

# Geochemische Untersuchungen im Unteren Muschelkalk bei Jena/Thüringen

von MICHAEL HAUTMANN, Würzburg

Mit 7 Abbildungen und 2 Tabellen

## Zusammenfassung

In einem dichtbeprobten Profil des Unteren Muschelkalks bei Jena/Thüringen wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse der Gehalt der Elemente Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Ba, Cu, Mn, Na, Ni, P, S, Sr, Ti, V, Zn bestimmt. Neben den Hauptelementen geben besonders Strontium und Magnesium Hinweise auf die Entwicklung des Sedimentationsraumes. Es zeichnen sich stratigraphische Trends ab, die in enger Beziehung zu den traditionellen Leitbankhorizonten stehen. Die Bewahrung primärer Verteilungsmuster wurde durch die charakteristischen Tonsäume der „Wellenkalke“ begünstigt, die auf ein Zusammenwirken von frühdiagenetischer Lithifizierung und Drucklösung zurückzuführen sind. Als gute Indikatoren sekundärer Veränderungen der Spurenelementsignatur haben sich die v.a. in den Schillkalkbänken angereicherten Elemente Mn, V und Fe erwiesen.

## Summary

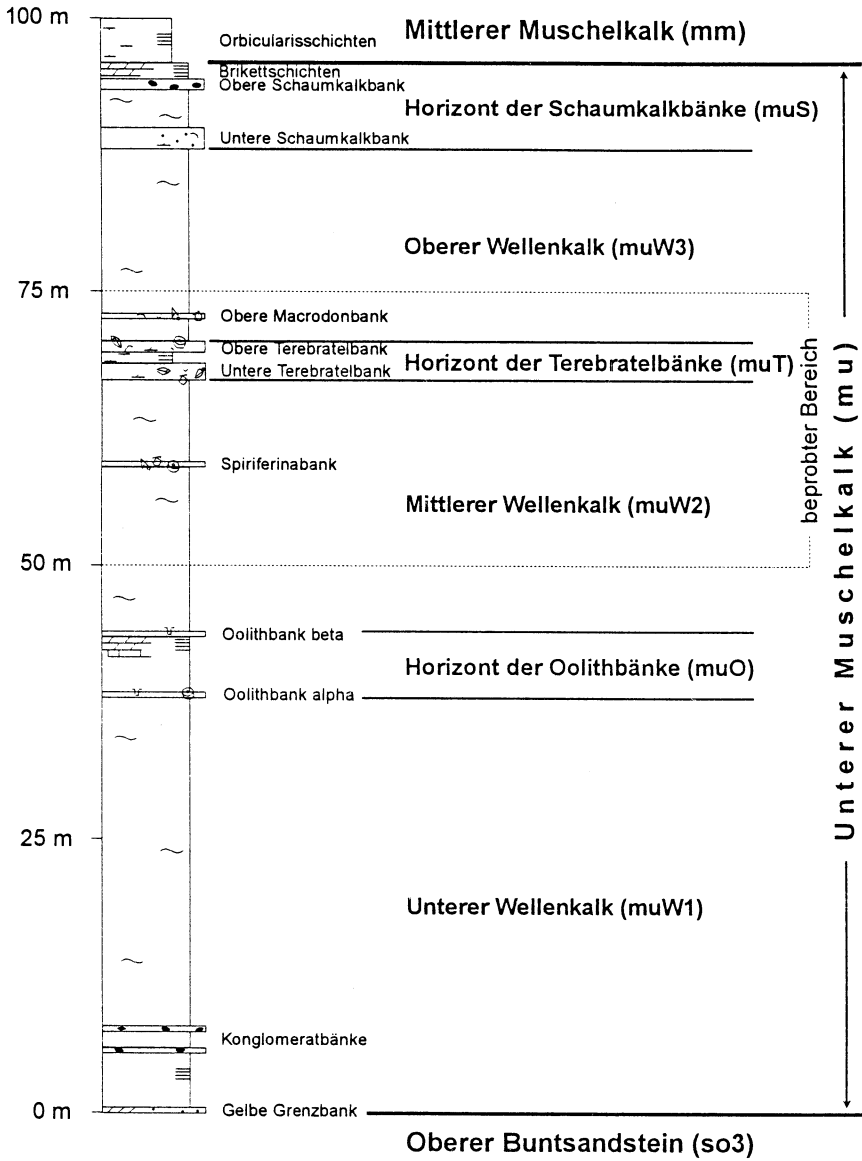
In a vertical section of lower Muschelkalk carbonates near Jena/Thuringia the contents of the elements Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Ba, Cu, Mn, Na, Ni, P, S, Sr, Ti, V, Zn were determined by means of X-ray fluorescence analysis. Apart from the major elements, the development of the sedimentary environment is best reflected by Sr and Mg. These elements show stratigraphic trends that are closely related to the traditional lithological marker beds. The preservation of primary distribution patterns was favored by the characteristic clay seams of the nodular „Wellenkalke“ that are the product of an incomplete early lithification and following pressure dissolution. Mn, V and Fe that are especially enriched in the coquina beds, proved to be good indicators for secondary alterations of the trace element signature.

## 1. Einleitung

Während des Unteren Muschelkalks wurde in dem morphologisch ausgeglichenen Sedimentationsraum des Germanischen Beckens eine monotone Folge fossilarmer mikritischer Kalke abgelagert, deren z.T. beträchtlicher Tongehalt in dünnen, meist unregelmäßig verlaufenden Säumen angereichert ist. In diese „Wellenkalke“<sup>1</sup> sind Oolith-, Schill- und Gelbkalkhorizonte eingeschaltet, die sich trotz ihrer geringen Mächtigkeit über weite Entfernung verfolgen lassen und der leitbankstratigraphischen Gliederung des Unteren Muschelkalks dienen (Abb. 1). Während die Bildungsbedingungen dieser Horizonte sedimentologisch und biofaziell meist gut charakterisiert sind, ist die Genese des komponentenarmen Wellenkalkes nach wie vor umstritten. Die Vorstellungen reichen von einem intertidalen (SCHWARZ 1975) über einen subtidalen (KLOTZ 1990) bis zu einem zeitweise euxinischen (SEILACHER 1993) Sedimentationsraum, von generell brackischen (SEIDEL 1965) bis zu generell hypersalinaren (LUKAS 1989, 1993) Bedingungen. Geochemische Untersuchungen wurden im Unteren Muschelkalk bereits unter stratigraphischen (JUBITZ 1958), mineralogischen (RIECH 1978) und neuerdings auch faziellen (BACKHAUS & SCHULTE 1993) Gesichtspunkten durchgeführt. Für die vorliegende Arbeit wurde in einem dichtbeprobten Profil ein grö-

---

<sup>1</sup>Der Begriff „Wellenkalk“ wird allgemein sowohl im stratigraphischen als auch lithofaziellen Sinn gebraucht. Um Unklarheiten zu vermeiden, wird im folgenden eine stratigraphische Bedeutung durch entsprechende Zusätze (z.B. Unterer Wellenkalk etc.) kenntlich gemacht.



**Legende:**

- |  |              |  |                  |  |                           |
|--|--------------|--|------------------|--|---------------------------|
|  | Intraklasten |  | Gastropoden      |  | flaserig-knauriges Gefüge |
|  | Ooide        |  | Crinoiden        |  | plattiges Gefüge          |
|  | Schill allg. |  | Brachiopoden     |  | Dolomit                   |
|  | Pelecypoden  |  | Lebensspuren     |  | Mergel                    |
|  |              |  | Schrägschichtung |  |                           |

**Abb. 1.** Stratigraphische Übersicht des Unteren Muschelkalks bei Jena

ßeres Elementspektrum analysiert, um die wechselseitigen Beziehungen der Elemente zu klären, mögliche sekundäre Veränderungen zu erkennen und schließlich aus den Gehalten und der stratigraphischen Verteilung bestimmter Elemente auf das Ablagerungsmilieu und dessen zeitliche Veränderung zu schließen.

## 2. Stratigraphie, Sedimentologie und Mikrofazies

Das zur Probennahme ausgewählte Profil in dem Steinbruch „Mönchsberg“ bei Göschwitz a.d. Saale (TK 25: 5135 Jena Süd, R <sup>44</sup>70550 H <sup>56</sup>38800) beginnt knapp oberhalb der Oolithbänke und reicht bis 5 m in das Hangende der Terebratelbänke (Abb. 1). Ein kürzeres Parallelprofil (Göttritztal nordwestlich Nennsdorf, TK 25: 5135 Jena Süd, R <sup>44</sup>67240 H <sup>56</sup>39860), das erst mit der Unteren Terebratelbank einsetzt, lieferte zusätzliche Proben für die statistische Auswertung.

Der untersuchte Bereich zeigt den Unteren Muschelkalk größtenteils in seiner typischen Ausbildung als monotone Folge flaseriger und wulstig-knauriger, teilweise bioturbater Mudstones (Wellenkalke), in denen vereinzelt Rinnen mit Gleithangschichtung und slumping-Strukturen auftreten. In das untere Drittel dieser Abfolge schaltet sich ein wenig auffallender, z.T. nur linsenförmig entwickelter Schillhorizont ein, der mit der im Thüringer Becken und den angrenzenden Muschelkalkgebieten verbreiteten Thüringer Spiriferinabank zu parallelisieren ist. Wesentlich einschneidender wird die Wellenkalksedimentation im oberen Profildrittel durch die beiden dickbankig-massigen Terebratelbänke unterbrochen, die beckenweiten Leitwert besitzen. Einige dünnbankige Molluskenschillhorizonte, die im „Zwischenmittel“ sowie im Hangenden der Terebratelbänke auftreten, sind immerhin regional durchgängig entwickelt. Ähnlich wie die Wellenkalke sind auch die verschiedenen Schillkalkhorizonte in sich mikrofazial nur gering differenziert, so daß die vertretenen Mikrofaziestypen i.w. den genannten lithologischen Gruppen entsprechen:

### A. Wellenkalke

Das Typusgestein des Unteren Muschelkalks ist mikrofazial fast ausnahmslos als Mudstone ausgebildet. Komponenten treten nur ganz vereinzelt in Form dünnschaliger Ostrakoden, filamentöser Muschelreste und schlecht erhaltener nodosariider Foraminiferen auf. Die Matrix ist bei einer durchschnittlichen Kristallgröße von 10 µm überwiegend mikrosparitisch entwickelt, wobei buchtige Kristallgrenzen die Sammelkristallisation eines ursprünglich feinkörnigeren Sedimentes belegen. Makroskopisch sind die Wellenkalke durch teils unregelmäßig, teils wellig bis schichtig verlaufende Tonsäume charakterisiert, die das Karbonat in Knauern, Linsen oder dünne Platten zerlegen. Bereits HILDEBRAND (1928) vermutete diagenetische Ursachen dieser Phänomene, konnte aber mit der Annahme einer „chemischen Trennung“ der mechanisch vermischten Ton- und Kalkkomponente im unverfestigten Sediment einen möglichen Mechanismus nur vage umreißen. Spätere Autoren nahmen eine primäre Entstehung infolge unterschiedlich intensiver Wasserbewegung (SCHULZ 1972) oder als Flaserschichtung unter Gezeiteinfluß (SCHWARZ 1975) an. Kalkknauern wurden bis in neuere Zeit (ASSARURI & LANGBEIN 1987) immer wieder als Intraklasten gedeutet.

Unter dem Mikroskop lösen sich die Tonschlieren in Bündel feiner, anastomierender und undulös verlaufender Säume auf, die Bereiche reineren Karbonates teils umfließen, teils aber auch scharf an ihnen abstoßen. Dort, wo die reineren Kalkbereiche dicht aneinandergrenzen, laufen die sonst breiten Tonsaumbündel bis zu einem einzigen, mitunter stylolithischen Saum zusammen. Der beschriebene Verlauf der Tonsäume weist auf eine sekundäre Anreicherung bei der Kompaktion des teillithifizierten Sedimentes hin, wie sie von RICKEN & EDER (1991) und BATHURST (1991) allgemein als Ursache der Knollen- und Flaserkalkbildung angenommen wird. Die Kalkknauern, -linsen und -platten sind demnach als frühzeitig lithifizierte Bereiche anzusehen, die der

mit der Kompaktion verbundenen Karbonatlösung besser widerstanden als die noch unverfestigten Abschnitte, in denen die Tone als Drucklösungsresiduat angereichert wurden.

### **B. Thüringer Spiriferinabank**

Der Horizont der Thüringer Spiriferinabank wird überwiegend von dünnbankigen, z.T. auskeilenden oder nur linsenförmig entwickelten Packstones eingenommen. Vorherrschende Komponenten sind Echinodermenossikel sowie Foraminiferen der Gattungen *Nodosaria*, *Ammodiscus* und *Glomospira*, deren Kammern vereinzelt mit Framboidalpyrit ausgefüllt sind. Daneben finden sich lokal auch Anreicherungen von Muscheln und Schnecken. Die Grundmasse besteht größtenteils aus Mikrit (Mikrospartit), der in Anbetracht der hohen Packungsdichte vermutlich sekundär infiltrierte. Spartit tritt in syntaxialen Anwachssäumen auf Echinodermenresten und als Ausfüllung geschützter Bereiche auf.

### **C. Terebratelbänke**

Die beiden Terebratelbänke sind praktisch identisch als schräggeschichtete, dicht gepackte Brachiopoden-Rudstones ausgebildet. Neben dem terebratuliden Brachiopoden *Coenothyris vulgaris*, der meist 60-70 % der Komponenten stellt, sind lokal auch Echinodermenreste häufig. Mollusken sind stets vorhanden, treten aber hinter den Brachiopoden deutlich zurück. Von diesen generellen Verhältnissen weicht die unmittelbare Basis der Bänke ab, in der Pelecypoden und Gastropoden stark vorherrschen. In der Grundmasse überwiegt an Basis und Top der Bänke Mikrit, im Zentrum dagegen oft Spartit, so daß eine sekundäre Infiltration des Mikrits wahrscheinlich ist. Das Massenaufreten der Brachiopoden und Crinoiden weist auf ein euhalines Milieu hin, das sich allerdings im Hinblick auf die Dominanz toleranterer Mollusken an der Basis der Bänke nur allmählich entwickelt haben dürfte. Die Terebratelbänke repräsentieren somit wahrscheinlich eine relativ kurze Zeitspanne normaler Salinität in einem sonst von extremeren Salzgehalten geprägten Ablagerungsraum.

### **D. Molluskenschillbänke**

In der Nähe der Terebratelbänke treten geringmächtige Molluskenschillbänke auf, die sich faunistisch und sedimentologisch von diesen deutlich unterscheiden. Die bei weitem überwiegenden Biogene sind Pelecypoden und Gastropoden, während Echinodermen- und Brachiopodenreste ausgesprochen rar sind. Sedimentologisch handelt es sich bei diesen Mollusken-Rudstones/ Biomikriten um proximale Sturmschillagen („Tempestite“) sensu AIGNER (1979, 1982, 1985), also Ablagerungen kurzzeitiger „Events“.

## **3. Geochemische Arbeitsmethoden**

Aus den Profilen wurden insgesamt 158 bergfrische Proben in Abständen von 5-30 cm entnommen, wobei lithologisch variable Abschnitte entsprechend dichter beprobt wurden als einheitlichere Bereiche.

Die Elementzusammensetzung der Proben wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) aus Pulvertabletten bestimmt. Für die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers (Siemens SRS 303) wurden calciumreiche Standards ausgewählt, die in ihrer Hauptelementzusammensetzung der Matrix des Probenmaterials möglichst nahe kommen und gleichzeitig die wichtigsten Neben- und Spurenelemente über einen möglichst großen Konzentrationsbereich abdecken. Bei den Haupt- und Nebenelementen ergaben Mehrfachmessungen an denselben Proben eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse. Höhere Standardabweichungen traten nur in der Nähe der Nachweisgrenzen der Spurenelemente auf, die aus diesem Grund als Mittelwert aus drei Messungen bestimmt wurden. Die Standardabweichung in Prozent des Mittelwertes liegt hier allgemein zwischen 5 und 15%.

Durch die Analyse von vier ausgewählten Proben mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) wurden die Meßergebnisse der RFA überprüft und nach einer Trennung von HCl-löslichem Anteil und Rückstand die Verteilung der Elemente auf die Karbonatphase und den siliziklastischen Anteil bestimmt. Die Gesamtgehalte wurden nach Entkarbonatisierung der Proben aus dem üblichen HF/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Aufschluß ermittelt. Zur Abtrennung des salzsäurelöslichen Anteils wurde das Probenmaterial in 10%iger HCl gelöst, der Rückstand abzentrifugiert, dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, erneut abzentrifugiert und mit HF/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> aufgeschlossen. Alle Aufschlüsse wurden zweifach hergestellt. Die Kalibrierung erfolgte mit HF/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Aufschlüssen internationaler Standards. Die Elemente Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Mn, Sr und Zn konnten mit der Flamme bestimmt werden, die übrigen Elemente (Cu, Ni, V) mit der Graphitrohrtechnik. Weiterhin wurde eine röntgendiffraktometrische Phasenbestimmung (RDA) zur qualitativen Bestimmung des Mineralbestandes (ohne Tonminerale) an Pulverpräparaten von 10 Stichproben durchgeführt.

#### 4. Elementgehalte und Bindungsformen

Der Elementbestand der Proben geht auf den siliziklastischen Eintrag des Hinterlandes und die Karbonatfällung am Ablagerungsort ebenso zurück wie auf sekundäre Elementverlagerungen, die bis zur Neubildung sulfatischer, sulfidischer oder oxidischer Mineralphasen reichen können. Während die Elementgehalte der Siliziklastika i. w. vom Liefergebiet bestimmt werden und sekundäre Mineralneubildungen meist lokale Inhomogenitäten darstellen, sind die Gehalte der strukturell in den Karbonaten gebundenen „Fremdionen“ in spezifischer und kalkulierbarer Weise mit den bei der Kristallisation herrschenden physikochemischen Bedingungen verknüpft und können daher zur geochemischen Charakterisierung sowohl des Sedimentationsmilieus als auch der post-sedimentären Entwicklung herangezogen werden.

Theoretische Grundlagen und deren Konsequenzen für rezente und fossile Karbonatsedimente sind u.a. bei BATHURST (1975), BERNER (1975), FÜCHTBAUER & RICHTER (1988), MORSE & MACKENZIE (1990) und VEIZER (1983a,b) dargelegt. Für die Interpretation der gemessenen Elementverteilung sind dabei insbesondere folgende Punkte relevant:

1. Die auf Ca bezogene An- oder Abreicherung eines Elementes im Kristall gegenüber der mit ihm im Gleichgewicht stehenden Lösung ist durch Verteilungskoeffizienten (*D*) quantifizierbar:

$$\left(\frac{{}^m Me}{{}^m Ca}\right)_s = D_{Ph}^{Me} \left(\frac{{}^m Me}{{}^m Ca}\right)_l$$

mit

*<sup>m</sup>Me* = Molgehalt des Fremdions (Metalles) *Me*, *<sup>m</sup>Ca* = Molgehalt von Ca, *D* = Verteilungskoeffizient, *Ph* = Karbonatphase (Calcit/Aragonit), *s* = feste Phase, *l* = Lösung

In der Literatur werden u.a. folgende durchschnittliche Verteilungskoeffizienten angegeben (Tab. 1):

	Mg	Zn	Fe	Mn	Sr	Ba
$D_{Cc}^{Me}$	0,03 <sub>(3)</sub>	10 <sub>(1)</sub>	5 <sub>(2)</sub>	10 <sub>(2)</sub>	0,14 <sub>(4)</sub>	0,25 <sub>(1)</sub>
$D_{Ar}^{Me}$	0,00016 <sub>(2)</sub>	5 <sub>(1)</sub>	k. A.	0,86 <sub>(2)</sub>	1,13 <sub>(4)</sub>	2 <sub>(1)</sub>

**Tab. 1.** Durchschnittliche Verteilungskoeffizienten für Calcit und Aragonit nach Angaben von VEIZER 1983a (1), TUCKER & WRIGHT 1990 (2), FÜCHTBAUER & RICHTER 1988 (3), und MORSE & MACKENZIE 1990 (4) (k.A. = keine Angaben), Elemente nach Kationengröße geordnet. Der Betrag kann in Abhängigkeit von der Konzentration, der Wassertemperatur und der Anwesenheit weiterer Ionen in einem gewissen Rahmen schwanken.

Bei der Substitution des Ca<sup>2+</sup> spielt demnach neben dem jeweiligen Molverhältnis in der Lösung die Struktur der Karbonatphase die größte Rolle. Generell nimmt Calcit mit dem kleineren, 6-fach koordinierten Kationenplatz vorrangig Ionen mit geringerem Radius als Ca<sup>2+</sup> auf, während der 9-fach koordinierte Kationenplatz des Aragonits bevorzugt von entsprechend größeren Kationen besetzt wird.

2. Das hohe Mg/Ca-Verhältnis im Meerwasser ( $Mg/Ca \approx 5,2$ ) wirkt sich negativ auf Wachstum und Stabilität des Calcits aus („Mg-poisoning effect“) und begünstigt dadurch die Fällung des im reinen  $CaCO_3$ -System unter Oberflächenbedingungen metastabilen Aragonits. Da der Magnesiumeinbau in das Calcitgitter mit der Wassertemperatur ansteigt, dominiert Aragonit in Warmwassermilieus über die sonst verbreiteten Hochmagnesiumcalcite. Neben anorganischen oder biologisch induzierten Präzipitaten gilt diese Regel auch bei Kalkskeletten primitiver Taxa, die  $CaCO_3$  im groben Gleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser fällen. Dementsprechend besteht Karbonatschlamm (Matrix) primär gewöhnlich aus wechselnden Anteilen von Aragonit und Hochmagnesiumcalcit, ebenso die frühen Rindenzemente, während der späte Blockzement stets tiefmagnesiumcalcitisch ist.

3. Bei Organismen mit höher entwickeltem Stoffwechsel ist das Auswahlvermögen bei der Aufnahme von Ionen aus dem Wasser und deren Behandlung in der Zelle verfeinert, so daß Skelettmineralogie und Fremdionengehalte überwiegend taxonspezifisch werden (PFLUG 1984). So sind die Schalen artikulatier Brachiopoden stets tiefmagnesiumcalcitisch, Echinodermenossikel dagegen hochmagnesiumcalcitisch und Molluskenreste meist aragonitisch.

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Proben gibt Tabelle 2. Um die lithologisch bedingten Unterschiede herauszustellen, wurde dabei zwischen Wellenkalkproben sowie Terebratelbank- und übrigen Schillkalkproben (v.a. Molluskenschille) differenziert. Wegen der meist log-normalen Elementverteilung sind neben dem arithmetischen Mittel auch Median-, Minimal- und Maximalwerte angegeben. Die unterschiedlichen Bindungstendenzen der Elemente in den Wellenkalk- und Schillkalkproben verdeutlichen zwei nach der „weighted pair group“-Methode berechnete Clusteranalysen (Abb. 2, 3).

### 4.1 Wellenkalke

Die meisten Spurenelemente der Wellenkalke sind in den tonigen Verunreinigungen fixiert und korrelieren entsprechend hoch mit Silizium und Aluminium (Abb. 2). Praktisch ausschließlich dem terrigenen Anteil zuzurechnen sind die Elemente Si, Al, K, Ti, Rb, Zn, Fe, Ni, P und V. Die Elemente Mg, Cu, Na, Mn und Ba korrelieren schwächer mit den terrigenen Elementen und sind daher vermutlich zusätzlich in weiteren Phasen, insbesondere im Calcitgitter, gebunden.

Das auffallendste geochemische Merkmal der Wellenkalke sind die hohen Strontiumgehalte (Tab. 2), die mit einem Mittelwert von 1700 ppm weit über den bei TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) als Durchschnittswert karbonatischer Gesteine aufgeführten 610 ppm liegen. Noch deut-

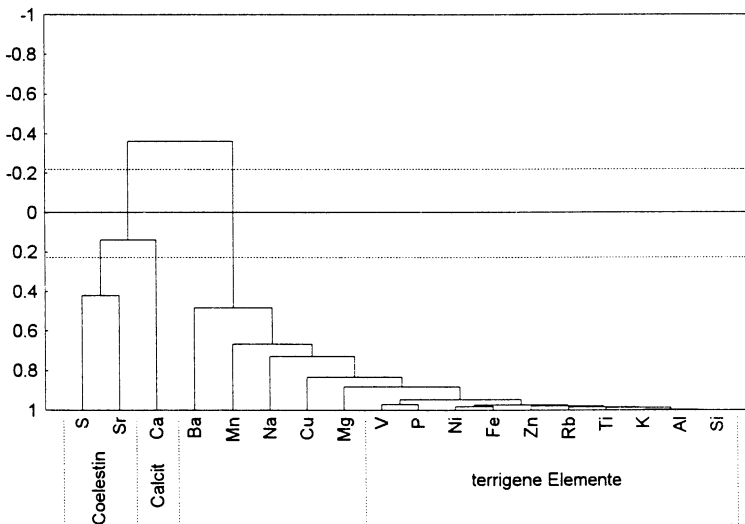


Abb. 2. Clusteranalyse (WPGM) der 130 Wellenkalkproben. Paarweise Korrelationen außerhalb der gestrichelten Linien sind mit der statistischen Wahrscheinlichkeit  $S > 99\%$  signifikant von Null verschieden ( $r_{0,01} = 0,226$ ).

**Tab. 2.** Arithmetisches Mittel, Median sowie Minimal- und Maximalwerte der analysierten Elemente in den verschiedenen lithologischen Gruppen

Element	Wellenkalke inkl. Mergel (n=130)				Terebratelbankproben (n=19)				übrige Schilfkalke (v.a. Molluskenschille (n=9))			
	Mittel	Median	Min.	Max.	Mittel	Median	Min.	Max.	Mittel	Median	Min.	Max.
MgO [%]	0,81	0,75	0,50	2,11	0,52	0,49	0,37	0,745	0,72	0,70	0,66	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	2,8	2,3	1,0	12,8	0,5	0,4	0,1	1,3	0,7	0,6	0,2	1,2
SiO <sub>2</sub> [%]	6,8	5,6	2,3	31,4	1,3	1,2	0,1	3,2	1,4	1,3	0,3	2,7
K <sub>2</sub> O [%]	0,96	0,81	0,39	3,96	0,23	0,21	0,07	0,43	0,25	0,24	0,09	0,47
CaO [%]	48,1	49,2	24,8	53,0	52,6	52,8	50,4	54,5	53,8	54,1	52,2	55,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	1,00	0,83	0,41	5,08	0,79	0,76	0,42	1,38	0,39	0,34	0,20	0,60
Ba [ppm]	76	59	21	417	20	21	10	35	34	30	12	64
Cu [ppm]	12	11	7	31	9	9	7	12	9	9	7	12
Mn [ppm]	106	104	66	223	147	143	115	186	112	115	96	127
Na [ppm]	364	349	112	1157	401	393	178	675	475	460	307	660
Ni [ppm]	9	8	5	35	5	5	4	7	4	4	3	7
P [ppm]	109	83	29	855	65	61	35	157	92	96	39	131
Rb [ppm]	23	19	6	133	3	2	<NWG	8	4	4	<NWG	10
S [ppm]	832	711	90	3126	849	732	318	2478	1006	1014	574	1296
Sr [ppm]	1714	1340	312	8422	549	559	291	871	801	758	688	1047
Ti [ppm]	665	587	275	3189	156	138	48	270	168	156	90	276
V [ppm]	20	18	9	136	21	18	8	56	8	8	6	12
Zn [ppm]	16	15	11	54	11	11	9	12	10	10	9	12

licher fällt der Unterschied zu den Daten von RÖHL (1988: 76) aus, die für vergleichbare Gesteine des Oberen Muschelkalks einen Mittelwert von 326 ppm Sr bestimmte. Auch die in dieser Arbeit untersuchten Schillkalkproben weisen erheblich geringere Werte auf (Tab. 2).

In den strontiumreichsten Proben konnte röntgendiffraktometrisch mit dem Mineral Coelestin (SrSO<sub>4</sub>) eine eigene Strontiumphase nachgewiesen werden, der im Dendrogramm die Elementgruppe Sr/S entspricht. Daneben wird Sr auch karbonatisch gebunden, während die Tonminerale aus strukturellen Gründen keine nennenswerten Strontiummengen aufnehmen. Der Einbau von Sr in das Karbonatgitter erfolgt durch Substitution des Ca, wobei Aragonit mit dem 9-fach koordinierten Kationenplatz wesentlich höhere Mengen des großen Kations aufnimmt als Calcit mit dem kleineren, 6-fach koordinierten Kationenplatz (vgl. Tab. 1). Die primären Strontiumgehalte mariner Karbonate werden somit von ihrer mineralogischen Zusammensetzung bestimmt: Aragonit enthält mit 7000-9400 ppm Sr gut die 8-fache Menge eines aus gleicher Lösung gefällten (Mg-) Calcites (VEIZER 1983a, Tab.3-3). Die geringere Sr-Aufnahmefähigkeit des Calcites ist zusammen mit der relativen Sr-Armut formationeller Wässer auch Ursache der generellen Sr-Abreicherung während der Diagenese (vgl. Abschnitt 5), wobei der Abreicherungsgrad von der Offenheit des Systems bestimmt wird. Die hohen Strontiumkonzentrationen der Wellenkalken weisen somit auf ein primär überwiegend aragonitisches Karbonatsediment hin, das in einem relativ geschlossenen System lithifizierte. Insbesondere die saumartigen Tonanreicherungen dürften dabei weitergehende sekundäre Abreicherungen unterbunden haben. RIECH (1978) nimmt an, daß das bei der diagenetischen Aragonit/Calcit-Inversion freigesetzte Strontium gleichzeitig die Quelle der im Unteren Muschelkalk häufigen Coelestinmineralisationen sei.

### 4.2 Schillkalke

Die Schillkalke führen im Gegensatz zu den Wellenkalken nur geringe Mengen der terrigenen Elemente Si, Al, K, Ti, Rb und Cu. Die Elemente V, Mn, Fe, Zn und Ni, deren Gehalt in den Wellenkalken i.w. vom Tonanteil bestimmt wird, liegen dagegen in vergleichbaren Konzentrationen vor (Tab. 2). Im Dendrogramm bilden diese Elemente einen eigenen, vom terrigenen Block getrennten Cluster (Abb. 3). Die Sr-Gehalte liegen bei mittleren 800 ppm (Mollusken-schille) bzw. 550 ppm (Terebratelbankproben) weit unter dem Durchschnitt der Wellenkalken

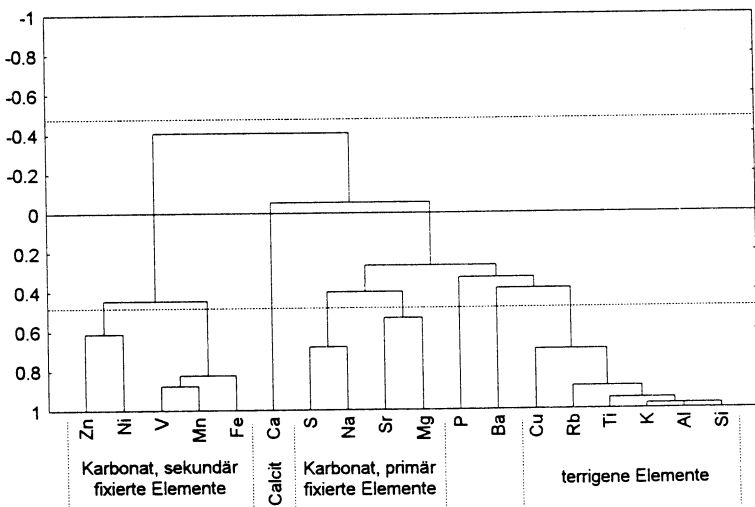


Abb.3. Clusteranalyse (WPGM) der 28 Schillkalkproben. Paarweise Korrelationen außerhalb der gestrichelten Linien sind mit der statistischen Wahrscheinlichkeit  $S > 99\%$  signifikant von Null verschieden ( $r_{0,01} = 0,478$ ).



(1700 ppm). Im Dendrogramm korreliert Sr positiv mit Mg, und beide Elemente bilden einen Block mit der Gruppe S/Na. Die Elemente P und Ba sind mit den übrigen Elementgruppen weitgehend unkorreliert.

Die Elementbeziehungen in der Schillkalkgruppe werden wesentlich stärker von einer Fixierung im Karbonatgitter bestimmt als bei den Wellenkalken. Die typischen primär gebundenen Fremdionen des marinen Bereiches sind Magnesium und Strontium, die aufgrund ihrer gemeinsamen Anreicherung in der Matrix positiv korrelieren (Abb. 3). Der insbesondere in den Terebratelbänken relativ geringe Matrixanteil bedingt dabei bereits primär niedrige Strontiumwerte. S und Na können nach experimentellen Untersuchungen von KITANO et al. (1975) gemeinsam als Natriumsulfat von Aragonit aufgenommen werden. V, Mn, Fe, Zn und Ni werden dagegen aufgrund der Größe ihrer zweiwertigen Kationen bevorzugt in das trigonale Calcitgitter eingebaut, sind aber nur unter reduzierenden Bedingungen mobil. Beide Eigenschaften begünstigen die Anreicherung dieser Elemente bei der im reduzierenden Porenwassermilieu ablaufenden diagenetischen Umkristallisation (vgl. Abschn. 5). Entsprechend erklärt sich auch die negative Korrelation zu den primären Spuren, die während der Diagenese gewöhnlich abgereichert werden.

### 5. Diagenetische Veränderungen am Beispiel der Elemente Sr und Mn

Diagenetische Veränderungen bilden die größte Unsicherheit bei der faziellen Deutung geochemischer Daten. Bei der Diagenese wird das primär aus wechselnden Anteilen von Aragonit, Hochmagnesiumcalcit und Tiefmagnesiumcalcit bestehende Karbonatsediment durch einen Prozeß von Lösung und Neuausfällung in stabilen Tiefmagnesiumcalcit überführt (VEIZER 1983a,b). Die dabei eintretenden Veränderungen in der Spurenelementsignatur werden von mehreren Faktoren beeinflusst:

1. Der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers, in dem die Diagenese stattfindet. Generell sind Porenwässer relativ zu Ca an Sr, Mg und Na verarmt, während die unter reduzierenden Bedingungen mobilen Nebengruppenelemente Mn, Fe und Zn stark angereichert sind (BRAND & VEIZER 1980).
2. Der Offenheit des Systems. In weitgehend geschlossenen Systemen leitet sich ein größerer Teil der Ionen vom ursprünglichen Sediment ab als in offenen Systemen.
3. Der primären mineralogischen Zusammensetzung. Neben den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten von Aragonit und Calcit sind dabei auch die unterschiedlichen diagenetischen Stabilitäten der beteiligten Karbonatphasen von Bedeutung.

BRAND & VEIZER (1980) haben diese Zusammenhänge am Beispiel der Elemente Sr und Mn im Detail untersucht; Abb. 4 faßt die Ergebnisse zusammen. Die Sr- und Mn-Gehalte erlauben demnach einerseits Rückschlüsse auf die im primären Sediment dominierende Karbonatphase, andererseits auf den Grad der postsedimentären Veränderungen. Bei den hier untersuchten Proben ergeben sich dabei deutliche Unterschiede zwischen den lithologischen Gruppen (Abb. 5):

Die **Terebratelbankproben** fallen nach dem Modell von BRAND & VEIZER (1980) in das Feld des Tiefmagnesiumcalcites (Abb. 5 oben), was der gesteinsbildenden Häufigkeit tiefmagnesiumcalcitischer Brachiopodenschalen entspricht. Die hohen Mn-Werte lassen auf einen starken sekundären Wasserdurchsatz schließen, der durch die Einbettung dieser reinen und relativ mächtigen Karbonatbänke in tonigere Gesteine begünstigt wurde.

Die **Molluskenschille** zeigen bei gering variierenden Mangangehalten und einem 1000Sr/Ca-Verhältnis von etwa 2 keinen eindeutigen Trend (Abb. 5 unten). Die tendenziell niedrigen Strontium- und hohen Manganwerte dürften am ehesten aus der Umkristallisation des Skelettaragonites folgen.

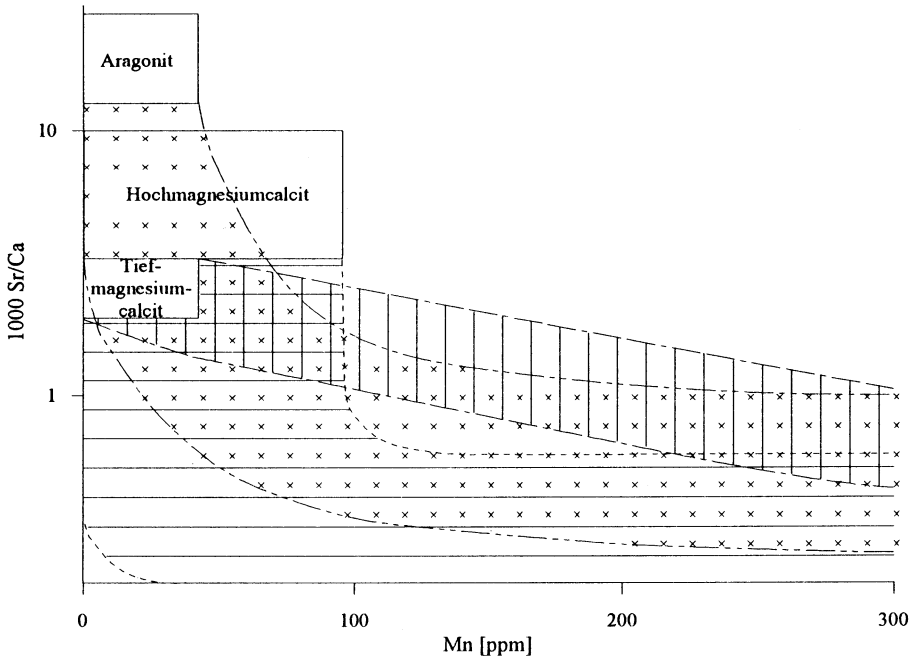
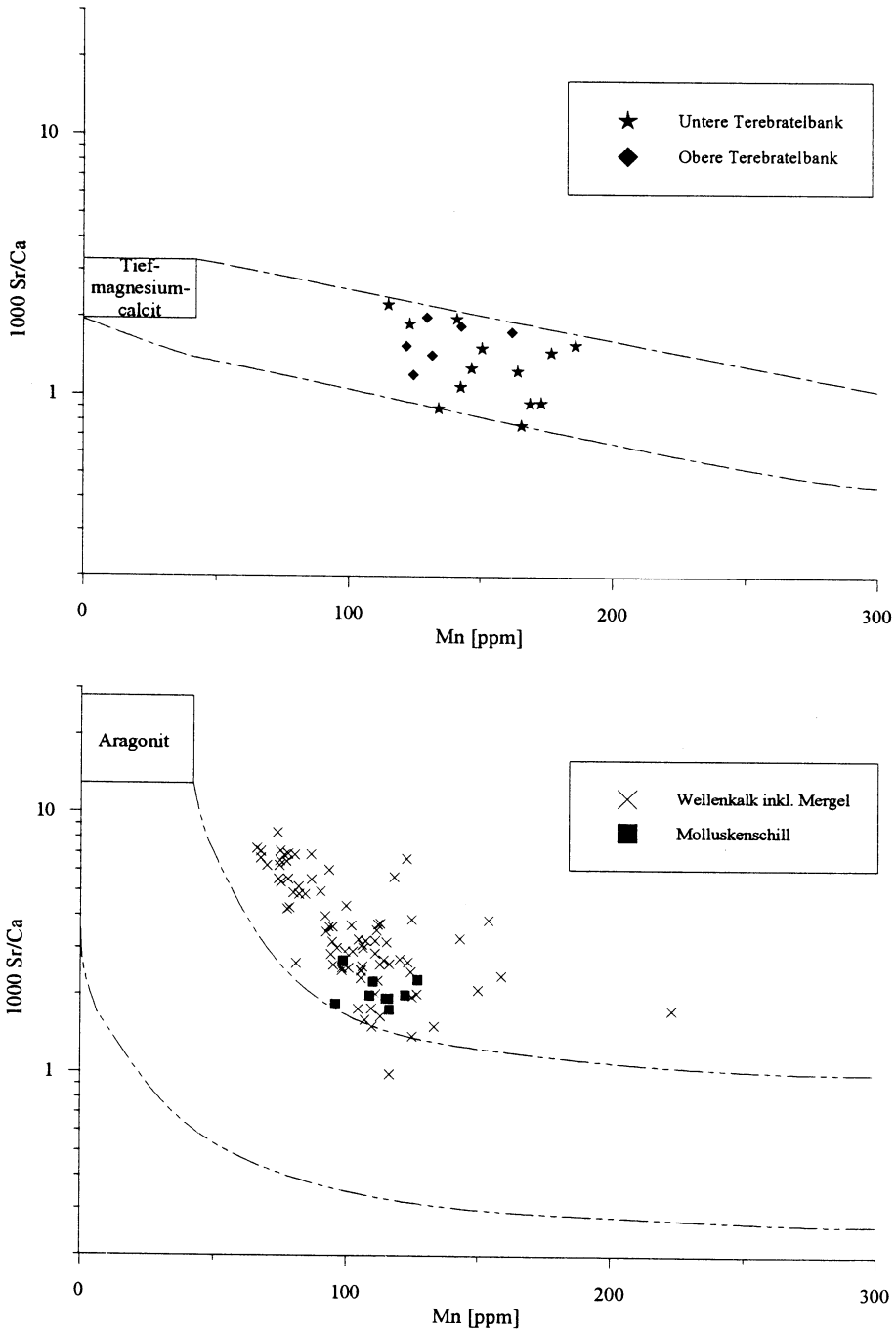


Abb. 4. Diagenetische Trends von Aragonit, Hochmagnesiumcalcit und Tiefmagnesiumcalcit bei einer Stabilisierung mit meteorischen Wässern. Umgezeichnet nach BRAND & VEIZER (1980).

Die hohen Strontiumkonzentrationen der **Wellenkalke** wurden auf eine primär vorwiegend aragonitische Zusammensetzung und die weitgehende Blockierung sekundärer Veränderungen durch die für diesen Lithotyp charakteristischen Tonsäume zurückgeführt (Abschn. 4). Zwar weisen die Wellenkalke zu hohe Mn-Werte auf, um nach dem Modell von BRAND & VEIZER (1980) in das Feld des Aragonites zu fallen (Abb. 5 unten), entsprechen aber noch weniger den Angaben für Hoch- und Tiefmagnesiumcalcit. Insbesondere wird die Tendenz des Strontiumverlustes am besten von dem Diageneseppfad des Aragonites beschrieben. Der Unterschied zu den Ergebnissen von BRAND & VEIZER (1980) kann mehrere Ursachen haben:

- a) Der Mangengehalt hängt nicht nur von der Mobilität des Elementes (Redoxpotential), sondern auch von seiner absoluten Verfügbarkeit ab, die je nach Rahmenbedingung unterschiedlich sein kann.
- b) Der Tongehalt bewirkt eine Verschiebung zu höheren Manganwerten. Im unlöslichen Rückstand der vier mit der AAS analysierten Stichproben liegt die durchschnittliche Mn-Konzentration etwa dreifach über dem entsprechenden Wert des HCl-Auszuges. Der Effekt ist somit nicht groß, trägt aber zum Gesamtbild bei.
- c) Coelestinmineralisationen bewirken extreme lokale Strontiumanomalien, die das Modell von BRAND & VEIZER (1980) nicht abdeckt. (Die Proben im Liegenden der Spiriferinabank, in denen Coelestin vermehrt auftritt, blieben in Abb. 5 [unten] deshalb unberücksichtigt.)



**Abb. 5.** 1000Sr/Ca-Verhältnis und Mangangehalte der untersuchten Proben, nach Lithologie getrennt. In die Diagramme sind die Primärfelder von Tiefmagnesiumcalcit bzw. Aragonit sowie die entsprechenden Diageneseptade nach den Angaben von BRAND & VEIZER (1980) eingetragen. Bei den Wellenkalken wurden nur die größtenteils coelestinfreien Proben aus dem Hangenden der Spiriferinabank berücksichtigt.

## 6. Stratigraphische Verteilung der Elemente

Die stratigraphische Verteilung der Elemente dokumentiert die zeitliche Entwicklung des Sedimentationsraumes mitunter empfindlicher als die sichtbare Gesteinsausbildung. So haben Untersuchungen von SIEHL & THEIN (1978), THEIN (1985) und RÖHL (1988) gezeigt, daß einerseits stratigraphische Trends bestimmter Elemente von der lithologischen Ausbildung weitgehend unabhängig sein können, daß andererseits aber gerade auch lithologisch monotone Folgen oftmals eine differenzierte chemofazielle Entwicklung aufweisen. Im folgenden soll untersucht werden, ob innerhalb der eintönigen Wellenkalkpakete vertikale geochemische Trends erkennbar sind und auf entsprechende Veränderungen im Sedimentationsraum zurückgeführt werden können. Das besondere Interesse gilt dabei der Stellung der Leitbänke: Entspricht ihrer scharfen lithologischen Abgrenzung gegen den Wellenkalk auch ein geochemischer Hiatus, oder stellen sie eventuell nur die Endglieder von Prozessen dar, die sich in der Elemententwicklung bereits vor einer Änderung der Gesteinsausbildung abzeichnen?

### 6.1 Calcium, Silizium und Aluminium

Die Entwicklung der terrigenen Hauptelemente Si und Al verläuft naturgemäß zueinander parallel und spiegelbildlich zu Ca (Abb. 6). Über den ersten 6 Profilm Metern steigt der Si- und Al-Gehalt zunächst in 4 Kleinrhythmen auf einen Maximalwert an, um dann von einem niedrigeren Niveau aus kontinuierlich bis zur Unteren Terebratelbank abzufallen. Mit dem Abschluß der Unteren Terebratelbank wird gleichzeitig das Karbonatmaximum erreicht. Im scharfen Gegensatz folgt im hangenden Mergelhorizont ein Ca-Minimum, über dem die Gehalte wieder rasch bis zur Oberen Terebratelbank ansteigen. Der Wellenkalk im Hangenden der Oberen Terebratelbank zeigt sich relativ tonreich, ohne aber im beprobten Bereich eine klare Entwicklungsrichtung erkennen zu lassen.

JUBITZ (1958) fand im liegenden Bereich des Unteren Wellenkalks Ostthüringens zunächst eine kontinuierliche Abnahme des Karbonatgehaltes, im hangenden Abschnitt dann aber eine generelle Karbonatgehaltszunahme, die ihr Maximum mit dem Abschluß der Oolithbank  $\alpha$  erreicht. Die in dieser Arbeit beobachteten Schwankungen zwischen Karbonat- (CaO) und Tongehalt ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) im Mittleren Wellenkalk scheinen einen ähnlichen Zyklus zu bilden, der mit der Kulmination des Karbonatgehaltes im Top der Unteren Terebratelbank endet. Die Schaumkalkbänke, die den Oberen Wellenkalk abschließen, sind nach eigenen Analysen ebenfalls praktisch frei von siliziklastischen Verunreinigungen. Im Unteren Muschelkalk besteht demnach offensichtlich der generelle Trend einer zyklischen Karbonatgehaltszunahme, die jeweils in den oolithisch-bioklastischen, z.T. schräggeschichteten Leitbänken der traditionellen Gliederung kulminiert und somit eine zunehmende Verflachung dokumentieren dürfte.

### 6.2 Strontium, Magnesium und Mangan

Die Strontiumgehalte nehmen im untersuchten Profil von einem sehr hohen Niveau aus kontinuierlich bis zur Spiriferinabank ab, wo die Entwicklung mit 860 ppm ihr erstes Minimum erreicht (Abb. 7). Die extrem hohen Werte einzelner Proben zu Beginn des Profils gehen auf röntgendiffraktometrisch nachweisbare Coelestinmineralisationen zurück. Im Hangenden der Spiriferinabank steigen die Konzentrationen wieder rasch bis ca. 2700 ppm an, um von diesem Wert aus zunächst langsam, über den letzten 1,5 m dann rapide zur Unteren Terebratelbank abzufallen. Die Magnesiumentwicklung<sup>2</sup> läuft bis zu diesem Punkt klar spiegelbildlich zum Strontium: Die Gehalte stei-

<sup>2</sup> In Abbildung 7 ist der MgO-Gehalt im salzsäurelöslichen Anteil dargestellt, der durch Abzug des durchschnittlichen Magnesiumgehaltes des Rückstandes auf Grundlage von vier AAS-Analysen berechnet wurde. Auf diese Weise konnten Schwankungen der Magnesiumwerte durch wechselnde Tongehalte unterdrückt werden.

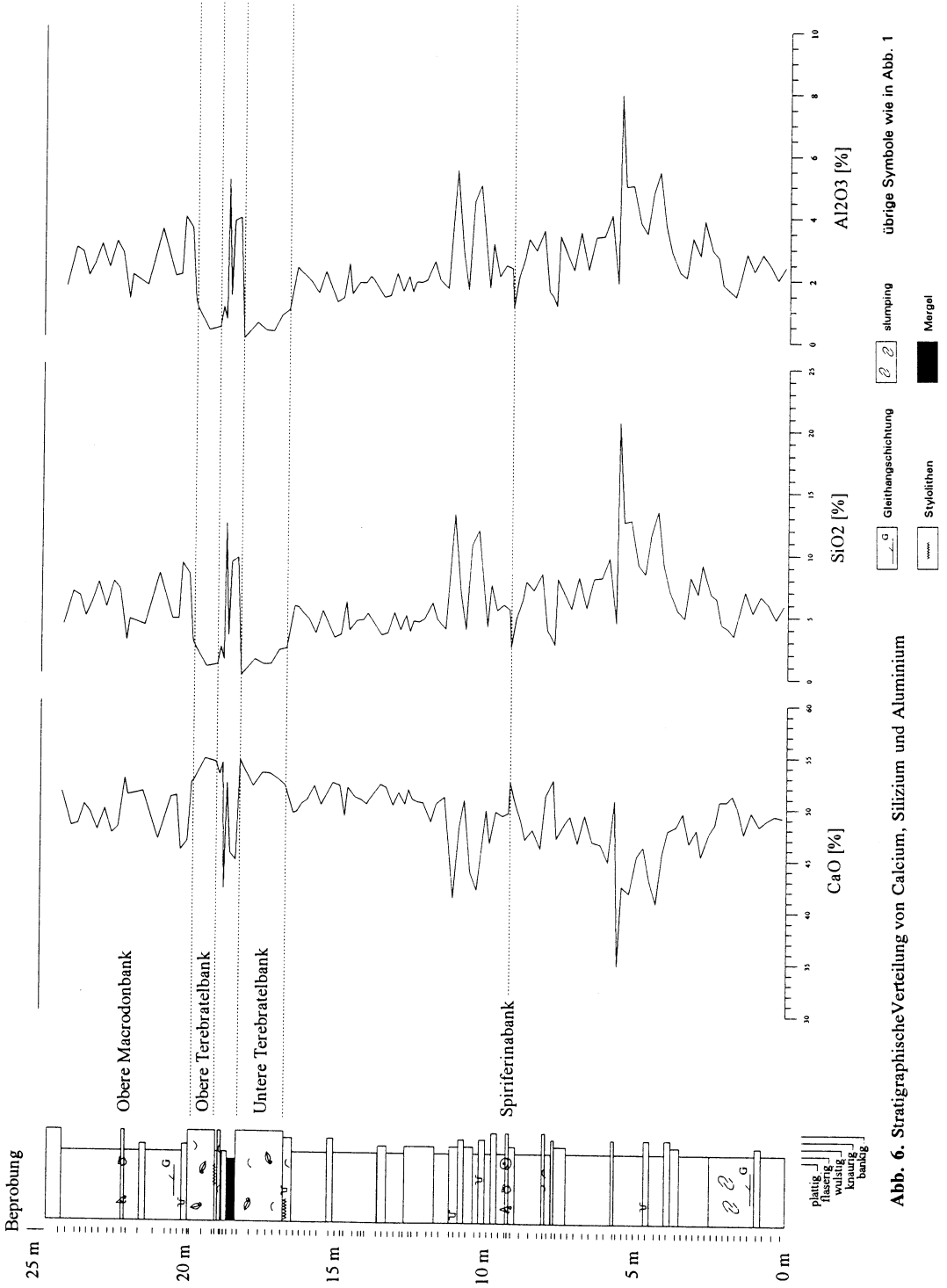


Abb. 6. Stratigraphische Verteilung von Calcium, Silizium und Aluminium

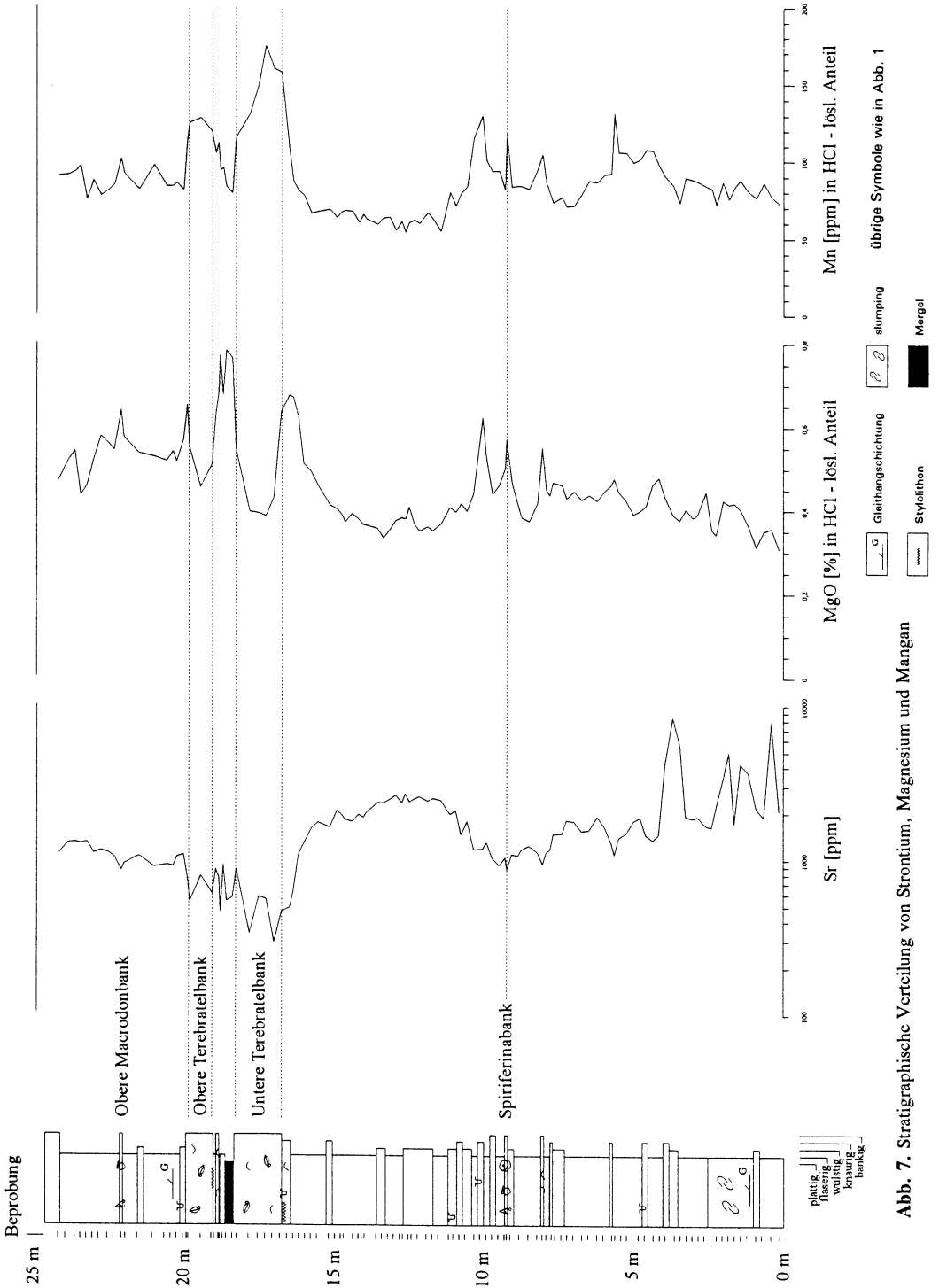


Abb. 7. Stratigraphische Verteilung von Strontium, Magnesium und Mangan

gen zunächst kontinuierlich an, erreichen ihre Höchstwerte im Bereich der Spiriferinabank und fallen anschließend wieder leicht ab. Im unmittelbaren Liegenden der Terebratelbank wird der gegenläufige Trend durch einen starken Mg-Anstieg dann besonders deutlich. Die Terebratelbänke selbst sind durch Strontium- und Magnesiumminima gekennzeichnet. Das Zwischenmittel weist durchweg hohe Magnesiumwerte bei niedrigen Strontiumgehalten in den mergeligen Abschnitten und höheren Konzentrationen in den tonärmeren Partien auf. Im Hangenden der Oberen Terebratelbank steigen die Strontiumgehalte dann wieder deutlich an. Die weitere Magnesiumentwicklung besitzt zwei Maxima in den beiden Macrodonbänken (die Untere Macrodonbank liegt der Oberen Terebratelbank praktisch unmittelbar auf, ist wegen ihrer geringen Mächtigkeit in der kleinmaßstäblichen Profilsäule aber nicht darstellbar) und verläuft erneut überwiegend spiegelbildlich zum Strontium.

Während in den gemeinsamen Sr- und Mg-Minima der Terebratelbänke die Dominanz der tiefmagnesiumcalcitischen Brachiopodenschalen zum Ausdruck kommt, entsprechen die gegenläufigen Trends dieser Elemente im Wellenkalk einem Muster, wie es bei wechselnden Mengenanteilen von Hochmagnesiumcalcit und Aragonit im primären Karbonatschlamm zu erwarten ist. Der Spiriferinabank und den Terebratelbänken geht dabei eine deutliche Abnahme des Sr und ein Anstieg des Mg voraus. Wird diese Entwicklung tatsächlich von einer Zunahme des Hochmagnesiumcalcits auf Kosten des Aragonits verursacht, würde sie eine sinkende Wassertemperatur mit Annäherung an die Leitbänke anzeigen. Unterstützt wird diese Interpretation durch das Massenaufreten stenohaliner Organismen, das im krassen Gegensatz zur spärlichen und toleranten Fauna des Wellenkalkes steht: Das euhaline Milieu der Leitbänke ginge demnach auf eine mit der sinkenden Temperatur verbundenen Salinitätsabnahme zurück. Als Ursache der Temperaturentwicklung sind z.B. Klimaänderungen oder ein verbesserter Wasseraustausch mit dem offenen Meer denkbar. LUKAS (1989, 1993), der die Terebratelbänke in Hessen mikrofaziell untersuchte, vermutet, daß während eines Regressionsmaximums zirkulationshemmende Barrierebereiche erodiert wurden, so daß bei einer anschließenden Transgression normalmarine Wässer in das Germanische Becken eindringen konnten. Zwar fehlen in Thüringen Hinweise auf die postulierte Meeresspiegelschwankung, aber ein Übergreifen frischen Ozeanwassers aus der Tethys ist mit den geochemischen Daten gut verträglich.

Bei der abschließenden Interpretation ist allerdings auch der mögliche Einfluß sekundärer Prozesse zu berücksichtigen. Der Zusammenhang von diagenetischer Sr-Verarmung und Mn-Anreicherung wurde bereits dargelegt (Abschn. 5). In der vertikalen Entwicklung treten besonders die Mangananreicherungen<sup>3</sup> im Bereich der beiden Terebratelbänke hervor, mit denen ausgesprochene Strontiumminima einhergehen (Abb. 7). Problematisch sind hier weniger die hohen Mangankonzentrationen in den Terebratelbänken selbst, die aufgrund ihrer primär überwiegend tiefmagnesiumcalcitischen Zusammensetzung von vornherein strontiumarm gewesen sein müssen, als vielmehr der zur Strontiumabnahme spiegelbildliche Anstieg des Mangan im liegenden Wellenkalk, der eine weitere Interpretation zuläßt: Der Wellenkalk könnte ursprünglich weitgehend konstante Strontiumgehalte besessen haben, die sekundär bevorzugt in der Nähe wasserleitender Bänke abgereichert wurden. Gegenüber dem ersten Modell ergeben sich jedoch mehrere Nachteile:

1. Die Magnesiumentwicklung kann nicht durch sekundäre Prozesse erklärt werden. Wäre der Magnesiumanstieg im Liegenden der Terebratelbänke auf eine gemeinsame Anreicherung des Elementes mit dem Mangan zurückzuführen (was wegen der relativen Mg-Armut von Grund- und Formationswässern a priori unwahrscheinlich ist), so müßten die Höchstwerte zusammen mit dem Manganpeak in den Terebratelbänken selbst erreicht werden, wo tatsächlich aber Magnesiumminima vorliegen.

<sup>3</sup> Wie beim Mg wurden auch hier die Gehalte auf den HCl-löslichen Anteil umgerechnet.

2. Ein tendenzieller Strontiumabfall (und Magnesiumanstieg) tritt bereits vor den erhöhten Manganwerten auf.
3. Die längerfristigen Trends der ersten 15 Profilmeter können nicht auf Prozesse zurückgeführt werden, die von einzelnen wasserleitenden Bänken ausgehen, zumal die Spiriferinabank als Umschlagpunkt der geochemischen Entwicklung wegen ihrer geringmächtigen und linsenförmigen Ausbildung als wasserleitender Horizont nicht in Frage kommt.

Wahrscheinlicher ist daher, daß der z.T. ähnliche Verlauf der Mangan- und Magnesiumgehalte im Wellenkalk den bevorzugten wechselseitigen Ersatz der beiden etwa gleichgroßen Kationen wiedergibt, während die hohen Mangankonzentrationen im Bereich der Terebratelbänke später durch reduzierende Grundwässer angereichert wurden, welche die im lithifizierten und damit mineralogisch stabilisierten Gestein fixierten Spurenelementgehalte nur noch geringfügig verändern konnten. Sekundäre Elementverlagerungen in den Wellenkalken dürften lokal begrenzt sein und sich eher im „Oszillieren“ der Elemententwicklung als in längerfristigen Trends niederschlagen.

## 7. Schlußfolgerungen

Die Elementgehalte der Proben sind das Ergebnis vielfältiger Prozesse, die den siliziklastischen Eintrag des Hinterlandes und die Karbonatfällung am Ablagerungsort ebenso umfassen wie post-sedimentäre Veränderungen. Während der Toneintrag und damit der Gehalt der terrigenen Elemente v.a. die Beckengeometrie nachzeichnet, läßt der Fremdionenbestand der am Ablagerungsort selbst gebildeten Karbonatminerale Rückschlüsse auf die dort herrschenden physikochemischen Bedingungen zu. Sekundäre Veränderungen betrafen besonders die Schillkalkbänke, während bei den Wellenkalken der in Drucklösungssäumen angereicherte Tongehalt die weitgehend unveränderte Überlieferung des primären Elementbestandes in den umschlossenen Kalken gewährleistete. Die Spurenelementverteilung liefert somit gerade in den mikrofazial, sedimentologisch und paläontologisch unspezifischsten Profilabschnitten die genauesten Aussagen über das Ablagerungsmilieu und dessen zeitliche Veränderung.

Das markanteste geochemische Merkmal des untersuchten Profils sind die hohen Strontiumgehalte, die in der stratigraphischen Abfolge stets eine abnehmende Tendenz mit Annäherung an die Leitbänke und ansteigende Werte in deren Hangendem erkennen lassen. Die Leitbänke selbst stellen mit den niedrigsten Gehalten jeweils Anfangs- und Endpunkt dieser Entwicklung dar. Gemeinsam mit dem gegenläufigen Magnesiumtrend läßt sich dieser Verlauf auf wechselnde Mengenverhältnisse der primär gefällten Karbonatphasen Aragonit und Calcit zurückführen und damit als Abbild der Wassertemperatur interpretieren, die vermutlich durch Klimaschwankungen oder verbesserte Wasserzirkulation zu den Leitbänken hin abnahm und mit entsprechend niedrigeren Salinitäten verbunden gewesen sein dürfte. Die geochemischen Daten stehen somit in Einklang mit dem Massenaufreten stenohaliner Organismen, die im Wellenkalk fehlen. Hypersalinare Bedingungen erklären entsprechend die eingeschränkte Fauna des Wellenkalkmeeres, schließen gleichzeitig aber auch größere Wassertiefen aus. Allerdings scheint die Wassertiefe mit dem sinkenden Tongehalt zu den Terebratelbänken hin noch abzunehmen, die ihrerseits ebenso wie die in ihrer Nähe bevorzugt auftretenden Schilltempestite auf jeden Fall oberhalb der Wellenbasis abgelagert wurden. Für den Ablagerungsraum des Unteren Muschelkalks ergibt sich somit das Bild eines hypersalinen, sich zyklisch verflachenden Meeresbeckens, in dem eine reichhaltigere Fauna nur bei kurzzeitigen Klimaverbesserungen oder episodischen Einbrüchen frischen Ozeanwassers existieren konnte.



## Danksagung

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Bonn durchgeführt. Für die wissenschaftliche Betreuung sowie die kritische Durchsicht des Manuskriptes danke ich Herrn Prof. Dr. A. Siehl. Die Analytik wurde von Herrn Dr. R. Klingel (RFA) und Frau E. Ochterbeck (AAS) betreut, denen ich ebenfalls herzlich danken möchte. Finanzielle Förderung erhielt ich freundlicherweise von der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

## Literaturverzeichnis

- AIGNER, T. (1979): Schill - Tempestite im Oberen Muschelkalk. - N. Jb. Geol. Pal., Abh. **157/3**: 326-343; Stuttgart.
- AIGNER, T. (1982): Calcareous Tempestites: Storm - dominated Stratification in Upper Muschelkalk Limestones (Middle Trias, SW-Germany). - In: EINSELE, G. & SEILACHER, A. (eds): Cyclic and Event Stratification; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- AIGNER, T. (1985): Storm depositional systems. Dynamic stratigraphy in modern and ancient shallow marine sequences. - Lectures in earth science **3**, 174 S.; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- ASSARURI, M. & LANGBEIN, R. (1987): Verbreitung und Entstehung intraformationeller Konglomerate im Unteren Muschelkalk Thüringens. - Z. geol. Wiss. **15**: 511-525; Berlin.
- BACKHAUS, E. & SCHULTE, M. (1993): Geochemische Faziesanalyse im Unteren Muschelkalk (Poppenhausen/Rhön) mit Hilfe des Sr/Ca-Verhältnisses. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (eds): Muschelkalk - Schöntaler Symposium 1991, S. 65-72; Stuttgart (Goldschneck-Verlag).
- BATHURST, R.G.C. (1975): Carbonate sediments and their diagenesis. - Developments in Sedimentology **12**, 2nd ed., 658 S.; Amsterdam (Elsevier).
- BATHURST, R.G.C. (1991): Pressure - Dissolution and Limestone Bedding: The Influence of Stratified Cementation. - In: EINSELE, G., RICKEN, W. & SEILACHER, A. (eds): Cycles and Events in Stratigraphy, S. 450-463; Berlin - Heidelberg - New York (Springer-Verlag).
- BERNER, R.A. (1975): The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater. - Geochim. Cosmochim. Acta **39**: 489-504; Oxford - New York - Paris - Braunschweig (Pergamon Press).
- BRANDT, U. & VEIZER, J. (1980): Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System - 1: Trace Elements. - J. Sed. Petr. **50/4**: 1219-1236; Tulsa.
- FÜCHTBAUER, H. & RICHTER, D.K. (1988): Karbonatgesteine. - In: FÜCHTBAUER, H. (Hrg.): Sedimente und Sedimentgesteine; Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- HILDEBRAND, E. (1928): Der Aufbau des Wellenkalks. Ein Beitrag zur Frage seiner allgemeinen Bildungsbedingungen. - Geol. Pal. Abh. **20** (N.F. **16**), **3**: 233-304; Jena.
- JUBITZ, K.B. (1958): Zur feinstratigraphisch - geochemischen Horizontierungsmethodik in Kalksedimenten der Trias. - Geologie **7**: 863 - 923; Berlin.
- KITANO, Y., OKUMURA, M. & IDOGAKI, M. (1975): Incorporation of sodium, chloride and sulfate with calcium carbonate. - Geochem. J. **9**, **2**: 75-84; Nagoya.
- KLOTZ, W. (1990): Zyklische Gliederung des Unteren Muschelkalks ("Wellenkalk") auf Basis von Sedimentations - Diskontinuitäten. - Zbl. Geol. Pal. Teil I (1989), Heft 9/10: 1359-1367; Stuttgart.
- LUKAS, V. (1989): Faziesmodell der Terebratelbänke (Unterer Muschelkalk, Trias) Hessens. - Zbl. Geol. Pal. Teil I (1988), H. 7/8: 885-896; Stuttgart .
- LUKAS, V. (1993): Sedimentologie und Paläogeographie der Terebratelbänke (Unterer Muschelkalk, Trias) Hessens. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (eds): Muschelkalk - Schöntaler Symposium 1991, S. 79-84; Stuttgart (Goldschneck-Verlag).
- MORSE, J.W. & MACKENZIE, F.T. (1990): Geochemistry of Sedimentary Carbonates. - Developments in Sedimentology **48**, 707 S.; Amsterdam - Oxford etc. (Elsevier).
- PFLUG, H.D. (1984): Die Spur des Lebens. Paläontologie - chemisch betrachtet. - 167 S.; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- RICKEN, W. & EDER, W. (1991): Diagenetic Modification of Calcareous Beds - an Overview. - In:

- EINSELE, G., RICKEN, W. & SEILACHER, A. (eds): Cycles and Events in Stratigraphy, S. 430-449; Berlin - Heidelberg - New York (Springer).
- RIECH, U. (1978): Zur Coelestinbildung im Germanischen Muschelkalk Süddeutschlands. - Geol. Jb. **D 29**: 3-77; Hannover.
- RÖHL, U. (1988): Multistratigraphische Zyklengliederung im Oberen Muschelkalk Nord- und Mitteldeutschlands. - Diss. Univ. Bonn, 285 S.; Bonn.
- SCHULZ, M.G. (1972): Feinstratigraphie und Zyklengliederung des Unteren Muschelkalks in N-Hessen. - Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg **41**: 133-170; Hamburg.
- SCHWARZ, H.U. (1975): Sedimentary structures and facies analysis of shallow marine carbonates (Lower Muschelkalk, SW Germany). - Contr. Sed. **3**: 1-100; Stuttgart.
- SEIDEL, G. (1965): Zur geologischen Entwicklungsgeschichte des Thüringer Beckens. - Geologie **14**, Beih. **50**: 1-115; Berlin (Akademie-Verlag).
- SEILACHER, A. (1993): Fossilagerstätten im Muschelkalk. - In: HAGDORN, H. & SEILACHER, A. (eds): Muschelkalk - Schöntaler Symposium 1991, S. 215-222; Stuttgart (Goldschneck-Verlag).
- SIEHL, A. & THEIN, J. (1978): Geochemische Trends in der Minette (Jura, Luxemburg/Lothringen). - Geol. Rdsch., **67**: 1052-1077; Stuttgart.
- THEIN, J. (1985): Die Paläogeographie des Turon im Hohen Atlas Marokkos: Ergebnisse geochemischer und mikrofazieller Untersuchungen. - Habilitationsschrift Universität Bonn.
- TUCKER, M.E. & WRIGHT, V.P. (1990): Carbonate Sedimentology. - 482 S.; Oxford, London etc. (Blackwell).
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of elements in some major units of the earth's crust. - Geol. Soc. Amer. Bull. **72**: 175-191; Boulder.
- VEIZER, J. (1983a): Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique. - Ottawa-Carleton Centre for Geoscience Studies, Publication 06-82: 3.1-3.100; Ottawa.
- VEIZER, J. (1983b): Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. - In: REEDER, R.J. (ed): Reviews in Mineralogy **11**: Carbonates: Mineralogy and Chemistry; S 265-299.

Manuskript eingegangen: 13.7.1997; angenommen: 10.4.1998

Anschrift des Autors:

MICHAEL HAUTMANN, Institut für Paläontologie der Universität Würzburg,  
Pleicherwall 1, D-97070 Würzburg