der geochemischen Untersuchungen (Hofmann pers. Mitt.) ist für Prinz von Hessen ein weiterer Hinweis darauf gegeben, dass es sich um einen flachen, frischwasserdominierten See gehandelt hat.

Nach LUDWIGSON et al. (1998) kann die Breite von Temperaturschwankungen mit Hilfe von Sideritanreicherungen aus frischwasserdominierten Ablagerungsräumen bestimmt werden. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn selbst eine geringfügige Variabilität der isotopischen Zusammensetzung des Interstitialwassers in Folge der Diagenese ausgeschlossen werden kann. Nur so ist nämlich gewährleistet, dass Veränderungen des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von Siderit alleine auf eine temperaturabhängig unterschiedliche Fraktionierung zurückzuführen sind.

Isotopenuntersuchungen können in Kombination mit anderen Untersuchungsmethoden wichtiges Hilfsmittel für eine paläolimnologische Rekonstruktion von Seen bieten, wie das folgende Beispiel zeigen soll. Hierzu wurden über das Profil der Grabungsstelle von Eckfeld hinweg $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit dem Sideritgehalt am Sediment, dem TOC-Gehalt, der Lithologie und der Fundverteilung von Insekten, Muscheln, Schnecken und Fischen verglichen, da letztere paläontologische Indikatoren für die Anbindung des Eckfelder Sees an ein Gewässernetz, genauer gesagt einen Abfluss, sind (LUTZ pers. Mitt.). Eine zentimetergenaue Korrelation ist allerdings nicht möglich, da die Proben aus verschiedenen Jahren stammen (Abb. 8.1).

Betont werden muss, dass es sich um eine noch nicht abgeschlossene Studie handelt, für die bislang nur relativ wenige Isotopendaten vorliegen. Dennoch erscheint es, gerade weil Informationen aus weiteren Quellen vorliegen, auch im Hinblick auf die zu erstellenden Modelle der Sideritfällung, sinnvoll, an dieser Stelle bereits eine Erstinterpretation vorzunehmen. Es ergeben sich folgende Trends:

Auffällig ist zunächst, dass Sideritanreicherungen über das gesamte Profil hinweg vorwiegend in Abschnitten auftreten, die turbiditisch sind.

1. An der Basis des Profils ist der Sideritgehalt am Sediment relativ hoch und zeigt, vor allem unterhalb der ersten Isotopenwerte (mit Ausnahme eines Wertes von Siderittyp E), sehr starke Schwankungen (Abb. 8.1). Fossilien kommen in diesem Sedimentabschnitt nur

untergeordnet vor und der TOC-Gehalt zeigt keine wesentlichen Trends. Das Sediment ist zunächst, abgesehen von den Turbiditen, tonig, wird dann aber sandig. Aus dem stärker sandigen Schwarzpelit liegen auch die ersten Isotopenwerte vor. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert steigt zunächst leicht von 3,0 ‰ auf 3,3 ‰ an, während der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von 12,9 ‰ auf 9,0 ‰ zurückgeht.

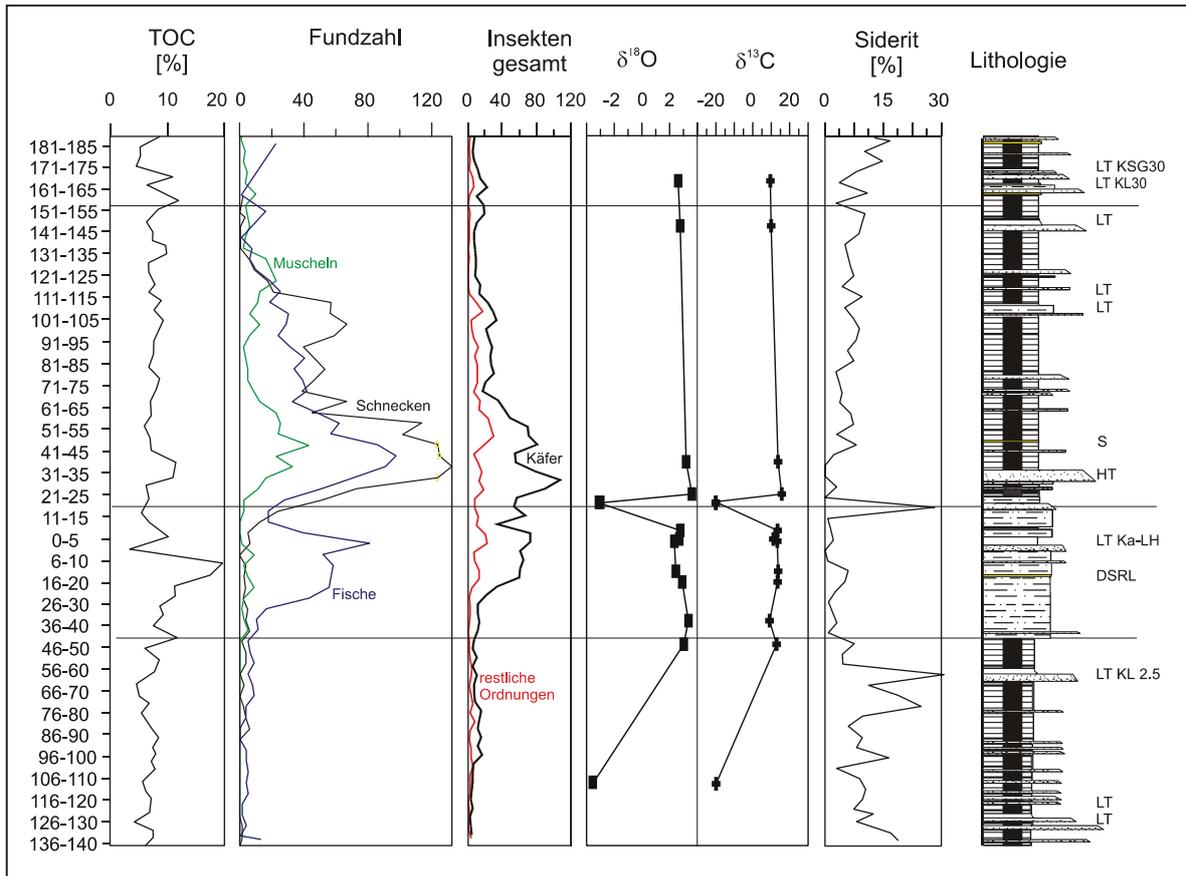


Abb. 8.1: Vergleich von Sideritgehalt, Isotopie, TOC-Gehalt und Fossilfunden im Grabungsprofil von Eckfeld. LT: Leithorizont (zusammengestellt aus Daten von MINGRAM 1994, LUTZ 2000 und eigenen Isotopenwerten).

Das weitgehende Fehlen von Fischen, Schnecken und vor allem Muscheln als Anzeiger der fehlenden Anbindung des Seesystems an ein Gewässernetz über den gesamten Profilschnitt hinweg, lässt zunehmende Verdunstung des Wasserkörpers als Ursache des steigenden $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes wahrscheinlicher erscheinen als eine Erhöhung der Verweildauer des Wassers im See. Da zwischen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und TOC-Gehalt keine erkennbare Beziehung besteht, wird der Grund für den rückgängigen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert nicht klar. Als Erklärung kommen sowohl verminderter Eintrag von leicht degradierbarem OM als auch eine geringere Produktivität methanogener Bakterien oder Verdünnungseffekte in Frage.

Der Sideritgehalt des Sediments kann, mit Einschränkungen, näherungsweise als Maß für den detritischen Fe-Eintrag aus der Umgebung des Sees dienen, wenn man die Bedeutung weiterer authigener Fe-Minerale als vernachlässigbar betrachtet. Für Eckfeld

wäre damit für den unteren Teil des Profils ein stark wechselnder detritischer Fe-Eintrag dokumentiert, was auch durch das gehäufte Vorkommen gradierter, bzw. turbiditischer Schichten belegt wird.

Mit dem vorwiegenden Auftreten von Siderittyp E im basalen Teil des Profils von Eckfeld, ausschließlich im Bereich von Turbiditen ist jeweils ein starker Rückgang von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten verbunden.

Die sehr niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind eindeutiges Indiz für eine Durchlüftung des Eckfelder Sees bis an die Sediment-Wassergrenze, denn nur Methanoxidation und Fe-Reduktion, sowie untergeordnet auch Sulfatreduktion, welche an die unmittelbare Umgebung der Chemokline gebunden sind, können zu solchen Werten führen (vgl. Kap. 5.7). Das Fehlen von Fossilien, auch über Leithorizont Ka-LH, wäre damit taphonomisch bedingt und weiteres Indiz für die These einer häufigeren Durchlüftung bis an die Sediment-Wassergrenze im basalen Profilabschnitt. Es ist denkbar, dass Mixisereignisse, ähnlich wie in heutigen Seen, von Regenereignissen, Regenperioden oder Stürmen ausgelöst wurden. Da bei einzelnen Starkregen meist mehr Material von der Landoberfläche abgeschwemmt wird, als bei konstant hohen Niederschlägen, könnte der hohe Gehalt des Sediments an gradierten Schichten, mit denen Fe, Frischwasser und weitere Nährstoffe von der Landoberfläche in den See gebracht wurden, ein Hinweis auf wechselnde Niederschlagsverhältnisse sein (KLING 1988, CRAWFORD & COLLIER 1997, BÜCHEL pers. Mitt.).

2. Bis unterhalb von Ka-LH sinkt der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert deutlich auf etwa 2,3 ‰, $\delta^{13}\text{C}$ hingegen steigt auf etwa 13,6 ‰ an. Mit diesem Trend ist das Einsetzen von Fischen und etwas verzögert auch Insekten verbunden. Bei den Insekten fällt auf, dass die Anzahl der Käfer deutlich stärker steigt, als die der übrigen Ordnungen. Der Sideritgehalt ist hier geringer als in Abschnitt 1 und zeigt weniger Schwankungen. TOC steigt zunächst deutlich an und geht dann schnell wieder auf das vorige Niveau zurück.

Der vermehrte Eintrag von Silt und das Auftreten von Fischen deuten darauf hin, dass der See sowohl einen Zufluss als auch einen Abfluss besaß. Die wieder relativ hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind mit steigenden TOC-Gehalten verbunden und daher Anzeiger eines verstärkten OM-Abbaus im Sediment, dessen Ursache aus den vorhandenen Daten nicht klar wird. Der geringe Sideritanteil am Sediment ist vermutlich auf einen verminderten Eintrag von abgeschwemmtem Material aus der Verwitterungsdecke und mehr fluviatiles Sediment oder aber auf Verdünnungseffekte zurückzuführen, da Silt und Sand aufgrund ihrer kleineren Oberfläche weniger Fe in Krusten binden können.

3. Während $\delta^{18}\text{O}$ bis Leithorizont HT dann einen deutlichen Anstieg aufweist, zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte keinen Trend. Bei HT setzen Muscheln und Schnecken als weitere Anzeiger für die Anbindung an ein Gewässersystem ein. Auch die Zahl der Insekten, insbesondere der Käfer, steigt stark an. Oberhalb von HT zeigen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dann einen kovarianten Rückgang von 15,7 ‰ auf 9,5 ‰ für $\delta^{13}\text{C}$ und von 3,6 ‰ auf 2,6 ‰ für $\delta^{18}\text{O}$. Zwischen HT und KL30 existiert allerdings eine große Datenlücke bei den Isotopenwerten auf. Die Fundzahlen von zuflussanzeigenden Fossilien sowie Insekten verzeichnen einen starken Rückgang, bis sie wieder das anfängliche Niveau erreichen. Demgegenüber steigt der Sideritgehalt des Sediments an.

Aufgrund der Anbindung an ein Gewässernetz, die nach den Fossilfunden bestanden haben muss, wäre bei erster Betrachtung eine sinkende Verweildauer des Wassers im See und damit auch ein rückgängiger $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Grund ist vermutlich ein Seespiegelanstieg, hervorgerufen durch die hydrologische Öffnung des Sees. In der Folge dürften Mixisereignisse seltener den Seegrund erreicht haben (KLING 1988), was zu einer Stabilisierung der chemischen oder thermischen Schichtung führte, da der See reich war an gelösten Stoffen (PATTEN et al. 1987, LI & KU 1997). Ein starker, kontinuierlicher Zufluss hat die Stabilität der Schichtung in diesem See möglicherweise zusätzlich erhöht, indem einfließendes, schwebstoffarmes Frischwasser das schwere Tiefenwasser überschichtet hat (JELLISON et al. 1996, LI & KU 1997). Hierdurch kam es wahrscheinlich zum Einsetzen von Meromixis, d.h. zum hydrologischen Abschluss des Tiefenwassers gegenüber dem Oberflächenwasser und in der Folge auch zu einer großen Verweildauer von Wasser und CO_2 im Monimolimnion.

Da der Siderit frühdiagenetisch im Bereich des Profundal gefällt wurde, spiegelt er diesen hydrologischen Abschluss des Monimolimnions vermutlich wider und besitzt entsprechend hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte.

Die Verteilung von Käfern und anderen Insekten stützt die Interpretation eines tiefen, meromiktischen Sees. Käfer sinken aufgrund ihrer Größe und Form sehr viel schneller durch die Wassersäule und haben damit eine größere Chance, zu überliefert zu werden als die restlichen Ordnungen, so dass sie, wie beobachtet, dominieren sollten (LUTZ 2000). Da ihr Erhaltungspotential nur bei anoxischen Bedingungen gut ist, sollte, entsprechend den Beobachtungen, die Fundzahl bei Niedrigwasser und häufiger Durchlüftung des Wasserkörpers insgesamt deutlich niedriger sein, als bei hohem Wasserstand und Meromixis (siehe auch LUTZ 2000). Hinzu kommt, dass Insekten in einem durchmischtem Wasserkörper länger in der Wassersäule verbleiben dürften als in

einem stagnanten, was ihr Erhaltungspotential in meromiktischen Seen vergleichsweise erhöht.

Eine Interpretation des zum Hangenden folgenden, kovarianten Rückgangs von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ist, da nur sehr wenige Isotopendaten vorliegen, schwierig. Helfen können wiederum die Fossilfunde, denn die nach einem kurzen, starken Anstieg relativ kontinuierlich abnehmende Zahl von Fossilien, insbesondere Muscheln und Schnecken lässt darauf schließen, dass der Abfluss zum Hangenden an Bedeutung verlor, d.h. der Seespiegel absank, in dessen Verlauf Holomixis wieder an Bedeutung gewann, bis sich am Top, wie schon im basalen Profilabschnitt, Niedrigwasserverhältnisse mit häufiger Vollzirkulation einstellten. Die rückgängigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wären dann auf eine sinkende Verweildauer des Wassers im Monimolimnion zurückzuführen. Da bei weniger stabilem und kleinerem Monimolimnion mehr OM bereits in der Wassersäule wieder oxidiert wird, dürfte auch der OM-Eintrag in das Sediment und damit die Bedeutung der Methanogenese gesunken sein (LOVLEY & KLUG 1986). Der steigende, am Top des Profils sehr variable Sideritgehalt des Sediments deutet auf zunehmenden und im Topbereich des Profils erneut stark wechselnden detritischen Eintrag möglicherweise in Folge stärker wechselfeuchter Bedingungen hin.

Der Vergleich der Isotopenwerte mit dem Sideritgehalt des Sediments, Fossilfunden und Lithologie ergibt für das Grabungsprofil insgesamt das Bild eines steigenden und dann wieder absinkenden Seespiegels in Folge von Humiditätsschwankungen.

Vergleicht man die Isotopenwerte der untersuchten Seen, so fallen insgesamt drei Trends auf (Abb. 8.2, 8.3):

1. Geringe Variabilität der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, bei variablen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (Prinz von Hessen, Offenthal). Dieses Verteilungsmuster ist auf das kleine Maar von Offenthal und den hydrologisch offenen See von Prinz von Hessen beschränkt. Eine ähnliche Verteilung ist auch für Groß-Zimmern zu erwarten (Abb. 8.3-1).
2. Hohe Variabilität von $\delta^{18}\text{O}$ - und mäßige bis extrem hohe Variabilität von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ist auf den Schwarzpelit von Eckfeld beschränkt. In Größe und Tiefe nimmt dieser See eine Mittelstellung zwischen 1 und 3 ein (Abb. 8.3-2).
3. Hohe $\delta^{18}\text{O}$ - und meist sehr hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit mehr oder weniger guter Kovarianz kennzeichnen die Sideritanreicherungen der relativ großen, tiefen Maarseen von Enspel, Messel und Baruth (Abb. 8.3-3).

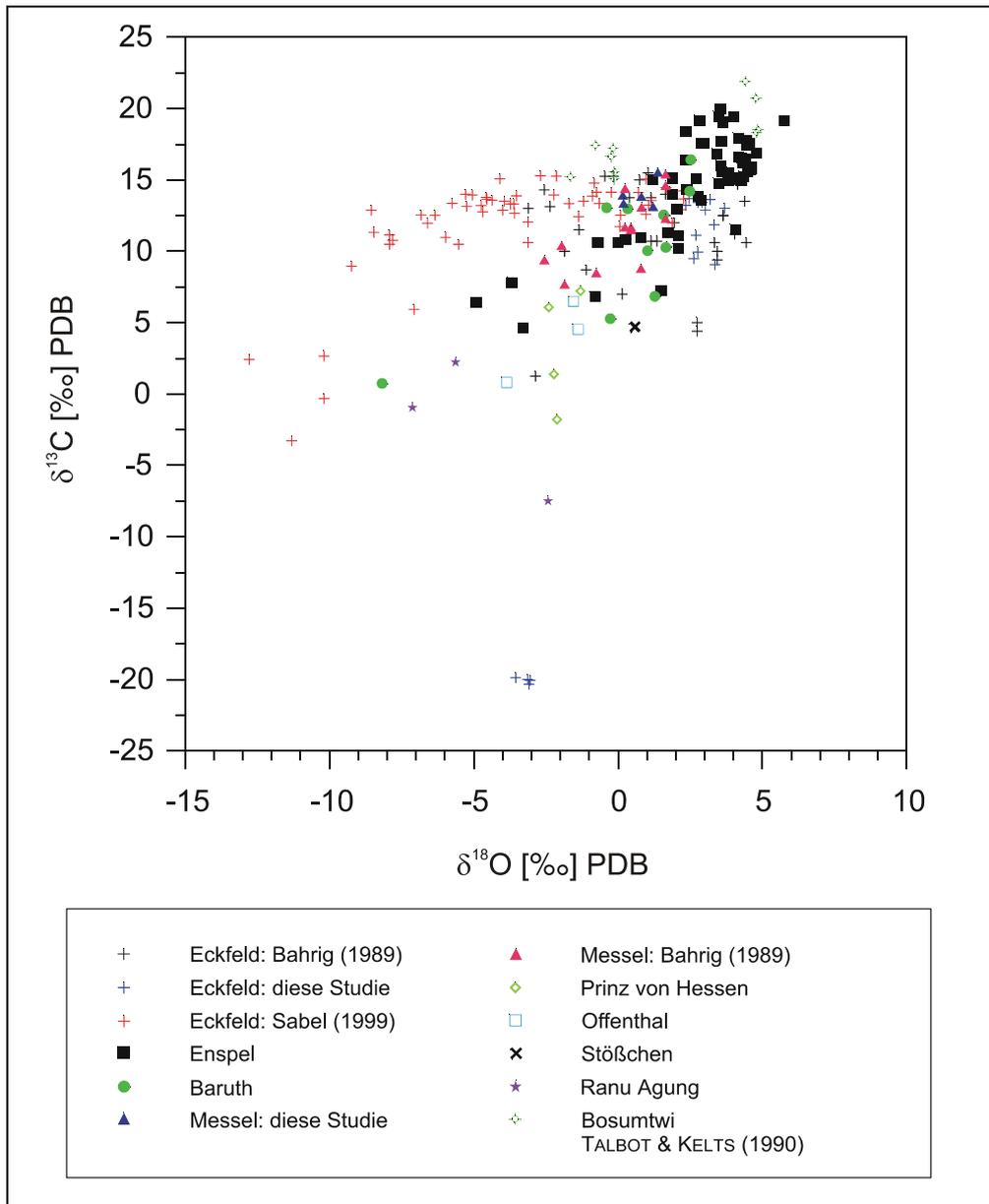


Abb. 8.3: Isotopenwerte der untersuchten Sideritanreicherungen im Vergleich.

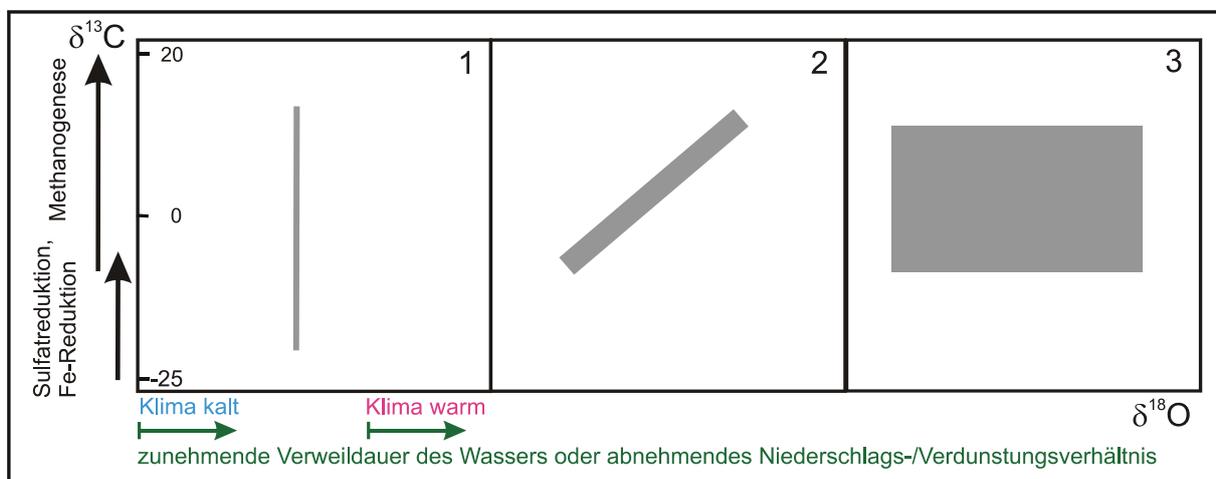


Abb. 8.2: Typische Verteilungsmuster von $\delta^{13}\text{C}$ - gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (PDB) in kontinentalen Sideritanreicherungen.

Im nächsten Schritt soll in einem Literaturvergleich diskutiert werden, ob die in den untersuchten Seen gemachten Beobachtungen auf andere, lakustrine Vorkommen übertragbar sind.

Isotopischer Vergleich mit Sideritanreicherungen anderer kontinentaler Ablagerungsräume

Vergleicht man die isotopische Zusammensetzung der Sideritanreicherungen aus den untersuchten, warmklimatischen Seen mit Sideritanreicherungen anderer kontinentaler Ablagerungsräume (Abb. 8.4), so fällt auf, dass sie meist deutlich höhere $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte besitzen (MOZLEY & WERSIN 1992, SPIRO et al. 1993, BAKER et al. 1995, MIDDLETON & NELSON 1995, SATTLER & HALBACH 1998)¹. Eine Ausnahme bildet der ebenfalls kleine, warmklimatische Bosumtwi-See (TALBOT & KELTS 1990). Kaltklimatische Ablagerungsräume weisen demgegenüber meist Siderit mit sehr niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auf.

Kalte und warme Klimate sowie sehr eingeschränkt auch gemäßigte lassen sich also mit Hilfe der sauerstoffisotopischen Sideritzusammensetzung unterscheiden (Abb. 7.7). Grund ist, dass Frischwasser aus kalten, i.d.R. in hohen Breiten angesiedelten Klimazonen aufgrund isotopisch erheblich leichter Niederschläge von vorneherein sauerstoffisotopisch sehr viel leichter ist als in warmklimatischen niederen Breiten (vgl. BOTZ et al. 1986, HAYS & GROSSMAN 1991). Temperaturabhängige Fraktionierung wirkt den Unterschieden zwar entgegen, kann sie aber nur teilweise ausgleichen. Dass diese Einteilung mit Vorsicht vorgenommen werden sollte, machen Daten eozäner, australischer Siderite deutlich, welche für das dort vorherrschende, tropische Eozänklima deutlich zu niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte besitzen (SPIRO et al. 1993), wenn man eine ähnliche Frischwasserzusammensetzung zugrunde legt, wie für die Seen der vorliegenden Studie. Abweichungen können u.a. darin begründet sein, dass die Isotopie eines Frischwassers auch eine Funktion von Kontinentalität und Höhe ist (HAYS & GROSSMAN 1990). Daher ist ein Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sideritanreicherungen am ehesten an Seesedimenten mit vergleichbarer Paläogeographie sinnvoll.

Ansonsten lassen sich die charakteristischen Verteilungsmuster, die im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der untersuchten Seen auftreten (Abb. 8.2, 8.3) auch in den Sideritanreicherungen aus anderen Ablagerungsräumen wiederfinden (Abb. 8.4). In kohleführenden, frischwasserdominierten Systemen sind $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und ihre Schwankungsbreite gering (LUDWIGSON et al. 1998), in schwarzpelitführenden Seen hingegen hoch. Manche der Seen aus dem Literaturvergleich

¹ In Folge der Aufbereitung des Siderits mit unterschiedlichen Methoden und Nutzung verschiedener Fraktionierungsfaktoren zwischen Siderit und CO_2 -Gas sind insbesondere die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei gleichem Ausgangsmaterial um bis zu 3 ‰ (geschätzt) verschieden.

weisen, in Abhängigkeit von Veränderungen der Genesebedingungen, auch beide Verteilungsmuster auf (SPIRO et al. 1993).

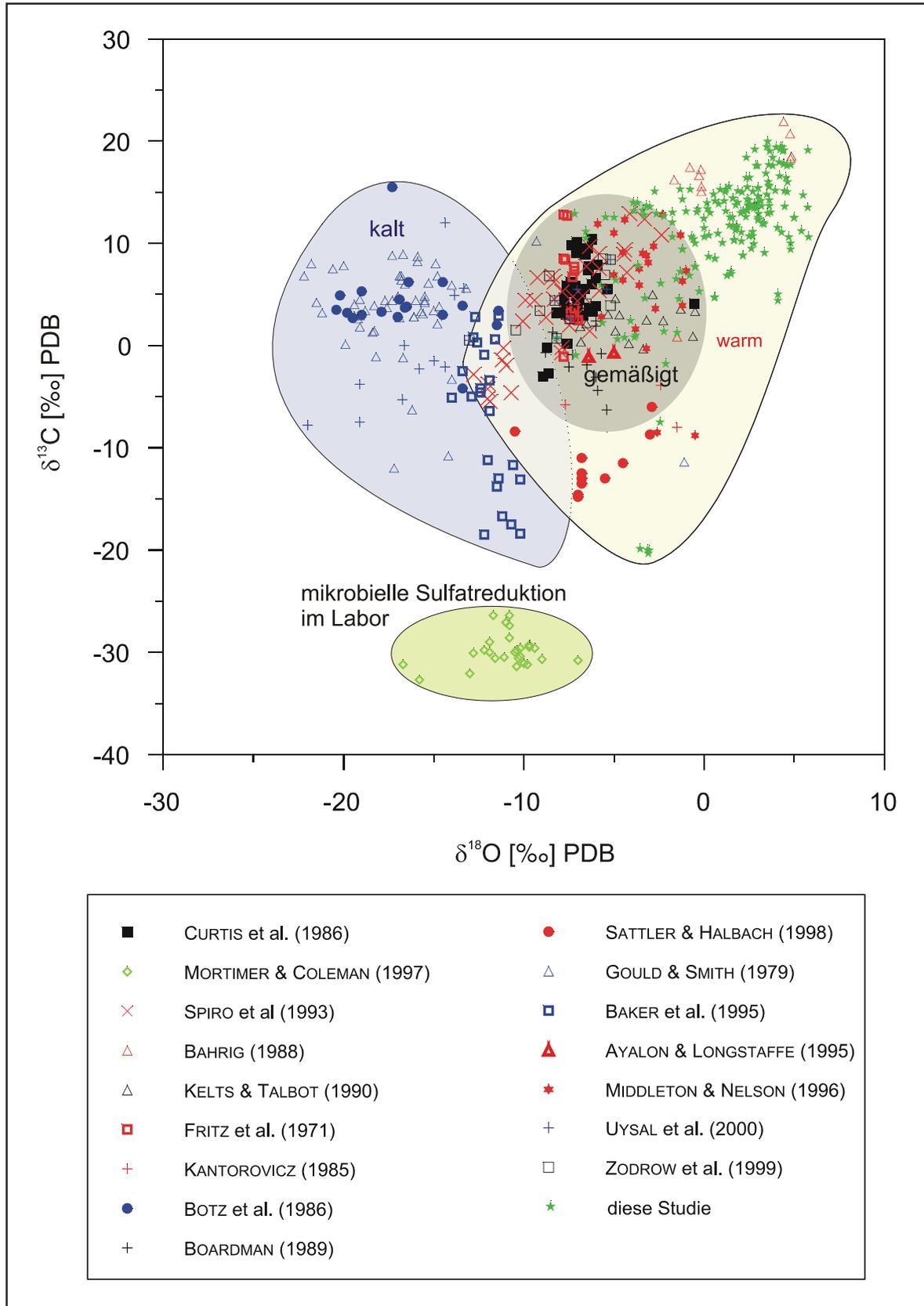


Abb. 8.4: Siderit aus verschiedenen kontinentalen Ablagerungsräumen im Vergleich. Das grüne Feld zeigt mikrobiell unter Laborbedingungen gefällten Siderit.

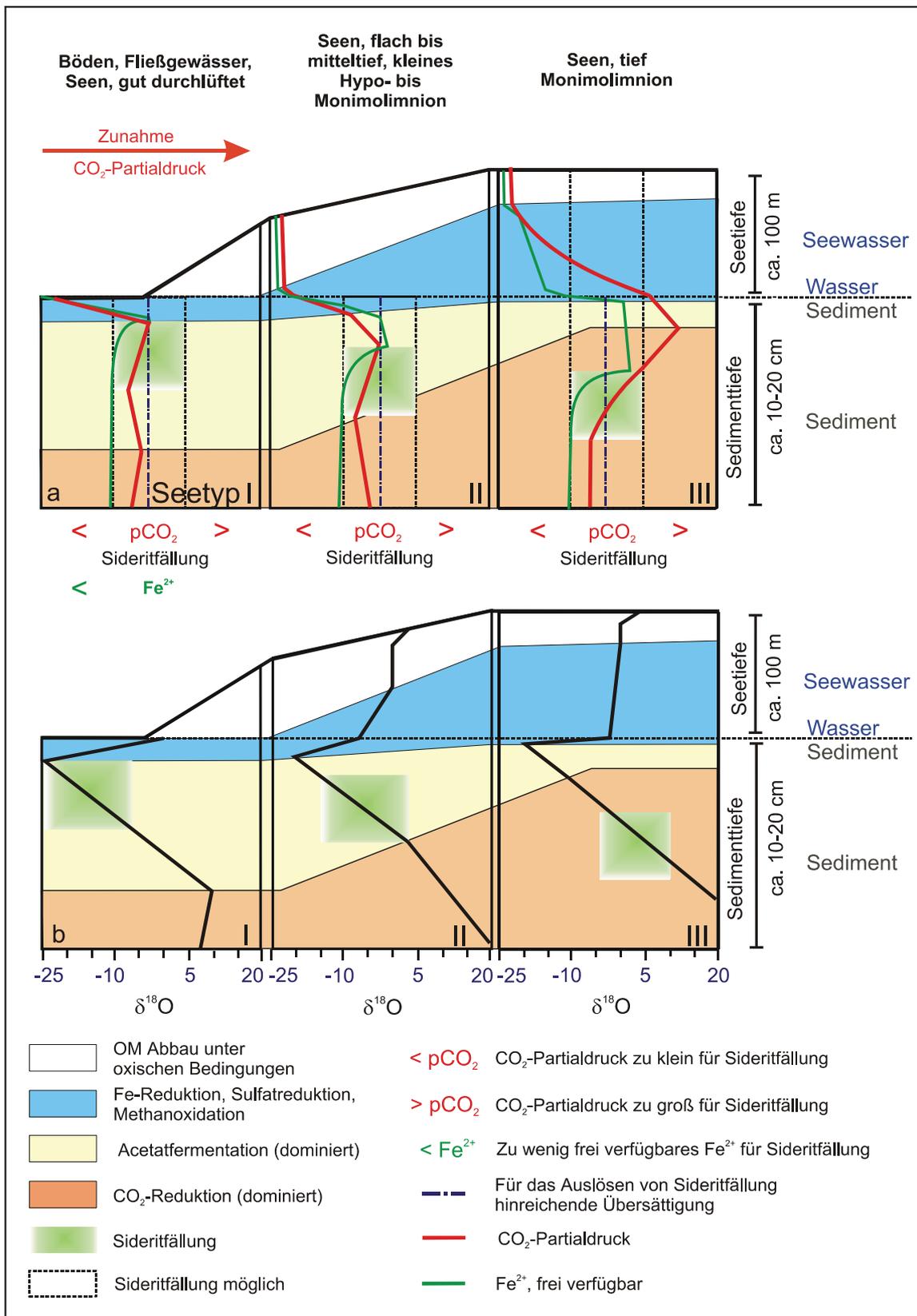


Abb. 8.5: Schematische Darstellung der Sideritfällung in verschiedenen kontinentalen Ablagerungsräumen, basierend auf Ergebnissen dieser Studie und einem Literaturvergleich (siehe Text); **a:** Entwicklung des CO_2 -Partialdrucks und Verfügbarkeit von Fe^{2+} in See- und Interstitialwasser, sowie die daraus resultierende Tiefe der Sideritfällung. **b:** Entwicklung des Isotopensignals im Bereich von See und Interstitialwasser sowie die aus **a** resultierenden Isotopenwerte im Tiefenintervall der möglichen Sideritfällung (isotopische Zusammensetzung im Sediment u.a. abgeleitet von Daten aus IRWIN et al. 1977, COLEMAN 1985 und HERZCEG 1988).

Auf isotopischer Basis lassen sich insgesamt drei verschiedene Typen kontinentaler Bildungsräume für Siderit unterscheiden (Abb. 8.2), wenn man davon ausgeht, dass die Sideritbildung innerhalb der obersten 10 bis maximal 20 cm des Sediments weitgehend abgeschlossen war und die exakte Tiefe der Sideritgenese eine Funktion der Übersättigung in Bezug auf Siderit ist:

- I. In flachen Seen mit Durchlüftung bis an die Sediment-Wassergrenze hat Interstitialwasser, wie auch in Böden und fluviatilen Sedimenten, zu Beginn der Diagenese einen relativ niedrigen CO_2 -Partialdruck, da die Chemokline im Bereich der Sediment-Wassergrenze liegt. Fe gelangt praktisch ausschließlich in oxidierter Form in das Sediment. Bevor Sideritgenese möglich wird, muss es daher erst reduziert werden. Dieser Prozess ist wahrscheinlich bereits in den obersten Zentimetern des Sediments weitgehend abgeschlossen (vgl. Kap. 5.7). Der Aufbau eines entsprechenden CO_2 -Partialdrucks durch OM-Abbau kann nur im Sediment erfolgen. Vermutlich wird eine für die Sideritfällung hinreichende Übersättigung des Interstitialwassers im Bereich der Untergrenze der Typ a OM-Abbauprozesse (vgl. Kap. 5.7, Tab. 5.7), seltener auch am Beginn der Methanogenese erreicht (Abb. 8.5). Sehr ähnlich sieht es auch für Böden und Flussablagerungen aus, da Fe-Reduktion und Aufbau eines CO_2 -Partialdrucks nur im Sediment stattfinden können (vgl. POSTMA 1977, 1981, MIDDLETON & NELSON 1996).

Für alle Seetypen gilt: Sind erst einmal Kristallkeime entstanden, so reicht auch eine geringere Übersättigung für die weitere Fällung aus (BERNER 1971, STUMM & MORGAN 1996). Nach Einsetzen der Sideritfällung geht dann insbesondere der Fe-Gehalt im Interstitialwasser vermutlich sehr schnell zurück, so dass das Löslichkeitsprodukt wieder unterschritten wird. CO_2 wird wahrscheinlich durch den andauernden Abbau von OM weiter produziert und sollte daher auf höherem Niveau bleiben (Abb. 8.5).

Schlussfolgerung: Das Tiefenintervall der Sideritfällung ist in Gewässertypus I auf einen Sedimentabschnitt zwischen der Untergrenze von Typ a OM-Abbau und dem Beginn der Acetatfermentationszone beschränkt (Abb. 8.5). In der Folge sollten die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des entstehenden Siderits mit ca. -45 (bei Methanoxidation) bis -7 ‰ [PDB] sehr niedrig sein (vgl. RAISWELL 1987: -25 bis -15 ‰, POSTMA 1977, MAYNARD 1982, BAKER et al. 1995, LUDWIGSON et al. 1998, SATTLER & HALBACH 1998).

Da Gewässer dieses Typs sehr oft frischwasserdominiert sind, treten i.d.R. niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit geringer Schwankungsbreite auf (vgl. FRITZ et al. 1971, BAKER et al. 1995, LUDWIGSSON et al. 1998).

- II. Gewässertyp II nimmt eine Mittelstellung zwischen I und III ein. Es handelt sich um flache bis mitteltiefe (oligomiktische) Seen mit einem kleinen Hypo- bis Monimolimnion. In

solchen Seen kann in Abhängigkeit vom Volumen des Monimolimnions wahrscheinlich sowohl Fe, das in oxidierter Form in den See gelangt als auch CO₂, in Abhängigkeit von seinem Partialdruck, limitierend auf die Sideritgenese wirken. Typ a OM-Abbau, insbesondere aber die Fe-Reduktion, beginnt schon in der Wassersäule (vgl. DAVISON 1993, TAILLEFERT et al. 2000) und dürfte bereits im obersten Zentimeter des Sediments abgeschlossen sein, insbesondere, wenn der OM Eintrag hoch ist (LOVLEY & KLUG 1986, LOVLEY 1991, vgl. Kap. 5.7). Es besteht Grund zu der Annahme, dass ein Teil des Fe auch gebunden in organischen Verbindungen vorliegt und erst durch mikrobiellen Abbau verfügbar wird (vgl. TAILLEFERT 1993). Der CO₂-Partialdruck ist an der Sediment-Wassergrenze bereits deutlich höher als in Gewässertyp a, aber abhängig von der Dauer der Anoxia und der Lage der Chemokline. Er erreicht erst im Sediment einen für die Sideritfällung hinreichend hohen Wert (Abb.8.5). Das Tiefenintervall, in dem eine für Sideritfällung hinreichend hohe Übersättigung auftritt, ist demnach abhängig von Volumen und der Dauer von Anoxia im Hypolimnion.

Schlussfolgerung: Sideritfällung tritt unterhalb der Basis der Typ a OM-Abbauprozesse im Bereich der Acetatfermentation auf, so dass das Interstitialwasser noch einen mehr oder minder deutlichen Einfluss der Typ a Abbauprozesse aufweisen kann. Es sollten daher niedrige bis mittelhohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von etwa -15 bis +10 ‰ auftreten (vgl. GOULD & SMITH 1979, BOARDMAN 1989, SPIRO et al. 1993).

- III. In tiefen, meromiktischen Seen können sich vor allem bei hohem Eintrag von OM oder vulkanogenem CO₂ bereits in der Wassersäule hohe bis sehr hohe CO₂-Partialdrücke aufbauen (bis zu 10 atm, SIGURDSSON et al. 1987). Sideritfällung findet wahrscheinlich jedoch nicht statt, da Fe einerseits, wie bereits diskutiert, (Kap. 7.2) nur zu einem Teil verfügbar ist und andererseits ein hoher CO₂-Partialdruck die Löslichkeit von Siderit erhöht (BRUNO et al. 1992), indem sich auf der Oberfläche von Sideritkristallen schon im schwach basischen Milieu eine relativ hohe, negative Ladung aufbaut (CHARLET et al. 1990, van CAPPELLEN et al. 1993), was zu Fe(CO₃)_{2aq}-Komplexbildung führt (BRUNO et al. 1992). Eine signifikante Erniedrigung des pH-Wertes aufgrund der Erhöhung des CO₂-Partialdrucks, welche auch zur Karbonatlösung führen könnte, tritt in solchen Seen wahrscheinlich nicht auf, da das Wasser durch den bakteriellen Abbau von OM gepuffert wird (COLEMAN & RAISWELL 1993).

Mit Beginn der Diagenese wird durch Typ a OM-Abbau und Acetatfermentation zusätzlich CO₂ produziert, was den Partialdruck noch erhöht. In der Folge gewinnt dann aber auch sehr schnell die CO₂-Reduktion an Bedeutung (WHITICAR et al. 1989, HORNSBROOK et al. 2000), was zu einem CO₂-Entzug aus dem Interstitialwasser und zur Erhöhung der Alkalinität führt bzw. den CO₂-Partialdruck senkt (siehe auch TALBOT & KELTS 1986). Dies

und die wahrscheinlich parallel ablaufende Freisetzung von Fe durch bakteriellen Abbau organischer Verbindungen führen vermutlich sehr schnell zu einer starken Übersättigung des Porenwassers und Fällung von Siderit.

Schlussfolgerung: Sideritfällung tritt in einem Bereich von Acetatfermentations- und CO₂-Reduktionszone auf, wo der Anteil von CO₂ aus Typ a OM-Abbau vernachlässigbar ist. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in einem See von Typ III sollten daher, in Abhängigkeit von seiner Tiefe, der Lage der Chemokline und dem OM-Eintrag, im Bereich von 0 bis +20‰ liegen (KELTS & TALBOT 1990, SPIRO et al. 1993, MIDDLETON & NELSON 1996).

Mit dem vorgestellten Modell können die, mit bis zu +20 ‰, selbst für Methanogenese, sehr hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Sideritanreicherungen aus meromiktischen Seen erklärt werden (vgl. KELTS & TALBOT 1990), da sie als typisch für CO₂-Reduktion betrachtet werden (WHITICAR et al. 1986). Die These ist zudem mit der Beobachtung konsistent, dass bislang in keinem vergleichbaren rezenten See, trotz einer teilweise sehr starken Übersättigung, Sideritfällung aus der Wassersäule beobachtet wurde (ANTHONY 1977, SIGURDSSON et al. 1987, GIRESSE et al. 1991) und selbst im Sediment eine ausgesprochen hohe Übersättigung auftreten kann, ohne dass Siderit gefällt wird (EMERSON 1976, POSTMA 1981, 1982). Auch Form und Größe vieler Sideritkristalle sprechen, wie bereits diskutiert, für eine hohe Übersättigung bei der Fällung.

In den Seetypen I und II ist der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert oft relativ hoch und mit bis zu 10 ‰ Schwankungsbreite sehr variabel. Dies liegt vor allem daran, dass die Verweildauer des Tiefenwassers in einem solchen See sehr unterschiedlich sein kann.

Vor allem bei Seetyp III wird teilweise eine undeutliche Kovarianz von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert deutlich. Bei Karbonaten, die aus der Wassersäule gefällt werden, gilt Kovarianz als Indikator für ein hydrologisch geschlossenes Seesystem (TALBOT 1990). Analog zu diesem Modell, kann Kovarianz von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei Sideritanreicherungen, wie bereits am Beispiel Eckfeld diskutiert, möglicherweise als Hinweis auf meromiktische Verhältnisse, d.h. den hydrologischen Abschluss des Tiefenwassers gegenüber dem Oberflächenwasser, gewertet werden.

Eine zweite Möglichkeit, Kovarianzen zu erzeugen, besteht beim Wechsel der hydrodynamischen Bedingungen von einem stagnanten See des Typen III, hin zu einem durchmischten See des Typen I und umgekehrt. Dieser Fall unterscheidet sich durch die sehr viel stärkere Veränderung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom ersten.

Kovarianz aufgrund der Mischung zweier geochemisch unterschiedlicher Sideritphasen, wie sie andernorts beobachtet wurde (UYSAL et al. 2000), kann hier weitgehend ausgeschlossen werden.

Calciumkarbonate von Stößchen

Innerhalb der Profile von Stößchen schwanken die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um maximal 1,6 ‰. Würde allein die Temperatur den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert steuern, so käme man zu einer unrealistisch hohen Variabilität von 6 °C (O'NEIL et al. 1969). Aus diesem Grund ist der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert, wie auch in vielen anderen kontinentalen Ablagerungsräumen, eher indikativ für Seespiegelschwankungen (JOHNSON et al. 1991, LI et al. 1997, RICKETS & ANDERSON 1998).

Die insgesamt relativ geringe Variabilität von $\delta^{18}\text{O}$ deutet auf ein weitgehend frischwasserdominiertes Gewässer, welches saisonal an ^{18}O angereichert wurde, hin (STUIVER 1970, MCKENZIE 1985, TALBOT 1990) und spricht, wie auch die fehlende Kovarianz zum $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für ein hydrologisch offenes System (STUIVER 1970, BOTZ et al. 1988, TALBOT & KELTS 1990, JOHNSON et al. 1991, PITMAN 1996, LI & KU 1997, RICKETS & ANDERSON 1998).

Es fällt auf, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aragonit der Forschungsbohrung Stößchen im Schnitt etwas höher sind als in Schurf 1. Ein Grund hierfür könnte die größere Randnähe der Sedimente aus der Bohrung sein, da die $\delta^{13}\text{C}$ -Anreicherung eines schnell gefällten Karbonats aufgrund des kleineren Reservoirs bei geringem Wasservolumen möglicherweise größer ist (IRWIN et al. 1977, MOORE et al. 1992, MOZLEY & CAROTHERS 1992, BURNS 1998).

Eine post-depositionale Überprägung zur Erklärung des hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes der Karbonate lässt sich ausschließen, da der unter niedrigen Temperaturen instabile Aragonit erhalten blieb und die Karbonate nicht in isotopischem Gleichgewicht mit dem heutigen Grundwasser stehen.

Vergleiche von Calciumkarbonaten und Siderit

Die Berechnung der sauerstoffisotopischen Wasserzusammensetzung zeigt, dass in Stößchen das Wasser aus dem der Calcit gefällt wurde, in Bezug auf die ^{18}O schwerer war, als das in dem sich der Siderit gebildet hat. Dieser Unterschied ist nicht unerwartet, da Calcit und Aragonit wahrscheinlich im Epilimnion, Siderit hingegen im Sediment des Profundal gefällt wurde, welches meistens "leichter" ist als das Wasser des Epilimnion. Klimaschwankungen kommen für eine Erklärung der variablen Isotopenwerte hingegen nicht in Frage, da sie erheblich geringere isotopische Unterschiede zur Folge hätten.

Die mit Hilfe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Siderit und Calcit aus Offenthal berechneten Werte für das Ausgangswasser sind vergleichbar. Dies lässt vermuten, dass sich die Wasserverhältnisse in Offenthal sich bei Siderit- und Calcitfällung nur wenig unterschieden haben, was den Verdacht stützt, dass sie in einem ähnlichen Milieu gefällt wurden.

Allerdings sollte eine Interpretation der isotopischen Unterschiede in diesem Vorkommen, wie auch in Baruth, mit Vorsicht betrachtet werden, da es sich um Mischproben von Siderit und Calcit handelt, deren Fraktionierungsfaktoren gegenüber den reinen Mineralen verschoben sein dürften.

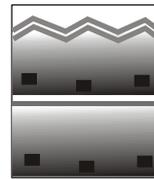
9. Modelle für die Fällung der auftretenden Siderittypen

Basierend auf der vorangegangenen Diskussion lässt sich nun die Genese der verschiedenen morphologisch-texturellen Siderittypen erklären.

Siderittyp A



Siderittyp B



Eine Wassersäulenfällung von sehr weit zu verfolgenden, fremdmaterialarmen Sideritlaminen der Siderittypen A und B lässt sich nach den Ergebnissen der vorliegenden Studie ausschließen. Diese Siderittypen entstehen vielmehr inner- oder unmittelbar unterhalb von Mikrobenmatten an oder nahe unterhalb der Sediment-Wassergrenze. In diesem Bereich schaffen Bakterien durch Bildung von CO_2 und Freisetzung von Fe^{2+} die geeigneten chemischen Bedingungen für Sideritfällung.

Da davon ausgegangen werden kann, dass CO_2 in den Schwarzpeliten ständig in ausreichender Menge zur Verfügung stand, wurde Sideritfällung nur bei Anreicherung hinreichender Mengen von Fe^{2+} ausgelöst. Das durch Grundwasser eingetragene Fe reichte für die Genese von Sideritanreicherungen i.d.R. nicht aus. Einzellaminen des Siderittyps A bildeten sich daher wahrscheinlich immer dann, wenn durch Starkregenereignisse detritisches Material, vor allem aber Tonminerale mit Fe-Kruste eingetragen wurden. Gruppierte Laminen der Siderittypen A und B entstanden, wenn viel "detritisches Fe", beispielweise in Folge von turbiditischen Resedimentereignissen oder mit Suspensionswolken aus dem Seerandbereich in das Sediment gelangte. Im Topbereich von Resedimenten lagert sich durch seine geringe Dichte normalerweise der größte Teil des POM ab, dessen Abbau die Sideritgenese in Siderittyp B möglicherweise zusätzlich begünstigt hat.

Nach der Sedimentation siedelten sich auf dem nun nährstoffreichen Sediment Bakterien an, die das eingetragene Fe durch Reduktion freisetzten, so dass sich im Interstitialwasser schnell eine Übersättigung in Bezug auf Siderit ausprägen konnte. Die streng konkordante Lagerung in der Lamination wurde zunächst vor allem durch die geringe Mobilität des Fe vorgegeben und im Verlauf des Fällungsprozesses noch betont, indem sich durch die jetzt entfallende Keimbildungsenergie (STUMM & MORGAN 1996) und Ausprägung eines geochemischen Gefälles (WILKINSON 1989) weiterer Siderit an die bereits bestehenden Kristalle anlagerte. Hierdurch erklärt sich auch die sehr unterschiedliche Ausprägung der

Laminen von Siderittyp A (Einzellaminen, gruppierte Laminen, Laminen aus Linsen etc.), denn je gleichmäßiger verteilt und weitflächiger verbreitet Fe-führender Detritus auf der Sedimentoberfläche abgelagert wird, desto größer kann auch die sideritisierte Fläche des Seebodens werden. Lagig-wellige, stromatolithartige Sideritlaminen entstanden vermutlich immer dann, wenn der Sedimenteintrag hinreichend gering sowie das Fe-Angebot vergleichsweise hoch war (vgl. SEEONG-JOO et al. 2000).

Siderittyp D2



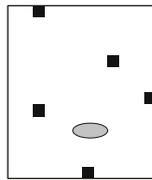
In gradiertem Diatomit, aber auch in diatomitischen Schwarzpelitlaminen (Siderittypen D2 und A) ist die Sideritanreicherung fast stets an die unmittelbare Nachbarschaft einer klastisch-alginischen Lamine gebunden und tritt unterhalb oder innerhalb dieser Lamine auf. Zum überlagernden Sediment ist stets eine relativ deutliche Grenze vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass die Diffusion nach oben, möglicherweise durch die EPS einer Mikrobenmatte (DECHO 1994), herabgesetzt war und der Siderit in Folge einer Art Auskämmeffekt gefällt wurde. Die Sideritgenese fand wahrscheinlich aufgrund der höheren Mikroporosität überwiegend im Diatomit statt.

Siderittyp H



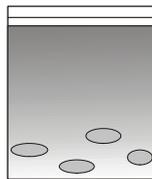
Die Genese von Siderittyp H, der nur in Enspel sicher nachgewiesen werden konnte, dürfte auf ähnliche Effekte zurückzuführen sein, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Für diesen Siderittyp kommen noch zwei weitere Faktoren hinzu. Es handelt sich um die ersten feinkörnigen Gesteine der Seegeschichte, die in einem Zeitraum entstanden, in dem das Seesystem von oxischen zu anoxischen Tiefenwasser-Bedingungen wechselte. In diesem Stadium wurden vorher im Seewasser gelöste Elemente wie Uran und Schwefel, wahrscheinlich durch Mikroben, reduziert und ausgefällt (vgl. FERRIS 2000). Zusätzlich kam es zu Auskämmeffekten in Bezug auf das aufsteigende Kompaktionswasser des Diatremes, was zu einer weiteren Anreicherung bestimmter redoxrelevanter Elemente und zu Verkieselung führte. Auch hydrothermale Alteration kann eine Rolle gespielt haben.

Siderittyp C



Knötchenförmige Linsen und Einzelkristalle (Siderittyp C) konnten bei hinreichendem CO₂-Angebot überall entstehen, wo lokal eine Fe-Anreicherung auftrat und genügend Mikroporosität oder instabiles Material vorhanden war, dessen Alteration Fe liefern konnte.

Siderittyp D1



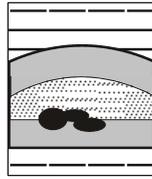
In den schwarzpelitischen, gradierten Tuffiten von Siderittyp D1 ist die Sideritgenese auf Fe-Freisetzung durch Alteration der glasigen Bestandteile von Aschen zurückzuführen, die im CO₂-reichen Interstitialwasser instabil waren (ARIPPA et al. 2000). Bei dieser Alteration kam es wahrscheinlich zeitgleich zu Sideritgenese und Tonmineralneubildung (vgl. FISHER & SCHMINCKE 1984). Die graduelle Zunahme der Sideritzementierung ist vermutlich Folge eines zum Hangenden hin steigenden Glas- oder Schwarzpelitanteils.

Siderittyp E

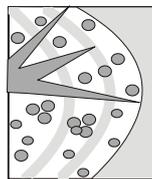


Die Entstehung rundlich-konkrektionärer und fleckiger Sideritanreicherungen (Siderittyp E) ist an detritische Resedimente gebunden. Dort wirkte neben Fe auch CO₂ limitierend, da die detritischen Resedimente in den untersuchten Vorkommen meist vergleichsweise arm sind an abbaubarem OM. Sideritgenese sollte also vor allem in der Umgebung von Schwarzpelitklasten möglich sein. In den Tuffiten, welche die Schwarzpelite in Enspel und Messel unterlagern, könnte zusätzlich vulkanogenes CO₂ beteiligt gewesen sein. Zementiert werden in diesem Sediment durch das höhere Platzangebot und einen verstärkten Fluidfluss (vgl. CURTIS et al. 1975, PEARSON 1979) insbesondere mikrofossilreiche oder/und gröberklastische Abschnitte und Klasten.

Auch die sideritzementierten Sedimentabschnitte von Eckfeld, Prinz von Hessen und Stößchen sind wahrscheinlich aus den genannten Gründen an relativ grobes Sediment gebunden. Zudem muss, vermutlich durch detritischen Eintrag, viel Fe zur Verfügung gestanden haben.

Siderittyp F

Ursache für die Entstehung von Sideritanreicherungen in der Umgebung von Fossilien (Siderittyp F) war das erhöhte Nährstoffangebot durch den bakteriellen Abbau von Knochen und Weichkörpern, wobei insbesondere Ca, aber auch Fe freigesetzt wurden. Das Angebot von Phosphor aus dem Knochenapatit führte neben Sideritfällung zusätzlich zu Calciumphosphatgenese, das von Schwefel aus den Eiweißen zu Pyritbildung.

Siderittyp G

Die Genese der Kugeln von Siderittyp G ist schwer zu erklären, denn es kann sich nicht um sideritisierte Mikrofossilien handeln, da ihre Größe zu variabel ist. Am ehesten lassen sie sich als ehemalige Koprolithen ansprechen. Kotbällchen enthalten oft sowohl CO_2 als auch Fe. Möglicherweise bildete sich auf der Oberfläche dieser Strukturen ein Biofilm aus, der den Ionen-Austausch mit dem umgebenden Sediment verminderte (DECHO 1994). In der Folge konnte im Innern des Koprolithen nur soviel Siderit entstehen, wie Nährstoffe vorhanden waren. Bei diesem Prozess ging SiO_2 in Lösung und wurde in einem Ring um den Siderit ausgefällt. Es erscheint allerdings erstaunlich, dass die Sideritkügelchen nicht an bestimmte Laminae gebunden sind.

Die sideritführenden Klüfte in diesem Sediment sind auf Deformations- und Schrumpfungsprozesse des Sediments zurückzuführen, die aufgrund eines entsprechenden Fe- und CO_2 -Angebots mit Siderit gefüllt wurden.

Siderittyp I

Sideritfetzenlagen (Siderittyp I) entstanden im Zuge turbiditischer Resedimentereignisse durch Erosion von sideritführenden Mikrobematten aus Siderittyp A. Wellige Sideritfetzen sind extrem selten. Es ist daher von einem überwiegend rigiden Verhalten der Sideritlaminae bei der Erosion auszugehen.

10. Zusammenfassung

Die kleinen, schwarzpelitführenden, paläogenen Seen Mitteleuropas gehören nicht zu den typischen Karbonatseen. Dennoch führen sie Karbonate. Es handelt sich vor allem um Siderit, sowie untergeordnet auch Calcit. Aragonit tritt nur in einem der untersuchten Seen, dort allerdings über weite Teile des Profils dominierend auf.

Siderit ist meist laminenförmig oder unregelmäßig-fleckig im Sediment angereichert. Auch isolierte Einzelkristalle sind nicht selten. Während laminenförmige Anreicherungen auf laminierte Sedimentabschnitte beschränkt sind, treten fleckig-konkretionäre Körper vor allem in debritischen Resedimenten auf. Einzelkristalle können überall vorkommen. Mit Hilfe von petrographischen und isotopischen Untersuchungen konnte belegt werden, dass alle, auch die laminenförmigen Sideritanreicherungen, frühdiagenetischen Ursprungs sind. Sie entstanden sehr wahrscheinlich innerhalb von lebenden oder (teilweise) abgestorbenen Mikrobenmatten maximal in den obersten 10 bis 20 cm des Sediments.

Es konnte gezeigt werden, dass Fe-, welches mit Grund- und Flusswasser im Rahmen der Stillwasser-Hintergrundsedimentation in den See gelangte i.d.R. nicht ausreichte, um die Fällung signifikanter Mengen von Siderit auszulösen. Die Fällung war vielmehr Folge eines stark vermehrten Fe-Eintrages durch Resedimentereignisse oder von der Landoberfläche abgeschwemmtes, detritisches Material. Mehrfach konnte auch Fe-Freisetzung in Folge der Alteration von vulkanischem Glas als Auslöser von Sideritfällung belegt werden. CO₂ war im Gegensatz zu Fe meist ständig in ausreichender Menge vorhanden, nur in schwarzpelitarmen debritischen Resedimenten konnte auch dieses limitierend auf die Sideritgenese wirken, wie anhand der häufigen Bindung von Siderit an Schwarzpelitklasten deutlich wird.

Da das für die Sideritfällung benötigte Fe den See zum überwiegenden Teil in dreiwertiger und/oder partikulärer Form in vergleichsweise stabilen Bindungen erreichte, konnte die Sideritfällung erst im Sediment nach Fe-Reduktion und Pyritfällung erfolgen.

Die Beteiligung von Mikroben an der Sideritgenese ist nach den vorliegenden Ergebnissen Schlüssel zum Verständnis der wellig-krumpeligen Form vieler Sideritlaminae und der Bildung von Sideritfetzenlagen, für die bislang kein stimmiges Modell entwickelt werden konnte, zumal heute jeglicher Zement zwischen den Sideritkristallen fehlt. Durch die aus petrographischen Untersuchungen abgeleitete Annahme, dass der Siderit in einem Netz aus bakterieller EPS entstand, die sehr schnell durch weitere Mikroben wieder abgebaut wurde, sind die beobachteten Phänomene jetzt plausibel zu erklären, da EPS sich bei langsamer

Deformation plastisch, bei sehr schneller hingegen stärker rigide und mehr oder weniger spröde-brechend verhalten kann (vgl. WESTALL & RINCÉ 1994).

Mit Hilfe von Mikrosondenanalysen konnte gezeigt werden, dass die elementgeochemische Zusammensetzung der Sideritanreicherungen abhängig ist von den in der Umgebung der Seen anstehenden Gesteinen und von vulkanogenen Einflüssen. Im Verlauf der Seeentwicklung ergibt sich für alle dahingehend untersuchten Seen ein charakteristischer Trend von Ca- oder/und Mg-reichem Siderit zu Beginn der Schwarzpelitsedimentation hin zu Fe-reichem Siderit. Ursache dieses Trends ist vermutlich eine Kombination verschiedener Effekte. So tritt zunächst sehr viel Pyrit im Sediment auf, das von hydrothermalen Lösungen abgeleitet wird, welches das Fe weitgehend aufbrauchte und zur Fällung Ca-reicher Karbonate führte. Hinzu kommt, dass das Nährstoffangebot in der initialen Seephase durch einen starken tuffitischen Eintrag deutlich höher war, als später, nachdem der Tuffwall stärker alteriert oder bereits abgetragen war.

Eine signifikante diagenetische Überprägung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes konnte praktisch nur Sideritanreicherungen nachgewiesen werden, die vulkanisches Glas ersetzen.

Vor allem mit Hilfe der Kohlenstoff-Isotopenuntersuchungen gelang es, die zunächst relativ ähnlich erscheinenden paläogenen Seen in Subtypen mit unterschiedlichen hydrodynamischen Bedingungen zu unterteilen.

Während die großen, tiefen Maare von Enspel, Messel und Baruth klassische, meromiktische Seen repräsentieren, deren hydrodynamische Bedingungen bereits von GOTH (1990) erläutert wurden, waren die kleineren Maare von Offenthal und wahrscheinlich auch Groß-Zimmern relativ stark frischwasserdominiert und häufiger durchmischt, ähnlich wie es im rezenten Ranu Agung der Fall ist. Eckfeld nimmt eine Mittelstellung zwischen diesen Seen ein, d.h. die Verhältnisse wechseln in Abhängigkeit von Seespiegelschwankungen zwischen mero- und oligomiktisch. Prinz von Hessen entstand in einem deutlich anderen, frischwasserdominierten, flachen See, wie auch das gehäufte Auftreten von Kohle und der recht TOC-arme Schwarzpelit belegen.

In einer Literaturstudie konnte zudem gezeigt werden, dass die im Untersuchungsgebiet auftretenden, isotopischen Trends auch in anderen kontinentalen Sideritanreicherungen vorkommen. Wenn auch keine detaillierten Temperaturabschätzungen möglich sind, so konnte doch belegt werden, dass Sideritanreicherungen kaltklimatischer Seen i.d.R. deutlich niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte besitzen als solche aus warmklimatischen. Dieses, vor allem bei

Frischwasserseen signifikante Schema wird allerdings mit zunehmender Verweildauer des Wassers in einem See überprägt.

Die Calciumkarbonate der Grube Stößchen unterscheiden sich deutlich von den übrigen Karbonatanreicherungen. Es treten fein laminierte Aragonite und Calcite im rhythmischen Wechsel mit meist *Botryococcus*-reichen Alginitsublaminaen auf. Die Laminaen sind sehr weit zu verfolgen und zeigen rhythmische Mächtigkeitsschwankungen. Sehr wahrscheinlich wurden die Calciumkarbonate in Folge von *Botryococcus*-Blüten aus der Wassersäule gefällt, denn der See bot für *Botryococcus* optimale Bedingungen, wie an den großen Kolonien deutlich wird, die im Sediment auftreten. Blüten der Alge wurden durch einen erhöhten Nährstoffeintrag oder saisonale Schwankungen der Sonneneinstrahlung ausgelöst (CLAUSING 2001). Verdunstung in Kombination mit den sehr starken Blüten führte dann zur Ausbildung der in Bezug auf ^{18}O und ^{13}C angereicherten Aragonitlaminaen.

Wie petrographische und isotopengeochemische Untersuchungen zeigen, war der See von Stößchen wahrscheinlich deutlich flacher als die übrigen beschriebenen Seen, muss aber, da debritische Resedimente auftreten, ein gewisses Relief besessen haben. Der Uferbereich war flach und bewachsen, wie Wurzelreste vermuten lassen.

Das Klima war zur Zeit von Stößchen wahrscheinlich deutlich arider als zur Zeit der anderen Seen, aber nicht extrem trocken. Zum Hangenden wurde entweder das Klima humider oder es kam zu einer Absenkung und Vertiefung des Beckens, so dass die im Epilimnion gefällten Calciumkarbonate noch in der Wassersäule weitgehend wieder gelöst wurden und sich die Bedingungen zu Gunsten der Sideritgenese verschoben.

11. Ausblick

Die durchgeführte Studie hat gezeigt, dass die Untersuchung authigener Karbonatminerale, neben paläontologischen sedimentologischen und organisch geochemischen Methoden, weitere wichtige Hinweise auf die Limnologie fossiler Seen geben kann. Für die Überprüfung einer Reihe von Thesen, wie der einer Inhibition von Sideritfällung im Seewasser durch organische Komplexierung und eine noch umfassendere Interpretation der gewonnenen Daten, wäre es allerdings nötig, Karbonatminerale aus vergleichbaren, rezenten Seen zu untersuchen. Bisherige Ansätze, die in diese Richtung gingen, blieben leider sehr unvollständig.

Neben Rezentuntersuchungen in natürlichen Systemen können experimentelle Methoden einen weiteren wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Sideritfällung in Seen mit zeitweise oder permanent anoxischem Tiefenwasser bieten, insbesondere im Hinblick auf die vermutete mikrobielle Beteiligung.

Die Bearbeitung der frühdiagenetischen Karbonatminerale hat auch deutlich gemacht, dass sie in der Lage sind, direkte und vor allem indirekte Hinweise auf biogene Aktivität an der Sediment/Wassergrenze zu liefern. Dass Mikrobenmatten unter Umständen einen erheblichen Einfluss auf den Elementaustausch über diese Grenze hinweg und das mechanische Verhalten des Sediments haben, belegen Studien aus randlich marinen Ablagerungsräumen, wie dem Norddeutschen Watt. Bislang fehlen, nach meinen Informationen, jedoch Untersuchungen über Mikrobenmatten aus vergleichbaren, rezenten, d.h. anoxisch-aphotischen, organikreichen lakustrinen Ablagerungsräumen.

Eine Reihe weiterer authigener Minerale, die Elemente binden, welche im Nährstoffhaushalt lakustriner Systeme von Bedeutung sind, wie Sulfid- und Phosphatminerale, wurden bislang nicht näher untersucht. Auch ihre Bearbeitung könnte zum Verständnis der in den Seen ablaufenden Prozesse beitragen.

12. Danksagung

Die Dissertation geht auf Anregungen von Dr. H. Noll, Köln, Dr. Th. Mörs, Oslo, und Dr. M. Grigo, Köln, zurück.

Das von mir vorgeschlagene Thema fand bei Dr. M. Wuttke, Mainz, reges Interesse. Er übernahm in den Mainzer Jahren die Betreuung und vermittelte mich an Prof. R. Gaupp, Jena.

Meinem Doktorvater Prof. R. Gaupp gilt an dieser Stelle mein ganz besonderer Dank. Seine fachliche Kritik trug wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei und ohne die, gerade in schwierigen Phasen, stete Unterstützung wäre sie nie zustande gekommen.

Ein besonderer Dank geht auch an Dr. F.-J. Harms, der den Abschluss der Arbeit während meiner Zeit bei Senckenberg in vielerlei Hinsicht gefördert hat.

Für die Präparation der schwierigen Dünnschliffe möchte ich mich bei F. Linde und S. Bergmann/Jena bedanken. Dr. Th. Steuber, Köln, und Dr. M. Joachimski, Erlangen, führten die Isotopenmessungen durch. Dr. D. Buhl, Bochum, finanzierte die Sr-Isotopenmessungen und führte sie durch. Für die Betreuung an der Mikrosonde möchte ich Dr. M. Mueller und Dr. B. Schulz-Dobrick, Mainz, bedanken. Für die RFA-Messungen danke ich Dr. D. Schöps, Jena. Die XRD-Messungen wurden von U. Rudakoff, Jena, durchgeführt.

Für die sehr fruchtbare, gemeinsame Arbeit am REM bedanke mich bei Dr. A. Clausing, Halle.

Dr. H. Lutz, Mainz, und Dr. K. Goth, Freiberg, trugen durch kontroverse Diskussionen ganz wesentlich zur Verbesserung meiner Modelle bei. M. Sabel, Bonn, G. Lueniger, Köln, G. Büchel, Jena, B.M. Pirrung, Jena, C. Hahn, Bonn, A. Hilder, Bonn, I. Hauser, Frankfurt a. M., und J.-F. Wagner, Trier, trugen nicht nur durch ihre Diskussionen, sondern auch durch die Bereitstellung unpublizierter Vergleichsdaten zum Gelingen bei. Wichtige Diskussionen führte ich auch mit Dr. B. Scharf, Magdeburg, Dr. J. Toporski, Washington, V. Bullwinkel, Göttingen, und dem leider viel zu früh verstorbenen Dr. K. Kelts, Minnesota. Danken möchte ich auch allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppen Enspel, Eckfeld, Messel, Baruth, Stößchen und des Instituts für Geowissenschaften Jena, die auf unterschiedliche Weise am Fortgang der vorliegenden Arbeit beteiligt waren.

Für diverse Arbeiten am Kopierer, bei der Fernleihe im Labor etc. danke ich den studentischen Hilfskräften A. Thiele, R. Weiß, U. Freitag sowie dem Zivi des Forschungsinstituts Senckenberg H. Buch.

Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes danke ich Prof. M. Schidlowski, Mainz, Dr. V. Wilde, Frankfurt a. M. und S. P. Schwenzer, Mainz.

Meinen Eltern H. und G. Felder danke für die Finanzierung meines Studiums und ihre stete Unterstützung.

Finanziell wurde diese Arbeit in erster Linie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ga 457/4), der Universität Jena und dem Landesamt für Denkmalpflege, Rheinland-Pfalz, unterstützt.

13. Literatur

- ALLISON, P.A. & PYE, K. (1994): Early diagenetic mineralization and fossil preservation in modern carbonate concretions.— *Palaios*, **9**: 561–575.
- ANADÓN, P., CABRERA, L. & JULIÁ, R. (1988): Anoxic-oxic cyclical lacustrine sedimentation in the Miocene Rubielos de Mora Basin, Spain.— *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geol. Soc. Spec. Publ., **40**: 353–367.
- ANDREASSON, F.P. & SCHMITZ, B. (1996): Winter and summer temperatures of Early Middle Eocene of France from *Turitella* $\delta^{18}\text{O}$ -profiles.— *Geology*, **24**: 1067–1070.
- ANGELBIS, G. & SCHNEIDER, A. (1891): Erläuterungen zur geologischen Specialkarte von Preussen und den Thüringischen Staaten. Blatt Marienberg; Berlin.
- ANTHONY, R.S. (1977): Iron rich rhythmically laminated sediments in Lake of the Clouds, Northeastern Minnesota.— *Limnol. Oceanogr.*, **22**: 45–54.
- ARIPPA, A., ALLARD, P., D'ALESSANDRO, W., MICHEL, A., PARELLO, F., TREUIL, M. & VALENZA, M. (2000): Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily).— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**: 1827–1841.
- AWRAMIK, S.M. & RIDING, R. (1988): Role of algal eukaryotes in subtidal columnar stromatolite formation.— *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **85**: 1327–1329.
- AYALON, A. & LONGSTAFFE, F.J. (1995): Stable isotope evidence for the origin of diagenetic carbonate minerals from Lower Jurassic Innar Formation, Southern Israel.— *Sedimentology*, **42**: 147–160.
- BACKHAUS, E. & RAHNAMA-RAD, J. (1991): Die Rutschgefährdung der Messel-Formation (Fundstätte Messel; Mittel-Eozän). Einflüsse der Tektonik, der Hydrogeologie und der Materialeigenschaften der Gesteine.— *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, **139**: 1–69.
- BAHRIG, B. & CONZE, R. (1986): Siderit als Tracer frühdiagenetischer Prozesse.— 1. Treffen deutschsprachiger Sedimentologen, Kurzfassungen: 8–11, Freiburg.
- BAHRIG, B. (1988): Paleoenvironment information from deep water siderite (Lake of Laach, West Germany).— *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geol. Soc. Spec. Publ., **40**: 153–158.
- BAHRIG, B. (1989): Stable isotope composition of siderite as an indicator of paleoenvironmental history of oil shale lakes.— *Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleoecol.*, **70**: 139–151.
- BAKER, J.C., KASSAN, J. & HAMILTON, J. (1995): Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, Southern Bowen Basin, Eastern Australia.— *Sedimentology*, **43**: 77–88.
- BALISTRERI, L.S., MURRAY, J.W. & PAUL, B. (1994): The geochemical cycling of trace minerals in a biogenic, meromictic lake.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3993–4008.
- BARNES, R.O. & GOLDBERG, E.D. (1976): Methane production and consumption in anoxic marine sediments.— *Geology*, **4**: 297–300.
- BAULD, J. (1983): Paleoenvironment of Botryococcus-sourced oil shales.— *Abstr. Third. Int. Symp. Fossil Algae*, Golden Colorado
- BERNARD, A. & SYMONDS, R.S. (1989): The significance of siderite in the sediments of Lake Nyos, Cameroun.— *J. Volc. Geoth. Res.*, **39**: 187–194.

- BERNER, R.A. (1971): Principles of chemical sedimentology.— 240S.; McGraw-Hill, New York.
- BERNER, R.A. (1981a): Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments.— *Fortschr. Mineral.*, **59**: 117–135.
- BERNER, R.A. (1981b): A new geochemical classification of sedimentary environments.— *J. Sed. Petr.*, **51**: 1359–1365.
- BEVERIDGE, T.J. (1989): Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralisation.— *Ann. Rev. Microbiology*, **43**: 147–171.
- BISCHOFF, J.L. & FYFE, W.S. (1968): Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem.— *Am. J. Sci.*, **266**: 65–79.
- BOARDMAN, E.L. (1989): Coal measures (Namurian and Westphalian) Blackband Iron Formations: fossil bog iron ores.— *Sedimentology*, **36**: 621–633.
- BÖHM, F., JOACHIMSKI, M.M., DULLO, W.-C., EISENHAEUER, A., LEHNERT, H., REITNER, J. & WÖRHEIDE, G. (2000): Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**: 1695–1703.
- BÖHME, M. (1998): Revision der oligozänen und untermiozänen Vertreter der Gattung *Palaeoleuciscus* OBRHELOVA 1967 in Mitteleuropa.— unveröff. Doktorarbeit, Univ. Leipzig.
- BOTZ, R.W., HUNT, J.W. & SMITH, J.W. (1986): Isotope Geochemistry of minerals in Australian bituminous coal.— *J. Sed. Petr.*, **56**: 99–111.
- BOTZ, R.W., STOFFERS, P., FABER, E. & TIETZE, K. (1988): Isotope geochemistry of carbonate sediments from Lake Kivu (East-Central Africa).— *Chem. Geol.*, **69**: 299–308.
- BROWNE, G.H. & KINGSTON, D.M. (1993): Early diagenetic spherulitic siderites from Pennsylvanian paleosols in the Boss Point Formation, Maritime Canada.— *Sedimentology*, **40**: 467–474.
- BRÜMMER, O. (1977): Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden.— 2. Auflage, 295S.; Leipzig (VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- BRUNO, J., WERSIN, P. & STUMM, W. (1992): On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of $\text{FeCO}_{3(s)}$ at 25°C and 1 atm total pressure.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 1149–1155.
- BUCHARDT, B. (1978): Oxygen isotope paleotemperatures from Tertiary period in the North Sea area.— *Nature*, **275**: 121–123.
- BULLWINKEL, V. & RIEGEL, W. (2001): The laminated lake sediments of the Eckfeld Maar (Middle Eocene, Germany): Types of stratification and role of organic matter.— *Facies*, **45**: 165–176.
- BURKE, W.H., DENISON, R.E., HETHERINGTON, E.A., KOEPENIK, R.B., NELSON, H.F. & OTTO, J.B. (1982): Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time.— *Geology*, **10**: 516–519.
- BURNS, S.J. (1998): Can diagenetic precipitation of carbonate nodules affect pore-water oxygen isotope ratios?— *J. Sed. Res.*, **68**: 100–103.
- BURRE, O. (1932): Das Tertiär am Minderberge (Grube Stößchen).— *Jb. preuß. Geol. L.-A.*, **53**: 891–906; Berlin.
- BURTON, E.A. (1989): The importance of fluid pH as an influence on the mineralogy of carbonate cements - Implications for early diagenesis and paleo-ocean chemistry.— *British Sedimentological Research Group Ann. Meeting, University of Leeds, Abstracts*, 24.
- CAPPENBERG, T.E. (1974a): Interrelations between sulfate reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a freshwater lake. I. Field observations.— *Antonie van Leeuwenhoek*, **40**: 285–295.

- CAPPENBERG, T.E (1974b): Interrelations between sulfate reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a freshwater lake. II. Inhibition experiments.— *Antonie van Leeuwenhoek*, **40**: 297–306.
- CAROTHERS, W.W., ADAMI, L.H. & ROSENBAUER, R.J. (1988): Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**: 2445–2450.
- CARBERA, L., ROCA, E. & SANTANACH, P. (1988): Basin formation at the end of a strike slip fault: The Cerdanya Basin (Eastern Pyrenees).— *J. Geol. Soc. London*, **145**: 261–268.
- CASTANIER, S., LE MÉTAYER-LEVREL, G.L. & PERTHUISOT, J.-P. (2000): Bacterial roles in the precipitation of carbonate minerals.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg), *Microbial Sediments*: 32–39, Springer.
- CERLING, T.E.J.R., BOWMANN, J.R. & O'NEIL, J.R. (1988): An isotopic study of a fluvio-lacustrine sequence - The Plio/Pleistocene Koobi Flora sequence.— *Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleoecol.*, **62**: 335–356.
- CHAFETZ, H.S. & BUCZYNSKI, C. (1992): Bacterially induced lithification of microbial mats.— *Palaios*, **7**: 277–293.
- CHARLET, L., WERSIN, P. & STUMM, W. (1990): Surface charge of MnCO₃ and FeCO₃.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 2329–2336.
- CHELIUS, H. (1886): Erläuterungen zur Geologischen Karte des Großherzogtums Hessen im Maßstab 1 : 25 000, Bl. Messel: 1–67, 1. Aufl.
- CHIVAS, A.R., DE DEKKER, P., CALI, J.A., CHAPMAN, A., KISS, E. & SHELLEY, J.M.G. (1993): Coupled stable-isotope and trace-element measurements of lacustrine carbonates as paleoclimatic Indicators.— in: *Climate change in continental isotopic records*, Geoph. Monograph, **78**: 113–121.
- CHOW, N., MORAD, S. & AL-AASM, I.S. (2000): Origin of authigenic Mn-Fe-carbonates and pore water evolution in marine sediments: evidence from Cenozoic strata of the Arctic Ocean and Norwegian-Greenland Sea (ODP Leg 151).— *J. Sed. Res.*, **70**: 682–699.
- CHRISTENSEN, B.E. & CHARAKLIS, W.G. (1990): Physical and chemical properties of biofilms.— In: CHARAKLIS & MARSHALL, K.C. (Eds.): *Biofilms*: 93–130; Wiley & Sons.
- CLAUSING, A. (1998): Mikro-organofazielle Studien an Sedimenten des Enspel-Sees (Oberoligozän, Westerwald, Deutschland).— *Hallesches Jahrb. Geowiss.*, **B20**: 119–133, Halle/Saale
- CLAUSING, A. (1999): Palaeoenvironmental significance of the green alga *Botryococcus* in the lacustrine Rotliegend (Upper Carboniferous - Lower Permian).— *Hist. Biol.*, **13**: 221–234.
- CLAUSING, A. (2000): Primärproduktion, Lamination und Geomikrobiologie von Seesedimenten.— *Limnogeologie des oberoligozänen Enspel Sees*.— Arbeitsbericht zum DFG Projekt 154/1-1: Enspel-Primärproduktion: 15S.
- CLAUSING, A. (2001): Primärproduktion und Laminenbildung ausgewählter lakustriner Environments im Tertiär und Permokarbon Deutschlands.— *Hallesches Jahrb. Geowiss.*, Reihe B, Beiheft **14**: 183S.
- CLAYPOOL, G. & KAPLAN, I.R. (1974): The origin and distribution of methane in marine sediments.— in: KAPLAN I.R. (Ed.), *Natural gases in marine sediments*: 99–139; Plenum.
- COLEMAN, M.L. (1985): Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations.— *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A315**: 39–56.
- COLEMAN, M.L. (1993): Microbial processes: Controls on the shape and composition of carbonate concretions.— *Mar. Geol.*, **113**: 127–140.

- COLEMAN, M.L. & RAISWELL, R. (1981): Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of N.E. England.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 329–340.
- COLEMANN, M.L., HEDRICK, D.B., LOVLEY, D.R., WHITE, D.C. & PYE, K. (1993): Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate reducing bacteria.— *Nature*, **361**: 436–438.
- COLEMAN, M.L. & RAISWELL, R. (1993): Microbial mineralisation of organic matter, mechanisms of self-organisation and inferred rates of precipitation of diagenetic minerals.— *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A344**: 69–87.
- COWEN, J.P. & SILVER, M.W. (1984): The association of iron and manganese with bacteria on marine microparticles material.— *Science*, **224**: 1340–1342
- CRAIG, H. (1953): The geochemistry of stable carbon isotopes.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**: 53–92, Pergamon Press.
- CRAIG, H., GORDON, L.I. & HORIBE, L. (1963): Isotope exchange effects in evaporation of water. 1. Low-temperature experimental results.— *J. Geoph. Res.*, **68**: 5079–5087.
- CRAWFORD, G.B. & COLLIER, R.W. (1997): Observations of a deep-mixing event in Crater Lake, Oregon.— *Limnol. Oceanogr.*, **42**: 299–306.
- CURTIS, C.D. (1967): Diagenetic iron minerals in some British Carboniferous sediments.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**: 2109–2123.
- CURTIS, C.D. & COLEMAN, M.L. (1986): Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences.— in: GAUTIER, D.L. (Ed.), *Role of organic matter in sediment diagenesis: Soc. Econ. Palaeont. Min. Spec. Publ.*, **38**: 23–33.
- CURTIS, C.D. & SPEARS, D.A. (1968): The formation of sedimentary iron minerals.— *Econ. Geol.*, **63**: 257–270.
- CURTIS, C.D., COLEMAN, M.L. & LOVE, L.G. (1986): Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 2321–2334.
- CURTIS, C.D., PEARSON, M.J., SOMOGYI, W. (1975): Mineralogy, chemistry and origin of a concretionary siderite sheet (clay-ironstone band) in the Westphalian of Yorkshire.— *Min. Mag.*, **40**: 385–393.
- DAHANAYAKE, K., GERDES, G. & KRUMBEIN, W.E. (1985): Stromatolites, oncolites and oolites biogenically formed in situ.— *Naturwissenschaften*, **72**: 513–518.
- DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation.— *Tellus*, **16**: 436–468.
- DAVISON, W. (1985): Conceptual models for transport at a redox boundary.— In: STUMM, W. (Ed.): *Chemical processes in lakes*, 31–53; Wiley.
- DAVISON, W. (1988): Interactions of iron, carbon and sulphur in marine and lacustrine sediments.— *GSA Spec. Publ.*, **40**: 131–137.
- DAVISON, W. (1993): Iron and manganese in lakes.— *Earth Sci. Rev.*, **34**: 119–163
- DEAN, W.E. (1981): Carbonate Minerals and organic matter in sediments of modern north temperate hard-water lakes.— *SEPM Spec. Publ.*, **31**: 213–231.
- DECHEN, H. von (1861): *Geognostischer Führer in das Siebengebirge am Rhein.*— 431S.; Henry & Cohen; Bonn
- DECHEN, H. von (1884): *Erläuterungen zur geologischen Karte der Rheinprovinz und der Provinz Westfalen sowie einiger angrenzender Gegenden.*— II. Bd., 933S.; Henry & Cohen, Bonn.

- DECHO, A.W. (1990): Microbial exopolymer concretions in ocean environments: Their role(s) in food webs and and marine processes.— *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.*, **28**: 73–153.
- DECHO, A.W. (1994): Exopolymers in microbial mats: Assessing their adaptive roles.— NATO, ASI series, **G35**: 215–219.
- DECHO, A.W. (2000): Exopolymer Microdomains as a structuring agent for heterogeneity within microbial biofilms.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg) *Microbial Sediments*: 9–15, Springer.
- DE DECKKER, P. (1988): Biological and sedimentary facies of Australian salt lakes.— *Paleogeogr., Paleoclimat., Paleoecol.*, **62**: 237–270.
- DEGENS, E.T. & ITTEKOT, V. (1982): In situ metal-staining of biological membranes in sediments.— *Nature*, **298**: 262–264.
- DE VITRE, R.R., BUFFLE, J., PERRET, D. & BAUDAT, R. (1988): A study of iron and manganese transformations at the O₂/S (-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): A multimethod approach.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**: 1601–1613.
- DEVOL, A.H. (1983): Methane oxidation rates in the anaerobic sediments of Saunich Inlet.— *Limnol. Oceanogr.*, **28**: 738–742.
- DONG, H., FREDRICKSON, J.K., KENNEDY, D.W., ZACHARA, J.M., KUKKADAPU, R.K. & ONSTOTT, T.C. (2000): Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite.— *Chem. Geol.*, **169**: 299–318.
- DUAN, W.M., HEDRICK, D.B., PYE, K., COLEMAN, M.L. & WHITE, D.C. (1996): A preliminary study of the geochemical and microbiological characteristics of modern sedimentary concretions.— *Limnol. Oceanogr.*, **41**: 1404–1414.
- EINSELE, G. (1992): *Sedimentary basins: Evolution, facies and sediment budget.*— 628S., Springer
- ELLIS, A.J. (1959): The solubility of calcite in carbon dioxide solutions.— *Am. J. Sci.*, **257**: 354–365.
- ELLIS, A.J. (1963): The solubility of calcite in sodium chlorite solutions at high temperatures.— *Am. J. Sci.*, **261**: 259–267.
- EMERSON, S. (1976): Early diagenesis in anaerobic lake sediments: Chemical equilibria in interstitial waters.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 925–934.
- ENGELS, S. (1995): *Sedimentgeochemische Untersuchungen an den Ölschiefen des Enspeler Maeres (Oligozän/Westerwald).*— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Bonn, Teil II: 51–48.
- ENGESSER, B. & STORCH, G. (1999): Eomyiden (Mammalia, Rodentia) aus dem Oberoligozän von Enspel im Westerwald (Westdeutschland).— *Eclog. geol. Helv.*, **92**: 483–493.
- FAURE, G. (1986): *Principles of isotope geology* (2. Auflage).— 589S.
- FELDER, M. (1994): *Südostteil des Blattes Bad Honnef-Königswinter.*— unveröff. Diplomkartierung, Univ. zu Köln; 72S.
- FELDER, M. (1997): *Forschungsbohrung Enspel 1996, Vorläufiges Bohrprofil.*— 67S., unveröff. Bericht an das Landesamt f. Denkmalpflege Rheinland Pfalz; Mainz.
- FELDER, M., CLAUSING, A. & GAUPP, R. (2001a): Laminierte Karbonate aus der Grube Stößchen (Westerwald) und der Einfluss der Ölalge *Botryococcus* auf ihre Bildung.— *Sediment 2001, Schriftenreihe dt. geol. Ges.*, **13**: 34
- FELDER, M., HARMS, F.-J., LIEBIG, V. mit Beiträgen von HOTTENROTT, M., ROLF, C. & WONIK, T. (2001b): Lithologische Beschreibung der Forschungsbohrungen Groß-Zimmern, Prinz von Hessen und Offenthal sowie zweier Lagerstättenbohrungen bei Eppertshausen (Sprendlinger Horst/Süd Hessen).— *Geol. Jb. Hessen*, **128**: 29–82.

- FELDER, M., WEIDENFELLER, M. & WUTTKE, M. (1998): Lithologische Beschreibung einer Forschungsbohrung im Zentrum des oberoligozänen, vulkano-lakustrinen Beckens von Enspel/Westerwald (Rheinland-Pfalz; Bundesrepublik Deutschland).— *Mainzer geowiss. Mitt.*, **27**: 101–136.; Mainz.
- FELIX-HENNINGSEN, P. (1990): Die mesozoisch-tertiäre Verwitterungsdecke (MTV) im Rheinischen Schiefergebirge: Aufbau, Genese und quartäre Überprägung.— *Relief, Boden, Paläoklima*, **6**: 92S.
- FERNÁNDEZ-DIAZ, L., PUTNIS, A., PRIETO, M. & PUTNIS, C.V. (1996): The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium.— *J. Sed. Res.*, **66**: 482–491.
- FERRIS, F.G. (2000): Microbe-Metal Interactions in Sediments.— in RIDING & AWRAMIK (Hrsg), *Microbial Sediments*: 121–126, Springer
- FERRIS, F.G., FYFE, W.S. & BEVERIDGE, T.J. (1987): Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in metal-contaminated lake sediments.— *Chem. Geol.*, **63**: 225–232.
- FISCHER, C. (1999a): Grobklastika im mitteleozänen Eckfelder Maar, Sedimentologische und petrographische Analyse.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Jena, 162S.
- FISCHER, C. (1999b): Grobklastika im mitteleozänen Eckfelder Maar: Sedimentologische und petrographische Analyse.— *Mainzer Naturwiss. Arch.* **37**: 21–54.
- FISHER, Q.J., RAISWELL, R. & MARSHALL J.D. (1998): Siderite concretions from nonmarine shales (Westphalian A) of the Pennines, England: Controls on their growth and composition.— *J. Sed. Res.*, **68**: 1034–1045.
- FISHER, R.V. & SCHMINCKE, H-U. (1984): *Pyroclastic rocks*. — 472S., Springer
- FÖRSTNER, U. & ROTHE, P. (1977): Bildung und Diagenese der Karbonatsedimente im Ries-See (nach dem Profil der Forschungsbohrung Nördlingen 1973).— *Geol. Bav.*, **75**: 49–58.
- FOLK, R.L. & CHAFETZ, H.S. (2000): Bacterially induced microscale and nanoscale carbonate precipitates.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg), *Microbial Sediments*: 40–49, Springer.
- FRANKENHÄUSER, H. & WILDE, V. (1993): Farne aus der mitteleozänen Maarfüllung von Eckfeld bei Manderscheid in der Eifel.— *Mainzer Naturwiss. Archiv*, **31**: 149–167.
- FRANZEN, J.L. & HAUBOLD, H. (1986): The Middle Eocene of European mammalian stratigraphy.— *Mod. Geol.*, **19**: 159–170.
- FRANZEN, J.L. & MICHAELIS, W. (1988): Der eozäne Messelsee - Eocene lake Messel.— *Cour. Forsch.—Inst. Senckenberg*, **107**: 450S.
- FRANZEN, J.L., WEBER, J. & WUTTKE, M. (1982): Senckenberg Grabungen in der Grube Messel bei Darmstadt. 3. Ergebnisse 1979–1981.— *Cour. Forsch.—Inst. Senckenberg*, **54**: 118S.
- FRIEDMANN, G., M. (1964): Early diagenesis and lithification in carbonate sediments.— *J.sediment. Petrol.*, **34**: 777–813.
- FRITZ, P., BINDA, P.L., FOLINSBEE, F.E. & KROUSE, H.R. (1971): Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in Western Canada.— *J. Sed. Petr.*, **41**: 282–288.
- FRONVAL, T., JENSEN, N.B. & BUCHARDT, B. (1995): Oxygen isotope disequilibrium precipitation of calcite in Lake Arreso, Denmark.— *Geology*, **23**: 463–466.
- FÜCHTBAUER, H. (1980): Experimental precipitation of ferroan calcites.— IAS, 1st. Europ. Mtg., Bochum, Abstr.: 170–171.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): *Sedimente und Sedimentgesteine*.— 1171S., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. (1965): Solutions, minerals and equilibria.— 450S; Harper & Row.
- GAT, J.R. (1995): Stable isotopes of fresh and saline lakes.— in: LERMAN, IMBODEN & GAT (Eds), Physics and Chemistry of Lakes, 139–165; Springer.
- GAUPP, R. & WILKE, A. (1998): Zur Sedimentologie der oberoligozänen Seesedimente von Enspel/Westerwald.— Hallesches Jahrb. Geowiss., **B20**: 97–118.
- GAUTIER, D.L. (1982): Siderite concretions: Indicators of early diagenesis in the Gammon shale (Cretaceous). — J. Sed. Petr., **52**: 859–871.
- GERDES, G. & KRUMBEIN, W.E. (1987): Biolaminated Deposits.— Lect. Notes Earth Sci., 183S.; Springer.
- GERDES, G., KRUMBEIN, W.E. & NOFFKE, N. (2000): Evaporite microbial sediments.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg.), Microbial Sediments: 196–208; Springer.
- GILG (2001): Vortrag am 1.11.2001 anlässlich des vierten Baruthtreffens in Freiberg.
- GRESSE, P., MALEY, J. & KELTS, K. (1991): Sedimentation and paleoenvironment in crater lake Barombi Mbo, Cameroon, during the last 25,000 years.— Sed. Geol., **71**: 151–175.
- GOLUBIC, S., SEONG-JOO, L. & BROWNE, K.M. (2000): Cyanobacteria: Architects of sedimentary structures.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg) Microbial Sediments: 57–67, Springer.
- GOTH, K. (1990): Der Messeler Ölschiefer - ein Algenlaminit.— Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **131**: 143S.
- GOTH, K. & SUHR, P. (2000): Ein tertiäres Klimaarchiv in der Lausitz - Erste Ergebnisse der Forschungsbohrung Baruth.— Z. geol. Wiss., **28**: 229–236.
- GOTH, K., SCHULZ, R. & SUHR, P (in Vorb.): Das Maar von Baruth.
- GOULD, K.W. & SMITH, J.W. (1979): The genesis and isotopic composition of carbonates associated with some Permian Australian coals.— Chem. Geol., **24**: 137–150.
- GROSSMAN, E.L. & KU, T.-L. (1986): Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects.— Chem. Geol., **59**: 59–74.
- GRUBER, G. & SCHÄFER, P. (2000): Mitteleozäne Süßwasser-Ostracoden aus dem Eckfelder Maar (Vulkaneifel).— Mainzer Naturwiss. Arch., **38**: 10–25.
- GUY-OHLSON, D. (1998): The use of the microalga *Botryococcus* in the interpretation of lacustrine environments at the Jurassic-Cretaceous transition in Sweden.— Paleogeogr., Paleoclimat., Paleoecol., **140**: 347–356.
- HABERER, K (1970): Physikalische und chemische Eigenschaften des Wassers.— Handb. d. Lebensmittelchemie **8**: 1–50
- HAHN, C. (1999): Geochemische Untersuchungen an tertiären Tonen der Forschungsbohrung Enspel/Westerwald.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Bonn: 94S.
- HAKANSON, L. & JANSSON, M. (1983): Principles of lake sedimentology.— 316S., Springer
- HARMS, F.-J. mit Beitr. von WALLNER, H. & JACOBY, W. (1999a): Karte zur Verbreitung der Messel-Formation und der Tiefenlage der Basis des Deckgebirges (Miozän, Pliozän und Quartär) am Ostrand des Sprendlinger Horstes.— 1 Kt.; Wiesbaden (HLfB).
- HARMS, F.-J. mit Beiträgen von ADERHOLD, G., HOFFMANN, I., NIX, T. & ROSENBERG, F. (1999b): Erläuterungen zur Grube Messel bei Darmstadt.— Schriftenreihe dt. geol. Ges., **8** und kleine Senckenberg Reihe **31**: 181–222; Frankfurt.
- HARMS, F.-J. (2001): Eozänzeitliche Ölschiefer-Vorkommen auf dem Sprendlinger Horst (Süd-Hessen): ein Modell zu ihrer Entstehung.— Natur und Museum, **131**: 86–94.

- HAYS, P.D. & GROSSMAN, E.L. (1991): Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate.— *Geology*, **19**: 441–444.
- HENNINGSEN, G. & KATZUNG, G. (1998): Einführung in die Geologie Deutschlands.— 5. neu bearbeitete Auflage, 244S.; Enke.
- HERZCEG, A.L. (1988): Early diagenesis of organic matter in lake sediments: A stable carbon isotope study of pore waters.— *Chem. Geology, Isotope Geosc. Section*, **72**: 199–209.
- HERCZEG, A.L. & FAIRBANKS, R.G. (1987): Anomalous carbon isotope fractionation between atmospheric CO₂ and dissolved inorganic carbon, induced by intense photosynthesis.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 895–899.
- HODELL, D.A., SCHELSKE, C.L., FAHNENSTIEL, G.L. & ROBBINS L.L. (1998): Biologically induced calcite and its isotopic composition in Lake Ontario.— *Limnol. Oceanogr.*, **43**: 187–199.
- HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. 2. Auflage, 208S.; Springer.
- HONGVE, D. (1997): Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake.— *Limnol. Oceanogr.* **42**: 635–647.
- HOUNSLOW, M.W. (2001): The crystallographic fabric and texture of siderite in concretions: implications for siderite nucleation and growth processes.— *Sedimentology*, **48**: 533–557.
- HSÜ, K.J. & KELTS, K. (1978): Late neogene chemical sedimentation in the Black Sea.— *IAS Spec. Publ.*, **2**: 129–145.
- HUGGETT, J., DENNIS, P. & GALE, A. (2000): Geochemistry of early siderite cements from the Eocene succession of Whitecliff Bay, Hampshire Basin, U.K.— *J. Sed. Res.*, **70**: 1107–1116.
- HUMMEL, K. (1925): Vulkanisch bedingte Braunkohlebildung.— *Braunk.*, **23**: 293–298; Halle a. d. S.
- HUTCHINSON, G.E. (1957): A treatise in limnology.— I. Geography, physics and chemistry.— 1015S., Wiley
- HUTCHINSON, G.E. & LÖFFLER, H. (1956): The thermal classification of lakes.— *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **42**: 84–86.
- IRION, G. (1977): Der eozäne See von Messel.— *Natur und Museum*, **107**: 213–218.
- IRWIN, H., CURTIS, C., COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for the source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments.— *Nature*, **269**: 209–213.
- JACOBY, W. (1997): Tektonik und eozäner Vulkanismus des Sprendlinger Horstes, NE-Flanke des Oberrheingrabens.— *Schr.—R. dt. Geol. Ges.*, **2**: 66–67.; Jena.
- JACOBY, W., WALLNER, H. & SMILDE, P. (2001): Tektonik und Vulkanismus entlang der Messel-Störungszone auf dem Sprendlinger Horst: Geophysikalische Ergebnisse.— *Z. dt. Geol. Ges.*, **151**: 493–510.
- JAKOBSEN, R. & POSTMA, D. (1999): Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 137–151.
- JANKOWSKI, B. (1981): Die Geschichte der Sedimentation in Nördlinger Ries und Randecker Maar.— *Bochumer geol. und geotechn. Arb.*, **6**; 315S., Bochum.
- JANKOWSKY, W. (1955): Schichtenfolge, Sedimentation und Tektonik im Unterdevon des Rheintals in der Gegend von Unkel-Remagen.— *Geol. Rdsch.*, **44**: 59–86.
- JANSEN, S., PACIOLLA, M., GHABBOUR, E., DAVIES, G & VARNUM, J.M. (1996): The role of metal complexation in the solubility and stability of humic acid.— *Materials Science and Engineering*, **C4**: 181–187.

- JELLISON, R.F., ANDERSON, J.M., MELACK, R.P. & HEIL, D. (1996): Organic matter accumulation in sediments of hypersaline Mono Lake during a period of changing salinity.— *Limnol. Oceanogr.*, **41**: 1539–1544.
- JOHNSON, T.C., HALFMAN, J.D. & SHOWERS, W.J. (1991): Paleoclimate of the past 4000 years at Lake Turkana, Kenya based on the isotopic composition of authigenic calcite.— *Paleogeogr., Paleoclimatol. Paleoecol.*, **85**: 189–198.
- JONES, J.G. (1985): Microbes and microbial processes in sediments.— *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A 315**: 3–17.
- JORGENSEN, B.B., REVSBECH, N.P. & COHEN, Y. (1983): Photosynthesis and structure of benthic microbial mats: Microelectrode and SEM studies of four cyanobacterial communities.— *Limnol. Oceanogr.*, **28**: 1075–1093.
- JUNG, U.A. (1996): Geochemische und petrographische Analyse tertiärer Vulkanite im Raum Enspel, Westerwald.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Stuttgart: LXXXVI, 28S.
- KANTOROWICZ, J.D. (1985): The petrology and diagenesis of Jurassic clastic sediments, Ravenscar Group, Yorkshire.— *Sedimentology*, **32**: 833–853.
- KASINSKI, (1991): Tertiary lignite-bearing lacustrine facies of the Zittau Basin: Ohre rift system (Poland, Germany and Czechoslovakia). - *Spec. Publ. Inst. Ass. Sediment.*, **13**: 93–107
- KATZ, A., KOLODNY, Y. & NISSENBAUM, A. (1977): Geochemical evolution of Pleistocene Lake Lisan - Dead Sea System.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 1609–1626.
- KEITH, M.L. & WEBER, J.N. (1964): Carbon and oxygen isotope composition of selected limestones & fossils.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1787–1816
- KELTS, K. & HSU, K.J. (1978): Freshwater carbonate sedimentation.— in: LERMAN, A. (Ed.), *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*: 295–323. Springer.
- KELTS, K. & TALBOT, M. (1990): Lacustrine carbonates as geochemical archives of environmental change and biotic/abiotic Interactions.— in: TILZER, M.M. & SERRUYA, C. (Eds), *Large lakes: Ecological structure and function*, 288–315; Springer.
- KJENSMO, J. (1967): The developement and some main features of "iron meromictic" soft water lakes.— *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, **32**: 13–312.
- KJENSMO, J. (1968): Iron as a primary factor rendering lakes meromictic, and related problems.— *Mitt. intern. Verein Limnol.*, **14**: 83–93
- KLING, G.,W. (1988): Comparative transparency, depth of mixing, and stability of stratification in lakes of Cameroon, West Africa.— *Limnol. Oceanogr.*, **33**: 27–40.
- KNORRE, H. V. & KRUMBEIN, W.E. (2000): Bacterial calcification.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg), *Microbial Sediments*: 25–31; Springer.
- KÖHLER, J. (1997): Die Fossilagerstätte Enspel, Vegetation, Vegetationsdynamik und Klima im Oberoligozän.— unveröff. Doktorarbeit, Univ. Tübingen: 211 S.
- KÖHLER, J. & CLAUSING, A. (2000): Taxonomy and palaeoecology of dinoflagellate cysts from Upper Oligocene freshwater sediments of Lake Enspel, Westerwald area, Germany.— *Rev. Palaeobot. Palynol.*, **112**: 39–49.
- KOEPNICK, R.B., BURKE, W.H., DENISON, R.E., HETHERINGTON, E.A., NELSON, H.F., OTTO, J.B. & WAITE, L.E. (1985): Construction of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: Supporting Data.— *Chem. Geol.*, **58**: 55–61.
- KOHNEN, O. (1995): Paläotemperaturen aus dem Oberoligozän des Norddeutschen Beckens.— *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **1/2**: 233–241.

- KRÖNER, A., HEGNER, E., HAMMER, J., HAASE, G., BIELICKI, K.-H., KRAUS, M. & EIDAM, J. (1994): Geochronology and Nd-Sr systematics of Lusatian granitoids: significance for evolution of the Variscan orogen in East-Central Europe.— *Geol. Rdsch.*, **83**: 357–376.
- KRUMBEIN, W.E. (1983): Stromatolites - The challenge of a term in space and time.— *Precambrian Res.*, **20**: 493–531.
- KRUMBEIN, W.E., BUCHOLZ, H., FRANKE, P., GIARI, D., GIELE, C. & WONNEBEGER, C. (1979): O₂ and H₂S co-existence in stromatolites. A model for the origin of mineralogical lamination in stromatolites and banded iron formations.— *Naturwissenschaften*, **66**: 381–389.
- KRUMBIEGEL, G., RÜFFLE, L. & HAUBOLD, H. (1983): Das eozäne Geiseltal.— *Neue Brehm Bücherei* **237**: 227S.; Wittenberg.
- KUBANEK, F., NÖLTNER, T., WEBER, J. & ZIMMERLE, W. (1988): On the lithogenesis of the Messel oil shale.— *Cour. Forsch.—Inst. Senckenberg*, **107**: 13–28.
- KUIVILA, K.M. & MURRAY, J.W. (1984): Organic matter in freshwater sediments: The alkalinity and total CO₂ balance and methane production in the sediments of Lake Washington.— *Limnol. Oceanogr.*, **29**: 1218–1230.
- KUIVILA, K.M., MURRAY, J.W., DEVOL, A.H. & NOVELLI, P.C. (1989): Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 409–416.
- LAMPERT, W. & SOMMER, U. (1999): *Limnoökologie*.— 489S., Thieme
- LAWRENCE, J.R. & GIESKES, J.M. (1981): Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water.— *J. Geophys. Res.*, **86**: 7924–7934.
- LAWRENCE, J.R., DREVER, J.I., ANDERSON, T.F. & BRUECKNER, H.K. (1979): Importance of alteration of volcanic material in the sediments of Deep Sea Drilling site 323: Chemistry, ¹⁸O/¹⁶O and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 573–588.
- LEHMANN, E. (1930): Der Basalt vom Stöffel (Westerwald) und seine essexitisch-theralithischen Differenziate.— *Chem. Erde*, **5**: 319–375
- LEWIS, B.L., HOLT, P.D., TAYLOR, S.W., WILHELM, S.W., TRICK, C.G., BUTLER, A. & LUTHER (III), G.W. (1995): Volumetric estimation of iron (III) thermodynamic stability constants for catecholate siderophores isolated from marine bacteria and cyanobacteria.— *Mar. Chem.*, **50**: 179–188.
- LI, H.-C. & KU, T.-L. (1997): $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ covariance as a paleohydrological indicator for closed basin lakes.— *Paleogeogr., Paleoclimat., Paleoecol.*, **133**: 69–80.
- LI, H.-C., KU, T.-L., STOTT, L.D. & ANDERSON, R.F. (1997): Stable isotope studies on Mono Lake (California). 1. $\delta^{18}\text{O}$ in lake sediments as proxy for climatic change during the last 150 years.— *Limnol. Oceanogr.*, **42**: 230–238.
- LIEBIG, K. (1998): Fossil Microorganisms from the Eocene Messel oil shale of Southern Hesse, Germany.— *Kaupia*, **7**: 1–95, Darmstadt.
- LIEBIG, K., FREY, E., THEOBALD, G. & WILLIS, P.M.A. (1996): Taphonomy of crocodylians from the Eocene Lake Messel (Darmstadt, Germany) with implications for the sedimentary environment.— *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **177**: 269–293.
- LIPPMANN, R. (2001): Petrographische und isotopengeochemische Untersuchungen der Pechelbronn-Formation (Obereozän/Unteroligozän) im nördlichen Oberrheingraben.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Jena: 68S.
- LIPPOLT, H.J., BARANYI, I. & TODT, W. (1975): Das Kalium-Argon Alter der post-permischen Vulkanite des nord-östlichen Rheingrabens.— *Der Aufschluß, Sonderband* **27**: 205–212.

- LÖHNERTZ, W. (1994): Grundzüge der morphologischen Entwicklung der südlichen Eifel im ältesten Tertiär.— *Mainzer naturwiss. Arch., Beiheft* **16**: 17–38.
- LOHMANN, K.C. & WALKER, J.C.G. (1989): The $\delta^{18}\text{O}$ record of phanerozoic marine abiogenic calcite cements.— *Geoph. Res. Lett.*, **16**: 319–322.
- LOJEN, S., OGRINC, N. & DOLENEC, T. (1999): Decomposition of sedimentary organic matter and methane formation in recent sediment of lake Bled (Slovenia).— *Chem. Geol.* **159**: 223–240.
- LOVLEY, D.R. (1991): Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction.— *Microbiol. Rev.*, **55**: 259–287.
- LOVLEY, D.R. & KLUG, J. (1983): Sulfate reducers can outcompete methanogens at freshwater sulfate concentrations, **45**: 187–192.
- LOVLEY, D.R. & KLUG, M.J. (1986): Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 11–18.
- LUDVIGSON, G.A., GONZALEZ, L.A., METZGER, R.A., WITZKE, B.J., BRENNER, R.L., MURILLO, A.P., WHITE, T.S. (1998): Meteoric sphaerosiderite lines and their use for paleohydrology and paleoclimatology.— *Geology*, **26**: 1039–1042.
- LÜNIGER, G. & SCHWARK, L. (im Druck): Organic matter characterisation in sediments from small lakes by bulk molecular organic geochemical proxies.— *Sedimentology*.
- LUTZ, H. (1993): Zur Sedimentologie der Leithorizonte des "Eckfelder Maares" bei Manderscheid/Eifel (Mittel-Eozän; Deutschland).— *Mainzer naturwiss. Archiv*, **31**: 65–83.
- LUTZ, H. (1999): Zur Korrelation von Fazies und Fossilführung im Eckfelder Maar (Mitteleozän, Vulkaneifel, Deutschland).— *Mainzer Naturwiss. Arch.*, **36**: 39–46.
- LUTZ, H. (2000): Correlation of facies and fossil contents in meromictic maar lakes - The example Eckfeld-Maar.— *Maar 2000, Tagungsband, Terra Nostra*, **6**: 301–308
- LUTZ, H. & NEUFFER, F.-O. (1994): Zur Sedimentologie des Eckfelder Maares (Mittel-Eozän, Deutschland) und zur Taphonomie seiner aquatischen Fauna: Befunde der Grabungen 1993 und 1994.— *Mainzer Naturwiss. Arch., Beiheft* **16**: 87–101.
- MACHEMER, S.D. & HUTCHINSON, I. (1988): Geochemistry of early carbonate cements in the Cardium Formation, Central Alberta.— *J. Sed. Petr.*, **58**: 136–147.
- MARELL, D. (1989): Das Rotliegende zwischen Odenwald und Taunus.— *Geol. Abh. Hessen*, **89**: 128S.
- MARTY, D.G. (1993): Methanogenic bacteria in seawater.— *Limnol. Oceanogr.*, **38**: 452–456.
- MATTHES, S. (1990): Mineralogie.— 3. Auflage, 448S., Springer.
- MATTHESS, G. (1966): Zur Geologie des Ölschiefer Vorkommens von Messel bei Darmstadt.— *Abh. hess. L-Amt Bodenforsch.*, **51**: 87S.
- MAYNARD, J.B. (1982): Extension of Berners "New geochemical classification of sedimentary environments".— *J. Sed. Petr.*, **52**: 1325–1331.
- MATSUMOTO, R. & IJIMA, A. (1981): Origin and diagenetic evolution of Ca-Mg-Fe carbonates in some coalfields of Japan.— *Sedimentology*, **28**: 239–259.
- MCKENZIE, J.A. (1985): Carbon isotopes and productivity in lacustrine and marine environments.— in W. STUMM (Ed.), *Chemical processes in lakes*: 99–118, Wiley & Sons.
- MERTZ, D.F., SWISHER, C.C., FRANZEN, J.L., NEUFFER, F.-O., LUTZ, H. (2000): Numerical dating of the Eckfeld maar fossil site, Eifel, Germany: a calibration mark for the Eocene time scale.— *Naturwissenschaften*, **87**: 270–274.
- MERTZ-PREIß, M. (2000): Calcification in Cyanobacteria.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg.): *Microbial Sediments*: 50–56, Springer.

- MEYER, W. & STETS, J. (1980): Zur Paläogeographie von Unter- und Mitteldevon im westlichen und zentralen Rheinischen Schiefergebirge.— Z. dt. geol. Ges., **131**: 725–751.
- MEYER, W., PIRRUNG, B.M. & STETS, J. (1994): Der variscische Sockel im Raum Manderscheid - Eckfeld.— Mainzer naturwiss. Arch., Beiheft. **16**: 9–16, Mainz.
- MEYER, W., ALBERS, H.J., BERNERS, H.P., GEHLEN, K. v., GLATTHAAR, D., LÖHNERTZ, W., PFEFFER, K.H., SCHNÜTGEN, A., WIENECKE, K. & ZAKOSEK, H. (1983): Pre-Quaternary uplift in the central part of the Rhenish Massif.— In: FUCHS, K. et al. (eds.): Plateau Uplift: 39–46.; Springer.
- MICHAELIS, W., JENSCH, A., RICHNOW, H.H., KRUSE, U. & MYCKE, B. (1988): Organofazies des Ölschiefers von Messel.— In: FRANZEN, J.L. & MICHAELIS, W. (Hrsg): Der eozäne Messelsee; Cour. Frosch.-Inst. Senckenberg, **107**: 89–103.
- MIDDLETON, H.A. & NELSON, C.S. (1996): Origin and timing of siderite and calcite concretions in Late Paleogene non- to marginal-marine facies of the Te Kuiti Group, New Zealand.— Sed. Geol., **103**: 93–115.
- MINGRAM, J. (1994): Sedimentologie und Zyklizität laminiertes eozäner Ölschiefer von Eckfeld/Eifel.— Mainzer Naturwiss. Arch., Beiheft **16**: 55–85.
- MINGRAM, J. (1998): Laminated Eocene maar-lake sediments from Eckfeld (Eifel Region, Germany) and their short-term periodicities.— Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleoecol., **140**: 289–305.
- MÖRS, T. & v. KOENIGSWALD, W. (2000): *Potamotherium valletoni* (Carnivora, Mammalia) aus dem Oberoligozän von Enspel im Westerwald.— Senckenbergiana Leth., **80**: 257–273.
- MOORE, S.E., FERRELL, R.E. jr. & AHARON, P. (1992): Diagenetic siderite and other ferroan carbonates in a modern subsiding marsh sequence.— J. Sed. Petr., **62**: 357–366.
- MORTIMER, C.E. (1986): Chemie – Das Basiswissen der Chemie.- 660S., Thieme
- MORTIMER, J.G. (1972): Biogeochemistry of aragonite mud and oolites.— Geochim. Cosmochim. Acta, **36**: 1407–1422.
- MORTIMER, J.G. & COLEMAN, M.L. (1997): Microbial influence on the oxygen isotopic composition of diagenetic siderite.— Geochim. Cosmochim. Acta, **61**: 1705–1711.
- MOZLEY, P.S. (1989a): Complex compositional zonation in concretionary siderite: Implications for geochemical studies.— J. Sed. Petr., **59**: 815–818.
- MOZLEY, P.S. (1989b): Relation between depositional environment and elemental composition of early diagenetic siderite.— Geology **17**: 704–706.
- MOZLEY, P.S. (1996): The internal structure of carbonate concretions in mudrocks: a critical evaluation of the conventional concentric model of concretion growth.— Sed. Geol., **103**: 85–91.
- MOZLEY, P.S. & BURNS, S.J. (1993): Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: An overview.— J. Sed. Petrol., **63**: 73–83.
- MOZLEY, P.S. & CAROTHERS, W.W. (1992): Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: effect of microbial activity and water sediment interaction on early pore water chemistry.— J. Sed. Petr., **62**: 681–692.
- MOZLEY, P.S. & WERSIN, P. (1992): Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment.— Geology, **20**: 817–820.
- MÜLLER, G., IRION, G. & FÖRSTNER, U. (1973): Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg- carbonates in lacustrine environment.— Naturwissenschaften, **59**: 158–164.
- MÜNTER, C. (1999): Kohlepetrographische Untersuchungen an den Proben des oligozänen Ölschiefers von Enspel/Westerwald.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Göttingen, Teil II: 1–96.

- NEGENDANK, J.F.W. (1975): Permische und tertiäre Vulkanite im Bereich des nördlichen Odenwaldes.— Der Aufschluß, Sonderband **27**: 197–204.
- NEGENDANK, J.F.W., IRION, G. & LINDEN, J. (1982): Ein eozänes Maar bei Eckfeld nordöstlich Manderscheid. - Mainzer geowiss. Mitt., **11**: 157–172.
- NEGENDANK, J. F. W. & ZOLITSCHKA, B. (Eds.) (1993): Paleolimnology of European Maar Lakes.— Lect. Notes Earth Sci., **49**: 513S.; Springer
- NEUFFER, F.—O., GRUBER, G. & LUTZ, H. (1994): Fossilagerstätte Eckfelder Maar. Schlüssel zur eozänen Entwicklungsgeschichte der Eifel.— Mainzer naturwiss. Arch., Beiheft **16**: 222S.
- NISSENBAUM, A, PRESLEY, B.J. & KAPLAN, I.R. (1972): Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water.— Geochim. Cosmochim. Acta, **36**: 1007–1027.
- NIX, T. (2001): Räumliche Modellierung der geologischen und tektonischen Verhältnisse der Grube Messel.— unveröff. Abschlußbericht an das Forsch.-Inst. Senckenberg: 47S.
- NOFFKE, N., GERDES, G. KLENKE, T. & KRUMBEIN, W.E. (1997): The impact of sediment stabilizing biofilms on the architecture of sedimentary structures (Mellum island, Southern North Sea).— Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **201**: 297–305.
- NOFFKE, N., GERDES, G. KLENKE, TH. & KRUMBEIN, W. (2001) Microbially induced sedimentary structures - A new category within the category of primary sedimentary structures.— J. Sed. Res., **71**: 649–656.
- OERTEL M,G & CURTIS, C.D. (1972): Clay-ironstone concretion preserving fabrics due to progressive compaction.— GSA Bulletin, **83**: 2597–2606.
- OLIVIÉ-LAUQUET, G., ALLARD, T., BERTAUX, J. & MULLER, J. P. (2000): Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin Cameroon, Africa.- Chemical Geology, **170**: 113–131.
- O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N., & MEYEDA, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonate.— J. Chem. Phys., **51**: 5547–5558.
- O'Neil, J.R. (1977): Stable isotopes in mineralogy.— Physics and chemistry of minerals, **2**: 105–123.
- OSCHMANN, W. (2000): Microbes and black shales.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg): Microbial Sediments: 137–148; Springer.
- PANGANIBAN, A.T., PATT, T.E., HART, W. & HANSON R.S. (1979): Oxidation of methane in the absence of oxygen in lake water samples.— Appl. Environ. Microbiol., **37**, 303–309
- PEARSON, M.J. (1979): Geochemistry of the Hepworth Carboniferous sediment sequence and origin of the diagenetic iron minerals and concretions.— Geochim. Cosmochim. Acta, **43**: 927–941.
- PFEIFFER, L., KURZE, M. & MATHÉ, G. (1981): Einführung in die Petrologie.— 632S.; Enke.
- PINGSTORE, N.E. jr. & EASTMAN, M.P. (1986): The coprecipitation of Sr²⁺ with calcite at 25°C and 1 atm.— Geochim. Cosmochim. Acta, **50**: 2195–2203.
- PIRRIE, D. & MARSHALL, J.D. (1991): Field relationships and stable isotope geochemistry of concretions from James Ross Island, Antarctica.— Sed. Geol., **71**: 137–150.
- PIRRUNG, B.M. (1998): Zur Genese der tertiären Seesedimente von Eckfeld (Eifel), Enspel (Westerwald), Messel (Sprendlinger Horst) und Sieblos (Rhön): Geologische und geophysikalische Untersuchungen.— Mainzer Naturwiss. Arch., Beiheft **20**: 117S.
- PIRRUNG, B.M., BÜCHEL, G. & JACOBY, W. (2001): The Tertiary volcanic basins of Eckfeld, Enspel and Messel (Germany).— Z. dt. geol. Ges., **152**: 27–59.

- PIRRUNG, B. M. & ENZMANN, F. & SCHMITT, H. (unpubl.): Zur Geologie der Umgebung der Fossilagerstätte Enspel, Westerwald.- ca. 16 S.
- PITMAN, J.K. (1996): Origin of primary and diagenetic carbonates in the lacustrine Green River Formation (Eocene) Colorado and Utah.— USGS Bulletin, **2157**: 1-17.
- PLATT, N.H. & WRIGHT, V.P. (1991): Lacustrine carbonates: facies models, facies distributions and hydrocarbon aspects.— Spec. Publ. Int. Ass. Sediment., **13**: 57–74.
- PLUMMER, L.N. & ROSENBERG, E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O.— Geochim. Cosmochim. Acta, **46**: 1011–1040.
- POSTMA, D. (1977): The occurrence and chemical composition of recent Fe-rich mixed carbonates in a river bog.— J. Sed. Petrol., **47**: 1089–1098.
- POSTMA, D. (1981): Formation of siderite and vivianite and the pore water-composition of a recent bog sediment in Denmark.— Chem. Geol., **31**: 225–244.
- POSTMA, D. (1982): Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments.— Am. J. Sci., **282**: 1151–1183.
- PRIETO, M., PUTNIS, A. & FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1993): Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: Zoning in (Ba,Sr)SO₄.— Geol. Mag., **130**: 289–299.
- PUTNIS, A., PRIETO, M. & FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1995): Fluid supersaturation and crystallization in porous media.— Geol. Mag., **132**: 1–13.
- PYE, K. (1984): SEM analysis of siderite cements in interstitial marsh sediments, Norfolk, England.— Mar. Geol., **56**: 1–12.
- PYE, K., DICKSON, J.A.D., SCHIAVON, N., COLEMAN, M.L. & COX, M. (1990) Formation of siderite-Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, North Norfolk, England.— Sedimentology, **37**: 325–343.
- RAISWELL, R. (1987): Non steady state microbiological diagenesis and the origin of concretions and nodular limestones.— in MARSHAL, J. D. (Ed.), Diagenesis of sedimentary sequences, Geol. So. Spec. Publ., **36**: 41–54.
- RAISWELL, R. (1988): Evidence for surface-reaction controlled growth of carbonate concretions in shales.— Sedimentology, **35**: 571–575.
- RAISWELL, R. & FISHER, Q.J. (2000): Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanismus and their influence on chemical and isotopic composition.— J. Geol. Soc. London, **157**: 239–251.
- RAJAN, S., MACKENZIE, F.T. & GLENN, C.R. (1996): A thermodynamic model for water column precipitation of siderite in the Plio-Pleistocene Black Sea.— Am. J. Sci., **296**: 506-548.
- REEDER, R.J., ed (1990): Carbonates: Mineralogy and Chemistry.— Rev. Min., **11**: 399S.
- REEBURGH, W.S. (1980): Anaerobic methane oxidation rate depth distribution in Skan Bay sediments.— Earth Planet. Sci. Lett., **47**, 345–352.
- REEBURGH, W.S. & HEGGIE D.T. (1977): Microbial methane consumption ractions and their effects on methane distributions in freshwater and marine environments.— Limnol. Oceanogr., **22**: 1–9.
- REIMANN, C. & CARITAT, P. de (1998): Chemical elements in the environment - Factsheets for the geochemist and environmental scientist.— 398S; Springer.
- RICE, D.D. & CLAYPOOL, G.W. (1981): Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas.— AAPG Bulletin, **65**: 5–25.

- RICHTER, G. & WUTTKE, M. (1999): *Lutetiospongilla heili* n. gen. n. sp. und die eozäne Spongillidenfauna von Messel.— Cour. Forsch.—Inst. Senckenberg, **216**, 183–195
- RICKETTS, R.D., & ANDERSON R.F. (1998): A direct comparison between the historical record of lake level and the $\delta^{18}\text{O}$ signal in carbonate sediments from Lake Turkana, Kenya.— Limnol. Oceanogr., **43**: 811–822.
- RIDING, R. (2000): Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms.— Sedimentology, **47**: 179–214.
- RIETSCHEL, S. (1988): Taphonomic biasing in the Messel fauna and flora.— Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **107**: 169–182.
- RIETSCHEL, S. (1994): Messel - ein Maar-See?- Mainzer Naturwiss. Arch., Beiheft, **16**: 213–218.
- RIMSTIDT, J.D., BALOG, A. & WEBB, J. (1998): Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions.— Geochim. Cosmochim. Acta, **62**: 1851–1863.
- RODEN, E.E. & WETZEL R.G. (1996): Organic carbon oxidation and suppression of methane production by microbial Fe(III) oxide reduction in vegetated and unvegetated freshwater wetland sediments. —Limnol. Oceanogr., **41**: 1733–1748.
- ROLLINSON, H. (1993): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation.— 352S., Longmann.
- ROMANEK, C.S., GROSSMANN, E.L. & MORSE, J.W. (1992) Carbon isotope fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate.— Geochim. Cosmochim. Acta, **56**: 419–430.
- ROSENBAUM, J. & SHEPPARD S.M.F. (1986): An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures.— Geochim. Cosmochim. Acta, **50**: 1147–1150.
- ROTHER, P. & HOEFS, J. (1977): Isotopen-geochemische Untersuchungen an Karbonaten der Ries-See-Sedimente der Forschungsbohrung Nördlingen 1973.— Geol. Bav., **75**: 59–66.
- ROTHER, P. (1998): Der unteroligozäne See von Sieblos, Rhön. Salinitätsentwicklung nach geochemischen Untersuchungen an den Forschungsbohrungen 1994/1 und 1994/2.— Geol. Abh. Hessen, **104**: 85-100.
- RUBINSON, M. & CLAYTON, R.N. (1969): Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite.— Geochim. Cosmochim. Acta, **33**: 997–1002.
- RULLKÖTTER, J., LITKE, R., HAGEDORN-GÖTZ, I. & JANKOWSKI, B. (1988): Vorläufige Ergebnisse der organisch-petrographischen Untersuchungen an Kernproben des Messeler Ölschiefers.— Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **107**: 37–61.
- SABEL, M. (1999): Isotopengeochemische Analysen an der Tertiärfolge der Bohrung Eckfeld (Eckfelder Maar) zur Rekonstruktion des Paläoenvironments.— unveröff. Diplomarbeit Ulniv. Bonn, 93S.
- SATTLER, C.-D. & HALBACH, P. (1998): Precipitation and alteration of Late Cretaceous sedimentary apatites and siderites (Leonie Trough, Bavaria, Germany).— Chem. Erde, **58**: 197–218.
- SCHAAL, S. & ZIEGLER, W., Hrsg (1988): Messel - Ein Schaufenster in die Geschichte der Erde und des Lebens.— 315S., Kramer; Frankfurt a.M.
- SCHAAL S., SCHMITZ-MÜNKER, M. & WOLF, H.-G. (1987): Neue Korrelationsmöglichkeiten von Grabungsstellen in der eozänen Fossilagerstätte Grube Messel.— Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **91**: 203–211.
- SCHÄFER, A. (1973): Zur Entstehung von Seekreide - Untersuchungen am Untersee (Bodensee).— N. Jb. Geol. Paläont. Mh., **4**: 216–230.

- SCHARF, A., PIRRUNG, B.M., BOEHRER, B., BÜCHEL, G., FRIESE, K., KUSEL-FETZMANN, E., MUGEL, M., TREUTLER, H.-C. & WITKOWSKI, A. (2001): Limnogeological studies of maar lake Ranu Klindungan, East Java, Indonesia.— *Amazoniana*, **16**: 487–516.
- SCHEIBNER, B. (1999): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierungen an Basalten der Eckfelder Vulkangruppe (Westeifel/ Bundesrepublik Deutschland).— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Mainz, 133 S.
- SCHIDLOWSKI, M. (1987): Application of stable carbon isotopes to early biochemical evolution on earth.— *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, **15**: 47–72.
- SCHIDLOWSKI, M. (2000): Carbon isotopes and Microbial Sediments.— in RIDING & AWRAMIK (Hrsg.), *Microbial Sediments*: 84–95; Springer.
- SCHILLER, W. (2000): Feinstratigraphische Untersuchungen der Kernbohrung Enspel 1991(2) unter besonderer Berücksichtigung der kieseligen Mikrofossilien.— *Mainzer Naturwiss. Arch.*, **38**: 39–91.
- SCHLUNEGGER, F., BURBANK, D.M., MATTER, A., ENGESSER, B. & MÖDDEN, C. (1996): Magnetostratigraphic calibration of the Oligocene to Middle Miocene (30-15 Ma) mammal biozones and depositional sequences of the Swiss Molasse Basin.— *Eclog. geol. Helv.*, **89**: 753–788.
- SCHOLLE, P.A., BEBOUT, D.G. & MOORE, C.H. (1983): Carbonate depositional environments.— *AAPG Memoir*, **33**: 708S.
- SCHREIBER, U. (1994): Die tertiären Vulkanite des Westerwaldes im Rahmen der magmatotektonischen Entwicklung Mitteleuropas.— unveröff. Habil. Schrift, Univ. Bonn, 128S.; Bonn
- SCHROEDER, D. (1984): *Bodenkunde in Stichworten*.- 4. Auflage: 160S., Hirt
- SCHULZ, U. (1996): Organisch-geochemische Untersuchung an dem oberoligozänen Ölschiefervorkommen von Enspel (Westerwald).— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Köln, 35S.
- SCHULTZE-LAM, S., FORTIN, D., DAVIS, B.S. & BEVERIDGE, T.J. (1996): Mineralization of bacterial surfaces.— *Chem. Geol.*, **132**: 171–181.
- SCHWOERBEL, J. (1999): *Einführung in die Limnologie*. - 8. Auflage, 465S.; Fischer.
- SEEONG-JOO, L., BROWNE, K.M. & GOLUBIC, S. (2000): On stromatolite lamination.— in RIDING & AWRAMIK (Hrsg.), *Microbial Sediments*: 16–25, Springer.
- SIEBER, G.; WUTTKE, M. & RADTKE, G. (1993): Zur Geologie von Enspel.— In: MÜLLER-BEHR, W. (Hrsg.): 100 Jahre Industrie-Dorf Enspel gestern und heute - ein Dorf erzählt: 268–273; Enspel (Ortsgemeinde).
- SIGURDSSON, H., DEVINE, J.D., TCHOUA, F.M., PRESSER, T.S., PRINGLE, M.K.W. & EVANS, W.C. (1987): Origin of the lethal gas burst from Lake Monoun, Cameroun.— *J. Volc. Geoth. Research*, **31**: 1–16.
- SINGER, P.C. & STUMM, W. (1970): The solubility of ferroan iron in carbonate bearing waters.— *J. amer. Water Works Ass.*, **62**: 198–202.
- SPIRO, B., GIBSON, P.J. & SHAW, F. (1993): Eogenetic siderites in lacustrine oil shales from Queensland Australia, a stable isotope study.— *Chem. Geol.*, **106**: 415–427.
- STABEL, H.-H. (1986): Calcite precipitation in lake Constance: Chemical equilibrium, sedimentation and nucleation by algae.— *Limnol. Oceanogr.*, **31**: 1081–1093.
- STANKIEWICZ, B.A., BRIGGS, D.E.G., EVERSLED, R.P., FLANNERY, M.B. & WUTTKE, M. (1997): Preservation of chitin in 25-Million year old fossils.— *Science*, **276**: 1541–1543.
- STEINBERG, C.E.W. (1995): Biochemische Regulation in limnischen Ökosystemen: Zur ökologischen Bedeutung von Huminstoffen.— *Handbuch Angewandte Limnologie Band I*, 91–93

- STILLER, M., ROUNICK, J.S., SHASHA, S. (1983): Extreme carbon isotope enrichments in evaporating brines.— *Nature*, **316**: 434-435.
- STOFFERS, P. & BOTZ, R. (1994): Formation of hydrothermal carbonate in Lake Tanganyika, East-Central Africa.— *Chem. Geol.*, **115**: 117-122.
- STOLZ, J.F. (2000): Structure of microbial mats and biofilms.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg) *Microbial Sediments*: 1-8.
- STORCH, G., ENGESESSER, B. & WUTTKE, M. (1996): Oldest fossil record of gliding in rodents.— *Nature*, **379**: 439-441.
- STRIEGL, R.G. & MICHMERHUIZEN, C.M. (1998): Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two North-Central Minnesota lakes.— *Limnol. Oceanogr.*, **43**: 1519-1529.
- STUIVER, M. (1970): Oxygen and carbon isotope ratios of freshwater carbonates as climatic indicators.— *J. Geoph. Res.*, **75**: 5247-5257.
- STUMM & MORGAN (1996): *Aquatic Chemistry*.— 3. AUFLAGE, 560S., WILEY
- SUHR, P. & GOTH, K. (1996): Erster Nachweis tertiärer Maare in Sachsen.— *Zbl. Geol. Paläont.*, Teil 1, **1995**: 363-374.
- SUHR, P. & GOTH, K. (1999): Maare in Sachsen als Zeugen explosiven Vulkanismus im Tertiär.— *Veröff. Museum für Naturkde. Chemnitz*, **22**: 5-20.
- SULZBERGER, B., SUTER, D., SIFFER, C., BANWART, S. & STUMM, W. (1989): Kinetics of dissolution of Fe(III)hydroxides in natural waters.— *EAWAG news*, **26/27**: 18-22
- SWART, P.K., MCKENZIE, J.A. & LOHMANN, K.C. (1993): Introduction.— in: SWART, P.K., LOHMANN, K.C., MCKENZIE, J.A. & SAVIN, S. (Eds.), *Climate change in continental isotopic records*, *Geoph. Monograph*, **76**: 11-13.
- TAKAHASHI, T., BROECKER, W. LI, Y.H. & THRURER, D. (1968): Chemical and isotopic balance for a meromictic lake.— *Limnol. Oceanogr.*, **13**: 272-292.
- TALBOT, M.R. (1990): A review of the paleohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates.— *Chem. Geol., Isotope Geosc. Section*, **80**: 261-279.
- TALBOT, M.R. & KELTS, K. (1986): Primary and diagenetic carbonate in the anoxic sediments of lake Bosumtwi, Ghana.— *Geology*: **14**: 912-916.
- TALBOT, M.R. & KELTS, K. (1990): Paleolimnological signatures from carbon and oxygen isotopic ratios in Carbonates from organic rich lacustrine sediments.— *Lacustrine Basin Exploration*: 99-112.
- TAILLEFERT, M., LIENEMANN, C.P., GAILLARD, J.F. & PERRET, D. (2000): Speciation, reactivity and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 169-183.
- TARUTANI, T., CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T. (1969): The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**: 987-996.
- THEUNE-HOBBS, M. (1999): *Hydrogeologische, sedimentologische und vulkanologische Untersuchungen am Ranu-Agung-Maar im Lamongangebiet (Ostjava)*.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Jena, 87S.
- THEIWS, J.—D. (1996): *Erläuterungen zur Geologischen Übersichtskarte von Hessen 1:300000 (GÜK 300 Hessen), Teil I: Kristallin, Ordoviz, Silur, Devon, Karbon*.— *Geol. Abh. Hessen*, **96**, 237S.
- THYNE, G.D. & GWINN, C.J. (1994): Evidence for a paleoaquifer from early diagenetic siderite of the Cardium Formation, Alberta, Canada.— *J. Sed. Res.*, **64**: 726-732.

- THOMPSON, J.B. (2000): Microbial Whitings.— in: RIDING & AWRAMIK (Hrsg) *Microbial Sediments*: 250–260; Springer.
- TOBIEN, H. (1968): Das biostratigraphische Alter der mitteleozänen Fossilfundstätte Messel bei Darmstadt.— *Notizbl. Hess. L.-Amt Bodenforsch.*, **96**: 111–119.
- TOPORSKI, J.K.W., STEELE, A., WESTALL, F., AVCI, R., HEISELE, J. & MCKAY, D.S. (2001): Morphological and spectral investigation of an exceptionally well preserved bacterial biofilm the Enspel Formation, Germany.— *Tagungs Abstract, EUG11*, 74
- TRACEY, B., LEE, N., CARD, V. (1996): Sediment indicators of meromixis of laminations, diatoms and sediment chemistry in Brownie Lake, Minneapolis, USA.— *J. Paleolimnology*, **15**: 129–132.
- TROSCHEL, F.G. (1954): Über die fossilen Fische aus der Braunkohle des Siebengebirges.- *Verh. nat.-hist. Ver. pr. Reinld. u. Westf.*, **11**: 1–28.
- TUCKER, M.E. (1996): *Methoden der Sedimentologie*.— 366S., Enke
- TUCKER, M.E. & WRIGHT, V.P. (1990): *Carbonate sedimentology*.— 482S., Blackwell.
- UYVAL, I.T., GOLDING, S.D. & GLIKSON, M. (2000): Petrographic and isotope constraints on the origin of authigenic carbonate minerals and the associated fluid evolution in Late Permian coal measures, Bowen Basin (Queensland), Australia.— *Sed. Geol.*, **136**: 189– 206.
- VAN CAPPELLEN, P., CHARLET, L., STUMM, W. & WERSIN, P. (1993): A surface complexation model of the carbonate mineral-aquous solution interface.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 3505–3518.
- VEIZER, J. (1990): Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates.— *Rev. Min.*, **11**: 265–300.
- VEIZER, J. (1993): Depositional and diagenetic history of limestones: Stable and radiogenic isotopes.— in: CLAUER, N & CHAUDHURI, S (Eds.), *Isotopic signatures and sedimentary records, SEPM Short Courses*, **10**: 23–49 Seiten; Springer.
- VELDE, B. (1995, Ed): *Origin and mineralogy of Clays – Clays and the environment*.- 334S., Springer
- VIETEN, K., HAMM, H.-M. & GRIMMSEISEN, W. (1988): Tertiärer Vulkanismus des Siebengebirges.— *Fortschr. Miner.*, **66**, Beiheft **2**: 1–42.
- WACHENDÖRFER, V., KRUMBEIN, W.E. & SCHELLNHUBER, H.-J. (1998): Bacteriogenic porosity of marine sediments - a case of biomorphogenesis of sedimentary rocks.— In: KRUMBEIN et al: *Biostabilisation of sediments*, 120–131
- WACHINEW, P. & RÔZANSKI, K. (1997): Carbon budget of a mid latitude, groundwater controlled lake: Isotopic evidence for the importance of dissolved inorganic carbon recycling.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 2453–2465.
- WALKER, J.C.G. (1984): Suboxic diagenesis in banded iron formations.— *Nature*, **309**: 340–342.
- WALTER, L.M. (1986): Relative efficiency of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis - A progress report on the role of solution chemistry.— in: D.G. GAUTIER: *Role of organic matter in diagenesis, SEPM Spec. Publ.*, **38**: 1–11.
- WEBER, C.O. (1851): Über die Tertiärflora der niederrheinischen Braunkohleformation.- *Z. dt. geol. Ges.*, **3**: 391–404.
- WEBER, J. & HOFMANN, U. (1982): Kernbohrungen in der eozänen Fossilagerstätte Grube Messel bei Darmstadt.— *Geol. Abh. Hess.*, **83**: 58S.
- WEBER, J. (1988): *Sedimentpetrographische Untersuchungen in der eozänen Messel-Formation*.— unveröff. Doktorarbeit, Univ. Frankfurt: 168S.

- WEBER, J. (1991): Untersuchungen zur Tonmineraführung der Messel-Formation in der Fundstätte Messel (Mittel-Eozän).— *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, **139**: 71–81.
- WEBER, J.N., WILLIAMS, E.G. & KEITH, M.L. (1964): Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age.— *J. Sed. Petrol.*, **34**: 814–818.
- WEDMANN, S. (1998): Taphonomie der Bibionidae (Insecta, Diptera) aus der oberoligozänen Fossilagerstätte Enspel (Deutschland).— *N. Jb. Geol. Pal. Mh.*, **9**: 513–528.
- WEDMANN, S. (2001): Die Insekten der oberoligozänen Fossilagerstätte Enspel (Westerwald, Deutschland) - Systematik, Biostratonomie und Paläoökologie.— *Mainzer Naturwiss. Archiv, Beiheft*, **23**: 154S.
- WERSIN, P., HÖHENER, P., GIOVANOLI, R. & STUMM, W. (1991): Early diagenetic influences on iron transformations in freshwater lake sediments.— *Chem. Geol.*, **90**: 233–252.
- WERSIN, P., CHARLET, L., KARTHEIN, R. & STUMM (1989): From adsorption to precipitation: Sorption of Mn^{2+} on $FeCO_{3(s)}$.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 2787–2796.
- WESTALL, F. & RINCÉ, Y. (1994): Biofilms, microbial mats and microbe particle interactions: electron microprobe observations from diatomaceous sediments.— *Sedimentology*, **41**: 147–162.
- WHITICAR, M.J., FABER, E. & SCHOELL, M. (1986): Biogene methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 693–709.
- WILDE, V., FRANKENHÄUSER, H. & LUTZ, H. (1993): Algenreste aus den mitteleozänen Sedimenten des Eckfelder Maars bei Manderscheid in der Eifel.— *Mainzer Naturwiss. Arch*, **31**: 127–148.
- WILKE, A. (1994): Zur Sedimentologie der oberoligozänen Fossilagerstätte Enspel/Westerwald.— unveröff. Diplomarbeit, Univ. Mainz, 130S.
- WILKINSON, M. (1989): Evidence for surface reaction controlled growth of carbonate concretions in shales (Discussion).— *Sedimentology*, **36**: 951–953.
- WINSBOROUGH, B.M. (2000): Diatoms and bentic microbial carbonates.— in RIDING, R.E. & AWRAMIK, S.M. (Eds.): *Microbial Sediments*, 76–83; Springer.
- WUTTKE, M. (1983): "Weichteil-Erhaltung" durch lithifizierte Mikroorganismen bei mitteleozänen Vertebraten aus den Ölschiefern der Grube Messel bei Darmstadt.— *Senckenb. Lethea*, **84**: 509–527.
- WUTTKE, M. & RADTKE, G. (1993): Agglutinierende Mikrobenmatten im Profundal des mitteleozänen Eckfelder Maar-Sees bei Manderscheid/Eifel (Bundesrepublik Deutschland).— *Mainzer Naturwiss. Arch.*, **31**: 115–126.
- WUTTKE, M. & RADTKE, G. (1994): Mikrobenmatten im Eckfelder Maar-See. Ansätze zur palaökologischen Interpretation.— *Mainzer Naturwiss. Arch., Beiheft* **16**: 125–129.
- YEH, H.W. & SAVIN, S.M. (1976): The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea water.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 743–748.
- YOURNEVER, Y. & GAT, J.R (1981): Atmospheric waters.— In: GAT, J.R & GONFIANTINI, R. (Eds): *Stable isotope hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle*; 103–142; Wien.
- ZHANG, C.L., HORITA, J., COLE, D.R., ZHOU, J., LOVLEY, D.R. & PHELPS, T.J. (2001): Temperature dependant oxygen and carbon isotope fractionation of biogenic siderite.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 2257–2271
- ZHENG, Y.-F. (1999): Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals.— *Geochem. J.*, **33**: 109–126.

-
- ZIEGLER, P.A. (1990): Geological atlas of western and central europe 1990.— 259S, Shell internationale Petroleum Maatschappij B.V.; Den Haag.
- ZINK, K. & PÜTTMANN, W. (1994): Biomarker-Analytik an ausgewählten Proben aus der Fossilfundstätte Eckfeld.— Mainzer Naturwiss. Arch., Beiheft **16**: 103–124
- ZODROW, E.L. (1999): Anatomically preserved plants in siderite concretions in the shale split of the Foord Seam: mineralogy, geochemistry, genesis, Upper Carboniferous, Canada.— Intern. J. Coal. Geol., **41**: 371–393.
- ZOLITSCHKA, B. (1993): Paleoecological implications from the sedimentary record of a subtropical maar lake (Eocene Eckfelder Maar, Germany).— Lect. Notes. Earth. Sci., **49**: 477–484
- ZSÓTÉR, M. (1997): Petrographische und geochemische Charakterisierung vulkanogener Gesteine (Tuffe und Alkalibasalte) des mitteleozänen Eckfelder Maars und zweier benachbarter Vulkanbauten (SW-Eifel, Deutschland).— Mainzer Naturwiss. Arch. **35**: 61–82.

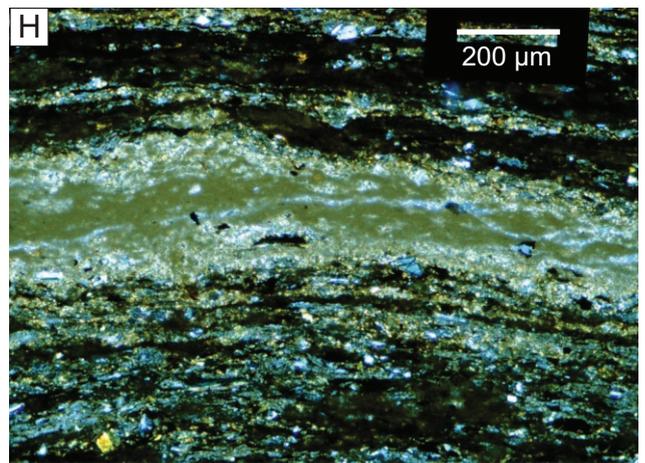
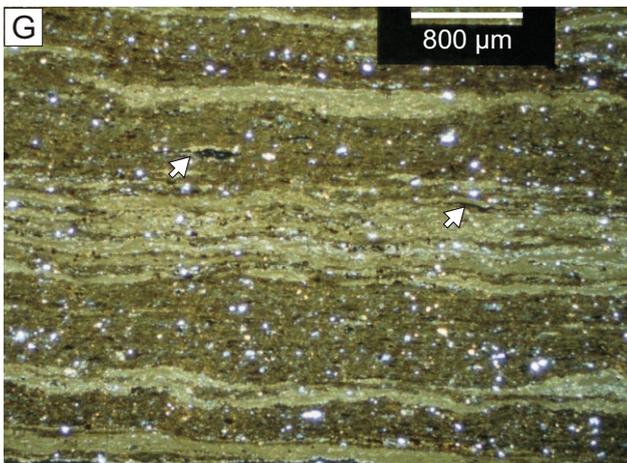
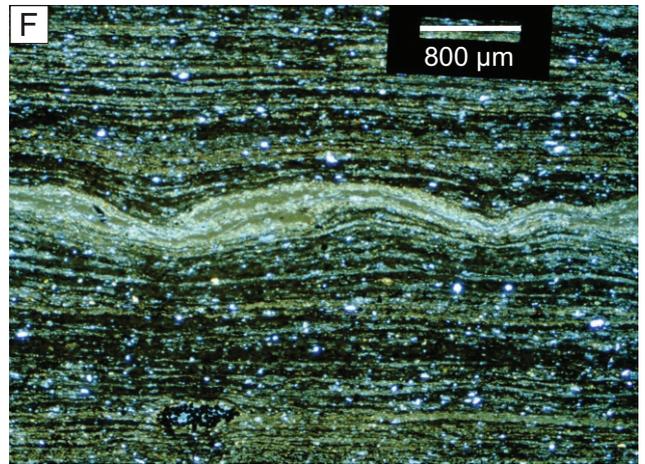
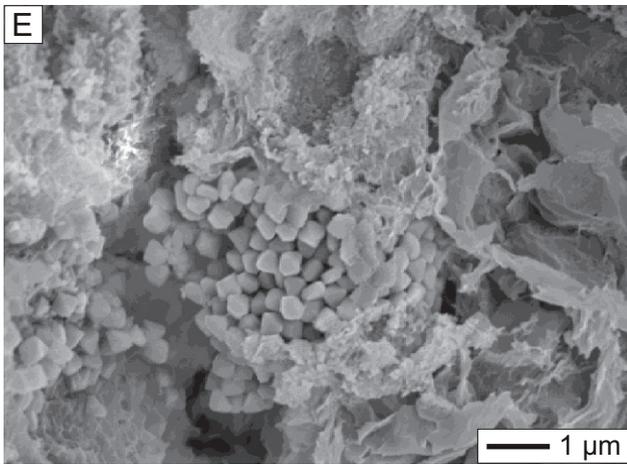
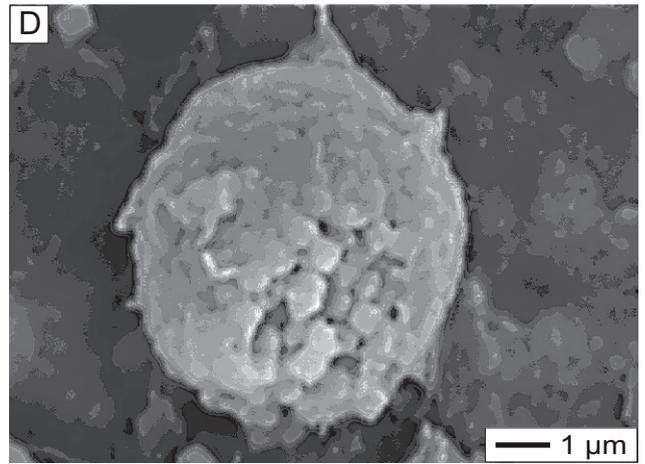
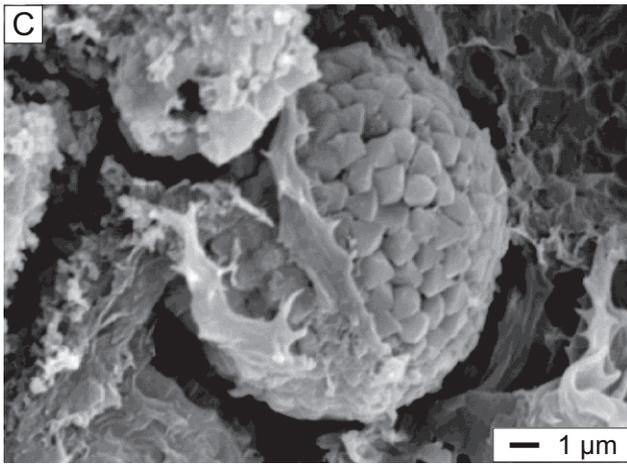
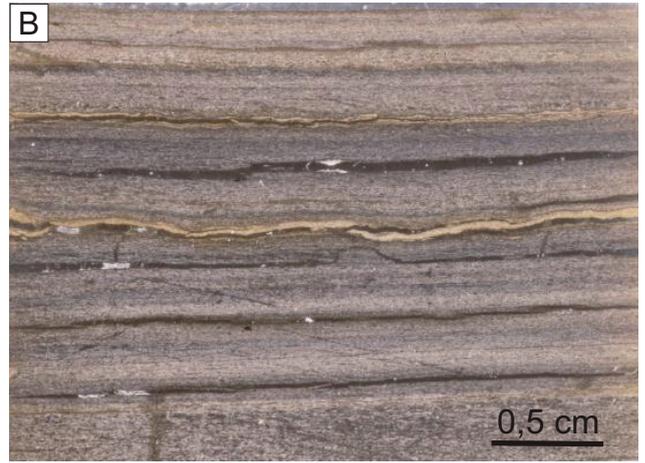
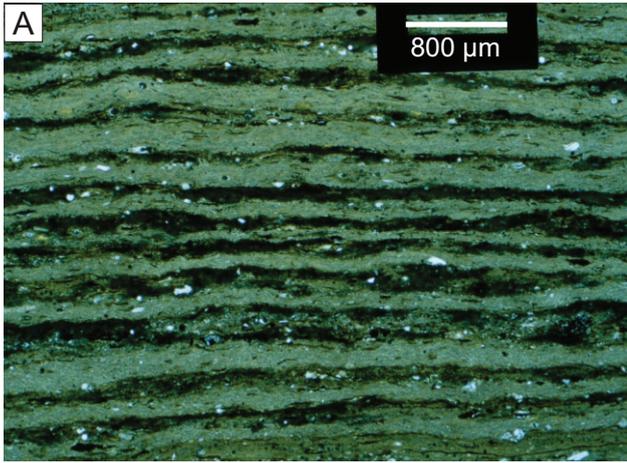
Anhang A:

Abbildungstafeln

Tafel 1

Enspel

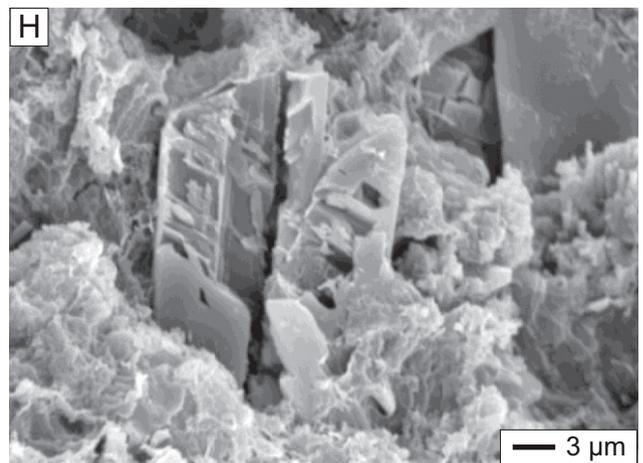
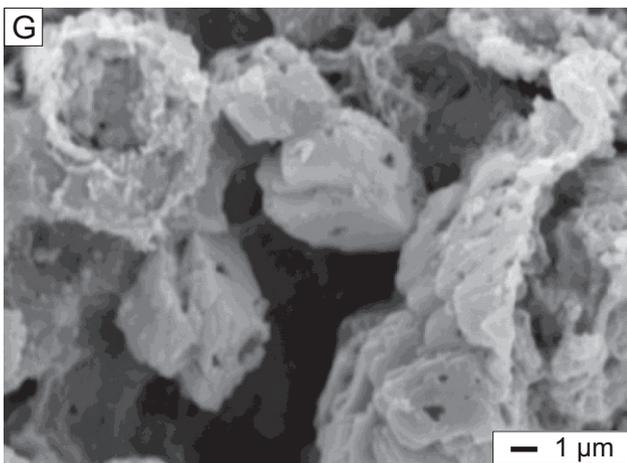
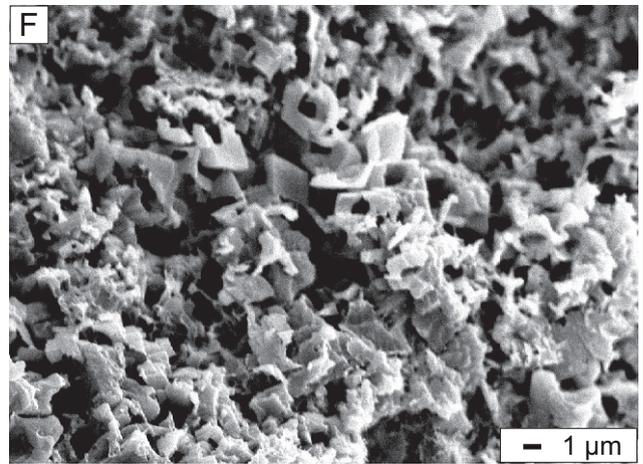
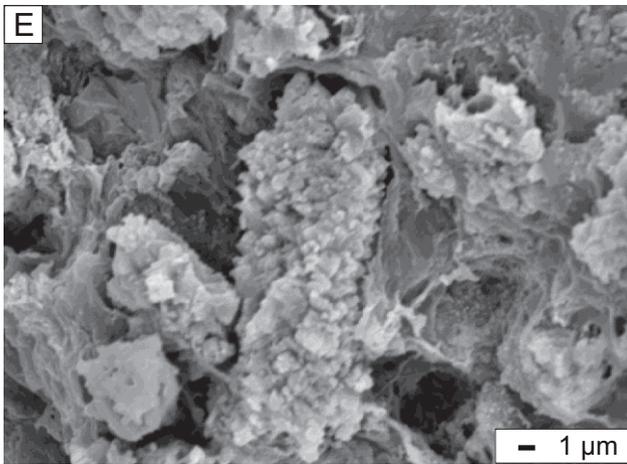
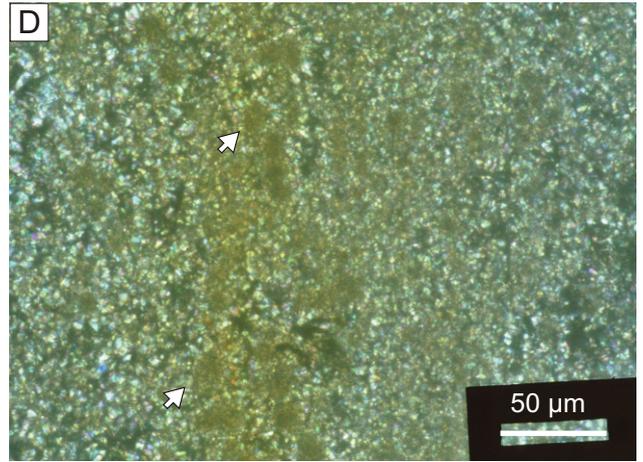
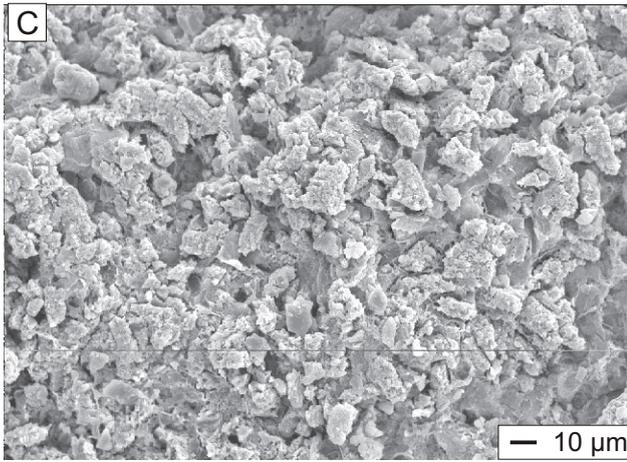
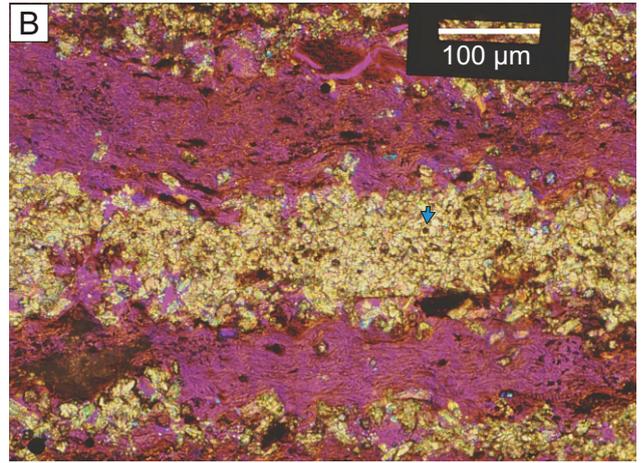
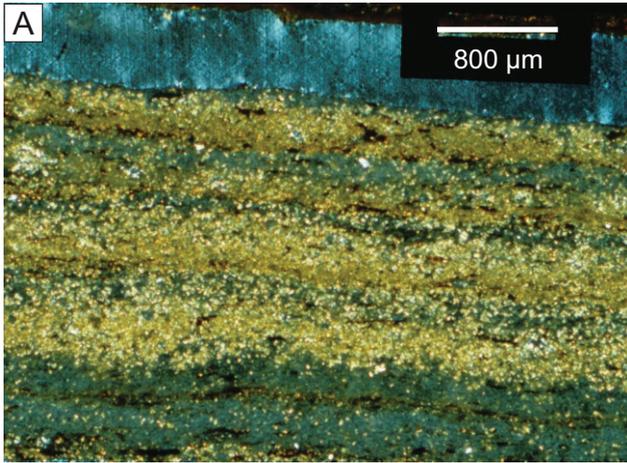
- A: Laminiertes Diatomit (FB Enspel 96: 101,93–101,97 m, Dünnschliff).
- B: Laminiertes Schwarzpelit mit welliger Sideritlamine (FB Enspel 96: 46,25–46,30 m, Dünnschliff, + Nicols).
- C: Pyritframboid mit Fragmenten einer organischen Hülle (FB Enspel 96: 86,00 m, REM-Aufnahme).
- D: Pyritframboid mit organischer Hülle (FB Enspel 96: 86,00 m, REM-Aufnahme).
- E: Zerfallenes Pyritframboid (FB Enspel 96: 86,00 m, REM-Aufnahme).
- F: Sideritlamine, wellig und überschoben; der Schwarzpelit ist kaum deformiert (FB Enspel 96: 27,10–27,13 m, Dünnschliff, + Nicols).
- G: Sideritlamine, aufgebaut aus Linsen. Die Pfeile zeigen auf Sideritlinsen, die an organisches Material gebunden sind (FB Enspel 96: 9,02–9,06 m, Dünnschliff, + Nicols).
- H: Sideritlamine mit dichtem, mikritischem Siderit im zentralen Teil und geringfügig größeren Kristallen im Randbereich (FB Enspel 96: 27,10–27,13 m, Dünnschliff, + Nicols).



Tafel 2

Enspel

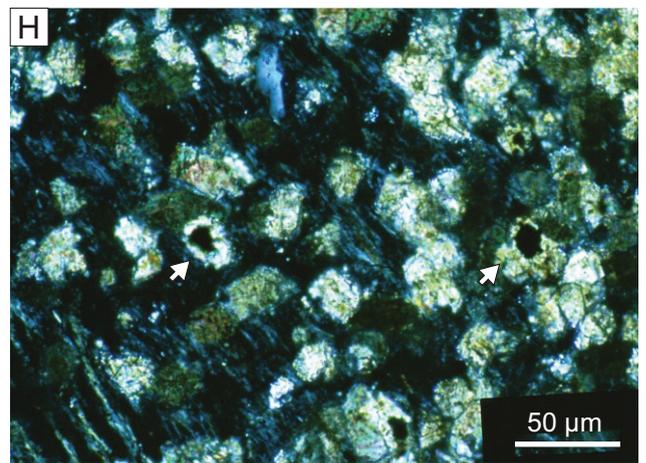
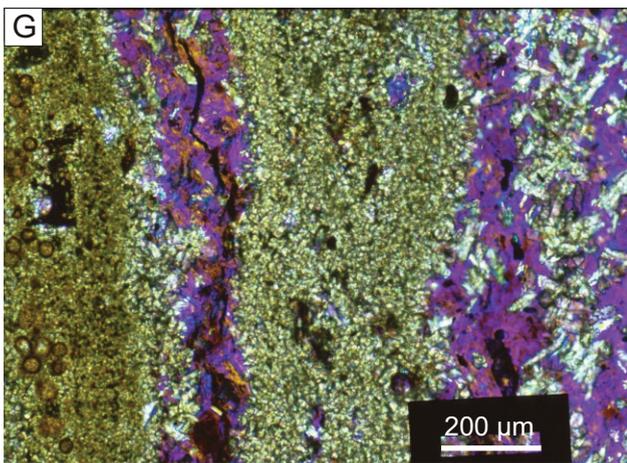
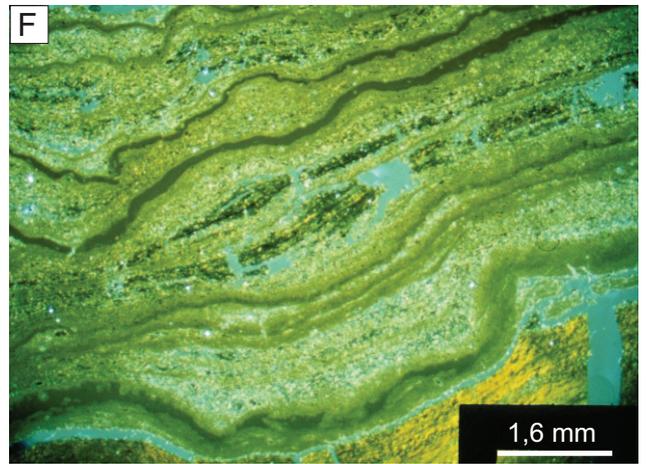
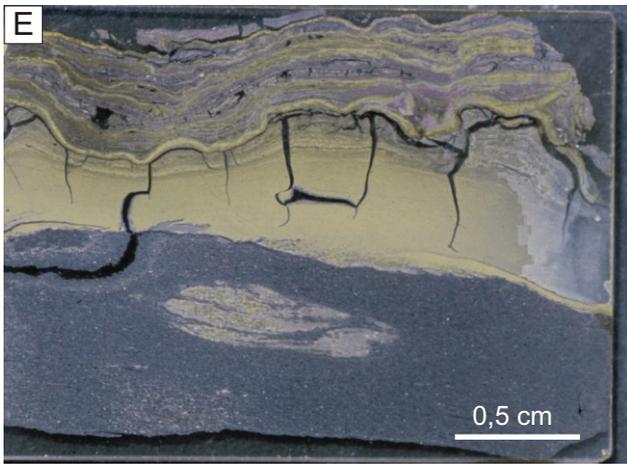
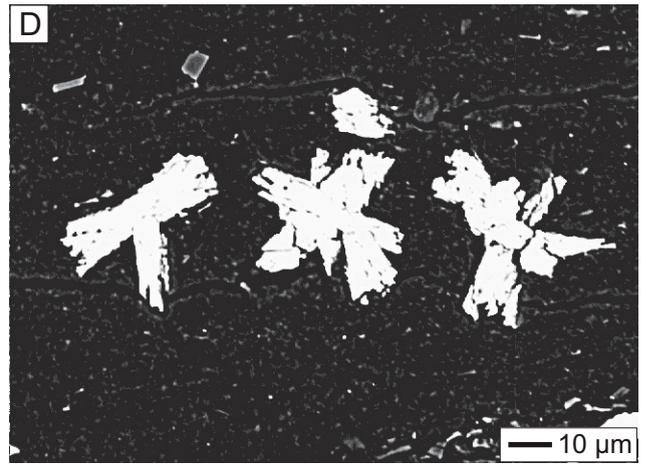
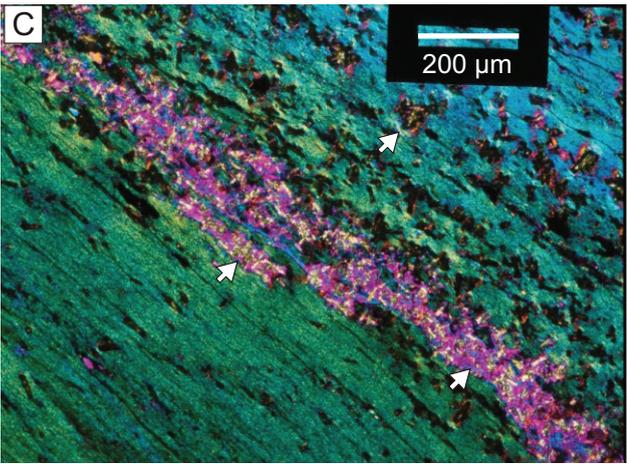
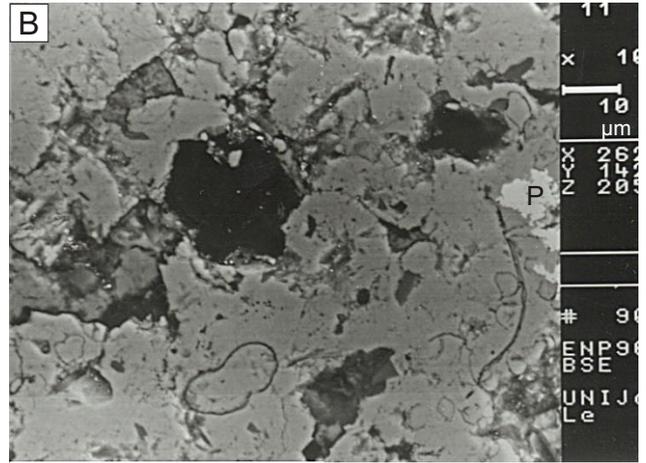
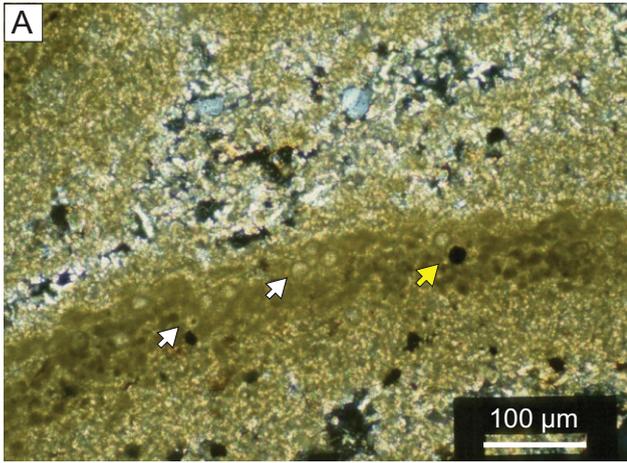
- A: Sideritlaminae, die nur schlecht voneinander abgegrenzt sind in diatomitischem Schwarzpelit (FB Enspel 96: 100,54–100,60 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Sideritlaminae und einzelne Sideritkristalle in diatomitischem Schwarzpelit. Die Kristallaggregate bestehen im Kern teilweise aus organischem Material (FB Enspel 96: 76,20–76,30 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- C: Sideritkristalle in Siderittyp A (FB Enspel 96: 27,10–27,13 m, REM-Aufnahme).
- D: Unregelmäßig rundliche Sideritkristallaggregate (Pfeile) in Siderittyp B (FB Enspel 96: 9,20–9,35 m, Dünnschliff, + Nicols).
- E: Sideritkristallite, die einen Hohlraum füllen (FB Enspel 96: 27,10–27,13 m, REM-Aufnahme).
- F: Sideritkristalle mit zentralem Hohlraum (FB Enspel 96: 45,82–45,91 m, REM-Aufnahme).
- G: Sideritkristalle mit Löchern in den Kristallflächen (FB Enspel 96: 86,00 m, REM-Aufnahme).
- H: Angelöster Feldspatkristall in Siderit (FB Enspel 96; 27,10–27,13 m, REM-Aufnahme).



Tafel 3

Enspel

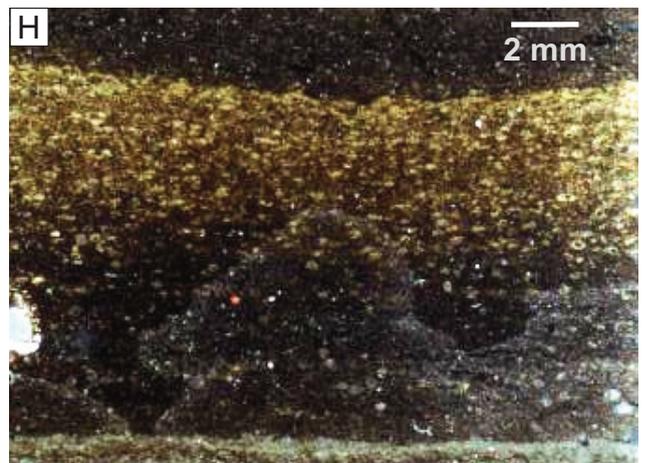
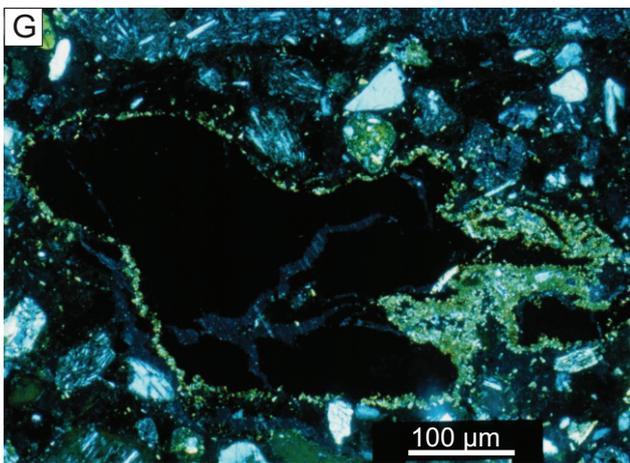
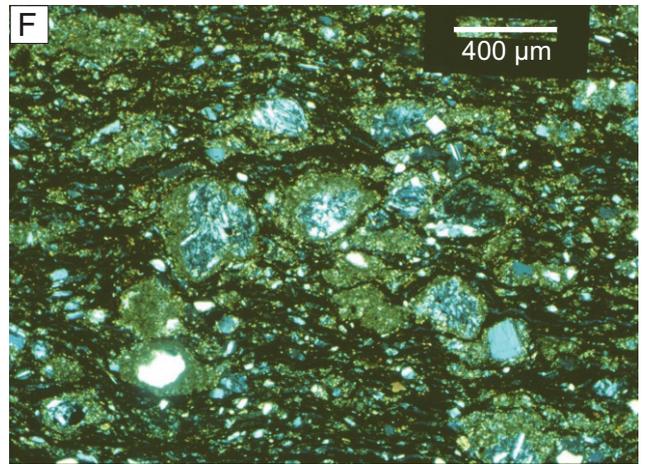
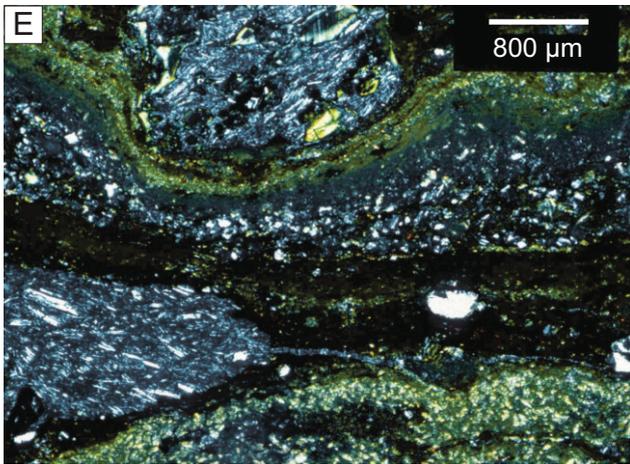
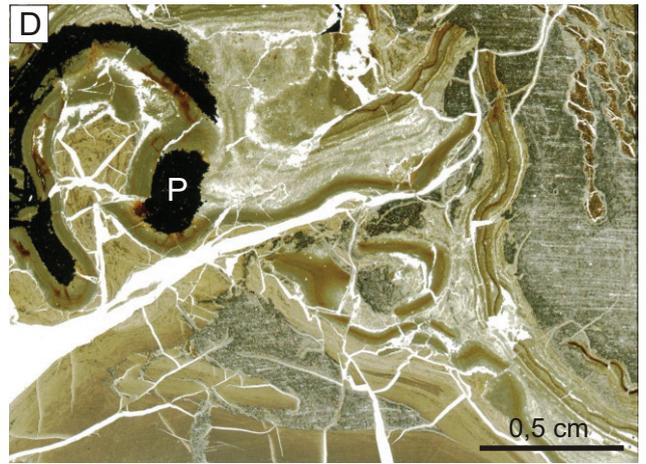
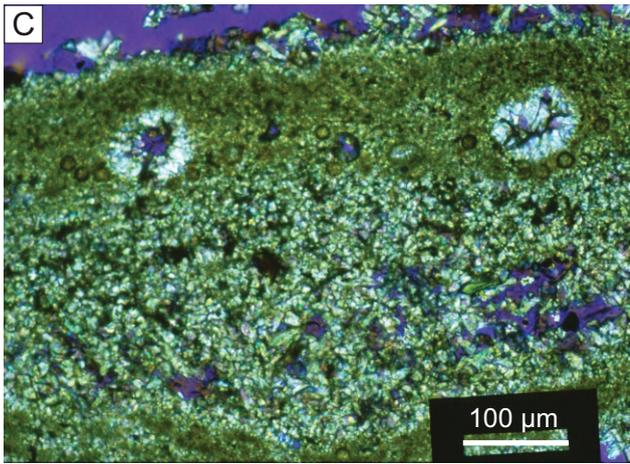
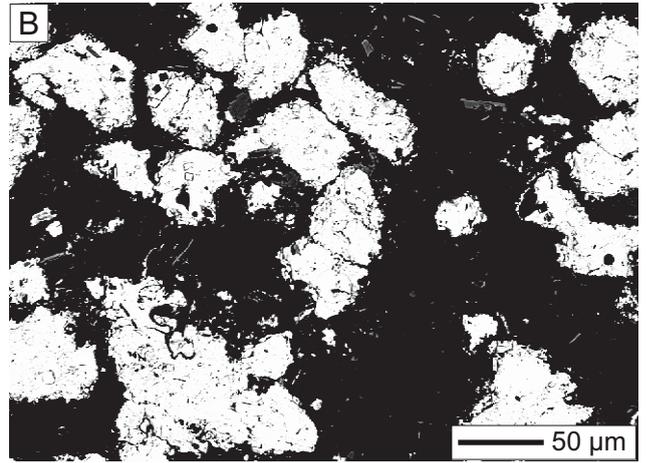
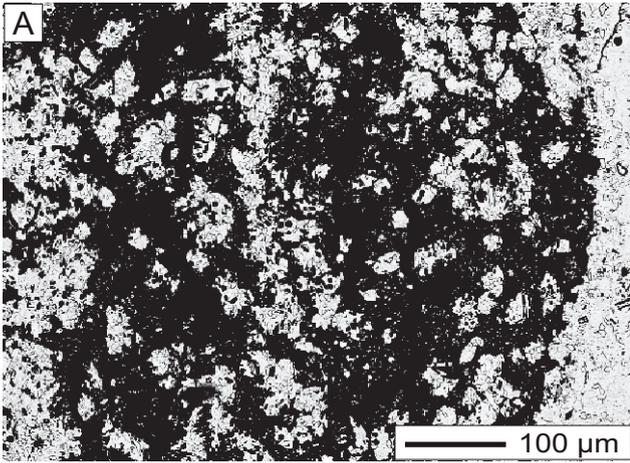
- A: Sideritlaminae von Siderittyp B mit rundlichen Strukturen (weiße Pfeile), bei denen es sich um Chrysophyceenzysten handelt. Die Laminae sind nur schlecht gegenüber der darüberliegenden abgegrenzt. In der Lamina tritt auch ein Pyritframboid auf (gelber Pfeil, FB Enspel 96: 20,10–20,14 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Siderit, der Fremdmaterial ersetzt hat (FB Enspel 96, 9,02–9,06 m, REM-Aufnahme, BSE Modus).
- C: Sideritkristalle im tonigen Teil eines gradierten Schwarzepelits, Sie treten isoliert und lagenweise angereichert (Pfeile) auf (FB Enspel 96: 20,10–20,14 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- D: Sideritsphärolite in Ton eines schwarzepelitischen Resediments (FB Enspel 96: 20,10 m, Mikrosonden-Aufnahme, BSE Modus).
- E: Typische Anreicherung von Siderittyp B: Sideritlaminae überdecken gradierten Schwarzepelit (FB Enspel 96: 20,10–20,14 m, Dünnschliff).
- F: Gruppierte Laminae mit Zonierung. Dazwischen auch isolierte Sideritkristalle (FB Enspel 96: 20,10–20,14 m, Dünnschliff, + Nicols).
- G: Detailaufnahme schlecht abgegrenzter Laminae von Siderittyp B (FB Enspel 96: 9,20–9,35 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- H: Sideritkristalle zwischen zwei Laminae von Siderittyp B. Die Pfeile zeigen auf organisches Material im Kern von Kristall(aggregate)n (FB Enspel 96: 9,20–9,35 m, Dünnschliff, + Nicols).



Tafel 4

Enspel

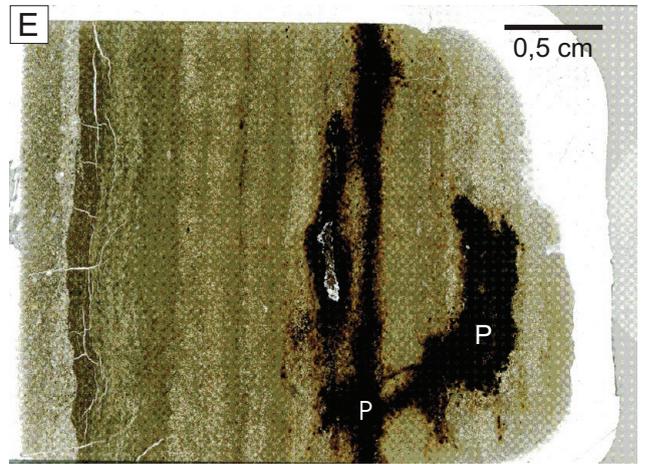
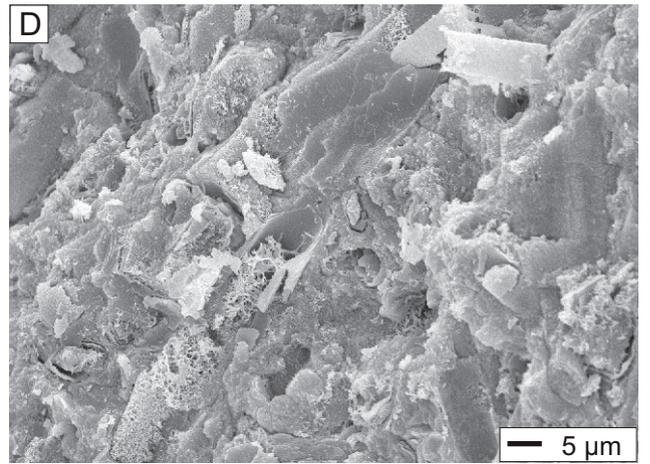
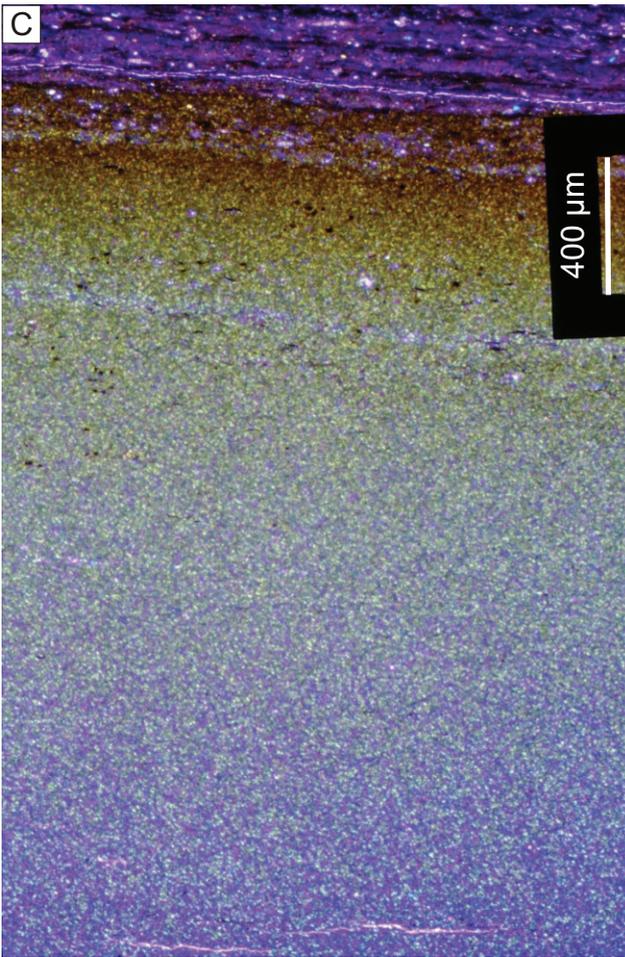
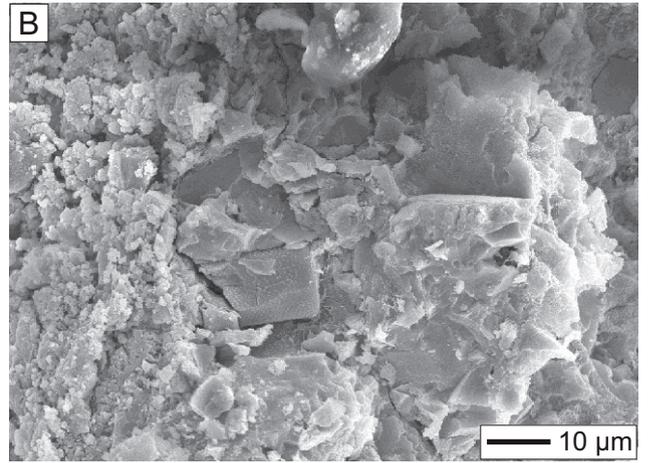
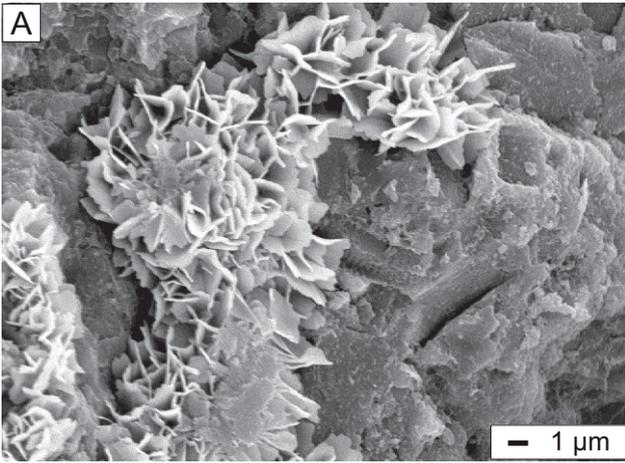
- A: Siderittyp B: Zwischen den dichten Sideritlaminen treten isolierte Sideritkristalle auf, die teilweise rundliche Löcher mit wenigen Mikrometern Durchmesser aufweisen (FB Enspel 96: 20,10–20,14 m, Dünnschliff, Mikrosonden-Aufnahme, BSE Modus).
- B: Detailfoto der isolierten Sideritkristalle aus A (FB Enspel 96: 20,10–20,14 m, Dünnschliff, Mikrosonden-Aufnahme, BSE Modus).
- C: Runde Strukturen, an deren Wänden Sideritkristalle gewachsen sind. Die zonierte Laminae enthält viel organisches Material und Porenraum (FB Enspel 96: 9,20–9,35 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- D: Zerbrochene Sideritlaminae mit hufeisenförmiger Pyritlinse (P, FB Enspel 96: 9,20–9,35 m, Dünnschliff).
- E: Sideritlaminae am Top eines gradierten, tuffitischen Resediments. Die Sideritlaminae ist durch den Aschenpartikel nicht zerstört worden (FB Enspel 96: 92,60–92,63 m, Dünnschliff, + Nicols).
- F: Tuffit in dem glasige Aschen teilweise oder vollständig durch Siderit ersetzt sind. Oft werden Minerale, wie Quarz und Feldspäte, auch von Siderit umhüllt (FB Enspel 96: 94,47–94,54 m Dünnschliff, + Nicols).
- G: Siderit umhüllt einen Pflanzenrest in Tuffit (FB Enspel 96: 92,60–92,63 m, Dünnschliff, + Nicols).
- H: Schwarzpelit mit graduellem Übergang zu Siderit (FB Enspel 96: 92,42–92,46 m, Dünnschliff, Auflicht).



Tafel 5

Enspel

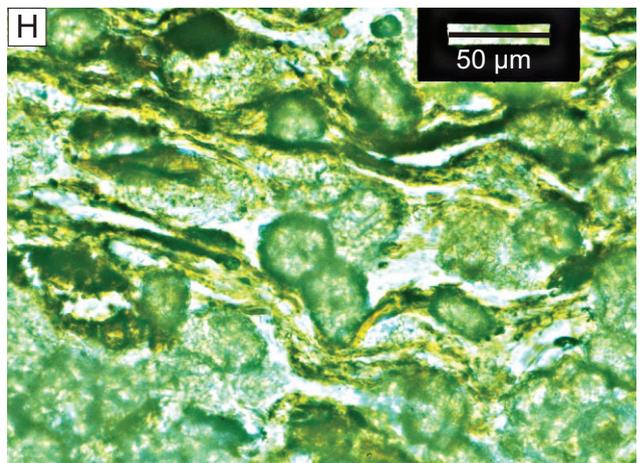
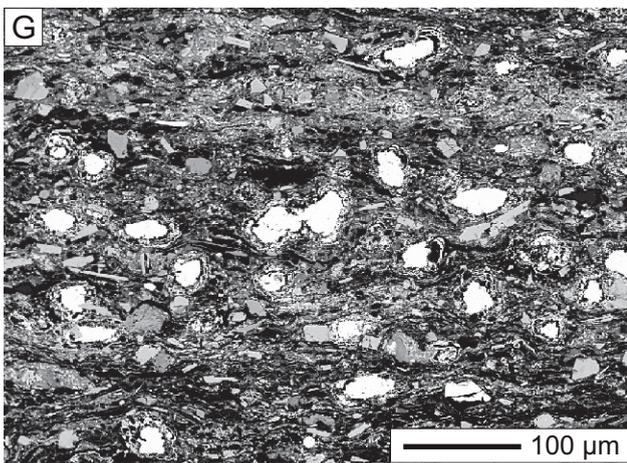
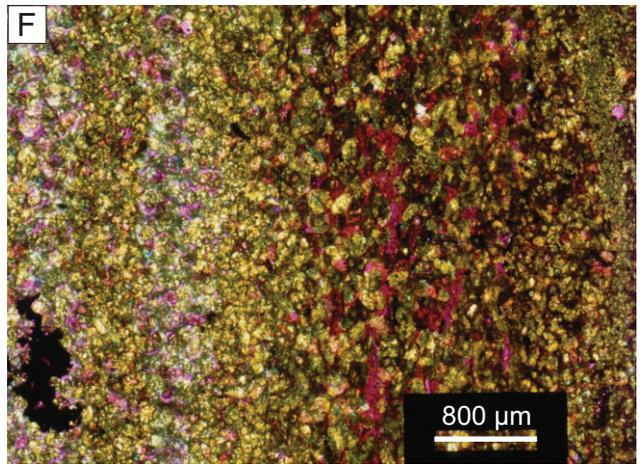
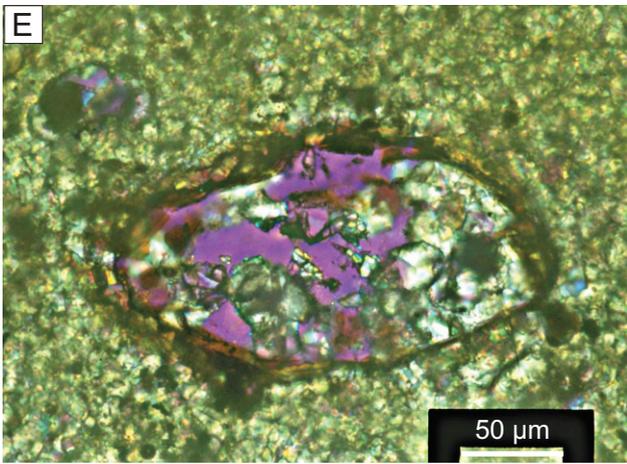
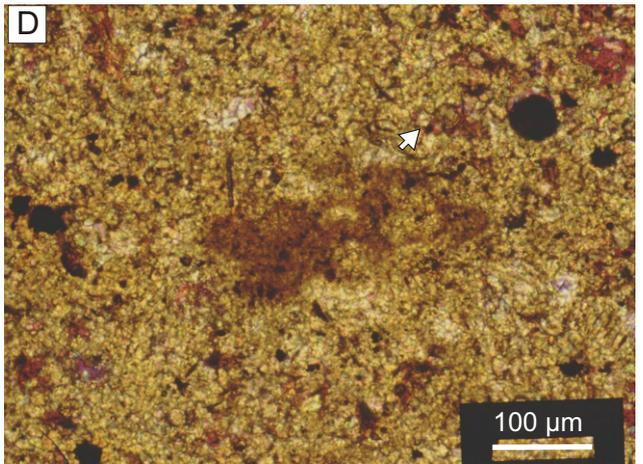
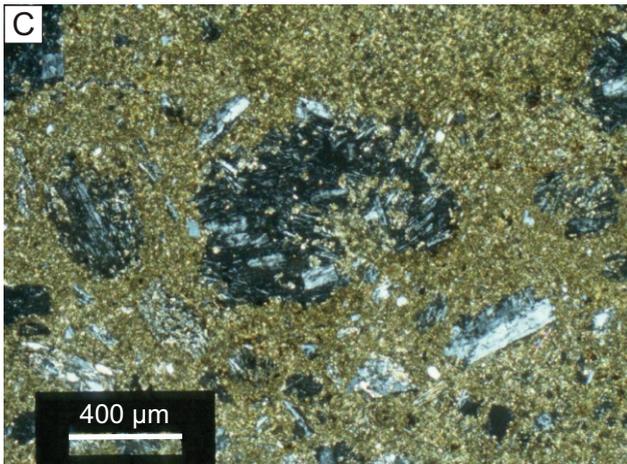
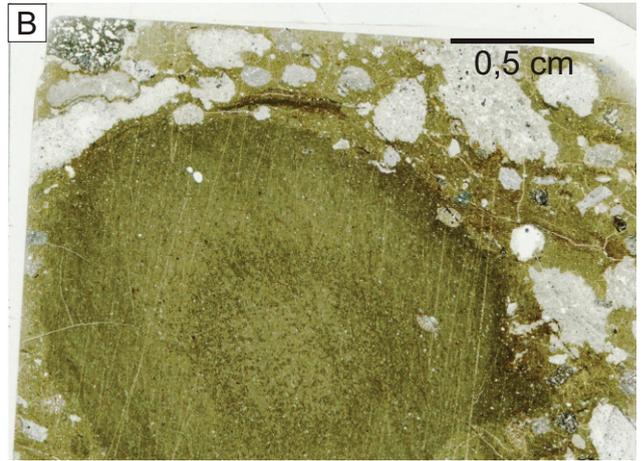
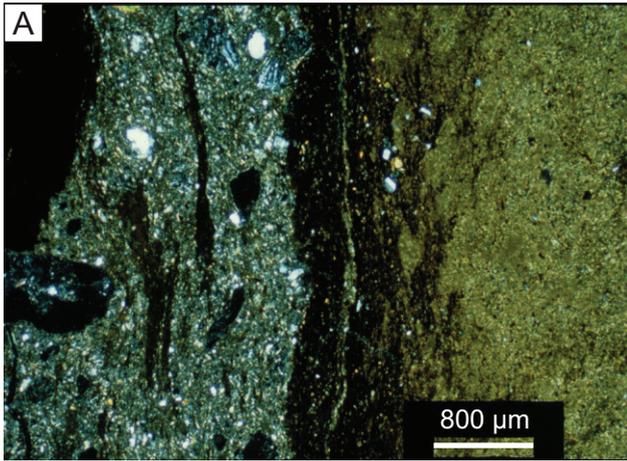
- A: Tonminerale, vermutlich Illit, in Porenraum eines sideritzementierten Tuffits (FB Enspel 96: 92,60–92,63, REM-Aufnahme).
- B: Sideritkristalle in Siderittyp D1 (FB Enspel 96: 92,60–92,63 m, REM-Aufnahme).
- C: Diatomitisches Resediment mit gradueller Zunahme des Sideritgehalts, am Top etwas oxidiert und überdeckt von sideritfreiem, laminiertem Diatomit (FB Enspel 96: 102,65–102,66 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- D: Unterschiedlich stark angelöste Diatomeen in siderisiertem Diatomit (FB Enspel 96: 102,65–102,66 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- E: Sideritanreicherung mit Pyrit. Die Sideritanreicherung ist laminiert und durch eine dünne Lage von Schwarzpelit gegenüber dem Hintergrundsediment abgegrenzt (FB Enspel 96: 47,10–47,13 m, Dünnschliff).
- F: Sideritzementierter, laminiertes Schwarzpelitklast. Die Lamination ist nicht zerstört und der Siderit reicht nicht bis an den Außenrand des Klasten (FB Enspel 96: 85,12–85,14 m, Bohrkern).
- G: Schwarzpelitklasten umgeben von einer Sideritanreicherung (FB Enspel 96, 108,43–108,51 m), Bohrkern).



Tafel 6

Enspel

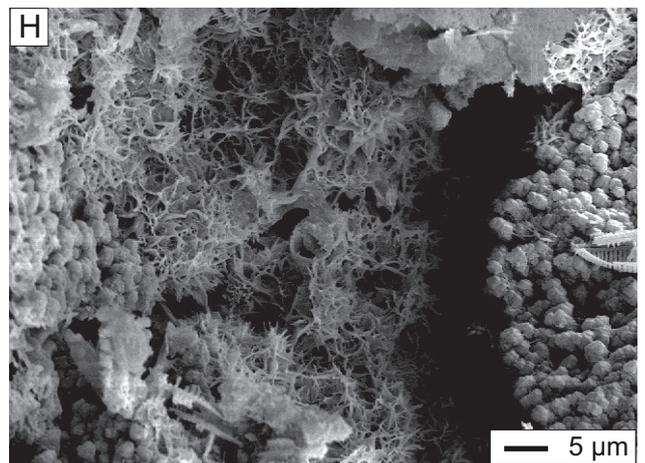
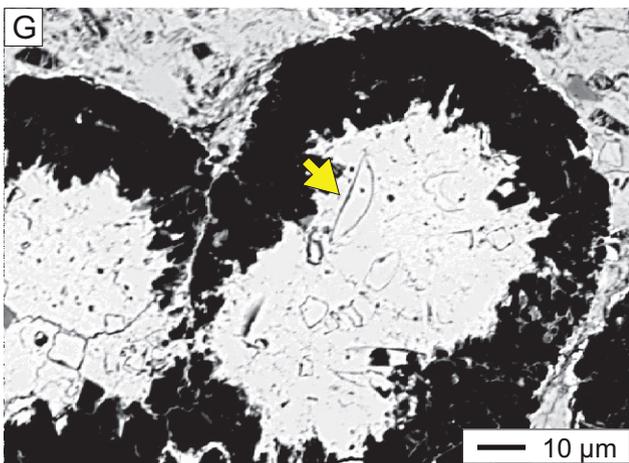
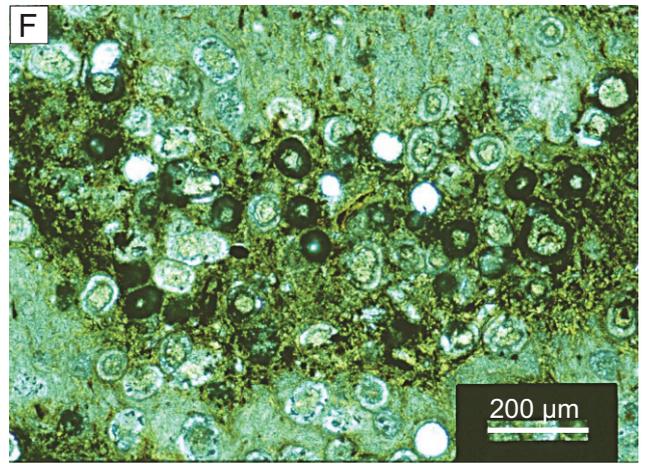
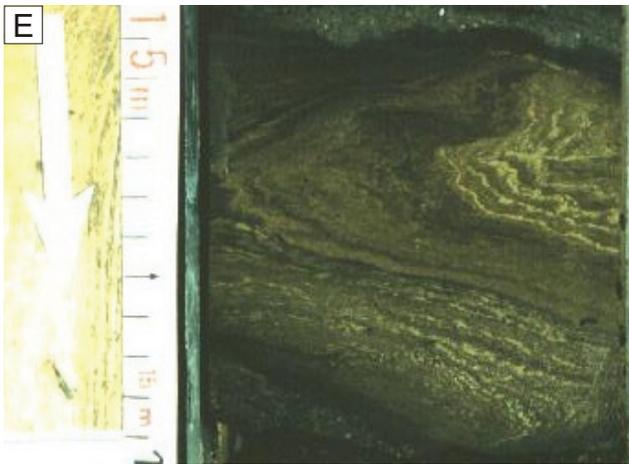
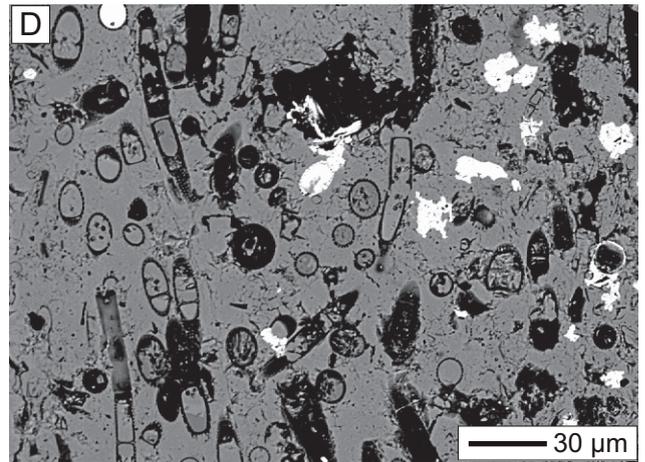
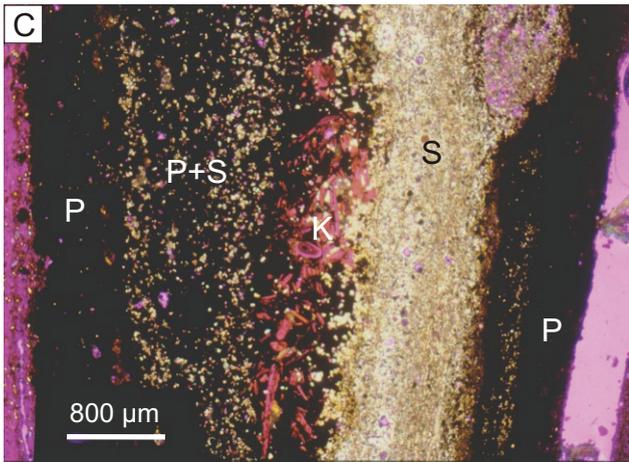
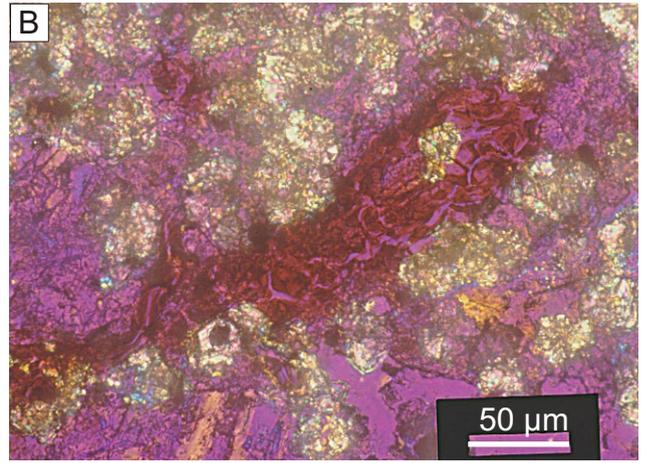
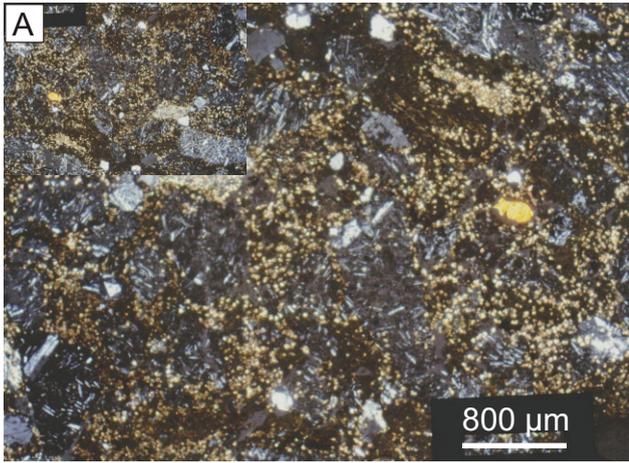
- A: Übergangsbereich von Siderit (rechts) zum Hintergrundsediment in einer Sideritanreicherung von Typ E. Der Übergang zum Hintergrundsediment ist scharf, der zum Siderit hingegen flaserig ausgebildet (FB Enspel 96: 18,30–18,40 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Runde, zonierte Sideritanreicherung von Typ E2 (FB Enspel 96: 70,96–71,07 m, Dünnschliff).
- C: Siderit der glasige Teile eines Aschenpartikels ersetzt (Enspel 79,59–79,67 m, Dünnschliff, + Nicols).
- D: Siderit mit Geisterstruktur nach einem ersetzten Mineral, vermutlich Feldspat. Der Pfeil zeigt auf sideritisierte Chrysophyceen-Zysten (FB Enspel 96: 18,30–18,40 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- E: Sideritkristalle, die einen hohlen Pflanzenrest füllen (FB Enspel 96: 18,30–18,40 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- F: Ausschnitt aus einem sideritzementierten Schwarzpelitklasten. Anteil und Größe der Sideritkristalle variieren laminenweise (FB Enspel 96: 85,12 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- G: Isolierte Sideritkristalle in Siderittyp E2. Auffällig ist ein Ring um die Kristalle, der SiO_2 und vermutlich OM enthält (FB Enspel 96: 85,12–85,14 m, Dünnschliff, Mikrosonden-Aufnahme, BSE Modus).
- H: Sideritkristalle, die Tonminerale in ihrer Umgebung verbiegen (FB Enspel 96: 85,12–85,14 m, Dünnschliff).



Tafel 7

Enspel

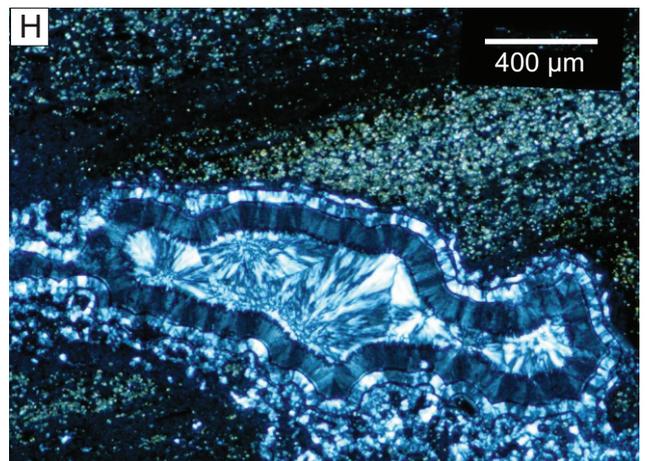
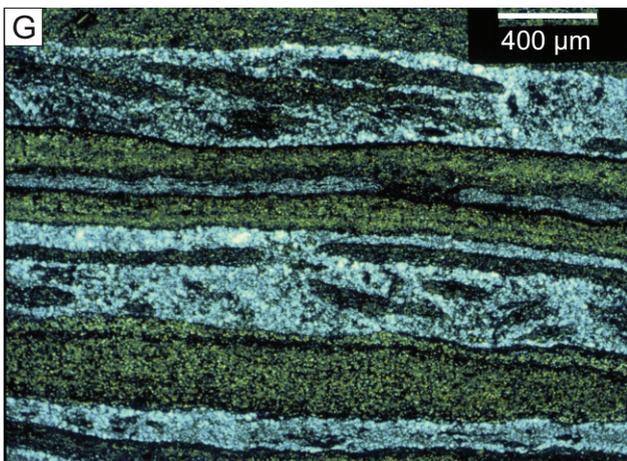
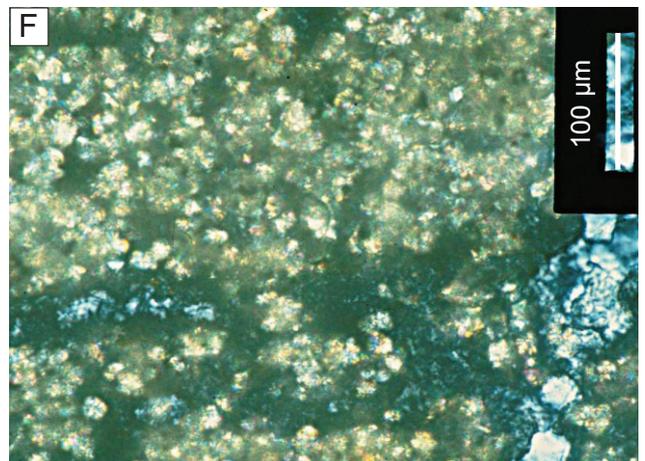
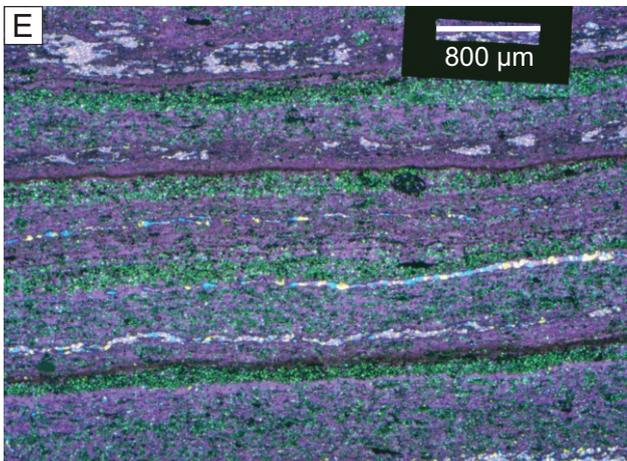
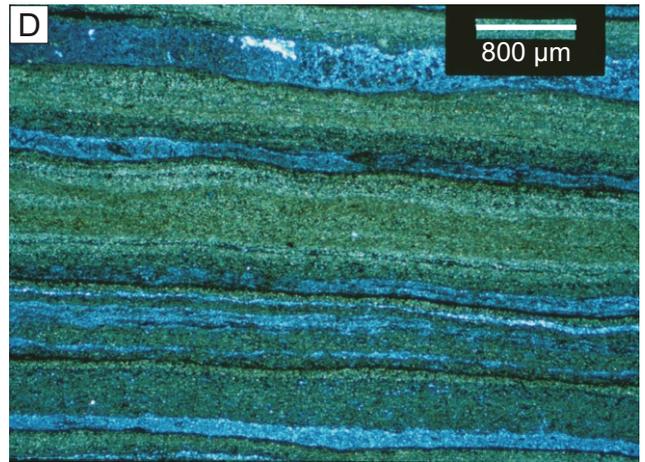
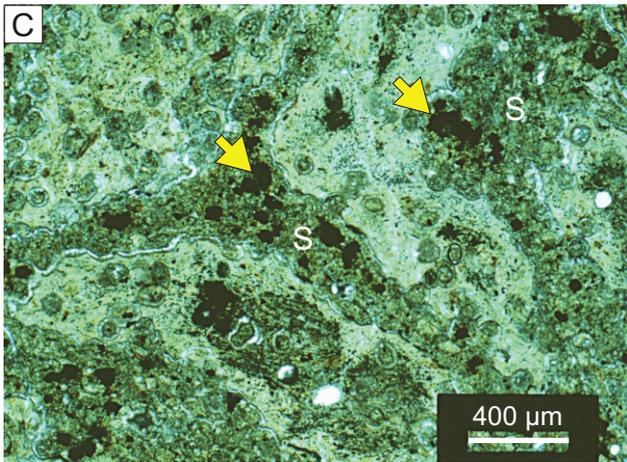
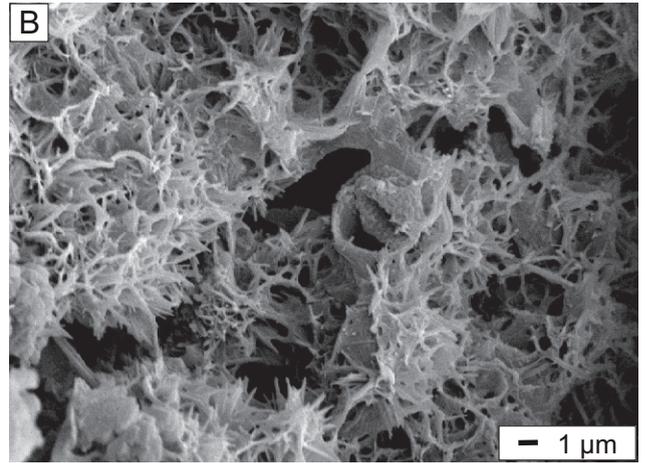
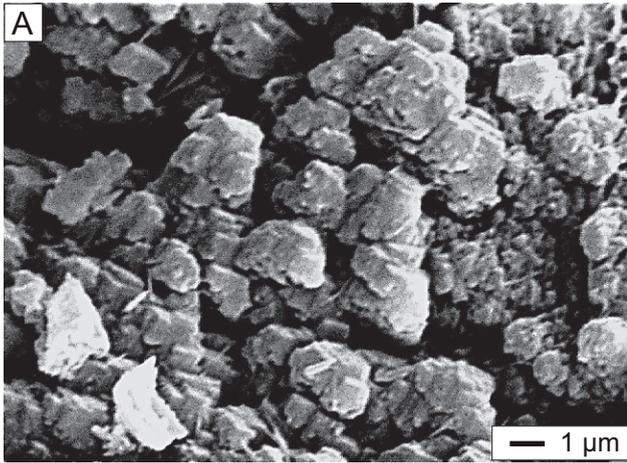
- A: Sideritzementierter Tuffit unterhalb der Basis des Schwarzpelits, Übersicht (FB Enspel 96: 141,01–141,12 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Sideritzementierter Tuffit unterhalb der Basis des Schwarzpelits. Einige Kristalle enthalten runde Strukturen von OM im Kern (FB Enspel 96: 141,01–141,12 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- C: Konkretion in der Umgebung von Knochenresten (FB Enspel 96: 100,37–100,40 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I; K: Knochenrest, S: Siderit, P: Pyrit).
- D: Verwachsung von Siderit und Pyrit in Siderittyp F. Deutlich sind Geisterstrukturen nach Diatomeen erkennbar (FB Enspel 96: 100,37–100,40 m, Dünnschliff, Mikrosonden-Aufnahme, BSE-Modus).
- E: Klast mit Siderittyp G, Übersicht (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, Bohrkern).
- F: Laminen von Diatomit und Schwarzpelit, die Kugeln von Siderittyp G enthalten (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, Dünnschliff).
- G: Sideritkugeln (Siderittyp F): Im Zentrum ist Siderit mit Diatomeen (Pfeil) verwachsen. Vom Hintergrundsediment werden die Kugeln durch eine dünne Lage Siderit abgegrenzt (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, Dünnschliff, Mikrosonden-Aufnahme, BSE Modus).
- H: Übergangsbereich vom zentralen zum randlichen Teil einer Sideritkugel. Der sideritische Kern wird von kleinen Rhomboedern aufgebaut, der äußere Ring von einem Geflecht aus SiO₂ (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, REM-Aufnahme).



Tafel 8

Enspel

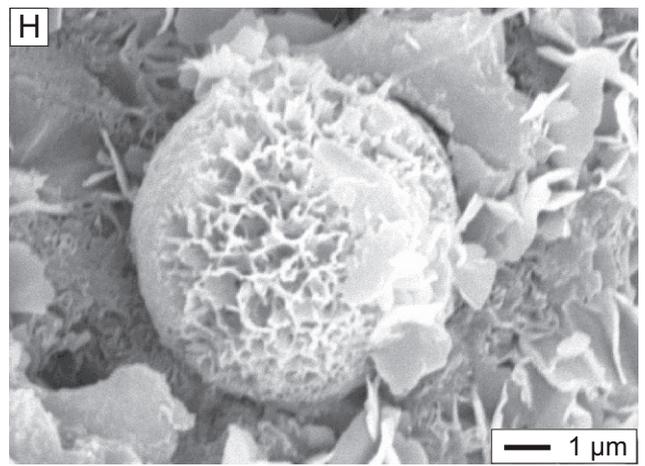
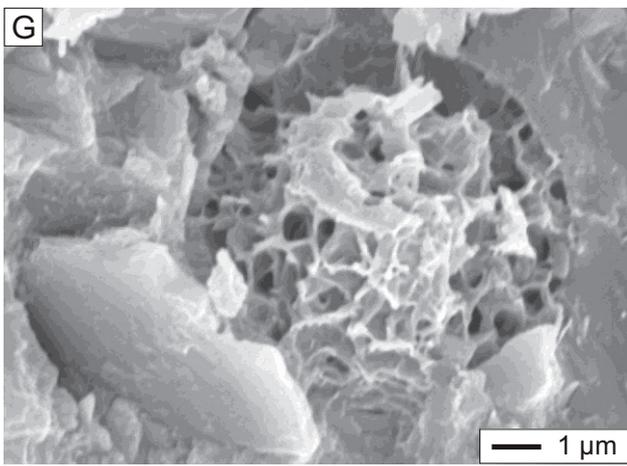
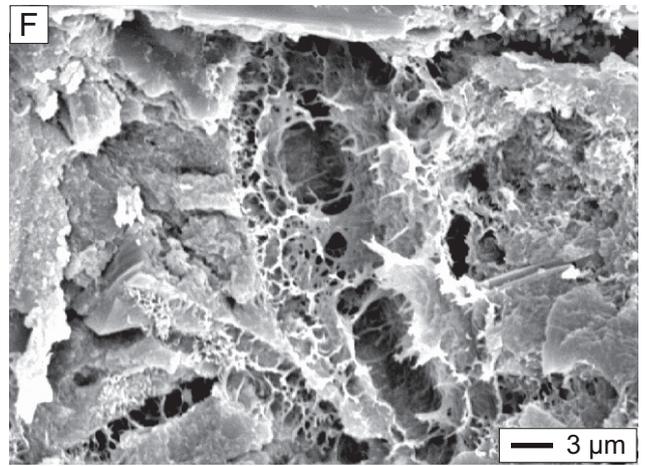
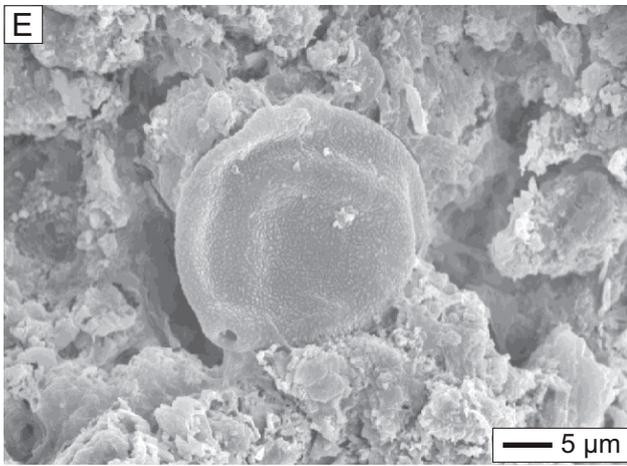
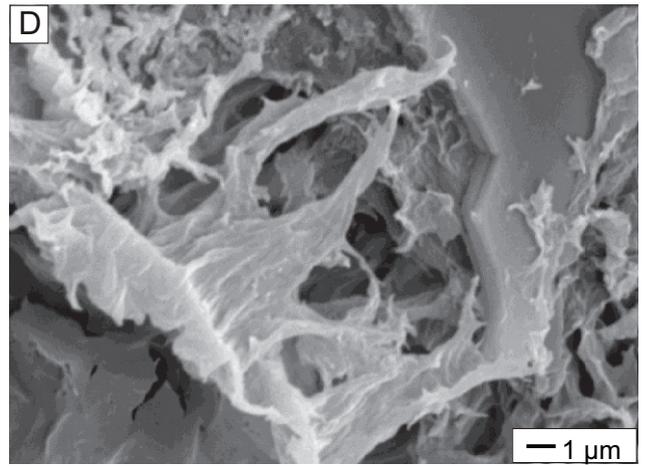
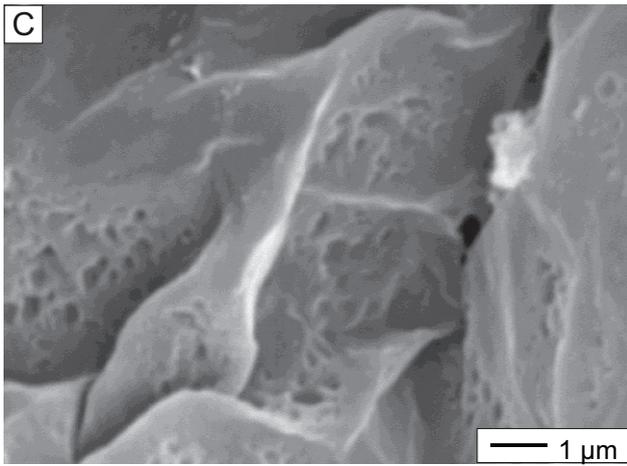
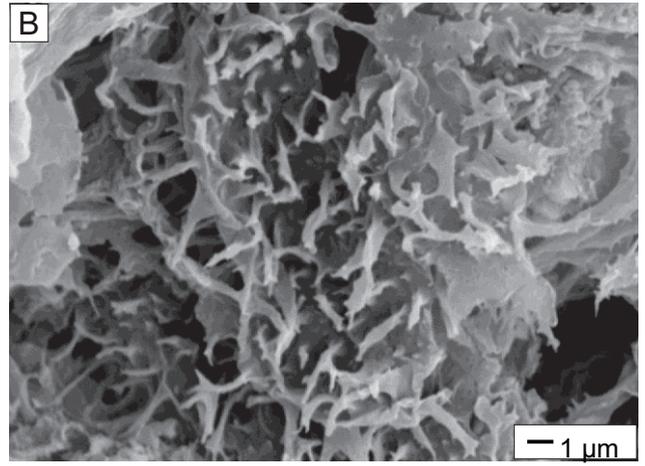
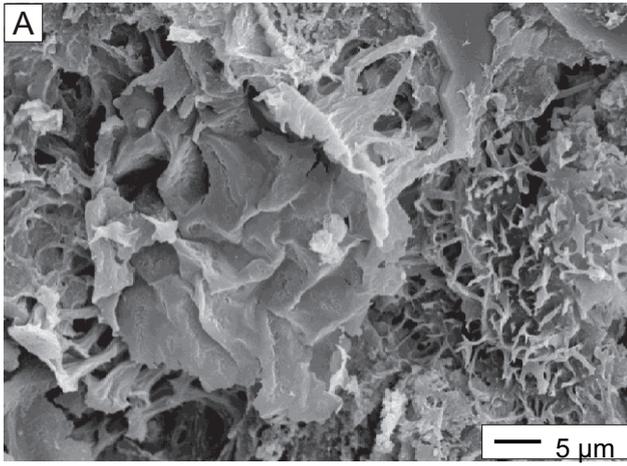
- A: Sideritkristalle von 7H im Detail (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, REM-Aufnahme).
- B: SiO₂-Geflecht von 7H im Detail (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, REM-Aufnahme).
- C: Ädrige, sideritgefüllte Klüfte in Siderittyp G. Die Pfeile zeigen auf Pyritanreicherungen (FB Enspel 96: 54,30–54,45 m, Dünnschliff).
- D: Zonierte Sideritlaminae in Siderittyp H (FB Enspel 96: 139,85 m, Dünnschliff, + Nicols).
- E: Sideritlaminae von Siderittyp H. Nur im Topbereich einer Laminae, unmittelbar unterhalb der organikreichen Sublaminae, tritt dichter Siderit auf. Ansonsten sind die einzelnen Laminae stark verkieselt (FB Enspel 96: 139,85 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- F: Sideritkristalle in Siderittyp H (FB Enspel 96: 139,85 m, Dünnschliff, + Nicols).
- G: Schichtparallele, verkieselte Klüfte mit Intraklasten, die aus verkieselten Fragmenten der Sideritlaminae bestehen (FB Enspel 96: 139,85 m, Dünnschliff, + Nicols).
- H: Kaverne mit verschiedenen Generationen von SiO₂ (FB Enspel 96: 139,85 m, Dünnschliff, + Nicols).



Tafel 9

Enspel

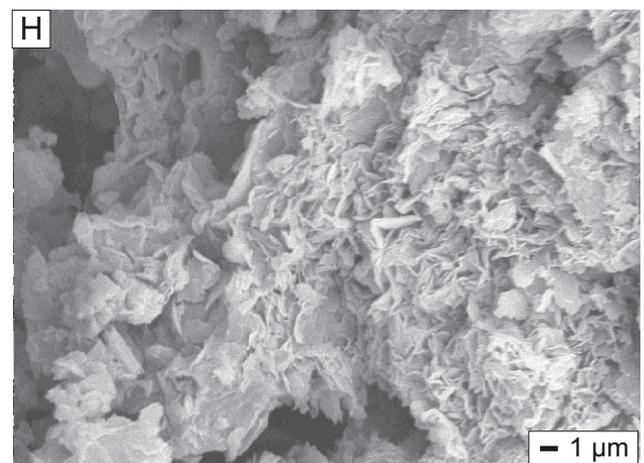
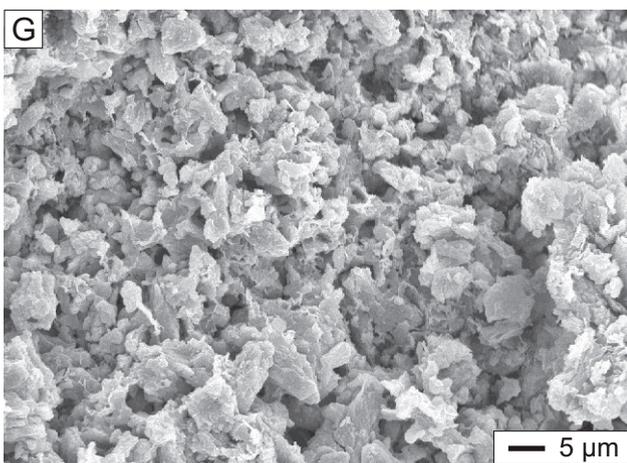
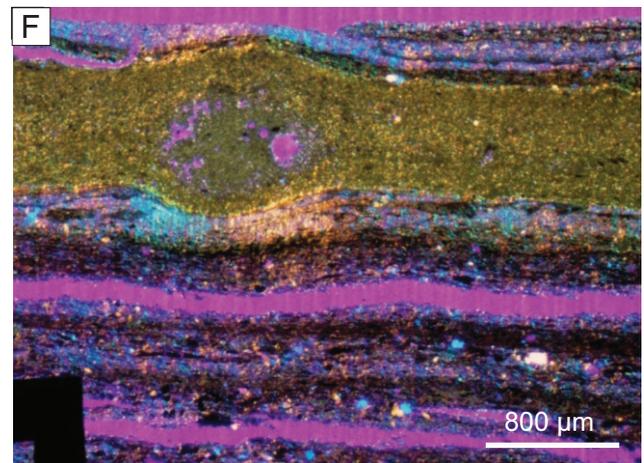
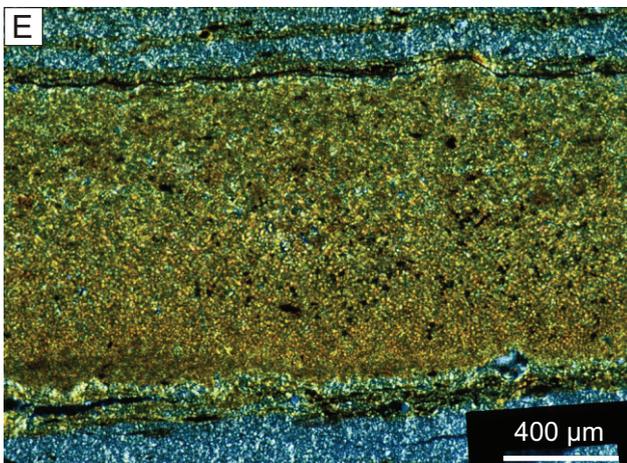
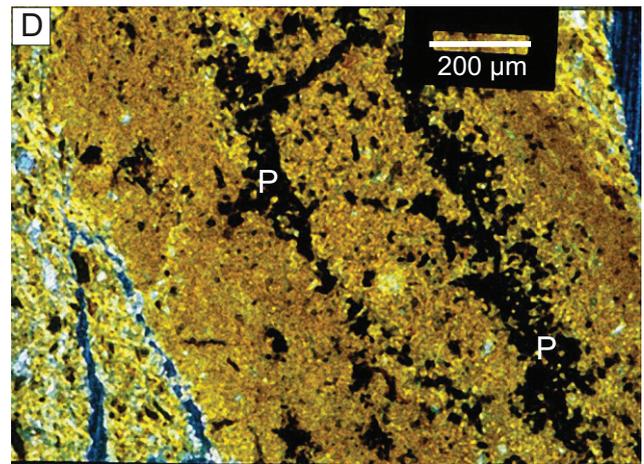
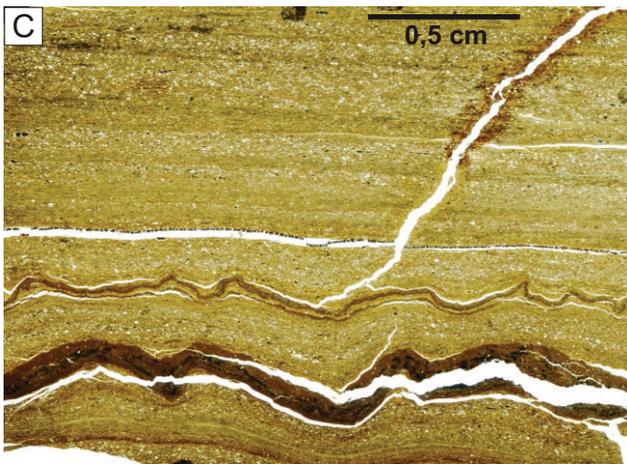
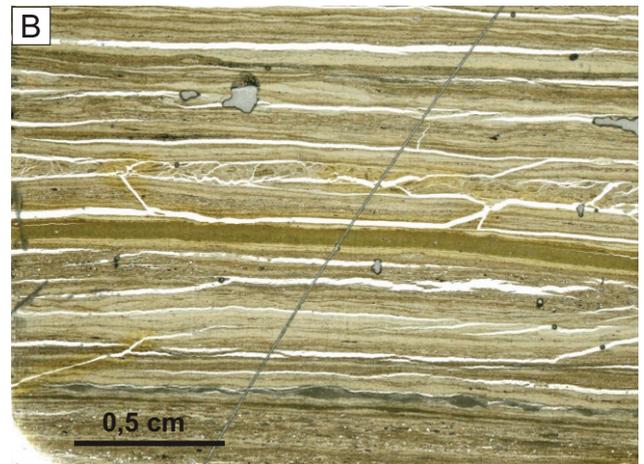
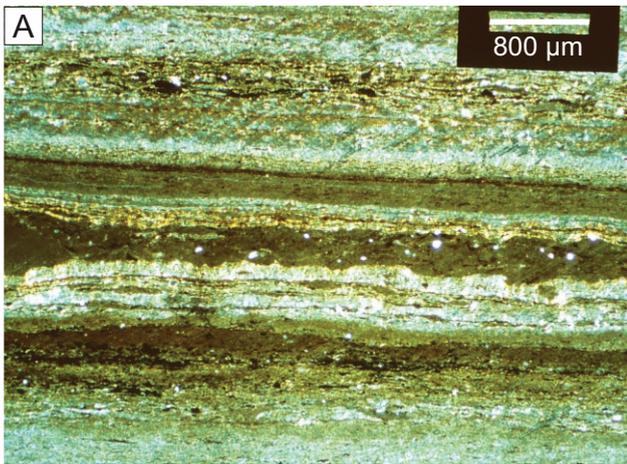
- A: Zwei Dinoflagellaten-Zysten aus Enspel. Die linke Zyste ist aufgebrochen und mit Siderit gefüllt, die rechte in einer Aufsicht erkennbar (FB Enspel 96: 85,12–85,14 m, REM-Aufnahme).
- B: Detailaufnahme der rechten Dinoflagellatenzyste von Bild A, REM-Aufnahme.
- C: Detailaufnahme des spätigen Siderits von Bild A, REM-Aufnahme.
- D: Detailaufnahme von Fortsätzen der linken Zyste von Bild A, REM-Aufnahme.
- E: Dreidimensional erhaltenes Pollenkorn (FB Enspel: 86,00 m, REM-Aufnahme).
- F: Diatomeen, fast vollständig gelöst, nur aus einem Netz von SiO₂ bestehend (FB Enspel 96: 45,82–45,91 m, REM-Aufnahme).
- G: Chrysophyceen-Zyste, fast vollständig gelöst (FB Enspel 96: 92,60–92,63 m, REM-Aufnahme).
- H: Chrysophyceen-Zyste, stark angelöst (FB Enspel 96: 92,60–92,63 m, REM-Aufnahme).



Tafel 10

Eckfeld

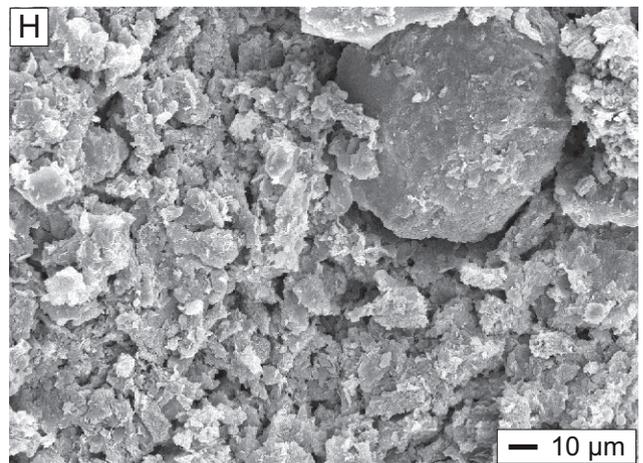
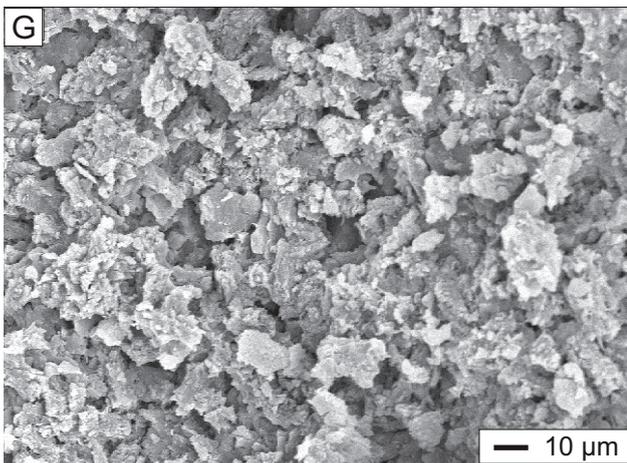
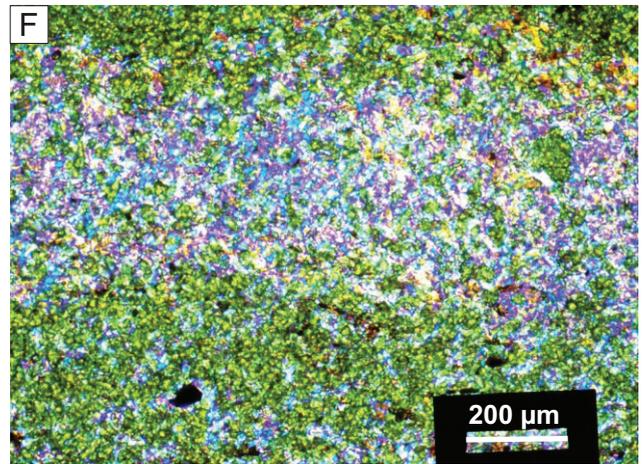
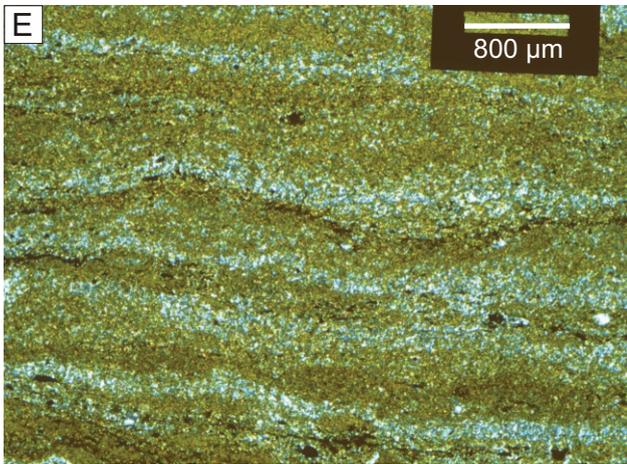
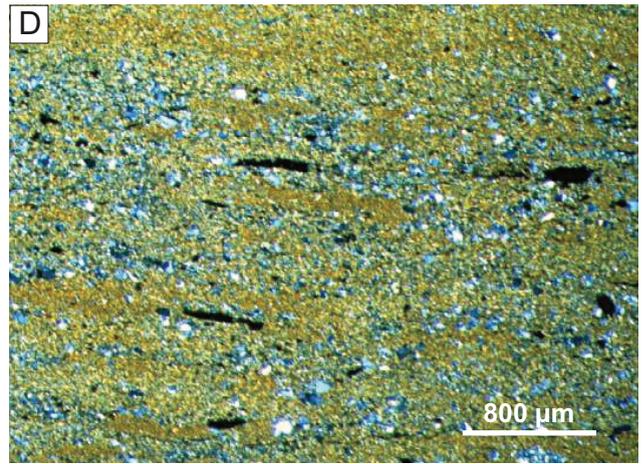
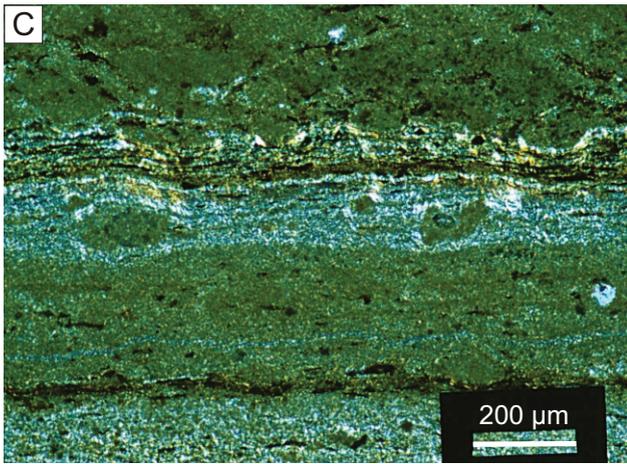
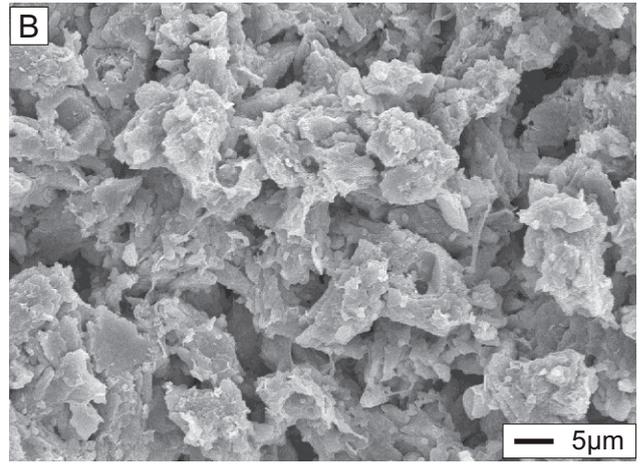
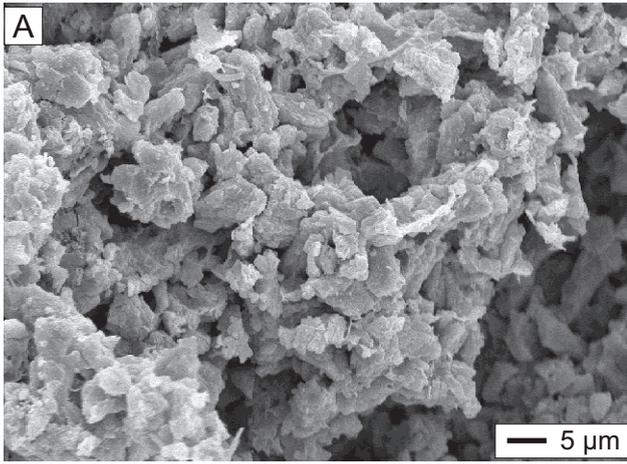
- A: Wellige, girlandenartig aussehende Sideritlamine, anoxidiert, mit viel detritischem Material. (Eckfeld: 92 üb. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Ebene Sideritlamine. Nahe der Basis tritt auch eine Lamine aus perlschnurartig aufgereihten Linsen auf (Eckfeld: 111 üb. Ka-LH, Dünnschliff).
- C: Doppelte-Siderit-Runzellage im Überblick (Eckfeld: 16 u. KaLH, Dünnschliff).
- D: DSRL im Detail. Im zentralen Teil der Lamine treten zwei unregelmäßige Lagen von Pyrit (P) auf, die teilweise durch vertikale Pyrit-Stege miteinander verbunden sind, welche ovale Strukturen voneinander abgrenzen (Eckfeld: 16 u. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols).
- E: Detailaufnahme einer ebenen Sideritlamine von Typ A2. Am Top der Lamine tritt eine runde Struktur auf (Eckfeld: 111 üb. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols).
- F: Ovale Struktur in einer Sideritlamine, bei der es sich möglicherweise ursprünglich um eine Ostracode gehandelt hat (Eckfeld: 111 üb. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- G: Sideritkristalle, die teilweise Hohlräume füllen in Siderittyp A (Eckfeld: 16 u. Ka-LH, REM-Aufnahme).
- H: Tonminerale in einer Sideritlamine (Eckfeld: 16 u. Ka-LH, REM-Aufnahme).



Tafel 11

Eckfeld

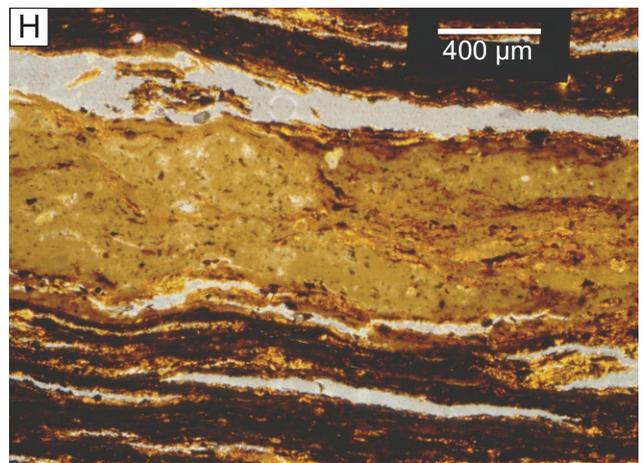
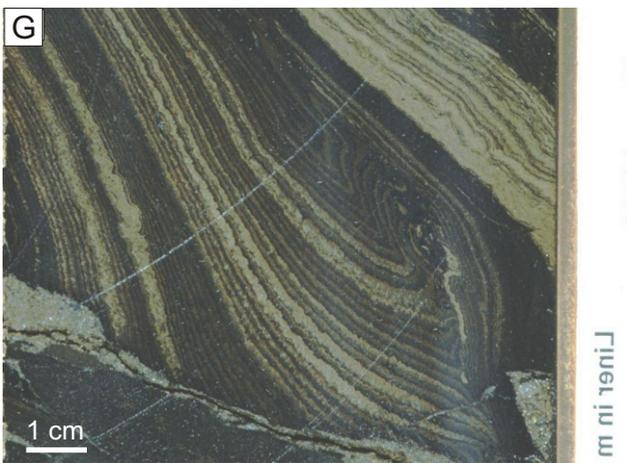
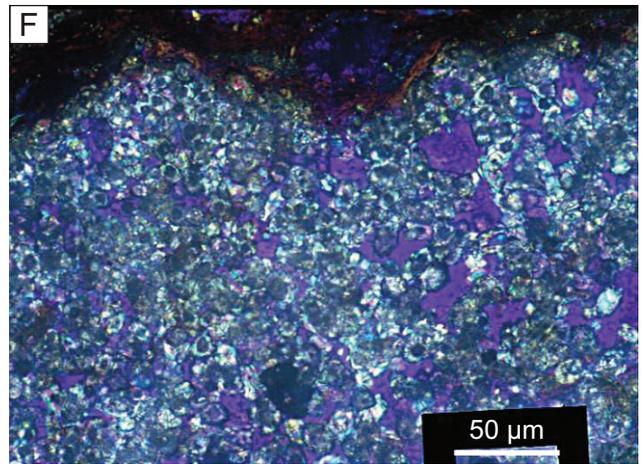
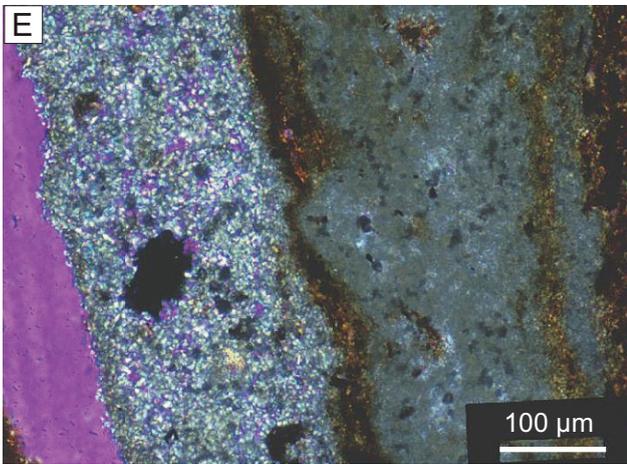
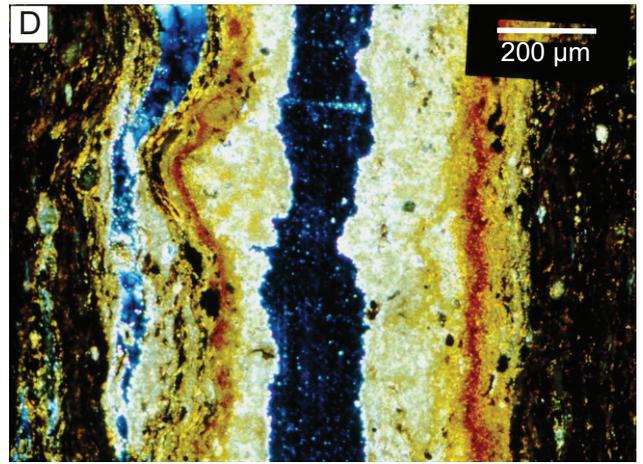
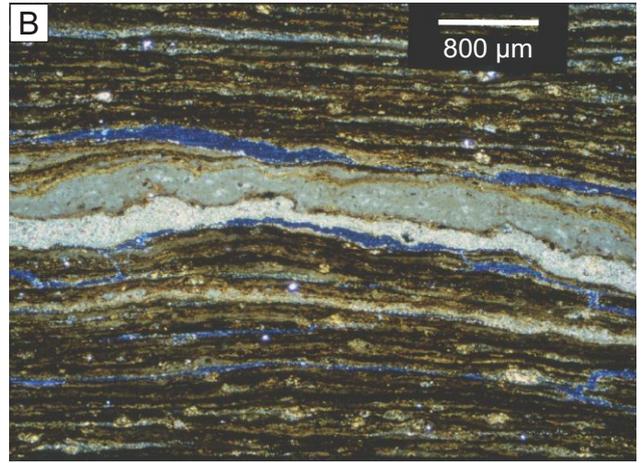
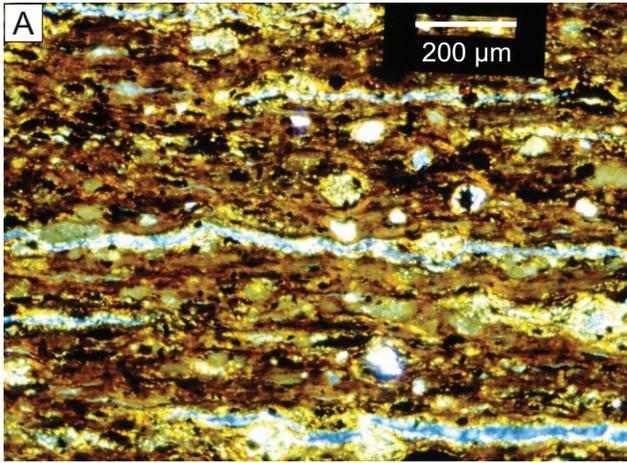
- A: Teilweise ineinander verschachtelte Sideritkristalle (Eckfeld: 16 u. KaLH, REM-Aufnahme).
- B: Sideritkristalle mit zentralen Hohlräumen, die von unterschiedlicher Gestalt sind (Eckfeld: 16 u. KaLH, REM-Aufnahme).
- C: Knötchenförmige Sideritlinsen zwischen zwei Sideritlaminaen, von denen die obere aus knötchenförmigem Siderit besteht (Eckfeld: 25 üb. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols).
- D: Sideritzementierter, siltig-feinsandiger Schwarzpelit (Eckfeld: 13 üb. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols).
- E: Sideritzementierter Schwarzpelit. Tonige Laminaen enthalten nur isolierte Sideritkristalle (Eckfeld: 110 u. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols).
- F: Sideritkristalle in Siderittyp E (Eckfeld: 110 u. Ka-LH, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- G: Sideritkristalle in Siderittyp E (Eckfeld: 13 üb. Ka-LH, REM-Aufnahme).
- H: Sideritkristalle in Siderittyp E, mit detritischem Quarz (Eckfeld: 13 üb. KaLH, REM-Aufnahme).



Tafel 12

Messel

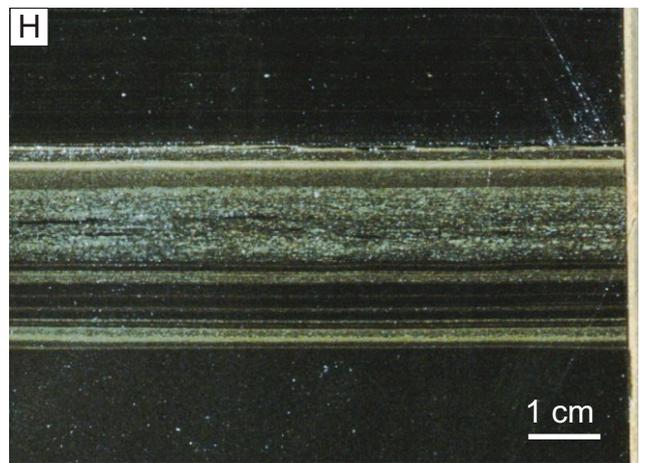
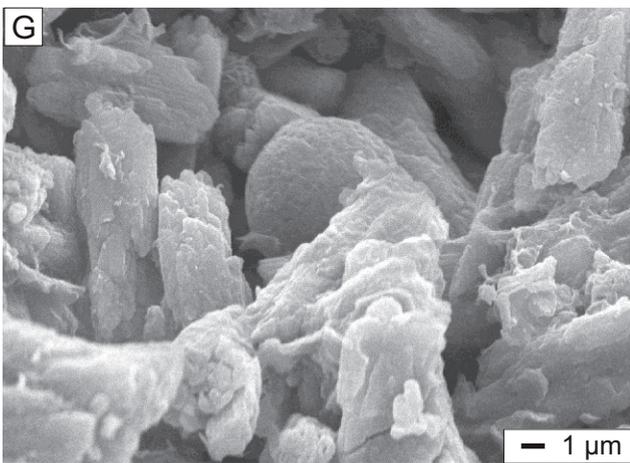
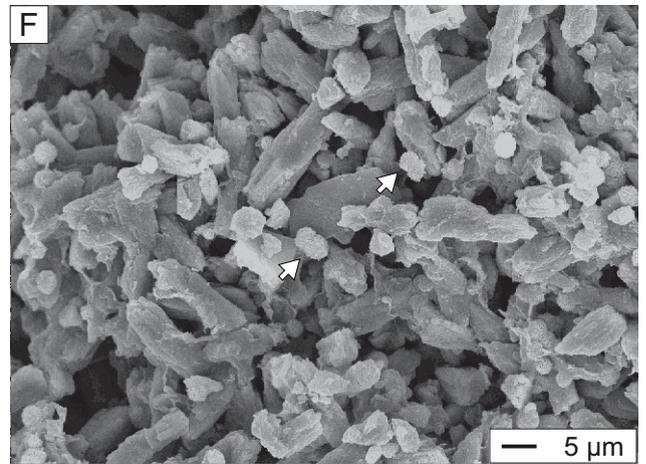
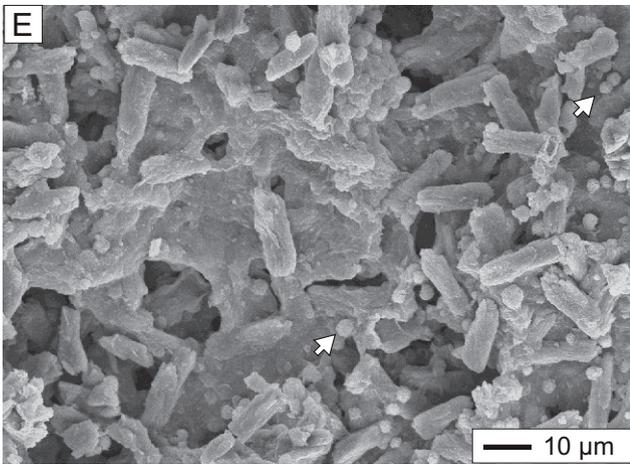
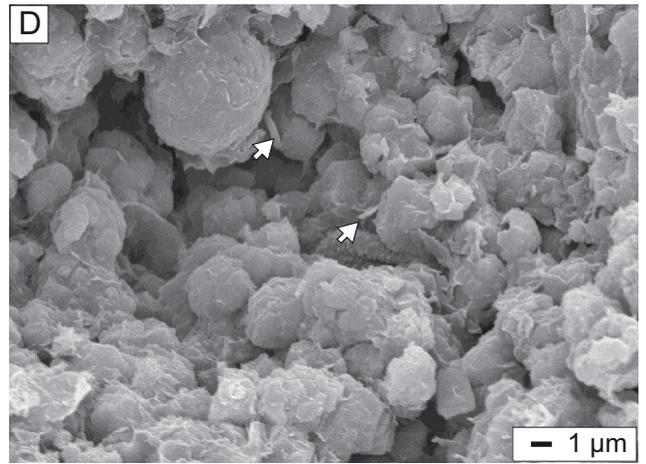
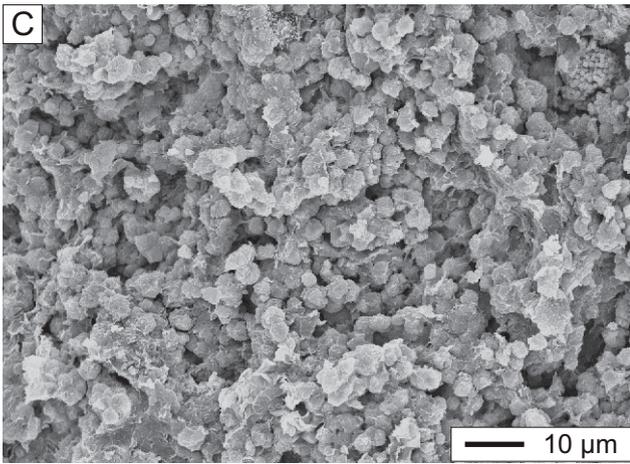
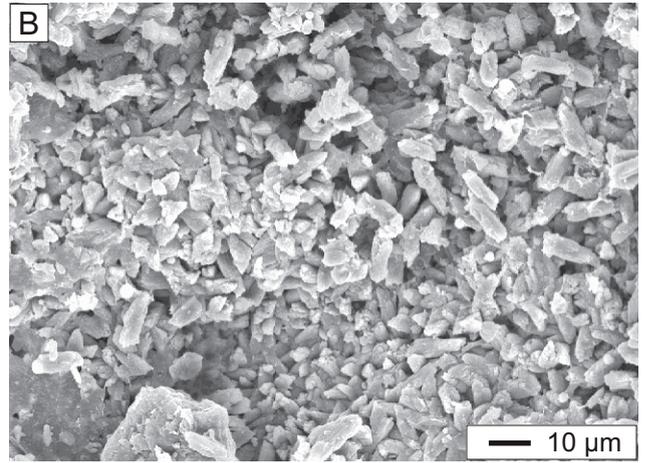
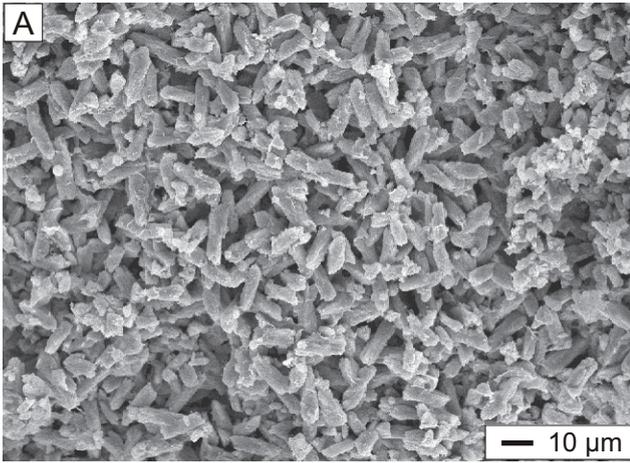
- A: Schwarzpelit, mit rundlichen Körpern und Sideritlinsen (Messel G8: 60–90 ü. α , Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- B: Vertikal gegliederte Sideritlamine, bestehend aus zwei bis drei Sublaminen (FB Messel 01: 9,98 m, Dünnschliff, REM-Aufnahme).
- C: Sideritlamine, knotig-wabig (FB Messel 01: 45 m, Bohrkern, Foto: M. Stryj).
- D: Sideritlamine, an den Rändern stärker oxidiert als im zentralen Teil (Messel G8: 30–60 ü. α).
- E: Detailaufnahme der Sideritlamine von B mit POM (FB Messel 01: 9,98 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- F: Detailaufnahme der unteren Lamine von B. Deutlich ist bei vielen Sideritkristallen ein ovaler, zentraler Hohlraum erkennbar (FB Messel 01: 9,98 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- G: Schwarzpelitklast, mit sehr vielen Siderit.- bis Calcitlaminen (FB Messel 01: 102,65–102,75 m, Bohrkern, Foto: M. Stryj).
- H: Sideritlamine aus knötchenförmigen Sideritlinsen mit relativ viel POM (Messel G8: 60–90 ü. α , Dünnschliff, + Nicols).



Tafel 13

Messel

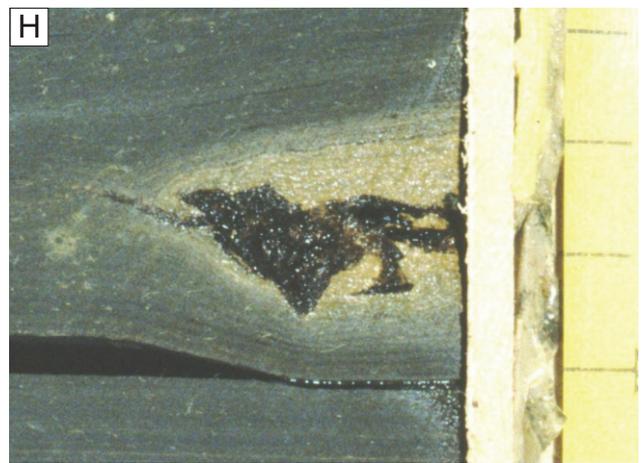
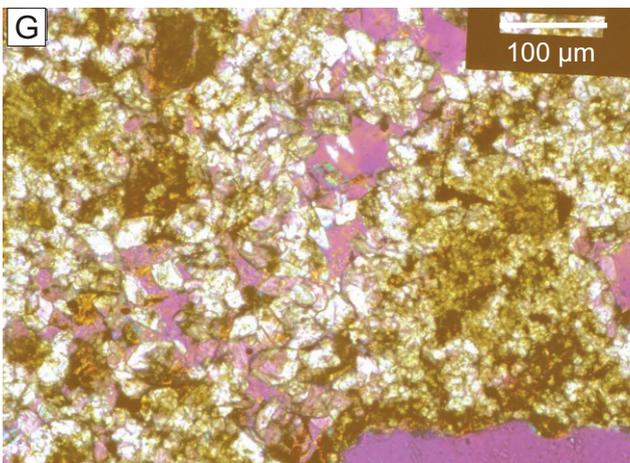
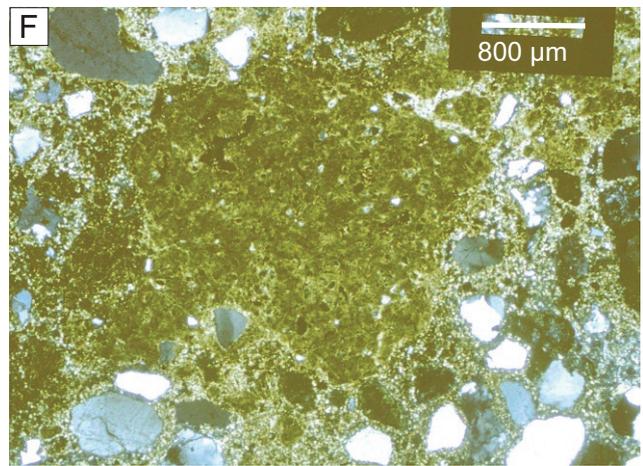
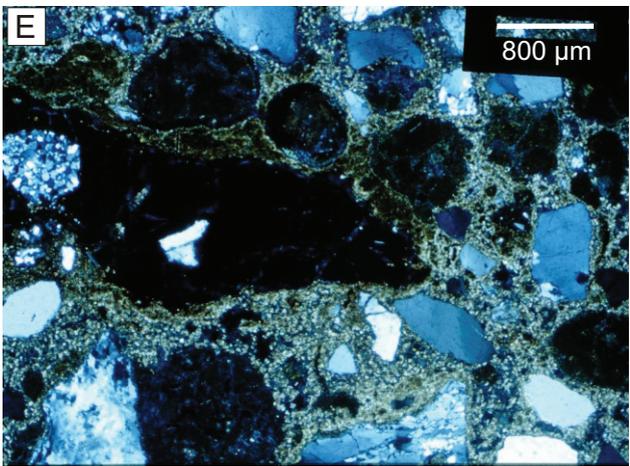
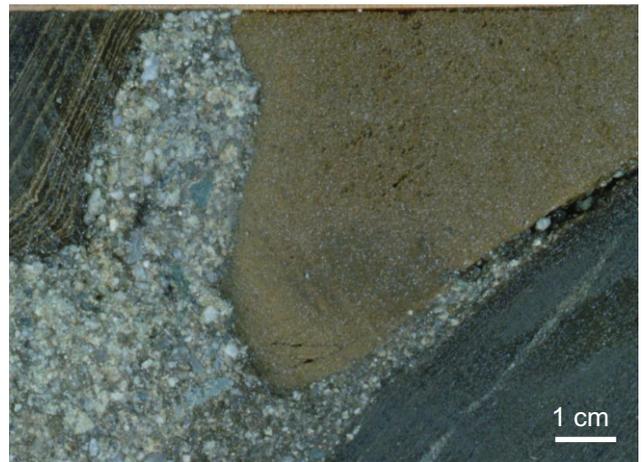
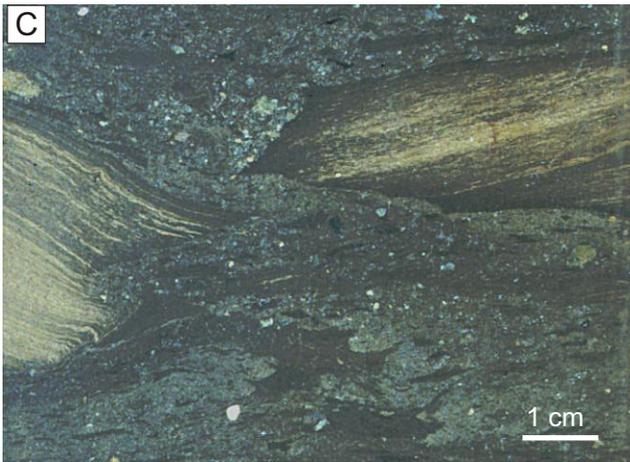
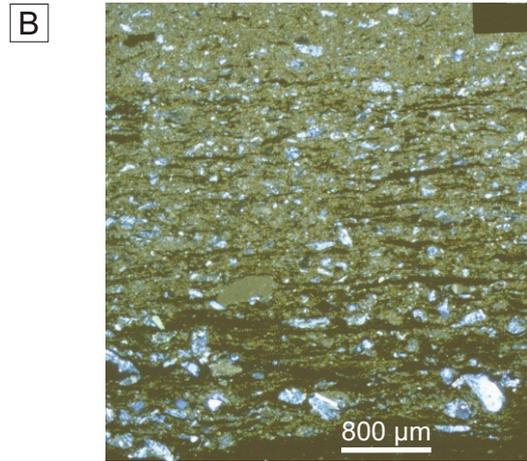
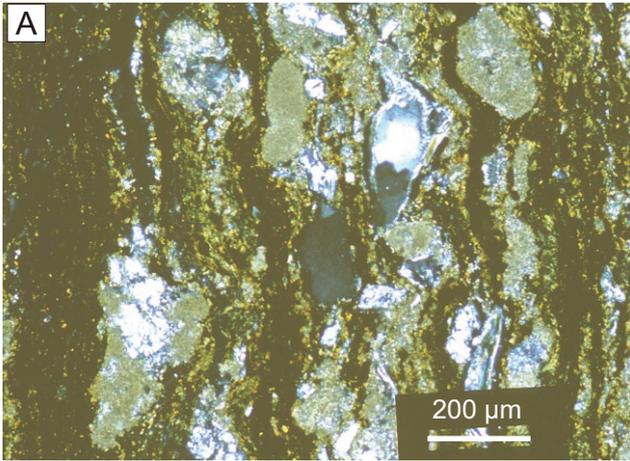
- A: Reiskornförmige Sideritkristalle in Siderittyp A (Messel G8: 60–90 ü. α , REM-Aufnahme).
- B: Reiskornförmige Sideritkristalle in Siderittyp A (Messel G8: 60–90 ü. α , REM-Aufnahme).
- C: Rundliche Sideritkristalle in Siderittyp A (Messel: IN26 8,37–8,49 m, REM-Aufnahme).
- D: Detailaufnahme der rundlichen Sideritkristalle von C. Bei dem Material zwischen den Sideritkristallen handelt es sich möglicherweise um Relikte von EPS oder um Tonminerale (Messel: IN26 8,37–8,49 m, REM-Aufnahme).
- E: Übergang einer Sideritlamina zum Hintergrundsediment. Die Pfeile zeigen Opal-CT-Lepidosphären (Messel G8: 30–60 ü. α), REM-Aufnahme.
- F: Sideritkristalle von Siderittyp A. In den Freiräumen zwischen Sideritkristallen treten Opal-CT-Lepidosphären auf (Messel G8: 60–90 ü. α , REM-Aufnahme).
- G: Siderit mit Chrysophyceenzyste (Messel G8: 60–90 über α , REM-Aufnahme).
- H: Extraklastenführendes Resediment überdeckt von einer Sideritlamina (FB Messel 01: 76,70–76,75 m, Bohrkern, Foto: M. Stryj).



Tafel 14

Messel

- A: Vulkanische Aschen in Schwarzpelit. Glasige Anteile werden durch Siderit ersetzt, rechts ist oben (FB Messel 01: 35,11 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Tuffitisches Resediment, gradiert zu Siderit (FB Messel 01: 35,11 m, Dünnschliff, + Nicols).
- C: Laminierte Schwarzpelitklasten mit Siderit, am Rand sideritfrei, in einem debritischen Resediment (FB Messel 01: 105,30–105,38 m, Bohrkern, Foto: M. Stryj).
- D: Sideritklast in einem Resediment, das vorwiegend aus Granodioritgrus besteht (FB Messel 01: 99,22–99,32 m, Bohrkern, Foto: M. Stryj).
- E: Siderittyp E, Übersicht. Tuffitisches Resediment mit kugeligen Aschen und viel Granodioritgrus (Messel: IN 27 41,10–41,14 m, Dünnschliff, + Nicols).
- F: Sideritisierter Klast in tuffitischem Resediment. Auffällig ist die Bildung rundlicher Sideritaggregate (Messel: IN27 41,10–41,14 m, Dünnschliff, + Nicols).
- G: Sideritkristalle in Siderittyp F (Messel: IN27 41,10–41,14 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- H: Knochenrest mit sideritischer Hülle. Der Übergang zum Hintergrundsediment ist relativ diffus (FB Messel 01: 25,03–25,05 m, Bohrkern, Foto: M. Stryj).



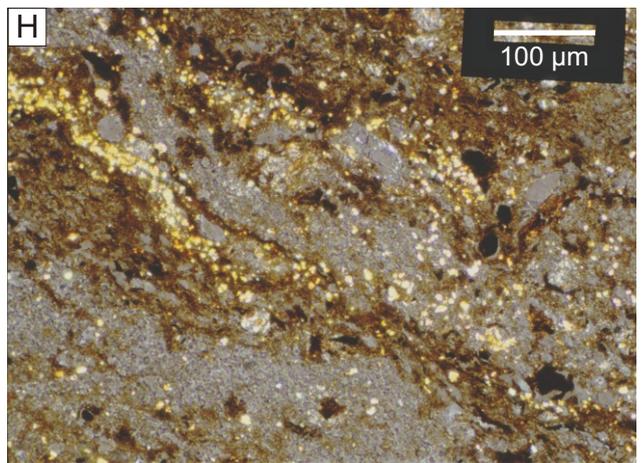
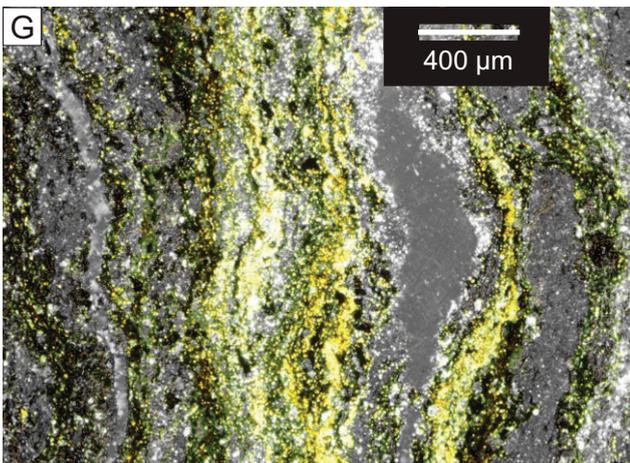
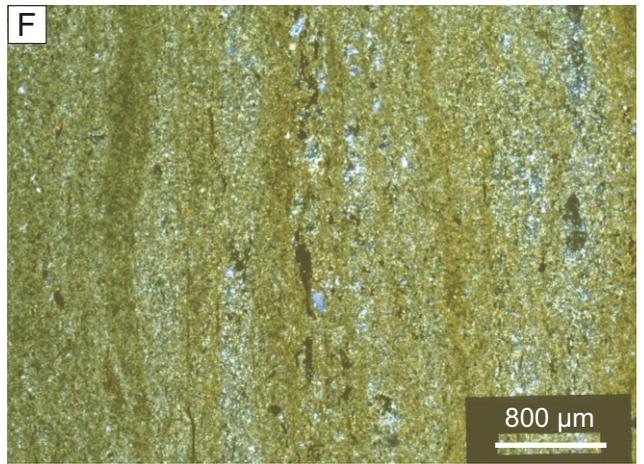
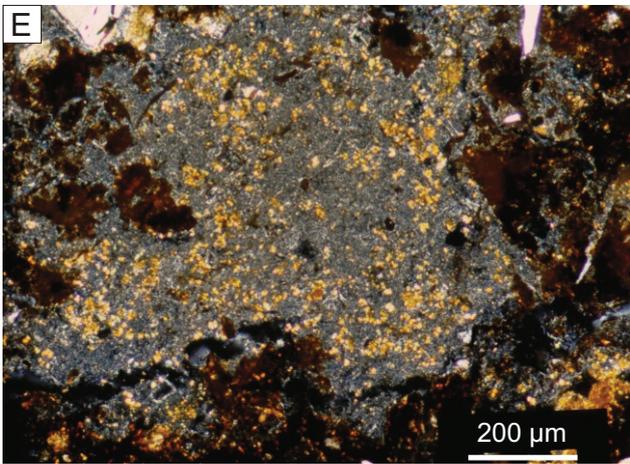
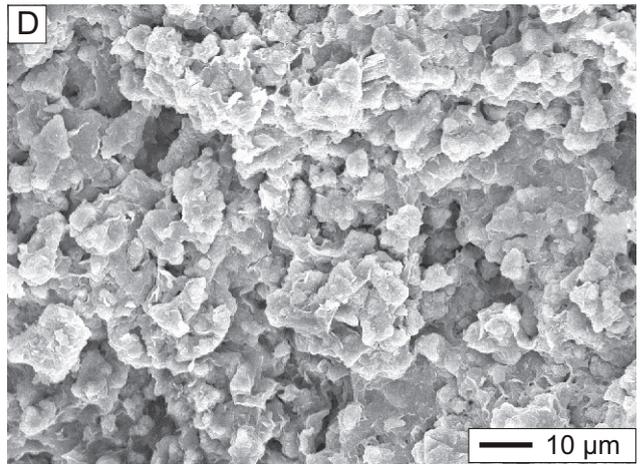
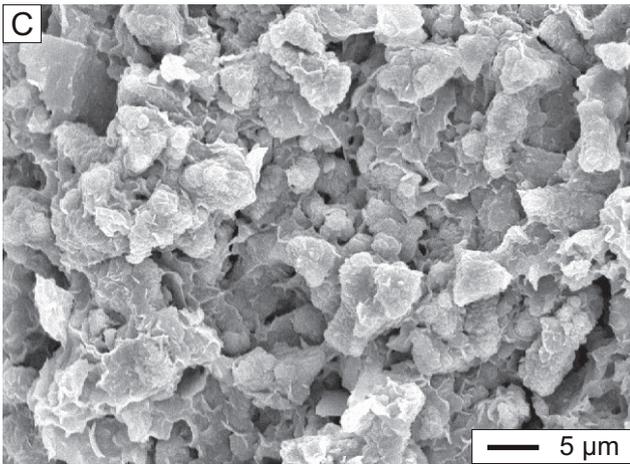
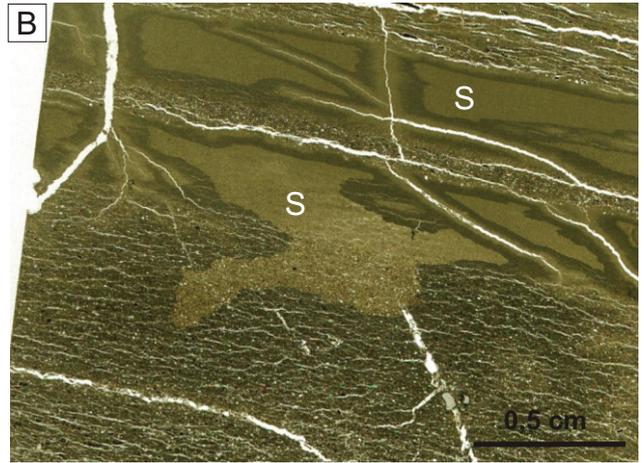
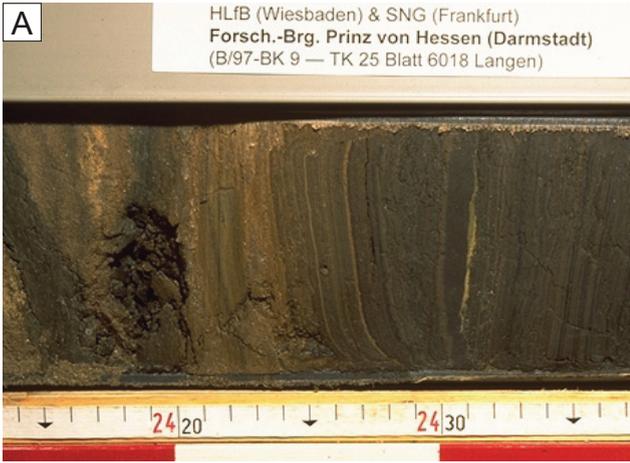
Tafel 15

Prinz von Hessen

- A. Schwarzpelit aus Prinz von Hessen mit schwarzpelitzementierender Sideritanreicherung, die zu einer Seite auskeilt (FB Prinz von Hessen 97: 24,13–24,37 m, Bohrkern).
- B. Sideritlaminae über gradiertem Resediment, eine sideritisierte Tasche greift in das Unterlagernde, S: Siderit (FB Prinz von Hessen 97: 15,07–15,12 m, Dünnschliff).
- C. Sideritkristalle in einer Sideritanreicherung von Typ B mit Tonmineralen oder OM (FB Prinz von Hessen 97: 15,07–15,12 m, REM-Aufnahme).
- D. Sideritkristalle in einer Sideritanreicherung von Typ B (FB Prinz v. Hessen 97: 15,07–15,12 m, REM-Aufnahme).
- E. Alterierter Klast mit isolierten Sideritkristallen (FB Prinz v. Hessen 97: 33,10 m, Dünnschliff, + Nicols).
- F. Sideritzementier, siltiger Schwarzpelit (FB Prinz v. Hessen 97: 24,16–24,20, Dünnschliff, + Nicols).

Groß-Zimmern

- G. Sideritlaminae, teilweise flaserig im Bereich der organikreicheren Siublaminae eines diatomitischem Schwarzpelits (FB Groß-Zimmern 97: 20,10 m, Dünnschliff, + Nicols).
- H. Sideritlinsen und isolierte Sideritkristalle und Kristallaggregate in diatomitischem Schwarzpelit (FB Groß-Zimmern 97: 20,10 m, Dünnschliff, + Nicols).



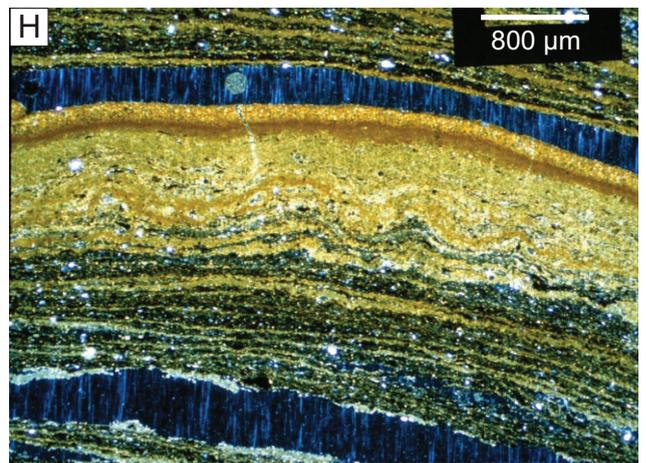
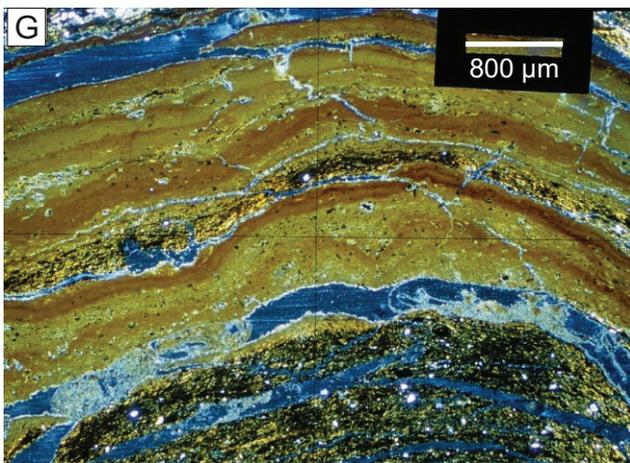
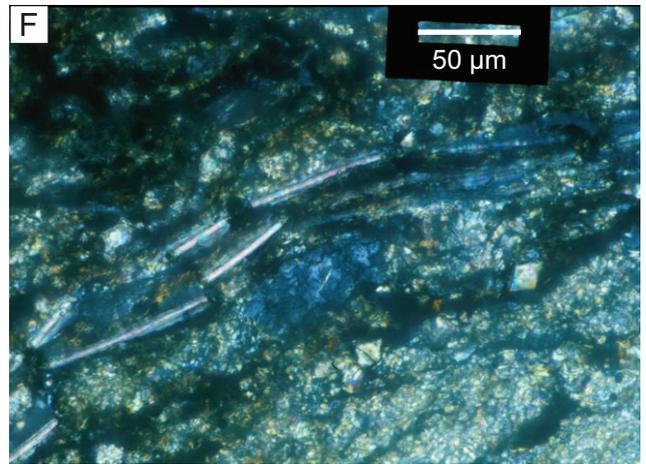
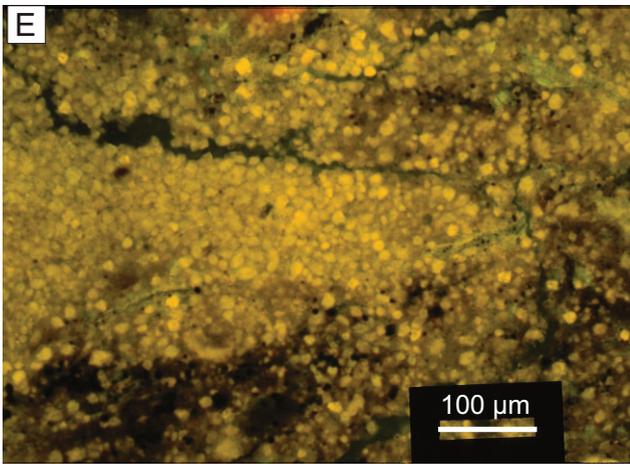
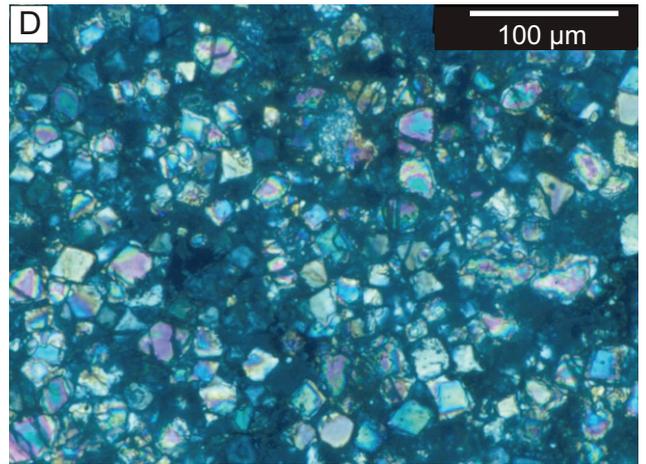
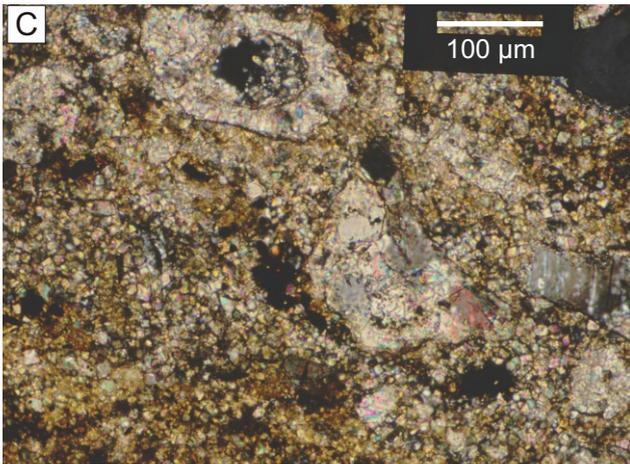
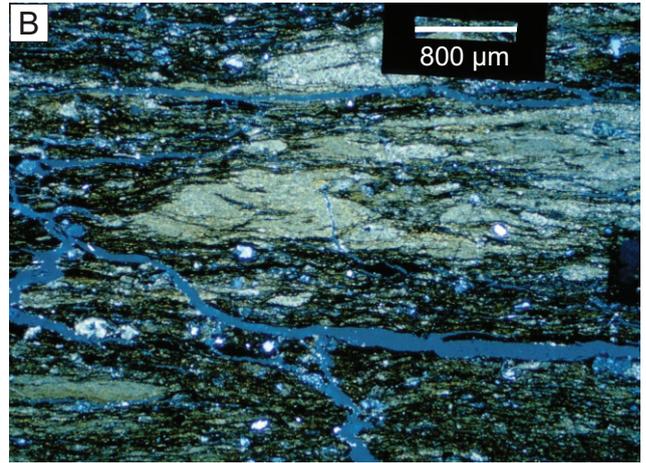
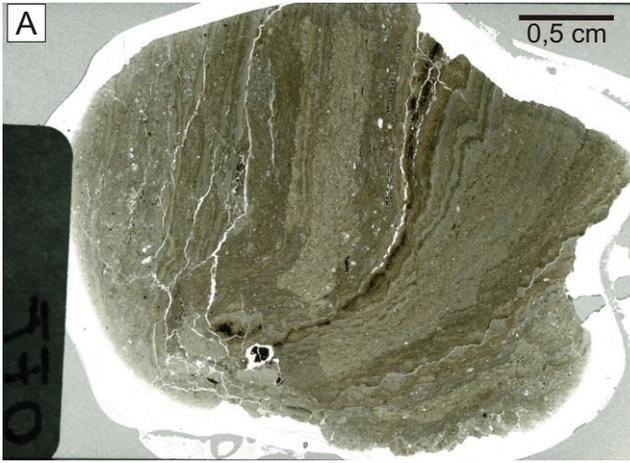
Tafel 16

Offenthal

- A: Klast, calcitisch (FB Offenthal 98: 18,40 m, Dünnschliff).
- B: Karbonatlinsen in Schwarzpelit eines laminierten Calcitklasten (FB Offenthal 98: 17,80 m, Dünnschliff, + Nicols).
- C: Durch sparitischen Calcit ersetzte Minerale (FB Offenthal 98: 18,40 m, Dünnschliff, + Nicols).
- D: Rhomboedrische Karbonatkristalle, vermutlich Calcit (FB Offenthal 98: 18,40 m, Dünnschliff, + Nicols).
- E: Fluoreszierende Karbonatkristalle (FB Offenthal 98: 18,40 m, Dünnschliff, UV-Auflicht).
- F: Stengelige Pflanzenreste (FB Offenthal 98: 17,80 m, Dünnschliff, + Nicols).

Baruth

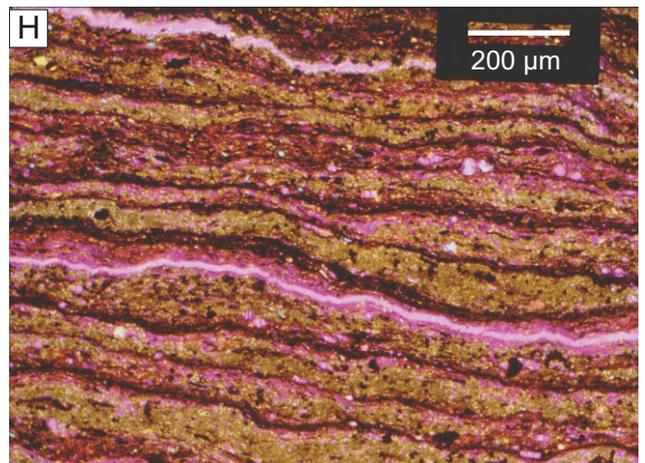
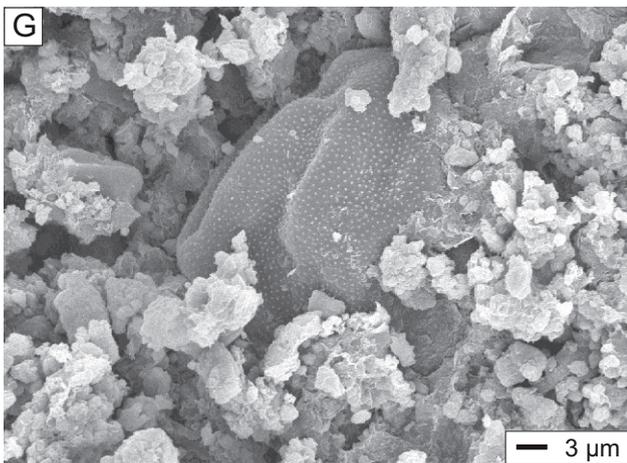
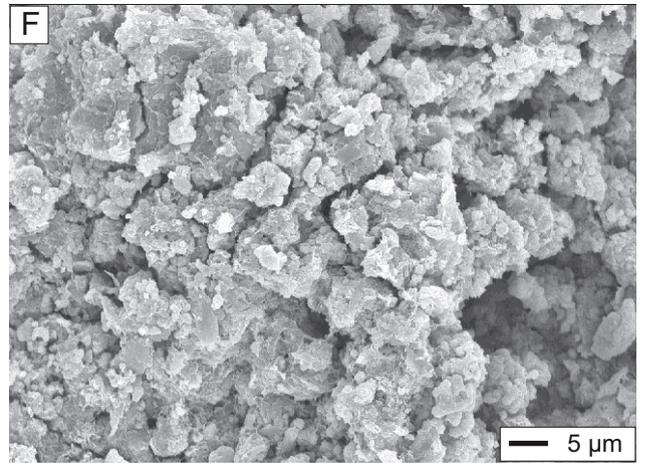
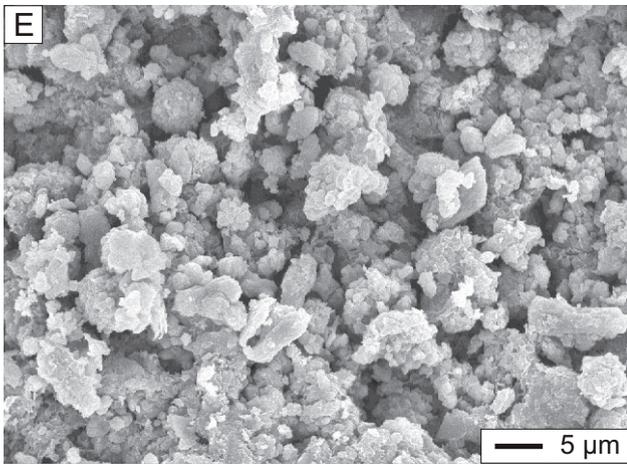
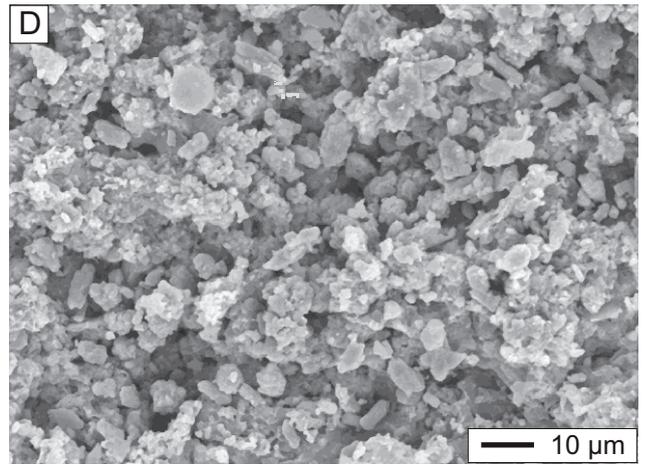
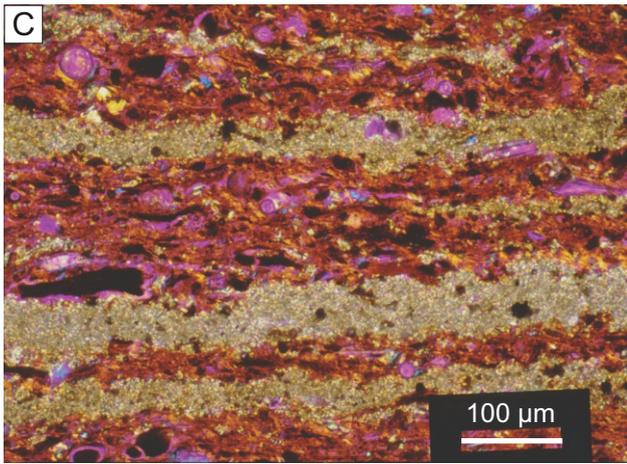
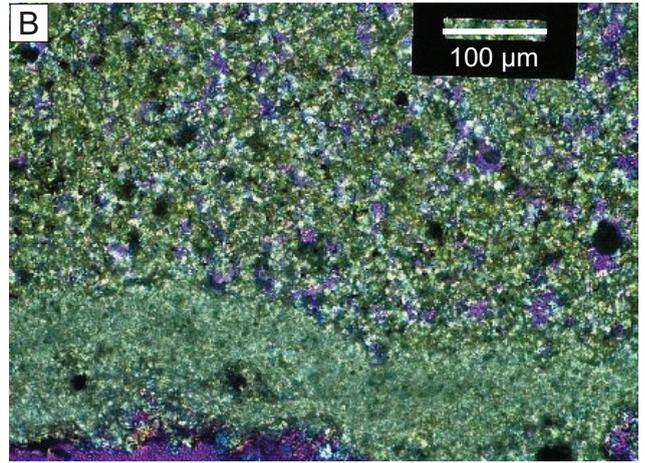
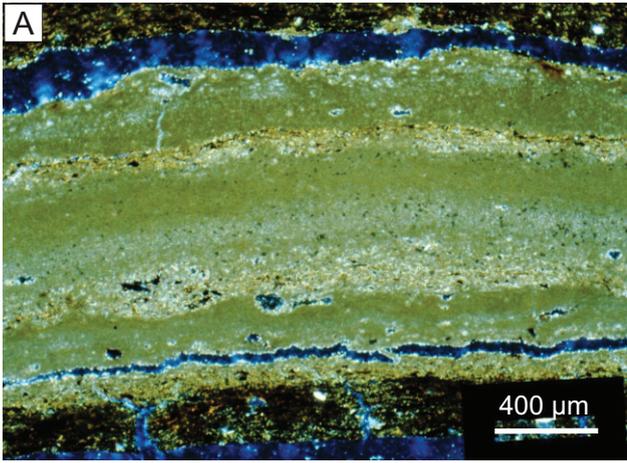
- G: Sideritlamine, wellig-krumpelig, bestehend aus mehreren Sublaminen (FB Baruth 98: 145,75 m, Dünnschliff, + Nicols).
- H: Sideritlamine aus mehreren, teilweise welligen Sublaminen (FB Baruth 98: 164,24 m, Dünnschliff, + Nicols).



Tafel 17

Baruth

- A: Sideritlaminae, bestehend aus mehreren Sublaminen, mit sehr feinkörnigem POM (FB Baruth 98: 157,50 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Sideritlaminae, an der Basis dicht und mikritisch, darüber mit Poren, die teilweise größer sind als die Sideritkristalle (FB Baruth 98: 170,19 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- C: Dünne Sideritlinsen und -laminae, sowie Sideriteinzelkristalle im Hintergrundsediment (FB Baruth 98: 157, 50 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- D: Sideritkristalle in Siderittyp A (FB Baruth 98: 157,50 m, REM-Aufnahme).
- E: Sideritkristalle in Siderittyp A, Detail (FB Baruth 98: 157,50 m, REM-Aufnahme).
- F: Ersetzend gewachsener Siderit (FB Baruth 98: 157,50 m, REM-Aufnahme).
- G: Dreidimensional erhaltenes Pollenkorn in einer Sideritanreicherung von Typ A (FB Baruth 98: 157,50 m, REM-Aufnahme).
- H: Sideritlinsen bis -laminae von Typ A2, welche diatomitische Laminae komplett ausfüllen oder auf deren Basis beschränkt sind (FB Baruth 98: 71,17 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).



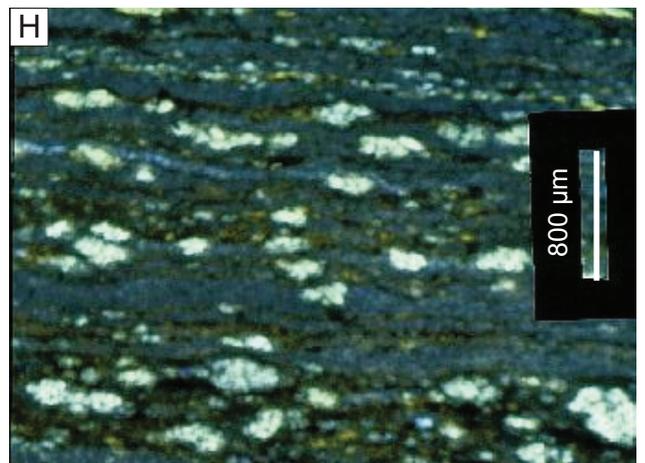
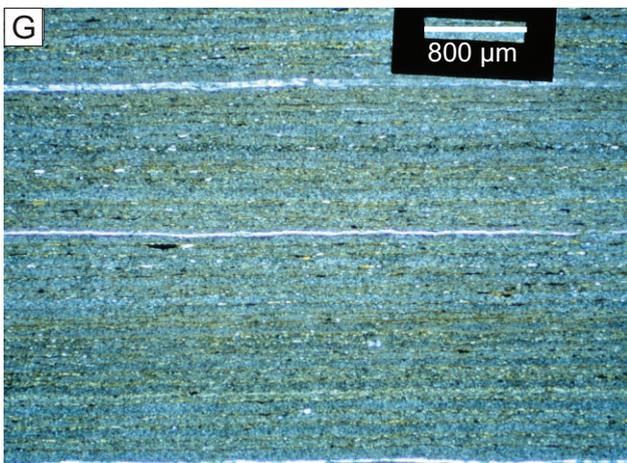
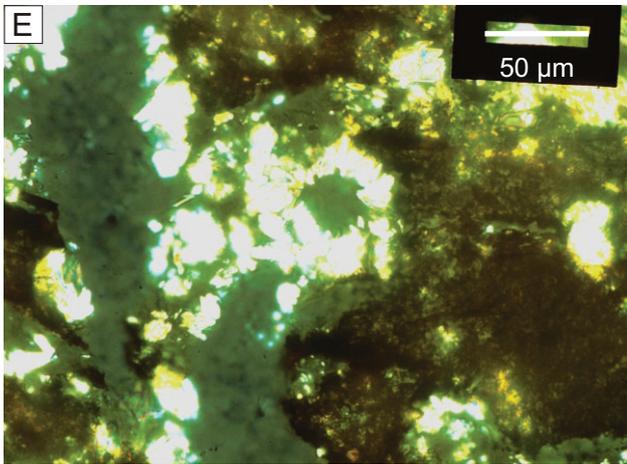
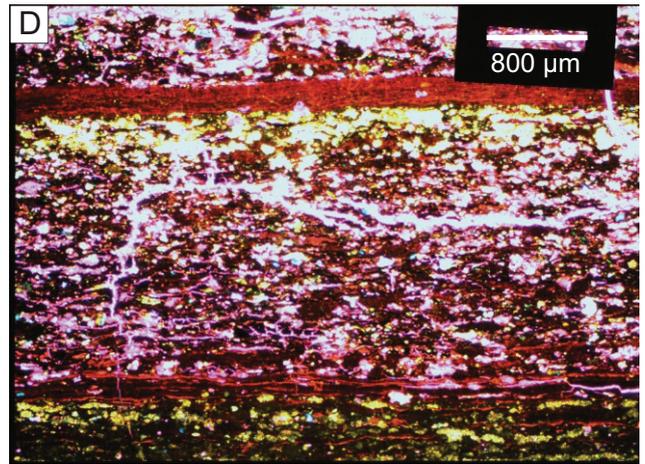
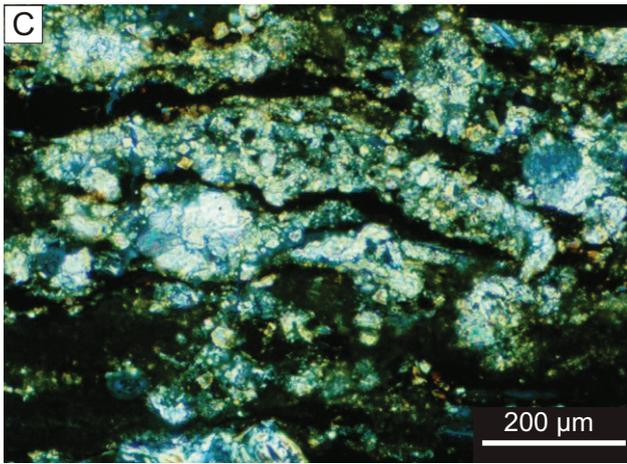
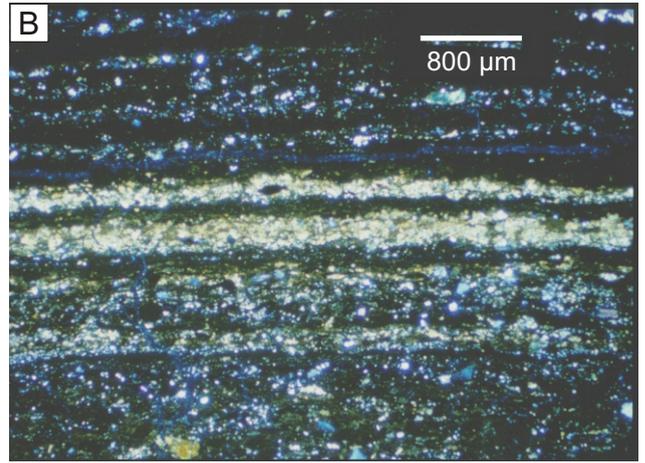
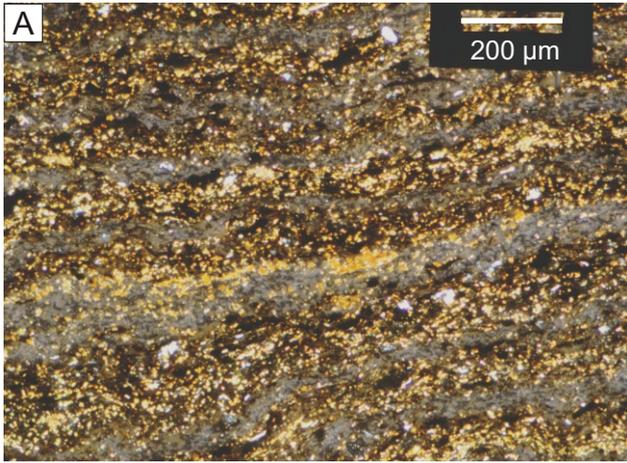
Tafel 18

Baruth

- A: Siderit in diatomitischem Schwarzpelit, immer gebunden an schwarzpelitische Sublaminaen, in denen vorwiegend isolierte Kristalle auftreten (FB Baruth 98: 65,77 m, Dünnschliff, + Nicols).
- B: Calcit-Sideritlaminaen, Übersicht (FB Baruth 98: 238,28 m, Dünnschliff, + Nicols).
- C: Detailaufnahme einer Calcit-Sideritlamina, bestehend aus knötchenförmigen Linsen, die glasige, vulkanische Aschepartikel ersetzen (FB Baruth 98: 238,28 m, Dünnschliff, + Nicols).
- D: Schwarzpelit, tuffitisch, gradiert zu Calcit bis Siderit (FB Baruth 98: 238,28 m, Dünnschliff, + Nicols, Rot I).
- E: Detail eines Calcitkristallaggregats, das einen zentralen Hohlraum aufweist (FB Baruth 98: 238,28 m, Dünnschliff, + Nicols).

Stößchen

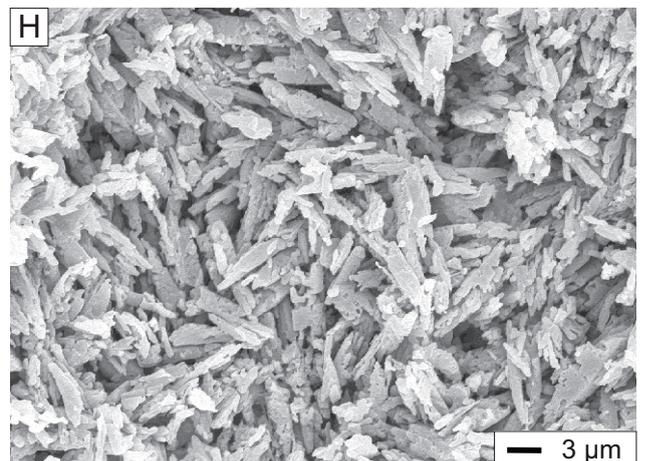
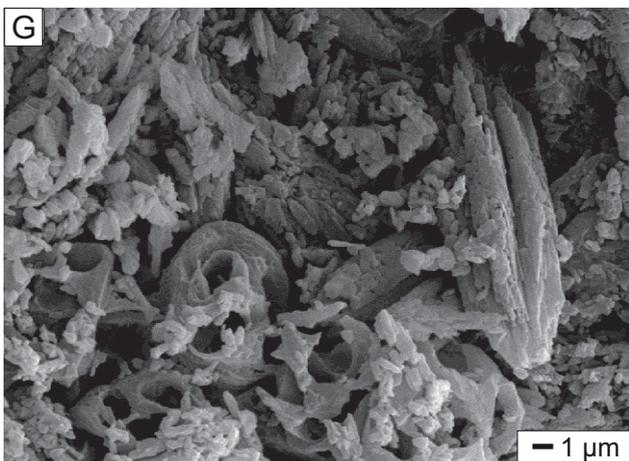
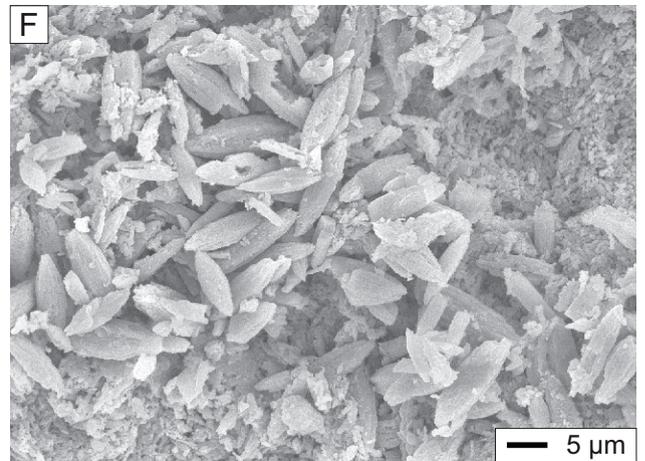
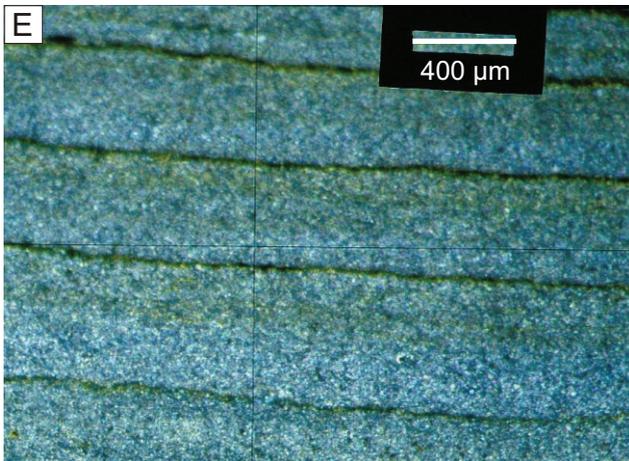
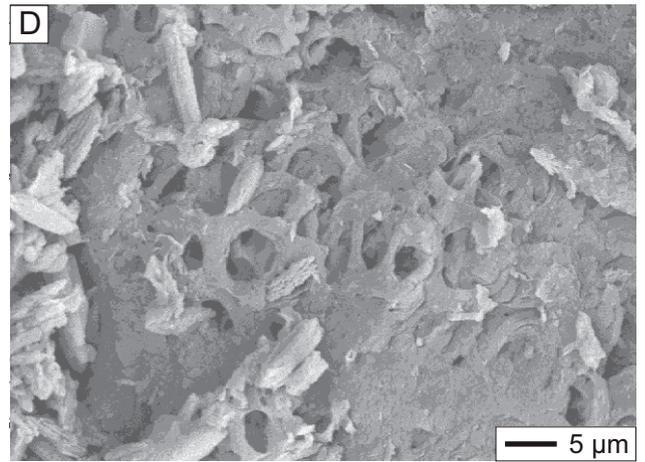
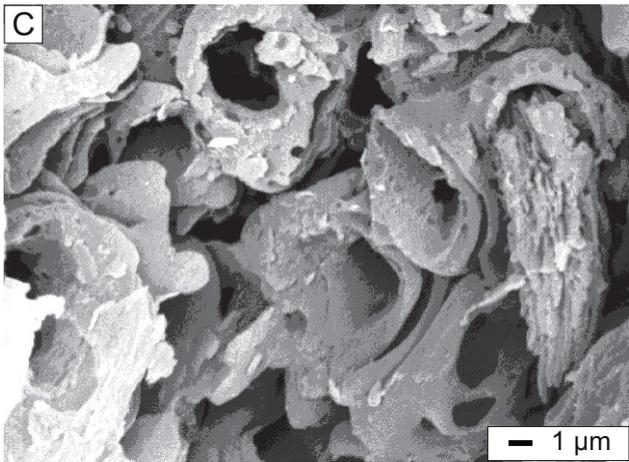
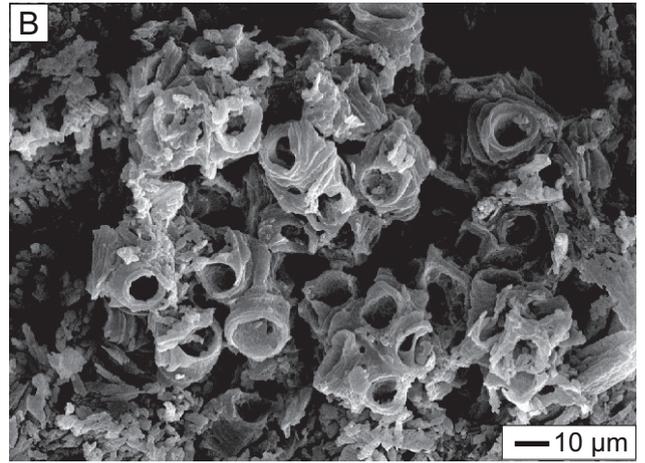
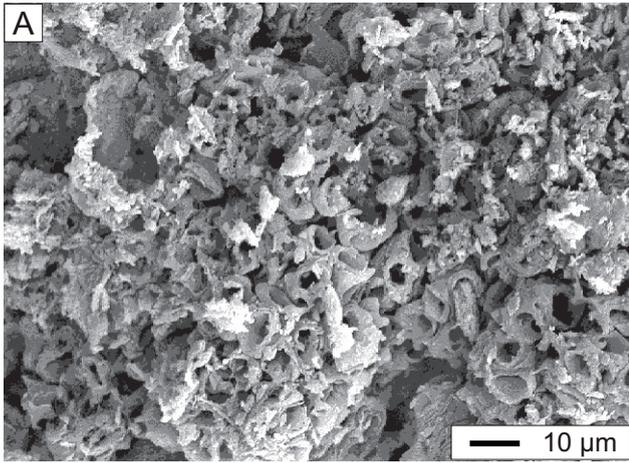
- F: Laminierte Calciumkarbonate aus Grube Stößchen (FB Stößchen 99: 27,64–27,72 m, Bohrkern).
- G: Lamination in Grube Stößchen, aufgebaut aus alternierenden Karbonat- und Lamalginitlagen (FB Stößchen 99: 32,03 m, Dünnschliff).
- H: Lamination in Grube Stößchen, wellig durch *Botryococcus* (FB Stößchen 99: 28,77, Dünnschliff).



Tafel 19

Stößchen

- A: Große *Botryococcus*-Kolonie (Stößchen: S3 Mitte, REM-Aufnahme).
- B: *Botryococcus*-Kolonie (Stößchen: S3 Mitte, REM-Aufnahme).
- C: Detail einer *Botryococcus* Alge (Stößchen: S3 Mitte, REM-Aufnahme).
- D: *Botryococcus* in sehr schlechter Erhaltung (Stößchen: S3 Mitte, REM-Aufnahme).
- E: Calciumkarbonatlaminae mit charakteristischem, immer wiederkehrendem Aufbau (FB Stößchen 99: 27,96 m, Dünnschliff).
- F: Aragonitkristalle (FB Stößchen 99: 27,47 m, REM-Aufnahme).
- G: *Botryococcus* und angelöste Aragonitkristalle (FB Stößchen 99: 27,47 m, REM-Aufnahme).
- H: Angelöste Aragonitkristalle (FB Stößchen 99: 27,47 m, REM-Aufnahme).



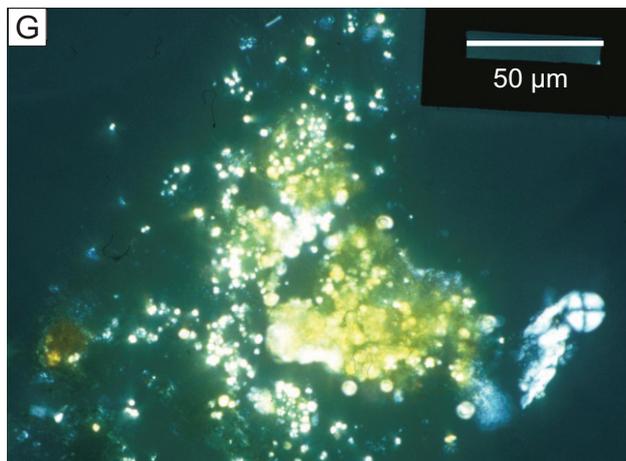
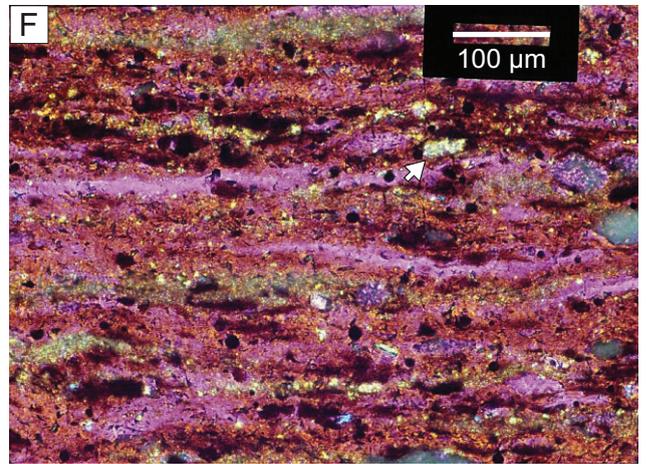
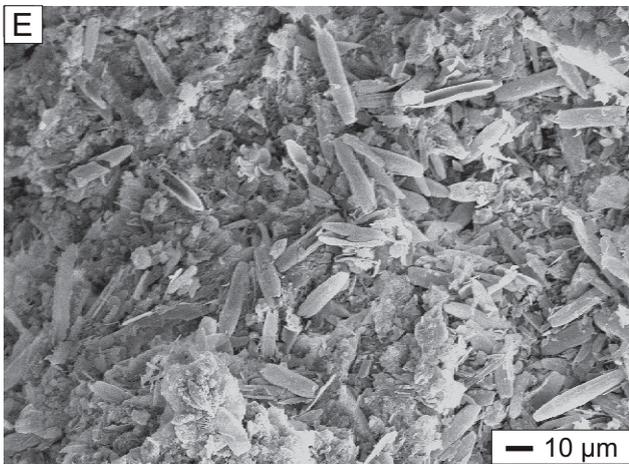
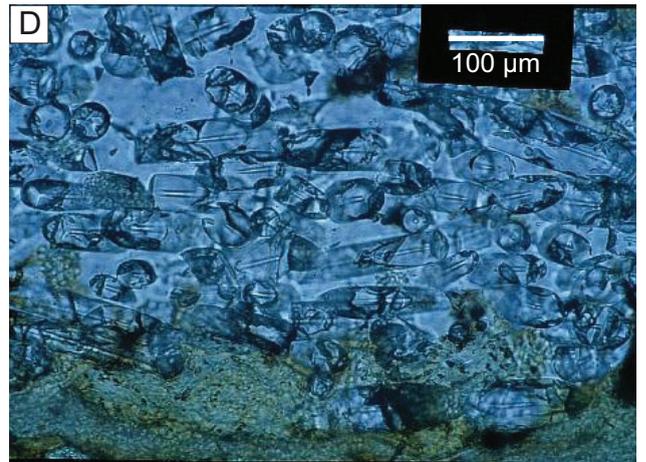
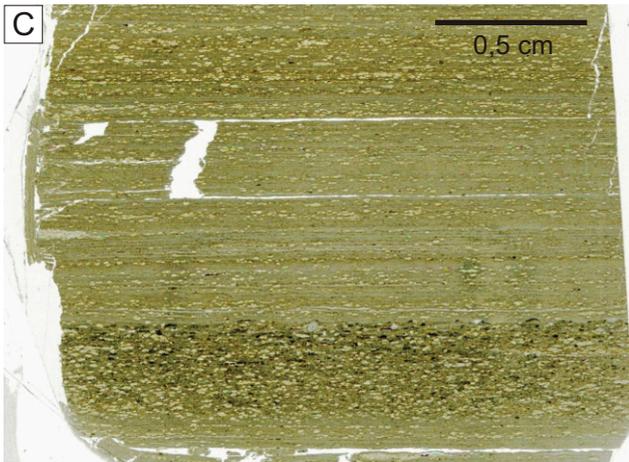
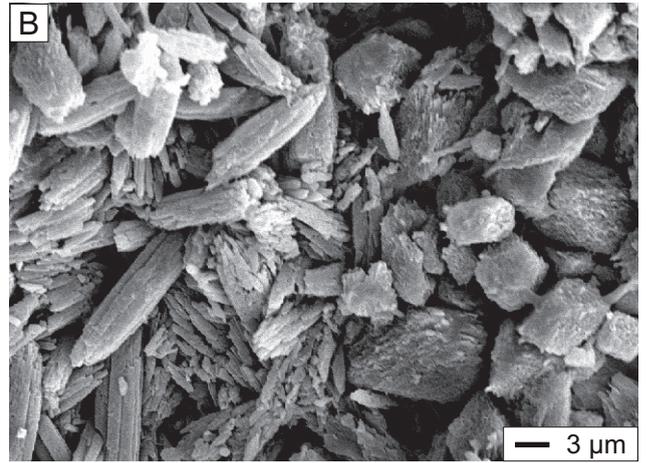
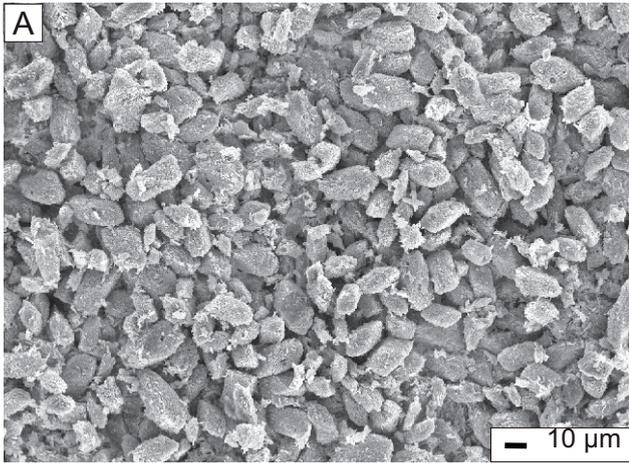
Tafel 20

Stößchen

- A: Calcitkristalle (FB Stößchen 99: 23,70 m, REM-Aufnahme).
- B: Übergangsbereich von aragonitischem zu calcitischem Teil einer Lamine (FB Stößchen 99: 23,70 m, REM-Aufnahme).
- C: Laminierte Seekreide mit *Botryococcus*-reichen Resediment-Groblaminen (FB Stößchen 99: 28,77 m, Dünnschliff).
- D: Schwammnadeln in einer Linse, die als Koprolith interpretiert wird (FB Stößchen 99: S3 Mitte, REM-Aufnahme).
- E: Schwammnadeln mit großem zentralen Hohlraum (Stößchen: S3 oben, REM-Aufnahme).
- F: Sideritisierte Linsen und *Botryococcus*-Algen (Pfeil) in Schwarzpelit (FB Stößchen 99: 23,00 m, REM-Aufnahme).

Ranu Agung

- G: Sideritkristalle aus einer Sedimenttiefe von 16 cm (Stechkern Ranu Agung, September 1999: Smear Slide, + Nicols).



Anhang B:

Liste der Bearbeiter

Anhang B: Auswahl von Publikationen über die untersuchten Vorkommen. Viele Untersuchungen laufen derzeit noch, so dass teilweise keine Publikationen vorliegen. An der entsprechenden Stelle sind dann die Bearbeiter genannt (GGA: Institut für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben).

See	Übersicht, Sammelbände	Geophysik	Geologie	Geochemie	Paläontologie
Enspel	-	PIRRUNG (1998, 2001), GGA	V. DECHEN (1884), ANGELBIS & SCHNEIDER (1891), LEHMANN (1930), MÜNTER (1999), SIEBER et al. (1993), GAUPP & WILKE (1994), PIRRUNG (1998, 2001)	ENGELS (1995), JUNG (1996), SCHULZ (1996), HAHN (1999), TOPORSKI et al. (2000), LÜNIGER & SCHWARK (IM DRUCK)	CLAUSING (1998, 2001), KÖHLER (1997), KÖHLER & CLAUSING (2000), WEDMANN (1998, 2001), STORCH et al. (1996), STANKIEWICZ et al. (1997), SCHILLER (2000), MÖRS & V. KOENIGSWALD (2000), BÖHME (1998), u.v.m.
Eckfeld	NEUFFER et al. (1994)	PIRRUNG (1998), PIRRUNG et al. (2001)	NEGENDANK (1982), ZOLITSCHKA (1993), LUTZ (1993, 1999, 2000), MINGRAM (1994, 1998), PIRRUNG (1998), FISCHER (1999a,b), BULLWINKEL & RIEGEL (2001)	ZSÓTÉR (1997); ZINK & PÜTTMANN (1994), SCHEIBNER (1999), SABEL (1999), MERTZ et al. (2000)	WILDE et al. (1993), LUTZ & NEUFFER (1994), LUTZ (1999, 2000), GRUBER & SCHÄFER (2000), u.v.m.
Messel	FRANZEN & MICHAELIS (1988); SCHAAL & ZIEGLER (1988)	JACOBY (1997), JACOBY & SMILDE (2001), PIRRUNG (1998) PIRRUNG et al. (2001), GGA	MATTHESS (1966), WUTTKE (1993), WEBER (1988, 1991), WEBER & HOFMANN (1982), TOBIEN (1968), SCHAAL et al. (1987), RIETSCHEL (1988, 1994), NIX (2001), IRION (1977), HUMMEL (1925), GOTH (1990), FRANZEN et al. (1982)	KUBANEK et al. 1987, RULLKÖTTER et al. (1988), MICHAELIS et al. (1988), BAHRIG (1989)	FRANZEN & MICHAELIS (1988), SCHAAL & ZIEGLER (1988), LIEBIG (1998), LIEBIG et al. (1996), RICHTER & WUTTKE (1999) u.v.m.
Prinz von Hessen	-	GGA, HLUG	HARMS (1999a,b, 2001), FELDER et al. (2001b)	HOFMANN & DUCKENSELL/Köln	HOTTENROTT/Wiesbaden
Groß-Zimmern	-	GGA, HLUG	MATTHESS (1966), HARMS 1999a,b, 2001), FELDER et al. (2001b)	-	HOTTENROTT/Wiesbaden, SCHILLER/Frankfurt
Offenthal	-	FELDER et al. (2001b)	MATTHESS (1966), HARMS (1999 a,b, 2001), FELDER et al. (2001b)	HOFMANN & GELISSEN/KÖLN	HOTTENROTT/Wiesbaden
Baruth	-	GGA	SUHR & GOTH (1996, 1999), GOTH & SUHR (2000)	PÜTTMANN/Frankfurt, GILG/München, JUNGE/Leipzig	GOTH/Freiberg, etc.
Stößchen	-	BÜCHEL, HESSE/Jena	V. DECHEN (1861, 1884), BURRE (1932), FELDER (1994)	-	WEBER (1851), TROSCHEL (1854), BÖHME (1998)
Ranu Agung	-	BÜCHEL, PIRRUNG/Jena	THEUNE-HOBBS (1999)	-	-

Anhang C:

Probenlisten

Anhang C: Probentabellen. Normalerweise entsprechen die Zahlen der Teufe unter dem Bohransatzpunkt in Metern. Im Profil von Eckfeld beziehen sie sich auf den mittleren Abstand der Probe von Leithorizont Ka-LH in Zentimetern, bezogen auf das Standardprofil (MINGRAM 1994, 1998). Der tatsächliche Abstand kann hiervon etwas verschieden sein. In S1 von Stößchen werden Probennummern genannt. Mikros: Mikrosondenanalyse.

Probe.	Dünnschliff	Isotope	REM	Mikros.	Probe	Dünnschliff	Isotope	REM	Mikros.
Enspel (Enp)					Eckfeld (Eck)				
Sid-klast ?		x			16 u. Ka-LH	2	x	x	2
9,02–9,06	x	3		x	34 u. Ka-LH	x	x		
9,06–9,12	x	17	x		45 u. Ka-LH		x		
9,20–9,35	x	x		x	65 u. Ka-LH	x			
18,30–18,40	x	2		x	110 u. Ka-LH	x	x	x	x
19,10–19,11	x	x			E7 6,41-6,42		x		
19,11–19,15	x	2			E7 8,45-8,47		x	x	
19,69–19,74	2	3	x		E7 11,46	x			
20,10–20,14	x	2	x	x	E7 11,49	x	x		
26,95–27,00	x	x		x	E7 18,25		x		
27,10–27,13	x	3	x		E7 21,41	x			
45,22–45,33	2	2			E7 29,02	x			x
45,82–45,91			x		Messel (Mes)				
46,25–46,30	x	2		x	E8/9 60-90 üb. α		x	x	
47,10–47,13	x	x		x	G8/9 60-90 üb. α	x	x	x	x
47,90–47,92	x			x	G8/9 30-60 üb. α	x	x		x
48,18–48,20	x			x	IN26 8,37-8,49	x	2	x	x
54,30–54,45	x		x	x	IN26 30,25-30,30	x			
55,70–55,85	x				IN27 41,10-41,14	x			x
70,96–71,07	x				FB01 4,98	x			
76,20–76,30	x			x	FB01 9,98	x			
77,16–77,20	x				FB01 10,95	x			
79,59–59,67	x	x		x	FB01 13,31	x			
83,01–83,11	x	x		x	FB01 35,10	x			
85,12–85,14	x		x	x	Prinz v. Hessen (PvH)				
86,00		x	x		15,07-15,12	x		x	x
86,07		x			24,16-24,20		x		
86,11		x			24,22-24,25	x	x		
87,15		x			33,10	x			
88,65–88,70	x				53,59		x		
92,42–92,46	x	2		x	Groß-Zimmern (GrZ)				
92,60–92,63	x	2	x	x	20,10	x			x
93,71–93,75	x	x			Offenthal (Off)				
94,47–94,54	x				6,20		x		
95,30–95,32		x			6,93		x		
98,44–98,45		x			9,75		x		
100,37–100,40	x	2	x	x	16,84		x		
100,54–100,60	x			x	17,25		x		
101,93–101,97	x			x	17,80	x	x		
102,65–102,66	x	x		x	18,40	x	x		x
139,85	x		x	x	Baruth (Bar)				
141,01–141,12	x			x	57,51		x		
INKL	x			x	65,77	x	x	x	
Eckfeld (Eck)					71,17	x			x
171 üb. KaLH	x	x	x	x	107,14		x		
150 üb. KaLH		x			138,50		x		
111 üb. KaLH	x			x	145,75	x	x		x
92 üb. Ka-LH	x				157,50	x	x	x	x
45 üb. Ka-LH	x		x	x	164,24	x			x
40 üb. Ka-LH	x	x			170,19	x			
25 üb. Ka-LH		x			175,14		x		
13 üb. Ka-LH	2	x	x	x	215,30		x		
8 üb. Ka-LH		x			230,16		x		
4 üb. Ka-LH		x			231,28	x			x
3-10 üb. Ka-LH	2			x	231,40		x		
3 üb. Ka-LH	x	x		x	Bar		x		
11 u. Ka-LH		x							

Probe	Dünnschliff	Isotope	REM	Mikros.	XRD	RFA
Stößchen (Stoe)						
FB99 21,05	x	x		x	x	
FB99 21,40	x	x				x
FB99 23,00	x					
FB99 23,20						x
FB99 23,50		x				
FB99 23,58		x				
FB99 23,70			x		x	
FB99 24,54		x				x
FB99 24,67	x					
FB99 25,31		x	x		x	
FB99 25,33	x	x				
FB99 27,47	x	x	x			
FB99 27,96					x	
FB99 28,77	x	x			x	
FB99 28,88		x	x			
FB99 29,22						x
FB99 30,95		x			x	
FB99 31,85		x				
FB99 32,03	x		x		x	
FB99 32.050–055		x				
FB99 32.058–061		x				
FB99 32.065–069		x				
FB99 32.075–080		x				
FB99 32.084–088		x				
FB99 32.092–098		x				
FB99 32.102–106		x			x	
FB99 32.106–116		x				
FB99 32.120–126		x				
FB99 32.126–140		x				
FB99 32.165–167		x			x	
FB99 32.207–209		x				
FB99 32.209–213		x				
FB99 32.213–240		x				
FB99 32.240–252		x				
FB99 32.255–259		x				
FB99 32.274–279		x				
FB99 33,33	x	x			x	
FB99 34,10	x					
S1 1.7		x			x	x
S1 1.9	x					
S1 1.11		x			x	x
S1 1.13	x	x				
S1 2.1	x	x			x	
S1 2.2	x				x	
S1 2.4	x	x			x	x
S1 2.5	x					
S1 2.6	x				x	x
S1 2.7	x					
S1 2.8	x					
S1 2,11		x	x		x	x
S1 2,12	x	x			x	x
S1 2,13	x	x			x	x
S1 2,14	x	x			x	
S1 2,15	x					
S1 2,18	x	x			x	x

Anhang D:

Kurze petrographische Dünnschliffbeschreibung

Abkürzungen

Lithologie:

Diat	Diatomit	sp	schwarzpelitisch
Diat/Sp	Sublaminae nach Angabe	Tft	Tuffit
diat	diatomitisch	tft	tuffitisch
Sp:	Schwarzpelit		

Korngröße

T	Ton	t	tonig
U	Silt	u	siltig
S	Sand	s	sandig
Fs	Feinsand	fs	feinsandig
Ms	Mittelsand	ms	mittelsandig
Gs	Grobsand	gs	grobsandig
Fg	Feinkies	fg	feinkiesig
"	sehr stark	..	sehr schwach
'	stark	...	einzelne
.	schwach		

Sedimentstrukturen und Form der Karbonatanreicherung

Lam	Lamine	well	wellig
lam	laminiert	grad	gradiert
Lins	Linse	perl	perlschnurartig aufgereiht
Ekr	Einzelkristalle	ar	Aggregate
knöt	knötchenförmig	rhomboedr	rhomboedrisch
leistenf	leistenförmig	rundl	rundlich
mikr	mikritisch	spar	sparitisch
nadelf	nadelförmig	unregelm	unregelmäßig
reisk	reiskornförmig		

Minerogene Komponenten

fspt:	Feldspat	p	Plagioklas
gl	Glimmer	px	Pyroxen
dgl	Dunkelglimmer	py	Pyrit
hgl	Hellglimmer	q	Quarz
ho	Hornblende	alt	alteriert
Asc	vulkanische Asche (basaltisch)	Spkl	Schwarzpelitintraklasten
Grano	Granodioritklasten	Tkl	Tonintraklasten
Sdst	Sandsteinklasten	trach	trachytisch
Siltst	Siltsteinklasten	Tst	Tonsteinklasten

Fossilien

Bot	<i>Botryococcus</i>	Pol	Pollen
Chrys	Chrysophyceenzysten	Lamalg	Lamalginit
Dino	Dinoflagellatenzysten	POM	Paritkuläres organisches Material
Schw	Schwammnadeln		
Tet	<i>Tetraedron</i>		

Anhang D: Kurze petrographische Beschreibung der untersuchten Dünnschliffe in tabellarischer Form. In dieser Tabelle sind nur die wichtigsten Merkmale und Minerale aufgelistet. Im Anschluss an die Tabelle folgt ein Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
Enspel											
9,02–9,12	Sp, T, u, fs, lam oder flaserig	q, p, gl, py, ho, Asc	Pol, POM, Bot, Lamalg	Siderit	Lins, well Lam, z.T. aus Lins oder gruppiert, Ekr	A	unregelm-rundl bis reisk oder mikr	< 10	Chrys, Pol, POM	q, etwas py	
9,20–9,35	Sp, U, fs, tft, grad zu T, überdeckt von Sp, t, well lam	q, gl, fspt, ho, py	Chrys; POM	Siderit	well Lam, zerbrochen und überschoben	B	reisk, unregelm-rundl bis rhomboedr	5–50	Chrys, POM	wenig q, Spkl; Pyritlinse	Lam über grad Sp; bereits im Ton Sphärolite, Lamparallel angereichert oder isoliert; runde, hohle Strukturen in einigen Lam (100 µm)
18,30–18,40	S, fg, tft, massig	q, px, py, fspt, Asc	Chrys, Dino, POM, Knochen	Siderit	Zement, flaserig, zoniert	E	reisk bis rhomboedr, rundl ar	2–50	Chrys, POM	q, etc, teilweise durch mikr Siderit ersetzt, py	rundliche Anreicherung, unterschiedlich dicht, Poren z. T. größer als Kristalle; durch Sp begrenzt: Übergang zu Siderit flaserig, zu Tft scharf; 70–80 µm große, ovale Hohlräume
19,10–19,15	Sp, t, u, fs', lam, in der Mitte Splam, fs", u, grad zu T	q, p, gl, ho, py, Spkl, Asc, Siltst	Chrys, Lamalg	Siderit	Lins, perl bis Lam, Lam aus Lins oder gruppiert	B	reisk, rundl, rundl oder rhomboedr, ar	1–15	Chrys, POM, Bot, Pol, Lamalg	wenig q und py	In Lam zentrum mikr, nach aussen gröber, Lins vor allem in Silt, Mächtigkeit wechselt
19,69–19,74 (1)	Sp, T, u, fs', mäßig bis gut lam	q, p, ho, py, Asc	Pol, wen Bot, POM	Siderit	Lins und Lam, well, z. T. gruppiert oder aus Lins	A	reisk, rundl, mikr, ar	1–5	POM in der Lam aus Lins	wenig q und py	
19,69–19,74 (2)	Sp, fs", u, t, tft, grad zu T, überdeckt von Sp, u, t, well lam	p, ho, hgl, Asc, Siltst, viel py	Diat, Chrys	Siderit	Lam, stark wellige z. T. zerbrochen, Lins, Ekr	B	reisk, unreglm ar	1–30	POM, Diat?, Pol	py, Opal-CT, Spkl, sehr wenig q	Lam über grad Sp, bereits im Ton Sphärolite: Lamparallel angereichert oder isoliert; runde, hohle Strukturen in einigen Lam; zwischen den Lam T; nach oben Sp und mehr dünne flaserig-linsige Lam und Ekr
20,10–20,14	Sp, Fs, u, t, grad zu T, überdeckt von Sp, T, u, stark well lam	q, fspt, gl, py	Chrys, Pol	Siderit	Lam, Lins, Ekr	B	unregelm-rundl bis reisk, mikr, ar	1–40	Chrys, POM	wenig q, fspt	Lam über grad Sp, bereits im Ton Sphärolite, Lamparallel angereichert oder isoliert; runde, hohle Strukturen in einigen Lam; zwischen den Lam T, nach oben Sp
26,95–27,00	Sp, U, fs' bis U und sp, T, flaserig lam	hgl, ho, p, viel Asc, Siltst, py	Lamalg, POM, Pol	Siderit	Lam aus lose gepackten Lins, well Lam, Ekr	A	mikr, rundl, reisk, rhomboedr	1–20	POM	wenig q	well Lam, zerrissen bis überschoben; in den stärker schwarzpelitischen Abschnitten im Grenzbereich zu siltigen Sublam, wechselnde Lam Mächtigkeit

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
27,10–27,13	Sp, T, u, fs, fein lam, seltener flaserig, zwei Lam: U, fs"	viel Asc, q, Siltst	POM, Pol, Lamalg	Siderit	viele Lam und Lins, eine Lam well, Ekr	A	mikr, rundl bis reisk	4–10	Pol, POM	q, py	dickere Lam im Zentrum mikr, nach aussen gröber; Siderit gebunden an tft, wenig bituminöse Lam
45,22–45,33	Sp, fs', u, t, lam bis flaserig, mehrere Lam: Fs, u, t, eine zu T grad	Asc, fspt, ho, q, alt Glas, Sdst, Tstkl	viel Bot, Pol, POM	Siderit	Lam, eine gruppiert, Lam aus Lins, Lins	A	mikr, unregelm-rundl bis reisk, ar	<10–15	POM, Bot, Chrys?	wenig q, eine Asc	Lam keilen zu einer Seite aus; dicke Lam zerrissen
46,25–46,30	Sp, t, u, fs bis fs', flaserig lam, einige grad Lam	q, p, gl, Asc, Sdst, alt Glas, py	Pol, POM, Lamalg	Siderit	Lam, eine dick und well, Ekr, Lins	A	unregelm-rundl bis reisk, ar	5–30	Pol, POM	meist wenig q, py	Siderit vorwiegend in größeren Lam, sehr viele kleine Lins, vor allem in flaserigem Sp
47,10–47,13	Tft, ms, fs, u, t, sp, massig	wenig Asc, q, fspt, ho	Dino, Pol, Chrys, Lamlg, Ostr?	Siderit, in Ostr Calcit?	Zement, massig bis flaserig, Ekr	E1	unregelm-rundl ar	40–150	Pol, Ostr?, Chrys, Dino	massiger py im Zentrum, wenig q	von Sp-ring gegen Tft abgegrenzt: Grenze zu Tft scharf, zu Siderit flaserig; unterschiedlich dicht; Kristalle mit Hohlraum, POM oder py im Kern; Ekr bis 150 µm; Fossilien vor allem im dichten Siderit
47,90–47,92	(Kristall)tft, S, u, t oder U, fs, sp, lam, z.T. grad	ho, fspt, q, px, Asc, Tst- Sdst,	Chrys	Siderit	ovaler Körper: Zement, flaserig	E	mikr, rhomboedr, reisk, rundl	10–40	Chrys	wenig q, Sp	Ovaler Körper; ovale Pflanzenreste bilden Hohlräume, meist mit einigen Sideritkristallen (bis 300 µm); Siderit im sp Teil des Tfts zoniert, Grenze zu Tft flaserig
48,18–48,20	Sp, fs", u, t, grad zu T, überdeckt von Sp, fs, u, t, lam	p, viel ho, Sanidin, Asc, alt Tkl, q	Chrys, Diat	Siderit	lam, linsig-flaserige Lam well, Ekr	B	rundl, reisk bis rhomboedr, häufig ar	5–30	Chrys, Pol, POM	etwas q, fspt	Im Ton Ekr, Sideritlam setzen oberhalb einer Splam ein; runde Strukturen, die Ton enthalten; Lam im Zentrum mikr, nach aussen gröber; nach oben zunehmend dünne, flaserige Lam in Sp
54,30–54,45	Sp, T, fs', diat, lam bis flaserig	p, q, wenig ho, Sdst, Asc	Diat, Chrys, Schw	Siderit	Kugeln, Risse mit Sphärosiderit	G	rhomboedr Kristalle bilden kugelige ar	1–2, ar: 50–120	Diat	p, py im Zentrum der Risse	Kugeln isoliert oder gruppiert, umgeben von einer Hülle mit SiO ₂ oder OM; gruppierte ar sind entweder alle oder je einzeln von einer Hülle umgeben
55,70–55,85	Tft, S oder U, tft, grad Lam mit Diat-Klast?, lam	ho, px, Asc	Diat, Chrys, Pol	Siderit, Calcit	Zement, Ekr	E2	reisk, rundl, mikr, ar	5–20		py: senkrechte Lins, Asc, ho, p	im Diatomit nur isolierte oder zu lose gepackten Lam angereicherte Ekr calcitische? Blasenfüllungen (150 µm)
70,95–71,07	Tft, S, fg, sp, massig	Asc, p, ho, px, Siltst, Spkl	Diat, Chrys, POM	Siderit	Zement: rundl, fleckig, zoniert, in Asc Ekr	E1	mikr, in Asc oft rhomboedr und relativ groß	5–20	Schw, Diat, POM	Detritus, Geisterstrukturen nach Asc	auch in Tft etwas Siderit; rundl hohle, Pflanzenfragmente
76,20–76,30	Diat/Sp, T, lam, mit wenigen Lam: Fs, u, t, flaserig	q, fspt, gl, py, Siltst, Asc trachytisch	Diat, Chrys, Schw, Lamalg	Siderit	Lins bis Lam, Ekr	A	leistenf- bis reisk, seltener unregelm-rundl	10–60	Diat	sehr wenig q	in einigen Lam rundl Kristalle mit OM-Aussenring; Siderit jeweils an Top einer Ton-Alginitamine, gebunden

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
77,16-77,20	Tft, grad Lam; in Mitte, eine massige Lam, sonst Diat/Sp, lam bis flaserig, wenige Tftlam	blasige Asc, trach, q, p, dgl, ho, etwas Silt- und Tst	viel POM, Diat, Bot, Pol, Chrys, Knochen, Gemulae	Siderit	Zement in mittlerem Tft, Blasenfüllung, Ekr in Asc	E1	leistenf, mikr, rhomboedr, unregelm-rundl	10-80	Diat, Schw	Asc	nur der Tft und einige Asc sind sideritisiert, der siltige Sp ist weitgehend sideritfrei
79,59-79,67	Tft, S, fg, sp, diat, undeutlich lam bis flaserig und grad	Siltst, p, Asc, z.T. mit Sanidin, fspt	Diat, Dino, Pol	Siderit	Groblam, Ekr, dünne Lins bis Lam	E2	unregelm-rundl, wo weniger dicht oft reisk	10-70	Dinos, Pol	Asc, wie Tft	tft Lam zementiert, im Diat dünne Lins und Lam, gebunden an sp-detritische Sublam mit relativ viel POM; in Asc z.T. Ekr
83,01-83,11	Tft, S, fg, massiv	Silt- bis Sdst, q, fspt (p), px, ho, Asc (z. T. trachytisch?), viele Spkl	Pol, Dino, Chrys, Diat, Holz	Siderit	Zement, wo weniger Sp: Ekr, in Asc Blasenfüllung	E1	unregelm-rundl bis reisk, teilweise ar	10-80, isolierte bis 15	Crys, Dino, Pol	Sp, sonst wie Tft	fspt im Siderit stark angelöst, Spkl kaum kompaktiert mit vielen Chrys, einige rhomboedr, zonierte Sideritkristalle
85,12-85,14	nur ganz an Top: Tft, fg, S, darunter, Sp, u, t, fs oder T, undeutlich flaserig lam	wenig p, q, hgl	Chrys, Pol, Dino, Schw, Diat, POM	Siderit	Zement in unterschiedlich dichten Lam	E2	unregelm-rundl, meist ar, z.T. mit Ring von SiO ₂ oder OM	30-150	Chrys, Diat, Dino, Pol, Schw, POM, Lamalg	sehr wenig fspt, q	in Ton weniger Kristalle aber relativ groß und zoniert; z.T. py oder OM im Kristallkern; Kristallgröße variiert in den Lam; in Schlieren phosphatisch; Algen z.T. durch Siderit ersetzt
88,65-88,70	Tft, S, z. T. sp, dadurch flaserig, grob lam	p, px, ho, fspt, Asc, q, dgl, wenig Siltst	Pol, Dino, Schw, Diat, Chrys, POM	Siderit	Zement	E1	unregelm, leistenf, rundl bis rhomboedr oder mikr, teilweise spar	5-70	wenig Diat, Schw, z.T. relativ viel POM	Asc, fspt, dgl	große Sideritkristalle vor allem in Asc; der grad Tft ist am Top sp und der Siderit dort flaserig; im basalen Teil ist er sparitisch; Pseudomorphose nach ho?: ca.600 µm
92,42-92,46	Tft, S, u, vier grad Lam, die unteren drei sp, dazwischen z.T. flaserig, S, U, fg, sp	fspt, px, viel ho, fspt	Schw, Diat, Chys, POM	Siderit	gradueller Übergang zu Siderit, zwei grad Lam oben mit Ekr	D1, A, C	reisk, unregelm-rundl, unregelm, leistenf	<5-100	etwas POM	Asc, fspt, q	ein sandgroßes Mineralkorn, vermutlich ho, ersetzt durch Siderit; sehr abrupter Lam-Abschluss, darüber nur Ekr
92,60-92,63	unten Tft, S, fg, sp, grad, dann Sp, lam mit grad tft Lam, oben Kristall(Tft)	bas Asc, ho, dgl, p, Siltst, Sdst, Sanidin?	POM, Pol	Siderit	gradueller Übergang, Lam, Lins, Ekr in Asc	D1	leistenf, unregelm, unregelm-rundl, sprärullitisch	<5-150		Asc, in Tft meist nicht kompaktiert	zwischen den Kristallen OM, kein POM, zwei von Sideritlam überdeckte, grad Lam
94,47-94,54	Sp, u, fs, ms, tft, sp, 2-3 grad Lam, überdeckt von Tft, u, fs	fspt, Sdst, q, ho, Trachyt, dgl, Spkl, Sanidin, Asc	Pol, Diat, POM, viele Chrys	Siderit	gradueller Übergang, isolierte Lins	D1, C	leistenf, unregelm bis unregelm-rundl	<10 -50	Diat, Chrys	Asc	zwischen den Asc Lamalg; in der überlagernden Splam sind nahe der Untergrenze einige Asc sideritisiert

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
100,37–100,40	Diat/Sp, fein lam, Sp, fs', in der Mitte Diat, fs, flaserig, grad zu Diat	q, p, ho, dgl, Asc	Diat, Chrys, POM, Schw, Knochen	Siderit	Zement in der Umgebung von Knochen	F	reisk, spar, unregelm	<10–50	Diat, Chrys	sehr wenig q, viel py, verwachsen mit Siderit	an der Basis Siderit, dann Pyritlage, dann 2 zementierte Diatlam, Knochen, darüber Halbkugel mit Verwachsung Siderit-py, oberhalb und seitlich isolierte ar; Sideritkristalle z.T. im Kern py
100,54–100,60	Diat/Lamalg, fs', fein lam, eine Lam: fs', eine andere tft	Asc, fspt, Tst, Sdst, ho, py, dgl, q,	Schw, Diat, Chys	Siderit	Lam, eine dick und flaserig, sonst dünn	A	unregelm-rundl, bis leistenf	10–30	Diat, Chrys, relativ viel POM	einzelne q	Siderit direkt unter den Alginitsublam im Diat; die massige Lam enthält etwas mehr Fremdmaterial, relativ wenig POM und ist in Fasern weniger dicht mit 60-70 µm großen Hohlräumen
101,93–101,97	(Kristall)Tft, darüber Diat, tft, fs, grad zu Diat, überdeckt von Diat/Sp, fs'	Tft: ho, p, Silt- bis Sdst, Asc, viel q, hgl	Schw, Diat, Chrys, Pol, POM	Siderit	Tft, diat, grad zu Siderit, Ekr	D2	unregelm-rundl, meist leistenf	10–50 (80)	Diat, POM, Chrys	q, Asc, hgl, ho	in der untersten Lam des überlagernden Diat Ekr
102,65–102,66	Diat/Lamalg, fs, zu Diat grad, darüber: Diat/Lamalg, fs, fein lam	Tft: Asc, fspt p, Tst, q, dgl	Schw, Diat, Chys, POM	Siderit	Diat, grad zu Siderit, Ekr	D2	reisk, unregelm	20–40; in Diatomit <10	Diat	sehr wenig q, fspt	
139,85	Sp, verkieselt, Diat, lam, eine Lam tft: S, U	Tft: q, Sdst, Tst, Asc, fspt	Diat, Pol	Siderit	Lam zoniert, Lins	H	rundl, selten reisk bis rhomboedr	10–30	Pol	Diat, Chalcedon, viel py	in vielen Lam zunächst Ekr, lagenweise angereichert, dicht unter der Alginittlam, schnell zu Siderit grad; S-parallele Klüfte mit SiO ₂ und Klasten des sideritischen Sp; Kavernen mit mehreren Generationen SiO ₂ ; Pol zerdrückt
141,01–141,12	Tft, fg, S, massig	ho, Sandin, p, Siltst, Asc, trachytisch		Siderit	Zement, untersch dicht, in Asc Ekr	E1	rhombedr, unregelm, seltener reisk, oft ar	10–60	Pol	sehr wenig Tft	einige ar enthalten POM im Kern oder einen zentralen Hohlraum
Enp INKL	Sp, fs, U, t, flaserig	q, ho	Diat, Pol, Dino, Schw, POM	Siderit	Lins, Lam aus Lins, Lam, eine Lam aus knöt Lins	A	mikr, reisk, unregelm-rundl, ar	<10, ar bis 40	POM, Pol, Diat, Dino	q, ho, py	die Lam aus knöt Lins ist durch Lamalg untergliedert
Eckfeld											
171 üb Ka–LH	Sp, fs, u, t, grad zu T, überdeckt von T, lam	q		Siderit	Lam	B	mikr, ar	< 20			die Lam überdecken grad Sp

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
111 üB Ka-LH	Sp, T oder T, fs, u, fein lam bis flaserig	q, Siltst, Tst	Pol, Bot	Siderit	eine dicke, ebene Lam, dünne Lins und Lam, Ekr	A	mikr, unregelm-rundl bis reisk	5-15; ar: bis 20	POM, Pol	q, gl, in der ebenen Lam nur wenig	in der dicke Sideritlamine: eine ovale (800 µm), sowie an Top und Basis kleinere runde (100 µm) Strukturen mit mikr Siderit; Lam zoniert, an Top und Basis dichte Lage, im zentralen Teil viel Porenraum, Kristalle mit POM in Kern
92 üB Ka-LH	Sp, T oder T flaserig, fs, u, fein lam bis flaserig	q, hgl, Sdst, Tonkl, py	Pol, Lamalg	Siderit	linsige Lam und Lam, z.T. gruppiert, meist well	A	mikr, reisk, rhomboedr, oft ar	5-10; ar: 20-25	viel POM vor allem in Resdiment, Pol	q	Siderit vorwiegend in POM-reichen Lam, Lam-Mächtigkeit wechselt: teilweise girlandenartig; in flaserigen knöt Lins, schlierige Tonlagen bis Lins mit weniger dichtem Siderit
45 üB. Ka-LH	Sp, T und T, fs u bis T, fs" u flaserig, fein- bis flaserig lam	q, hgl, Tst, Sdst, py	Pol, Lamalg, Bot, POM	Siderit	Lins, eine Lam	A	unregelm-rundl bis reisk, rundl ar	5- 20; ar: 20-25	POM, Pol	q, Tm	Lins oft zu Lam angereichert, in den Resedimenten knöt Lins
40 üB. Ka-LH	Sp, T oder T, u, fs, flaserig, fein lam bis lam, teilweise well	q, hgl, Tst, alt Asc?, py	Pol, Lamalg, Bot, POM	Siderit	Lins, dünne und eine dicke ebene Lam, Lam aus Lins	A	unregelm-rundl, mikr	5-10; ar: 20-25	Pol	q, in der dicken Lam py und nur wenig q	an Top und Basis der ebenen Lam runde Strukturen mit py, bis auf Top- und Basislage, relativ viel Porenraum, py begrenzt im Sdierit ovale Strukturen mit bis zu 200 µm Durchmesser
13 üB. Ka-LH	(Sp) U, s, oft flaserig, mit einzelnen Tonlam bis -flasern	q, fspt, gl , Tkl, Tst, py	Pol, Lamalg, Bot, POM	Siderit	Zement, in Ton, Ekr und ar	E	unregelm-rundl, reisk, oft ar	2-20; ar: 20-30	POM, Pol, Chrys, Bot	teilweise sehr viel q, gl, Tst	POM vor allem in siltig-feinsandigen Lam, dort neben Zement auch knöt Lins
3-10 üB. Ka-LH	Sp, t, u, fs", und fs' lam, teilweise flaserig, einzelne Tonlam	q, wenig fspt, gl, py	Pol, Lamalg, Bot, POM	Siderit	Lins, Lam aus Lins, eine well Lam	A	mikr, unregelm-rundl, ar	< 10; ar: 20-30	POM, Pol	wenig q	well Lam mit wechselnder Mächtigkeit
3 üB Ka-LH	Sp, T, fs, flaserig lam, mit einigen Splam, fs, flaserig	q, gl, Siltst , py	Pol, Lamalg, Bot, POM	Siderit	eine Lam, viele dünne Lins und Ekr	A, C	mikr, rundl bis reisk, oft ar	2-10; ar: 20	POM, ein Pol	wenig q, gl	Siderit vorwiegend in den gröbereren, seltener in den Tonlam; Lins teilweise perl
16 u Ka-LH	Sp, T, u", fs oder fs", u eben bis well lam, z.T. flaserig	q, hgl, Tst, Sdst, alt Asc, py	Bot, Pol, Tetr?, POM	Siderit	zwei wellige, eine ebene Lam, Lins	A	rundl, bilden ar, seltener reisk	5; ar: 20	POM, Pol	q, Tst, gl, py	im zentralen Teil der unteren, dickeren Lam sehr undeutliche, ovale bis runde Strukturen bis zu 200 µm, z. T. von py umgeben; auch die obere dünne Lam enthält py, sie besteht aus zwei durch Sp abgegrenzten Sublam
34 u Ka-LH	Sp, T, fs", u', lam, flaserig	q, hgl, Sdst, Tst	Bot, Pol, Tetr?, viel POM	Siderit	ar lose verteilt in Ton, eine well Lam	A, C	rundl?, vorwiegend ar	5; ar: 20	POM, Pol	q	

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
65 u Ka-LH	Sp, T und T, sp, fein lam, im Wechsel mit U, fs', t, lam, flaserig	q, gl, Tst	Pol, POM, Bot, Chrys?	Siderit	Lins, eine well Lam die auskeilt	A, C	rundl bis reisk	< 10 µm	POM, Pol	wenig q	Lins lang bis knöt, meist an sp Sublam gebunden, seltener im Ton
110 u Ka-LH	Sp, T und fs", u, z. T. well lam, sandige Lam flaserig	wenig q, gl, Tst, Siltst	POM, Bot, Pol, Lamalg	Siderit	Lam und Lins wechselnder Mächtigkeit, viele Ekr	E	mikr rundl ar	5; ar: 10-30	z. T. viel POM	etwas q, Tst, Siltst	in Tonlam oft viele isolierte ar; in einer flaserigen Resedimentlam auch Sideritlins, mikr
E7 11,46	Sp, T, fs", fein lam, Rutschung	wenig q	POM	Siderit	Lam	A	mirkr	?	POM	sehr wenig q	Lam teilweise aus knöt Lins
E7 11,49	Sp, T, lam, fs", z. T. flaserig	wenig q	wenig POM	Siderit	Lam und Lins, Zement, Lam aus Lins	A, E	rundl, reisk, ar	<10; ar: 20-30	meist viel POM	z.T. mehr q als in Hintergrund	in den Tonlam ar isoliert; Lam sind stets an organreichere Spsublam gebunden; Lam teilweise aus knöt Lins
E7 21,41	Sp, T, u, fs', dunkel, lam, z. T. etwas flaserig	q, Tst, Siltst, hgl	POM, Bot, Pol, Lamalg	Siderit	Lins und eine Lam aus Lins, Ekr	A, C	rundl, reisk	<10	POM, Pol	hgl, q, Tst	Lam aus knöt Lins, nur durch dünne, Splam voneinander abgegrenzt
E7 29,02	Sp, fs, u, teilweise fs', zwei flaserige Groblam, eine grad	Asc?, q, hgl, Siltst, Tst	Bot, Pol, Tetr	Siderit	Zement, isolierte Lins	E	rundl, reisk, in Klasten z.T. rhomboedr	<5-10 (15)	POM, Pol	q, hgl, blasige Asc, Tonkl	das sideritzementierte Sediment ist grad, durch unterschiedlich dichten Siderit flaserig; im Schwarzpelit darüber kleine Sideritlins, die nach oben weniger und kleiner werden
Messel											
G8/9 60-90 üb. α	Sp, t, fs", viel OM, dadurch dunkel, relativ undeutlich fein lam	sehr wenig q, rundl Strukturen	Pol, POM	Siderit	eine Lam aus knöt Lins	A	meist reisk, seltener rundl	5-(30)	POM, Pol, Chrys?	sehr wenig q, py	zwischen den Lins dünne Lagen von Sp
G8/9 30-60 üb. α	Sp, t, fs", viel OM, dadurch dunkel, flaserig bis undeutlich lam	wenig q, rundl Strukturen, Sdst	Tetr, Knochen	Sidert	Lam, zoniert, lange dünne, knöt Lins	A	reisk, rundl, rundl ar	1-10; ar: bis 20	POM, Pol	sehr wenig q, py	rundl ar teilweise mit zentralem Hohlraum, Lam durch Kristallform und Oxidation zoniert
IN26 8,37-8,49	Sp, t, u, fs bis ms", flaserig bis lam, mit einer Sandfeinlam, grad	Asc (alteriert), q, Sdst, Tst, gl	Lamalg, Tetr, Pol, POM, Bot	Siderit	Lam, grad, mit viel Siderit, knöt Lam, viele Lins, z. T. well, Ekr	A, C	rundl, reisk?	2-10	POM, Pol	in der grad Lam viel Asc, q, gl	
IN26 30,25-30,30	Sp, t, fs, durch viel OM, dunkel, flaserig	q, p, pyr, alt Asc, Tst	Tetr, Pol, Lamalg, Bot	Siderit	1 cm, Zement, Lins	A, E	rundl bis reisk	1-20 (ar)	viel POM, Alginit (Tetr), Pol	Asc, q, py, in Schlieren angereichert	dünne Splagen grenzen knöt Lins ab; runde, fluoreszierende Strukturen von 20 µm Durchmesser

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
IN27 41,10–41,14	Tft, S, fg, massig	Asc bis Lap, q, p, gl, Silt-, Sdst, Grano	Inertinit	Siderit	Zement, Porenfüllung	E	leistenf, rundl oder rhomboedr	20–100 (<10)	Inertinit	q, fspt, Asc bis Lapilli, Sdst	Siderit bildet teilweise Anwachssäume; wo Klaster ersetzt sind bildet mikr Siderit unregelm-rundl ar
FB01 4,98	Sp, T, fs'/Lamalg, fein lam, eine Lam flaserig: T, fs'	wenig q, rundl Strukturen	Bot	Siderit	Lam, z. T. flaserig, Lins, Ekr	A, C	reisk, mikr	< 10	POM	runde (Bot?)	Siderit immer in der Tonsublam, meist nahe der organikreichen Sublam; Laminenmächtigkeit variiert
FB01 9,98	Sp, T, u, fs'; meist flaserig, fein lam, durch viel OM dunkel	wenig q, rundl Strukturen	viel Bot, Lamalg, POM	Siderit	dünne Lam, Doppellam; perl Lins, wenige Ekr	A, C	meist mikr, rundl, reisk	5–50 (ar)	POM	sehr wenig q, py	untere Sublam einer Doppellam mit runden, hohlen Kristallen oder py in Kristallkern; obere Sublam mikr; eine andere Lam nur mit runden; alle Lam und Sublam an der Basis mikr
FB01 10,95	Sp, T, fs'; flaserig fein lam, eine Sandfeinlam	in Sandlam: fspt, q, alt Asc	Bot?	Siderit	Lam gruppiert, well, Lins, viele Ekr	A, C	mikr, reisk, rundl	<5–10	POM	py in Flecken, einzelne q, Spkl, grünliche Flecken	eine Sublam oft größer als die übrige(n), in einer dieser Sublam wenige rundl Strukturen mit py in Kern (100 µm); Sublam halten i.d.R. nicht aus, wechselnde Mächtigkeit
FB01 13,31	Sp, T, fs'; sehr dunkel durch OM, fein lam bis flaserig	wenig q, rundl Strukturen	Bot, POM	Siderit	Lins, Lam, z. T. gruppiert, oft well, Ekr		mikr, reisk, rundl	<5–10	POM, Bot, Chrys?	sehr wenig q, Spkl	vor allem im oberen Teil viele kleine Lins; z. T. Bot ersetzt
FB01 35,11	Sp, T, fs'; feinlam, einige Lam und eine Groblam, flaserig: fs'	q, alt Asc, hgl, Tst	Bot, POM	Siderit	wenige Lins, Lam aus perl oder knöt Lins, eine grad		mikr, reisk, selten rundl, rundl ar	<5–15, einzelne bis 50	POM	py, q, gl, Lap, Grano	Klaster oft in knöt Lins der Lam; bei ersetzendem Wachstum vor allem große Kristalle, seltener mikr Lins; Sideritlam ausschließlich in siltig-feinsandigen Lam
Prinz von Hessen											
15,07–15,12	Sp, fs', ms, u, grad zu u, fs, überdeckt von Sp, lam, meist fs, selten T	rundl (Asc), q, dgl, p, POM, Spkl	Diat, Pol, POM	Siderit	Lam, z. T. aus Lins, Lins	B, C	leistenf, rundl, teilweise ar	10–(40)	sehr wenig OM, Diat	wenig q	Resediment mit Lins, überdeckt von Lam, die nach oben flaseriger und dünner werden, teilweise py im Kern von Sideritkristalle
24,16–24,20	(Sp), U, fs, t, flaserige Groblam, selten fein lam	q, Opal-CT?, hgl, py, Tst	Crys, Pol, viel POM, Lamalg, Bot	Siderit	Lam, Lins, Zement	E	rundl, reisk, seltener rhomboedr	2–15	q, Opal-CT?, hgl, py, Tst	Crys, Pol, viel POM, Lamalg, Bot	in Resediment Zement und Lins; einzelne runde Kristalle im Zement, die Chrys ersetzen und vermutlich aus Calcit bestehen
33,10	Sp, u" und U, fs' im Wechsel mit T, fs', grob lam, z.T. flaserig	q, fspt, Tst?	wenige Pol	Siderit	Ekr, ar, ersetzend,	C, (E)	reisk, rundl, selten rhomboedr, ar	10–20			ar isoliert in den Klaster oder dicht

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
Groß-Zimmern											
20,10	Diat/Sp, fs (in Sp), stark wellig lam bis flaserig, z.T. grad zu T	q, Asc, stark alt	sehr viele Chrys, Diat, POM	Siderit	Lins, seltener Lam, oft Ekr	A	reisk, unregelm, seltener rundl	10–20	POM	sehr wenig q	in Tft Lam isolierte Ekr, sonst Lins oder zerrissene Lam, meist am Übergang zu OM Lam; wenig dicht
Offenthal											
17,80	Sp, s ⁻ , seltener s ⁺ , flaserig	fspt, p, q, hgl, py, Sdst	Chrys, Bot, Stengel	Calcit	knöt Lins, Zement	E	leistenf, rundl, meist rhomboedr	5–150	POM, Stengel	wie Hintergrund aber deutlich weniger	Karbonatkristalle fluoreszieren; Stengel: Durchmesser: ca. 20 µm, Länge: bis mehrere 100 µm; Geisterstrukturen
18,40	lam bis flaserig			Calcit, Siderit	Zement, bildet Lam bis Lins	E	rhomboedr, unregelm, selten rundl	5–150	POM	q, fspt, hgl	Geisterstrukturen; Karbonatkristalle fluoreszieren; runde, hohle mit organischer Membran (bis 300 µm), umgeben von Calcit
Baruth											
65,77	Diat/Sp, fs und relativ viel OM in der Spsublam, fein, etwas well lam	in Sp: q, fspt, hgl	viel POM, Bot, Chrys, Diat, Pol, Lamalg	Siderit	Lins bis Lam, Ekr	All	mikr, reisk bis rundl, unregelm ar	10–15	Chrys, Diat, dunkle Sublam, viel POM	q	Sid fast stets im Grenzbereich von Diat/Sp, an Top oder Basis der Diatsublam, seltener komplett sideritisch, in Lamalg vorwiegend Ekr und ar; wo mehr Bot und weniger Detritus kaum Siderit
71,17	Diat/Sp, fs, relativ viel POM in der Spsublam, fein, etwas wellig lam	in Sp: q, fspt, hgl	POM, Diat, Chrys	Siderit	Lins bis Lam, Ekr	All	rundl, reisk, rundl bis knöt, ar	10–15; ar: bis 30	POM, Diat, Chrys	wenig q, hgl, viel py	Lins und Lam in der diat Sublam, die diese oft ganz, z. T. aber auch nur teilweise ausfüllen; in Spsublam meist Ekr; Lam enden auf einer Seite abrupt
145,75	Sp, T, fs und Fs, u, t, well lam, oft flaserig	q, fspt, hgl, alt Asc, py	POM, Pol, Chrys	Siderit	Lam, wellig, gruppiert	Al	rundl bis reisk, rundl ar	2–10; ar: 15–40	POM, Chrys, wenig Pol	Spkl, wenig q, py	Lam oft zerbrochen, mit runde bis ovale Hohlräume, oft POM in Kristallkern, zwischen Sublam Sp; Lam durch Oxidation und Kristallform zoniert
157,50	Sp, T, fs ⁻ , fein, flaserig lam, im Wechsel mit Fs, u, t	q, fspt, hgl, alt Asc, py	POM, Pol, Diat, Chrys	Siderit	gruppierte Lam, knöt Lins	Al	rundli bis reisk, ar, mikr	5–15; ar: bis 20	wenig POM	sehr wenig q, rundliche Klasten	Lam zoniert mit wenigen ovalen Strukturen; z. T. POM im Kern von ar; zwischen den Sublam Sp
164,24	Sp, diat, sp, fs, fein lam, im Wechsel mit Fs, U, t Lam, eine Sandlam	q, fspt, hgl, alt Asc, py	POM, Pol, Diat, Chrys, Lamalg, Schw	Siderit	gruppierte Lam, oft well, dünne Lam, perl Lins, Ekr	Al	rundl bis reisk, rundl ar	5–15; ar: bis 30	POM, Diat, Chrys, Pol Schw	in dicken Lam q und andere wie in Hintergrund, sonst wenig	Lam im feinlam Sp, z. T. durch Oxidation zoniert; Sp zwischen den Sublam mit viel POM und Detr; z. T. rundl Hohlräume mit POM; gruppierte Lam untersch well, z.T. überschoben
170,19	Sp, oben ms-fs ⁻ , dann Sp, fs, lam, unten T, lam	q, fspt, hgl, alt Asc, Tstkl, Siltkl	Bot, Chrys, Pol, POM	Siderit	eine dicke Lam, darüber Zement	Al	rundl bis reisk, rundl ar	5–10; ar: bis 20	POM	In Zement: q, fspt, hgl, alt Asc, Tst, Siltst	Lam mit vielen Poren, oft größer als ar, zoniert, an Top und Basis dicht; in zementiertem Sediment viel POM und Sideritlins

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Krystalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
231,28	Sp, U, fs", lam, z. T. grad, überdeckt von Lamalg, oben Tft Groblam	q, fspt, gl, Tst, Siltst, Grano, viele alt Asc	Bot, Chrys, POM, Lamalg	Siderit, Calcit	Lam und Lam, grad zu Siderit, jeweils aus Lins	A, D	reisk, rundl, sphäruel oder rhomboedr	10–150	POM	Asc	sowohl in Lam als auch in den grad Lam wird Asc ersetzt bei vollständigem Ersetzen oft mikr; kleine Kr vermutlich Siderit, große Calcit; einige ar mit zentralem Hohlraum
Stößchen											
S1 1.9	Seekreide			Aragonit	flaserig		nadel- bis reisk	5	große Bot, Lamalg, POM	relativ viel q (5%), Tst	Bot: 60-80%, flaserig, da Resediment
S1 1.13	Seekreide			Calcit	lam bis massig		rhomboedr	5–40			
S1 2.1	Seekreide			Aragonit	fein, leicht well lam oder flaserig		nadelf		Bot, POM, Lamalg	sehr wenig q, Mn, Fe	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resedimente
S1 2.2	Seekreide			Aragonit	fein lam oder flaserig		nadelf		Bot, POM, Lamalg		Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resedimente
S1 2.4	Seekreide			Aragonit, Calcit	fein lam, zwei flaserige Lam		nadelf, rhomboedr	Calcit: 15; Aragonit: 5–10	Bot, POM, Lamalg	1-2 q, py	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.5	Seekreide			Aragonit	fein lam oder flaserig		nadelf	5–10	Bot, POM, Lamalg		Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.6	Seekreide			Calcit	linsig bis fein lam		rhomboedr	10–15	Bot, POM, Lamalg		
S1 2.7	Seekreide			Aragonit	linsig bis fein lam oder flaserig		nadelf, rhomboedr	5–10, in Lins bis 100 µm	Bot, POM, Lamalg	sehr wenig q, py	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.8	Seekreide			Aragonit, Calcit	fein lam oder flaserig		nadelf, rhomboedr	2–10	Bot, POM, Lamalg	sehr wenig q	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.12	Seekreide			Aragonit	fein lam oder flaserig		nadelf, wenige Rhomboeder	15–20	Bot, POM, Lamalg	sehr wenig q	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.13	Seekreide			Aragonit	fein lam oder flaserig		nadelf	ca 10	Bot, POM, Lamalg	q, gl, Tst	Klasten fast ausschließlich in den flaserigen Lam
S1 2.14	Seekreide			Aragonit	fein lam oder flaserig		nadelf	ca 10	Bot, POM, Lamalg	sehr wenig q	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.15	Seekreide			Aragonit	fein lam oder flaserig		nadelf	<10	Bot, POM, Lamalg	wenig q	Lam durch Intraklasten und viel Bot flaserig: Resediment
S1 2.18	Seekreide			Aragonit	massig		nadelf	<10	Bot, POM, Lamalg	relativ viel q; alt Siltst	
FB											
21,05	Sp, T, fs", lam	wenig q, viel py	Bot, viel POM, Knochen	Siderit	knöt Lins, Zement		rundl, reisk oder rhomboedr	2–10	wenig Bot, POM	einzelne q, py	in der oberen Hälfte fein lam, in der unteren massig-flaserig durch knöt Lins

Probe	Hintergrundsediment			Karbonat							
	Lithologie	Mineralgehalt	Fossilien	Mineral	Anreicherung	Typ	Kristalle		Fossilien	Mineralgehalt	Bemerkungen
							Form	Größe [µm]			
21,40	Sp, in schlieren fs, eben lam oder flaserig	viel py, in schlieren relativ viel q	POM, Bot, Schalenrest	Siderit	Lins lang bis knöt		mikr, unregelm rundl oder reisk	<<10 (bis 30)	viel Bot, POM	py, q	Siderit nur im flaserigen, POM-reichen Sp; knöt Lins ersetzen Bot
23,00	Sp, T, fs ⁻ , well lam	py, q	extrem viel Bot	Siderit	eine Lam aus knöt Lins, Lins: knöt bis lang		unregelm-rundl, reisk, seltener rhomboedr	2-10	viel Bot, POM	py, q	Lam mit sehr viel POM und Bot, daher sehr flaserig, sie endet an einer Rutschungsstruktur; Bot oft sideritisiert
24,67	Seekreide, t			Calcit, Aragonit	fein lam, 5 flaserige Groblam		Aragonit: nadelf; Calcit: rhomboedr	Calcit: 10-15; Aragonit: 3-8	Bot, POM	py; q, Ngest	Detritus fast ausschließlich in flaserigen Groblam, eine davon ist grad
25,33	Seekreide, t			Calcit, Aragonit	sehr fein bis fein lam, flaserige Lam		Aragonit: nadelf; Calcit: rhomboedr	Calcit: 15-20; Aragonit: 3-8	meist sehr wenig Bot	pyr, q, Ngest	an der Basis des Schiffs reine Calcitlam, Bot und Detritus vorwiegend in Resedimentlam
27,50	Seekreide, t			Aragonit; Calcit	sehr fein lam		Aragonit: nadelf; Calcit: rhomboedr	Calcit: 15-20; Aragonit: 3-8	ca 50 % Bot	py	in einigen sehr dünnen (mehrere Kristalle mächtigen) Lam nur Calcit; POM
28,78	Seekreide, t			Aragonit	sehr fein lam, zwei flaserige Lam		Aragonit: nadelf; Calcit: rhomboedr	<10	viel Bot, POM	sehr wenig q, py	relativ viele Lamalginitlam, viel Calcit
32,03	Seekreide, t			Aragonit; Calcit	sehr fein lam, zwei flaserige Lam		Aragonit: nadelf; Calcit: rhomboedr	Calcit: 15-20; Aragonit: 3-8	viel Bot, meist klein, POM	sehr wenig q, hgl, py	q und gl fast ausschließlich in Resedimentlam, an der Lamienbasis teilweise Calcit
33,33	Seekreide, t	q, hgl, Tst		Aragonit, Calcit	sehr fein lam flaserige Lam		Aragonit: nadelf; Calcit: rhomboedr	Calcit: 15-20; Aragonit: 3-8	wenig Bot, POM, Pol	q, fspt, hgli, Sdst, Tst, py	auch in den Alginitlam relativ viel q; einige Lam calcitisch, Resedimentlam teilweise mit Calcit
34,10	Seekreide, t"	q, Tst	Bot	Aragonit	Lins, dünne Lam, Ekr		Nadeln	<10?	< 50% Bot, POM	q	sehr wenig Karbonat

Anhang E:
Elementanalysen

Anhang E1: Mikrosondendaten. Dargestellt sind die Rohdaten, ihre Summe einschließlich CO₂, der Gehalt der Elemente Fe, Mn, Ca und Mg, umgerechnet in mol, sowie ihr sowie der prozentualer Anteil am Siderit. Mg wurde dafür komplett dem Siderit zugerechnet, eine eventuelle Beteiligung an anderen Minerale wurde ausser acht gelassen (vgl. Kap.6).

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%				
Enspel																				
Enp 9,02-9,12	52.60	1.22	2.56	0.20	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	91.67	0.732	0.022	0.036	0.005	92.07	2.74	4.58	0.62	
Enp 9,02-9,12	50.13	1.29	2.36	0.18	0.01	0.09	0.14	0.06	0.00	0.00	87.75	0.698	0.023	0.034	0.004	91.97	3.03	4.42	0.57	
Enp 9,02-9,12	52.52	1.30	2.46	0.14	0.02	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	91.43	0.731	0.023	0.035	0.003	92.22	2.92	4.41	0.44	
Enp 9,02-9,12	52.36	1.31	2.41	0.15	0.02	0.08	0.09	0.04	0.00	0.00	91.30	0.729	0.023	0.034	0.004	92.24	2.96	4.34	0.47	
Enp 9,02-9,12	52.30	1.27	2.67	0.20	0.02	0.06	0.14	0.00	0.00	0.00	91.63	0.728	0.023	0.038	0.005	91.73	2.85	4.78	0.64	
Enp 9,02-9,12	51.89	1.22	2.54	0.13	0.05	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	90.35	0.722	0.022	0.036	0.003	92.21	2.78	4.61	0.40	
Enp 9,02-9,12	52.65	1.23	2.60	0.13	0.04	0.07	0.00	0.04	0.00	0.00	91.80	0.733	0.022	0.037	0.003	92.20	2.76	4.65	0.39	
Enp 9,02-9,12	52.32	1.34	2.68	0.16	0.00	0.04	0.16	0.05	0.00	0.00	91.75	0.728	0.024	0.038	0.004	91.71	3.01	4.80	0.48	
Enp 9,02-9,12	47.49	1.20	2.46	0.21	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	83.21	0.661	0.021	0.035	0.005	91.47	2.96	4.84	0.72	
Enp 9,02-9,12	49.88	1.15	2.55	0.17	0.05	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	87.13	0.694	0.021	0.036	0.004	91.94	2.72	4.80	0.54	
MW	51.41	1.25	2.53	0.17	0.02	0.05	0.05	0.03	0.00	0.00	89.80	0.716	0.022	0.036	0.004	91.98	2.87	4.62	0.53	
SD	1.71	0.06	0.11	0.03	0.02	0.02	0.07	0.02	0.00	0.00	2.88	0.024	0.001	0.002	0.001	0.26	0.12	0.18	0.11	
Enp 9,20-9,35	51.08	1.29	1.74	0.30	0.09	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	88.39	0.711	0.023	0.025	0.008	92.78	3.00	3.23	0.98	
Enp 9,20-9,35	53.61	0.92	2.76	0.19	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	93.12	0.746	0.016	0.039	0.005	92.52	2.03	4.87	0.59	
Enp 9,20-9,35	55.62	0.96	2.70	0.15	0.05	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	96.25	0.774	0.017	0.038	0.004	92.91	2.05	4.61	0.44	
Enp 9,20-9,35	54.50	1.00	2.36	0.11	0.04	0.09	0.00	0.04	0.00	0.00	93.97	0.759	0.018	0.034	0.003	93.35	2.19	4.13	0.34	
Enp 9,20-9,35	54.43	1.04	2.17	0.13	0.00	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00	93.49	0.758	0.019	0.031	0.003	93.50	2.29	3.81	0.40	
Enp 9,20-9,35	53.17	1.21	1.88	0.14	0.05	0.06	0.14	0.01	0.00	0.00	91.56	0.740	0.022	0.027	0.003	93.47	2.73	3.38	0.43	
Enp 9,20-9,35	53.20	2.13	1.67	0.20	0.04	0.08	0.08	0.01	0.00	0.00	93.01	0.740	0.038	0.024	0.005	91.73	4.71	2.94	0.62	
Enp 9,20-9,35	49.44	2.51	1.75	0.25	0.03	0.10	0.10	0.03	0.00	0.00	87.93	0.688	0.045	0.025	0.006	90.07	5.86	3.26	0.81	
Enp 9,20-9,35	44.78	3.12	2.08	0.38	0.02	0.11	0.16	0.03	0.00	0.00	82.37	0.623	0.056	0.030	0.009	86.83	7.75	4.12	1.30	
Enp 9,20-9,35	53.45	1.91	1.64	0.30	0.07	0.15	0.00	0.01	0.00	0.00	93.25	0.744	0.034	0.023	0.007	91.98	4.21	2.88	0.93	
Enp 9,20-9,35	52.18	2.06	1.54	0.31	0.03	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	91.11	0.726	0.037	0.022	0.008	91.64	4.64	2.76	0.96	
Enp 9,20-9,35	53.18	1.56	1.95	0.18	0.02	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	92.29	0.740	0.028	0.028	0.004	92.50	3.48	3.46	0.56	
Enp 9,20-9,35	53.04	1.14	2.03	0.21	0.07	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	91.56	0.738	0.020	0.029	0.005	93.13	2.56	3.64	0.66	
Enp 9,20-9,35	53.82	1.19	2.38	0.17	0.04	0.08	0.00	0.02	0.00	0.00	93.33	0.749	0.021	0.034	0.004	92.68	2.63	4.19	0.51	
Enp 9,20-9,35	52.92	1.89	1.68	0.19	0.03	0.10	0.12	0.00	0.00	0.00	92.17	0.737	0.034	0.024	0.005	92.20	4.22	2.99	0.59	
Enp 9,20-9,35	53.56	1.31	1.86	0.20	0.05	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	92.36	0.745	0.023	0.026	0.005	93.16	2.92	3.30	0.61	
Enp 9,20-9,35	54.41	1.85	1.82	0.21	0.00	0.11	0.15	0.03	0.00	0.00	94.84	0.757	0.033	0.026	0.005	92.19	4.02	3.15	0.64	
Enp 9,20-9,35	50.76	2.48	1.84	0.31	0.05	0.07	0.12	0.00	0.00	0.00	90.23	0.706	0.044	0.026	0.008	90.04	5.64	3.33	0.99	

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 9,20-9,35	54.59	1.16	2.91	0.13	0.00	0.13	0.00	0.04	0.00	0.00	95.33	0.760	0.021	0.041	0.003	92.10	2.51	5.02	0.38
Enp 9,20-9,35	51.93	1.33	1.88	0.21	0.09	0.24	0.00	0.05	0.00	0.00	90.19	0.723	0.024	0.027	0.005	92.84	3.05	3.43	0.68
Enp 9,20-9,35	48.51	1.55	1.40	0.29	0.36	0.49	0.00	0.03	0.00	0.00	85.25	0.675	0.028	0.020	0.007	92.51	3.79	2.73	0.98
Enp 9,20-9,35	54.11	1.35	2.21	0.09	0.00	0.05	0.13	0.03	0.00	0.00	93.70	0.753	0.024	0.031	0.002	92.89	2.97	3.88	0.26
Enp 9,20-9,35	54.57	1.34	1.91	0.16	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	93.93	0.760	0.024	0.027	0.004	93.26	2.93	3.33	0.47
Enp 9,20-9,35	54.40	1.36	2.20	0.18	0.01	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	94.24	0.757	0.024	0.031	0.004	92.66	2.97	3.83	0.55
Enp 9,20-9,35	52.73	1.00	2.32	0.14	0.06	0.16	0.08	0.00	0.00	0.00	91.31	0.734	0.018	0.033	0.003	93.12	2.26	4.19	0.43
Enp 9,20-9,35	54.97	1.16	3.04	0.16	0.02	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	96.11	0.765	0.021	0.043	0.004	91.86	2.48	5.19	0.46
Enp 9,20-9,35	54.77	1.13	2.86	0.17	0.04	0.04	0.20	0.04	0.00	0.00	95.73	0.762	0.020	0.041	0.004	92.14	2.44	4.91	0.51
Enp 9,20-9,35	54.60	1.11	3.20	0.15	0.02	0.10	0.12	0.00	0.00	0.00	95.85	0.760	0.020	0.045	0.004	91.68	2.39	5.49	0.45
Enp 9,20-9,35	54.71	1.28	4.09	0.29	0.01	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	98.00	0.761	0.023	0.058	0.007	89.62	2.69	6.84	0.85
Enp 9,20-9,35	53.92	1.10	2.59	0.13	0.02	0.09	0.14	0.00	0.00	0.00	93.70	0.750	0.020	0.037	0.003	92.65	2.42	4.55	0.38
Enp 9,20-9,35	52.69	1.10	3.72	0.17	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	93.48	0.733	0.020	0.053	0.004	90.52	2.42	6.53	0.53
Enp 9,20-9,35	54.59	1.13	2.38	0.12	0.01	0.11	0.00	0.02	0.00	0.00	94.34	0.760	0.020	0.034	0.003	93.03	2.47	4.14	0.36
Enp 9,20-9,35	54.53	1.24	2.64	0.13	0.03	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	94.87	0.759	0.022	0.038	0.003	92.35	2.69	4.57	0.39
Enp 9,20-9,35	53.60	1.02	3.26	0.11	0.01	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	94.02	0.746	0.018	0.046	0.003	91.72	2.24	5.70	0.35
Enp 9,20-9,35	53.92	1.40	2.18	0.10	0.00	0.09	0.03	0.02	0.00	0.00	93.39	0.750	0.025	0.031	0.002	92.79	3.09	3.83	0.29
Enp 9,20-9,35	48.06	2.12	1.49	0.32	0.41	0.13	0.00	0.04	0.00	0.00	85.22	0.669	0.038	0.021	0.008	90.90	5.14	2.88	1.08
Enp 9,20-9,35	54.13	1.59	1.89	0.12	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	93.51	0.753	0.028	0.027	0.003	92.84	3.49	3.31	0.36
Enp 9,20-9,35	50.15	2.31	1.82	0.25	0.03	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	88.63	0.698	0.041	0.026	0.006	90.50	5.34	3.35	0.81
Enp 9,20-9,35	51.50	2.51	1.78	0.26	0.01	0.07	0.12	0.00	0.00	0.00	91.23	0.717	0.045	0.025	0.006	90.36	5.64	3.19	0.81
Enp 9,20-9,35	53.97	1.55	2.33	0.30	0.03	0.11	0.02	0.02	0.00	0.00	94.46	0.751	0.028	0.033	0.007	91.69	3.37	4.04	0.90
Enp 9,20-9,35	52.87	1.18	2.69	0.09	0.05	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	92.03	0.736	0.021	0.038	0.002	92.29	2.64	4.80	0.27
Enp 9,20-9,35	52.75	1.21	2.51	0.12	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	91.63	0.734	0.022	0.036	0.003	92.42	2.72	4.49	0.37
Enp 9,20-9,35	53.93	1.22	2.31	0.11	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	93.28	0.751	0.022	0.033	0.003	92.90	2.69	4.06	0.34
MW	52.97	1.49	2.27	0.19	0.05	0.10	0.04	0.02	0.00	0.00	92.44	0.737	0.027	0.032	0.005	92.06	3.34	4.01	0.60
SD	2.13	0.52	0.60	0.08	0.08	0.07	0.06	0.01	0.00	0.00	3.10	0.030	0.009	0.009	0.002	1.28	1.27	0.97	0.25
Enp 18,30-18,40	52.52	2.23	1.70	0.34	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	92.37	0.731	0.040	0.024	0.009	90.98	4.95	3.01	1.06
Enp 18,30-18,40	52.98	2.44	1.80	0.25	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	93.25	0.737	0.044	0.026	0.006	90.74	5.35	3.15	0.75
Enp 18,30-18,40	51.53	2.31	1.47	0.49	0.04	0.07	0.12	0.04	0.00	0.00	91.00	0.717	0.041	0.021	0.012	90.62	5.20	2.64	1.54
Enp 18,30-18,40	51.30	2.39	1.50	0.30	0.01	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	90.15	0.714	0.043	0.021	0.007	90.92	5.43	2.72	0.93
Enp 18,30-18,40	48.96	2.36	1.34	0.41	0.02	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	86.30	0.681	0.042	0.019	0.010	90.52	5.59	2.53	1.36
Enp 18,30-18,40	48.73	2.12	1.57	0.28	0.04	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	85.62	0.678	0.038	0.022	0.007	91.00	5.07	2.99	0.93
Enp 18,30-18,40	53.46	2.46	1.69	0.36	0.01	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	94.18	0.744	0.044	0.024	0.009	90.63	5.34	2.93	1.10
Enp 18,30-18,40	54.01	2.52	1.45	0.35	0.01	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	94.81	0.752	0.045	0.021	0.009	91.00	5.44	2.50	1.06

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 20,10 - 20,14	54.05	0.90	2.14	0.14	0.03	0.08	0.10	0.10	0.00	0.00	92.96	0.752	0.016	0.030	0.003	93.77	2.00	3.79	0.44
Enp 20,10 - 20,14	54.16	0.86	2.46	0.09	0.00	0.08	0.10	0.10	0.00	0.00	93.43	0.754	0.015	0.035	0.002	93.49	1.90	4.34	0.27
Enp 20,10 - 20,14	54.80	0.76	2.55	0.12	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	94.13	0.763	0.014	0.036	0.003	93.53	1.66	4.45	0.36
Enp 20,10 - 20,14	54.05	1.05	1.78	0.14	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	92.26	0.752	0.019	0.025	0.004	94.05	2.34	3.16	0.45
Enp 20,10 - 20,14	53.65	0.96	2.37	0.08	0.04	0.05	0.09	0.09	0.00	0.00	92.59	0.747	0.017	0.034	0.002	93.40	2.14	4.21	0.24
Enp 20,10 - 20,14	54.17	1.15	1.73	0.14	0.01	0.04	0.19	0.19	0.00	0.00	93.05	0.754	0.021	0.025	0.003	93.96	2.56	3.07	0.42
Enp 20,10 - 20,14	52.65	0.92	2.08	0.10	0.09	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	90.53	0.733	0.016	0.030	0.003	93.79	2.10	3.78	0.33
Enp 20,10 - 20,14	53.53	0.91	1.81	0.12	0.05	0.03	0.14	0.14	0.00	0.00	91.60	0.745	0.016	0.026	0.003	94.30	2.05	3.26	0.39
Enp 20,10 - 20,14	54.18	0.95	2.18	0.10	0.01	0.06	0.05	0.05	0.00	0.00	93.05	0.754	0.017	0.031	0.003	93.72	2.11	3.85	0.32
Enp 20,10 - 20,14	54.09	1.06	2.66	0.07	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	93.61	0.753	0.019	0.038	0.002	92.80	2.33	4.66	0.21
Enp 20,10 - 20,14	49.46	0.82	2.44	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.34	0.688	0.015	0.035	0.002	93.07	1.98	4.69	0.26
Enp 20,10 - 20,14	54.16	1.04	1.89	0.10	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	92.50	0.754	0.019	0.027	0.003	94.01	2.31	3.35	0.32
Enp 20,10 - 20,14	56.04	0.89	2.27	0.09	0.01	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	96.07	0.780	0.016	0.032	0.002	93.93	1.91	3.89	0.27
Enp 20,10 - 20,14	54.26	0.87	2.47	0.05	0.00	0.07	0.19	0.19	0.00	0.00	93.78	0.755	0.016	0.035	0.001	93.56	1.92	4.35	0.16
Enp 20,10 - 20,14	53.64	0.89	2.01	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	91.57	0.747	0.016	0.029	0.003	94.07	2.00	3.60	0.33
Enp 20,10 - 20,14	53.08	0.91	1.52	0.17	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	90.22	0.739	0.016	0.022	0.004	94.61	2.08	2.77	0.54
Enp 20,10 - 20,14	53.73	1.08	2.34	0.09	0.02	0.04	0.14	0.14	0.00	0.00	93.00	0.748	0.019	0.033	0.002	93.18	2.40	4.15	0.28
Enp 20,10 - 20,14	52.35	1.03	2.11	0.12	0.19	0.00	0.19	0.19	0.00	0.00	90.70	0.729	0.018	0.030	0.003	93.41	2.35	3.85	0.39
Enp 20,10 - 20,14	53.32	0.98	2.27	0.09	0.04	0.00	0.07	0.07	0.00	0.00	91.82	0.742	0.017	0.032	0.002	93.45	2.20	4.06	0.28
Enp 20,10 - 20,14	46.96	1.31	1.45	0.19	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	80.97	0.654	0.023	0.021	0.005	93.08	3.33	2.94	0.66
Enp 20,10 - 20,14	54.90	1.00	1.92	0.09	0.01	0.11	0.03	0.03	0.00	0.00	93.89	0.764	0.018	0.027	0.002	94.15	2.20	3.36	0.29
Enp 20,10 - 20,14	50.84	0.82	2.60	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	87.83	0.708	0.015	0.037	0.002	92.96	1.92	4.86	0.26
Enp 20,10 - 20,14	51.51	0.74	2.55	0.09	0.00	0.06	0.19	0.19	0.00	0.00	89.29	0.717	0.013	0.036	0.002	93.28	1.72	4.72	0.29
Enp 20,10 - 20,14	50.82	1.04	1.54	0.10	0.01	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	86.68	0.707	0.019	0.022	0.003	94.27	2.47	2.92	0.34
Enp 20,10 - 20,14	54.15	1.17	1.81	0.11	0.04	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	92.94	0.754	0.021	0.026	0.003	93.86	2.60	3.20	0.34
Enp 20,10 - 20,14	53.18	1.01	1.88	0.13	0.04	0.09	0.07	0.07	0.00	0.00	91.24	0.740	0.018	0.027	0.003	93.91	2.28	3.39	0.42
Enp 20,10 - 20,14	51.72	1.05	2.05	0.08	0.02	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	88.87	0.720	0.019	0.029	0.002	93.52	2.43	3.79	0.26
Enp 20,10 - 20,14	53.22	1.09	1.83	0.09	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	91.05	0.741	0.019	0.026	0.002	93.95	2.47	3.30	0.28
Enp 20,10 - 20,14	55.33	0.98	2.13	0.08	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	94.64	0.770	0.017	0.030	0.002	93.92	2.13	3.69	0.25
Enp 20,10 - 20,14	53.85	1.04	2.19	0.08	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	92.45	0.749	0.019	0.031	0.002	93.54	2.31	3.89	0.26
Enp 20,10 - 20,14	53.89	0.93	2.31	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	92.52	0.750	0.017	0.033	0.003	93.51	2.07	4.09	0.33
Enp 20,10 - 20,14	54.40	1.08	2.47	0.08	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	93.96	0.757	0.019	0.035	0.002	93.07	2.37	4.32	0.24
Enp 20,10 - 20,14	54.15	1.11	1.91	0.11	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	92.69	0.754	0.020	0.027	0.003	93.81	2.46	3.38	0.35
Enp 20,10 - 20,14	52.70	1.00	2.34	0.12	0.01	0.07	0.17	0.17	0.00	0.00	91.37	0.733	0.018	0.033	0.003	93.14	2.26	4.22	0.37
Enp 20,10 - 20,14	54.62	0.84	2.39	0.11	0.01	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	93.78	0.760	0.015	0.034	0.003	93.62	1.84	4.18	0.35

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 20,10 - 20,14	54.19	0.92	1.63	0.04	0.02	0.00	0.07	0.07	0.00	0.00	91.95	0.754	0.016	0.023	0.001	94.89	2.06	2.92	0.13
Enp 20,10 - 20,14	53.78	0.88	2.43	0.12	0.00	0.04	0.03	0.03	0.00	0.00	92.63	0.749	0.016	0.035	0.003	93.36	1.96	4.31	0.37
MW	53.34	0.97	2.12	0.10	0.02	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	91.65	0.742	0.017	0.030	0.003	93.67	2.20	3.80	0.33
SD	1.69	0.12	0.33	0.03	0.03	0.05	0.07	0.07	0.00	0.00	2.82	0.024	0.002	0.005	0.001	0.46	0.30	0.57	0.10
Enp 26,95-27,00	47.13	1.86	2.44	0.21	0.00	0.05	0.14	0.05	0.00	0.00	84.03	0.656	0.033	0.035	0.005	89.97	4.55	4.76	0.72
Enp 26,95-27,00	52.40	1.70	3.53	0.17	0.00	0.01	0.12	0.00	0.00	0.00	93.76	0.729	0.030	0.050	0.004	89.59	3.72	6.17	0.52
Enp 26,95-27,00	48.52	1.74	2.95	0.26	0.07	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	86.82	0.675	0.031	0.042	0.006	89.48	4.11	5.56	0.85
Enp 26,95-27,00	53.81	1.91	2.91	0.19	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	95.33	0.749	0.034	0.041	0.005	90.33	4.11	4.99	0.57
Enp 26,95-27,00	50.20	1.60	3.23	0.14	0.01	0.03	0.00	0.07	0.00	0.00	89.50	0.699	0.029	0.046	0.004	89.96	3.67	5.91	0.45
Enp 26,95-27,00	52.65	1.79	3.59	0.16	0.00	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	94.39	0.733	0.032	0.051	0.004	89.38	3.89	6.23	0.50
Enp 26,95-27,00	52.00	1.84	3.25	0.21	0.00	0.03	0.08	0.02	0.00	0.00	93.00	0.724	0.033	0.046	0.005	89.59	4.06	5.72	0.63
Enp 26,95-27,00	52.01	1.91	4.24	0.14	0.04	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	94.62	0.724	0.034	0.060	0.004	88.09	4.14	7.34	0.43
MW	51.09	1.79	3.27	0.19	0.02	0.03	0.05	0.02	0.00	0.00	91.43	0.711	0.032	0.046	0.005	89.55	4.03	5.83	0.59
SD	2.28	0.11	0.54	0.04	0.02	0.02	0.05	0.03	0.00	0.00	4.17	0.032	0.002	0.008	0.001	0.67	0.28	0.80	0.15
Enp 46,25-46,30	44.46	2.07	4.40	0.24	0.05	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	83.20	0.619	0.037	0.063	0.006	85.46	5.10	8.64	0.81
Enp 46,25-46,30	51.87	1.68	4.58	0.17	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	94.52	0.722	0.030	0.065	0.004	87.90	3.65	7.93	0.53
Enp 46,25-46,30	51.58	1.66	4.36	0.17	0.02	0.03	0.17	0.02	0.00	0.00	93.87	0.718	0.030	0.062	0.004	88.23	3.64	7.62	0.52
Enp 46,25-46,30	48.49	1.73	5.00	0.19	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	89.86	0.675	0.031	0.071	0.005	86.34	3.95	9.09	0.62
Enp 46,25-46,30	51.24	1.75	4.28	0.17	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	93.07	0.713	0.031	0.061	0.004	88.11	3.86	7.52	0.51
Enp 46,25-46,30	51.68	1.78	4.03	0.16	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	93.44	0.719	0.032	0.057	0.004	88.55	3.91	7.05	0.49
Enp 46,25-46,30	53.39	2.01	2.87	0.24	0.05	0.05	0.08	0.01	0.00	0.00	95.09	0.743	0.036	0.041	0.006	90.01	4.34	4.94	0.71
Enp 46,25-46,30	53.06	1.83	3.65	0.13	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	95.15	0.738	0.033	0.052	0.003	89.37	3.95	6.28	0.40
Enp 46,25-46,30	47.82	1.69	3.19	0.30	0.06	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	86.11	0.666	0.030	0.045	0.007	88.93	4.03	6.06	0.98
Enp 46,25-46,30	51.60	1.65	4.08	0.11	0.02	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	93.19	0.718	0.029	0.058	0.003	88.84	3.64	7.18	0.34
MW	50.52	1.79	4.04	0.19	0.03	0.03	0.05	0.01	0.00	0.00	91.75	0.703	0.032	0.057	0.005	88.18	4.01	7.23	0.59
SD	2.76	0.15	0.65	0.05	0.02	0.02	0.06	0.01	0.00	0.00	4.08	0.039	0.003	0.009	0.001	1.37	0.44	1.24	0.19
Enp 47,10-47,13	50.97	2.10	1.60	0.61	0.02	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	89.94	0.709	0.037	0.023	0.015	90.40	4.77	2.90	1.93
Enp 47,10-47,13	54.23	2.08	1.16	0.48	0.02	0.09	0.03	0.05	0.00	0.00	94.31	0.755	0.037	0.016	0.012	92.02	4.52	2.01	1.45
Enp 47,10-47,13	52.04	2.43	1.45	0.67	0.02	0.02	0.14	0.02	0.00	0.00	92.25	0.724	0.043	0.021	0.017	89.99	5.38	2.56	2.07
Enp 47,10-47,13	55.44	1.82	1.13	0.51	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	95.61	0.772	0.032	0.016	0.013	92.66	3.90	1.93	1.51
Enp 47,10-47,13	55.50	2.38	1.15	0.55	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	96.89	0.772	0.042	0.016	0.014	91.42	5.02	1.93	1.63
Enp 47,10-47,13	55.86	2.12	0.96	0.47	0.00	0.02	0.19	0.00	0.00	0.00	96.65	0.777	0.038	0.014	0.012	92.49	4.50	1.63	1.39

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 47,10-47,13	54.97	1.82	1.83	0.24	0.03	0.05	0.19	0.02	0.00	0.00	95.73	0.765	0.032	0.026	0.006	92.23	3.91	3.14	0.72
Enp 47,10-47,13	54.99	1.80	1.57	0.24	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	95.00	0.765	0.032	0.022	0.006	92.68	3.89	2.70	0.73
Enp 47,10-47,13	54.79	2.10	1.05	0.44	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	94.83	0.763	0.037	0.015	0.011	92.33	4.53	1.81	1.32
Enp 47,10-47,13	53.18	1.94	1.34	0.43	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.00	92.45	0.740	0.035	0.019	0.011	92.00	4.30	2.37	1.33
Enp 47,10-47,13	54.82	1.96	1.54	0.28	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	95.05	0.763	0.035	0.022	0.007	92.28	4.23	2.65	0.85
Enp 47,10-47,13	54.07	2.05	1.54	0.30	0.01	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	94.13	0.753	0.037	0.022	0.007	91.96	4.47	2.68	0.89
Enp 47,10-47,13	54.70	1.67	2.33	0.20	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	95.51	0.761	0.030	0.033	0.005	91.83	3.59	4.00	0.59
Enp 47,10-47,13	53.23	2.25	1.03	0.53	0.01	0.05	0.04	0.03	0.00	0.00	92.78	0.741	0.040	0.015	0.013	91.60	4.96	1.81	1.63
Enp 47,10-47,13	57.40	1.78	1.83	0.33	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	99.41	0.799	0.032	0.026	0.008	92.38	3.67	3.01	0.94
Enp 47,10-47,13	54.77	2.54	0.85	0.49	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	95.30	0.762	0.045	0.012	0.012	91.65	5.45	1.45	1.46
Enp 47,10-47,13	55.27	1.93	1.22	0.31	0.01	0.07	0.09	0.04	0.00	0.00	95.46	0.769	0.034	0.017	0.008	92.82	4.15	2.09	0.93
Enp 47,10-47,13	54.61	1.97	1.17	0.41	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	94.45	0.760	0.035	0.017	0.010	92.48	4.27	2.02	1.22
Enp 47,10-47,13	53.83	1.86	1.77	0.36	0.04	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	93.87	0.749	0.033	0.025	0.009	91.76	4.06	3.08	1.09
Enp 47,10-47,13	53.33	1.68	1.69	0.28	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	92.40	0.742	0.030	0.024	0.007	92.42	3.73	2.99	0.86
Enp 47,10-47,13	55.28	2.16	0.85	0.47	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	95.46	0.769	0.039	0.012	0.012	92.50	4.63	1.46	1.41
Enp 47,10-47,13	53.19	2.39	1.32	0.61	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	93.51	0.740	0.043	0.019	0.015	90.64	5.22	2.30	1.84
Enp 47,10-47,13	55.42	2.16	0.97	0.45	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	95.78	0.771	0.039	0.014	0.011	92.41	4.61	1.64	1.33
Enp 47,10-47,13	54.15	1.77	1.31	0.30	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	93.25	0.754	0.032	0.019	0.008	92.89	3.89	2.30	0.93
Enp 47,10-47,13	55.64	2.07	1.16	0.45	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	96.32	0.774	0.037	0.016	0.011	92.31	4.40	1.97	1.33
Enp 47,10-47,13	54.43	1.96	1.27	0.36	0.00	0.04	0.07	0.04	0.00	0.00	94.26	0.758	0.035	0.018	0.009	92.45	4.27	2.20	1.08
Enp 47,10-47,13	56.33	2.20	0.94	0.52	0.03	0.08	0.04	0.02	0.00	0.00	97.60	0.784	0.039	0.013	0.013	92.28	4.62	1.57	1.53
Enp 47,10-47,13	54.39	2.68	1.22	0.52	0.02	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00	95.75	0.757	0.048	0.017	0.013	90.66	5.72	2.08	1.54
Enp 47,10-47,13	53.24	1.99	1.16	0.48	0.28	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	92.78	0.741	0.035	0.016	0.012	92.06	4.41	2.05	1.48
Enp 47,10-47,13	54.57	2.46	1.06	0.47	0.03	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	95.22	0.760	0.044	0.015	0.012	91.49	5.28	1.82	1.41
Enp 47,10-47,13	55.01	2.44	0.92	0.56	0.01	0.05	0.21	0.01	0.00	0.00	96.05	0.766	0.044	0.013	0.014	91.59	5.20	1.56	1.65
Enp 47,10-47,13	53.54	2.05	1.64	0.51	0.06	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	93.92	0.745	0.037	0.023	0.013	91.14	4.47	2.85	1.54
Enp 47,10-47,13	53.61	1.86	2.72	0.23	0.02	0.07	0.07	0.03	0.00	0.00	94.91	0.746	0.033	0.039	0.006	90.60	4.03	4.70	0.68
Enp 47,10-47,13	52.13	2.15	2.69	0.25	0.01	0.06	0.08	0.01	0.00	0.00	93.01	0.726	0.038	0.038	0.006	89.76	4.74	4.73	0.77
MW	54.38	2.08	1.40	0.42	0.02	0.04	0.04	0.02	0.00	0.00	94.70	0.757	0.037	0.020	0.010	91.83	4.49	2.41	1.27
SD	1.28	0.25	0.47	0.13	0.05	0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	1.79	0.018	0.005	0.007	0.003	0.82	0.55	0.82	0.38
Enp 47,90-47,92	45.55	2.29	2.83	0.52	0.05	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	83.35	0.634	0.041	0.040	0.013	87.10	5.61	5.53	1.77
Enp 47,90-47,92	53.29	2.32	1.21	0.43	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	92.95	0.742	0.041	0.017	0.011	91.47	5.10	2.12	1.31
Enp 47,90-47,92	52.54	2.56	2.03	0.23	0.00	0.10	0.05	0.07	0.00	0.00	93.37	0.731	0.046	0.029	0.006	90.11	5.63	3.56	0.71
Enp 47,90-47,92	52.37	2.42	1.45	0.46	0.02	0.01	0.07	0.02	0.00	0.00	92.21	0.729	0.043	0.021	0.011	90.66	5.37	2.56	1.41

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 47,90-47,92	54.17	2.34	1.33	0.46	0.02	0.08	0.00	0.02	0.00	0.00	94.82	0.754	0.042	0.019	0.011	91.27	5.05	2.29	1.38
Enp 47,90-47,92	54.47	2.29	1.10	0.39	0.02	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	94.67	0.758	0.041	0.016	0.010	91.97	4.95	1.90	1.17
Enp 47,90-47,92	54.96	2.44	0.87	0.37	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	95.21	0.765	0.044	0.012	0.009	92.16	5.24	1.50	1.10
Enp 47,90-47,92	53.90	2.55	1.28	0.20	0.00	0.05	0.04	0.02	0.00	0.00	94.09	0.750	0.045	0.018	0.005	91.62	5.55	2.22	0.60
Enp 47,90-47,92	53.73	2.50	1.01	0.43	0.09	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	94.12	0.748	0.045	0.014	0.011	91.50	5.45	1.76	1.29
Enp 47,90-47,92	53.13	2.57	1.57	0.23	0.01	0.07	0.00	0.05	0.00	0.00	93.47	0.739	0.046	0.022	0.006	90.93	5.64	2.74	0.69
Enp 47,90-47,92	54.95	2.45	0.72	0.41	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	95.05	0.765	0.044	0.010	0.010	92.26	5.27	1.24	1.23
Enp 47,90-47,92	53.58	2.49	1.49	0.28	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	93.94	0.746	0.044	0.021	0.007	91.12	5.43	2.59	0.86
Enp 47,90-47,92	53.14	2.53	1.38	0.32	0.00	0.05	0.12	0.04	0.00	0.00	93.40	0.740	0.045	0.020	0.008	91.04	5.55	2.42	0.99
Enp 47,90-47,92	51.77	2.82	2.44	0.27	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	93.13	0.721	0.050	0.035	0.007	88.70	6.19	4.27	0.84
Enp 47,90-47,92	49.93	2.53	2.58	0.25	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	89.86	0.695	0.045	0.037	0.006	88.77	5.76	4.69	0.78
Enp 47,90-47,92	49.43	2.56	1.78	0.36	0.02	0.06	0.13	0.03	0.00	0.00	88.23	0.688	0.046	0.025	0.009	89.60	5.95	3.30	1.16
Enp 47,90-47,92	52.74	2.63	2.39	0.23	0.00	0.04	0.05	0.03	0.00	0.00	94.25	0.734	0.047	0.034	0.006	89.44	5.71	4.14	0.70
Enp 47,90-47,92	54.97	2.58	1.05	0.26	0.00	0.09	0.05	0.05	0.00	0.00	95.75	0.765	0.046	0.015	0.007	91.90	5.53	1.79	0.78
Enp 47,90-47,92	54.37	2.34	1.05	0.42	0.07	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	94.61	0.757	0.042	0.015	0.010	91.87	5.07	1.81	1.25
Enp 47,90-47,92	54.41	2.48	1.07	0.35	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	94.70	0.757	0.044	0.015	0.009	91.74	5.36	1.84	1.06
Enp 47,90-47,92	54.26	2.60	1.08	0.41	0.04	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	94.86	0.755	0.046	0.015	0.010	91.31	5.61	1.86	1.23
Enp 47,90-47,92	51.98	2.72	3.54	0.27	0.03	0.07	0.04	0.05	0.00	0.00	95.25	0.723	0.049	0.050	0.007	87.26	5.85	6.07	0.82
Enp 47,90-47,92	53.43	2.77	1.97	0.21	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	94.72	0.744	0.049	0.028	0.005	90.01	5.98	3.39	0.62
Enp 47,90-47,92	45.28	2.97	6.12	0.30	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	88.95	0.630	0.053	0.087	0.007	81.06	6.81	11.19	0.94
Enp 47,90-47,92	54.61	2.56	1.45	0.26	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	95.67	0.760	0.046	0.021	0.007	91.26	5.48	2.48	0.78
Enp 47,90-47,92	53.83	2.48	1.19	0.27	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	93.80	0.749	0.044	0.017	0.007	91.69	5.41	2.07	0.83
Enp 47,90-47,92	49.98	2.54	3.34	0.44	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	91.70	0.696	0.045	0.047	0.011	87.02	5.67	5.94	1.38
Enp 47,90-47,92	54.19	2.32	0.72	0.33	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	93.44	0.754	0.041	0.010	0.008	92.65	5.08	1.26	1.01
MW	52.68	2.52	1.79	0.33	0.02	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	93.20	0.733	0.045	0.025	0.008	90.27	5.55	3.16	1.03
SD	2.54	0.16	1.14	0.09	0.02	0.05	0.04	0.02	0.00	0.00	2.70	0.035	0.003	0.016	0.002	2.40	0.39	2.09	0.29
Enp 48,18-48,20	48.20	2.31	4.67	0.25	0.00	0.07	0.03	0.01	0.00	0.00	90.11	0.671	0.041	0.066	0.006	85.51	5.25	8.46	0.78
Enp 48,18-48,20	50.67	2.31	4.37	0.22	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	93.53	0.705	0.041	0.062	0.005	86.64	5.06	7.63	0.66
Enp 48,18-48,20	48.92	2.16	4.49	0.20	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	90.55	0.681	0.039	0.064	0.005	86.39	4.89	8.10	0.62
Enp 48,18-48,20	50.32	2.33	5.07	0.23	0.01	0.05	0.00	0.06	0.00	0.00	94.19	0.700	0.042	0.072	0.006	85.44	5.07	8.79	0.70
Enp 48,18-48,20	46.60	2.25	2.86	0.28	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	84.42	0.649	0.040	0.041	0.007	88.08	5.45	5.52	0.95
Enp 48,18-48,20	49.91	2.36	3.94	0.21	0.01	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	91.80	0.695	0.042	0.056	0.005	87.05	5.27	7.02	0.66
Enp 48,18-48,20	50.83	2.31	3.82	0.21	0.01	0.05	0.17	0.00	0.00	0.00	93.01	0.707	0.041	0.054	0.005	87.55	5.10	6.72	0.63
Enp 48,18-48,20	53.61	2.75	1.51	0.47	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	94.83	0.746	0.049	0.021	0.012	90.09	5.92	2.59	1.40

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 48,18-48,20	53.36	2.51	1.62	0.26	0.04	0.01	0.10	0.02	0.00	0.00	93.91	0.743	0.045	0.023	0.006	90.92	5.48	2.82	0.78
Enp 48,18-48,20	52.37	2.47	2.87	0.29	0.03	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	94.23	0.729	0.044	0.041	0.007	88.79	5.37	4.97	0.87
Enp 48,18-48,20	52.84	2.74	1.87	0.35	0.00	0.03	0.04	0.07	0.00	0.00	94.02	0.735	0.049	0.027	0.009	89.74	5.96	3.24	1.05
Enp 48,18-48,20	49.61	2.48	5.05	0.17	0.02	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	93.07	0.690	0.044	0.072	0.004	85.16	5.45	8.85	0.53
Enp 48,18-48,20	49.25	2.89	1.37	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	87.69	0.685	0.052	0.019	0.011	89.34	6.72	2.54	1.41
Enp 48,18-48,20	52.00	3.19	1.54	0.49	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	93.18	0.724	0.057	0.022	0.012	88.85	6.98	2.69	1.48
Enp 48,18-48,20	52.37	2.62	2.38	0.28	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.00	93.74	0.729	0.047	0.034	0.007	89.28	5.72	4.14	0.85
Enp 48,18-48,20	52.13	2.54	3.08	0.15	0.01	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	94.04	0.726	0.045	0.044	0.004	88.65	5.53	5.35	0.46
Enp 48,18-48,20	52.72	2.67	2.11	0.31	0.02	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	93.94	0.734	0.048	0.030	0.008	89.58	5.81	3.66	0.94
Enp 48,18-48,20	48.93	2.98	2.05	0.35	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	88.31	0.681	0.053	0.029	0.009	88.21	6.88	3.78	1.13
Enp 48,18-48,20	52.87	3.25	1.40	0.43	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	94.24	0.736	0.058	0.020	0.011	89.26	7.03	2.41	1.29
Enp 48,18-48,20	54.77	2.75	1.43	0.37	0.01	0.07	0.00	0.04	0.00	0.00	96.49	0.762	0.049	0.020	0.009	90.66	5.83	2.42	1.09
Enp 48,18-48,20	53.11	3.21	1.24	0.51	0.00	0.01	0.10	0.04	0.00	0.00	94.63	0.739	0.057	0.018	0.013	89.41	6.92	2.13	1.54
Enp 48,18-48,20	53.31	3.16	1.50	0.46	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	94.99	0.742	0.056	0.021	0.011	89.29	6.78	2.57	1.36
Enp 48,18-48,20	52.98	2.74	1.66	0.38	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	93.83	0.737	0.049	0.024	0.009	90.02	5.96	2.88	1.14
Enp 48,18-48,20	52.94	3.20	1.39	0.45	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	94.36	0.737	0.057	0.020	0.011	89.33	6.92	2.40	1.36
Enp 48,18-48,20	50.99	2.56	2.19	0.40	0.02	0.10	0.00	0.04	0.00	0.00	91.41	0.710	0.046	0.031	0.010	89.11	5.73	3.91	1.25
Enp 48,18-48,20	51.63	2.50	2.02	0.28	0.02	0.12	0.21	0.00	0.00	0.00	92.05	0.719	0.045	0.029	0.007	89.97	5.58	3.60	0.86
Enp 48,18-48,20	52.53	2.84	1.64	0.32	0.03	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	93.23	0.731	0.051	0.023	0.008	89.94	6.23	2.87	0.96
Enp 48,18-48,20	52.74	2.75	1.84	0.36	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	93.72	0.734	0.049	0.026	0.009	89.71	5.99	3.20	1.10
Enp 48,18-48,20	52.19	2.81	1.76	0.47	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.00	93.11	0.726	0.050	0.025	0.012	89.33	6.16	3.08	1.43
Enp 48,18-48,20	52.04	2.80	1.74	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	92.47	0.724	0.050	0.025	0.009	89.65	6.18	3.06	1.11
Enp 48,18-48,20	54.09	2.85	1.60	0.41	0.00	0.02	0.16	0.08	0.00	0.00	96.10	0.753	0.051	0.023	0.010	89.98	6.07	2.72	1.23
Enp 48,18-48,20	52.83	2.61	2.57	0.25	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	94.58	0.735	0.047	0.037	0.006	89.17	5.64	4.43	0.76
Enp 48,18-48,20	53.21	2.90	1.52	0.44	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	94.41	0.741	0.052	0.022	0.011	89.79	6.27	2.62	1.32
Enp 48,18-48,20	51.08	2.79	1.55	0.32	0.00	0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	90.75	0.711	0.050	0.022	0.008	89.91	6.29	2.79	1.02
MW	51.70	2.69	2.40	0.33	0.01	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	92.91	0.720	0.048	0.034	0.008	88.82	5.93	4.23	1.02
SD	1.84	0.30	1.18	0.10	0.01	0.04	0.06	0.02	0.00	0.00	2.44	0.026	0.005	0.017	0.003	1.50	0.62	2.12	0.30
Enp 54,30-54,45	50.18	4.35	0.89	0.61	0.03	0.05	0.14	0.02	0.00	0.00	91.72	0.698	0.078	0.013	0.015	86.89	9.65	1.58	1.88
Enp 54,30-54,45	51.47	4.54	0.79	0.68	0.00	0.04	0.19	0.04	0.00	0.00	94.16	0.716	0.081	0.011	0.017	86.78	9.81	1.36	2.06
Enp 54,30-54,45	51.86	4.32	1.13	0.39	0.00	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00	94.13	0.722	0.077	0.016	0.010	87.54	9.35	1.94	1.17
Enp 54,30-54,45	48.26	5.09	0.92	1.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	90.71	0.672	0.091	0.013	0.027	83.64	11.31	1.64	3.41
Enp 54,30-54,45	49.36	5.43	0.93	1.19	0.02	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	93.45	0.687	0.097	0.013	0.030	83.12	11.72	1.59	3.57
Enp 54,30-54,45	48.68	4.33	0.79	0.66	0.00	0.04	0.26	0.01	0.00	0.00	89.27	0.678	0.077	0.011	0.016	86.60	9.88	1.43	2.09

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 54,30-54,45	50.40	4.49	0.78	0.88	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	92.44	0.701	0.080	0.011	0.022	86.13	9.82	1.37	2.68
Enp 54,30-54,45	49.24	4.37	1.35	0.26	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	89.98	0.685	0.078	0.019	0.006	86.86	9.88	2.44	0.82
Enp 54,30-54,45	49.25	4.50	1.05	0.96	0.11	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	91.47	0.685	0.080	0.015	0.024	85.19	9.98	1.86	2.97
Enp 54,30-54,45	50.43	4.22	1.08	0.42	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	91.61	0.702	0.075	0.015	0.010	87.43	9.37	1.91	1.29
Enp 54,30-54,45	47.79	3.80	1.02	0.43	0.22	0.41	0.00	0.04	0.00	0.00	87.46	0.665	0.068	0.015	0.011	87.76	8.93	1.92	1.39
Enp 54,30-54,45	51.07	3.99	0.85	0.62	0.01	0.00	0.12	0.02	0.00	0.00	92.31	0.711	0.071	0.012	0.015	87.83	8.79	1.49	1.89
Enp 54,30-54,45	51.62	4.42	0.88	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	94.15	0.718	0.079	0.013	0.019	86.68	9.51	1.51	2.29
Enp 54,30-54,45	51.82	4.13	1.04	0.48	0.03	0.08	0.02	0.03	0.00	0.00	93.83	0.721	0.074	0.015	0.012	87.80	8.96	1.80	1.44
Enp 54,30-54,45	50.34	4.29	1.33	0.85	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	92.81	0.701	0.076	0.019	0.021	85.76	9.36	2.32	2.57
Enp 54,30-54,45	52.01	4.29	1.23	0.39	0.02	0.08	0.00	0.03	0.00	0.00	94.52	0.724	0.077	0.018	0.010	87.47	9.25	2.12	1.17
Enp 54,30-54,45	47.63	4.44	0.77	0.80	0.01	0.07	0.00	0.05	0.00	0.00	87.82	0.663	0.079	0.011	0.020	85.79	10.25	1.41	2.55
Enp 54,30-54,45	51.23	4.20	0.92	0.81	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	93.37	0.713	0.075	0.013	0.020	86.83	9.12	1.60	2.44
Enp 54,30-54,45	50.71	4.26	1.09	0.52	0.00	0.09	0.00	0.02	0.00	0.00	92.41	0.706	0.076	0.016	0.013	87.10	9.38	1.92	1.60
MW	50.18	4.39	0.99	0.67	0.03	0.06	0.05	0.02	0.00	0.00	91.98	0.698	0.078	0.014	0.017	86.49	9.70	1.75	2.07
SD	1.40	0.36	0.18	0.26	0.05	0.09	0.08	0.02	0.00	0.00	2.11	0.020	0.006	0.003	0.006	1.32	0.75	0.32	0.78
Enp 76,20-76,30	52.73	2.54	1.46	0.37	0.00	0.04	0.10	0.01	0.00	0.00	92.89	0.734	0.045	0.021	0.009	90.70	5.60	2.57	1.14
Enp 76,20-76,30	48.97	2.72	1.48	0.48	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	87.27	0.682	0.049	0.021	0.012	89.33	6.36	2.76	1.56
Enp 76,20-76,30	52.27	2.38	1.71	0.50	0.05	0.01	0.16	0.02	0.00	0.00	92.66	0.727	0.042	0.024	0.012	90.18	5.26	3.01	1.54
Enp 76,20-76,30	48.49	2.73	1.35	0.41	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	86.19	0.675	0.049	0.019	0.010	89.63	6.47	2.55	1.35
Enp 76,20-76,30	52.57	2.45	1.39	0.37	0.03	0.04	0.04	0.02	0.00	0.00	92.33	0.732	0.044	0.020	0.009	90.98	5.43	2.46	1.13
Enp 76,20-76,30	52.61	2.94	1.49	0.40	0.01	0.04	0.19	0.00	0.00	0.00	93.63	0.732	0.052	0.021	0.010	89.76	6.43	2.60	1.21
Enp 76,20-76,30	50.80	3.08	1.88	0.68	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	92.01	0.707	0.055	0.027	0.017	87.77	6.82	3.32	2.10
Enp 76,20-76,30	50.41	2.51	1.59	0.30	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	89.08	0.702	0.045	0.023	0.007	90.37	5.76	2.91	0.96
Enp 76,20-76,30	52.94	2.45	1.38	0.26	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	92.58	0.737	0.044	0.020	0.006	91.36	5.42	2.43	0.79
Enp 76,20-76,30	48.06	2.56	1.30	0.34	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	84.96	0.669	0.046	0.018	0.008	90.21	6.16	2.49	1.14
Enp 76,20-76,30	52.49	2.87	1.16	0.40	0.00	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	92.61	0.731	0.051	0.016	0.010	90.41	6.33	2.04	1.21
Enp 76,20-76,30	52.48	2.33	1.75	0.23	0.00	0.08	0.14	0.00	0.00	0.00	92.39	0.730	0.042	0.025	0.006	91.02	5.18	3.10	0.70
Enp 76,20-76,30	51.11	2.68	1.36	0.41	0.02	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00	90.44	0.711	0.048	0.019	0.010	90.19	6.06	2.45	1.30
Enp 76,20-76,30	52.73	2.29	2.29	0.20	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	93.37	0.734	0.041	0.033	0.005	90.35	5.03	4.01	0.62
Enp 76,20-76,30	52.49	3.27	1.41	0.40	0.00	0.02	0.16	0.03	0.00	0.00	93.85	0.731	0.058	0.020	0.010	89.21	7.12	2.45	1.22
Enp 76,20-76,30	52.23	2.67	1.71	0.37	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	92.60	0.727	0.048	0.024	0.009	89.95	5.89	3.01	1.15
Enp 76,20-76,30	50.11	3.04	1.74	0.59	0.03	0.08	0.05	0.04	0.00	0.00	90.57	0.697	0.054	0.025	0.015	88.17	6.85	3.13	1.85
Enp 76,20-76,30	53.50	2.52	1.68	0.25	0.02	0.03	0.16	0.00	0.00	0.00	94.25	0.745	0.045	0.024	0.006	90.86	5.48	2.91	0.74
Enp 76,20-76,30	50.80	3.72	1.54	0.58	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	92.34	0.707	0.066	0.022	0.014	87.33	8.19	2.70	1.77

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 76,20-76,30	50.56	3.73	1.48	0.67	0.01	0.00	0.05	0.03	0.00	0.00	92.09	0.704	0.067	0.021	0.017	87.10	8.23	2.60	2.06
Enp 76,20-76,30	51.63	3.08	1.65	0.56	0.04	0.06	0.07	0.02	0.00	0.00	92.84	0.719	0.055	0.023	0.014	88.63	6.77	2.89	1.70
Enp 76,20-76,30	51.97	2.25	2.56	0.27	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	92.62	0.723	0.040	0.036	0.007	89.68	4.97	4.51	0.83
Enp 76,20-76,30	53.69	2.34	1.70	0.33	0.02	0.06	0.28	0.01	0.00	0.00	94.66	0.747	0.042	0.024	0.008	90.99	5.08	2.94	0.99
Enp 76,20-76,30	52.32	2.77	1.39	0.42	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	92.53	0.728	0.049	0.020	0.010	90.16	6.12	2.45	1.28
Enp 76,20-76,30	52.12	2.44	1.71	0.33	0.03	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	92.01	0.725	0.044	0.024	0.008	90.52	5.43	3.03	1.01
Enp 76,20-76,30	53.49	2.67	1.36	0.33	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	94.03	0.744	0.048	0.019	0.008	90.84	5.81	2.36	0.99
Enp 76,20-76,30	43.69	3.41	1.88	1.02	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	81.80	0.608	0.061	0.027	0.025	84.35	8.43	3.71	3.51
Enp 76,20-76,30	53.16	2.67	1.62	0.55	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	94.28	0.740	0.048	0.023	0.014	89.77	5.78	2.79	1.66
Enp 76,20-76,30	52.18	2.30	2.63	0.21	0.04	0.05	0.10	0.02	0.00	0.00	93.24	0.726	0.041	0.037	0.005	89.67	5.06	4.62	0.65
Enp 76,20-76,30	53.36	2.45	2.07	0.31	0.00	0.08	0.09	0.05	0.00	0.00	94.71	0.743	0.044	0.029	0.008	90.20	5.31	3.57	0.93
Enp 76,20-76,30	52.55	2.24	1.98	0.23	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	92.46	0.731	0.040	0.028	0.006	90.82	4.96	3.50	0.72
Enp 76,20-76,30	52.57	2.38	1.89	0.27	0.02	0.10	0.00	0.02	0.00	0.00	92.84	0.732	0.042	0.027	0.007	90.59	5.25	3.33	0.83
Enp 76,20-76,30	53.42	2.36	1.60	0.30	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	93.66	0.744	0.042	0.023	0.007	91.13	5.16	2.79	0.92
Enp 76,20-76,30	53.46	2.41	1.33	0.29	0.03	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	93.43	0.744	0.043	0.019	0.007	91.50	5.28	2.33	0.89
Enp 76,20-76,30	52.39	2.18	2.06	0.26	0.04	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	92.43	0.729	0.039	0.029	0.006	90.73	4.84	3.64	0.79
MW	51.72	2.67	1.67	0.40	0.01	0.05	0.05	0.01	0.00	0.00	91.88	0.720	0.048	0.024	0.010	89.84	5.95	2.97	1.24
SD	1.99	0.40	0.34	0.17	0.02	0.02	0.07	0.01	0.00	0.00	2.82	0.028	0.007	0.005	0.004	1.45	0.95	0.60	0.56
Enp 79,59 - 79,67	50.67	2.54	2.47	0.30	0.13	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	91.29	0.705	0.045	0.035	0.007	88.92	5.70	4.43	0.94
Enp 79,59 - 79,67	49.96	2.70	1.72	0.41	0.48	0.08	0.05	0.03	0.00	0.00	89.95	0.695	0.048	0.024	0.010	89.38	6.19	3.13	1.30
Enp 79,59 - 79,67	51.57	3.19	1.54	0.71	0.03	0.07	0.07	0.04	0.00	0.00	93.11	0.718	0.057	0.022	0.018	88.16	7.00	2.69	2.16
Enp 79,59 - 79,67	51.42	2.71	2.35	0.36	0.10	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	92.58	0.716	0.048	0.033	0.009	88.76	6.00	4.14	1.10
Enp 79,59 - 79,67	51.09	2.95	3.76	0.44	0.08	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	94.90	0.711	0.053	0.053	0.011	85.89	6.36	6.45	1.31
Enp 79,59 - 79,67	50.12	2.84	1.52	0.60	0.31	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	90.17	0.698	0.051	0.022	0.015	88.88	6.46	2.75	1.91
Enp 79,59 - 79,67	49.35	3.51	1.30	1.41	0.29	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	91.50	0.687	0.063	0.018	0.035	85.56	7.79	2.29	4.36
Enp 79,59 - 79,67	47.99	3.96	1.53	2.72	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	92.83	0.668	0.071	0.022	0.067	80.70	8.54	2.62	8.14
Enp 79,59 - 79,67	51.93	2.89	2.25	0.23	0.09	0.11	0.25	0.00	0.00	0.00	93.65	0.723	0.052	0.032	0.006	89.02	6.35	3.93	0.70
Enp 79,59 - 79,67	49.44	3.87	1.24	0.94	0.21	0.08	0.02	0.03	0.00	0.00	91.09	0.688	0.069	0.018	0.023	86.24	8.64	2.20	2.92
Enp 79,59 - 79,67	47.08	4.01	3.64	3.76	0.09	0.11	0.00	0.03	0.00	0.00	97.21	0.655	0.071	0.052	0.093	75.16	8.20	5.94	10.71
Enp 79,59 - 79,67	49.53	2.77	1.65	0.51	0.31	0.12	0.07	0.04	0.00	0.00	89.32	0.689	0.049	0.023	0.013	88.96	6.37	3.03	1.65
Enp 79,59 - 79,67	52.18	3.09	1.78	0.34	0.09	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	93.59	0.726	0.055	0.025	0.008	89.09	6.77	3.11	1.03
Enp 79,59 - 79,67	48.22	2.74	1.82	1.22	0.35	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	88.78	0.671	0.049	0.026	0.030	86.46	6.29	3.34	3.91
Enp 79,59 - 79,67	50.08	3.26	1.52	0.78	0.05	0.01	0.22	0.01	0.00	0.00	91.01	0.697	0.058	0.022	0.019	87.55	7.30	2.71	2.44
Enp 79,59 - 79,67	49.96	2.90	1.70	0.39	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	89.46	0.695	0.052	0.024	0.010	89.05	6.62	3.09	1.25

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%				
Enp 79,59 - 79,67	51.88	2.47	1.72	0.50	0.12	0.07	0.07	0.01	0.00	0.00	92.28	0.722	0.044	0.024	0.012	89.93	5.49	3.05	1.53	
Enp 79,59 - 79,67	46.38	2.85	1.46	1.09	0.65	0.21	0.00	0.01	0.00	0.00	85.80	0.646	0.051	0.021	0.027	86.77	6.82	2.78	3.63	
Enp 79,59 - 79,67	49.49	2.72	1.75	0.44	0.14	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	88.89	0.689	0.049	0.025	0.011	89.08	6.28	3.22	1.42	
Enp 79,59 - 79,67	48.62	2.44	1.56	0.39	0.35	0.21	0.00	0.06	0.00	0.00	87.03	0.677	0.043	0.022	0.010	89.98	5.78	2.95	1.29	
Enp 79,59 - 79,67	47.76	3.27	2.88	2.08	0.14	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	92.54	0.665	0.058	0.041	0.052	81.49	7.16	5.02	6.33	
Enp 79,59 - 79,67	52.30	2.72	2.01	0.21	0.11	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	93.16	0.728	0.048	0.029	0.005	89.86	5.99	3.52	0.64	
MW	49.86	3.02	1.96	0.90	0.19	0.11	0.03	0.02	0.00	0.00	91.37	0.694	0.054	0.028	0.022	87.04	6.73	3.47	2.76	
SD	1.69	0.46	0.69	0.89	0.16	0.06	0.07	0.02	0.00	0.00	2.61	0.024	0.008	0.010	0.022	3.64	0.89	1.11	2.60	
Enp 83,01-83,11	49.90	3.78	1.32	1.49	0.06	0.10	0.00	0.04	0.00	0.00	92.76	0.695	0.067	0.019	0.037	84.94	8.24	2.30	4.52	
Enp 83,01-83,11	44.40	3.72	1.31	1.15	0.26	0.14	0.05	0.00	0.00	0.00	83.43	0.618	0.066	0.019	0.029	84.48	9.07	2.55	3.90	
Enp 83,01-83,11	49.23	4.31	1.31	1.13	0.01	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00	91.79	0.685	0.077	0.019	0.028	84.73	9.50	2.30	3.47	
Enp 83,01-83,11	49.76	3.61	1.12	1.88	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	92.60	0.693	0.064	0.016	0.047	84.51	7.86	1.94	5.69	
Enp 83,01-83,11	49.28	3.99	1.05	1.04	0.06	0.13	0.00	0.02	0.00	0.00	90.77	0.686	0.071	0.015	0.026	85.98	8.92	1.87	3.23	
Enp 83,01-83,11	49.81	3.39	0.91	2.85	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	93.90	0.693	0.060	0.013	0.071	82.79	7.22	1.55	8.44	
Enp 83,01-83,11	48.81	3.56	0.92	1.26	0.04	0.15	0.07	0.02	0.00	0.00	89.59	0.679	0.063	0.013	0.031	86.31	8.07	1.65	3.97	
Enp 83,01-83,11	49.42	4.05	0.95	1.47	0.08	0.10	0.02	0.01	0.00	0.00	91.85	0.688	0.072	0.014	0.036	84.91	8.92	1.67	4.50	
Enp 83,01-83,11	45.41	3.86	1.42	0.69	0.47	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	84.98	0.632	0.069	0.020	0.017	85.62	9.32	2.73	2.32	
Enp 83,01-83,11	47.33	3.35	1.04	1.53	0.19	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	87.76	0.659	0.060	0.015	0.038	85.41	7.75	1.92	4.92	
Enp 83,01-83,11	45.26	3.56	3.78	0.64	0.17	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	87.27	0.630	0.063	0.054	0.016	82.55	8.32	7.04	2.09	
Enp 83,01-83,11	45.00	3.62	3.54	0.68	0.04	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	86.47	0.626	0.065	0.050	0.017	82.63	8.52	6.64	2.22	
Enp 83,01-83,11	45.16	3.32	1.41	1.54	0.15	0.20	0.08	0.00	0.00	0.00	84.90	0.629	0.059	0.020	0.038	84.25	7.94	2.69	5.12	
Enp 83,01-83,11	41.50	3.22	1.69	0.88	0.20	0.11	0.07	0.00	0.00	0.00	77.80	0.578	0.057	0.024	0.022	84.83	8.43	3.53	3.20	
Enp 83,01-83,11	47.36	4.23	1.43	0.98	0.10	0.14	0.05	0.02	0.00	0.00	88.74	0.659	0.075	0.020	0.024	84.59	9.68	2.61	3.12	
Enp 83,01-83,11	48.74	3.22	1.16	1.71	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	89.94	0.678	0.057	0.016	0.042	85.36	7.23	2.08	5.34	
Enp 83,01-83,11	50.02	4.03	1.09	1.23	0.00	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	92.37	0.696	0.072	0.015	0.031	85.52	8.83	1.90	3.75	
Enp 83,01-83,11	49.47	3.26	1.15	1.68	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	91.08	0.689	0.058	0.016	0.042	85.56	7.22	2.03	5.18	
MW	47.55	3.67	1.48	1.32	0.10	0.12	0.03	0.01	0.00	0.00	88.78	0.662	0.065	0.021	0.033	84.72	8.39	2.72	4.17	
SD	2.50	0.35	0.82	0.53	0.12	0.05	0.03	0.01	0.00	0.00	4.11	0.035	0.006	0.012	0.013	1.10	0.77	1.58	1.53	
Enp 85,12-85,14	51.38	3.03	3.01	0.26	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	93.77	0.715	0.054	0.043	0.007	87.37	6.60	5.23	0.80	
Enp 85,12-85,14	49.96	3.03	3.13	0.20	0.02	0.08	0.04	0.01	0.00	0.00	91.68	0.695	0.054	0.044	0.005	87.04	6.76	5.57	0.63	
Enp 85,12-85,14	52.59	2.68	1.39	0.51	0.06	0.09	0.04	0.01	0.00	0.00	93.20	0.732	0.048	0.020	0.013	90.12	5.88	2.43	1.56	
Enp 85,12-85,14	53.07	2.91	1.41	0.37	0.00	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	94.05	0.739	0.052	0.020	0.009	90.10	6.33	2.45	1.12	
Enp 85,12-85,14	52.48	2.96	2.04	0.32	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	93.96	0.730	0.053	0.029	0.008	89.07	6.44	3.54	0.96	

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 85,12-85,14	53.79	2.68	1.47	0.25	0.01	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	94.58	0.749	0.048	0.021	0.006	90.90	5.80	2.54	0.77
Enp 85,12-85,14	51.11	3.08	1.36	0.49	0.02	0.06	0.12	0.06	0.00	0.00	91.50	0.711	0.055	0.019	0.012	89.17	6.88	2.42	1.53
Enp 85,12-85,14	53.05	2.43	1.65	0.19	0.02	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00	93.12	0.738	0.043	0.023	0.005	91.17	5.35	2.90	0.58
Enp 85,12-85,14	52.95	2.69	2.01	0.30	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	94.08	0.737	0.048	0.029	0.007	89.78	5.84	3.48	0.89
Enp 85,12-85,14	52.71	2.63	2.00	0.19	0.03	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	93.42	0.734	0.047	0.028	0.005	90.17	5.76	3.49	0.57
Enp 85,12-85,14	51.31	2.78	1.15	0.46	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	90.65	0.714	0.050	0.016	0.011	90.23	6.26	2.07	1.45
Enp 85,12-85,14	45.95	3.98	1.08	0.91	0.00	0.11	0.12	0.04	0.00	0.00	85.23	0.640	0.071	0.015	0.023	85.44	9.48	2.05	3.02
Enp 85,12-85,14	52.28	2.72	1.10	0.50	0.00	0.06	0.16	0.03	0.00	0.00	92.32	0.728	0.049	0.016	0.012	90.48	6.03	1.94	1.55
Enp 85,12-85,14	51.64	3.00	2.24	0.35	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	93.02	0.719	0.053	0.032	0.009	88.44	6.58	3.92	1.06
Enp 85,12-85,14	54.48	2.77	1.14	0.36	0.04	0.10	0.07	0.04	0.00	0.00	95.74	0.758	0.049	0.016	0.009	91.05	5.93	1.95	1.07
Enp 85,12-85,14	52.49	2.55	1.39	0.29	0.01	0.00	0.17	0.03	0.00	0.00	92.31	0.731	0.045	0.020	0.007	90.97	5.66	2.46	0.91
Enp 85,12-85,14	53.48	3.01	1.02	0.52	0.01	0.02	0.04	0.03	0.00	0.00	94.47	0.744	0.054	0.015	0.013	90.17	6.50	1.76	1.57
Enp 85,12-85,14	53.77	2.88	1.18	0.62	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	95.17	0.748	0.051	0.017	0.015	89.96	6.17	2.02	1.85
Enp 85,12-85,14	51.92	3.06	1.20	0.55	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	92.30	0.723	0.055	0.017	0.014	89.45	6.75	2.11	1.68
Enp 85,12-85,14	53.78	3.05	1.42	0.34	0.00	0.03	0.02	0.07	0.00	0.00	95.33	0.749	0.054	0.020	0.008	90.01	6.54	2.43	1.02
Enp 85,12-85,14	53.72	2.79	1.72	0.32	0.00	0.02	0.02	0.07	0.00	0.00	95.20	0.748	0.050	0.024	0.008	90.09	5.99	2.95	0.97
Enp 85,12-85,14	53.22	2.68	1.59	0.26	0.03	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	93.81	0.741	0.048	0.023	0.006	90.61	5.85	2.77	0.77
Enp 85,12-85,14	52.85	2.96	2.00	0.22	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	94.32	0.736	0.053	0.028	0.005	89.47	6.42	3.46	0.65
Enp 85,12-85,14	52.39	2.64	1.44	0.33	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	92.36	0.729	0.047	0.020	0.008	90.60	5.85	2.54	1.00
Enp 85,12-85,14	54.33	2.97	1.54	0.20	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	95.84	0.756	0.053	0.022	0.005	90.45	6.34	2.62	0.59
Enp 85,12-85,14	53.28	3.39	0.94	0.76	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	95.27	0.742	0.060	0.013	0.019	88.88	7.25	1.61	2.27
Enp 85,12-85,14	53.74	2.78	1.04	0.39	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00	0.00	94.27	0.748	0.050	0.015	0.010	90.99	6.03	1.80	1.18
Enp 85,12-85,14	53.10	2.86	1.77	0.27	0.01	0.08	0.00	0.04	0.00	0.00	94.36	0.739	0.051	0.025	0.007	89.93	6.21	3.06	0.81
Enp 85,12-85,14	52.82	3.24	2.20	0.18	0.01	0.08	0.00	0.05	0.00	0.00	95.10	0.735	0.058	0.031	0.004	88.72	6.97	3.77	0.53
Enp 85,12-85,14	52.05	2.97	2.71	0.18	0.03	0.12	0.12	0.04	0.00	0.00	94.43	0.724	0.053	0.039	0.004	88.31	6.46	4.70	0.53
Enp 85,12-85,14	52.39	2.57	1.58	0.20	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	92.13	0.729	0.046	0.022	0.005	90.86	5.71	2.80	0.63
Enp 85,12-85,14	52.67	2.86	2.00	0.22	0.02	0.08	0.00	0.04	0.00	0.00	93.94	0.733	0.051	0.028	0.006	89.62	6.23	3.48	0.67
MW	52.52	2.90	1.65	0.36	0.01	0.06	0.03	0.03	0.00	0.00	93.47	0.731	0.052	0.024	0.009	89.68	6.34	2.88	1.10
SD	1.55	0.29	0.56	0.18	0.02	0.04	0.05	0.02	0.00	0.00	1.99	0.022	0.005	0.008	0.004	1.28	0.72	0.98	0.56
Enp 92,42-92,46	49.53	2.51	1.11	0.40	0.25	0.46	0.04	0.03	0.00	0.00	88.22	0.689	0.045	0.016	0.010	90.72	5.89	2.08	1.32
Enp 92,42-92,46	49.80	2.60	1.12	0.35	0.04	0.12	0.07	0.00	0.00	0.00	87.82	0.693	0.046	0.016	0.009	90.72	6.07	2.08	1.13
Enp 92,42-92,46	47.46	2.48	0.97	0.39	0.28	1.02	0.02	0.00	0.00	0.00	85.50	0.661	0.044	0.014	0.010	90.70	6.07	1.89	1.33
Enp 92,42-92,46	51.66	2.69	0.94	0.32	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	90.40	0.719	0.048	0.013	0.008	91.22	6.09	1.69	1.00
Enp 92,42-92,46	49.85	2.30	1.20	0.45	0.14	0.33	0.01	0.03	0.00	0.00	88.18	0.694	0.041	0.017	0.011	90.94	5.38	2.24	1.45

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 92,42-92,46	50.68	2.93	0.92	0.81	0.04	0.33	0.08	0.02	0.00	0.00	90.86	0.705	0.052	0.013	0.020	89.20	6.61	1.65	2.54
Enp 92,42-92,46	50.23	2.49	1.28	0.39	0.05	0.32	0.10	0.00	0.00	0.00	89.06	0.699	0.044	0.018	0.010	90.63	5.76	2.36	1.26
Enp 92,42-92,46	49.76	2.53	1.74	0.36	0.06	0.13	0.08	0.00	0.00	0.00	88.71	0.693	0.045	0.025	0.009	89.78	5.85	3.21	1.16
Enp 92,42-92,46	43.95	2.03	1.57	0.75	0.48	0.13	0.13	0.00	0.00	0.00	79.68	0.612	0.036	0.022	0.018	88.82	5.26	3.24	2.68
Enp 92,42-92,46	50.09	2.36	1.47	0.57	0.08	0.09	0.12	0.00	0.00	0.00	88.98	0.697	0.042	0.021	0.014	90.04	5.43	2.70	1.83
Enp 92,42-92,46	50.88	2.24	1.23	0.62	0.05	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	89.74	0.708	0.040	0.017	0.015	90.67	5.11	2.24	1.98
Enp 92,42-92,46	48.80	2.43	1.35	0.59	0.11	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	86.84	0.679	0.043	0.019	0.015	89.79	5.73	2.54	1.94
Enp 92,42-92,46	50.27	2.41	1.37	0.41	0.09	0.16	0.01	0.02	0.00	0.00	88.85	0.700	0.043	0.019	0.010	90.61	5.57	2.52	1.30
Enp 92,42-92,46	48.44	2.32	1.21	0.32	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	85.12	0.674	0.041	0.017	0.008	91.01	5.58	2.32	1.08
Enp 92,42-92,46	37.52	1.79	1.05	0.45	0.09	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	66.70	0.522	0.032	0.015	0.011	89.99	5.50	2.57	1.94
Enp 92,42-92,46	43.89	2.14	1.36	0.31	0.07	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	77.58	0.611	0.038	0.019	0.008	90.35	5.64	2.86	1.14
Enp 92,42-92,46	41.88	2.19	1.24	0.32	0.01	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00	74.23	0.583	0.039	0.018	0.008	90.02	6.03	2.72	1.23
Enp 92,42-92,46	39.37	1.98	1.35	0.47	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00	0.00	70.37	0.548	0.035	0.019	0.012	89.24	5.75	3.13	1.89
MW	47.45	2.36	1.25	0.46	0.11	0.21	0.05	0.01	0.00	0.00	84.27	0.660	0.042	0.018	0.011	90.25	5.74	2.45	1.57
SD	4.24	0.27	0.22	0.15	0.12	0.24	0.05	0.01	0.00	0.00	7.35	0.059	0.005	0.003	0.004	0.68	0.36	0.48	0.50
Enp 92,60 - 92,63	51.84	3.09	1.72	0.25	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	92.45	0.722	0.055	0.024	0.006	89.38	6.83	3.03	0.77
Enp 92,60 - 92,63	52.07	2.94	1.19	0.51	0.02	0.06	0.04	0.02	0.00	0.00	92.40	0.725	0.052	0.017	0.013	89.84	6.50	2.10	1.57
Enp 92,60 - 92,63	51.00	3.15	2.57	0.19	0.08	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	92.72	0.710	0.056	0.037	0.005	87.93	6.96	4.53	0.58
Enp 92,60 - 92,63	53.24	2.83	1.01	0.38	0.02	0.07	0.05	0.01	0.00	0.00	93.54	0.741	0.050	0.014	0.009	90.89	6.19	1.76	1.16
Enp 92,60 - 92,63	53.10	3.01	1.15	0.36	0.01	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	93.79	0.739	0.054	0.016	0.009	90.35	6.56	2.00	1.09
Enp 92,60 - 92,63	52.17	3.08	1.79	0.22	0.05	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	93.19	0.726	0.055	0.025	0.005	89.43	6.76	3.13	0.67
Enp 92,60 - 92,63	49.60	2.64	1.23	0.52	0.20	0.17	0.00	0.01	0.00	0.00	88.35	0.690	0.047	0.017	0.013	89.91	6.13	2.28	1.68
Enp 92,60 - 92,63	51.86	2.85	1.30	0.42	0.06	0.10	0.09	0.04	0.00	0.00	92.11	0.722	0.051	0.018	0.010	90.05	6.34	2.31	1.30
Enp 92,60 - 92,63	52.50	3.22	1.05	0.46	0.00	0.00	0.17	0.05	0.00	0.00	93.33	0.731	0.057	0.015	0.011	89.72	7.05	1.83	1.40
Enp 92,60 - 92,63	50.59	2.86	1.63	0.38	0.09	0.02	0.19	0.00	0.00	0.00	90.50	0.704	0.051	0.023	0.009	89.39	6.47	2.94	1.20
Enp 92,60 - 92,63	41.63	3.07	1.07	0.42	0.36	1.51	0.00	0.06	0.00	0.00	78.40	0.579	0.055	0.015	0.010	87.82	8.30	2.31	1.58
Enp 92,60 - 92,63	51.35	2.79	1.44	0.32	0.07	0.14	0.07	0.02	0.00	0.00	91.22	0.715	0.050	0.020	0.008	90.14	6.27	2.58	1.00
Enp 92,60 - 92,63	51.09	2.93	2.37	0.25	0.03	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	92.16	0.711	0.052	0.034	0.006	88.53	6.50	4.19	0.77
MW	50.93	2.96	1.50	0.36	0.08	0.18	0.06	0.02	0.00	0.00	91.09	0.709	0.053	0.021	0.009	89.49	6.68	2.69	1.14
SD	2.97	0.16	0.50	0.11	0.10	0.40	0.06	0.02	0.00	0.00	4.08	0.041	0.003	0.007	0.003	0.91	0.56	0.86	0.36
Enp 100,37-100,40	50.13	4.18	2.95	0.25	0.02	0.08	0.12	0.03	0.00	0.00	93.95	0.698	0.075	0.042	0.006	85.05	9.09	5.11	0.76
Enp 100,37-100,40	49.45	4.85	2.95	0.23	0.00	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	93.80	0.688	0.086	0.042	0.006	83.69	10.52	5.10	0.69
Enp 100,37-100,40	48.17	3.92	4.68	0.21	0.03	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	93.00	0.670	0.070	0.067	0.005	82.56	8.61	8.19	0.64

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 100,37-100,40	51.76	4.23	1.20	0.42	0.01	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	93.95	0.720	0.075	0.017	0.010	87.50	9.16	2.07	1.27
Enp 100,37-100,40	50.61	4.66	1.16	0.44	0.01	0.09	0.00	0.05	0.00	0.00	92.95	0.704	0.083	0.016	0.011	86.44	10.20	2.02	1.34
Enp 100,37-100,40	46.67	6.44	1.54	0.29	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	89.93	0.650	0.115	0.022	0.007	81.86	14.47	2.76	0.91
Enp 100,37-100,40	50.31	3.97	2.23	0.23	0.16	0.03	0.19	0.00	0.00	0.00	92.81	0.700	0.071	0.032	0.006	86.62	8.76	3.92	0.71
Enp 100,37-100,40	47.80	4.31	1.27	0.48	0.02	0.05	0.11	0.00	0.00	0.00	88.07	0.665	0.077	0.018	0.012	86.16	9.95	2.34	1.54
Enp 100,37-100,40	49.83	4.24	1.71	0.42	0.03	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	91.82	0.694	0.076	0.024	0.010	86.27	9.41	3.02	1.30
Enp 100,37-100,40	51.21	3.67	2.13	0.33	0.04	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	93.45	0.713	0.065	0.030	0.008	87.28	8.01	3.71	1.00
Enp 100,37-100,40	50.58	3.97	2.85	0.21	0.01	0.02	0.17	0.00	0.00	0.00	93.95	0.704	0.071	0.041	0.005	85.80	8.63	4.94	0.64
Enp 100,37-100,40	45.97	4.06	5.37	0.17	0.02	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	90.66	0.640	0.072	0.076	0.004	80.71	9.13	9.63	0.53
Enp 100,37-100,40	50.92	4.43	1.43	0.30	0.02	0.05	0.21	0.01	0.00	0.00	93.33	0.709	0.079	0.020	0.007	86.91	9.69	2.49	0.91
Enp 100,37-100,40	44.41	8.81	2.98	0.21	0.00	0.07	0.04	0.03	0.00	0.00	92.81	0.618	0.157	0.042	0.005	75.12	19.09	5.15	0.63
Enp 100,37-100,40	49.47	4.33	2.77	0.24	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	92.54	0.689	0.077	0.039	0.006	84.89	9.52	4.86	0.73
Enp 100,37-100,40	50.42	4.03	1.93	0.33	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	92.39	0.702	0.072	0.027	0.008	86.72	8.88	3.39	1.01
Enp 100,37-100,40	49.97	4.16	1.44	0.48	0.02	0.08	0.12	0.00	0.00	0.00	91.64	0.695	0.074	0.020	0.012	86.71	9.25	2.55	1.48
MW	49.28	4.60	2.39	0.31	0.02	0.05	0.08	0.01	0.00	0.00	92.42	0.686	0.082	0.034	0.008	84.72	10.14	4.19	0.95
SD	2.01	1.24	1.20	0.10	0.04	0.03	0.08	0.02	0.00	0.00	1.60	0.028	0.022	0.017	0.003	3.18	2.70	2.12	0.33
Enp 100,54 - 100,60	48.28	3.88	4.25	0.16	0.03	0.03	0.19	0.01	0.00	0.00	92.33	0.672	0.069	0.060	0.004	83.42	8.58	7.50	0.51
Enp 100,54 - 100,60	47.43	3.58	6.25	0.21	0.00	0.09	0.03	0.01	0.00	0.00	93.65	0.660	0.064	0.089	0.005	80.71	7.80	10.86	0.62
Enp 100,54 - 100,60	49.46	3.89	2.88	0.35	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	92.23	0.688	0.069	0.041	0.009	85.27	8.58	5.07	1.07
Enp 100,54 - 100,60	49.36	3.63	4.15	0.21	0.01	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00	93.41	0.687	0.065	0.059	0.005	84.19	7.94	7.23	0.64
Enp 100,54 - 100,60	48.98	3.99	4.08	0.39	0.03	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00	93.98	0.682	0.071	0.058	0.010	83.09	8.67	7.06	1.18
Enp 100,54 - 100,60	48.17	4.04	2.64	0.59	0.00	0.03	0.05	0.03	0.00	0.00	90.54	0.670	0.072	0.038	0.015	84.37	9.07	4.72	1.84
MW	48.61	3.83	4.04	0.32	0.01	0.08	0.06	0.01	0.00	0.00	92.69	0.677	0.068	0.057	0.008	83.51	8.44	7.07	0.98
SD	0.79	0.19	1.29	0.16	0.01	0.06	0.06	0.01	0.00	0.00	1.27	0.011	0.003	0.018	0.004	1.57	0.48	2.20	0.50
Enp 101,93-101,97	48.62	4.30	2.03	0.32	0.17	0.09	0.23	0.00	0.00	0.00	90.72	0.677	0.077	0.029	0.008	85.63	9.71	3.65	1.00
Enp 101,93-101,97	45.26	3.75	1.87	0.31	0.98	0.60	0.18	0.01	0.00	0.00	86.04	0.630	0.067	0.027	0.008	86.15	9.15	3.63	1.07
Enp 101,93-101,97	43.40	5.17	1.82	2.41	0.90	0.30	0.13	0.07	0.00	0.00	89.27	0.604	0.092	0.026	0.060	77.27	11.78	3.30	7.65
Enp 101,93-101,97	48.95	3.98	2.20	0.27	0.21	0.29	0.09	0.03	0.00	0.00	91.10	0.681	0.071	0.031	0.007	86.21	8.98	3.97	0.85
Enp 101,93-101,97	50.42	3.84	2.36	0.40	0.02	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	93.08	0.702	0.069	0.034	0.010	86.23	8.42	4.12	1.23
MW	47.33	4.21	2.06	0.74	0.46	0.28	0.12	0.02	0.00	0.00	90.04	0.659	0.075	0.029	0.018	84.30	9.61	3.73	2.36
SD	2.89	0.57	0.23	0.93	0.45	0.20	0.09	0.03	0.00	0.00	2.62	0.040	0.010	0.003	0.023	3.94	1.30	0.32	2.96
Enp 102,65-102,66	44.90	3.15	2.85	0.36	0.06	0.18	0.21	0.03	0.00	0.00	84.07	0.625	0.056	0.041	0.009	85.55	7.69	5.55	1.21

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Enp 102,65-102,66	49.79	3.19	2.84	0.26	0.03	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	91.27	0.693	0.057	0.040	0.007	86.98	7.14	5.07	0.82
Enp 102,65-102,66	47.14	3.32	1.75	0.37	0.06	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00	85.74	0.656	0.059	0.025	0.009	87.56	7.90	3.32	1.22
Enp 102,65-102,66	45.25	3.50	4.04	0.18	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	86.34	0.630	0.062	0.057	0.004	83.53	8.28	7.62	0.58
Enp 102,65-102,66	49.37	3.35	3.30	0.23	0.03	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00	91.59	0.687	0.060	0.047	0.006	85.96	7.47	5.87	0.70
Enp 102,65-102,66	50.64	3.21	2.43	0.31	0.04	0.08	0.00	0.05	0.00	0.00	92.22	0.705	0.057	0.035	0.008	87.64	7.12	4.30	0.95
MW	47.85	3.29	2.87	0.28	0.04	0.08	0.05	0.02	0.00	0.00	88.54	0.666	0.059	0.041	0.007	86.20	7.60	5.29	0.91
SD	2.44	0.13	0.78	0.08	0.01	0.06	0.08	0.02	0.00	0.00	3.55	0.034	0.002	0.011	0.002	1.56	0.45	1.47	0.26
Enp 139,80-139,85	45.20	5.90	2.92	2.60	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	93.69	0.629	0.105	0.042	0.065	74.86	12.52	4.94	7.68
Enp 139,80-139,85	43.42	6.13	2.40	2.28	0.01	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	89.77	0.604	0.109	0.034	0.057	75.13	13.59	4.24	7.03
Enp 139,80-139,85	44.98	5.72	2.26	2.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	90.64	0.626	0.102	0.032	0.050	77.26	12.59	3.97	6.19
Enp 139,80-139,85	47.01	6.17	2.38	2.24	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	95.47	0.654	0.110	0.034	0.056	76.64	12.89	3.96	6.51
Enp 139,80-139,85	42.47	5.24	2.15	1.94	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	85.47	0.591	0.093	0.031	0.048	77.45	12.24	4.00	6.31
Enp 139,80-139,85	42.47	6.70	2.51	2.76	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	90.37	0.591	0.119	0.036	0.068	72.55	14.66	4.38	8.41
Enp 139,80-139,85	41.52	6.89	2.35	2.39	0.02	0.10	0.07	0.04	0.00	0.00	88.40	0.578	0.123	0.033	0.059	72.83	15.48	4.21	7.47
Enp 139,80-139,85	46.66	5.94	2.35	1.99	0.00	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	93.93	0.649	0.106	0.033	0.049	77.48	12.64	3.99	5.89
Enp 139,80-139,85	52.60	2.89	1.67	0.42	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	93.63	0.732	0.052	0.024	0.010	89.52	6.30	2.90	1.28
MW	45.15	5.73	2.33	2.07	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	91.26	0.628	0.102	0.033	0.051	77.08	12.55	4.07	6.31
SD	3.39	1.17	0.33	0.68	0.01	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	3.19	0.047	0.021	0.005	0.017	5.03	2.58	0.54	2.05
Enp 141,01-141,12	45.02	5.46	1.08	5.05	0.03	0.07	0.01	0.00	0.35	0.39	94.82	0.627	0.097	0.015	0.125	72.48	11.26	1.77	14.49
Enp 141,01-141,12	44.41	5.58	0.89	6.01	0.01	0.06	0.03	0.04	0.01	0.04	95.78	0.618	0.100	0.013	0.149	70.28	11.32	1.44	16.96
Enp 141,01-141,12	44.30	5.07	0.90	5.81	0.00	0.05	0.05	0.00	0.51	0.34	94.24	0.617	0.090	0.013	0.144	71.38	10.46	1.48	16.67
Enp 141,01-141,12	44.42	5.29	1.02	5.36	0.02	0.04	0.02	0.00	0.11	0.08	94.05	0.618	0.094	0.014	0.133	71.88	10.97	1.68	15.47
MW	44.54	5.35	0.97	5.56	0.02	0.06	0.03	0.01	0.24	0.21	94.72	0.620	0.095	0.014	0.138	71.51	11.00	1.60	15.90
SD	0.33	0.22	0.09	0.43	0.01	0.01	0.02	0.02	0.23	0.18	0.78	0.005	0.004	0.001	0.011	0.93	0.39	0.16	1.14
Ensp INKL	47.43	1.55	2.60	0.20	0.00	0.04	0.06	0.00	0.49	0.40	84.03	0.660	0.028	0.037	0.005	90.45	3.79	5.07	0.69
Ensp INKL	43.25	1.45	1.67	0.28	0.08	0.06	0.04	0.00	0.97	0.71	75.87	0.602	0.026	0.024	0.007	91.41	3.93	3.61	1.05
Ensp INKL	39.32	1.85	1.92	0.30	0.72	2.13	0.02	0.00	5.18	6.49	75.17	0.547	0.033	0.027	0.008	88.98	5.37	4.43	1.23
Ensp INKL	50.73	1.49	2.51	0.20	0.04	0.11	0.06	0.00	0.11	0.17	89.25	0.706	0.027	0.036	0.005	91.32	3.43	4.62	0.63
Ensp INKL	53.17	1.76	2.42	0.17	0.01	0.06	0.03	0.01	0.00	0.09	93.31	0.740	0.031	0.034	0.004	91.34	3.88	4.25	0.53
Ensp INKL	50.32	1.45	2.61	0.17	0.03	0.05	0.05	0.00	0.18	0.24	88.48	0.700	0.026	0.037	0.004	91.26	3.36	4.84	0.54
Ensp INKL	47.90	1.67	1.84	0.22	0.23	0.03	0.00	0.00	0.50	0.41	84.01	0.667	0.030	0.026	0.005	91.59	4.08	3.59	0.74
Ensp INKL	51.00	1.52	3.60	0.15	0.01	0.04	0.02	0.03	0.05	0.07	91.25	0.710	0.027	0.051	0.004	89.64	3.42	6.46	0.48

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Ensp INKL	42.78	1.72	1.48	0.19	0.08	0.01	0.00	0.00	0.22	0.22	74.99	0.595	0.031	0.021	0.005	91.33	4.71	3.23	0.73
Ensp INKL	50.28	1.69	2.13	0.22	0.02	0.00	0.10	0.00	0.28	0.27	88.14	0.700	0.030	0.030	0.006	91.39	3.94	3.95	0.72
Ensp INKL	38.67	1.53	1.57	0.42	0.07	0.04	0.01	0.00	1.69	2.09	68.67	0.538	0.027	0.022	0.010	89.97	4.55	3.74	1.73
Ensp INKL	46.77	1.63	3.44	0.14	0.02	0.01	0.00	0.00	0.16	0.24	84.22	0.651	0.029	0.049	0.003	88.90	3.96	6.68	0.46
Ensp INKL	51.78	1.58	2.26	0.16	0.01	0.07	0.02	0.02	0.03	0.10	90.48	0.721	0.028	0.032	0.004	91.82	3.60	4.09	0.50
Ensp INKL	51.83	1.85	1.71	0.22	0.02	0.08	0.04	0.03	0.06	0.07	90.31	0.721	0.033	0.024	0.005	92.02	4.20	3.10	0.68
Ensp INKL	52.34	1.58	2.78	0.11	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.05	92.02	0.729	0.028	0.039	0.003	91.21	3.52	4.94	0.34
Ensp INKL	52.11	1.55	2.43	0.14	0.00	0.09	0.01	0.03	0.05	0.08	91.21	0.725	0.028	0.035	0.003	91.71	3.49	4.37	0.44
Ensp INKL	51.82	1.84	2.31	0.21	0.02	0.03	0.04	0.00	0.31	0.28	91.15	0.721	0.033	0.033	0.005	91.04	4.15	4.15	0.66
MW	48.32	1.63	2.31	0.21	0.08	0.17	0.03	0.01	0.61	0.70	85.45	0.673	0.029	0.033	0.005	90.90	3.96	4.42	0.71
SD	4.65	0.14	0.60	0.07	0.17	0.51	0.03	0.01	1.25	1.57	7.41	0.065	0.002	0.009	0.002	0.96	0.53	0.99	0.34
Eckfeld																			
Eck 171 üb. Ka-LH	16.54	0.71	0.26	0.81	1.78	0.11	0.07	0.00	8.24	15.92	32.93	0.230	0.013	0.004	0.020	86.33	4.75	1.39	7.54
Eck 171 üb. Ka-LH	39.39	1.04	12.38	0.17	0.00	0.06	0.07	0.05	0.04	0.09	86.10	0.548	0.019	0.176	0.004	73.39	2.48	23.56	0.56
Eck 171 üb. Ka-LH	52.61	0.97	2.05	0.08	0.01	0.04	0.03	0.02	0.09	0.05	90.19	0.732	0.017	0.029	0.002	93.80	2.22	3.73	0.25
Eck 171 üb. Ka-LH	34.63	0.88	10.55	0.09	0.06	0.11	0.04	0.00	0.19	0.51	75.06	0.482	0.016	0.150	0.002	74.16	2.41	23.08	0.34
Eck 171 üb. Ka-LH	14.10	0.52	4.15	0.81	2.08	0.11	0.14	0.00	9.63	16.78	35.51	0.196	0.009	0.059	0.020	68.95	3.26	20.73	7.06
Eck 171 üb. Ka-LH	13.14	0.54	2.67	0.78	2.13	0.18	0.16	0.00	9.31	16.42	31.75	0.183	0.010	0.038	0.019	73.20	3.85	15.19	7.75
Eck 171 üb. Ka-LH	30.46	0.82	2.86	0.64	1.06	0.10	0.08	0.00	4.58	8.12	58.38	0.424	0.015	0.041	0.016	85.63	2.95	8.21	3.21
Eck 171 üb. Ka-LH	17.81	0.56	0.27	0.86	1.90	0.12	0.14	0.00	7.67	15.79	35.11	0.248	0.010	0.004	0.021	87.58	3.53	1.36	7.54
Eck 171 üb. Ka-LH	38.79	0.88	1.60	0.27	0.34	0.04	0.00	0.00	1.57	3.29	67.83	0.540	0.016	0.023	0.007	92.28	2.68	3.89	1.15
Eck 171 üb. Ka-LH	22.75	0.61	0.33	0.73	1.61	0.09	0.07	0.00	6.80	13.95	42.43	0.317	0.011	0.005	0.018	90.39	3.11	1.34	5.17
Eck 171 üb. Ka-LH	13.06	0.42	0.14	0.96	2.24	0.18	0.08	0.00	11.59	20.16	27.73	0.182	0.007	0.002	0.024	84.52	3.48	0.93	11.08
Eck 171 üb. Ka-LH	13.86	0.57	0.84	0.82	2.18	0.08	0.10	0.00	10.94	17.56	29.90	0.193	0.010	0.012	0.020	81.96	4.32	5.07	8.64
Eck 171 üb. Ka-LH	17.47	0.61	0.83	0.66	1.49	0.14	0.07	0.00	7.64	12.84	34.49	0.243	0.011	0.012	0.016	86.16	3.85	4.18	5.80
Eck 171 üb. Ka-LH	25.16	0.73	0.97	0.69	1.29	0.14	0.04	0.00	6.97	12.41	47.06	0.350	0.013	0.014	0.017	88.85	3.30	3.50	4.34
Eck 171 üb. Ka-LH	49.73	0.93	2.29	0.13	0.03	0.00	0.00	0.01	0.03	0.05	85.88	0.692	0.017	0.033	0.003	92.97	2.23	4.37	0.43
Eck 171 üb. Ka-LH	51.10	0.96	2.77	0.17	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03	0.05	89.07	0.711	0.017	0.039	0.004	92.13	2.22	5.10	0.55
Eck 171 üb. Ka-LH	51.26	0.96	4.70	0.08	0.02	0.05	0.10	0.00	0.07	0.03	92.39	0.713	0.017	0.067	0.002	89.25	2.14	8.36	0.25
MW	29.52	0.75	2.92	0.52	1.07	0.09	0.07	0.01	5.02	9.06	56.58	0.411	0.013	0.042	0.013	84.80	3.11	7.88	4.22
SD	15.06	0.19	3.50	0.33	0.92	0.05	0.05	0.02	4.39	7.76	25.09	0.210	0.004	0.050	0.008	7.80	0.79	7.77	3.63
Eck 111 üb. Ka-LH																			
Eck 111 üb. Ka-LH	32.37	0.54	0.59	0.35	0.79	0.11	0.08	0.00	0.00	0.00	56.28	0.451	0.010	0.008	0.009	94.38	2.01	1.77	1.84
Eck 111 üb. Ka-LH	32.97	0.51	0.67	0.38	0.88	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	57.46	0.459	0.009	0.010	0.009	94.26	1.85	1.97	1.92

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Eck 111 üb. Ka-LH	31.25	0.51	1.58	0.36	0.65	0.13	0.08	0.00	0.00	0.00	55.88	0.435	0.009	0.022	0.009	91.47	1.92	4.72	1.89
Eck 111 üb. Ka-LH	28.65	0.54	0.50	0.47	0.91	0.05	0.07	0.00	0.00	0.00	50.46	0.399	0.010	0.007	0.012	93.32	2.27	1.67	2.74
Eck 111 üb. Ka-LH	44.15	0.86	2.31	0.16	0.17	0.06	0.07	0.01	0.00	0.00	77.24	0.614	0.015	0.033	0.004	92.19	2.29	4.93	0.60
Eck 111 üb. Ka-LH	34.62	0.53	0.93	0.25	0.34	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	59.41	0.482	0.009	0.013	0.006	94.36	1.85	2.60	1.19
Eck 111 üb. Ka-LH	41.42	0.76	3.13	0.17	0.28	0.13	0.14	0.02	0.00	0.00	74.40	0.576	0.014	0.044	0.004	90.27	2.12	6.97	0.64
Eck 111 üb. Ka-LH	33.54	0.61	0.99	0.28	0.58	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	58.35	0.467	0.011	0.014	0.007	93.58	2.19	2.83	1.40
Eck 111 üb. Ka-LH	26.46	0.58	0.67	0.46	1.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	47.36	0.368	0.010	0.010	0.011	92.21	2.58	2.38	2.83
Eck 111 üb. Ka-LH	29.33	0.53	1.05	0.34	0.60	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	51.67	0.408	0.009	0.015	0.008	92.56	2.15	3.38	1.91
Eck 111 üb. Ka-LH	39.17	0.69	1.13	0.22	0.30	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	67.14	0.545	0.012	0.016	0.005	94.16	2.13	2.77	0.94
Eck 111 üb. Ka-LH	32.25	0.61	0.71	0.36	0.58	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	55.98	0.449	0.011	0.010	0.009	93.76	2.26	2.12	1.87
Eck 111 üb. Ka-LH	24.92	0.53	0.58	0.45	1.09	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	44.80	0.347	0.009	0.008	0.011	92.31	2.52	2.20	2.97
Eck 111 üb. Ka-LH	34.28	0.71	0.86	0.26	0.43	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	59.36	0.477	0.013	0.012	0.006	93.85	2.47	2.41	1.27
MW	33.24	0.61	1.12	0.32	0.62	0.08	0.05	0.00	0.00	0.00	58.27	0.463	0.011	0.016	0.008	93.05	2.19	3.05	1.71
SD	5.42	0.11	0.75	0.10	0.29	0.04	0.04	0.01	0.00	0.00	9.29	0.075	0.002	0.011	0.003	1.25	0.23	1.50	0.76
Eck 45 üb. Ka-LH	28.20	0.54	1.10	0.50	0.97	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	50.77	0.392	0.010	0.016	0.012	91.27	2.24	3.64	2.86
Eck 45 üb. Ka-LH	37.78	0.61	1.42	0.23	0.49	0.01	0.12	0.00	0.00	0.00	65.67	0.526	0.011	0.020	0.006	93.45	1.93	3.59	1.03
Eck 45 üb. Ka-LH	28.16	0.60	0.69	0.45	0.93	0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	50.09	0.392	0.011	0.010	0.011	92.54	2.53	2.30	2.63
Eck 45 üb. Ka-LH	25.20	0.49	0.69	0.44	1.42	0.09	0.09	0.00	0.00	0.00	45.88	0.351	0.009	0.010	0.011	92.26	2.30	2.56	2.88
Eck 45 üb. Ka-LH	49.40	0.76	1.48	0.10	0.14	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	83.98	0.688	0.014	0.021	0.002	94.90	1.87	2.90	0.33
Eck 45 üb. Ka-LH	41.21	0.62	1.21	0.17	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	70.35	0.574	0.011	0.017	0.004	94.63	1.82	2.84	0.70
Eck 45 üb. Ka-LH	27.50	0.53	0.72	0.22	0.62	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	47.96	0.383	0.009	0.010	0.005	93.82	2.32	2.52	1.34
Eck 45 üb. Ka-LH	34.99	0.64	1.17	0.25	0.34	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	60.47	0.487	0.011	0.017	0.006	93.44	2.18	3.19	1.19
Eck 45 üb. Ka-LH	33.78	0.62	0.93	0.20	0.45	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	58.28	0.470	0.011	0.013	0.005	94.13	2.22	2.64	1.01
Eck 45 üb. Ka-LH	24.61	0.46	0.95	0.31	0.85	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	44.05	0.343	0.008	0.014	0.008	92.12	2.20	3.64	2.05
Eck 45 üb. Ka-LH	33.69	0.58	0.84	0.16	0.20	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	57.46	0.469	0.010	0.012	0.004	94.71	2.10	2.41	0.78
Eck 45 üb. Ka-LH	53.14	0.72	1.62	0.11	0.05	0.02	0.11	0.02	0.00	0.00	90.09	0.740	0.013	0.023	0.003	95.05	1.64	2.96	0.35
Eck 45 üb. Ka-LH	39.13	0.69	1.33	0.20	0.27	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	67.42	0.545	0.012	0.019	0.005	93.78	2.11	3.26	0.86
Eck 45 üb. Ka-LH	53.97	0.92	1.36	0.10	0.06	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	91.27	0.751	0.016	0.019	0.002	95.16	2.08	2.45	0.31
MW	36.48	0.63	1.11	0.25	0.51	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	63.13	0.508	0.011	0.016	0.006	93.66	2.11	2.92	1.31
SD	9.94	0.12	0.31	0.13	0.40	0.03	0.05	0.01	0.00	0.00	15.95	0.138	0.002	0.004	0.003	1.22	0.23	0.47	0.92
Eck 13 üb. Ka-LH	54.34	0.90	2.16	0.09	0.02	0.02	0.04	0.00	0.53	0.27	93.02	0.756	0.016	0.031	0.002	93.92	1.99	3.81	0.28
Eck 13 üb. Ka-LH	56.29	0.76	1.46	0.08	0.02	0.06	0.00	0.00	0.08	0.15	94.77	0.783	0.014	0.021	0.002	95.57	1.65	2.53	0.24
Eck 13 üb. Ka-LH	55.56	0.75	1.86	0.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.32	0.50	94.16	0.773	0.013	0.026	0.002	94.84	1.64	3.24	0.27

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Eck 13 üb. Ka-LH	54.17	1.02	1.79	0.08	0.07	0.05	0.00	0.00	0.30	0.52	92.41	0.754	0.018	0.025	0.002	94.29	2.27	3.18	0.25
Eck 13 üb. Ka-LH	52.58	0.93	1.56	0.12	0.06	0.02	0.01	0.00	0.47	0.56	89.34	0.732	0.017	0.022	0.003	94.60	2.14	2.87	0.38
Eck 13 üb. Ka-LH	52.79	0.78	1.63	0.10	0.20	0.06	0.08	0.00	0.82	1.44	89.84	0.735	0.014	0.023	0.002	94.89	1.80	2.99	0.32
Eck 13 üb. Ka-LH	55.01	0.83	1.89	0.09	0.05	0.03	0.01	0.00	0.35	0.45	93.56	0.766	0.015	0.027	0.002	94.58	1.83	3.32	0.28
Eck 13 üb. Ka-LH	41.58	0.91	1.96	0.29	0.33	0.10	0.05	0.00	2.17	2.95	73.16	0.579	0.016	0.028	0.007	91.86	2.58	4.42	1.14
Eck 13 üb. Ka-LH	49.04	0.73	1.31	0.12	0.04	0.03	0.00	0.00	0.54	0.41	82.85	0.683	0.013	0.019	0.003	95.17	1.82	2.60	0.42
Eck 13 üb. Ka-LH	47.10	0.97	1.99	0.12	0.12	0.03	0.04	0.00	0.73	1.03	81.42	0.656	0.017	0.028	0.003	93.10	2.46	4.02	0.42
Eck 13 üb. Ka-LH	50.74	0.89	1.63	0.09	0.05	0.01	0.06	0.00	0.35	0.47	86.38	0.706	0.016	0.023	0.002	94.48	2.12	3.10	0.30
Eck 13 üb. Ka-LH	53.46	0.84	2.14	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.36	0.54	91.45	0.744	0.015	0.030	0.002	93.95	1.89	3.84	0.31
Eck 13 üb. Ka-LH	44.98	0.78	1.77	0.11	0.09	0.06	0.00	0.00	0.53	0.94	77.24	0.626	0.014	0.025	0.003	93.74	2.08	3.77	0.41
Eck 13 üb. Ka-LH	48.82	0.80	1.78	0.12	0.09	0.00	0.00	0.00	0.64	0.75	83.40	0.679	0.014	0.025	0.003	94.11	1.98	3.50	0.41
Eck 13 üb. Ka-LH	52.51	0.82	1.72	0.13	0.20	0.06	0.01	0.00	0.62	1.11	89.59	0.731	0.015	0.024	0.003	94.53	1.89	3.16	0.42
Eck 13 üb. Ka-LH	40.02	0.71	1.73	0.21	0.59	0.02	0.08	0.00	2.37	4.85	70.03	0.557	0.013	0.025	0.005	92.92	2.11	4.10	0.87
Eck 13 üb. Ka-LH	53.80	0.83	1.53	0.13	0.07	0.01	0.07	0.00	0.37	0.63	91.17	0.749	0.015	0.022	0.003	94.96	1.88	2.76	0.41
Eck 13 üb. Ka-LH	51.37	0.83	1.92	0.10	0.12	0.05	0.02	0.00	0.77	1.11	87.91	0.715	0.015	0.027	0.002	94.13	1.95	3.59	0.33
Eck 13 üb. Ka-LH	53.76	0.86	2.12	0.10	0.06	0.02	0.02	0.00	0.39	0.63	92.00	0.748	0.015	0.030	0.002	93.98	1.93	3.79	0.31
Eck 13 üb. Ka-LH	53.03	0.84	1.47	0.12	0.03	0.09	0.02	0.00	0.28	0.44	89.85	0.738	0.015	0.021	0.003	95.00	1.93	2.69	0.38
MW	51.05	0.84	1.77	0.12	0.12	0.04	0.03	0.00	0.65	0.99	87.18	0.710	0.015	0.025	0.003	94.23	2.00	3.37	0.41
SD	4.53	0.08	0.24	0.05	0.14	0.03	0.03	0.00	0.59	1.09	7.06	0.063	0.001	0.003	0.001	0.86	0.24	0.54	0.22
Eck 3-10 üb. Ka-LH	35.23	0.75	0.68	0.07	0.09	0.00	0.05	0.00	1.13	0.00	59.57	0.490	0.013	0.010	0.002	95.21	2.60	1.87	0.33
Eck 3-10 üb. Ka-LH	34.62	0.79	0.87	0.07	0.07	0.10	0.00	0.01	0.72	0.00	59.06	0.482	0.014	0.012	0.002	94.47	2.76	2.42	0.35
Eck 3-10 üb. Ka-LH	42.37	0.89	1.06	0.10	0.15	0.05	0.07	0.00	7.46	0.00	72.22	0.590	0.016	0.015	0.003	94.63	2.55	2.42	0.40
Eck 3-10 üb. Ka-LH	41.08	0.88	0.99	0.12	0.13	0.06	0.00	0.02	2.09	0.00	69.96	0.572	0.016	0.014	0.003	94.59	2.60	2.32	0.49
Eck 3-10 üb. Ka-LH	39.70	0.83	0.85	0.11	0.03	0.10	0.00	0.00	0.67	0.00	67.31	0.553	0.015	0.012	0.003	94.92	2.54	2.08	0.46
Eck 3-10 üb. Ka-LH	41.64	0.93	0.82	0.16	0.11	0.15	0.11	0.01	2.15	0.00	71.03	0.580	0.017	0.012	0.004	94.73	2.71	1.90	0.66
Eck 3-10 üb. Ka-LH	42.32	0.97	0.84	0.16	0.10	0.10	0.06	0.02	1.92	0.00	72.07	0.589	0.017	0.012	0.004	94.66	2.78	1.93	0.63
Eck 3-10 üb. Ka-LH	34.27	0.76	0.67	0.16	0.23	0.13	0.12	0.00	4.51	0.00	58.72	0.477	0.014	0.009	0.004	94.67	2.69	1.88	0.77
Eck 3-10 üb. Ka-LH	38.28	0.73	0.76	0.15	0.06	0.12	0.03	0.00	1.83	0.00	64.91	0.533	0.013	0.011	0.004	95.06	2.32	1.94	0.68
Eck 3-10 üb. Ka-LH	33.53	0.76	0.86	0.17	0.06	0.08	0.06	0.01	1.45	0.00	57.47	0.467	0.014	0.012	0.004	93.98	2.73	2.46	0.83
Eck 3-10 üb. Ka-LH	45.56	0.94	1.20	0.23	0.12	0.11	0.02	0.00	2.06	0.00	77.94	0.634	0.017	0.017	0.006	94.14	2.49	2.53	0.84
Eck 3-10 üb. Ka-LH	30.38	0.73	0.78	0.26	0.18	0.23	0.11	0.00	3.86	0.00	52.87	0.423	0.013	0.011	0.006	93.29	2.87	2.45	1.40
Eck 3-10 üb. Ka-LH	33.46	0.73	0.63	0.20	0.33	0.15	0.12	0.00	4.89	0.00	57.57	0.466	0.013	0.009	0.005	94.54	2.64	1.82	1.00
Eck 3-10 üb. Ka-LH	34.09	0.84	1.01	0.31	0.48	0.07	0.06	0.01	8.29	0.00	59.65	0.474	0.015	0.014	0.008	92.77	2.93	2.81	1.49
Eck 3-10 üb. Ka-LH	44.62	0.96	0.94	0.15	0.14	0.13	0.23	0.03	2.45	0.00	76.23	0.621	0.017	0.013	0.004	94.78	2.61	2.04	0.57

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Eck 3-10 üb. Ka-LH	33.12	0.84	0.83	0.28	0.39	0.17	0.09	0.05	6.25	0.00	57.87	0.461	0.015	0.012	0.007	93.19	3.03	2.39	1.39
Eck 3-10 üb. Ka-LH	28.82	0.69	0.58	0.31	0.56	0.10	0.10	0.02	8.19	0.00	50.43	0.401	0.012	0.008	0.008	93.42	2.87	1.92	1.80
Eck 3-10 üb. Ka-LH	35.40	0.85	0.77	0.26	0.23	0.15	0.05	0.00	4.61	0.00	61.03	0.493	0.015	0.011	0.007	93.80	2.89	2.08	1.24
MW	37.14	0.83	0.84	0.18	0.19	0.11	0.07	0.01	3.59	0.00	63.66	0.517	0.015	0.012	0.004	94.27	2.70	2.18	0.85
SD	4.93	0.09	0.16	0.08	0.15	0.05	0.06	0.01	2.55	0.00	8.05	0.069	0.002	0.002	0.002	0.71	0.18	0.29	0.44
Eck 3 üb. Ka-LH	24.81	0.81	0.41	0.51	0.37	0.04	0.02	0.00	3.26	5.18	43.81	0.345	0.014	0.006	0.013	91.29	3.82	1.54	3.35
Eck 3 üb. Ka-LH	15.82	0.76	0.29	0.70	1.15	0.09	0.07	0.00	6.52	10.31	30.72	0.220	0.014	0.004	0.017	86.27	5.31	1.62	6.80
Eck 3 üb. Ka-LH	28.95	0.88	0.47	0.45	0.39	0.06	0.00	0.00	3.44	5.28	50.62	0.403	0.016	0.007	0.011	92.32	3.60	1.53	2.56
Eck 3 üb. Ka-LH	12.76	0.78	0.25	0.88	1.07	0.04	0.10	0.00	7.75	12.00	25.97	0.178	0.014	0.004	0.022	81.88	6.41	1.64	10.07
Eck 3 üb. Ka-LH	28.35	0.85	0.46	0.78	0.87	0.04	0.08	0.00	5.36	7.59	51.04	0.395	0.015	0.007	0.019	90.58	3.48	1.50	4.44
Eck 3 üb. Ka-LH	17.50	0.70	0.27	0.96	1.05	0.09	0.05	0.00	8.18	12.02	33.66	0.244	0.012	0.004	0.024	85.85	4.40	1.35	8.40
Eck 3 üb. Ka-LH	28.96	0.94	0.42	0.52	0.54	0.06	0.05	0.00	3.70	6.00	51.09	0.403	0.017	0.006	0.013	91.88	3.82	1.36	2.94
Eck 3 üb. Ka-LH	24.36	0.74	0.44	0.77	0.93	0.07	0.08	0.00	6.23	9.76	44.50	0.339	0.013	0.006	0.019	89.79	3.49	1.66	5.06
Eck 3 üb. Ka-LH	21.07	0.83	0.37	0.84	0.84	0.06	0.08	0.00	6.50	11.22	39.24	0.293	0.015	0.005	0.021	87.76	4.43	1.57	6.24
Eck 3 üb. Ka-LH	13.15	0.45	0.24	0.30	0.35	0.03	0.01	0.00	2.53	3.77	23.60	0.183	0.008	0.003	0.007	90.65	3.97	1.69	3.69
Eck 3 üb. Ka-LH	22.19	0.76	0.32	0.63	0.99	0.12	0.05	0.00	6.46	10.40	40.69	0.309	0.014	0.005	0.016	90.15	3.96	1.33	4.56
Eck 3 üb. Ka-LH	14.18	0.70	0.22	0.73	1.36	0.14	0.10	0.00	7.76	14.02	28.35	0.197	0.012	0.003	0.018	85.41	5.40	1.35	7.84
Eck 3 üb. Ka-LH	18.61	0.68	0.22	0.97	1.18	0.05	0.15	0.00	8.76	13.30	35.60	0.259	0.012	0.003	0.024	86.82	4.06	1.05	8.07
Eck 3 üb. Ka-LH	19.88	0.75	0.30	1.01	1.18	0.11	0.11	0.00	8.98	13.34	38.04	0.277	0.013	0.004	0.025	86.63	4.19	1.34	7.85
MW	20.76	0.76	0.33	0.72	0.88	0.07	0.07	0.00	6.10	9.58	38.35	0.289	0.014	0.005	0.018	88.38	4.31	1.47	5.85
SD	5.75	0.12	0.09	0.21	0.34	0.03	0.04	0.00	2.15	3.42	9.23	0.080	0.002	0.001	0.005	3.03	0.85	0.18	2.36
Eck 16 u Ka-LHa	26.93	0.52	0.37	0.17	0.23	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	45.77	0.375	0.009	0.005	0.004	95.23	2.36	1.32	1.10
Eck 16 u Ka-LHa	40.89	0.85	0.62	0.05	0.03	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	68.81	0.569	0.015	0.009	0.001	95.75	2.55	1.48	0.22
Eck 16 u Ka-LHa	31.76	0.75	0.42	0.19	0.17	0.10	0.01	0.01	0.00	0.00	54.05	0.442	0.013	0.006	0.005	94.85	2.87	1.27	1.01
Eck 16 u Ka-LHa	37.47	0.20	0.09	0.04	0.15	0.05	0.07	0.01	0.00	0.00	61.41	0.522	0.004	0.001	0.001	98.87	0.68	0.25	0.21
Eck 16 u Ka-LHa	46.55	1.24	0.81	0.08	0.08	0.11	0.03	0.00	0.00	0.00	79.09	0.648	0.022	0.011	0.002	94.79	3.24	1.67	0.30
Eck 16 u Ka-LHa	33.02	0.87	0.54	0.09	0.04	0.04	0.07	0.00	0.00	0.00	56.07	0.460	0.016	0.008	0.002	94.74	3.20	1.59	0.48
Eck 16 u Ka-LHa	33.95	0.92	0.69	0.18	0.44	0.04	0.07	0.01	0.00	0.00	58.71	0.473	0.016	0.010	0.005	93.88	3.26	1.96	0.90
Eck 16 u Ka-LHa	52.85	1.18	1.15	0.14	0.12	0.18	0.03	0.04	0.00	0.00	90.04	0.736	0.021	0.016	0.004	94.73	2.71	2.11	0.46
Eck 16 u Ka-LHa	50.84	1.34	1.57	0.11	0.10	0.10	0.00	0.05	0.00	0.00	87.52	0.708	0.024	0.022	0.003	93.53	3.16	2.95	0.36
Eck 16 u Ka-LHa	35.96	0.95	0.76	0.28	0.43	0.02	0.18	0.00	0.00	0.00	62.34	0.500	0.017	0.011	0.007	93.54	3.17	2.01	1.28
Eck 16 u Ka-LHa	25.33	0.72	0.54	0.24	0.37	0.05	0.13	0.03	0.00	0.00	44.31	0.353	0.013	0.008	0.006	93.02	3.39	2.02	1.57
Eck 16 u Ka-LHa	45.68	1.13	0.89	0.16	0.20	0.03	0.11	0.05	0.00	0.00	77.99	0.636	0.020	0.013	0.004	94.53	3.00	1.88	0.59

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Eck 16 u Ka-LHa	54.07	1.14	0.93	0.13	0.05	0.12	0.09	0.02	0.00	0.00	91.40	0.753	0.020	0.013	0.003	95.34	2.58	1.68	0.41
Eck 16 u Ka-LHa	53.61	1.40	2.36	0.07	0.02	0.08	0.04	0.02	0.00	0.00	93.15	0.746	0.025	0.034	0.002	92.53	3.10	4.16	0.21
Eck 16 u Ka-LHa	52.17	1.24	1.27	0.10	0.03	0.16	0.03	0.00	0.00	0.00	88.95	0.726	0.022	0.018	0.003	94.44	2.88	2.35	0.34
Eck 16 u Ka-LHa	52.67	1.73	1.68	0.09	0.03	0.10	0.02	0.02	0.00	0.00	91.17	0.733	0.031	0.024	0.002	92.80	3.91	3.02	0.28
Eck 16 u Ka-LHa	52.68	1.52	2.15	0.14	0.05	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	91.69	0.733	0.027	0.031	0.003	92.30	3.41	3.85	0.44
Eck 16 u Ka-LHa	51.40	1.02	1.46	0.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	87.30	0.715	0.018	0.021	0.002	94.55	2.40	2.74	0.30
Eck 16 u Ka-LHa	51.39	1.13	1.41	0.13	0.03	0.09	0.03	0.02	0.00	0.00	87.66	0.715	0.020	0.020	0.003	94.29	2.66	2.64	0.41
Eck 16 u Ka-LHa	53.37	1.41	1.94	0.07	0.03	0.11	0.12	0.02	0.00	0.00	92.27	0.743	0.025	0.028	0.002	93.17	3.15	3.46	0.21
Eck 16 u Ka-LHa	48.45	1.97	6.69	0.08	0.03	0.05	0.07	0.03	0.00	0.00	92.92	0.674	0.035	0.095	0.002	83.61	4.36	11.79	0.24
Eck 16 u Ka-LHa	52.71	1.23	1.75	0.11	0.06	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	90.45	0.734	0.022	0.025	0.003	93.69	2.80	3.18	0.33
Eck 16 u Ka-LHa	52.36	1.55	3.71	0.11	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	93.59	0.729	0.028	0.053	0.003	89.77	3.40	6.50	0.33
Eck 16 u Ka-LHa	53.31	1.50	1.42	0.11	0.08	0.06	0.09	0.01	0.00	0.00	91.50	0.742	0.027	0.020	0.003	93.72	3.38	2.55	0.35
Eck 16 u Ka-LHa	47.18	0.96	0.84	0.17	0.12	0.06	0.11	0.02	0.00	0.00	79.92	0.657	0.017	0.012	0.004	95.18	2.48	1.74	0.60
MW	45.46	1.14	1.44	0.13	0.12	0.07	0.06	0.01	0.00	0.00	78.32	0.633	0.020	0.021	0.003	93.71	2.96	2.81	0.52
SD	9.31	0.39	1.34	0.06	0.13	0.04	0.05	0.02	0.00	0.00	16.48	0.130	0.007	0.019	0.001	2.64	0.66	2.23	0.37
Eck 16 u Ka-LHb	42.08	1.43	0.44	0.44	0.18	0.11	0.07	0.00	1.67	1.96	72.56	0.586	0.025	0.006	0.011	93.21	4.06	1.00	1.74
Eck 16 u Ka-LHb	49.68	1.40	1.37	0.12	0.04	0.07	0.15	0.01	0.23	0.33	85.44	0.691	0.025	0.019	0.003	93.58	3.38	2.64	0.40
Eck 16 u Ka-LHb	49.91	1.48	1.48	0.18	0.03	0.06	0.01	0.00	0.24	0.35	86.04	0.695	0.026	0.021	0.004	93.05	3.54	2.82	0.60
Eck 16 u Ka-LHb	48.14	1.04	8.94	0.08	0.02	0.00	0.00	0.01	0.06	0.07	94.21	0.670	0.019	0.127	0.002	81.94	2.27	15.54	0.24
Eck 16 u Ka-LHb	52.37	1.49	1.14	0.17	0.02	0.03	0.03	0.00	0.14	0.22	89.41	0.729	0.027	0.016	0.004	93.94	3.42	2.09	0.54
Eck 16 u Ka-LHb	22.42	2.12	0.45	0.50	0.52	0.05	0.20	0.00	3.44	7.58	42.80	0.312	0.038	0.006	0.012	84.64	10.25	1.74	3.37
Eck 16 u Ka-LHb	23.69	1.03	0.41	0.43	0.32	0.02	0.05	0.00	2.91	3.42	42.16	0.330	0.018	0.006	0.011	90.44	5.04	1.60	2.93
Eck 16 u Ka-LHb	53.63	1.46	2.20	0.18	0.05	0.13	0.08	0.02	0.15	0.19	93.43	0.746	0.026	0.031	0.004	92.36	3.22	3.87	0.55
Eck 16 u Ka-LHb	37.53	1.15	0.55	0.22	0.10	0.07	0.05	0.00	0.57	1.26	64.23	0.522	0.021	0.008	0.005	93.93	3.69	1.41	0.98
Eck 16 u Ka-LHb	49.78	1.41	0.65	0.21	0.04	0.09	0.10	0.00	0.07	0.25	84.60	0.693	0.025	0.009	0.005	94.59	3.43	1.26	0.71
Eck 16 u Ka-LHb	50.94	1.26	1.16	0.20	0.09	0.06	0.05	0.00	0.48	0.66	86.97	0.709	0.022	0.016	0.005	94.17	2.98	2.19	0.66
Eck 16 u Ka-LHb	47.16	1.41	0.70	0.28	0.01	0.04	0.05	0.00	0.08	0.13	80.41	0.656	0.025	0.010	0.007	93.98	3.60	1.42	0.99
Eck 16 u Ka-LHb	41.21	1.79	8.64	0.11	0.01	0.08	0.04	0.02	0.04	0.10	84.13	0.574	0.032	0.123	0.003	78.46	4.37	16.80	0.37
Eck 16 u Ka-LHb	37.99	1.27	0.86	0.26	0.03	0.03	0.07	0.00	0.26	0.50	65.63	0.529	0.023	0.012	0.006	92.75	3.97	2.14	1.13
Eck 16 u Ka-LHb	43.94	2.27	10.99	0.11	0.01	0.01	0.01	0.00	0.10	0.12	93.03	0.612	0.040	0.156	0.003	75.41	4.99	19.27	0.34
Eck 16 u Ka-LHb	36.93	1.38	0.81	0.21	0.01	0.02	0.06	0.01	0.06	0.87	63.89	0.514	0.025	0.012	0.005	92.56	4.43	2.07	0.94
Eck 16 u Ka-LHb	42.10	1.34	0.86	0.26	0.07	0.08	0.10	0.00	0.51	0.91	72.56	0.586	0.024	0.012	0.006	93.23	3.80	1.95	1.03
Eck 16 u Ka-LHb	45.11	1.31	2.01	0.13	0.03	0.06	0.13	0.00	0.10	0.15	78.90	0.628	0.023	0.029	0.003	91.92	3.42	4.18	0.47
Eck 16 u Ka-LHb	17.10	0.88	0.28	0.26	0.30	0.00	0.20	0.00	1.60	3.47	30.82	0.238	0.016	0.004	0.006	90.11	5.94	1.51	2.44

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Eck 29,02	44.77	5.99	1.70	1.50	0.01	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	88.96	0.623	0.107	0.024	0.037	78.74	13.50	3.05	4.70
Eck 29,02	39.75	6.38	1.76	1.66	0.00	0.16	0.03	0.04	0.00	0.00	82.17	0.553	0.114	0.025	0.041	75.45	15.52	3.41	5.62
Eck 29,02	37.31	6.41	1.76	2.03	0.26	0.10	0.00	0.04	0.00	0.00	79.31	0.519	0.114	0.025	0.050	73.24	16.12	3.53	7.10
Eck 29,02	23.28	1.15	1.22	1.30	0.13	0.16	0.08	0.04	0.00	0.00	44.91	0.324	0.021	0.017	0.032	82.21	5.20	4.40	8.18
Eck 29,02	36.02	7.32	1.81	1.80	0.03	0.11	0.02	0.06	0.00	0.00	78.18	0.501	0.131	0.026	0.045	71.39	18.59	3.66	6.36
Eck 29,02	33.82	9.76	1.39	1.44	0.22	0.16	0.14	0.00	0.00	0.00	77.98	0.471	0.174	0.020	0.036	67.22	24.85	2.82	5.10
Eck 29,02	28.10	1.28	1.41	1.33	0.14	0.17	0.06	0.04	0.00	0.00	53.29	0.391	0.023	0.020	0.033	83.75	4.89	4.29	7.07
Eck 29,02	41.83	7.25	1.79	1.64	0.07	0.11	0.04	0.03	0.00	0.00	87.10	0.582	0.129	0.025	0.041	74.87	16.63	3.27	5.23
MW	35.61	5.69	1.61	1.59	0.11	0.13	0.05	0.03	0.00	0.00	73.99	0.496	0.102	0.023	0.039	75.86	14.41	3.56	6.17
SD	7.12	3.00	0.23	0.25	0.10	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	16.03	0.099	0.053	0.003	0.006	5.52	6.67	0.56	1.21
<u>Messel</u>																			
Mes G8/9 60-90	32.71	2.05	0.67	1.08	0.00	0.04	0.00	0.00	0.41	0.58	59.81	0.455	0.037	0.010	0.027	86.20	6.92	1.80	5.07
Mes G8/9 60-90	14.03	1.07	0.30	0.48	0.03	0.00	0.05	0.00	0.34	11.94	26.13	0.195	0.019	0.004	0.012	84.71	8.28	1.85	5.17
Mes G8/9 60-90	14.92	1.20	0.28	0.67	0.01	0.00	0.00	0.00	0.19	0.45	28.07	0.208	0.021	0.004	0.017	83.18	8.57	1.59	6.66
Mes G8/9 60-90	17.54	1.29	0.35	0.68	0.02	0.03	0.06	0.00	0.79	3.89	32.72	0.244	0.023	0.005	0.017	84.48	7.96	1.72	5.84
MW	19.80	1.40	0.40	0.73	0.02	0.02	0.03	0.00	0.43	4.22	36.68	0.276	0.025	0.006	0.018	84.64	7.93	1.74	5.68
SD	8.73	0.44	0.18	0.25	0.01	0.02	0.03	0.00	0.26	5.39	15.66	0.122	0.008	0.003	0.006	1.24	0.72	0.11	0.73
Mes G8/9 30-60	31.33	2.26	0.62	1.23	0.00	0.01	0.01	0.00	0.70	0.99	58.15	0.436	0.040	0.009	0.031	84.56	7.81	1.71	5.92
Mes G8/9 30-60	44.62	3.39	1.15	1.26	0.00	0.03	0.00	0.00	0.73	0.86	82.54	0.621	0.060	0.016	0.031	85.18	8.29	2.24	4.29
Mes G8/9 30-60	11.36	1.09	0.18	0.87	0.11	0.04	0.13	0.00	5.24	6.39	22.76	0.158	0.019	0.003	0.022	78.39	9.64	1.27	10.70
Mes G8/9 30-60	28.14	2.22	0.63	0.81	0.03	0.02	0.06	0.00	2.40	3.13	52.20	0.392	0.040	0.009	0.020	85.09	8.60	1.95	4.37
Mes G8/9 30-60	23.97	1.74	0.44	0.80	0.01	0.03	0.00	0.00	1.15	0.98	44.20	0.334	0.031	0.006	0.020	85.38	7.94	1.60	5.08
Mes G8/9 30-60	39.88	2.76	1.02	0.96	0.00	0.00	0.05	0.00	0.28	0.49	72.94	0.555	0.049	0.015	0.024	86.38	7.66	2.26	3.71
Mes G8/9 30-60	49.85	3.36	1.44	0.92	0.01	0.02	0.09	0.00	0.14	0.15	90.78	0.694	0.060	0.020	0.023	87.05	7.52	2.57	2.86
Mes G8/9 30-60	35.63	2.61	0.95	1.05	0.04	0.08	0.01	0.00	1.22	1.22	66.05	0.496	0.047	0.014	0.026	85.21	8.00	2.32	4.48
Mes G8/9 30-60	34.19	2.51	0.71	1.22	0.00	0.06	0.06	0.00	1.17	1.34	63.48	0.476	0.045	0.010	0.030	84.83	7.98	1.80	5.40
Mes G8/9 30-60	11.85	1.33	0.17	1.13	0.04	0.02	0.12	0.00	7.23	9.17	24.36	0.165	0.024	0.002	0.028	75.28	10.82	1.10	12.80
Mes G8/9 30-60	42.94	2.81	1.05		0.00	0.06	0.05	0.00	0.13	0.20	77.78	0.598	0.050	0.015	0.020	87.56	7.34	2.19	2.91
Mes G8/9 30-60	32.62	2.38	0.76	0.86	0.00	0.00	0.10	0.00	1.71	2.76	59.99	0.454	0.042	0.011	0.021	85.89	8.03	2.04	4.04
Mes G8/9 30-60	46.65	3.37	1.25	0.93	0.02	0.03	0.06	0.00	0.26	0.38	85.35	0.649	0.060	0.018	0.023	86.55	8.01	2.37	3.08
Mes G8/9 30-60	35.93	4.91	0.84	1.13	0.00	0.01	0.04	0.00	0.21	0.23	70.48	0.500	0.088	0.012	0.028	79.68	13.95	1.90	4.47
Mes G8/9 30-60	11.90	1.18	0.33	0.56	0.01	0.00	0.03	0.00	2.29	2.46	23.05	0.166	0.021	0.005	0.014	80.69	10.25	2.29	6.77
Mes G8/9 30-60	15.92	1.33	0.42	0.59	0.01	0.07	0.01	0.00	2.18	0.66	30.10	0.222	0.024	0.006	0.015	83.33	8.92	2.25	5.51

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%				
Mes G8/9 30-60	45.38	3.40	1.29	1.21	0.04	0.00	0.09	0.00	0.21	0.34	84.02	0.632	0.061	0.018	0.030	85.28	8.19	2.48	4.05	
Mes G8/9 30-60	37.14	4.12	0.74	2.47	0.01	0.01	0.04	0.00	1.34	1.89	73.68	0.517	0.073	0.011	0.061	78.06	11.09	1.59	9.25	
Mes G8/9 30-60	41.45	2.67	1.85	0.93	0.00	0.00	0.06	0.03	0.10	0.15	76.66	0.577	0.048	0.026	0.023	85.61	7.07	3.90	3.42	
Mes G8/9 30-60	34.84	2.52	0.80	1.27	0.01	0.02	0.00	0.00	0.26	0.14	64.67	0.485	0.045	0.011	0.032	84.67	7.85	1.99	5.50	
Mes G8/9 30-60	38.36	2.07	0.27	0.94	0.01	0.02	0.04	0.00	2.31	1.61	68.04	0.534	0.037	0.004	0.023	89.28	6.17	0.64	3.90	
MW	33.05	2.57	0.81	1.05	0.02	0.03	0.05	0.00	1.49	1.69	61.49	0.460	0.046	0.011	0.026	84.00	8.63	2.02	5.36	
SD	11.84	0.97	0.44	0.39	0.03	0.02	0.04	0.01	1.80	2.25	21.27	0.165	0.017	0.006	0.010	3.54	1.72	0.65	2.59	
Mes IN26 8,37-8,49	27.97	3.32	1.77	1.55	0.01	0.02	0.32	0.00	0.70	1.55	57.58	0.389	0.059	0.025	0.038	76.02	11.56	4.91	7.51	
Mes IN26 8,37-8,49	13.27	1.87	0.32	1.17	0.06	0.04	0.02	0.00	4.57	6.18	27.88	0.185	0.033	0.005	0.029	73.40	13.25	1.81	11.54	
Mes IN26 8,37-8,49	29.90	3.11	0.83	1.92	0.00	0.02	0.06	0.00	2.25	2.64	59.23	0.416	0.055	0.012	0.048	78.36	10.44	2.22	8.97	
Mes IN26 8,37-8,49	43.33	5.44	3.08	1.92	0.03	0.03	0.06	0.00	0.35	0.59	88.76	0.603	0.097	0.044	0.048	76.19	12.26	5.53	6.02	
Mes IN26 8,37-8,49	45.08	5.55	3.12	1.17	0.05	0.06	0.05	0.00	0.32	0.46	90.34	0.627	0.099	0.044	0.029	78.45	12.37	5.55	3.63	
Mes IN26 8,37-8,49	21.27	2.61	0.56	1.49	0.05	0.00	0.01	0.00	1.73	2.24	43.06	0.296	0.047	0.008	0.037	76.39	12.01	2.05	9.54	
Mes IN26 8,37-8,49	24.57	2.87	0.99	1.23	0.09	0.02	0.05	0.00	0.37	0.47	49.14	0.342	0.051	0.014	0.031	78.12	11.69	3.22	6.97	
Mes IN26 8,37-8,49	12.27	1.41	0.22	0.96	0.07	0.01	0.00	0.00	1.45	1.62	24.78	0.171	0.025	0.003	0.024	76.63	11.28	1.40	10.69	
Mes IN26 8,37-8,49	38.86	4.58	1.52	1.63	0.06	0.11	0.08	0.00	0.74	1.13	77.08	0.541	0.082	0.022	0.040	79.01	11.93	3.16	5.91	
Mes IN26 8,37-8,49	16.18	2.43	0.56	1.38	0.24	0.08	0.11	0.00	4.17	4.01	34.84	0.225	0.043	0.008	0.034	72.47	13.95	2.56	11.02	
Mes IN26 8,37-8,49	40.89	5.04	2.30	1.38	0.00	0.05	0.08	0.00	0.87	2.09	81.72	0.569	0.090	0.033	0.034	78.40	12.38	4.50	4.72	
Mes IN26 8,37-8,49	43.14	4.94	1.27	1.96	0.01	0.00	0.13	0.00	0.58	1.00	84.70	0.600	0.088	0.018	0.049	79.51	11.66	2.39	6.44	
Mes IN26 8,37-8,49	42.07	4.67	0.98	2.71	0.00	0.02	0.08	0.00	0.87	1.49	83.55	0.586	0.083	0.014	0.067	78.07	11.10	1.86	8.97	
Mes IN26 8,37-8,49	43.35	5.08	1.42	1.98	0.00	0.08	0.11	0.00	0.49	0.81	85.68	0.603	0.091	0.020	0.049	79.05	11.87	2.64	6.44	
Mes IN26 8,37-8,49	33.99	3.81	1.29	1.62	0.00	0.08	0.08	0.00	0.26	0.41	67.32	0.473	0.068	0.018	0.040	78.91	11.33	3.06	6.70	
Mes IN26 8,37-8,49	34.07	3.94	0.84	1.85	0.00	0.05	0.07	0.00	0.19	0.45	67.37	0.474	0.070	0.012	0.046	78.73	11.67	1.98	7.62	
Mes IN26 8,37-8,49	35.62	4.02	0.83	2.29	0.03	0.04	0.08	0.00	0.44	0.59	70.95	0.496	0.072	0.012	0.057	77.94	11.27	1.86	8.93	
Mes IN26 8,37-8,49	27.79	3.17	0.64	1.65	0.02	0.03	0.07	0.00	0.60	0.76	55.12	0.387	0.057	0.009	0.041	78.40	11.46	1.84	8.30	
Mes IN26 8,37-8,49	32.20	3.70	0.88	2.18	0.00	0.03	0.13	0.00	1.18	1.65	64.72	0.448	0.066	0.013	0.054	77.17	11.36	2.15	9.31	
MW	31.89	3.77	1.23	1.69	0.04	0.04	0.08	0.00	1.17	1.59	63.89	0.444	0.067	0.018	0.042	77.43	11.83	2.88	7.85	
SD	10.54	1.21	0.83	0.44	0.06	0.03	0.07	0.00	1.25	1.45	20.60	0.147	0.022	0.012	0.011	1.89	0.79	1.30	2.13	
Mes 41,10-41,14	39.67	8.45	0.73	8.18	0.00	0.02	0.10	0.01	0.00	0.03	97.52	0.552	0.151	0.010	0.203	60.27	16.45	1.13	22.15	
Mes 41,10-41,14	31.62	4.39	3.01	3.15	0.04	0.10	0.05	0.00	1.50	2.44	70.59	0.440	0.078	0.043	0.078	68.84	12.24	6.69	12.22	
Mes 41,10-41,14	41.21	7.00	2.17	6.62	0.00	0.00	0.06	0.00	0.26	0.25	96.39	0.574	0.125	0.031	0.164	64.19	13.97	3.45	18.38	
Mes 41,10-41,14	45.38	4.20	3.46	2.95	0.00	0.01	0.08	0.00	0.48	0.36	92.57	0.632	0.075	0.049	0.073	76.20	9.04	5.93	8.83	
Mes 41,10-41,14	39.97	7.91	1.25	7.94	0.01	0.05	0.06	0.04	0.00	0.05	97.44	0.556	0.141	0.018	0.197	60.99	15.46	1.95	21.60	

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Mes 41,10-41,14	41.63	5.82	2.26	6.19	0.00	0.00	0.03	0.00	0.52	0.53	94.17	0.579	0.104	0.032	0.154	66.68	11.94	3.70	17.68
Mes 41,10-41,14	44.70	4.69	2.21	4.95	0.02	0.04	0.11	0.00	0.37	0.28	94.62	0.622	0.084	0.031	0.123	72.34	9.72	3.65	14.28
Mes 41,10-41,14	43.58	5.10	1.66	5.19	0.02	0.04	0.10	0.00	0.35	0.31	93.14	0.607	0.091	0.024	0.129	71.37	10.70	2.78	15.15
Mes 41,10-41,14	44.08	5.75	1.04	6.56	0.00	0.03	0.14	0.03	0.02	0.05	97.02	0.614	0.103	0.015	0.163	68.66	11.47	1.65	18.21
Mes 41,10-41,14	45.93	4.87	1.61	4.79	0.00	0.05	0.00	0.00	0.11	0.19	95.47	0.639	0.087	0.023	0.119	73.66	10.01	2.64	13.69
Mes 41,10-41,14	46.42	4.27	4.19	2.02	0.00	0.00	0.10	0.00	0.28	0.27	93.62	0.646	0.076	0.060	0.050	77.66	9.15	7.16	6.02
Mes 41,10-41,14	46.03	4.33	3.68	2.39	0.00	0.03	0.08	0.00	0.40	0.46	93.07	0.641	0.077	0.052	0.059	77.24	9.31	6.31	7.15
Mes 41,10-41,14	46.78	4.82	3.42	2.14	0.01	0.07	0.08	0.04	0.10	0.13	94.35	0.651	0.086	0.049	0.053	77.63	10.25	5.80	6.33
Mes 41,10-41,14	41.94	5.95	1.56	6.77	0.01	0.01	0.09	0.00	0.31	0.29	95.08	0.584	0.106	0.022	0.168	66.33	12.06	2.52	19.09
MW	42.78	5.54	2.30	4.99	0.01	0.03	0.08	0.01	0.33	0.40	93.22	0.595	0.099	0.033	0.124	70.15	11.56	3.96	14.34
SD	4.01	1.38	1.08	2.15	0.01	0.03	0.04	0.02	0.38	0.61	6.71	0.056	0.025	0.015	0.053	5.98	2.34	2.03	5.54
<u>Prinz v. Hessen</u>																			
PvH 15,07-15,12	28.80	2.81	0.44	2.56	0.21	0.00	0.00	0.00	5.38	7.64	57.83	0.401	0.050	0.006	0.064	76.98	9.62	1.20	12.20
PvH 15,07-15,12	13.01	8.31	0.34	1.80	0.46	0.17	0.12	0.00	8.33	10.55	41.24	0.181	0.148	0.005	0.045	47.81	39.12	1.28	11.79
PvH 15,07-15,12	38.59	2.77	0.82	2.46	0.25	0.00	0.08	0.00	3.32	4.84	74.10	0.537	0.049	0.012	0.061	81.48	7.49	1.77	9.26
PvH 15,07-15,12	26.17	3.30	0.48	2.93	0.27	0.06	0.01	0.00	6.41	8.80	55.50	0.364	0.059	0.007	0.073	72.47	11.71	1.36	14.46
PvH 15,07-15,12	37.80	2.53	1.08	1.94	0.05	0.03	0.04	0.00	1.74	2.28	71.44	0.526	0.045	0.015	0.048	82.89	7.11	2.42	7.58
PvH 15,07-15,12	47.33	3.00	1.16	2.83	0.01	0.06	0.02	0.00	0.78	0.80	89.61	0.659	0.053	0.016	0.070	82.45	6.70	2.06	8.79
PvH 15,07-15,12	37.06	2.82	1.27	2.60	0.10	0.04	0.02	0.00	3.03	3.59	72.52	0.516	0.050	0.018	0.065	79.52	7.75	2.78	9.95
PvH 15,07-15,12	42.03	3.59	0.92	3.69	0.07	0.02	0.07	0.00	1.74	2.11	83.61	0.585	0.064	0.013	0.092	77.62	8.49	1.74	12.15
PvH 15,07-15,12	23.71	2.74	0.53	4.18	0.24	0.06	0.08	0.00	8.35	12.48	53.28	0.330	0.049	0.008	0.104	67.33	9.97	1.54	21.16
PvH 15,07-15,12	28.79	2.46	0.70	2.69	0.21	0.09	0.02	0.00	5.98	5.88	58.06	0.401	0.044	0.010	0.067	76.87	8.42	1.91	12.80
PvH 15,07-15,12	23.61	2.49	0.45	2.38	0.70	0.08	0.04	0.00	7.89	10.87	49.43	0.329	0.044	0.006	0.059	74.95	10.13	1.46	13.47
PvH 15,07-15,12	50.60	3.20	1.26	2.33	0.00	0.05	0.07	0.01	0.17	0.23	94.39	0.704	0.057	0.018	0.058	84.14	6.82	2.14	6.91
PvH 15,07-15,12	26.88	3.40	0.59	2.87	0.35	0.08	0.03	0.00	7.15	9.13	57.06	0.374	0.061	0.008	0.071	72.74	11.79	1.63	13.84
PvH 15,07-15,12	51.09	1.72	3.39	0.20	0.01	0.10	0.08	0.05	0.12	0.19	91.71	0.711	0.031	0.048	0.005	89.45	3.86	6.06	0.62
PvH 15,07-15,12	51.09	1.48	3.53	0.24	0.03	0.10	0.12	0.01	0.19	0.28	91.62	0.711	0.026	0.050	0.006	89.60	3.33	6.32	0.75
PvH 15,07-15,12	34.18	3.08	0.96	4.59	0.54	0.04	0.09	0.00	2.14	3.00	72.74	0.476	0.055	0.014	0.114	72.28	8.34	2.07	17.30
PvH 15,07-15,12	28.31	2.63	0.92	2.35	0.07	0.03	0.00	0.00	0.53	0.74	56.90	0.394	0.047	0.013	0.058	76.91	9.15	2.55	11.38
MW	34.65	3.08	1.11	2.51	0.21	0.06	0.05	0.00	3.72	4.91	68.89	0.482	0.055	0.016	0.062	76.79	9.99	2.37	10.85
SD	11.16	1.45	0.93	1.13	0.21	0.04	0.04	0.01	3.11	4.23	16.74	0.155	0.026	0.013	0.028	9.57	7.85	1.51	5.16
<u>Groß-Zimmern</u>																			
GrZ 20,10	17.39	1.15	0.92	0.37	0.02	0.04	0.02	0.00	1.14	0.19	32.48	0.242	0.021	0.013	0.009	84.98	7.20	4.59	3.22

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
GrZ 20,10	30.02	2.86	1.78	0.72	0.03	0.08	0.01	0.00	0.94	1.52	58.09	0.418	0.051	0.025	0.018	81.61	9.96	4.94	3.49
GrZ 20,10	32.53	3.08	2.31	0.62	0.04	0.05	0.00	0.00	0.71	1.22	63.13	0.453	0.055	0.033	0.015	81.45	9.88	5.91	2.77
GrZ 20,10	38.97	4.26	2.75	0.48	0.01	0.08	0.00	0.00	0.30	0.49	76.05	0.542	0.076	0.039	0.012	81.03	11.35	5.84	1.78
GrZ 20,10	26.65	1.96	1.53	0.51	0.04	0.06	0.01	0.00	1.11	0.96	50.19	0.371	0.035	0.022	0.013	84.25	7.94	4.94	2.87
GrZ 20,10	20.97	1.78	1.22	0.43	0.01	0.01	0.04	0.00	1.88	0.39	39.95	0.292	0.032	0.017	0.011	83.01	9.03	4.93	3.03
GrZ 20,10	19.36	1.81	0.93	0.40	0.04	0.03	0.04	0.00	7.15	1.06	36.95	0.269	0.032	0.013	0.010	82.94	9.93	4.07	3.05
GrZ 20,10	24.27	2.41	1.26	0.42	0.03	0.09	0.07	0.00	4.16	0.90	46.64	0.338	0.043	0.018	0.010	82.57	10.50	4.38	2.55
MW	26.27	2.41	1.59	0.49	0.03	0.06	0.02	0.00	2.17	0.84	50.44	0.366	0.043	0.023	0.012	82.73	9.47	4.95	2.85
SD	7.30	0.97	0.66	0.12	0.01	0.03	0.02	0.00	2.34	0.45	14.66	0.102	0.017	0.009	0.003	1.38	1.36	0.65	0.52
Offenthal																			
Off 18,40	0.11	52.71	0.05	2.90	0.02	0.10	0.00	0.36	0.00	0.01	101.13	0.002	0.940	0.001	0.072	0.15	92.68	0.07	7.10
Off 18,40	0.70	50.98	0.16	2.96	0.01	0.09	0.00	0.31	0.00	0.01	99.20	0.010	0.909	0.002	0.073	0.98	91.41	0.23	7.38
Off 18,40	0.07	54.88	0.00	1.69	0.02	0.14	0.04	0.51	0.00	0.01	102.66	0.001	0.979	0.000	0.042	0.10	95.80	0.00	4.10
Off 18,40	0.78	46.87	0.06	1.53	0.03	0.08	0.05	0.24	0.09	0.09	88.81	0.011	0.836	0.001	0.038	1.23	94.39	0.10	4.29
Off 18,40	1.02	37.94	0.12	1.45	0.05	0.12	0.00	0.18	0.12	0.15	73.13	0.014	0.677	0.002	0.036	1.95	92.88	0.23	4.94
Off 18,40	0.10	54.45	0.11	1.52	0.03	0.06	0.00	0.32	0.00	0.03	101.32	0.001	0.971	0.002	0.038	0.14	95.98	0.15	3.73
Off 18,40	8.49	24.97	0.37	2.91	0.09	0.10	0.00	0.00	1.30	1.50	65.26	0.118	0.445	0.005	0.072	18.44	69.48	0.82	11.27
Off 18,40	13.78	25.84	0.69	4.56	0.04	0.07	0.00	0.02	0.81	0.59	79.22	0.192	0.461	0.010	0.113	24.73	59.42	1.26	14.59
Off 18,40	6.32	37.48	0.29	2.65	0.01	0.07	0.10	0.16	0.15	0.16	83.60	0.088	0.668	0.004	0.066	10.65	80.90	0.50	7.96
Off 18,40	4.50	34.26	0.30	2.55	0.02	0.07	0.00	0.08	0.29	0.39	74.50	0.063	0.611	0.004	0.063	8.45	82.44	0.58	8.54
Off 18,40	8.02	42.45	0.46	3.41	0.02	0.08	0.00	0.20	0.00	0.02	97.04	0.112	0.757	0.007	0.085	11.63	78.87	0.68	8.82
Off 18,40	0.81	53.94	0.08	0.91	0.05	0.03	0.04	0.28	0.10	0.15	100.20	0.011	0.962	0.001	0.023	1.13	96.49	0.11	2.26
Off 18,40	1.01	46.83	0.07	2.55	0.07	0.11	0.01	0.21	0.29	0.33	91.28	0.014	0.835	0.001	0.063	1.54	91.43	0.11	6.93
Off 18,40	18.85	10.24	0.65	6.02	0.83	0.14	0.00	0.00	4.36	6.05	63.78	0.262	0.183	0.009	0.149	43.47	30.25	1.53	24.75
Off 18,40	0.08	40.49	0.06	0.01	0.01	0.04	0.00	0.10	0.07	0.04	72.75	0.001	0.722	0.001	0.000	0.15	99.69	0.12	0.03
Off 18,40	0.08	40.16	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.20	0.13	71.95	0.001	0.716	0.001	0.000	0.16	99.75	0.10	0.00
Off 18,40	0.20	54.16	0.03	1.31	0.01	0.15	0.05	0.46	0.00	0.01	100.78	0.003	0.966	0.000	0.033	0.28	96.43	0.04	3.25
MW	3.82	41.69	0.21	2.29	0.08	0.09	0.02	0.20	0.46	0.57	86.27	0.053	0.743	0.003	0.057	7.36	85.19	0.39	7.05
SD	5.58	12.54	0.22	1.53	0.20	0.04	0.03	0.16	1.06	1.46	14.00	0.078	0.224	0.003	0.038	11.86	17.99	0.45	5.93
Baruth																			
Bar 71,17	13.57	0.24	0.18	0.06	0.03	0.03	0.17	0.00	0.08	2.17	23.03	0.189	0.004	0.003	0.001	95.78	2.17	1.30	0.75
Bar 71,17	12.23	0.13	0.12	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	4.26	20.21	0.170	0.002	0.002	0.000	97.41	1.33	0.98	0.28
Bar 71,17	16.48	0.14	0.03	0.19	0.17	0.07	0.09	0.00	0.24	4.66	27.74	0.229	0.002	0.000	0.005	96.78	1.05	0.18	1.99
Bar 71,17	10.68	0.15	0.13	0.07	0.07	0.02	0.00	0.00	0.10	3.40	17.98	0.149	0.003	0.002	0.002	95.96	1.73	1.19	1.12

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Bar 71,17	15.56	0.27	0.06	0.13	0.06	0.07	0.02	0.00	0.17	4.81	26.17	0.217	0.005	0.001	0.003	96.06	2.14	0.38	1.43
Bar 71,17	15.92	0.32	0.07	0.38	0.14	0.07	0.15	0.00	0.49	8.10	27.65	0.222	0.006	0.001	0.009	93.21	2.40	0.42	3.97
Bar 71,17	10.79	0.23	0.12	0.06	0.05	0.02	0.04	0.00	0.08	5.49	18.28	0.150	0.004	0.002	0.001	95.37	2.60	1.08	0.95
Bar 71,17	9.12	0.08	0.05	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.16	14.99	0.127	0.001	0.001	0.000	98.16	1.10	0.55	0.19
Bar 71,17	13.03	0.33	0.09	0.18	0.07	0.02	0.05	0.00	0.23	4.16	22.32	0.181	0.006	0.001	0.004	93.97	3.05	0.66	2.31
MW	13.04	0.21	0.09	0.12	0.07	0.03	0.06	0.00	0.16	4.13	22.04	0.182	0.004	0.001	0.003	95.86	1.95	0.75	1.44
SD	2.58	0.09	0.05	0.12	0.05	0.03	0.07	0.00	0.15	2.19	4.55	0.036	0.002	0.001	0.003	1.56	0.70	0.40	1.18
Bar 145.75	37.95	1.32	0.84	0.29	0.02	0.08	0.00	0.00	2.87	0.00	65.67	0.528	0.024	0.012	0.007	92.51	4.12	2.10	1.26
Bar 145.75	49.30	1.15	1.40	0.28	0.03	0.13	0.00	0.00	0.96	0.00	84.65	0.686	0.021	0.020	0.007	93.55	2.80	2.71	0.94
Bar 145.75	49.27	0.94	1.41	0.20	0.02	0.11	0.08	0.00	0.95	0.00	84.12	0.686	0.017	0.020	0.005	94.26	2.30	2.76	0.68
Bar 145.75	39.06	1.21	0.92	0.30	0.01	0.10	0.00	0.00	3.16	0.00	67.43	0.544	0.022	0.013	0.007	92.82	3.68	2.24	1.26
Bar 145.75	38.28	1.04	1.08	0.22	0.03	0.07	0.03	0.00	0.84	0.00	65.99	0.533	0.019	0.015	0.005	93.14	3.24	2.68	0.94
Bar 145.75	42.58	0.99	1.30	0.24	0.02	0.13	0.00	0.01	1.44	0.00	73.26	0.593	0.018	0.018	0.006	93.38	2.78	2.91	0.92
Bar 145.75	42.95	1.18	1.18	0.26	0.05	0.13	0.05	0.01	1.99	0.00	74.18	0.598	0.021	0.017	0.007	93.09	3.28	2.61	1.02
Bar 145.75	46.93	1.15	1.39	0.19	0.02	0.04	0.08	0.02	2.72	0.00	80.61	0.653	0.021	0.020	0.005	93.54	2.94	2.83	0.69
Bar 145.75	38.23	1.17	1.14	0.25	0.00	0.08	0.08	0.00	2.44	0.00	66.32	0.532	0.021	0.016	0.006	92.49	3.63	2.82	1.07
Bar 145.75	52.30	0.88	2.25	0.12	0.01	0.02	0.03	0.01	0.11	0.00	89.88	0.728	0.016	0.032	0.003	93.50	2.02	4.11	0.38
Bar 145.75	53.35	0.89	2.47	0.12	0.00	0.13	0.02	0.01	0.16	0.00	92.11	0.743	0.016	0.035	0.003	93.22	1.99	4.41	0.38
Bar 145.75	52.18	0.87	2.12	0.13	0.03	0.01	0.00	0.03	0.30	0.00	89.47	0.726	0.016	0.030	0.003	93.69	2.00	3.89	0.42
Bar 145.75	52.39	0.99	1.95	0.15	0.01	0.03	0.01	0.03	0.25	0.00	89.82	0.729	0.018	0.028	0.004	93.70	2.27	3.56	0.47
Bar 145.75	51.58	0.87	2.26	0.11	0.00	0.06	0.02	0.00	0.16	0.00	88.73	0.718	0.016	0.032	0.003	93.44	2.02	4.18	0.36
Bar 145.75	52.49	0.93	2.36	0.16	0.00	0.03	0.00	0.00	0.17	0.00	90.48	0.731	0.017	0.034	0.004	93.11	2.11	4.28	0.50
Bar 145.75	49.71	1.06	1.41	0.18	0.00	0.06	0.06	0.03	0.24	0.00	84.91	0.692	0.019	0.020	0.004	94.10	2.57	2.73	0.60
Bar 145.75	51.48	1.06	1.44	0.21	0.00	0.01	0.05	0.03	0.26	0.00	87.78	0.717	0.019	0.020	0.005	94.14	2.48	2.69	0.69
Bar 145.75	51.32	1.11	1.71	0.22	0.00	0.07	0.00	0.03	0.20	0.00	88.11	0.714	0.020	0.024	0.005	93.51	2.59	3.18	0.72
Bar 145.75	17.10	0.76	0.38	0.22	0.02	0.03	0.04	0.00	6.77	0.00	30.13	0.238	0.014	0.005	0.005	90.72	5.17	2.03	2.08
Bar 145.75	34.32	1.24	0.83	0.27	0.03	0.04	0.00	0.00	2.41	0.00	59.57	0.478	0.022	0.012	0.007	92.14	4.27	2.28	1.31
Bar 145.75	21.53	0.91	0.65	0.18	0.01	0.03	0.00	0.00	3.02	0.00	37.83	0.300	0.016	0.009	0.004	90.92	4.92	2.80	1.36
Bar 145.75	50.30	1.20	1.38	0.24	0.02	0.11	0.05	0.02	0.65	0.00	86.28	0.700	0.021	0.020	0.006	93.71	2.86	2.63	0.80
Bar 145.75	52.74	0.89	1.82	0.16	0.02	0.08	0.04	0.01	0.42	0.00	90.13	0.734	0.016	0.026	0.004	94.15	2.04	3.32	0.49
Bar 145.75	41.10	1.23	1.03	0.29	0.01	0.07	0.03	0.04	0.51	0.00	70.97	0.572	0.022	0.015	0.007	92.88	3.56	2.38	1.18
Bar 145.75	43.40	1.47	1.04	0.41	0.04	0.10	0.09	0.00	2.01	0.00	75.46	0.604	0.026	0.015	0.010	92.20	4.00	2.26	1.54
Bar 145.75	50.21	1.15	1.47	0.26	0.02	0.05	0.04	0.01	0.30	0.00	86.09	0.699	0.021	0.021	0.007	93.58	2.75	2.80	0.87
Bar 145.75	47.48	1.40	1.47	0.39	0.05	0.05	0.03	0.01	1.43	0.00	82.47	0.661	0.025	0.021	0.010	92.24	3.48	2.92	1.36

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Bar 145.75	34.32	1.64	0.88	0.49	0.04	0.01	0.03	0.00	3.61	0.00	60.81	0.478	0.029	0.013	0.012	89.86	5.50	2.36	2.28
Bar 145.75	40.65	1.57	0.93	0.40	0.02	0.10	0.08	0.01	3.44	0.00	71.00	0.566	0.028	0.013	0.010	91.71	4.54	2.15	1.60
Bar 145.75	49.11	1.25	1.34	0.27	0.03	0.11	0.02	0.00	0.59	0.00	84.39	0.684	0.022	0.019	0.007	93.43	3.05	2.60	0.92
Bar 145.75	31.12	1.63	0.71	0.42	0.02	0.03	0.05	0.00	9.95	0.00	55.25	0.433	0.029	0.010	0.011	89.72	6.02	2.08	2.18
Bar 145.75	30.67	1.64	0.59	0.46	0.03	0.03	0.01	0.00	4.35	0.00	54.40	0.427	0.029	0.008	0.011	89.72	6.15	1.76	2.38
Bar 145.75	46.18	1.78	1.11	0.47	0.04	0.11	0.05	0.00	2.83	0.00	80.70	0.643	0.032	0.016	0.012	91.58	4.52	2.25	1.65
Bar 145.75	28.93	1.66	0.60	0.54	0.04	0.09	0.06	0.00	5.78	0.00	51.99	0.403	0.030	0.009	0.013	88.63	6.52	1.88	2.97
Bar 145.75	32.41	1.94	1.14	0.58	0.02	0.04	0.04	0.01	0.82	0.00	58.92	0.451	0.035	0.016	0.014	87.39	6.70	3.14	2.77
Bar 145.75	37.13	1.90	1.28	0.57	0.02	0.07	0.02	0.00	3.75	0.00	66.69	0.517	0.034	0.018	0.014	88.64	5.81	3.12	2.43
Bar 145.75	37.35	1.89	1.01	0.57	0.00	0.03	0.06	0.00	1.84	0.00	66.56	0.520	0.034	0.014	0.014	89.30	5.79	2.47	2.45
Bar 145.75	42.77	1.52	1.33	0.38	0.02	0.12	0.10	0.02	0.90	0.00	75.00	0.595	0.027	0.019	0.009	91.50	4.17	2.91	1.43
MW	42.64	1.25	1.31	0.29	0.02	0.07	0.04	0.01	1.96	0.00	73.90	0.593	0.022	0.019	0.007	92.24	3.70	2.81	1.25
SD	9.18	0.33	0.52	0.14	0.01	0.04	0.03	0.01	2.11	0.00	15.19	0.128	0.006	0.007	0.003	1.80	1.43	0.67	0.73
Bar 157,50	38.48	2.69	2.22	0.66	0.03	0.09	0.02	0.04	0.00	0.00	72.10	0.536	0.048	0.032	0.016	84.81	7.60	5.00	2.60
Bar 157,50	37.09	2.99	1.49	0.78	0.00	0.04	0.05	0.01	0.00	0.00	69.31	0.516	0.053	0.021	0.019	84.63	8.74	3.47	3.15
Bar 157,50	31.39	2.75	1.25	0.76	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	59.37	0.437	0.049	0.018	0.019	83.60	9.38	3.40	3.61
Bar 157,50	36.10	3.01	1.09	0.76	0.01	0.06	0.08	0.01	0.00	0.00	67.17	0.502	0.054	0.015	0.019	85.08	9.09	2.62	3.21
Bar 157,50	31.10	2.56	3.48	0.70	0.05	0.07	0.02	0.06	0.00	0.00	62.12	0.433	0.046	0.049	0.017	79.39	8.37	9.07	3.17
Bar 157,50	25.13	2.22	1.50	0.62	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	48.31	0.350	0.040	0.021	0.015	82.09	9.29	5.01	3.61
Bar 157,50	32.32	2.48	3.94	0.61	0.02	0.04	0.07	0.00	0.00	0.00	64.39	0.450	0.044	0.056	0.015	79.60	7.83	9.91	2.66
Bar 157,50	36.26	2.48	5.96	0.57	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	73.89	0.505	0.044	0.085	0.014	77.92	6.83	13.08	2.17
Bar 157,50	44.06	3.46	2.09	1.03	0.07	0.13	0.01	0.02	0.00	0.00	83.10	0.613	0.062	0.030	0.026	83.98	8.45	4.07	3.50
Bar 157,50	38.70	3.12	1.34	0.71	0.03	0.14	0.00	0.03	0.00	0.00	71.94	0.539	0.056	0.019	0.018	85.36	8.82	3.02	2.80
Bar 157,50	47.71	3.67	1.78	0.68	0.00	0.05	0.04	0.03	0.00	0.00	87.96	0.664	0.065	0.025	0.017	86.04	8.48	3.28	2.20
Bar 157,50	33.69	2.82	1.50	0.66	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	63.28	0.469	0.050	0.021	0.016	84.20	9.03	3.83	2.94
Bar 157,50	38.27	3.47	0.85	0.98	0.01	0.05	0.05	0.02	0.00	0.00	71.48	0.533	0.062	0.012	0.024	84.44	9.81	1.91	3.84
Bar 157,50	39.72	3.23	0.99	0.76	0.01	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	73.13	0.553	0.058	0.014	0.019	85.92	8.95	2.19	2.94
Bar 157,50	21.38	1.84	0.54	0.60	0.05	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	40.08	0.298	0.033	0.008	0.015	84.33	9.30	2.18	4.19
Bar 157,50	24.48	1.84	2.73	0.51	0.03	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	48.44	0.341	0.033	0.039	0.013	80.16	7.72	9.13	2.99
Bar 157,50	21.03	1.84	1.12	0.50	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	40.09	0.293	0.033	0.016	0.012	82.74	9.27	4.50	3.49
Bar 157,50	41.35	2.97	1.82	0.76	0.02	0.07	0.04	0.02	0.00	0.00	76.73	0.576	0.053	0.026	0.019	85.50	7.87	3.84	2.78
Bar 157,50	40.77	3.22	1.38	0.82	0.00	0.07	0.10	0.01	0.00	0.00	75.68	0.567	0.057	0.020	0.020	85.36	8.64	2.95	3.05
Bar 157,50	33.95	1.87	3.14	0.45	0.09	0.07	0.03	0.02	0.00	0.00	64.42	0.473	0.033	0.045	0.011	84.11	5.94	7.95	2.01
Bar 157,50	23.09	2.16	0.53	0.88	0.18	0.06	0.11	0.00	0.00	0.00	44.29	0.321	0.039	0.008	0.022	82.54	9.89	1.95	5.61

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Bar 157,50	37.55	3.13	2.02	1.00	0.02	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	71.69	0.523	0.056	0.029	0.025	82.70	8.83	4.54	3.92
Bar 157,50	35.86	2.58	0.72	0.57	0.09	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	65.09	0.499	0.046	0.010	0.014	87.64	8.08	1.81	2.48
Bar 157,50	36.25	3.05	0.62	0.82	0.02	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	66.81	0.505	0.054	0.009	0.020	85.79	9.25	1.50	3.46
Bar 157,50	39.43	3.14	0.99	0.76	0.03	0.17	0.00	0.03	0.00	0.00	72.74	0.549	0.056	0.014	0.019	86.05	8.78	2.21	2.96
Bar 157,50	37.23	2.66	1.08	0.50	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	67.77	0.518	0.047	0.015	0.012	87.34	8.00	2.59	2.07
Bar 157,50	35.78	3.06	1.45	0.74	0.01	0.06	0.04	0.01	0.00	0.00	67.22	0.498	0.055	0.021	0.018	84.20	9.23	3.49	3.09
Bar 157,50	39.09	3.14	2.36	0.79	0.03	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	74.38	0.544	0.056	0.034	0.020	83.28	8.57	5.14	3.01
Bar 157,50	27.43	2.53	0.55	0.75	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	51.27	0.382	0.045	0.008	0.019	84.20	9.95	1.73	4.12
Bar 157,50	37.82	3.17	0.78	0.89	0.02	0.08	0.01	0.01	0.00	0.00	69.95	0.526	0.057	0.011	0.022	85.44	9.17	1.80	3.59
Bar 157,50	42.22	3.22	1.99	0.79	0.03	0.07	0.01	0.04	0.00	0.00	78.91	0.588	0.057	0.028	0.019	84.82	8.29	4.08	2.81
Bar 157,50	40.14	3.24	1.40	0.89	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	74.72	0.559	0.058	0.020	0.022	84.85	8.77	3.02	3.35
Bar 157,50	28.20	2.12	1.62	0.55	0.04	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	53.16	0.392	0.038	0.023	0.014	84.05	8.10	4.93	2.92
Bar 157,50	34.31	2.74	2.53	0.72	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	65.98	0.478	0.049	0.036	0.018	82.30	8.42	6.20	3.08
Bar 157,50	47.87	3.45	1.66	0.76	0.07	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	87.95	0.666	0.062	0.024	0.019	86.50	7.99	3.06	2.45
Bar 157,50	36.59	2.64	1.33	0.60	0.03	0.08	0.00	0.03	0.00	0.00	67.34	0.509	0.047	0.019	0.015	86.31	7.98	3.20	2.51
Bar 157,50	27.41	2.53	0.77	0.78	0.10	0.07	0.14	0.00	0.00	0.00	52.03	0.381	0.045	0.011	0.019	83.49	9.87	2.38	4.25
Bar 157,50	29.78	2.71	0.79	0.70	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	55.65	0.414	0.048	0.011	0.017	84.38	9.84	2.27	3.51
Bar 157,50	47.65	2.83	3.48	0.54	0.02	0.05	0.08	0.00	0.00	0.00	88.86	0.663	0.050	0.049	0.013	85.42	6.50	6.37	1.71
Bar 157,50	42.41	2.82	2.44	0.63	0.01	0.05	0.07	0.02	0.00	0.00	78.90	0.590	0.050	0.035	0.016	85.45	7.28	5.02	2.25
Bar 157,50	50.16	3.35	1.43	0.55	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	90.40	0.698	0.060	0.020	0.014	88.17	7.54	2.57	1.71
Bar 157,50	36.05	3.26	0.68	0.79	0.00	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	66.87	0.502	0.058	0.010	0.020	85.17	9.87	1.64	3.32
Bar 157,50	40.87	3.13	1.93	0.72	0.02	0.02	0.04	0.02	0.00	0.00	76.25	0.569	0.056	0.027	0.018	84.91	8.33	4.10	2.66
Bar 157,50	41.26	2.85	1.73	0.77	0.01	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	76.21	0.574	0.051	0.025	0.019	85.86	7.60	3.68	2.87
Bar 157,50	43.32	2.99	2.41	0.79	0.02	0.00	0.08	0.02	0.00	0.00	80.90	0.603	0.053	0.034	0.020	84.91	7.51	4.83	2.76
Bar 157,50	47.19	3.67	1.80	0.82	0.01	0.08	0.00	0.05	0.00	0.00	87.48	0.657	0.065	0.026	0.020	85.50	8.52	3.33	2.65
Bar 157,50	43.39	3.31	1.29	0.83	0.02	0.06	0.05	0.01	0.00	0.00	79.91	0.604	0.059	0.018	0.021	86.05	8.41	2.61	2.93
Bar 157,50	39.88	2.82	1.74	0.67	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.00	73.67	0.555	0.050	0.025	0.017	85.83	7.78	3.83	2.57
Bar 157,50	41.39	2.79	1.58	0.68	0.03	0.02	0.05	0.02	0.00	0.00	75.87	0.576	0.050	0.022	0.017	86.62	7.48	3.38	2.53
Bar 157,50	35.51	2.66	1.40	0.58	0.02	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	65.66	0.494	0.047	0.020	0.014	85.80	8.23	3.46	2.51
Bar 157,50	33.35	2.50	1.05	0.47	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	61.01	0.464	0.045	0.015	0.012	86.69	8.33	2.79	2.20
Bar 157,50	37.43	2.97	1.26	0.79	0.00	0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	69.51	0.521	0.053	0.018	0.020	85.19	8.66	2.93	3.22
MW	36.71	2.84	1.69	0.71	0.03	0.06	0.04	0.01	0.00	0.00	68.68	0.511	0.051	0.024	0.018	84.55	8.47	3.98	3.00
SD	6.83	0.46	0.99	0.13	0.03	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	12.12	0.095	0.008	0.014	0.003	2.03	0.88	2.30	0.70
Bar 164,24	34.38	1.20	0.44	0.32	0.02	0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	59.12	0.479	0.021	0.006	0.008	93.08	4.16	1.22	1.53

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Bar 164,24	40.43	1.50	0.68	0.32	0.01	0.07	0.05	0.03	0.00	0.00	69.87	0.563	0.027	0.010	0.008	92.69	4.41	1.60	1.31
Bar 164,24	42.55	1.39	0.57	0.33	0.04	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	72.93	0.592	0.025	0.008	0.008	93.52	3.91	1.28	1.29
Bar 164,24	28.30	1.24	0.38	0.29	0.04	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	49.22	0.394	0.022	0.005	0.007	91.91	5.16	1.25	1.67
Bar 164,24	34.66	1.29	0.52	0.28	0.03	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	59.83	0.482	0.023	0.007	0.007	92.80	4.43	1.41	1.36
Bar 164,24	31.95	1.51	0.41	0.36	0.03	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	55.83	0.445	0.027	0.006	0.009	91.41	5.54	1.20	1.85
Bar 164,24	36.67	1.56	0.43	0.40	0.02	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	63.63	0.510	0.028	0.006	0.010	92.08	5.02	1.09	1.81
Bar 164,24	38.53	1.59	0.58	0.43	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	66.87	0.536	0.028	0.008	0.011	91.91	4.86	1.42	1.81
Bar 164,24	28.94	1.36	0.42	0.33	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	50.60	0.403	0.024	0.006	0.008	91.30	5.50	1.35	1.85
Bar 164,24	24.40	0.99	0.44	0.39	0.30	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	43.19	0.340	0.018	0.006	0.010	91.03	4.73	1.67	2.57
Bar 164,24	23.36	0.84	0.35	0.22	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	40.30	0.325	0.015	0.005	0.006	92.75	4.27	1.41	1.57
Bar 164,24	35.35	1.26	0.34	0.34	0.04	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	60.71	0.492	0.022	0.005	0.008	93.24	4.26	0.92	1.58
Bar 164,24	28.75	1.25	0.30	0.40	0.06	0.07	0.08	0.00	0.00	0.00	50.21	0.400	0.022	0.004	0.010	91.63	5.10	0.97	2.30
Bar 164,24	50.74	1.13	0.64	0.21	0.01	0.12	0.05	0.02	0.00	0.00	85.61	0.706	0.020	0.009	0.005	95.34	2.72	1.23	0.71
Bar 164,24	34.84	1.39	0.47	0.29	0.02	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	60.13	0.485	0.025	0.007	0.007	92.62	4.73	1.27	1.37
Bar 164,24	37.99	1.36	0.42	0.34	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	65.12	0.529	0.024	0.006	0.008	93.19	4.27	1.04	1.50
Bar 164,24	27.77	1.21	0.32	0.30	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	48.30	0.387	0.022	0.005	0.008	91.99	5.14	1.09	1.79
Bar 164,24	37.75	1.38	0.49	0.28	0.01	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	64.82	0.525	0.025	0.007	0.007	93.17	4.36	1.24	1.22
Bar 164,24	43.16	1.49	0.48	0.38	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	73.99	0.601	0.027	0.007	0.010	93.33	4.13	1.06	1.48
Bar 164,24	40.31	1.16	0.41	0.46	0.28	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	69.18	0.561	0.021	0.006	0.012	93.65	3.45	0.97	1.92
Bar 164,24	37.50	0.85	0.39	0.18	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	63.01	0.522	0.015	0.006	0.004	95.39	2.77	1.02	0.82
Bar 164,24	23.54	0.83	0.17	0.38	0.33	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	41.11	0.328	0.015	0.002	0.010	92.47	4.18	0.67	2.69
Bar 164,24	36.29	0.95	0.47	0.20	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	61.50	0.505	0.017	0.007	0.005	94.63	3.17	1.25	0.94
Bar 164,24	23.47	1.31	0.31	0.45	0.06	0.15	0.01	0.00	0.00	0.00	41.97	0.327	0.023	0.004	0.011	89.37	6.39	1.19	3.05
Bar 164,24	31.19	1.24	0.42	0.42	0.13	0.10	0.19	0.00	0.00	0.00	54.65	0.434	0.022	0.006	0.010	91.86	4.68	1.25	2.21
Bar 164,24	24.15	1.22	0.30	0.26	0.04	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	42.28	0.336	0.022	0.004	0.006	91.23	5.90	1.15	1.72
Bar 164,24	32.02	1.83	0.36	0.44	0.03	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	56.61	0.446	0.033	0.005	0.011	90.17	6.60	1.02	2.21
MW	33.67	1.27	0.43	0.33	0.06	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	58.17	0.469	0.023	0.006	0.008	92.51	4.59	1.19	1.71
SD	6.95	0.24	0.11	0.08	0.09	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00	11.43	0.097	0.004	0.002	0.002	1.39	0.95	0.21	0.55
Bar 231,20	6.18	20.16	1.58	0.80	0.01	0.03	0.01	0.00	3.85	0.00	50.27	0.086	0.359	0.022	0.020	17.63	73.69	4.60	4.07
Bar 231,20	0.86	51.81	0.36	0.85	0.00	0.03	0.08	0.06	0.07	0.00	96.48	0.012	0.924	0.005	0.021	1.24	96.03	0.54	2.19
Bar 231,20	7.46	28.87	1.98	0.81	0.02	0.00	0.03	0.00	3.04	0.00	68.54	0.104	0.515	0.028	0.020	15.57	77.19	4.22	3.02
Bar 231,20	13.33	11.61	2.43	1.13	0.00	0.05	0.00	0.03	11.20	0.00	48.66	0.186	0.207	0.035	0.028	40.76	45.49	7.59	6.16
Bar 231,20	21.87	2.26	4.45	0.77	0.03	0.01	0.00	0.00	8.66	0.00	48.19	0.304	0.040	0.063	0.019	71.26	9.44	14.81	4.49
Bar 231,20	5.46	28.47	0.20	0.94	0.00	0.03	0.00	0.03	7.01	0.00	62.01	0.076	0.508	0.003	0.023	12.46	83.24	0.48	3.82

	FeO	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total	FeO	CaO	MnO	MgO	FeCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃
	Gew.-%											mol				(nur Siderit) mol-%			
Bar 231,20	4.83	41.82	0.81	0.76	0.01	0.07	0.06	0.01	2.19	0.00	85.56	0.067	0.746	0.012	0.019	7.97	88.43	1.37	2.23
Bar 231,20	28.73	3.13	3.65	1.09	0.04	0.00	0.00	0.02	9.58	0.00	60.20	0.400	0.056	0.052	0.027	74.79	10.44	9.71	5.06
Bar 231,20	27.20	3.03	3.27	1.29	0.02	0.03	0.00	0.05	10.52	0.00	57.43	0.379	0.054	0.046	0.032	74.07	10.57	9.10	6.26
Bar 231,20	28.34	10.91	4.43	0.67	0.02	0.00	0.00	0.06	4.64	0.00	73.87	0.394	0.195	0.063	0.017	59.00	29.10	9.42	2.49
Bar 231,20	30.41	3.86	4.57	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	0.00	64.40	0.423	0.069	0.065	0.013	74.31	12.08	11.41	2.20
Bar 231,20	6.31	43.20	1.83	1.01	0.00	0.03	0.09	0.00	0.25	0.00	92.54	0.088	0.770	0.026	0.025	9.66	84.72	2.86	2.76
Bar 231,20	0.08	54.47	0.01	1.22	0.02	0.04	0.05	0.09	0.09	0.00	100.22	0.001	0.971	0.000	0.030	0.11	96.86	0.01	3.02
Bar 231,20	1.62	34.57	0.54	0.87	0.00	0.01	0.04	0.00	0.65	0.00	67.08	0.023	0.616	0.008	0.022	3.37	92.25	1.15	3.23
Bar 231,20	0.22	48.30	0.07	0.91	0.02	0.02	0.07	0.04	0.09	0.00	88.77	0.003	0.861	0.001	0.023	0.34	97.01	0.10	2.54
Bar 231,20	0.38	51.42	0.07	0.84	0.00	0.00	0.08	0.02	0.13	0.00	94.39	0.005	0.917	0.001	0.021	0.56	97.13	0.11	2.21
Bar 231,20	0.03	47.59	0.00	1.25	0.02	0.05	0.07	0.05	0.05	0.00	87.88	0.000	0.849	0.000	0.031	0.05	96.43	0.00	3.52
Bar 231,20	1.32	32.25	0.11	1.10	0.01	0.04	0.05	0.00	2.34	0.00	62.31	0.018	0.575	0.002	0.027	2.95	92.42	0.25	4.39
Bar 231,20	27.07	15.33	6.55	0.59	0.00	0.04	0.02	0.00	2.37	0.00	82.99	0.377	0.273	0.093	0.015	49.71	36.07	12.29	1.93
Bar 231,20	22.99	6.90	4.47	0.69	0.00	0.02	0.00	0.00	6.09	0.00	58.13	0.320	0.123	0.064	0.017	61.09	23.49	12.13	3.28
Bar 231,20	17.51	5.28	2.26	1.41	0.03	0.00	0.00	0.02	13.44	0.00	44.35	0.244	0.094	0.032	0.035	60.18	23.25	7.93	8.64
Bar 231,20	22.11	2.85	4.36	0.60	0.01	0.03	0.00	0.00	0.35	0.00	49.14	0.308	0.051	0.062	0.015	70.69	11.67	14.24	3.40
Bar 231,20	8.36	30.12	1.05	0.74	0.01	0.00	0.01	0.01	2.51	0.00	70.55	0.116	0.537	0.015	0.018	16.94	78.20	2.17	2.68
Bar 231,20	0.67	45.06	0.00	0.66	0.03	0.03	0.05	0.04	1.05	0.00	83.10	0.009	0.804	0.000	0.016	1.12	96.89	0.00	1.98
Bar 231,20	7.18	45.66	1.44	1.23	0.00	0.05	0.06	0.00	0.56	0.00	98.15	0.100	0.814	0.020	0.031	10.35	84.36	2.12	3.16
Bar 231,20	7.33	46.31	1.48	1.26	0.00	0.06	0.06	0.01	0.55	0.00	99.70	0.102	0.826	0.021	0.031	10.41	84.25	2.15	3.19
MW	11.46	27.51	2.00	0.92	0.01	0.03	0.03	0.02	3.68	0.00	72.88	0.159	0.491	0.028	0.023	28.72	62.72	5.03	3.54
SD	10.88	18.86	1.89	0.25	0.01	0.02	0.03	0.02	4.04	0.00	18.35	0.151	0.336	0.027	0.006	29.39	34.90	5.08	1.56
Stößchen																			
Stoe 21,05	25.13	2.72	3.36	0.56	0.04	0.04	0.01	0.00	0.99	0.32	52.14	0.350	0.048	0.048	0.014	76.04	10.53	10.39	3.04
Stoe 21,05	40.74	7.24	7.73	1.40	0.04	0.01	0.01	0.03	0.43	0.27	94.21	0.567	0.129	0.110	0.035	67.45	15.35	13.07	4.13
Stoe 21,05	41.29	6.50	8.96	1.15	0.02	0.08	0.05	0.00	0.07	0.03	95.36	0.575	0.116	0.127	0.029	67.89	13.70	15.04	3.38
Stoe 21,05	41.02	5.19	10.11	1.11	0.00	0.07	0.06	0.00	0.02	0.01	94.36	0.571	0.093	0.144	0.027	68.39	11.10	17.23	3.29
Stoe 21,05	29.82	9.38	18.70	0.87	0.01	0.08	0.04	0.01	0.07	0.03	97.25	0.415	0.167	0.266	0.022	47.72	19.23	30.56	2.48
MW	35.60	6.21	9.77	1.02	0.02	0.06	0.03	0.01	0.32	0.13	86.66	0.495	0.111	0.139	0.025	65.50	13.98	17.26	3.26
SD	7.60	2.47	5.61	0.32	0.02	0.03	0.03	0.01	0.41	0.15	19.34	0.106	0.044	0.080	0.008	10.55	3.53	7.85	0.60

Anhang E2: RFA-Rohdaten von Karbonaten der Grube Stößchen in Gew.-%. Summe ohne LOI.

	Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Sr [ppm]	Summe	LOI
FB 21,40	Siderit	16,99	6,02	57,18	11,24	1,40	4,30	28	103,10	60,01
FB 23,20	Aragonit, Calcit	43,93	13,68	12,01	0,87	1,68	22,03	221	99,61	24,67
FB 24,54	Aragonit, Calcit	44,45	13,12	11,35	0,93	1,44	23,38	278	99,74	25,52
FB 29,22	Aragonit, Calcit	43,31	11,77	8,08	0,53	1,22	30,50	349	99,82	27,92
S1 1.7	Aragonit	23,71	3,97	4,55	0,22	1,13	74,50	437	109,29	12,18
S1 1.11	Aragonit	8,83	3,00	1,55	0,25	3,46	82,99	570	100,90	57,73
S1 2.4	Aragonit	2,56	0,51	0,20	0,00	0,50	97,83	557	102,03	51,41
S1 2.6	Calcit	4,53	1,13	3,20	0,90	3,91	87,96	114	102,41	48,28
S1 2.11	Aragonit	2,04	0,30	0,15	0,00	0,52	99,03	500	102,40	49,53
S1 2.12	Aragonit	5,44	1,37	0,62	0,37	0,61	93,87	511	102,78	48,78
S1 2.13	Aragonit	13,79	3,66	1,01	0,29	0,74	81,16	487	101,77	51,91
S1 2.18	Calcit	16,77	3,96	2,69	0,42	3,13	73,49	168	101,75	44,66

Anhang F:

Isotopenwerte

Anhang F: Tabelle der in dieser Studie verwendeten Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenwerte. $\delta^{18}\text{O}$: $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von Siderit, entsprechend der Aufbereitung nach ROSENBAUM & SHEPPARD (1986) korrigiert.

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	SD	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{18}\text{Os}$	Probe	$\delta^{13}\text{C}$	SD	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{18}\text{Os}$
Enspel						Eckfeld					
9,02–9,06a	16,40	0,02	3,81	0,04	2,35	171 üb. KaLH	9,48	0,01	3,98	0,02	2,62
9,02–9,06b	15,11	0,03	3,24	0,05	1,88	150 üb. Ka-LH	9,94	0,02	4,12	0,01	2,76
9,02–9,06c	15,11	0,02	4,61	0,04	3,24	40 üb. KaLH	13,63	0,02	4,55	0,01	3,19
9,06–9,12–02	17,57	0,03	4,55	0,03	3,19	25 üb. Ka-LH	15,67	0,02	4,97	0,04	3,61
9,06–9,12–02	17,62	0,02	4,54	0,02	3,18	13 üb. ü Ka-LHa	-20,00	0,02	-1,79	0,06	-3,14
9,06–9,12–04	17,44	0,02	4,46	0,02	3,10	13 üb. Ka-LHb	-20,05	0,03	-1,69	0,02	-3,05
9,06–9,12–08	15,54	0,01	4,47	0,06	3,11	8 üb. Ka-LH	13,41	0,04	4,13	0,03	2,77
9,06–9,12–10	14,95	0,02	3,81	0,05	2,45	4 üb. Ka-LH	11,13	0,01	4,06	0,03	2,70
9,06–9,12–12	15,74	0,03	4,60	0,02	3,24	E 3 üb. KALH	13,23	0,02	3,70	0,01	2,34
9,06–9,12–14	16,23	0,03	4,41	0,04	3,05	11 u. Ka-LH	13,69	0,02	3,81	0,03	2,45
9,06–9,12–16	16,88	0,03	4,81	0,07	3,44	16 u. Ka-LH	13,42	0,02	4,27	0,02	2,91
9,06–9,12–20	16,44	0,02	4,43	0,03	3,07	34 u. Ka-LH	9,07	0,02	4,72	0,02	3,36
9,06–9,12–22	16,51	0,02	4,29	0,03	2,93	45 u. Ka-LH	12,89	0,02	4,38	0,03	3,02
9,06–9,12–24	16,17	0,03	4,34	0,05	2,98	110 u. Ka-LH	-19,88	0,03	-2,20	0,01	-3,55
9,06–9,12–26	15,24	0,01	4,36	0,02	3,00	E7/ 6,41-6,42	-20,33	0,01	-1,74	0,03	-3,09
9,06–9,12–28	15,47	0,02	3,81	0,04	2,45	E 7 8,45-8,47	10,35	0,06	3,05	0,07	1,69
9,06–9,12–30	15,14	0,03	4,23	0,04	2,87	E7 11,49	11,86	0,02	4,69	0,03	3,33
9,06–9,12–32	15,80	0,03	4,64	0,01	3,28	E7 18,25	13,02	0,02	5,05	0,05	4,26
9,06–9,12–34	15,93	0,02	4,61	0,02	3,25						
9,06–9,12–36	14,93	0,02	4,26	0,02	2,90						
9,20–9,35	13,60	0,02	4,22	0,03	2,86	Messel					
18,30–18,40a	17,58	0,02	4,33	0,09	2,97	E 8/9 60-90 üb. α	15,55	0,03	2,73	0,04	1,37
18,30–18,40b	17,58	0,02	4,32	0,03	2,96	G 8/9 30-60 üb. α	13,14	0,03	2,56	0,03	1,21
19,10–19,11	17,98	0,05	4,71	0,02	3,35	G 8/9 60-90 üb. α	13,85	0,02	2,16	0,02	0,80
19,11–19,15a	17,72	0,03	4,95	0,05	3,59	N26 8,39-8,42	13,94	0,03	1,52	0,04	0,16
19,11–19,15b	17,68	0,01	5,43	0,04	4,07	IN26 8,48	13,36	0,04	1,55	0,04	0,19
19,69–19,74a	19,11	0,02	5,77	0,02	4,40	Prinz v. Hessen					
19,69–19,74b	11,08	0,02	3,43	0,04	2,07	15,07-15,12	-1,79	0,02	-0,77	0,02	-2,12
19,69–19,74c	19,39	0,03	5,37	0,03	4,00	24,16-24,20	6,07	0,02	-1,05	0,03	-2,41
20,10–20,14a	19,18	0,02	4,17	0,04	2,81	24,22-24,25	1,38	0,01	-0,87	0,04	-2,23
20,10–20,14b	19,02	0,02	5,00	0,03	3,84	53,59	7,22	0,02	0,05	0,03	-1,31
26,95,27,00	16,00	0,02	4,92	0,02	3,56						
27,10–27,13a	15,02	0,02	2,54	0,02	1,18	Offenthal					
27,10–27,13b	16,58	0,04	5,55	0,04	4,19	6,20	4,54	0,02	-0,04	0,03	-1,39
27,10–27,13c	19,43	0,02	4,84	0,02	3,48	6,93	6,51	0,01	-0,20	0,03	-1,55
45,22–45,33a	7,24	0,04	2,85	0,05	1,49	9,75	0,81	0,01	-2,51	0,04	-3,86
45,22–45,33b	10,19	0,02	3,44	0,04	2,08	16,84	1,01	0,02	-3,79	0,02	
46,25–46,30a	15,54	0,02	4,96	0,01	3,60	17,25	0,77	0,01	-4,41	0,02	
46,25–46,30b	14,77	0,01	4,84	0,03	3,48	17,80	0,63	0,02	-4,81	0,03	
47,10–47,13	17,93	0,02	5,53	0,02	4,17	18,40	2,41	0,02	-4,08	0,07	
48,18–48,20	15,15	0,04	5,31	0,06	3,95						
54,30–54,45	10,62	0,01	0,66	0,03	-0,69	Baruth					
79,59–79,67	13,83	0,01	4,15	0,04	2,79	Bar	6,60	0,02	3,09	0,04	1,73
86,00	10,94	0,02	2,13	0,06	0,78	57,51	12,55	0,05	2,93	0,05	1,57
86,07	15,06	0,02	4,06	0,05	2,71	65,77	16,43	0,02	3,89	0,04	2,53
86,11	16,83	0,02	4,79	0,02	3,43	107,14	0,75	0,07	-6,84	0,07	-8,18
87,16	19,95	0,02	4,89	0,02	3,53	138,50	13,05	0,03	0,96	0,03	-0,40
92,42a	10,62	0,02	1,37	0,01	0,01	145,75	14,21	0,05	3,84	0,05	2,48
92,42b	10,79	0,01	1,63	0,03	0,27	157,50	10,27	0,03	3,01	0,04	1,65
92,60–92,63a	7,82	0,02	-0,39	0,04	-1,75	175,14	12,98	0,03	1,69	0,04	0,33
92,60–92,63b	6,85	0,02	0,56	0,03	-0,80	215,30	6,85	0,02	2,63	0,11	
93,71–93,75	13,99	0,02	3,23	0,03	1,87	230,16	10,04	0,02	2,38	0,04	
95,30–95,32	6,39	0,07	-3,55	0,08	-4,90	231,40	5,28	0,01	1,08	0,03	
98,44–98,45	11,27	0,02	3,10	0,02	1,74						
100,37–100,40	14,30	0,03	3,75	0,03	2,39	Ranu Agung					
100,37–100,40	4,62	0,08	-1,94	0,08	-3,29	1B 30–32	-0,95	0,03	-5,78	0,05	-7,13
102,65–102,66	12,96	0,02	3,40	0,03	2,04	4B 14–16	-7,50	0,02	-1,08	0,04	-2,43
Sideritklast	11,53	0,02	4,17	0,02	2,81	4B 30–32	2,23	0,05	-4,29	0,09	-5,64

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	SD	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{18}\text{Os}$
Stößchen					
21,05	4,68	0,02	1,93	0,03	0,58
21,40	4,74	0,01	1,95	0,02	0,59
23,50	9,70	0,02	0,47	0,03	
23,58	11,61	0,01	0,01	0,02	
24,54	9,65	0,02	0,40	0,03	
25,31	11,59	0,02	-0,15	0,03	
25,33	12,75	0,04	0,10	0,04	
27,47	11,40	0,02	0,11	0,02	
28,77	12,85	0,01	0,13	0,03	
28,88	13,24	0,03	0,68	0,05	
30,95	11,93	0,02	0,86	0,02	
31,85	12,40	0,01	-0,03	0,04	
32,050-055	12,43	0,02	-0,20	0,05	
32,058-061	12,34	0,01	0,13	0,04	
32,065-069	12,06	0,03	-0,13	0,03	
32,075-080	12,44	0,02	-0,19	0,02	
32,084-088	12,13	0,02	-0,30	0,02	
32,092-098	12,35	0,02	-0,14	0,03	
32,102-106	12,38	0,01	-0,17	0,01	
32,106-116	12,43	0,01	-0,26	0,02	
32,120-123	12,23	0,02	-0,58	0,01	
32,126-140	12,17	0,03	-0,49	0,04	
32,165-167	11,37	0,01	-0,30	0,02	
32,207-209	11,58	0,01	-0,49	0,02	
32,209-213	9,85	0,02	-0,22	0,02	
32,233-240	10,08	0,03	-0,22	0,04	
32,240-252	11,97	0,02	-0,43	0,04	
32,255-259	11,54	0,02	-0,42	0,03	
32,274-279	9,89	0,02	0,12	0,05	
33,33	10,95	0,02	-0,78	0,03	
1,7	11,42	0,03	-0,28	0,04	
1,11	8,49	0,03	0,40	0,40	
2,1	8,35	0,01	0,80	0,04	
2,3	8,47	0,01	0,83	0,02	
2,4	11,70	0,01	0,42	0,03	
2,11	11,59	0,01	0,06	0,01	
2,12	12,02	0,02	0,12	0,06	
2,13	12,26	0,02	0,72	0,03	
2,14	11,54	0,01	0,29	0,04	
2,18	8,55	0,01	0,65	0,03	

Anhang G:

Legende zu den Skizzen der Siderittypen

Legende zu den Skizzen der vorgestellten Siderittypen

Hintergrundsediment

	Schwarzpelit, helle Sublamine
	Schwarzpelit, dunkle Sublamine
	Tuffit

Mineralische Komponenten

	Sideritkristalle		Sideritkristalle mit zentralem Hohlraum
	Sideritkristalle, anoxidiert		Calcitkristalle
	Siderit, mikritisch (in ovaler Struktur)		Vivianitkristalle
	Sideritkristalle mit SiO ₂ Aussenring		Pyrit
	Siderit verwachsen mit Diatomeen		Tonminerale
	Sideritkristall mit organischem Kern		SiO ₂ (Opal-CT oder Chalcedon)
	Sideritkristall mit pyritischem Kern		

Fossilien

	POM		<i>Tetraedron</i>
	Chrysophyceenzysten		<i>Botryococcus</i>
	Pollenkorn		Diatomeen
	Dinoflagellatenzysten		Knochen

Klasten

	Schwarzpelitklast		Asche, teilweise durch Siderit ersetzt
	Detritus, minerogen		Sideritklast
	basaltische Aschen		

Klüfte

	Kluft		Kluft mit Siderit
---	-------	---	-------------------