

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Mineraloge Ronzon Mallick
aus München
2000

**Entwicklung einer Mikrobeprobung zur Th/U-Datierung und
Anwendung an quartären Travertinen aus dem Thüringer Becken**

Gutachter:

Prof. Dr. Augusto Mangini

Prof. Dr. Günther A. Wagner

Promotionsdatum: 26. Juli 2000

Entwicklung der Mikrobeprobung zur Th/U-Datierung und Anwendung an quartären Travertinen aus dem Thüringer Becken - Zusammenfassung

Die Datierung von sekundären Karbonaten, wie Travertinen ist von großer Wichtigkeit, da archäologisch interessante Funde, wie Werkzeuge und Knochenfragmente im Travertin konserviert. Travertine bestehen aus mindestens drei Calcitphasen, aus feinkörnigem, primärgebildetem Mikrit, aus grobkörnigem, primärgebildetem Sparit und aus sekundärem Porenzement diagenetischen Ursprungs. In dieser Arbeit wurde eine neue Technik zur präzisen $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierung von Travertin-Einzelproben entwickelt. Diese Technik besteht aus mikroskopischen, mineralogischen und geochemischen Untersuchungen, um über eine Mikro-Beprobung (~ 40 mg Material) Mikrit und Sparit von Porenzement und detritischem Material zu trennen. Die verschiedenen Karbonatphasen wurden mittels Durchlichtmikroskopie identifiziert, um Bereiche, die aus den primären Phasen bestehen, einzugrenzen. Außerdem gelang es mit der Kathodolumineszenz eine Überprägung durch Sickerwässer zu verifizieren. War keine Diagenese sichtbar wurden 20 bis 50 mg Mikrit zur Uranreihen-Untersuchungen erbohrt. Diese neue Technik wurde auf mehrere Travertin-vorkommen in Mitteldeutschland angewendet. Für die Vorkommen Burgtonna (105 bis 127 ka), Weimar-Ehringsdorf (190 bis 250 ka) und Bad Langensalza (7,1 bis 11 ka) konnte die Chronologie deutlich verbessert werden. Bilzingsleben wurde in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht, lieferte aber widersprüchliche Ergebnisse. Mit der neuen Technik konnte gezeigt werden, daß die Travertine von Bilzingsleben stark von Verwitterungs-prozessen beeinflusst wurden. Da sich die bestimmten Th/U-Aktivitätsverhältnisse nahe dem radioaktiven Gleichgewicht (1,0 bis 1,1) befinden, muß das Diagenese-Ereignis kurz nach der Travertinbildung (> 350 ka) aufgetreten sein.

Development of a micro-sampling technique for Th/U dating of quaternary travertines in the Thuringia basin - Abstract

U/Th-dating of calcareous tufa and travertine deposits is very important, as they archive archaeologically interesting artefacts like tools or bone fragments. Travertine samples consist of at least three separate calcite phases, i.e. micrite, a fine-grained primary phase, spar, a coarse-grained primary phase, and pore cements of diagenetic origin. The purpose of this study was to develop a new technique for precise $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -dating of single travertine samples that consists of microscopic, mineralogical and geochemical analyses to separate microsamples (~ 40 mg in size) of micrite and sparite from carbonate cement and detrital material. Using polarization microscopy different carbonate phases were mapped out to determine areas consisting mainly of micritic or sparitic phases. Cathodoluminescence microscopy is then applied to determine whether or not these phases have been altered by percolating groundwaters. If a sample is well preserved 20 - 50 mg of micrite were collected for routine uranium-series analyses. This technique was applied to several localities in central Germany. For the sites Burgtonna (105.000 - 127.000 years), Weimar-Ehringsdorf (190.000 - 250.000 years) and Bad Langensalza (7.100 - 11.000 years) the chronology could be strongly improved. The earliest site Bilzingsleben has been extensively studied in the past 2 decades, but yielded very contradictory results. The new technique clearly indicates that the original travertine layers were strongly influenced by weathering processes. However, since the micro-sampling technique yields Th/U-activity ratios close to 1.0 – 1.1, diagenesis occurred soon after carbonate formation (> 350.000 years).

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	3
2. TRAVERTINGENESE	8
2.1. BILDUNG VON TRAVERTINEN	10
2.1.1. ANORGANISCHE TRAVERTINBILDUNG	11
2.1.2. MIKROBIELLE TRAVERTINBILDUNG	12
2.1.3. BILDUNG VON METEORISCHEN PORENZEMENTEN	14
2.2. MINERALOGIE VON TRAVERTINEN	15
3. ANALYTISCHE METHODEN	18
3.1. DÜNNSCHLIFFUNTERSUCHUNGEN	18
3.1.1. GRUNDLAGEN DER KATHODOLUMINESZENZMIKROSKOPIE	18
3.2. SPURENELEMENTUNTERSUCHUNGEN	20
3.2.1. GRUNDLAGEN DER ATOMABSORPTIONS-SPEKTROMETRIE	20
3.2.2. GRUNDLAGEN DER ELEKTRONENSTRAHL-MIKROSONDE	22
3.3. UNTERSUCHUNGEN VON SPALTSPUREN AN TRAVERTINEN	25
3.4. DIE $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -DATIERUNGSMETHODE	28
3.4.1. GEOCHEMIE VON URAN UND THORIUM	28
3.4.2. DAS PRINZIP DER $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -DATIERUNG	31
3.4.3. MEßVERFAHREN ZUR URAN- UND THORIUM-BESTIMMUNG	33
4. VORUNTERSUCHUNGEN FÜR DIE MIKRO-BEPROBUNG	35
4.1. VERDÜNNUNGSEXPERIMENTE	35
5. DIE NEUE MIKRO-BEPROBUNGSTECHNIK	39
5.1. MIKRO-BEPROBUNGSTECHNIK	39
5.2. CHEMISCHE PROBENAUFBEREITUNG	43
5.2.1. THERMIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE	43
5.2.2. ATOM-ABSORPTIONSSPEKTROMETRIE	44
6. TRAVERTINVORKOMMEN IM THÜRINGER BECKEN	45
6.1. GEOLOGIE VON THÜRINGEN	45
6.1.1. BAD LANGENSALZA	47
6.1.2. BURGTONNA	48
6.1.3. WEIMAR-EHRINGSDORF	50
6.1.4. BILZINGSLEBEN	52

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
7.1. ERLÄUTERUNGEN ZU DEN CHARAKTERISIERENDEN UNTERSUCHUNGEN	58
7.1.1. PROBENAUSWAHL	61
7.2. DATIERUNG DER TRAVERTINE	77
7.2.1. BAD LANGENSALZA	79
7.2.2. BURGTONNA	82
7.2.3. WEIMAR-EHRINGSDORF	89
7.2.4. BILZINGSLEBEN	94
7.3. ARCHÄOLOGISCHE RELEVANZ DER NEUEN DATIERUNGSERGEBNISSE	98
8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	109
ANHANG	113
A.1. DIE THERMIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE	113
A.1.1. AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE EINES MASSENSPEKTROMETERS	113
A.1.2. KALIBRATIONEN	115
A.1.3. MESSMODI	116
A.1.4. AUSWERTUNG UND KORREKTUREN	117
A.2. MESSWERTE	124
A.2.1. MESSDATEN DER TIMS UND AAS BZW.- MIKROSONDENANALYSEN	124
A.2.2. DATEN DER STABILEN ISOTOPE VON SAUERSTOFF UND KOHLENSTOFF	133
A.2.3. SPALTSPURDATEN	136
A.3. WEITERE DÜNNSCHLIFF- UND KATHODOLUMINESZENZAUFNAHMEN	143
A.3.1. AUFNAHMEN VON CALCITISCHEN MIKROSTRUKTUREN	143
A.3.2. KATHODOLUMINESZENZAUFNAHMEN VON BAD LANGENSALZA, BURGTONNA UND WEIMAR-EHRINGSDORF	145
A.3.3. KATHODOLUMINESZENZAUFNAHMEN VON BILZINGSLEBEN TERRASSE II	147
A.3.4. KATHODOLUMINESZENZAUFNAHMEN VON BILZINGSLEBEN TERRASSE I, III UND IV	150
LITERATURVERZEICHNIS	151
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	159
DANKSAGUNG	166
LEBENS LAUF	168

Kapitel 1

Einleitung

Travertine sind sekundäre Karbonatablagerungen, in denen häufig archäologisch bedeutende Funde gemacht werden. In sekundären Karbonaten werden durch Versinterung Artefakte, Knochenfragmente (Abb. 1.1) und charakteristische Umweltmerkmale, wie Faunen- und Florenreste, konserviert. Wichtige Beispiele hierfür sind die Travertinvorkommen von Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben im Thüringer Becken. In Bilzingsleben wurden unter anderem Zähne und Schädelfragmente des *Homo erectus* gefunden, die zusammen mit den entdeckten Artefakten und Faunenresten einen pleistozänen Jagd- und Rastplatz des Urmenschen am Ufer eines Sees darstellen (MANIA, 1997). Auch in Weimar-Ehringsdorf kann anhand eines Schädelfundes und mehreren paläolithischen Feuerstellen ein ähnliches Bild gezeichnet werden (MANIA, 1997).



Abbildung 1. 1 Archäologische Funde von Werkzeugen und Tieren, wie dieses Feuersteinartefakt und das Oberkieferfragment eines Löwen, werden oft im Travertin konserviert.

Um nun die überlieferten Fakten in eine zeitliche Ordnung zu bringen, verwendet die Archäologie, und hier besonders die Ur- und Frühgeschichte, biostratigraphische Merkmale. Damit lassen sich die Besiedlungsgeschichte und Umweltbedingungen im Quartär rekonstruieren. Diese relative zeitliche Einordnung muß in eine chronometrische Zeitabfolge eingebunden werden. Hierfür sind radiometrische Datierungsmethoden geeignet, um die stratigraphisch gewonnenen Abfolgen in die numerische Zeitskala einzubinden (WAGNER, 1995).

In Tabelle 1 sind verschiedene Datierungsmethoden für sekundäre Karbonate und deren Datierungsbereiche und Unsicherheiten aufgelistet.

Tabelle 1.1 Übersicht über verschiedene Datierungsmethoden für sekundäre Karbonate, deren Datierungsbereiche und Unsicherheiten.

	Datierungsbereich	Unsicherheit
^{14}C	ca. 40 ka	$\pm 0,5 \%$ (2σ)
ESR	Theoretisch 1 Ma	$\pm 10 \%$ (2σ)
$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	350 – 400 ka	$\pm 0,5 \%$ (2σ)
Racemisierung	Bis 1 Ma	$\pm 30 \%$

Die älteste dieser aufgelisteten radiometrischen Datierungsmethoden ist die 1949 von Libby entwickelte ^{14}C -Methode. Mit der heutzutage eingesetzten ^{14}C -Beschleuniger-Massenspektrometrie ergeben sich Datierungen von hoher Präzision, doch ist sie wegen der Halbwertszeit von ^{14}C von 5736 a nur für den Zeitbereich von 40 ka geeignet.

Für die Datierung sekundärer Karbonate, wie Travertine oder Stalagmiten, sind noch andere Methoden, wie die Elektronen-Spin-Resonanz und die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Methode geeignet. Die ESR beruht auf dem Wachstum von paramagnetischen und stabilen Kristallgitter-Defekten mit der Zeit infolge der natürlichen Strahlung (BARABAS, 1989). Dies ermöglicht eine Datierung abhängig vom ESR-Zentrum bis etwa eine Million Jahre. Die Unsicherheiten der Alter liegen in der Regel bei $\pm 10 \%$ aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der natürlichen Dosisleistung. Eine weitere Voraussetzung ist das Signalverhalten bei künstlicher Bestrahlung im Vergleich zur natürlichen Dosis, wobei die künstliche Bestrahlung etwa 10 Gy/min beträgt, die natürliche Dosisleistung dagegen etwa 1- 10 Gy/ka (GRÜN, 1989).

Bei der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Methode dagegen wird das radioaktive Ungleichgewicht zwischen den Radionukliden ^{230}Th und ^{234}U der radioaktiven Zerfallsreihe von ^{238}U genutzt. Dieses Ungleichgewicht entsteht durch die Fraktionierung der einzelnen Radionuklide während der Karbonatfällung.

Da Thorium sehr partikelreaktiv ist, kann es bei der Verwitterung des Ausgangsgesteins nicht in gelöster Form mobilisiert werden. Uran dagegen löst sich als Uranyl-Karbonat-Komplex leicht und wird zusammen mit dem Calciumkarbonat bei der Bildung der sekundären Karbonate aus dem Wasserkörper gefällt (IVANOVICH & HARMON, 1992). Wichtige Voraussetzun-

gen für eine Datierung mit der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Methode sind eine vollständige Fraktionierung von Thorium und Uran bei der Bildung der Karbonate und die Geschlossenheit des Th-U-Systems. Sind diese Rahmenbedingungen erfüllt, dann entsteht ^{230}Th aus dem radioaktiven Zerfall von ^{234}U . Aus dem Aktivitätsverhältnis $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, welches dem sekularen radioaktiven Gleichgewicht zustrebt, kann die seit der Entstehung der Karbonatablagerung vergangene Zeit ermittelt werden. Diese Methode deckt den Zeitbereich bis etwa 350 ka vor heute ab (IVANOVICH & HARMON, 1992).

Konventionell erfolgt die Konzentrationsbestimmung der Radionuklide ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th und ^{232}Th , die für eine Datierung notwendig sind, durch Zählen ihrer radioaktiver α -Zerfälle (IVANOVICH & HARMON, 1992). Aufgrund der langen Halbwertszeiten und der meist geringen Konzentrationen von Thorium und Uran in Karbonaten (0,5 bis 3 $\mu\text{g/g}$) erreicht man mit diesem Verfahren jedoch nur Meßgenauigkeiten von 5-10 % (1σ , BRAUN, 1996). Die Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) stellt ein alternatives Meßverfahren zur α -Spektrometrie dar, bei der die Th- und U-Isotope als Feststoff von einem Filament verdampft werden und in einem massensensitiven Filter nachgewiesen werden können (WHITE & WOOD, 1986). Bei der Thermionen-Massenspektrometrie beläuft sich die Reproduzierbarkeit der Messungen auf 0,3 bis 0,5 % (2σ , FRANK, 1997).

Schwierigkeiten bei der Datierung von sekundären Karbonaten, wie Travertine, stellen einmal der geringe Gehalt an Uran von ca. 0,1 bis 0,5 $\mu\text{g/g}$ (IVANOVICH & HARMON, 1992) und zum anderen mögliche Verunreinigungen, die bei der Travertinentstehung auftreten können, dar. Diese Verunreinigungen haben dann meistens eine Veränderung der Th-U-Anfangsbedingung zur Folge. Ton- und Staubpartikel können äolisch und fluviatil in die sekundären Karbonate eingetragen werden. Dieser Detritus enthält Thorium und Uran im radioaktiven Gleichgewicht, so daß die Voraussetzung einer vollständigen Fraktionierung zum Zeitpunkt der Travertinbildung nicht mehr gegeben sein muß. Durch diagenetische Prozesse, wie Verwitterung, Rekristallisation von Aragonit zu Calcit oder Auffüllen der Porenräume, kann es zu Uranverlust oder Uraufnahme kommen, was zu einer falschen Interpretation der bestimmten Th/U-Alter führt (SCHWARCZ et al., 1980). Präzise bestimmtes ^{232}Th dient als Indikator für eine Verunreinigung mit Detritus und mit dessen Hilfe können die bestimmten Aktivitäten der übrigen Radionuklide korrigiert werden.

Bisherige $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierungen an den Travertinen in Thüringen, die hauptsächlich mit der α -Spektrometrie durchgeführt wurden, zeigen eine große Streuung der bestimmten Alter über teilweise mehrere Interglaziale. Dies ist darauf zurückzuführen, das aufgrund der geringen Meßgenauigkeit und der benötigten Probenmengen, die Verunreinigung oft nicht nachgewiesen werden konnten. Es konnte nicht festgestellt werden, ob es sich bei den Proben um für Thorium und Uran geschlossene oder offene Systeme handelt.

Da bei der Genese der Travertine mehrere Prozesse auftreten und ein Travertin deshalb aus mehreren Calcitphasen aufgebaut wird, werden mit Probenmengen von einigen Gramm im-

mer alle Calcitphasen zusammen aufbereitet. Eine Separation der einzelnen Calcitphasen ist deshalb nicht möglich.

Durch die Verwendung geringerer Probenmengen (mg statt g) und die präzise Bestimmung detritischer Indikatoren, wie ^{232}Th , konnten mit Hilfe des TIMS-Verfahrens erste Ergebnisse zur präzisen Altersbestimmung gewonnen werden. So konnte ein Stalagmit aus der Devils Hole mit 2σ -Unsicherheiten von 1 bis 3,7 % datiert werden. Die bestimmten Alter liegen zwischen $61,5 \pm 0,6$ ka und 568 ± 21 ka. Zusammen mit den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Daten konnte ein Wechsel von Warm- und Kaltzeiten nachgewiesen werden (LUDWIG et al., 1992). FRANK et al. (1996 und 1997) datierten verschiedene archäologisch bedeutende Travertinvorkommen Mitteleuropas, wie Bad Cannstatt, Haas/Lauster und Sötenischer Kalkmulde mit Unsicherheiten bis $\pm 1,5$ %. Doch existierte bis jetzt kein Verfahren, um festzustellen, ob ein geschlossenes System vorliegt.

Mit der Entwicklung einer Mikro-Beprobungstechnik soll ein Verfahren zur hochpräzisen $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierung von sekundären Karbonaten entwickelt werden.

Das Verfahren selbst basiert auf der Verbesserung des TIMS-Meßverfahrens der natürlichen Radionuklide des Thoriums und Urans. Diese Verbesserung wird durch Verdünnungsexperimente gewährleistet, mit denen die Reproduzierbarkeit der Konzentrationsbestimmungen durch verschieden verdünnte Standards oder bekannte Proben bestimmt wird. Damit kann außerdem die nötige Probenmenge für eine präzise Messung von Thorium und Uran ermittelt werden. Eine Steigerung der Effizienz bei der chemischen Trennung von Thorium und Uran soll zusätzlich mit diesen Verdünnungsexperimenten erzielt werden.

Im nächsten Schritt werden die Travertine mit optischen Methoden, wie Durchlichtmikroskopie und Kathodolumineszenzmikroskopie, auf der einen Seite und geochemische Methoden, wie Atom-Absorptionsspektrometrie und Elektronenstrahl-Mikrosonde, auf der anderen Seite charakterisiert. An den Travertinvorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben im Thüringer Becken wurden Travertinproben genommen. Dünnschliff- und Kathodolumineszenzuntersuchungen sollen dabei Auskunft über die mineralogische Struktur und mögliche diagenetische Veränderungen der Proben durch einen Einfluß von Sickerwässern geben.

Durch die Untersuchung von Spurenelementen, wie Mg, Sr, Fe, Mn und Al, als Diageneseindikatoren, kann zusätzlich die Bedingung eines geschlossenen Systems verifiziert werden.

Nach diesen Untersuchungen können die verschiedenen mineralogischen Phasen von Travertinen separiert werden und einzeln auf ihre Verwendbarkeit für eine akkurate $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierung analysiert werden.

Nachdem die Grundlagen für die Mikro-Beprobungstechnik geschaffen wurden, soll dieses Verfahren an einem bekannten Fundplatz geeicht werden. Dafür wurde das Travertinvorkommen von Burgtonna ausgewählt, da dieses aufgrund der Lithostratigraphie und von BRUNNACKER et al. (1983) mit etwa 110 ka ins Eem datiert wurde.

Zum Abschluß soll dann die neuentwickelte Mikro-Beprobung an Ausgrabungsplätzen verschiedener archäologischer Alter, wie Wemar-Ehringsdorf und Bilzingsleben angewendet werden.

Kapitel 2

Travertingenese

Der Name Travertin leitet sich vom Lateinischen "lapis Tiburtinus" (Stein von Tibur) ab und wurde nach der Typlokalität nahe Tivoli (Tiburtino), östlich von Rom, benannt (FORD & PEDLEY, 1996).

Süßwasserkarbonate, zu denen auch Travertine und Kalktuffe gezählt werden, sind Ablagerungen aus kalkübersättigten Grundwässern, die an der Erdoberfläche meist mikrobiell Calcitkristalle auf Laub und Pflanzen ablagern. Pflanzenreste, wie Schilfstengel, findet man häufig als Abdrücke in den Kalktuffen (Abb.2.1). Es finden sich aber auch Reste von Invertebraten (wirbellose Tiere) und Bakterien.



Abbildung 2. 1 Burgtonna; Travertin mit bis zu 60 cm langen Schilfstengelabdrücken.

Travertine sind im allgemeinen gut verfestigte Kalktuffablagerungen, zu deren Gefüge diagenetische Karbonatablagerungen (Porenzemente) hinzugefügt wurden. Der Grad der Zementbildung ist der Hauptunterschied zwischen Travertinen (gut zementiert, PEDLEY, 1990) und Kalktuffen, der aber schwer zu bestimmen ist. PENTECOST & VILES (1994) and PENTECOST (1995) teilen die Travertine zusätzlich noch in meteogene und thermogene ein, wobei diese Einteilung abhängig ist von der Quelle des CO_2 's im Grundwasser.

Meteogene Travertine (Kalktuffe) entstehen aus Grundwässern, deren CO_2 -Übersättigung eine Folge von CO_2 aus dem Huminsäure-Abbau aus dem Boden ist. Ihre Bildung ist von klimatischen Faktoren, wie der Bodenvegetation und dem Niederschlag abhängig, und sie kommen hauptsächlich in Gebieten mit oberflächennahen Karstsystemen vor. Sie werden aus Quellwässern mit Raten von bis zu 10 mm/a abgelagert. Jahreszeitliche Wechsellagerungen und inkrustierte Pflanzen sind ein Kennzeichen für meteogene Travertine (FORD & PEDLEY, 1996).

Thermogene Travertine (hydrothermale Travertine, FORD & PEDLEY, 1996) dagegen sind weniger von regionalen Klimabedingungen abhängig und entstehen aus stark an CO_2 angereicherten, heißen Quellen und erhalten das CO_2 entweder aus der Oxidation von reduziertem Kohlenstoff oder aus dem oberen Mantel in Gebieten hoher Vulkanaktivität. Die Ablagerungsgeschwindigkeiten, können um vieles größer sein als 10 mm/a, bis zu 0,5 m/a (VILES & GOUTIER, 1990). Thermogene Travertine sind gekennzeichnet durch strahlige Kristalle, feine, tägliche Lamellierungen, Gasblasenlagen, Ansammlungen von Mikroorganismen und hydrothermalen Mineralen.



Abbildung 2. 2 Pammukale; Kaskaden- und Pfannenbildung des Travertins

Travertine kommen autochthon in Form von Barren als Talabschlüsse mit Seen und Pfannen (z.B. Pamukkale in der Türkei, Abb.2.2), in Form von Wasserfällen und Kaskaden, als Quelhügel, als Krusten in Flüssen und Seen (die letzten beiden auch als Stromatoliten bezeichnet), als Sumpfablagerungen um Grasbüschel vor (PENTECOST & VILES 1994, FORD & PEDLEY 1996, Abb. 2.3). PEDLEY (1990) differenziert zusätzlich noch klastische Travertine, bei denen es sich um allochthone Fragmente von erodierten Travertinen handelt.

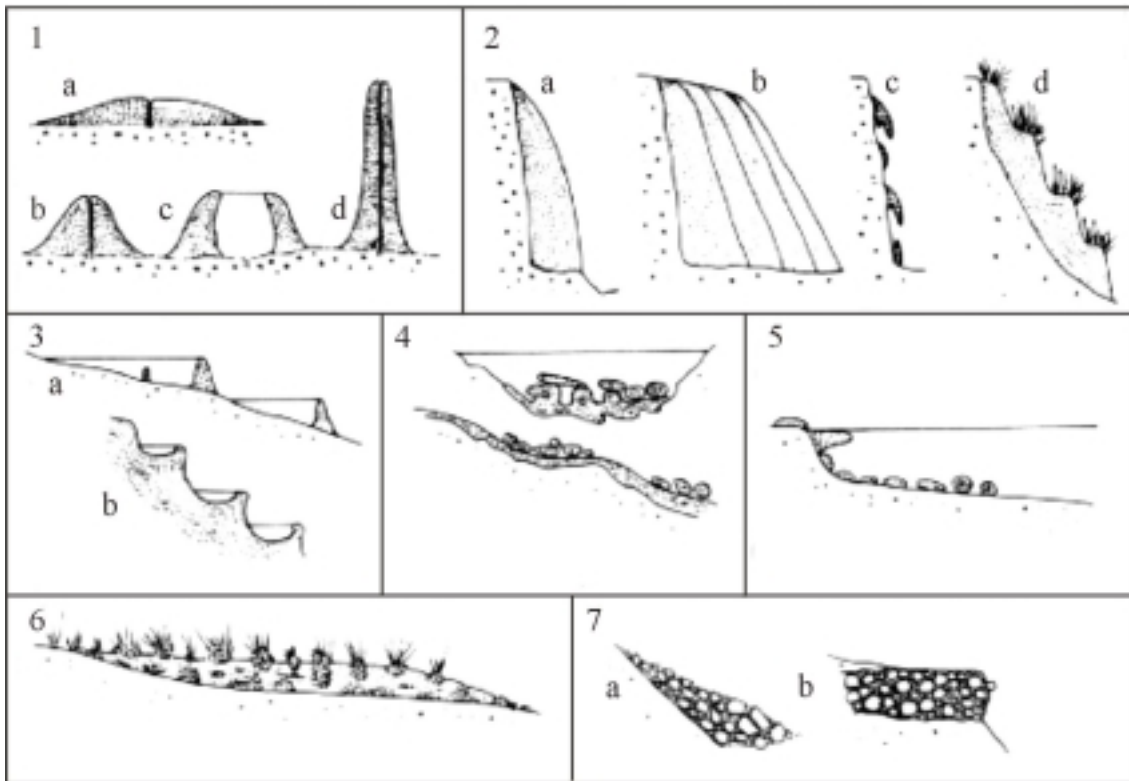
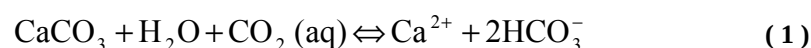


Abbildung 2.3 Verschiedene Arten von Travertinbildungen (nach PENTECOST & VILES, 1994). 1 a, b, c- verschiedene Arten von Quellhügeln und Spaltrücken, 2 a, b, c, d- verschiedene Kaskadentypen, 3 a, b- verschiedene Dämme, 4- Krusten in Flüssen, 5- Krusten in Seen, 6- Sumpfablagerungen und 7 a, b- Ruditte, die an der Oberfläche zementiert sind.

2.1. Bildung von Travertinen

Travertine sind sekundäre Karbonatgesteine, die sich an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ angereicherten Karstquellen bilden. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Bildung von Travertinen. Niederschlagswasser (meteorisches Wasser) nimmt in der ungesättigten Bodenzone CO_2 aus dem Abbau organischer Stoffe (z. B. Huminsäure) auf und versickert über Spalten in tiefere Schichten. Dabei nimmt die Löslichkeit von CO_2 mit abnehmender Temperatur und steigendem Druck bzw. Tiefe zu. Trifft das an CO_2 angereicherte Grundwasser auf Schichten, die reich an CaCO_3 (sedimentäre Karbonate, wie Muschelkalk im Thüringer Becken) und CaSO_4 sind, so führt das kalkaggressive CO_2 (aq) zur Lösung von CaCO_3 nach dem Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht (Gleichung 1):



Es kommt zu einer immer stärkeren Kluftbildung bis hin zur Verkarstung im Untergrund. Trifft das Grundwasser auf wasserundurchlässige Schichten (Tonschichten aus dem Keuper) steigt es entlang von Spaltensystemen auf. An der Erdoberfläche tritt das Grundwasser in

Form von Erdfall- oder Verwerfungsquellen an Hängen oder Gräben aus und es kommt zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die linke Seite von Gleichung (1) und damit zur Fällung von Karbonat. Es treten zwei Arten der primären Karbonat-Fällung auf:

- abiotische Versinterung durch CO_2 -Verlust infolge von Druckentlastung, Temperaturerhöhung und turbulenter Strömung des Wassers, z.B. direkt an den Quellaustritten, an Wasserfällen oder wenn Wasser über Gesteinsstufen fließt (Abschnitt 2.1.1),
- biogene Calcitfällung durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen, die durch Photosynthese CO_2 dem Grundwasser entziehen und Kalk an der Pflanzenoberfläche bilden (Abschnitt 2.1.2).

Neben der in-situ Produktion von Calcit durch abiotische und biogene Fällung treten sekundäre Umlagerungsprozesse auf, die in Abschnitt 2.1.3. näher behandelt werden.

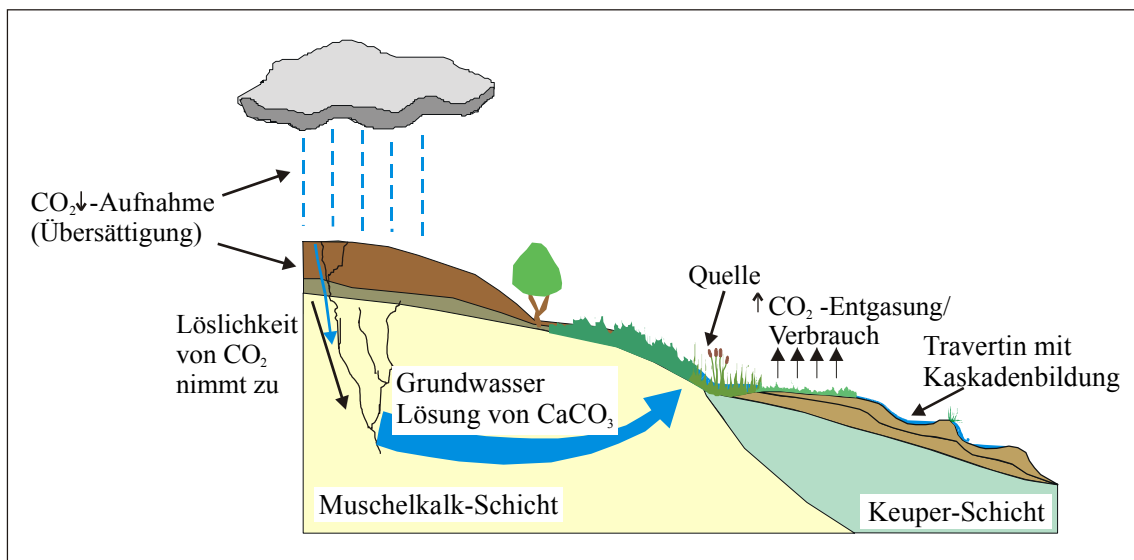


Abbildung 2. 4 Schematische Darstellung der Travertinbildung entlang eines Schichtwechsels: Muschelkalk = wasserdurchlässig und Keuper = wasserundurchlässig.

2.1.1. Anorganische Travertinbildung

Travertine sind zum einen das Ergebnis physikochemischer Prozesse. Die physikochemische Travertinbildung tritt vorallem an Wasserfällen und Stromschnellen auf, an denen es zu schnellem und heftigem Entgasen des CO_2 kommt. Diese Entgasung führt zur Fällung von sekundären Karbonaten (Süßwasserkarbonaten) an den Oberflächen von Gesteinen, Pflanzen oder Tieren.

Die Temperatur und der pH-Wert des Wassers spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von CO_2 (aq) ab und die Fällung von CO_2 wird begünstigt. Umgekehrt nimmt mit zunehmendem pH-Wert die Löslichkeit zu und somit die

Kalkfällung ab. Bei der physikochemischen Kalkfällung bilden sich grobkörnige, spätige Calcitkristalle, sogenannte Sparite, die arm an Mg sind (PEDLEY, 1994), aber auch spätige Zemente und Sinter.

2.1.2. Mikrobielle Travertinbildung

Zum anderen sind Travertine das Ergebnis einer Bildung mittels eines mikrobiellen Biofilms auf der Oberfläche von organischem Material, wie Laub, Schilf, Wasserpflanzen und Moosen (PEDLEY, 1994). Dieser Biofilm besteht aus Diatomeen, Cyanobakterien, Grünalgen, Pilzen und heterotrophen Bakterien verbunden über extrazelluläre polymere Substanzen (FORD & PEDLEY, 1996, Abb. 2.5).

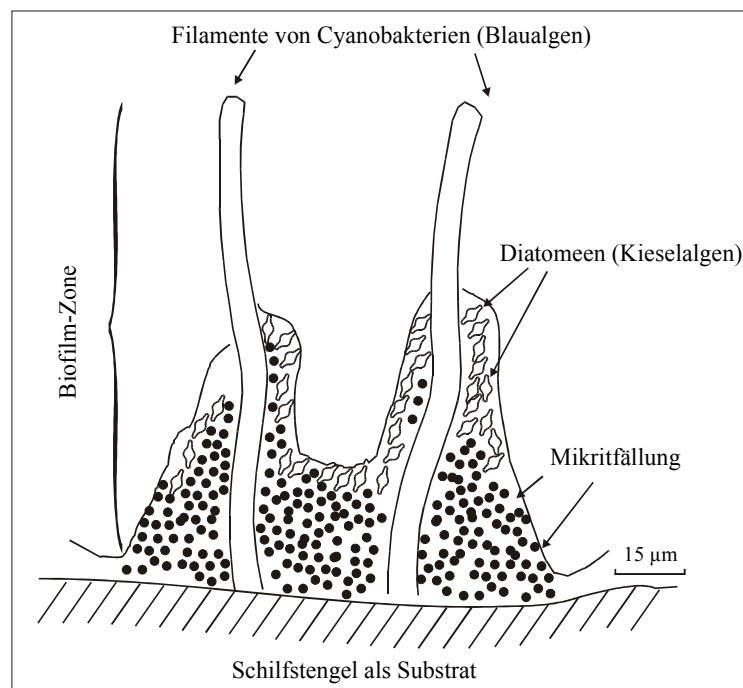


Abbildung 2.5 Schema der Calcit-Fällung mittels eines Biofilms (Erläuterungen siehe Text, nach PEDLEY, 1994)

Diese Mikroorganismen nutzen die Nährstoffe und den Kohlenstoff (CO_2) dieser zerfallenden Organismen für ihren Stoffwechsel (Photosynthese) und scheiden CaCO_3 als Nebenprodukt aus. Dies geschieht über einen prokaryotisch-mikrophytischen Biofilm von etwa 50 µm Dicke (PEDLEY, 1994), auf dem z. B. Cyanobakterien mit ihren Filamenten den Calcit, in Form von Mikrit, festhalten. Diatomeen bestehen außerdem aus einer Gallerthülle, mit der sie feine Calcit-Kristalle aus dem Wasser einfangen können, welche dann in den Biofilm miteingebaut werden können. Dies geschieht auch durch Algen mit ihren Filamenten (FLÜGEL, 1978). Diese Calcit-Ausfällungen setzten sich an den Oberflächen der Pflanzen, an den Scheidewänden der Cyanobakterien ab oder bilden die äußeren Schalen von heterotrophen Bakterien. Ein pH-

Wert, der mehr alkalisch ist (etwa pH 8-10), ist für einige Bakterien und Algen angenehmer als ein saurerer pH. Dabei kommt es zur anorganischen Abscheidung von nicht orientiertem Mikrit. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Mikrit-Genesen nach FLÜGEL (1978) zusammengefasst.

Tabelle 2.1 Verschiedene Arten von Mikrit-Genesen (nach Flügel, 1978)

Vorgänge		Bedeutung im Süßwasser
Einfangen und Binden von Karbonatpartikeln	mechanische Sedimentation und Fixierung durch Algen-Filamente	Bildung von Travertin und Seen-Krusten
Zementation durch CaCO_3	Algen-Assimilation → Erhöhung des pH → anorg. CaCO_3 -Abscheidung	Calcit (häufig)
Inkrustation mit CaCO_3	Algen und Pilze inkrustieren ihre Filamente mit Mikrit	Calcit (nur im Süßwasser)

Die biogene Bildung findet im Gegensatz zur physikochemischen Bildung flußabwärts in ruhigen, stagnierenden Gewässern statt, in denen sich Biofilme von allen Seiten bilden können. Die Filamente z.B. von Cyanobakterien können die Wassergeschwindigkeit in turbulenten Bereichen herabsetzen und so stagnierende Bedingungen für eine Mikrit-Bildung schaffen. Die Karbonate, die sich hier bilden, bestehen hauptsächlich aus feinkörnigen Mikriten, arm an Mg, und Peloiden (mikritische, rundliche Komponenten, ohne Innenstruktur).

Neben diesen Prozessen entziehen die Pflanzen und Bakterien während der Photosynthese dem Wasser CO_2 und begünstigen so eine physikochemische Calcit Bildung.

Häufig ist die Bildung von sekundären Karbonaten jedoch ein Zusammenspiel von physikochemischen und biogenen Prozessen. Diese beiden Arten von Karbonatbildung können sich jahreszeitlich abwechseln, wobei im Sommer die biogene Bildung (isopache „Zemente“ aus Mikritsäumen und Peloiden in stagnierenden Wässern) dominiert und im Winter dagegen die anorganische Bildung (isopache „Zemente“ aus Sparitsäumen in eher turbulenten Bereichen von Kaskadenstrukturen, PEDLEY, 1994). Solche jahreszeitlichen Wechsellagerungen durch z.B. Cyanobakterien, wie in Abbildung 2.6 zu sehen sind, kommen sowohl bei meteogenen als auch bei thermogenen Travertinen vor.

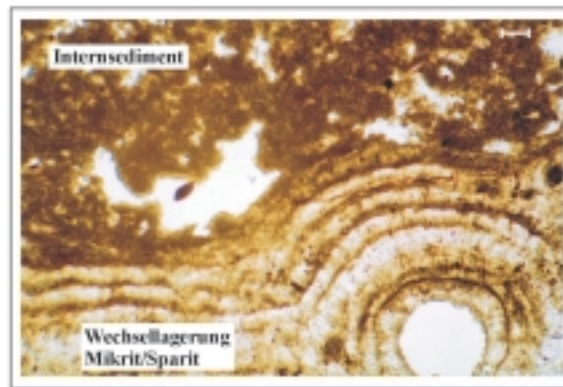


Abbildung 2. 6 Burgtonna, Probe Bt2/7; Saisonbedingte Wechselagerung zwischen Mikrit (braune, feine Lagen) und Sparit (helle, grobe Lagen). Der obere Teil der Abbildung stellt Intersediment dar. Balkenlänge 100 μm .

2.1.3. Bildung von meteorischen Porenzementen

Nach bzw. während dem Zerfall des organischen Materials in der Travertinmatrix entstehen Porenhohlräume, durch die Quellwasser oder Niederschlagswasser (meteorisch) versickert. Diese Wässer können das Karbonat in den Porenhohlräumen der Travertine lösen und fällen es anschließend als spitze Kristalle mit Hundezahn-Morphologie (teilweise mosaikartig, Abb. 2.7) oder als isopache¹ Porenzemente (Palisadenzement oder Kalksinter als Überzug auf dem primären Travertingefüge, Abb. 2.8) wieder aus.

Bei der Diagenese mit meteorischem Wasser spielen der CO_2 -Gehalt, die chemische Zusammensetzung, die Wassersättigung und die Fließgeschwindigkeiten der Sickerwässers eine große Rolle. Dabei bilden sich Zemente mit niedrigen Mg-, Sr-, Mn- und Fe-Gehalten. Die Entstehung von Zementen kann quasi zeitgleich mit der Travertingenese erfolgen oder aber innerhalb von Jahrtausenden ablaufen (BRICKER, 1971).

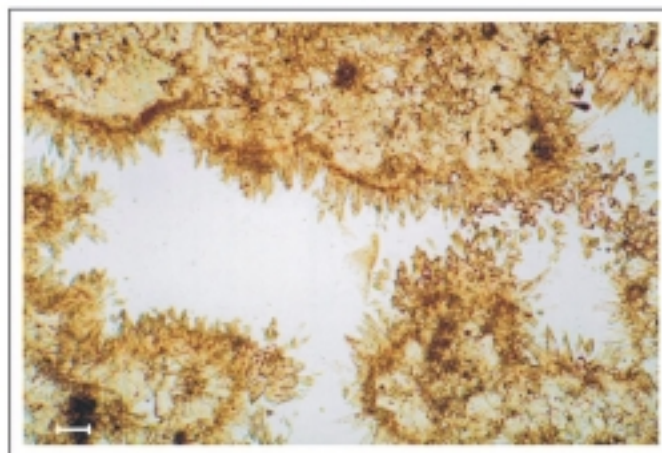


Abbildung 2. 7 Burgtonna, Probe Bt4/13; Nadelige, hundezahnähnliche Porenzemente, darauffolgend eine feine Lage Mikrit. Balkenlänge 100 μm .

¹ Isopachen = Linien gleicher Schichtmächtigkeit; isopach = Adj.

Während Sparite und Mikrite offensichtlich die primären Karbonatphasen darstellen, sind Porenzemente sekundäre Karbonatphasen. Eine Differenzierung der Dauer der Diagenese (Porenzementbildung) könnte über die chemische Zusammensetzung der Zemente erfolgen.

Porenzemente (engl. „equant, sparry calcite“, PEDLEY, 1994), die gleichzeitig mit Mikrit und Sparit entstanden sind (FORD & PEDLEY, 1996), sollten in ihrer chemischen Zusammensetzung und dem Aussehen nach den primären Spariten ähneln (PEDLEY, 1994).

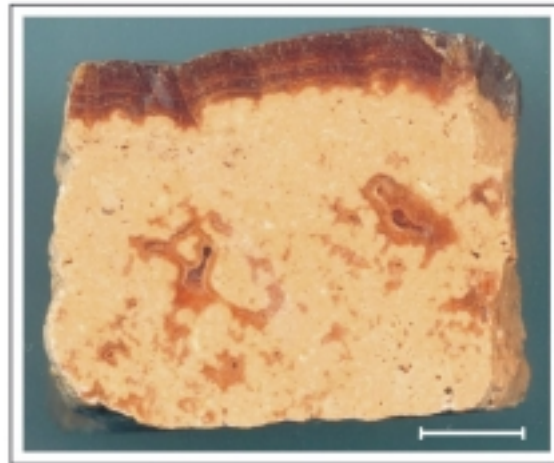


Abbildung 2. 8 Bad Langensalza, Probe Ls2; Palisadenzement auf dem primären Travertin. Deutlich ist eine Zonierung des Zementes zu sehen. Balkenlänge 1 cm.

Späte Diagenese durch korrosive Sickerwässer sollte dagegen zu einer Differenzierung der chemischen Zusammensetzung der Zemente führen. Infolge der wahrscheinlich verschiedenen Zusammensetzung von Quell- und Sickerwässer sollten klare Unterschiede zwischen quasi primären und sekundären Zementen zu sehen sein.

2.2. Mineralogie von Travertinen

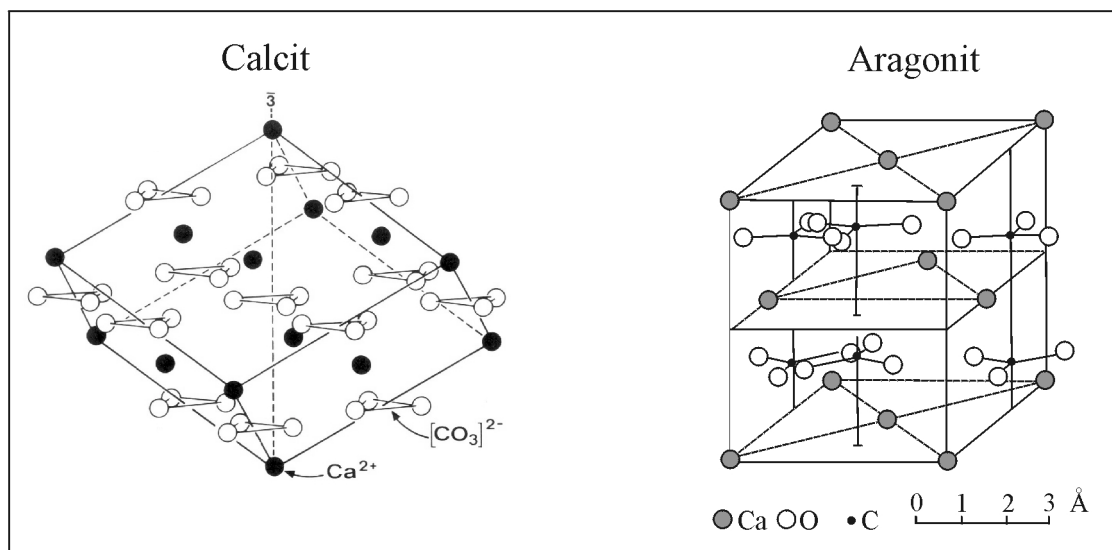
Travertine sind Karbonatgesteine, die aus Calcitkristallen aufgebaut werden. Bei der Bildung von Karbonaten können neben Calciten auch Aragonite ausfallen, die nach kurzer Zeit in Calcite umkristallisieren (TURI, 1986).

Die wesentliche Einheit der Karbonatminerale ist das $(\text{CO}_3)^{2-}$ -Ion, welches aus einem gleichschenkligen Dreieck (120° -Winkel) mit den Sauerstoffatomen an den Ecken und einem Kohlenstoffatom in der Mitte besteht. Die C – O – Bindungslänge beträgt $1,284 \text{ \AA}$. Die wichtigsten Minerale der Karbonatgruppe sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2 In der Natur häufig auftretende Karbonatminerale (MATTHES, 1993).

Name	Chemische Formel	System	Ionenradius des Kations [Å]
Calcit	CaCO₃	trigonal	1,06
Magnesit	MgCO ₃	trigonal	0,78
Rhodochrosit	MnCO ₃	trigonal	0,91
Siderit	FeCO ₃	trigonal	0,83
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	trigonal	1,06 / 0,78
Aragonit	CaCO₃	orthorombisch	1,06
Strontianit	SrCO ₃	orthorombisch	1,27

Calcit ist polymorph und tritt in fünf Modifikationen auf. Von diesen kommen in der Natur nur zwei häufig vor, Calcit und Aragonit. Dabei kristallisiert Calcit ditrigonal-skalenoedrisch ($\bar{3}2/m$), Aragonit dagegen orthorhombisch ($2/m \ 2/m \ 2/m$). Die übrigen Minerale, wie Magnesit, Rhodochrosit, Siderit oder Strontianit kristallisieren je nach Ionenradius in der entsprechenden Kristallstruktur. Dabei gilt, wenn der Ionenradius $< 1,06 \text{ Å}$ ist, kristallisieren die Minerale in der Calcit-Modifikation mit 6 Sauerstoffatomen als nächste Nachbarn der Kationen und wenn der Ionenradius $> 1,06 \text{ Å}$ ist, in der Aragonit-Modifikation mit 9 Sauerstoffatomen und einer größeren Struktur. Die Kristallstrukturen von Calcit und Aragonit sind in Abb. 2.9 dargestellt.

**Abbildung 2.9** Die Kristallstrukturen von Calcit (links) und Aragonit (rechts) nach MATTHES (1993)

Die Struktur von Calcit ähnelt dabei der von NaCl. Nur ist die Einheitszelle entlang einer dreizähligen Achse zusammengedrückt. Es bildet sich eine deformierte kubisch dichteste Packung.

Aragonit dagegen bildet eine hexagonal dichteste Packung, die senkrecht zu den Schichten von Ca-Ionen zusammengedrückt ist. Die Bildung von Aragonit findet bevorzugt bei Temperaturen zwischen 50 bis 80 °C statt, oder in Lösung bei der Anwesenheit von Sr- oder Pb-Salzen.

Aragonit kommt seltener vor als Calcit und ist unter Zimmertemperatur und Atmosphärendruck weniger stabil (Abb. 2.10). Viele kalkbildenden Organismen bauen ihre Schalen aus Aragonit auf. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. bei Travertinen das Grundwasser, geht Aragonit in Calcit über. MALESANI & VANNUCI (1975) haben an rezenten Travertinen festgestellt, daß diese Umwandlung von Aragonit nach Calcit in 10 bis 15 Tagen stattfinden kann. Diese Umwandlung ist nicht mehr umkehrbar. Durch eingebautes Sr wird die Aragonit-Struktur stabilisiert, da Sr^{2+} einen größeren Ionenradius als Ca^{2+} hat und deshalb bevorzugt in die Aragonitstruktur eingebaut wird. Eine Umkristallisation von Aragonit nach Calcit erfolgt wahrscheinlich nur, wenn viel von diesem Sr entfernt wird (DEER, HOWIE & ZUSSMANN, 1992).

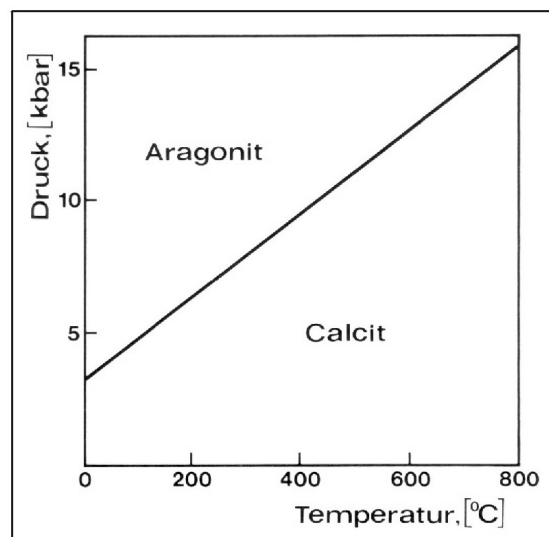


Abbildung 2. 10 Die Stabilitätsfelder von Calcit und Aragonit im P-T-Diagramm (MATTHES, 1993)

Calcit fällt aus Lösungen unterhalb von 35 °C aus, oberhalb dieser Temperatur bildet sich eine Mischung von Calcit und Aragonit.

Kapitel 3

Analytische Methoden

Um eine neue **Mikro-Beprobungstechnik** für Travertine zu entwickeln, wurden die Proben mit verschiedenen geochemischen Methoden untersucht. Dabei wurden optische Methoden, wie Durchlicht- und Kathodolumineszenzmikroskopie, zur Charakterisierung des Aufbaus und der Struktur der Travertine und geochemische Methoden, wie Atom-Absorptions-Spektrometrie und Elektronenstrahl-Mikrosonde, zur Bestimmung einiger Spurenelemente, verwendet. Folgende Fragestellungen standen hierbei im Vordergrund:

- Welche Phasen der Calcite treten auf und stehen sie mit der Travertingenese in Verbindung?
- Treten Korrelationen von Spurenelementen auf, die Rückschlüsse auf die Genese oder eine mögliche Diagenese erlauben?
- Welche Calcit-Phasen sind für eine genaue Altersbestimmung am besten geeignet?

Im folgenden wird auf die einzelnen Untersuchungsmethoden näher eingegangen, mit Ausnahme der Durchlichtmikroskopie.

3.1. Dünnschliffuntersuchungen

3.1.1. Grundlagen der Kathodolumineszenzmikroskopie

Kathodolumineszenz ist die Emission von Licht, die entsteht, wenn Elektronen bzw. Kathodenstrahlen auf eine Leuchtsubstanz einschlagen. Dabei kommt es zur Lumineszenz des bestrahlten Materials.

Der Hauptprozeß für die sogenannte Kathodolumineszenz ist die Anregung eines Elektrons in ein höheres Energieniveau durch den Einschlag von Photonen oder Elektronen auf das Probenmaterial. Dabei wird das Elektron kurzzeitig in ein angeregtes Niveau angehoben und fällt dann zurück in das energieärmere Niveau unter Aussenden von Photonen mit der charakteris-

tischen Wellenlänge (lange Wellenlängen im Bereich von UV über sichtbar bis IR), die der Differenz zwischen angeregtem und Grundzustand entspricht. Der Rückfall ins energetisch ärmere Niveau erfolgt direkt oder über mehrere Zwischenniveaus. Die Lichtemission erlischt 10^{-8} s nach Entfernen bzw. Ausschalten der Energiequelle.

Die Elektronen werden durch Erhitzen eines Filamentes erzeugt und in der evakuierten Ladungsröhre durch eine angelegte Spannung beschleunigt (Abb. 3.1). Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe in Form eines mit Gold bedampften Dünnschliffs, kommt es zur Anregung der Elektronen und zur Erzeugung der Lumineszenz. Die Lumineszenz kann dann durch ein Lichtmikroskop von der Rückseite des Dünnschliffs, der die optische Achse des Mikroskops schneidet, analysiert werden (MARSHALL, 1988). Eine detailliertere Einführung in die Kathodolumineszenz findet sich bei MARSHALL (1988) und PAGEL et al. (2000).

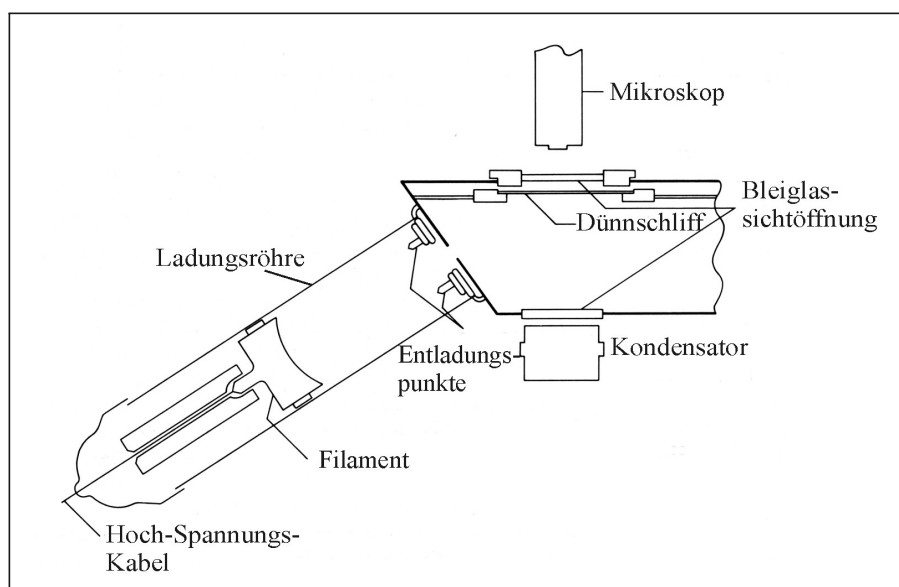


Abbildung 3. 1 Schematischer Aufbau eines Kathodolumineszenz-Mikroskops. Die Funktionsweise ist im Text erklärt (nach MARSHALL, 1988).

Karbonate zeigen zwei Arten von Kathodolumineszenz. Dies sind eine intrinsische und eine extrinsische Lumineszenz. Sehr reine, ideale bzw. stöchiometrische Minerale ohne Fremdatome und Gitterfehlstellen zeigen blaue bis violette intrinsische Lumineszenz, die in einer gegebenen Mineralspezies immer anwesend ist, obwohl dies aber selten der Fall ist. Wenn aber der Kristall nicht perfekt ist, z.B. durch Nichtstöchiometrie (Dotierungen mit Fremdatomen) oder Gitterstörungen, zeigen die Karbonate eine extrinsische, intensive Lumineszenz. Die Farbe der Lumineszenz für Calcit ist eine Kombination von gelb, orange und rot.

Um das Lumineszenzverhalten verschiedener Karbonatphasen zu untersuchen, wurden die einseitig polierten Schliffe von 40 Proben mit einem Kathodolumineszenzmikroskop analysiert. Es handelt sich dabei um eine Heißkathodenanlage der Firma NEUSER (Bochum) mit der Bezeichnung HC – 1 LM (schematischer Aufbau Abb. 3.1), welche vom Geologischen Institut der RWTH Aachen zur Verfügung gestellt wurde. Die in dieser Arbeit präsentierten

Kathodolumineszenzergebnisse wurden bei 14kV Beschleunigungsspannung der Elektronen und einem Strahlstrom von 0,5 bis 0,6 mA erzeugt.

Eisen und Mangan sind die hauptsächlichen Elemente, die eine Lumineszenz von Calcit verstärken (Mn^{2+}) bzw. schwächen (Fe^{2+}). Deshalb hängt die Lumineszenz vom Einbau von Mn^{2+} und Fe^{2+} ins Calcitgitter ab. Für die Intensität der Lumineszenz ist dabei möglicherweise das Fe/Mn-Verhältnis verantwortlich und nicht die Absolutkonzentrationen dieser Kationen (FRANK et al., 1982, PAGEL et al., 2000). Dabei reichen nach FRANK et al. (1982) Konzentrationen von etwa 300 $\mu\text{g/g}$ Mn^{2+} für eine mäßige Lumineszenz aus. RICHTER & ZINKERNAGEL (1981) und PAGEL et al. (2000) dagegen geben je nach benutzter Apparatur Werte um 10 bis 40 $\mu\text{g/g}$ Mn an, bei denen Lumineszenz bei Calcit auftritt. Dies gilt aber nur, wenn der Gesamteisen-Gehalt unter 150 $\mu\text{g/g}$ liegt (PAGEL et al., 2000). PAGEL et al. (2000) geben für Eisen Werte zwischen 30-35 $\mu\text{g/g}$ an, die eine Kathodolumineszenz abschwächen.

3.2. Spurenelementuntersuchungen

3.2.1. Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) beruht darauf, daß Materie Strahlung einer bestimmten Wellenlänge emittiert und absorbiert. Die bei der Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht aufgenommene Energie verursacht eine Hebung der Elektronen in einen energetisch höheren Zustand. Die Verweildauer dieser Elektronen beträgt typischerweise 10^{-9} bis 10^{-7} s (WELZ, 1975). Danach fallen die angeregten Elektronen wieder in den Grundzustand zurück und senden Photonen entsprechend der Energiedifferenz der Zustände aus, also exakt Licht der absorbierten Wellenlänge.

Die zu untersuchende Probe (in Säure gelöst) wird durch einen Zerstäuber angesaugt und gründlich mit dem Brenngas (Acetylen) und Oxidans (Luft bzw. Lachgas) vermischt. Dann wird sie dem Brenner zugeführt und mittels thermischer Dissoziation in einer Flamme entsprechender Temperatur atomisiert. Die Hohlkathodenlampe sendet eine Emissionslinie geringer Bandbreite aus, die für das zu bestimmende Element spezifisch ist.

Wird nun der gasförmige Stoff mit Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt, so wird das eingestrahlte Licht nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2) geschwächt.

$$I(d)=I(0) \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (2)$$

$$\text{mit } \alpha = -\epsilon \cdot c \quad (3)$$

d = durchstrahlte Schichtdicke [m]

I(d) = Intensität nach durchstrahlter Dicke d [W/m^2]

I(0) = Intensität des eingestrahltten Lichtes [W/m^2]

- α = Absorptionskoeffizient [m^{-1}]
 c = Elementkonzentration [g/l]
 e = Extinktionskoeffizient

Die Definition der Absorption (A) und der Extinktion (E) ist in den Gleichungen 4 und 5 angegeben.

$$A [\%] = (I(0) - I(d)) \cdot 100 / I(0) \quad (4)$$

$$E \equiv \log(I(0)/I(d)) = -e \cdot c \cdot d \quad (5)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich dann durch Umrechnung die Konzentration eines Elementes zu

$$E = \log(100/(100 - A)) = -e \cdot c \cdot d \quad (6)$$

$$c = -\frac{\log(100/(100 - A))}{e \cdot d} \quad (7)$$

Anstatt die Konzentration c absolut zu bestimmen, wird ein einfacherer Weg gewählt. Mit Hilfe von Standardlösungen wird zu Beginn der Messung eine Eichgerade bestimmt. Dabei besteht eine lineare Korrelation zwischen Absorption und Konzentration. Aus dem Vergleich der gemessenen Absorptionen wird mit Hilfe der Eichgeraden die Konzentration des untersuchten Elementes bestimmt.

Das Spektrum eines untersuchten Elementes sowie das Spektrometerprinzip sind in Abb. 3.2 dargestellt. Von einer Hohlkathodenlampe wird Licht mit einem bestimmten Spektrum emittiert. In der Flamme wird ein Teil der Resonanzlinie, die mit der Konzentration dieses Elementes übereinstimmen, absorbiert und dadurch wird die Emission abgeschwächt. In einem Monochromator wird die Strahlung gestreut und die Resonanzlinie des gesuchten Elementes wird von anderen Spektrallinien desselben Elementes durch den Ausgangsschlitz abgetrennt. Der Detektor sieht nur diese Resonanzlinie und zeigt deren Abschwächung an.

Die AAS wird zur Bestimmung von kleinen bis Spurenmengen von Elementen benutzt. Die Bestimmungsgrenze der meisten Elemente liegt zwischen 0,5 bis 1,0 $\mu\text{g/ml}$ Lösung.

Zur Messung der Spurenelementgehalte von Mg, Sr, Mn, Fe und Al wurde ein AAS-Gerät (Flammenabsorptionsspektrometer) der Firma VARIAN mit der Bezeichnung SpectrAA-10 benutzt. Es sind etwa 70 Elemente durch Atomabsorption messbar.

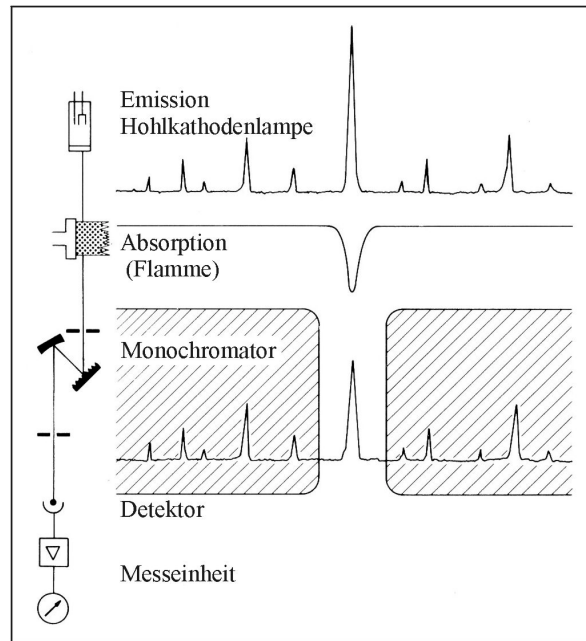


Abbildung 3. 2 Schema einer Atom-Absorptionsspektrometrie-Messung. Links ist der Spektrometer-Aufbau und rechts das Spektrum des emittierten Lichtes abgebildet (nach WELZ, 1985).

Bei der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie wird in einem Spektralbereich von 190 bis 850 nm gemessen. Die N_2O (Lachgas)/Acetylen-Flamme ist nur für Wellenlängenbereiche bis 230 nm verwendbar und hat eine Temperatur von 2900°C . Die Luft/Acetylen-Flamme dagegen ist unter oxidierenden Bedingungen bis 190 nm und unter reduzierenden Bedingungen bis 210 nm geeignet. Sie hat eine Temperatur von 2300°C .

3.2.2. Grundlagen der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die Elektronenstrahl-Mikrosonden (EMS)-Analyse ist eine weitgehend zerstörungsfreie, oberflächensensitive Untersuchungsmethode, um die chemische Zusammensetzung geringer Mengen eines Feststoffes oder verschiedener Phasen und Strukturen zu bestimmen.

Dabei werden, wie in Abb. 3.3 dargestellt, durch einen Strahl fokussierter Elektronen (Strahlstrom: 10 bis 200 nA) Röntgenstrahlen aus einer polierten Probe, z. B. einem polierten Dünnschliff angeregt. Die Elektronen werden von einem Wolfram-Filament produziert und durch eine Vorspannungsanode auf 10 bis 30 keV beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird durch mehrere magnetische Linsen und Aperturen fokussiert und erzeugt durch Bombardement und durch anschließendes Abbremsen in der Probe Röntgenstrahlung. Diese Röntgenstrahlung setzt sich aus der Röntgenbremsstrahlung und einem charakteristischen Linienspektrum zusammen. Wird ein Elektron aus einer kernnahen Schale des Atoms entfernt, so fällt ein Elektron aus einem höheren Niveau an dessen Stelle. Dabei wird ein Röntgenquant (Photon, $h \cdot \nu_{mn}$) mit der Energiedifferenz ($E_m - E_n$):

$$h \cdot \nu_{mn} = E_m - E_n \quad (8)$$

emittiert.

Die Spektrallinien erhalten als Bezeichnung den Buchstaben der Schale, in der der Übergang stattfindet, z.B. K_{α} = Übergang vom 2s-Zustand der L-Schale in den 1s-Zustand der K-Schale. Die resultierenden Röntgenstrahlen werden durch Analysatorkristalle (TAP = Thallium acid phthalate 1011 ($2d = 25.75 \text{ \AA}$), PET = Pentaerythritol 002 ($2d = 8.742 \text{ \AA}$) und LIF = Lithium fluoride 200 ($2d = 4.028 \text{ \AA}$)) gebeugt und ihre Intensitäten gemessen. Die Intensität der Spektrallinien ist ein Maß für die Menge eines Elementes in einer Probe. Bei Elektronen-Mikrosondenuntersuchungen können nur Elektronen aus einem sehr kleinen Volumen von etwa $4 \text{ bis } 9 \text{ \mu m}^3$ angeregt werden. Die Eindringtiefe der Elektronen ist von zwei Faktoren, der Probenmatrix und der Elektronenenergie, abhängig. Sie beträgt nur wenige $\text{\mu m}$. Die chemische Zusammensetzung einer Probe wird durch den Vergleich mit Röntgenintensitäten von Standardmaterialien bestimmt. Dabei werden sie auf Eigenabsorption und Fluoreszenz korrigiert. Die chemische Bindung der Atome in der Probe hat nur wenig Einfluß auf die Röntgenspektren.

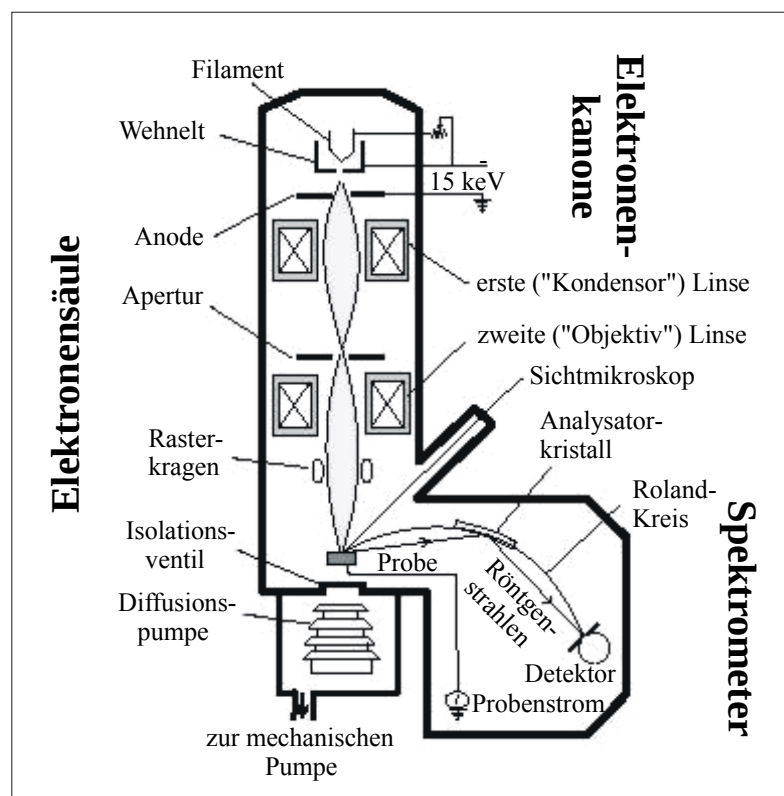


Abbildung 3. 3 Schematischer Aufbau und Strahlengang einer Elektronenstrahl-Mikrosonde.

Die Strahlung kann sowohl wellenlängendispersiv (WDS) nach dem Bragg'schen Gesetz (Abb. 3.4) mit Kristallspektrometern oder energiedispersiv (EDS) mit einem Halbleiterdetektor spektral zerlegt werden. Das EDS-Spektrometer wurde in dieser Arbeit nicht verwendet.

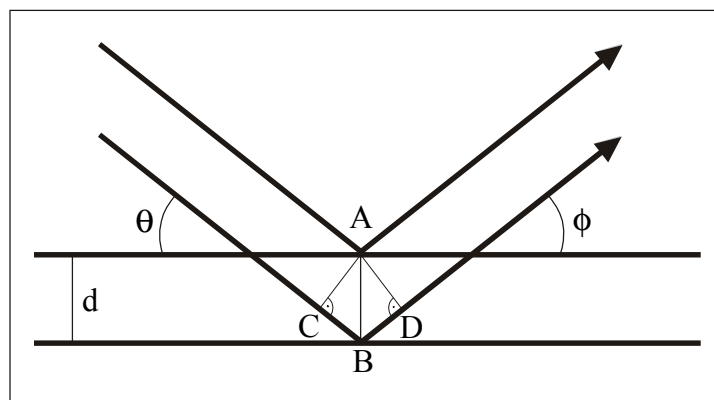


Abbildung 3. 4 Streuung und Brechung von Röntgenstrahlen an parallelen Atomlagen nach dem Bragg' schen Gesetz:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (9)$$

mit n = ganze Zahl, λ = Wellenlänge, d = Abstand der Atomlagen und θ = Einfallswinkel

Beim WDS-System werden etwa 30 % der Röntgenstrahlen, die den Detektor erreichen, nachgewiesen. Der Durchmesser des Elektronenstrahls beträgt mindestens 2 μm und kann je nach Analysenziel aufgeweitet werden. WDS-Spektrometer sind wellenlängensensitiv aufgrund der Gitterkonstante der verwendeten Bragg-Kristalle und können nur in dem Spektralbereich angewendet werden für den sie eingestellt sind (Tabelle 3.1).

Die zu untersuchenden räumlichen Bereiche einer Probe werden mit einem Durchlichtmikroskop ausgewählt, was die Möglichkeit bietet den e^- -Strahl bis zu 1 μm genau zu positionieren.

Tabelle 3.1 Analysebereich (Elemente) für verschiedene Einstellungen der CAMECA Mikrosonde

Kristall	Energiebereich		
	K_α	L_α	M_α
TAP	F bis P	Mn bis Nb	La bis Hg
PET	Si bis Mn	Sr bis Tb	Ta bis U
LIF	Sc bis Rb	Te bis Np	

Das Mineralogische Institut der Universität Heidelberg erlaubte freundlicherweise die Benutzung der Elektronenstrahl-Mikrosonde vom Typ CAMECA SX51, ausgerüstet mit fünf Kristallspektrometern, zur Ermittlung von Spurenelementgehalte in Mineralen. An der Mikrosonde stehen sechs verschiedene Analysatorkristalle vom Typ LIF, PET und TAP zur Verfü-

gung. Es können ab dem Element Bor alle Elemente des Periodensystems mit Nachweisgrenzen im Bereich von einigen hundert $\mu\text{g/g}$ gemessen werden.

Bei den Karbonat-Proben wurden Ca und Sr mit PET-Analysatorkristallen ($\text{K}\alpha$), Mn und Fe mit LIF-Analysatorkristallen ($\text{K}\alpha$) und Mg mit einem TAP-Analysatorkristall ($\text{K}\alpha$) gemessen. Bei der ersten Messreihe (Juli und August 1998) wurden Messzeiten von 15 Sekunden mit einer Strahlweite von 20 μm verwendet. Bei der zweiten Messreihe (Juni 1999) wurden Messzeiten von 20 Sekunden mit einer Strahlweite von 15 μm benutzt. An jede Einzelmessung schloß sich eine Messung des Untergrundes (ca. 20 sec) an.

Die bestimmten Daten liefern quantitative, chemische Informationen, die im Zusammenhang zur Textur der untersuchten Probe stehen. Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung eines Materials, z. B. eines Mineralkorns oder verschiedener Karbonat-Phasen können sofort bestimmt werden.

3.3. Untersuchungen von Spaltspuren an Travertinen

Durch den spontanen Zerfall von ^{238}U , der sehr viel seltener auftritt als der α -Zerfall von ^{238}U , wird etwa 200 MeV Energie freigesetzt, die zu kinetischer Energie der beiden schweren Teilkerne wird. Diese bewegen sich ungefähr 7 μm in unterschiedliche Richtung. Die Zerfallsprodukte werden durch Ionisationswechselwirkungen abgebremst und hinterlassen entlang ihrer Bahn Spuren strahlengeschädigter Materie (Abb. 3.5). Dabei entsteht eine 10 - 20 μm lange Defektspur im isolierten Kristall.

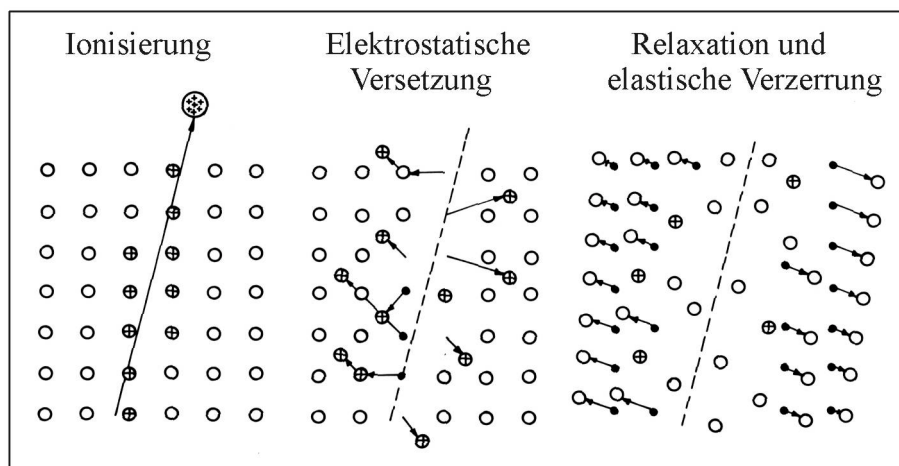


Abbildung 3. 5 Schematische Entstehung von Spaltspuren in einem nichtleitenden kristallinen Medium (FLEISCHER et al., 1975).

Die Fähigkeit Spaltspuren zu erzeugen ist abhängig von der Masse des ionisierten Partikels, z.B. erzeugen Zerfallsfragmente mit einer Massenzahl von 90 und 135 immer Spaltspuren, wohingegen α -Teilchen unterhalb der kritischen Masse sind und deshalb keine Spuren erzeugen. Spontan erzeugte Spaltspuren aus dem Zerfall von ^{238}U können zur Datierung von geolo-

gischen Materialien bis zu 1 Ga verwendet werden. In dieser Arbeit wurden nicht die spontanen Spaltspuren durch den Zerfall von ^{238}U untersucht, sondern die durch thermische Neutronen induzierten Spaltspuren von ^{235}U .

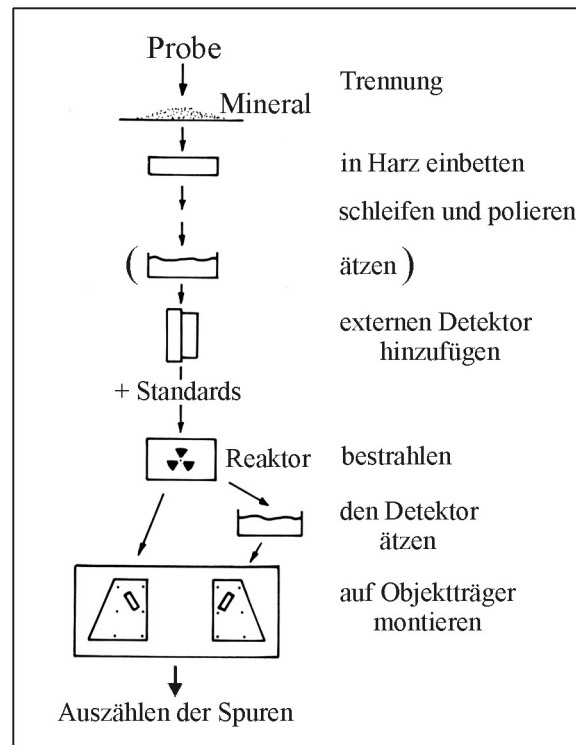


Abbildung 3. 6 Schematischer Ablauf der Spaltspur Methode mit externen Detektoren (nach DICKIN, 1995)

Für die Untersuchung von Spaltspuren wurden Kornpräparate einiger Travertinproben (12 Stück) in Harz eingebettet und poliert (Abb. 3.6). Auf die rechteckigen Probenpräparate werden dann Muskovitplättchen derselben Größe angebracht. Diese Muskovitplättchen dienen als externe Detektoren zur Aufnahme der Spaltspuren bei der Bestrahlung der Proben mit thermischen Neutronen (Abb. 3.7). Dabei dringen die Spaltfragmente des ^{235}U in den Muskowit und hinterlassen dort Spaltspuren.

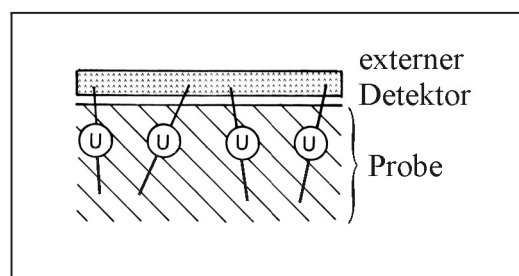


Abbildung 3. 7 Spaltspurbildung mit einem externen Detektor (nach DICKIN, 1995).

Um die Spaltspuren besser untersuchen zu können werden die externen Detektoren in Säure (HF) geätzt. Dabei ist der Ätzprozeß abhängig von der Natur, Konzentration und Temperatur der Säure. Das Aussehen von geätzten Spuren ist in Abb. 3.8 dargestellt und ist wichtig für die Genauigkeit beim Auszählen der Spuren. Die Geometrie einer geätzten Spur hängt von der Ätzrate ab, mit der entlang der Achse der Spur von der polierten Oberfläche hinab geätzt wird.

Es wurden jeweils sechs der Proben zusammen mit zwei Goldplättchen (0.1 % Au-Al-Plättchen (IRMM-530²)) als Referenz zur Bestimmung der Neutronenflußdichte mit uranfreiem Klebeband zusammengeklebt. Diese Päckchen aus sechs Proben wurden in Quarzampullen mit Quarzwolle eingeschweißt und in Jülich (Forschungsreaktor) mit einer Neutronenfluenz von etwa $2,1$ bis $2,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt. Die Bestrahlungszeit betrug 50 min.

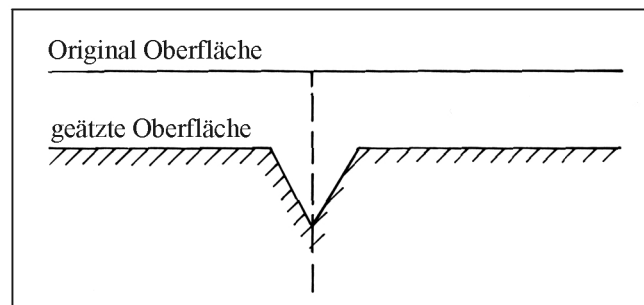


Abbildung 3. 8 Schema des Ätzprozesses bei der Spaltspur-Methode (senkrecht zur Oberfläche; nach DICKIN, 1995)

Als Referenzen um den Neutronenfluß zu bestimmen, wurden 0.1 % Au-Al-Plättchen (IRMM) direkt auf den Proben und Zr-Draht um die Quarzampulle mitbestrahlt. Die Neutronenflußdichte wurde aus den Aktivitäten dieser Referenzen, die mit einem Gamma-Spektrometer gemessen wurden, berechnet. Nach der Bestrahlung und einer gewissen Abklingzeit wurden die externen Detektoren (Muskovitplättchen) 20 min in 40 % HF geätzt, um die Spaltspuren sichtbar zu machen. Unter einem Binokular werden die Spuren dann bei 100- bis 160-facher Vergrößerung ausgezählt. Für eine detaillierte Beschreibung der Spaltspur-Datierung sei auf WAGNER & VAN DEN HAUTE (1992) verwiesen.

² IRMM = Institute for Reference Materials and Measurements;
IRMM-530: Al-0,1 % Au mit $1,00 \pm 0,02 \text{ g Au kg}^{-1}$

3.4. Die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierungsmethode

3.4.1. Geochemie von Uran und Thorium

^{234}U und ^{230}Th sind Zerfallsprodukte der natürlichen Zerfallsreihe von ^{238}U (Abb. 3.9). Das stabile Endglied dieser Zerfallsreihe ist ^{206}Pb . Halbwertszeiten und Zerfallskonstanten der einzelnen Isotope sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

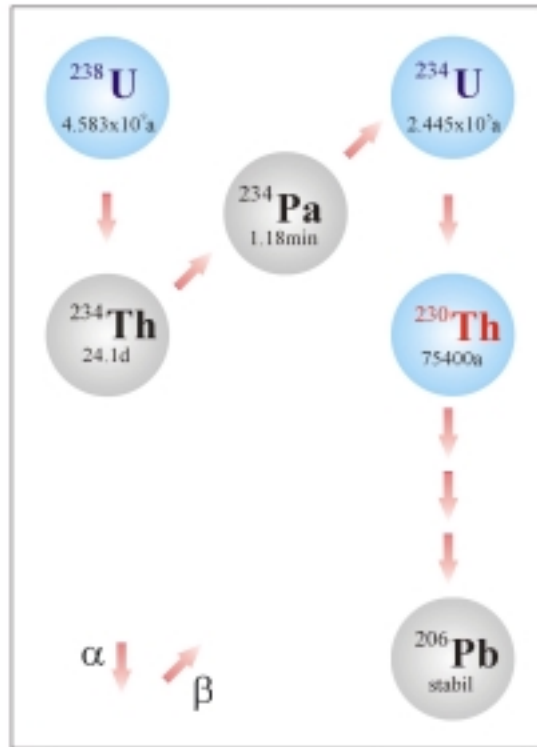


Abbildung 3. 9 Radioaktiver Zerfall von ^{238}U ; zwischen ^{230}Th und ^{206}Pb finden noch weitere Zerfälle statt, die hier nicht mit dargestellt sind. Unter dem Isotop stehen die Halbwertszeiten.

Weitere natürliche Zerfallsreihen existieren von ^{232}Th mit ^{208}Pb als stabiles Endglied und von ^{235}U mit ^{207}Pb als stabiles Endglied.

Tabelle 3.2 Halbwertszeiten und Zerfallskonstanten von Uran und Thorium-Isotopen

Isotop	Halbwertszeit [a]	Zerfallskonstante [a^{-1}]
^{238}U	4.49×10^9	1.55125×10^{-10}
^{234}U	245.3×10^3	2.835×10^{-6}
^{235}U	7.13×10^8	9.8485×10^{-10}
^{232}Th	1.39×10^{10}	4.9475×10^{-11}
^{230}Th	75.4×10^3	9.195×10^{-6}

Quellen von Uran und Thorium in der Erdkruste sind Eruptivgesteine, Sedimentgesteine, rezente Sedimente, die Hydrosphäre und Erzlagerstätten. Dabei variieren ihre Gehalte von ca. 1,0 µg/g (Basalt) bis zu ca. 6,1 µg/g (Granit) für Uran und 0,2 – 5 µg/g (Basalt) bis zu 8 – 33 µg/g (Granit) für Thorium (IVANOVICH & HARMON, 1992). In der kontinentalen Kruste treten beide Elemente mit einem Th/U-Verhältnis von 3,5 (WEDEPOHL, 1995) auf. Diese hohen Gehalte von Uran und Thorium in der kontinentalen Kruste kommen daher, daß es sich bei diesen beiden Elementen um stark inkompatible Elemente handelt, d. h. sie werden bei magmatischen Prozessen (z. B. Schmelzbildung, Kristallisation) in der kontinentalen Kruste angereichert und im Erdmantel abgereichert. Typische Uran- und Thorium-Konzentrationen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3 Uran und Thoriumgehalte für verschiedene Gesteinsarten und Süßwasser (nach IVANOVICH & HARMON, 1992)

	Uran [µg/g]	Thorium [µg/g]	Th/U
Klastische Sedimente:			
Sandstein	0.5 - 4	1.5 - 9	1.6 - 3.8
Grauwacke	0.5 - 2.0	1 - 7	~ 2
Schiefer (Rot-, Grün-)	2 - 4	10 - 13	2.7 - 7
Schwarzschiefer	3 - 1250	—	niedrig
marine Phosphate	50 - 300	1 - 5	< 0.1
Sande	0.7 - 4	1 - 30	0.4 - 10
Kalksteine	~ 2	0 - 2.4	< 1
Süßwasser:			
- an der Oberfläche	0.01 - 5 ng/g	$^{232}\text{Th}: \sim 8 \cdot 10^{-8}$ $^{230}\text{Th}: \sim 17 \cdot 10^{-13}$	
- Grundwasser	0.1 - 50 ng/g, bis 2000 ng/g		

Durch die Verwitterung uranhaltiger Gesteine gelangt Uran ins Grundwasser. Dabei wird das im Kristall gebundene U^{4+} im oxidierenden Milieu während der Verwitterung zu U^{6+} oxidiert und aus dem Kristallgitter entfernt.

Uran tritt in kristallinen Verbindungen und wäßrigen Lösungen fast ausschließlich als UO_2^{2+} in der Oxidationsstufe U^{6+} auf. Dabei treten im pH-Bereich zwischen 5 und 9 bei Anwesenheit von Carbonaten und Phosphaten Uranylcarbonat-Komplexe, wie $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ oder $[\text{UO}_2\text{CO}_3]$, auf. Bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 7,5 treten dagegen verstärkt Uranylphosphat-Komplexe, wie $[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$ oder $[\text{UO}_2\text{HPO}_4]$ auf.

Thorium dagegen ist nahezu unlöslich und kommt in wäßriger Lösung nur als Th^{4+} vor. Doch neigen Th^{4+} -Ionen zur Hydrolyse und Polymerisation. In Lösungen mit pH-Werten > 3 ent-

steht $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$, welches als amorpher Niederschlag ausfällt und an Tonminerale adsorbiert wird.

Im Ausgangsgestein (z.B. Muschelkalk aus der Trias 245 bis 208 Ma) herrscht radioaktives Gleichgewicht zwischen dem Mutternuklid ^{238}U und den Tochternukliden ^{234}U und ^{230}Th , d.h. die Aktivitätsverhältnisse dieser Nuklide sind gleich eins. Dieses System wird aber durch äußere Einflüsse, wie z. B. Verwitterung, gestört.

Bei der Bildung von CaCO_3 aus dem Grundwasser wird das in der Lösung vorhandene Uran (^{238}U und ^{234}U) zusammen mit dem CaCO_3 ausgeschieden und im Calcitgitter eingebaut. Da im Idealfall kein Tochternuklid ^{230}Th im Grundwasser vorhanden ist, kommt es zur vollständigen Trennung von radioaktivem Mutternuklid und seinen Tochternukliden (Abb. 3.10 und 3.11). Im Idealfall bedeutet dies, daß das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis gleich null ist. Untersuchungen an Grundwasser in Missouri haben ^{230}Th -Gehalte zwischen 1 bis 26×10^{-5} pg/g ergeben (BANNER et al., 1990). Mineralwässer in Bad Canstatt zeigen ^{230}Th -Konzentrationen von 21,3 fg/l (FRANK et al., 2000). Durch den Zerfall des ^{234}U kommt es zur Bildung von ^{230}Th und zur erneuten Einstellung eines Gleichgewichtes. Dies ist nach 350000 bis 400000a der Fall (IVANOVICH & HARMON, 1992).

Im Realfall liegt aber meistens im verfestigten Karbonat Detritus (Tonminerale) vor, der Th als Bestandteil enthält. Da es sich bei Detritus generell um sehr altes Material handelt, befindet sich Thorium im Detritus im radioaktiven Gleichgewicht mit Uran. Das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnis ist dann > 0 für $t = 0$ und es muß auf die detritische Komponente korrigiert werden.

Obwohl die beiden Uran-Isotope ^{234}U und ^{238}U die gleichen chemischen Eigenschaften haben, kommt es in natürlichen Wässern dennoch zu einer Fraktionierung zwischen beiden. Durch den Zerfall des ^{238}U über ^{234}Th und ^{234}Pa ins ^{234}U und den dabei auftretenden Kern-Rückstoß, kommt es zur Deformation der Gitterpositionen, auf denen das entstandene ^{234}U sitzt. Der Rückstoß beträgt etwa 10-20 nm im Festkörper (z. B. ein Kristall, IVANOVICH & HARMON, 1992). ^{234}U ist nun leichter vom Grundwasser bzw. durch andere chemische Reaktionen löslich. Es kommt zu einer Anreicherung von ^{234}U im Grundwasser und damit zu einem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis von > 1 .

Dabei kann Grundwasser $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse bis zu 12 haben (IVANOVICH & HARMON, 1992), teilweise sogar bis 14 (ANDREWS & KAY, 1982). Auch Oberflächenwasser hat $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse bis 2,5 (SZABO, 1982). Löst Grundwasser nun Uran aus bereits stark ausgelaugtem Gestein, so treten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse < 1 auf.

Durch den Zerfall von ^{238}U in ^{234}U stellt sich im Gestein mit fortschreitender Zeit das radioaktive Gleichgewicht wieder ein (Abb. 3.11).

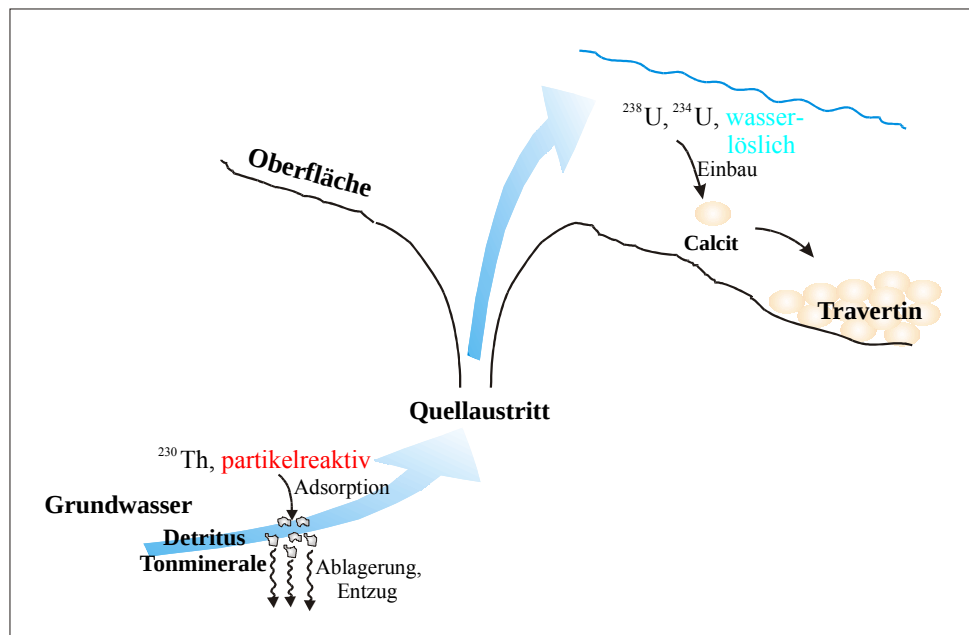


Abbildung 3. 10 Störung des radioaktiven Gleichgewichtes durch Trennung des Mutter-nuklides und der Tochternuklide.

3.4.2. Das Prinzip der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierung

Nach Einstellung eines radioaktiven Ungleichgewichtes durch eine Störung streben die Aktivitätsverhältnisse wieder dem radioaktiven Gleichgewicht zu (Abb. 3.11). Th/U-Alter lassen sich nun aus dem Ausmaß des Wachstums an Tochternukliden ins sekulare Gleichgewicht mit dem Mutternuklid bestimmen.

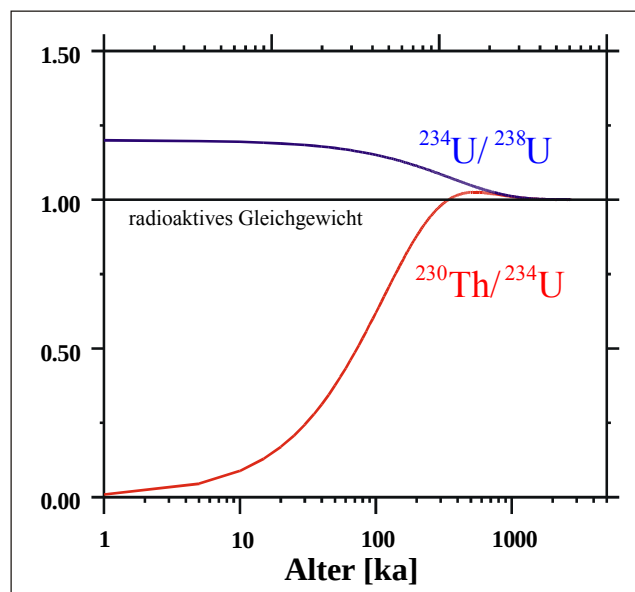


Abbildung 3. 11 Zeitliche Entwicklung der Aktivitätsverhältnisse $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Datierung ist ein geschlossenes System (keine Zufuhr und keine Abfuhr von Uran oder Thorium) und die Annahme, daß initiales ^{230}Th bei der Bildung der Travertine ($t=0$) gleich Null ist.

Das Prinzip der Datierung mit radioaktiven Isotopen ist dabei das Zerfallsgesetz (Gleichung 10):

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{und} \quad N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (10)$$

welches besagt, daß die Zerfallsrate des radioaktiven Mutternuklides in ein stabiles Tochter-nuklid proportional der Anzahl der Atome (N) ist, die zu einer Zeit (t) vorhanden sind. λ ist die Zerfallskonstante, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Nuklid in einer bestimmten Zeit zerfällt. λ läßt sich aus der Halbwertszeit ($T_{1/2}$) des Mutternuklides berechnen (Gleichung 11):

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (11)$$

Dabei folgt die zeitliche Entwicklung der Aktivitätsverhältnisse dem radioaktiven Zerfallsgesetz (Gleichung 9), wobei für die Mehrfachzerfälle der Radionuklide nach IVANOVICH & HARMON (1992) gilt:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right) = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{230}t} \right) + \left(1 - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \right) \right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right) \quad (12)$$

Das initiale $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis zum Zeitpunkt der Ablagerung berechnet sich mit bekanntem Alter t nach folgender Gleichung:

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) = \left[\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_0 - 1 \right] \cdot e^{-\lambda_{234} \cdot t} + 1 \quad (13)$$

Die Gleichung (12) ist analytisch nicht lösbar und muß iterativ mit Hilfe des Newton-Verfahrens ausgewertet werden. Der funktionale Zusammenhang für t in Abhängigkeit von den Aktivitätsverhältnissen $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ist in Abb. 3.12 dargestellt. In diesem Diagramm (Abb. 3.12) sind die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse gegen die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (AU) aufgetragen. Die durchgezogenen Linien spiegeln die Verände-

rung der Aktivitätsverhältnisse mit der Zeit wider. Die nahezu vertikalen gestrichelten Linien sind Linien gleichen Alters bei verschiedenen AU's.

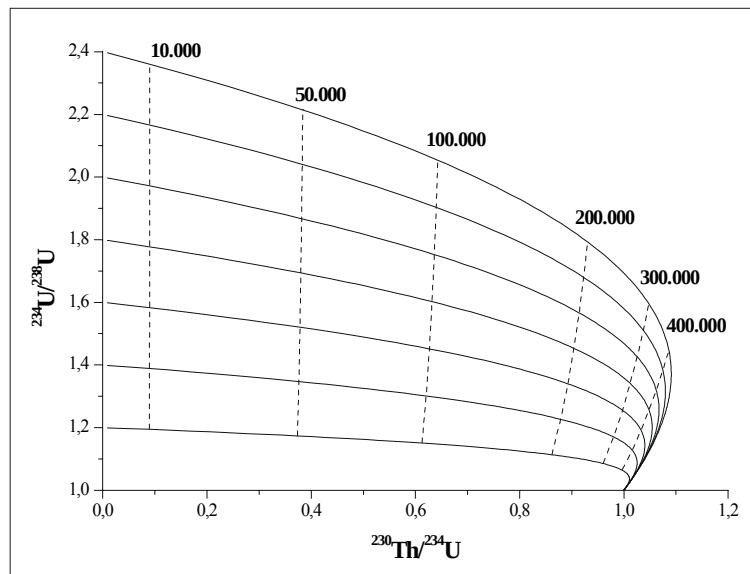


Abbildung 3. 12 Graphische Darstellungsmöglichkeit der Altersgleichung der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierungsmethode.

3.4.3. Meßverfahren zur Uran- und Thorium-Bestimmung

Es werden zwei Methoden zur Bestimmung von Uran und Thorium an Travertinen verwendet; die Alpha-Spektrometrie und die Thermionen-Massenspektrometrie.

Seit Mitte der sechziger Jahre wird die Alpha-Spektrometrie benutzt, bei der die U- und Th-Aktivitäten über deren radioaktive Alpha-Zerfälle gemessen werden. Die beim Uran- und Thorium-Zerfall entstehenden Alpha-Teilchen werden in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen.

Wegen der geringen Konzentrationen von Uran und Thorium mußten für die Analyse von Travertingestein Probenmengen von >10 g aufbereitet werden. Solche Mengen erlauben keine selektive Auswahl einzelner Karbonatphasen. Bei Meßzeiten von > 2000 min beträgt die statistische Meßgenauigkeit 5-10 % (1σ) (BRAUN, 1996).

Um 1σ -Fehler von 1 % zu erhalten, müßten Proben mindestens eine Woche gemessen werden. ^{232}Th , welches als Detritus-Indikator dient, war aufgrund der hohen Halbwertszeit und der dadurch geringen Anzahl an Zerfällen kaum messbar. Ironischerweise konnte ^{232}Th nur in stark verunreinigten Proben, d. h. ungeeigneten Proben gut nachgewiesen werden.

Seit etwa 20 Jahren wird nun die Massenspektrometrie zur Th/U-Datierung mit großem Erfolg verwendet. Dabei wird direkt die Anzahl der Atome der Mutter- und Tochternuklide bestimmt. Mit diesem meßtechnisch erheblich aufwendigeren Verfahren wird eine bessere Zählstatistik erreicht. Unsicherheiten betragen typischerweise 0,5 % für Uran und ca. 0,8 bis 1 % für Thorium. Ein zusätzlicher Vorteil ist die Möglichkeit, das natürlich häufigste Isotop von

Thorium, ^{232}Th präzise nachzuweisen, selbst bei geringen Konzentrationen von wenigen ng. Da dieses Isotop, wie vorher skizziert, als Indikator für Verunreinigung Verwendung findet, können nun selbst geringste Verunreinigungen des Travertingesteins nachgewiesen werden.

Aufgrund der Verbesserung der Zählstatistik, gegenüber der α -Spektrometrie, kann die Probenmenge für eine Th/U-Analyse dramatisch verringert werden, und so eröffnet sich erstmals die Möglichkeit, an verschiedenen Mikrostrukturen von Travertinen eine Th/U-Datierung durchzuführen.

Im Anhang (A.1.) wird die Thermionen-Massenspektrometrie näher beschrieben.

Kapitel 4

Voruntersuchungen für die Mikro-Beprobung

Um die primären Calcitphasen für eine präzise Datierung trennen zu können, wurde eine Technik entwickelt, mit der diese Phasen direkt untersucht und beprobt werden können. Als erstes mußte ermittelt werden, welche Probenmengen für eine Messung notwendig sind, denn die Bereiche mit den primären Phasen befinden sich im Millimeter-Bereich (Abb. 4.1).

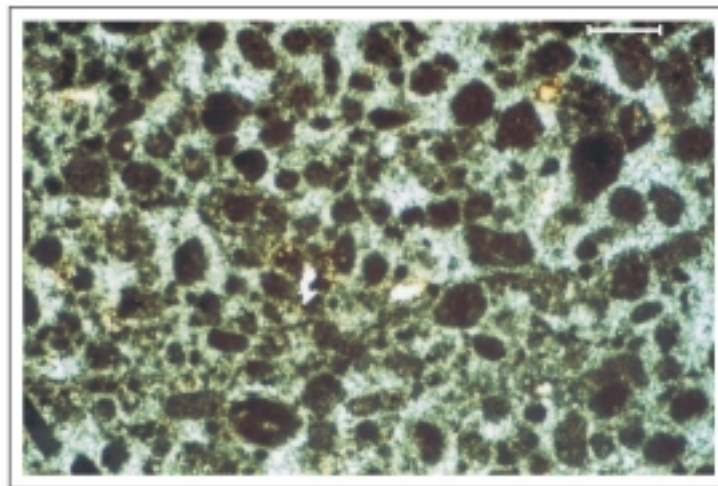


Abbildung 4. 1 Bilzingsleben Terrasse II, Probe B11/6b; Dünnschliffaufnahme des primären Bereichs. Balkenlänge 500 µm.

4.1. Verdünnungsexperimente

Der erste Schritt war die Ermittlung der benötigten Probenmenge über Verdünnungsexperimente an einer Probe, die schon vorher sehr genau untersucht wurde. Dazu wurden Proben

aus Bad Cannstatt (BN5) mit bekannten Uran- und Thorium-Konzentrationen in mehrere Aliquots mit Probenmengen von 0,250 bis 0,001 g aufgeteilt. Von diesen Aliquots wurde Uran und Thorium nach dem schon bekannten Verfahren mittels Säulen-Chromatographie abgetrennt und mit der TIMS gemessen. Es zeigte sich, daß die Messungen beider Elemente im Bereich von 0,005 bis 0,01 g im Rahmen der Messfehler (2σ) übereinstimmen. Auf dem Diagramm (Abb. 4.2) sind die Aktivitätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ gegen die Probenmenge aufgetragen. Diese bleiben bis etwa 0,01 g konstant, erst bei einer Probenmenge unter 0,01 g Material, beginnen diese Verhältnisse stark zu variieren.

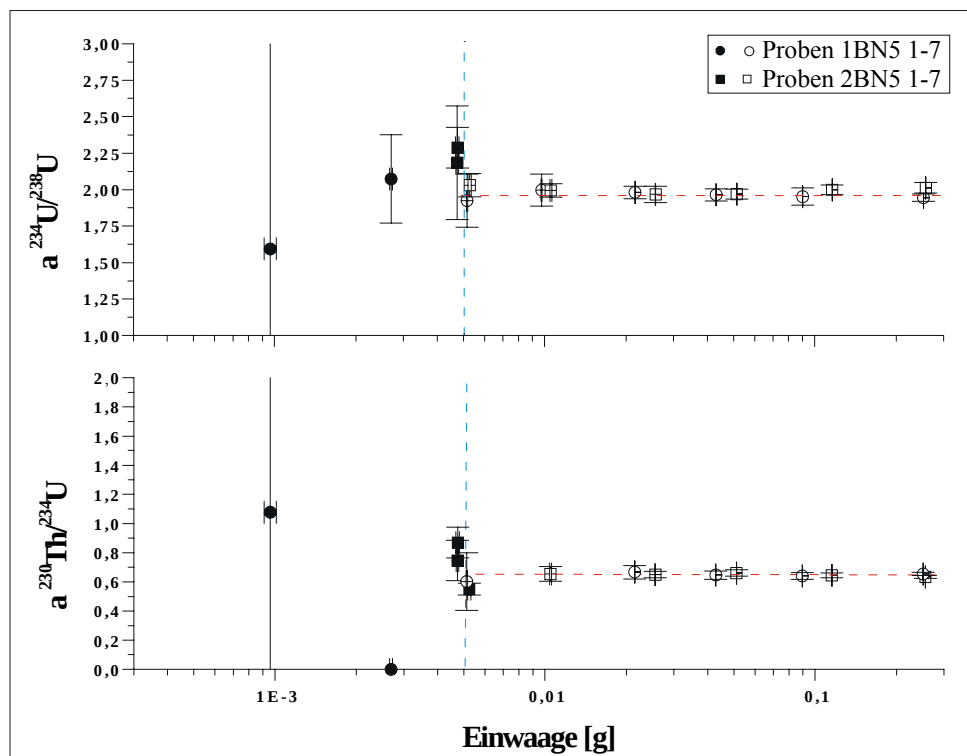


Abbildung 4. 2 Die Aktivitätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ der beiden Verdünnungsexperimente.

Aus diesen Ergebnissen können die Mengen an Uran und Thorium auf dem Filament berechnet werden, bis zu denen eine präzise Messung möglich ist (Abb. 4.3 und 4.4). Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1 Noch nachweisbare Uran- und Thorium-Konzentrationen auf einem Rhenium-Filament

Isotop	Konzentration
^{230}Th	~ 10 fg
^{232}Th	0,25 ng
^{234}U	< 0,1 pg
^{238}U	< 1 ng

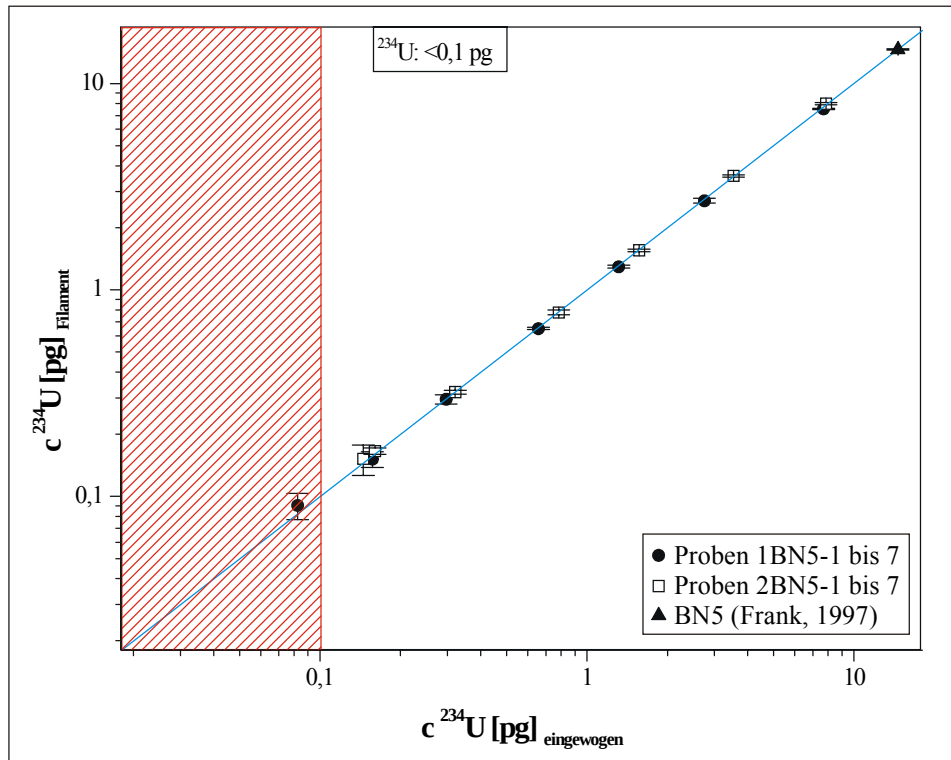


Abbildung 4. 3 Gemessene gegen eingewogene ^{234}U -Konzentration der beiden Verdünnungsexperimente.

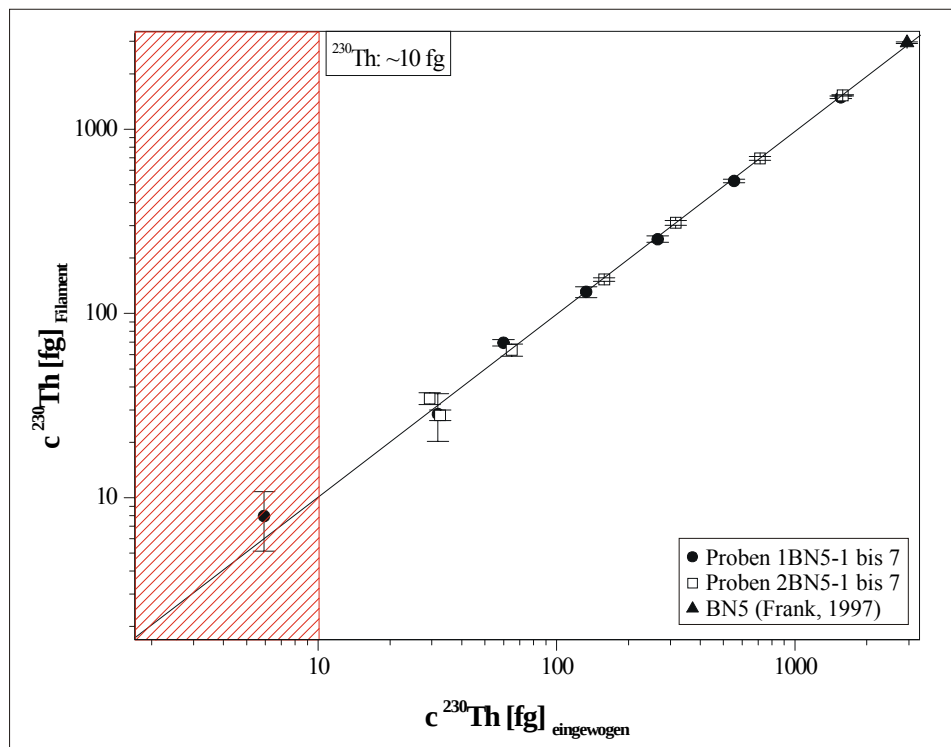


Abbildung 4. 4 Gemessene gegen eingewogene ^{230}Th -Konzentration der beiden Verdünnungsexperimente.

Bei den Messungen in dieser Arbeit wurden Probenmengen von 30 bis 60 mg verwendet, um kein Risiko bei der Messung einzugehen und ein möglichst präzises Ergebnis zu erhalten.

Kapitel 5

Die neue Mikro-Beprobungstechnik

5.1. Mikro-Beprobungstechnik

Die in dieser Arbeit entwickelte Mikro-Beprobungstechnik besteht aus mehreren Untersuchungsmethoden, die in aufeinanderfolgenden Schritten auf die Travertinproben angewendet werden und ausführlich in Kapitel 3 und in Abb. 5.1 beschrieben sind. Dabei werden die Proben mineralogisch und geochemisch untersucht, ob es zu einer Störung des Th/U-Systems gekommen ist und ob die Probe für eine Datierung geeignet ist.

Ein wichtiger Punkt zur Auswahl der Proben für die Mikrobeprobung und eine spätere Datierung, ist die Probennahme im Gelände. Dabei muß darauf geachtet werden, wo und wie die Proben entnommen werden.

Die Proben müssen frisch sein, d. h. ohne äußere Anzeichen von Verwitterung, wie z. B. einer Verwitterungskruste (Mn-Fe-reicher Überzug), Auflösungserscheinungen durch Oberflächen- oder Sickerwässer und Pflanzenbewuchs (Flechten). Die beste Methode, um an frisches, unverwittertes Gesteinsmaterial zu gelangen, erhält man durch die Benutzung eines Handbohrgerätes. Dabei ist es möglich je nach Bohrkronen bis zu 30 cm lange Bohrkernen zu ziehen. Sollte dies nicht möglich sein, muß eine eventuell vorhandene Verwitterungskruste mit einem Hammer abgeschlagen werden. Außerdem ist es wichtig, die Proben parallel zur Schichtung zu nehmen, um keine Verfälschung der Alter durch zwei zeitlich verschieden entstandene Travertinschichten zu erhalten. Dabei sollte die Struktur und das Gefüge der genommenen Proben dokumentiert werden.

Vorhandene Verwitterungskrusten bzw. Lösungssäume haben möglicherweise eine andere Zusammensetzung in den Spurenelementgehalten, aber auch an Thorium und Uran als der Travertin. Durch Auflösung der ausgeschiedenen Karbonate kann es zu einer nachträglichen Akkumulation oder einem Verlust an Thorium und Uran gekommen sein. Zusätzlich bilden

sich meistens aus solchen Lösungen sekundäre Porenzemente, die möglicherweise einen anderen Bildungszeitpunkt als die primären Phasen haben.

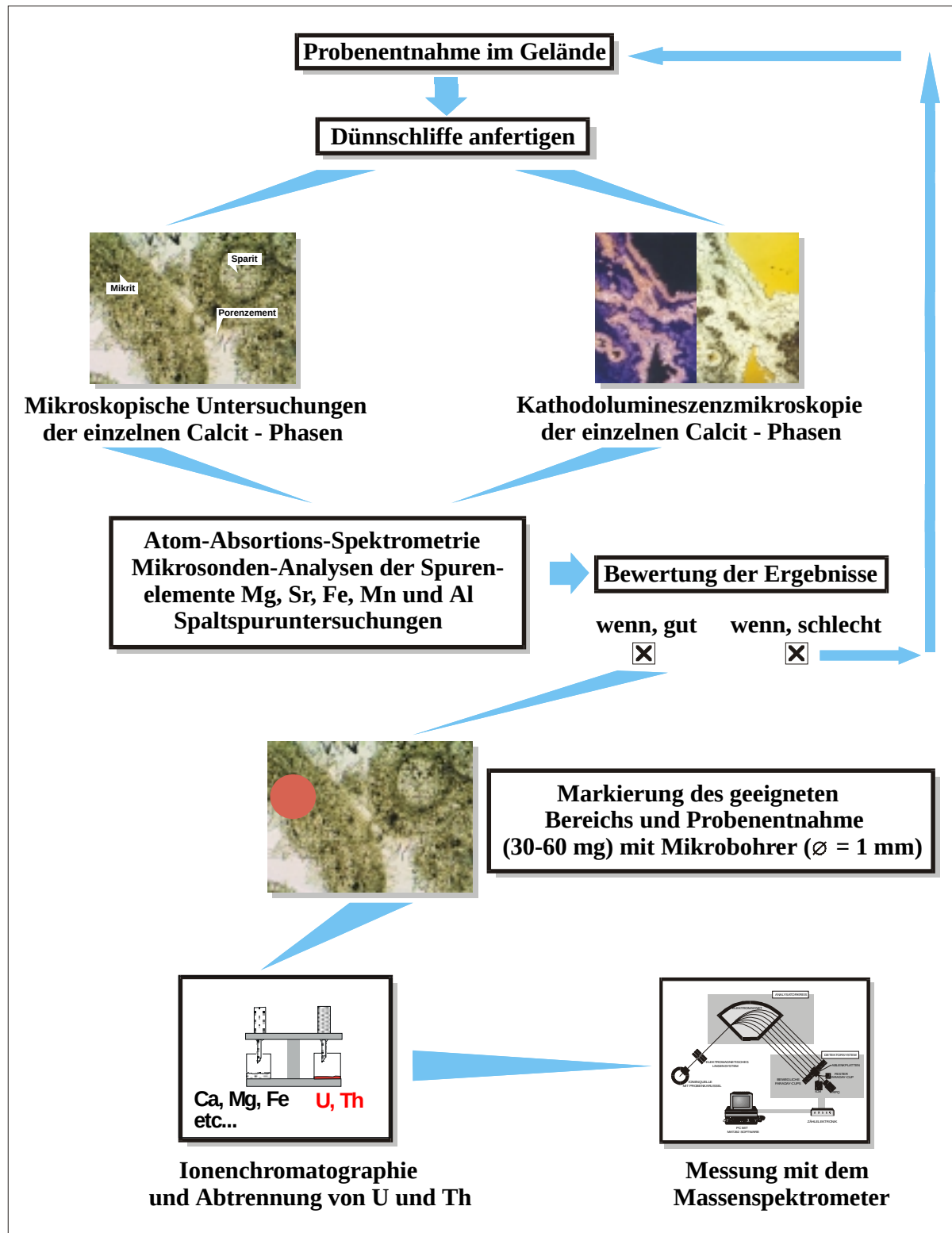


Abbildung 5. 1 Flußdiagramm der neuen Mikro-Beprobungstechnik. Erläuterungen der einzelnen Schritte siehe Text.

Im Labor werden die Proben mit destilliertem Wasser und einer Gesteinsbürste gereinigt und anschließend getrocknet.

Mit einer Gesteinssäge werden von den Travertinproben zwei nebeneinanderliegende Gesteinsscheiben herausgesägt. Von einer der beiden Scheiben werden dann relativ dichte Bereiche mit einer Kantenlänge von 2 mal 3 cm mittels einer kleineren Säge entnommen, die zur Anfertigung von Dünnschliffen verwendet werden. Zusätzlich wird für die Untersuchung auf die Spurenelemente Mg, Sr, Fe, Mn und Al Probenmaterial entnommen. Diese Entnahme erfolgt mechanisch mit einer Gesteinssäge. Die Proben werden mechanisch mit einer Mikrofräse bearbeitet. Anschließend werden die Proben im Ultraschallbad in 0,1 n HNO₃ gereinigt und nachfolgend gemörsert und gesiebt. Die Siebfraction mit Korngrößen von 125-250 µm Durchmesser wird für die Spurenelementanalysen verwendet. Al läßt Rückschlüsse auf den Gehalt an Detritus (Alumosilikate) in den Travertinproben zu und dient deshalb als Auswahlkriterium zur weiteren Bearbeitung der Proben.

Der nächste Schritt der Mikro-Beprobung ist die Charakterisierung der Travertinproben mit Hilfe von optischen Methoden, wie der Durchlicht- und Kathodolumineszenzmikroskopie. Dazu werden Dünnschliffe aus einer der Gesteinsscheiben angefertigt, wobei auf der gegenüberliegenden Scheibe derselbe Bereich markiert wird, da aus diesem die Mikroprobe für die Datierung entnommen wird. Mit Hilfe der Mikroskopie werden Struktur und Aufbau der einzelnen Calcitphasen der Travertine, Mikrit, Sparit und Porenzement, untersucht. Es soll analysiert werden, ob primäre und sekundäre Phasen zu unterscheiden und voneinander zu trennen sind. Die Kathodolumineszenz läßt Aussagen über das Bildungsmilieu und diagenetische Veränderungen der Travertine zu.

Die Verteilung von Uran wird in den Proben mit Hilfe von Spaltspuren überprüft. Dabei erkennt man, ob Uran homogen in den Körnern verteilt ist oder es eine Häufung von Uran an Rissen oder Versetzungen im Mineralkorn gibt.

Als nächstes erfolgt die Bewertung der Ergebnisse aus den optischen und geochemischen Analysen der Proben. Diese Bewertung entscheidet, ob ein Travertin zur Mikrobeprobung geeignet ist. Zeigen die Untersuchungen keinen Einfluß von sekundären Lösungen, so kann mit der Mikrobeprobung fortgefahren werden. Stellt sich aber heraus, daß die Proben eine Diagenese erfahren haben, sind sie für eine Datierung ungeeignet und es müssen am entsprechenden Fundplatz an anderer Stelle neue Proben genommen werden. Diese werden dann wieder mit den optischen und geochemischen Methoden analysiert.

Werden die untersuchten Proben für gut befunden, so kann die Mikrobeprobung fortgesetzt werden. Durch nochmaliges Mikroskopieren der Dünnschliffe werden die primären Phasen Mikrit oder Sparit auf diesen markiert (Abb. 5.2), denn die primären Phasen stellen das zuerst gebildete Karbonat bei der Travertinentstehung dar und liefern somit das wahre Bildungsalter der Travertine.

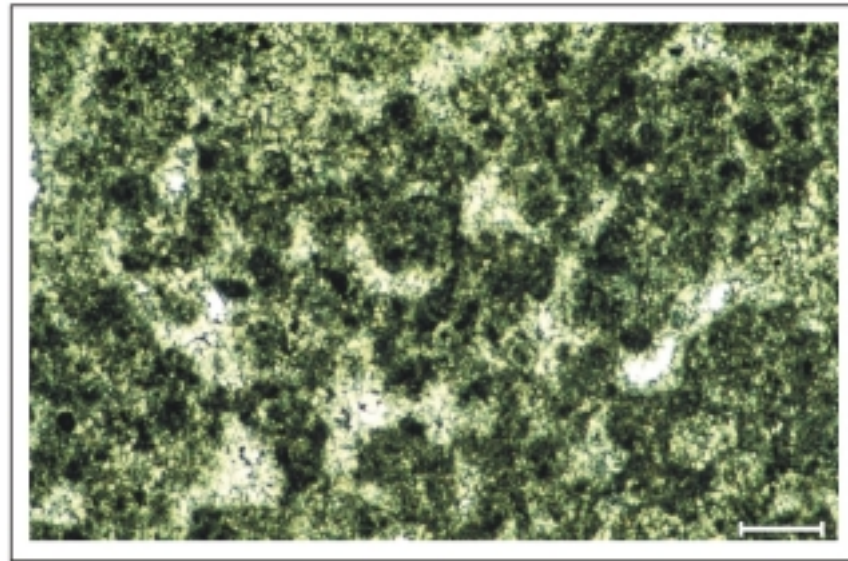


Abbildung 5. 2 Burgtonna, Probe Bt4/11; markierter Bereich einer Probe, die hauptsächlich aus der primären Phase Mikrit besteht. Balkenlänge 500 µm.

Die Markierungen auf dem Dünnschliff werden dann mit der zweiten Gesteinsscheibe, auf der die Position des Dünnschliffs markiert ist, verglichen (Abb. 5.3). Das Probenmaterial wird mittels eines Mikrobohrers aus Hartmetall oder mit Diamantspitze von 1 mm Durchmesser aus dieser zweiten gegenüberliegenden Gesteinsscheibe herausgebohrt. Das herausgebohrte Material wird in einem Probenbecher aufgefangen und gewogen. Im anschließenden Abschnitt wird die chemische Aufbereitung der Proben und die Abtrennung von Uran und Thorium von den übrigen Elementen beschrieben.

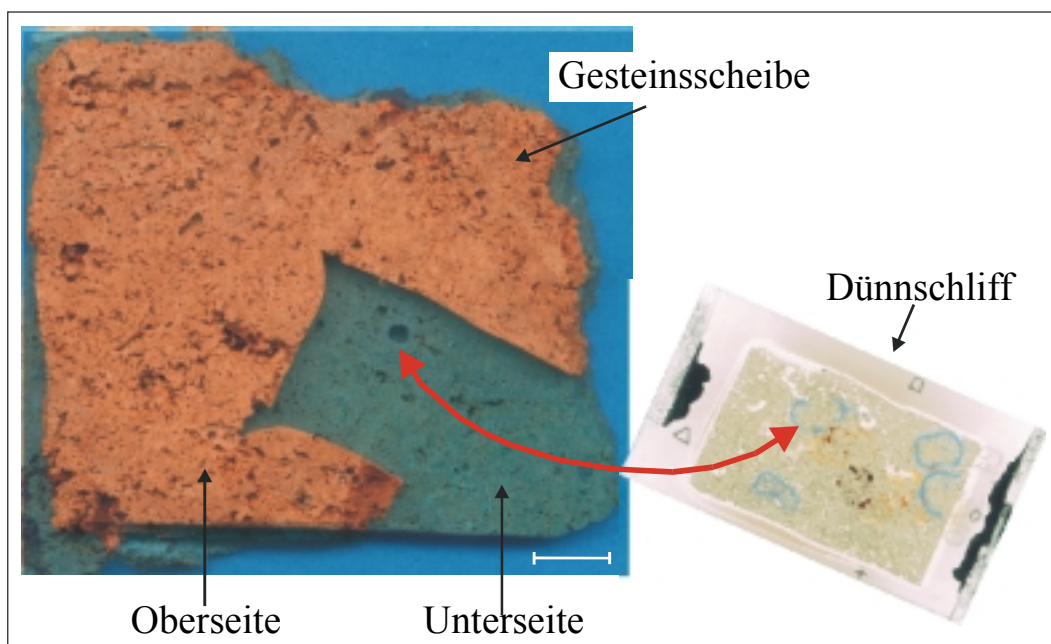


Abbildung 5. 3 Gesteinsscheibe (oben), aus der der Schliff (rechts) angefertigt wurde und darunter die Gesteinsscheibe, aus der die Proben herausgebohrt wurde. Die Pfeile markieren die Position des Probenmaterials auf dem Schliff und auf der Gesteinsscheibe. Schliffgröße 2 mal 3 cm und Balkenlänge 1 cm.

Da Travertine im allgemeinen geringe Konzentrationen an Uran und Thorium enthalten (0,3 bis 0,6 µg/g Uran und 0,01 bis 0,03 µg/g Thorium) sind für junge Travertine mindestens 200 bis 400 mg Probenmaterial nötig, da nach etwa 10 ka (Holozän) noch nicht genügend ^{230}Th aus dem Zerfall von ^{234}U entstanden ist. Deshalb kann an jungen Travertinen die neuentwickelte Mikrobeprobung nur näherungsweise angewandt werden.

Dazu werden die Proben mechanisch mit einer Mikrofräse und einem Mikrobohrer von sekundären Phasen (Porement) befreit, doch kann dies nur oberflächlich geschehen, da die Poren oft sehr fein sind. Anschließend werden die Proben in 0,1 n HNO_3 im Ultraschallbad oberflächlich angelöst und mit einem Mörser und einer Kugelmühle gemahlen. Die Fraktion mit Korngrößen zwischen 125 bis 250 µm wurde mit einem Sieb abgetrennt und Uran und Thorium nach der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Methode chemisch eluiert.

5.2. Chemische Probenaufbereitung

5.2.1. Thermionen-Massenspektrometrie

Das herausgebohrte Probenmaterial wird in Polypropylen-Bechern der Firma HENLEY aufgefangen, die vorher leer gewogen wurden. Die Becher werden mit der Probe wieder gewogen. Anschließend wird das Probenmaterial in Bechergläser umgefüllt und im Polypropylen-Becher verbleibendes Material wird mit 7 n HNO_3 in die Bechergläser gespült. Dort wird die Probe in 7 n HNO_3 gelöst. Die Lösung bleibt über Nacht stehen, um alles Material in Lösung zu bringen und vollständig zu entgasen.

Am nächsten Tag wird die Probe zurück in die Polypropylen-Becher gespült und es werden der Uran-Doppel- ($^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$) und Thoriumspike (^{229}Th) dazugegeben. Dazwischen werden die Probenbecher immer wieder gewogen. Zur Einwaage wurde eine Waage der Firma METTLER Typ AT261 DeltaRange verwendet. Wenn unlöslicher Rest (organisches Material) in den Bechern zurückbleibt, wird dieser abzentrifugiert und gewogen.

Danach wird die Lösung zurück in die Bechergläser gegeben und unter einer IR-Lampe eingedampft bis nur noch ein feuchter Rückstand (Ca-Nitrat) zurückbleibt. Dieser wird in MilliQ-Wasser aufgenommen und in Zentrifugengläser umgefüllt. Die Bechergläser werden mehrmals mit MilliQ-Wasser nachgespült. Die Zentrifugengläser werden zu 2/3 mit MilliQ-Wasser aufgefüllt. Anschließend werden 10 µl Eisenlösung für die Fällung von Uran und Thorium und zur Abtrennung von Ca dazugegeben. Der pH-Wert sollte dabei < 3 sein (sauer). Dann wird mit Ammoniak ein pH-Wert zwischen 8 und 9 eingestellt, da der Uran-Fe-Komplex erst im Alkalischen ausfällt. Da Thorium sehr partikelreaktiv ist, lagert es sich an diesen Komplex an und fällt mit aus. Ca verbleibt in der Lösung. Die Fe-Lösung muß über Nacht stehen bleiben, damit alles U und Th mit Fe reagieren kann.

Am nächsten Tag wird dann die Fe-Lösung zentrifugiert. Die Lösung wird abpipettiert und verworfen. Der Niederschlag wird mit Wasser aufgewirbelt und erneut zentrifugiert. Dieser

Vorgang wird dreimal wiederholt. Nach dem dritten Mal wird der Niederschlag in einigen Tropfen 7 n HNO_3 gelöst und zurück in die Polypropylen-Becher umgefüllt. Auch hier werden die Zentrifugengläser mit wenig MilliQ-Wasser nachgespült.

Die Lösung wird nun unter einer IR-Lampe vollständig eingedampft. Der rotbraune Rest nach dem Eindampfen wird in 500 μl 7 n HNO_3 gelöst.

Während des Eindampfens werden die Glassäulen für die Ionenchromatographie vorbereitet. Dazu wird 1 CV (Column Volume; 2 ml) Ionentauscherharz (Dowex 1x8) in die Säulen gegeben. Dieses wird mehrmals mit MilliQ-Wasser gespült. Dann werden die Säulen mit 5 CV (10 ml) 7 n HNO_3 beladen. Die 500 μl Probe werden direkt auf das Harz getropft. In die Henley-Becher werden etwa 3 CV (5,5 ml) 7 n HNO_3 gegeben um noch verbliebene Rückstände zu lösen. Nach und nach in mehreren Schritten (1 ml; 2 ml; 2,5 ml) wird die HNO_3 auf die Säulen gegeben. Damit wird das Eisen aus der Säule eluiert. Nun werden wieder die Probenbecher (Henley-Becher) unter die Säulen gestellt. Das Uran und Thorium wird nun mit 5 CV (10 ml) 1 n HBr aus der Säule in die Becher gespült. Um in der Säule verbliebenes U und Th noch zu eluieren, werden die Säulen mit 5 CV (10 ml) MilliQ-Wasser gespült. Die Lösung wird wieder unter einer IR-Lampe eingedampft bis etwa 100 μl übrigbleiben. Diese werden dann in 2 ml PE-Becher umpipettiert und dort bis zu einem Tropfen von etwa 5 μl eingedampft. Dieser Tropfen wird dann für die Messung mit dem Thermionen-Massenspektrometer auf eine Rheniumfilament eingedampft.

5.2.2. Atom-Absorptionsspektrometrie

Für die Ermittlung der Spurenelemente wurden 0,5 g Probenmaterial in 10 ml 8 n HNO_3 gelöst. Diese Lösung wurde in einen 25 ml Meßkolben umgefüllt und mit destilliertem Wasser auf die 25 ml aufgefüllt. Um eine Ionisierung der zu untersuchenden Elemente zu verhindern, muß zur Lösung CsCl in 200-facher Verdünnung (in diesem Fall 130 μl) hinzugegeben werden. Durch diese Aufbereitung ergab sich eine 50-fache Verdünnung der zu untersuchenden Elemente.

Kapitel 6

Travertinvorkommen im Thüringer Becken

6.1. Geologie von Thüringen

Die in dieser Arbeit untersuchten Travertine stammen aus dem Thüringer Becken, einer flachen (150 bis 200 m NN), herzynisch gestreckten Mulde (Abb. 6.1). Das Thüringer Becken ist das niederschlagärmste Gebiet in Mitteleuropa mit einer jährlichen Niederschlagsmenge von etwa 500 mm/a und mittleren Temperaturen von 16 bis 17 °C (Juli) bzw. 0 bis -1 °C (kältester Monat). Es wird von verschiedenen Mittelgebirgen mit Höhen bis 700 m NN und einzelnen Kuppen bis zu 1250 m NN (Brocken 1142 m NN, Fichtelberg 1214 m NN oder Keilberg 1244 m NN) begrenzt (Mania, 1997). Im Norden ist dies der Harz, im Nordosten der Kyffhäuser, im Süden das Thüringisch-Vogtländische Schiefergebirge, der Thüringer Wald und der Frankenwald. Diese paläozoischen (variszischen) Grundgebirge begrenzen das Thüringer Becken nach Norden und Süden scharf, wohingegen es nach Westen fließende Übergänge zur Norddeutschen Tiefebene zeigt.

Im Untergrund des Thüringer Beckens befindet sich die Mitteldeutsche Kristallinzone, die im Thüringer Wald und Kyffhäuser ansteht. Am Südrand des Beckens finden sich Riffe des nahen Zechsteinmeeres (Perm) mit Steinsalz- und Kalisalzablagerungen von bis zu 800 m Mächtigkeit, aber auch Mergeln, Karbonaten und Sulfaten. Die Ablagerungen des Zechsteins mit Karstbildungen (Dolinen, Wannen, Erdfälle) finden sich in schmalen Streifen am Harz, Kyffhäuser, Thüringer Schiefergebirge und Thüringer Wald und werden landwirtschaftlich genutzt.

Im Jura (Lias und Dogger) war das Thüringer Becken vom Meer überflutet und erst im Malm bis zum Beginn der Oberkreide wieder Festland. Liasreste sind nur bei Gotha aufgeschlossen. Während der Oberkreide und im mittleren Tertiär (Oligozän) drang das Meer nochmal ins Thüringer Becken vor.

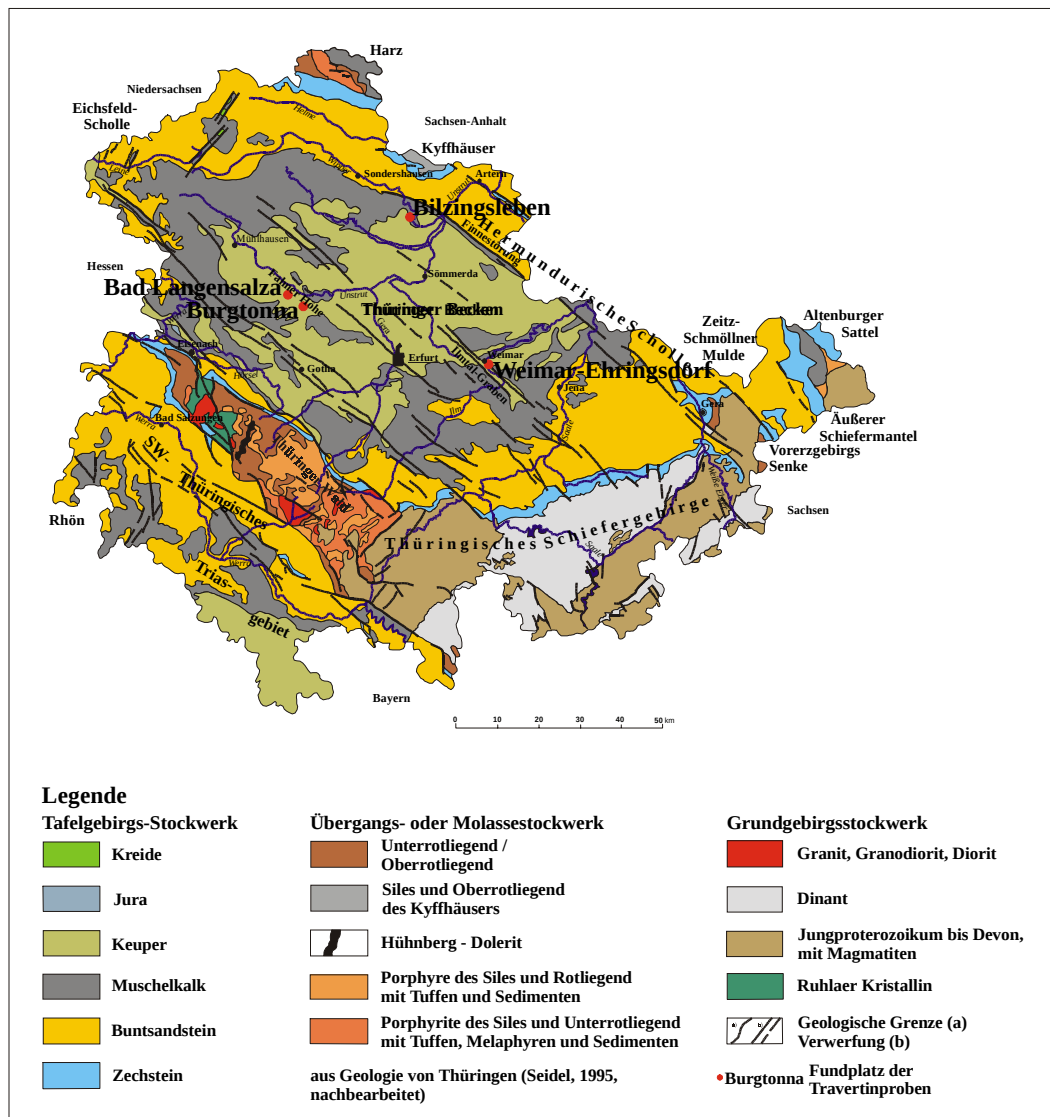


Abbildung 6. 1 Geologische Übersichtskarte von Thüringen (nach Seidel, 1995 und Thüringen – Geologische Übersicht, Thüringer Landesanstalt für Bodenforschung, Weimar). Die roten Punkte kennzeichnen die untersuchten Travertinvorkommen.

Lockergesteine des Quartärs, wie z.B. glazial-fluviatile Grobschotter sind im nördlichen Vorland des Thüringer Waldes zu finden. Es haben sich aber auch Moränen, Geschiebe und Bändertone im Laufe der Eiszeiten gebildet, wobei sich die südliche Vereisungsgrenze entlang der Städte Mühlhausen, Bad Langensalza, Gräfen-tonna, Erfurt, Weimar und Jena erstreckte.

Durch die Bewegungen der Gebirgsbildung in der späten Trias und der Kreidezeit entstand die Muldenform (herzynisch) des Thüringer Beckens und die NW/SO-streichenden Strukturen, wie Störungszonen (z. B. Finnestörung), Grabenbrüche (z. B. Ilmtalgraben), Sättel (Fahner Höhe) und Mulden (Mühlhausen-Langensalzaer Mulde).

Das Thüringer Becken selbst wird hauptsächlich von Gesteinen der Germanischen Trias, nämlich Buntsandstein (mehrere hundert Meter mächtig), Muschelkalk (etwa 300 m) und Keuper (400 bis 500 m) aufgebaut. Die bewaldete Buntsandsteinlandschaft mit einem sanft

gerundeten Relief ohne Hochflächen bildet den äußeren Rand des Thüringer Beckens. Auf diese folgt nach innen ein Muschelkalkrahmen mit Gesteinen, wie Kalkstein, Mergelkalk und Mergel, mit höheren, markanten und steilen Formen. Der Muschelkalk weist zahlreiche Hochflächen und Schichtstufen auf, z. B. die Hainleite bei Bilzingsleben. Auch hier finden sich zahlreiche Karstformen, wie Erdfalltrichter und Trockentäler. Das Zentrum bilden Gesteine des Unteren (Ton- und Schluffsteine) und Mittleren Keupers (Mergelstein, Gips und Gipsmergel). Das Relief des Keuper wird durch Talniederungen und flache Höhenrücken (wenige zehner Meter) bestimmt. Dabei steigt das Gelände allmählich zum höheren Muschelkalk an (SEIDEL, 1995, BRAMER, 1991).

Die Gesteine des Muschelkalk und Keuper sind die primären CaCO_3 -Lieferanten für die sekundären Karbonate. Bei den bearbeiteten Travertinvorkommen handelt es sich um die archäologisch bedeutsamen Fundplätzen von Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben. (Abb. 6.1).

6.1.1. Bad Langensalza

Das Travertinvorkommen von Bad Langensalza befindet sich in der Mühlhausen-Langensalzaer Mulde bei $51^\circ 7' \text{N}$ und $10^\circ 38' \text{O}$. Dabei handelt es sich um einen bis zu 14 m mächtigen Binnenwasserkalk in der Aue der Salza an der NO-Flanke der Fahner Höhe. Davon sind 8 m Travertin. Die Golken, zwei Karstquellen (Erdfallquellen) bei Ufhoven, etwa 1-2 km talaufwärts, liefern das karbonatreiche Wasser für die Bildung des Travertin. Aufgrund seiner Mollusken- und Ostracodenfauna wird der Travertin ins Holozän gestellt (BRUNNACKER et al., 1983).

Der Travertin besteht im unteren Teil des Profils (Abb. 6.2 und Abb. 6.9) aus mehreren m mächtigem dichtem, horizontal gelagertem Strukturtravertin. An diese Schichten schließt sich eine Wechselfolge von geschichtetem Plattentravertin mit humosen Böden und Humushorizonten mit Rendzinen mit einer Mächtigkeit von einigen cm an. In diesem Teil des Vorkommens finden sich auch grobstrukturige Travertine, wie Blätter-, Schilf-, Stengel- und Characeentravertin. Auch diese Schichten sind horizontal gelagert. Diese Lagerung läßt auf einen flachen, mit Wasser bedeckten Ablagerungsraum schließen (FEHLER, 1998).

In Bad Langensalza wurden 7 Proben aus einem Profil in der Milchgasse in Bad Langensalza genommen (Abb. 6.9). Bei einer der Proben handelt es sich sowohl um Travertin, als auch um eine etwa 5 mm dicke Schicht aus Palisadenzement.

Schon in den 80'er Jahren wurde der Fundplatz von Bad Langensalza untersucht. Dabei benutzten die Bearbeiter zur Datierung die α -Spektrometrie. Es ergaben sich dabei Alter zwischen $9.2 \pm 0.7 \text{ ka}$ und $13.7 + 1.7/-1.6 \text{ ka}$, die eine Travertinbildung im frühesten Holozän oder im Weichsel-Spätglazial nahelegen (BRUNNACKER et al. 1983).



Abbildung 6. 2 Bad Langensalza; Profilaufnahme. Als Maßstab befindet sich die Verschußkappe eines Fotoapparates (schwarzer Punkt) im unteren Drittel des Profils.

6.1.2. Burgtonna

Der Travertin von Burgtonna (51°4'N, 10°44'O) befindet sich, wie Bad Langensalza, an der NO-Flanke der Fahner Höhe im Tal der Tonna. Es handelt sich nach PENTECOST (1995) eventuell um einen thermometeogenen Travertin.

Der Travertin hat sich auf Auemergeln der sogenannten Hauptmittelterrasse und unteren Mittelterrasse des Saalekomplexes (Saalekaltzeit, MANIA, 1999) gebildet. Er wird wegen seiner Mollusken- und Kleinsäugerfauna, aber auch wegen der verschiedenen Schotterablagerungen, die verschiedenen Kaltzeiten zugeordnet werden, in die letzte Warmzeit (Interglazialstadium 5, Eem; GESANG 1978) eingestuft. Die typische Molluskenfauna ist die der *Helicigona banatica*. Die bis zu 30 m mächtigen Travertinbänke (in den Profilen dieser Arbeit zwischen 6 und 12 m) mit mehreren sich überlappenden Kaskaden (Abb. 6.3) werden von einer Deckschichtenfolge aus Fließerde, Lößlehm und Schwarzerdekolluvium aus der Weichsel-Kaltzeit überdeckt.

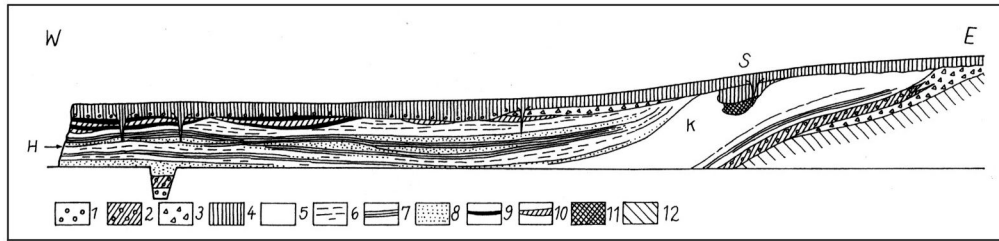


Abbildung 6. 3 Profil 1 von Burgtonna. Deutlich sind die sich überlappenden Kaskaden zu erkennen (MANIA, 1999). Die Länge des Aufschlusses beträgt 80 m und die Höhe 6 bis 10 m. 1- Flußschotter, 2- tonige Mergel mit Hangschutt, 3- lehmiger Hangschutt, 4- Löß, 5- feste Travertine (K = Kaskade), 6- mürbe Strukturtravertine, 7- geschichtete Blättertravertine, 8- lockere sandige Travertine, 9- Humuszonen (Rendzinen), 10- humose Schwemmtravertine, 11- Schwarzerdekolluvium, 12- triassischer Untergrund (Tonsteine), H- *Helicigona banatica*-Horizont.

Diese mächtigen Travertinbänke enthalten oft große Poren mit inkrustierten Pflanzenstengeln (Abb. 6.4). Es wechseln sich acht Phasen mit verschiedenen Travertinen, wie Travertinsanden, Charasanden, festen Strukturtravertinen, Blätter-, Stengel-, Moos-, Algentravertine an Kaskaden, Schwemmtravertinen und humosen Zonen (Rendzinen) ab (MANIA, 1999).

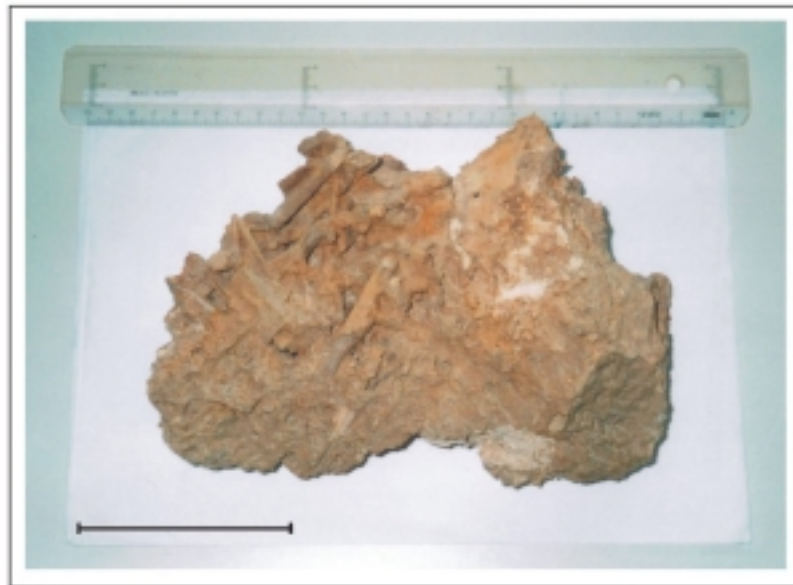


Abbildung 6. 4 Burgtonna, Probe Bt2/6; Probenstück eines Schilfstengeltravertins. Balkenlänge 10 cm.

In Burgtonna wurden Proben von vier Profilen an vier verschiedenen Plätzen genommen (Abb. 6.9). Dabei liegen diese Profile in zwei verschiedenen Feldern des Aufschlusses (Südfeld und Nordfeld) (Abb. 6.5).

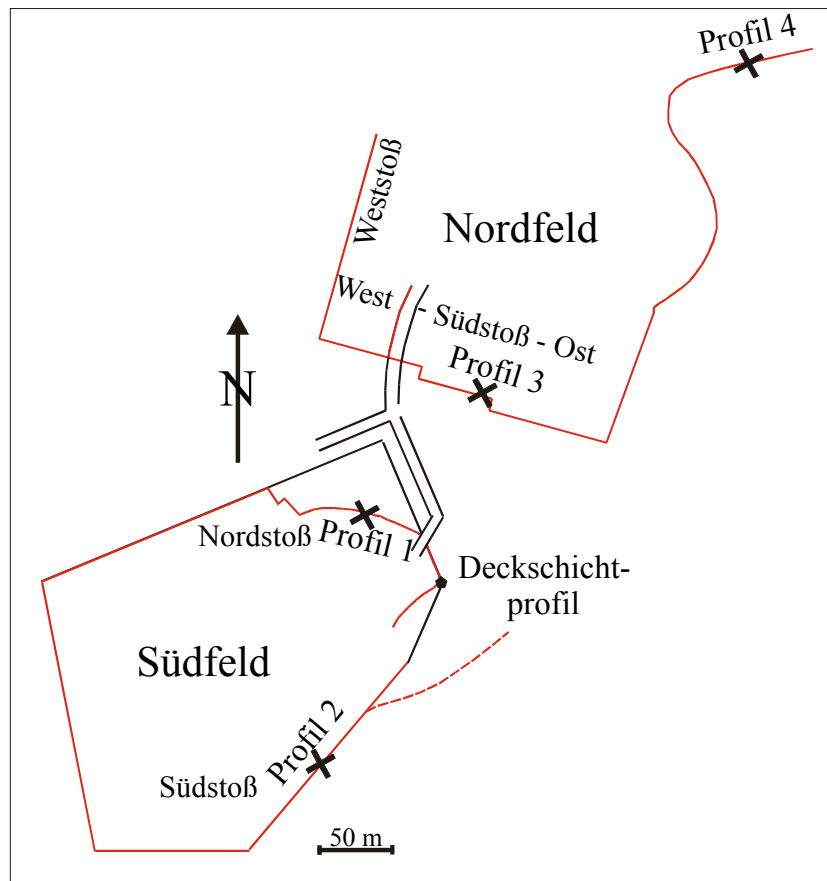


Abbildung 6. 5 Profilsituation von Burgtonna. Eingezeichnet sind die vier untersuchten Profile. Nahe dem Deckschichtprofil haben BRUNNACKER et al. (1983) die Proben genommen.

Die Bildung des Travertins von Burgtonna wurde aufgrund der Ergebnisse von BRUNNACKER et al. (1983) in die letzte Warmzeit (MIS 5 von 74 bis 128 ka, IMBRIE et al. 1984, MARTINSON et al. 1987), vorallem das Eem, vor 114 bis 128 ka, gestellt. Es wurden Alter von 101 ± 8 ka und 104 ± 8 bis 111 ± 7 ka bestimmt.

6.1.3. Weimar-Ehringsdorf

Bei dem Travertin von Weimar-Ehringsdorf ($50^{\circ}59'N$, $11^{\circ}19'O$) handelt es sich um eine schwach thermale (eventuell thermogene, PENTECOST, 1995) Sumpfablagerung mit großen Mengen von Karbonat-Schlamm (STEINER & WAGENBRETH 1971). Der Travertin wird in einen Unteren und Oberen Travertin eingeteilt (Abb. 6.6), die durch eine lößartige, tonige Schluffschicht, den Pariser Horizont, voneinander getrennt sind.



Abbildung 6. 6 Weimar-Ehringsdorf; deutlich ist der Pariser Horizont als Grenze zwischen dem Unteren und Oberen Travertin zu erkennen.

Im Unteren Travertin wurden 9 Brandschichten (Feuerstellen mit Gesteinsartefakten der paläolithischen Menschen) gefunden. Der Untere Travertin (UT), feste Banktravertine mit Algen- und Schilffresten unterbrochen von lockeren Travertinsanden, weist eine Mächtigkeit von etwa 6 bis 7 m, maximal 15 m auf. Die Trennschicht zum Oberen Travertin (OT), der Pariser Horizont, ist zwischen 0,8 bis 3 m mächtig und besteht aus tonigen Schluffen und lehmigen Tonen, die teilweise durch kalkhaltige Wässer ‚travertinisiert‘ sind. Er stellt einen Horizont dar, der als Folge von Abtragungsvorgängen vom nahen Hang während einer kühleren Episode entstanden ist. Dabei wurden Löße und tonige Schluffe abgelagert. Auf den Pariser Horizont hat sich eine Parabraunerde ausgebildet. Der Obere Travertin mit einer Mächtigkeit von 5 bis 6 m besteht aus festen Travertinbänken abwechselnd mit grottigem Travertin und Linsen aus Lockertravertin und Travertinsanden (Abb. 6.9). Diese Travertinfolge wird durch drei 10 – 20 cm mächtige Schluffschichten mit jeweils einer Humuszone, die sogenannten „Pseudopariser“, unterbrochen. Im Oberen Travertin findet sich nur eine Brandschicht mit archäologischen Artefakten (MANIA, 1997).

Das Bildungsalter des archäologisch und paläontologisch bedeutenden Fundplatzes von Weimar-Ehringsdorf ist nach den ersten radiometrischen Datierungen noch nicht einwandfrei geklärt, da sie im Widerspruch zur Biostratigraphie stehen. Bisher wurde der Obere Travertin zur Eem-Warmzeit bzw. schon zu Interstadialen der vorhergehenden Kaltzeit gezählt. Die Besonderheiten von Weimar-Ehringsdorf sind, das Fauna und Flora ältere Entwicklungsstadien anzeigen als für das Eem typisch sind. Außerdem fehlt die Molluskenfauna der *Helicigona banatica*, welche typisch ist für die Travertine von Burgtonna und Taubach, die beide ins Eem gestellt werden.

Es stellte sich nun die Frage, ob der Travertin von Weimar-Ehringsdorf nicht vollständig unter interglazialen Bedingungen im Eem (MIS 5) entstanden ist oder ob sich nicht der Untere und der Obere Travertin in zwei verschiedenen Interglazialen (MIS 7 und MIS 5) gebildet haben. BRUNNACKER et al. (1983) erhielten Alter von $167 \pm 27/-23$ bis $244 \pm 65/-40$ ka für den Unteren Travertin, die eine Bildung älter als das Eem bestätigen. Dieses höhere Alter nehmen sie auch für den Oberen Travertin an.

BLACKWELL & SCHWARCZ (1986, radiometrisch) und SCHWARCZ et al. (1988, Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)) haben den Travertin von Weimar-Ehringsdorf ein weiteres mal untersucht. Dabei erhielten sie Alter für den Unteren Travertin von 157 ± 39 bis $209 \pm 147/-80$ ka bzw. $127 \pm 25/-17$ bis $200 \pm 44/-28$ ka und für den Oberen Travertin von 115 ± 7 bis 156 ± 7 ka bzw. $115 \pm 17/-14$ ka bis $125 \pm 25/-17$ ka. Diese Ergebnisse sprechen für eine Bildung sowohl im Isotopenstadium 5 (Eem, OT und oberste Schichten des UT), und im Isotopenstadium 7 (UT).

6.1.4. Bilzingsleben

Bilzingsleben ($51^{\circ}17'N$, $11^{\circ}4'O$) ist eine typische Terrassen-Travertin-Sequenz mit 6 Terrassen im unteren Wippertal (MANIA, 1997, Abb. 6.7) auf dem Plateau der Steinrinne, die hauptsächlich aus Mergeln besteht. Stratigraphisch läßt sich diese Sequenz in die Zeit zwischen Elstervereisung und heute stellen.

Die Terrassen-Travertin-Sequenz beginnt topographisch unterhalb der 1. Vereisungsterrasse (Elstereiszeit) bei 45 m über dem heutigen Tal der Wipper. Dabei folgen die Terrassen einem bestimmten Grundzyklus, der sich aus

1. Entstehen eines Talbodens mit Schotter durch Erosion, Schottertransport und Schotterakkumulation (frühglaziale Phase);
2. Bedeckung der Schotterdecke mit Fließerden und Löß (hochglaziale Phase)
3. Wasserführung im Tal durch zunehmende Erwärmung, darauf folgt geringe Erosion und Entstehung von sandigen Schottern und Beckensedimenten (spätglaziale Phase) und limnischen Travertinabfolgen (Warmzeit)

zusammensetzt (MANIA, 1997).

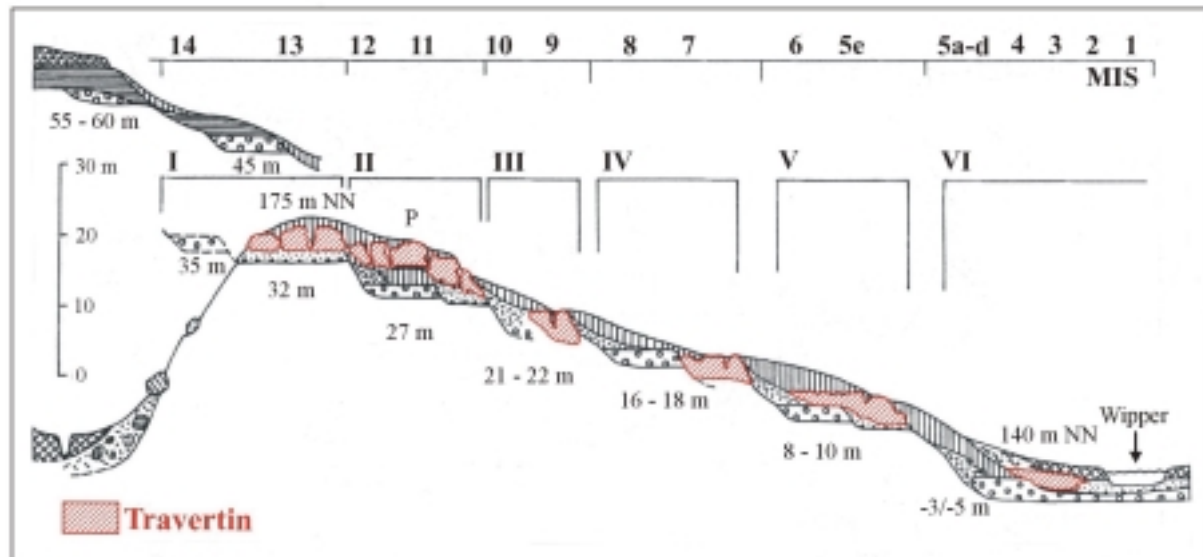


Abbildung 6. 7 Die Terrassen-Travertin-Sequenz auf der Steinrinne von Bilzingsleben. Mit den römischen Zahlen I bis VI sind die einzelnen Terrassen der Travertin-Sequenz bezeichnet. Die Zahlen 1 bis 14 stellen die verschiedenen marinen Isotopenstadien (MIS) dar; dabei bedeuten gerade Zahlen Glaziale und ungerade Zahlen Interglaziale (nach MANIA, 1997).

Der paläolithische Fundhorizont mit seinen archäologisch bedeutsamen Funden - Schädelreste des *Homo erectus* - befindet sich auf Terrasse II bei 27 m über der Talaue. Bedeckt ist der Travertin von Schotter, der in Fließerde übergeht und 3 m Löß. Durch die spätglaziale Erosion wurde der Talboden aus Aueschottern um 2-3 m verlegt. Der Fundplatz besteht aus warmzeitlichen Flußsanden und porösen Schwemmgravertinen, die sich mit bis zu 6 m mächtigen dichten Travertinfolgen verzahnen (MANIA, 1997, Abb. 6.8 und Abb.6.9). Das typische Merkmal ist wieder die artenreiche Molluskenfauna der *Helicigona banatica* und eine mediterran-subkontinentale Vegetation. Von allen sechs Terrassen konnte nur die Bildung der Terrasse V im Eem eindeutig durch die Geologie und Biostratigraphie bestimmt werden. Die anderen Terrassen wurden durch die Tatsache, daß Travertine vorallem in Interglazialen entstehen, durch Abzählen der Terrassen auf die älteren Interglaziale (MIS 7, 9, 11 und 13) verteilt (MANIA, 1997).



Abbildung 6. 8 Bilzingsleben Terrasse II; Aufnahme des Profil 2.

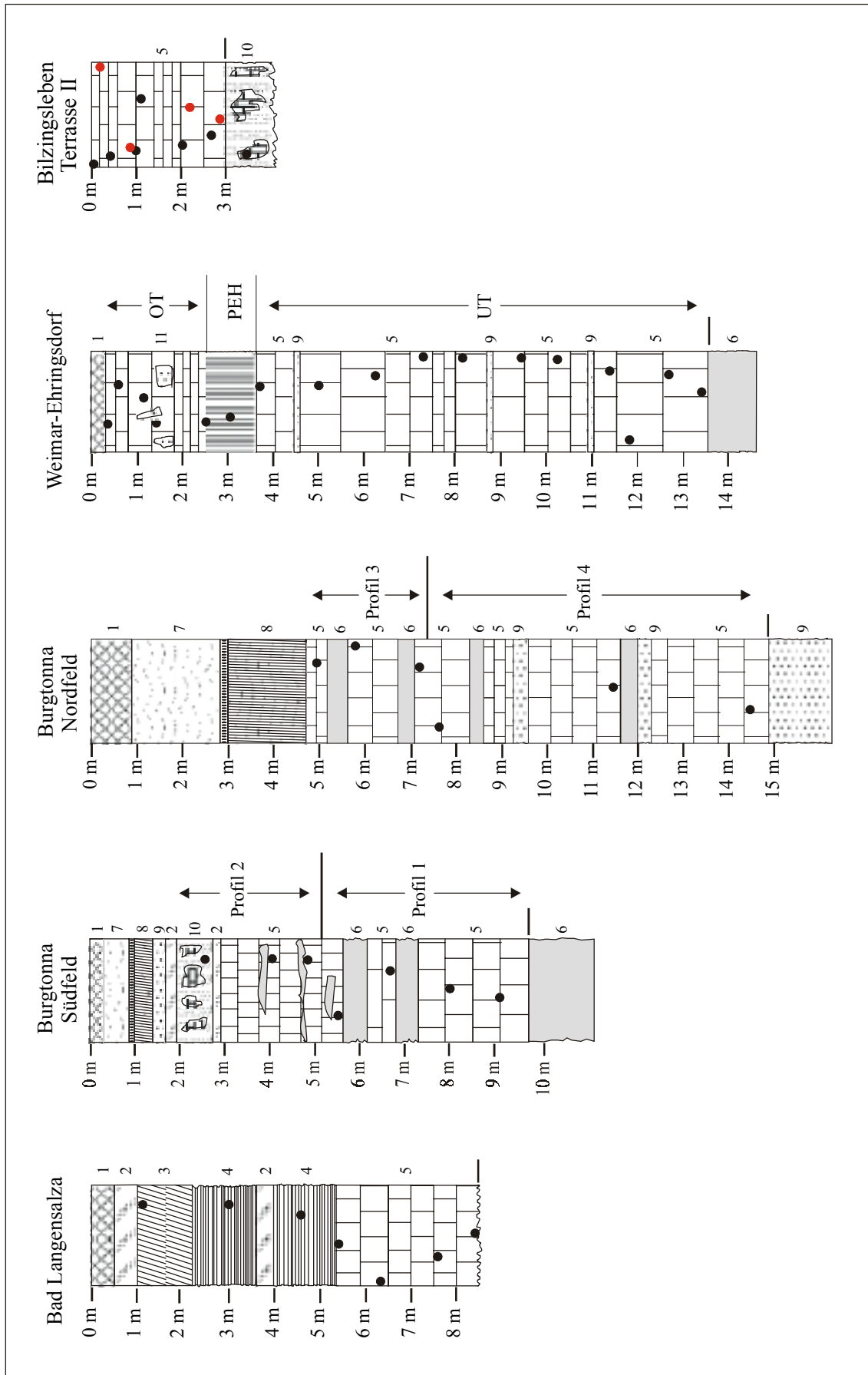
HARMON et al. (1980) haben erstmals ein Alter von $228 \text{ ka} \pm 17/-12 \text{ ka}$ für den Travertin von Bilzingsleben II mit dem altpaläolithischen Fundplatz veröffentlicht, was wiederum für eine Bildung im marinen Isotopenstadium 7, ähnlich wie Weimar-Ehringsdorf, sprechen würde.

Von BRUNNACKER et al. (1983) wurde ein Altersbereich von $179 \pm 22/-17$ bis $244 \pm 54/-35 \text{ ka}$ bestimmt. Der darauffolgende Decktravertin ergab Alter von $185 \pm 20/-17$ bis $222 \pm 40/-29 \text{ ka}$. Diese Ergebnisse lassen auf eine Bildung im zeitlichen Rahmen wie Weimar-Ehringsdorf schließen. Aber aus geomorphologischen Zusammenhängen und den *Homo erectus* Funden, ist eine Einstufung des Travertins in den Holstein-Komplex, genauer in eine „Mittlere Warmzeit“ (364 bis 427 ka , MIS 11) zwischen die Dömnitz-Warmzeit (301 bis 334 ka , MIS 9) und die Holsteinwarmzeit i. e. S. (474 bis 528 ka , MIS 13), wahrscheinlicher (MANIA, 1997).

SCHWARCZ et al. (1988) haben den Fundplatz Bilzingsleben mit dem paläolithischen Fundhorizont sowohl mit α -Spektrometrie, als auch mit ESR datiert. Sie erhielten dabei Alter von 279 bis $> 350 \text{ ka}$ mit der α -Spektrometrie und Alter von $374 \pm 84/-55$ bis $424 \pm 110/-72 \text{ ka}$ mit der ESR. Diese Ergebnisse sprechen für eine Bildung im marinen Isotopenstadium 9 und mindestens 11 mit beiden Methoden.

Aus den bisherigen Untersuchungen lassen sich eindeutige Bildungsalter nur für die Travertine von Bad Langensalza und Burgtonna ableiten, für die beiden Fundplätze Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben dagegen nicht.

Abbildung 6. 9 (nächste Seite) Schematische Darstellung der Stratigraphie der einzelnen Fundplätze Bad Langensalza, Burgtonna Süd- und Nordfeld, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben. Die Zahlen bedeuten unterschiedliche Gesteinseinheiten: 1- rezente Humuszone, 2- fossile Humus-(Boden-) zonen, 3- Moos-, Stengeltravertin, 4- geschichteter Plattentravertin, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 7- Löß, Fließlöß, 8- lössig, lehmig mit Travertinsand und Hangschutt, 9- Travertinsand, 10- Lockertravertin mit Charasanden und Strukturtravertin, 11- verschiedene Travertinvarietäten, wie Banktravertin, grottiger Travertin, Lockertravertin und Travertinsanden. Die eingezeichneten Punkte stellen die Probenentnahmepunkte dar. Bei Bilzingsleben bedeuten die schwarzen Punkte Proben des Profils 1 und die roten Punkte Proben des Profils 2. UT steht für den Unteren Travertin, OT für den Oberen Travertin und PEH für den Pariser Horizont von Weimar-Ehringsdorf. Bei 0 m befindet sich die Travertinoberkante. Der eingezeichnete Strich stellt die Unterkante der Aufschlußbasis oder des Travertins dar. Die Profile 1 und 2 bzw 3 und 4 aus dem Süd- bzw. Nordfeld von Burgtonna sind etwa 100 bis 150 m voneinander entfernt.



Kapitel 7

Ergebnisse und Diskussion

An Travertinproben aus dem Thüringer Becken wurden bereits in den 80‘er Jahren erste Datierungen ausgeführt. BRUNNACKER et al. (1983) haben an den Travertinvorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben, mit Hilfe der α -Spektrometrie Datierungen erstellt. HARMON et al. (1980) untersuchten mit Hilfe der α -Spektrometrie die Travertin-Terrasse II von Bilzingsleben mit deren einmaligen archäologischen Funden - den Schädelresten und Zähnen vom *Homo erectus*. In den darauffolgenden Jahren haben sich BLACKWELL & SCHWARCZ (1986) und SCHWARCZ et al. (1988) vor allem mit den beiden archäologisch bedeutsamen und schwierig zu datierenden Vorkommen von Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben beschäftigt (Tabelle 7.1 und Abb. 7.1).

Die vier Travertinvorkommen im Thüringer Becken überstreichen nach den bisherigen Untersuchungen einen Zeitraum von mindestens fünf Interglazialen, wobei keiner der in dieser Arbeit untersuchten Travertine ein rezentos Wachstum aufweist. Auf mögliche Gründe hierfür wird später näher eingegangen.

Aus den bisherigen Untersuchungen ließen sich nur für die Travertine von Bad Langensalza und Burgtonna eindeutige Bildungsalter ableiten. Für die beiden Fundplätze Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben ließ sich bisher kein chronometrisches Bildungsalter an den Travertinen bestimmen. In der Abbildung 7.1 ist neben den bisherigen Altern auch die stratigraphische Einteilung des Quartärs für das Thüringer Becken dargestellt.

Da bei den bisherigen Messungen mit Hilfe der α -Spektrometrie wegen der oft relativ großen Probenmengen (> 10 g) das Probenmaterial nicht selektiv ausgewählt werden konnte, wurden nicht nur die primär gebildeten Phasen, sondern auch sekundärgebildete Phasen, wie Porenzement mitgemessen. Zusätzlich konnten die gemessenen Aktivitäten selten auf den Detritus korrigiert werden, da eine genaue Messung von ^{232}Th mit sehr langen Meßzeiten verbunden war. Aus diesen Gründen war bisher nur eine grobe geologische Einteilung der Travertine

möglich. Interne Schwankungen im Alter durch unterschiedliche Wachstumsraten konnten bisher nicht aufgelöst werden.

Tabelle 7.1 Bisherige radiometrische Ergebnisse für die vier Vorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben. UT = Unterer Travertin, OT = Oberer Travertin.

Vorkommen	Alter [ka]	Autoren
Bad Langensalza	8,5 bis 15,4	BRUNNACKER et al. (1983)
Burgtonna	92 bis 118	BRUNNACKER et al. (1983)
Weimar-Ehringsdorf - UT	>400 bis 68	BRUNNACKER et al. (1983)
	178 bis 356	BLACKWELL & SCHWARCZ (1986)
	244 bis 102	SCHWARCZ et al. (1988), ESR
	245 bis 279	FRANK (1997)
Weimar-Ehringsdorf - OT	242 bis 28	BRUNNACKER et al. (1983)
	188 bis 62	BLACKWELL & SCHWARCZ (1986)
	101 bis 150	SCHWARCZ et al. (1988), ESR
Bilzingsleben	>320 bis 162	BRUNNACKER et al. (1983)
	216 bis 245	HARMON et al. (1980)
	319 bis 534	SCHWARCZ et al. (1988), ESR
	265 bis >350	SCHWARCZ et al. (1988)

7.1. Erläuterungen zu den charakterisierenden Untersuchungen

Bei den bisherigen Datierungen von Travertinen stellt die Quantifizierung des terrigenen Anteils an ^{230}Th den größten Unsicherheitsfaktor dar (FRANK, 1997). Der Anteil an terrigenem ^{230}Th wird anhand der gemessenen ^{232}Th Aktivität und dem terrigenen $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ Aktivitätsverhältnis von $0,75 \pm 0,2$ (WEDEPOHL, 1995) berechnet. Doch kann dieses Verhältnis in der Probe erheblich von diesem Wert abweichen, da dieser einen Mittelwert aus allen Gesteinen der kontinentalen Kruste darstellt. Bei der Thermionen-Massenspektrometrie können aufgrund der geringeren notwendigen Probenmengen von etwa 40 mg für die Messung der ^{230}Th , ^{234}U -Konzentrationen Probenbereiche nahezu ohne terrigene Anteile ausgewählt werden. Demzufolge kann die Detritus-Korrektur der gemessenen ^{230}Th -Aktivitäten weitestgehend vernachlässigt werden.

Eine weitere Grundvoraussetzung für die Datierung der Travertine ist, daß das System im betrachteten Zeitintervall gegenüber äußeren Einflüssen geschlossen war. Derartige Einflüsse stellen z. B. Sickerwässer dar, die den Uran-Gehalt im Karbonatgestein verändern können. Demzufolge müssen für die Datierung Bereiche ausgewählt werden, die aus primärem Karbonat bestehen, welches nicht durch nachträgliche Veränderungen, z. B. Auflösungserscheinungen und anschließende Rekristallisation (Porenzemente), gekennzeichnet sind.

Um das Bildungsalter der Travertine zu bestimmen, muß das Probenmaterial so ausgewählt werden, daß die oben angeführten Kriterien (wenig bis kein Detritus, primäres Karbonat) erfüllt sind. Dazu wurden die Travertinproben entsprechend des in Kapitel 5.1 dargestellten Verfahrens untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

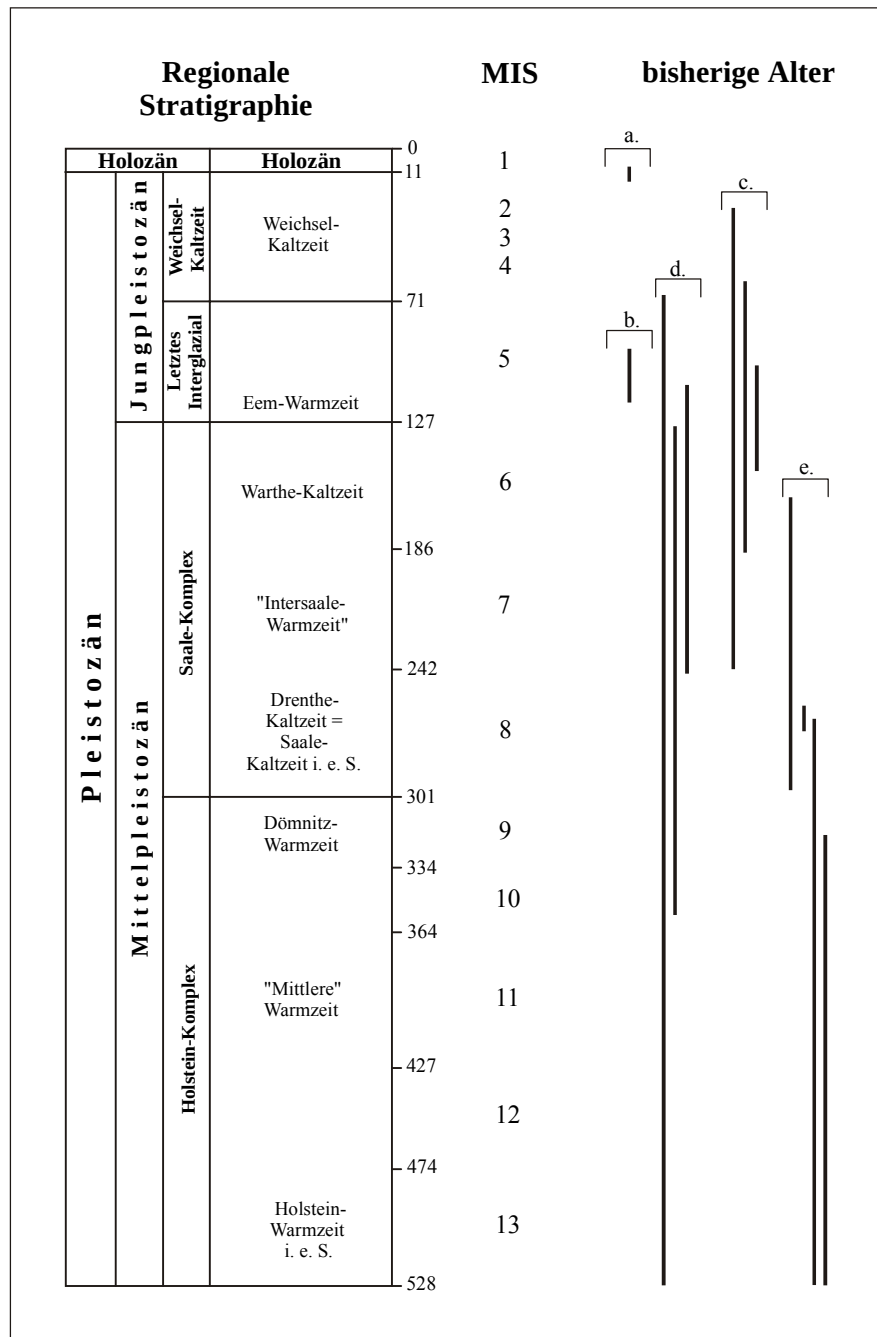


Abbildung 7. 1 Bisherige Ergebnisse aus radiometrischen Messungen (rechts) und Einteilung des Quartärs in Thüringen (links, nach MANIA, 1997). a. Bad Langensalza, b. Burgtonna, c. Weimar-Ehringsdorf - Oberer Travertin und d. Weimar-Ehringsdorf - Unterer Travertin, e. Bilzingsleben. Genaue Alter und Autoren siehe Tabelle 7.1. MIS = **marines Isotopenstadium** (nach MARTINSON et al., 1987).

In Abbildung 7.1 und im folgenden Abschnitt 7.2 werden die bestimmten Alter mit den marinen Isotopenstadien (MIS) nach MARTINSON et al. (1987) und BASSINOT et al. (1994) verglichen. In Tabelle 7.2 sind die marinen Isotopenstadien und deren Zeitbereiche aufgelistet.

Tabelle 7.2 Die marinen Isotopenstadien mit ihren Zeitbereichen nach BASSINOT et al. (1994)

Sauerstoff-Isotopenstadium	Alter [ka]
1 (Holozän)	0 – 11,5*
5.1	71 - 86
5.2	86 - 97
5.3	97 – 106
5.4	106 – 122
5.5	122 – 127
7.1	186 – 194
7.2	194 – 202
7.3	202 – 213
7.4	225 – 236
7.5	236 – 242
9	301 – 334
11	364 – 427

* GRIP (JOHNSEN et al., 1997)

7.1.1. Probenauswahl

Makroskopische Untersuchungen

Die Travertinproben der verschiedenen Fundplätze unterscheiden sich makroskopisch nur wenig. Die Farbe der Travertine variiert von hellbeige bis braun, z.T. mit schlierigen Übergängen unterschiedlicher Farben (Abb. 7.2).

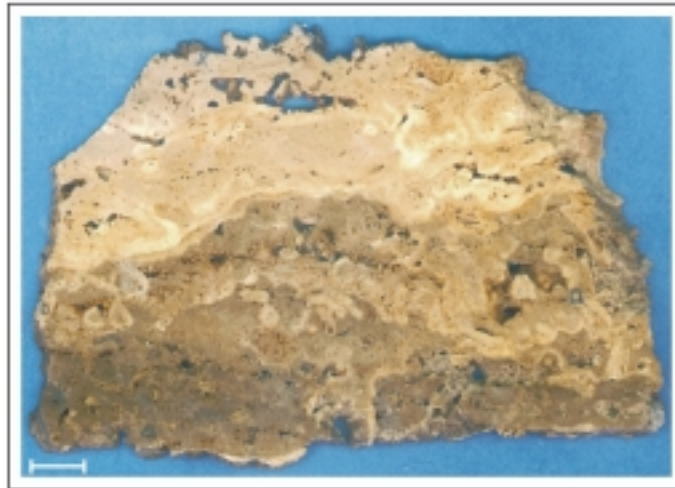


Abbildung 7. 2 Weimar-Ehringsdorf, Probe 2Weh3/16; schlieriger Übergang von einem hellen (oben) in einen dunklen Bereich (unten). Balkenlänge 1 cm.

Betrachtet man die Travertinprobe in Abb. 7.2, so erkennt man Poren mit unterschiedlichem Durchmesser. Deutlicher ist dies in Abb. 7.3 zu sehen, auf der zwei Travertine aus Burgtonna abgebildet sind. Neben Proben mit großen Poren (links), kommen auch Travertine vor, die sehr feine Porenräume (rechts) zeigen.

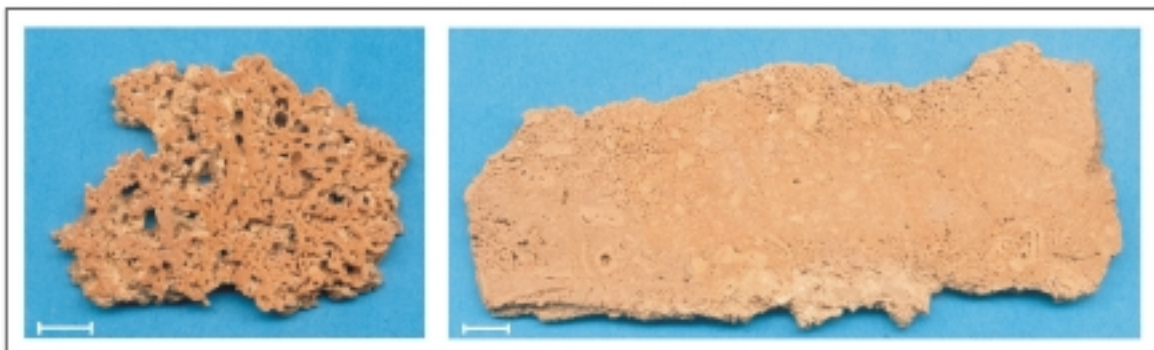


Abbildung 7. 3 Burgtonna; zwei Travertinproben mit unterschiedlichen Porengrößen. Links: Probe Bt2/7 mit Poren bis zu 1 cm Durchmesser; rechts: Probe Bt1/4 mit Poren kleiner als 1 mm. Die hellen Bereiche im linken Bild stellen Internsediment dar. Balkenlänge 1 cm.

Die Poren sind im Gestein untereinander verbunden und bilden die potentiellen Durchflußwege für Sickerwasser. Mit dem Sickerwasser kann auch detritisches Sedimentmaterial, z. B. Tone und Löß aus darüberliegenden Schichten mit in den Travertin eingebracht werden (Internsediment, Abb. 7.3 links, helles Material in Porenräumen).

In den Poren und in anderen Hohlräumen, wie z.B. ehemalige Schilfstengel oder Schneckengehäuse (bis 3 mm), finden sich z.T. auch makroskopisch, aber in jedem Fall mikroskopisch sichtbare Überzüge von Porenzement mit unterschiedlichen Farben (weiß bis rot-braun, Abb. 7.4). Eine Probe aus Bad Langensalza (Ls 2) z. B. zeigt eine etwa 5 mm dicke Schicht aus Porenzement als Zwischenraumfüllung. Dabei handelt es sich um sogenannten Palisadenzement (Abb. 2.8). Diese Porenzemente sind durch Auflösungsprozesse des Karbonats und Wiederausfällung entstanden.



Abbildung 7. 4 Bad Langensalza, Probe Ls3; Probe mit makroskopisch sichtbaren roten Porenzementüberzügen in Poren Hohlräumen. Balkenlänge 1 cm.

Die meisten Proben aus Bilzingsleben sind zusätzlich mit einem Mn- und Fe-reichen Überzug bedeckt (Abb. 7.5), dessen Stammlösung über die Poren in den Travertin eingedrungen ist. Diese Erscheinung ist möglicherweise ein Anzeichen für die Verwitterung des Gesteins. Eventuell kam es durch eine Änderung der Lösungszusammensetzung a) zu einer Umlagerung von Fe und Mn oder b) zu einem Eintrag von Fe und Mn aus Sickerwässern. Die Probe in Abb. 7.5 ist brekzienartig aufgebaut, was wiederum auf den Einfluß einer sekundären Lösung hindeutet, welche durch die noch nicht vollständig verfestigte Probe geflossen ist und sie zerbrochen hat. Auch mit der Kathodolumineszenz ist dieser Einfluß sichtbar (Abb. im Anhang).

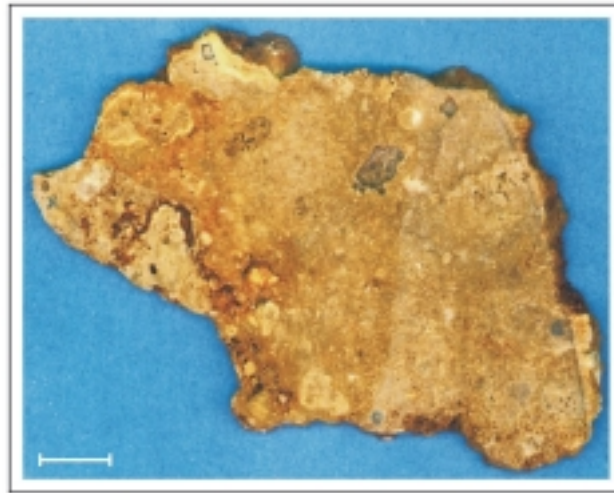


Abbildung 7. 5 Bilzingsleben, Probe 2BI3; Fe-reicher Überzug auf einer Probe aus Bilzingsleben, dessen Stammlösung über Poren in die Probe eingedrungen ist (links). Balkenlänge 1 cm.

Zwischen den Porenräumen finden sich immer wieder dichte und relativ homogene Travertinbereiche, deren Beschaffenheit nicht genau bekannt ist, da makroskopisch keine Unterschiede erkennbar sind. Anhand von mikroskopischen Untersuchungen soll die mineralogische Zusammensetzung dieser dichten Bereiche näher untersucht werden.

Mikroskopische Untersuchungen

Es wurde von einer Auswahl an Proben aller vier Travertinvorkommen Dünnschliffe angefertigt.

Es zeigte sich, daß alle vier Travertinvorkommen aus drei Calcitphasen verschiedenen Ursprungs aufgebaut sind (Abb. 7.6). Dabei handelt es sich um die beiden primären Phasen Mi-

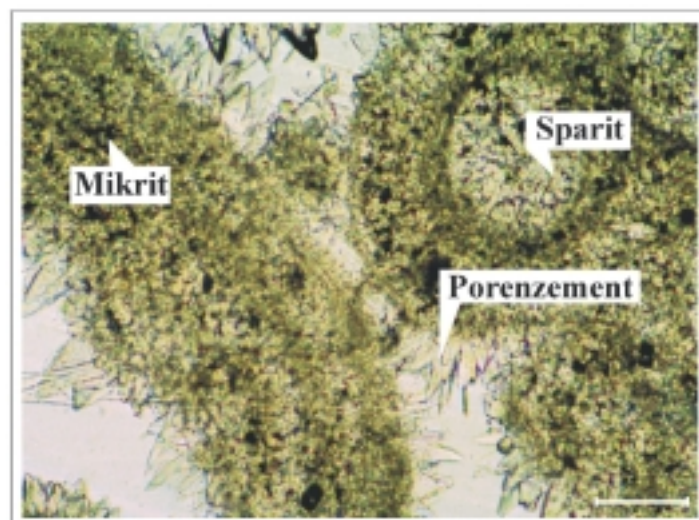


Abbildung 7. 6 Burgtonna, Probe Bt1/4; die drei in allen Travertinproben vorkommenden Phasen: primärer Mikrit (dunkel), primärer Sparit (hell) und sekundärer Porenzement (spitze Kristalle). Balkenlänge 100 µm.

krit und Sparit, die, wie in Kapitel 2 beschrieben, biogen bzw. physikochemisch entstanden sind. Die dritte Phase ist sekundärer, meteorischer und möglicherweise jüngerer Porenzement, der sich aus Sickerwässern in den Porenhohlräumen im Travertin gebildet hat (vgl. Kapitel 2). In Abbildung 7.6 sind die drei Calcitphasen und ihre Beziehung zueinander dargestellt. Es ist deutlich das Wechselspiel zwischen biogenen und physikochemischen Bildungsprozessen zu erkennen. Mikrit und Sparit sind meist miteinander verbunden, was die Kogenese und den hohen Anteil an organischem Leben, wie Bakterien und Algen, unterstreicht. Es gibt aber auch Bereiche, die nur aus einer der beiden Phasen bestehen (Abb. 7.7). Dies bedeutet, daß der Travertin in Gewässern mit turbulenterer (Sparit) bzw. stagnierenderer (Mikrit) Strömung entstanden sein muß (FORD & PEDLEY, 1996).

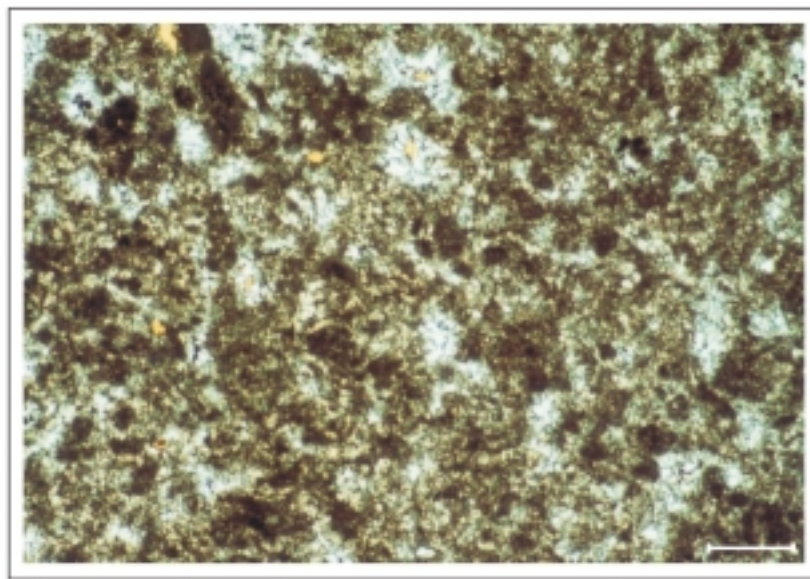


Abbildung 7. 7 Burgtonna, Probe Bt4/11; Bereich einer Probe, der nur aus primärem Mikrit besteht (mit etwas Porenzement). Balkenlänge 500 µm.

Die Form und Ausbildung der Mikrite und Sparite ist in den Proben aller vier Fundplätze relativ ähnlich.

Die Mikrite bilden runde bis ellipsoide Cluster von sehr feinen Kristallen (1 bis 4 µm), die grünbraun bis schwarz erscheinen und eine Entstehung durch Bakterien oder andere Mikroorganismen erahnen lassen. Es finden sich auch oft Pelloide (feine Kotpillen Ø 0,5 mm, Abb. siehe Anhang) von Würmern oder anderen Organismen und Ooide (sphärisch um ein Korn abgelagerte Schalen) aus Mikrit. An den Rändern ehemaliger Schilfstengel findet sich häufig angelagerter Mikrit, der die Bildung durch einen Biofilm widerspiegelt.

Die Sparite dagegen bilden helle, durchscheinende Kristalle mit $\varnothing > 10 \mu\text{m}$, die sich in einigen Proben mit Mikritlagen abwechseln (Abb. 7.8), aber meistens mosaikartig die Bereiche zwischen den Mikritclustern ausfüllen (als Intragranular-, Block- oder späterer Calcitzement). Sie bilden wie die Porenzemente einschlußfreie Kristalle.

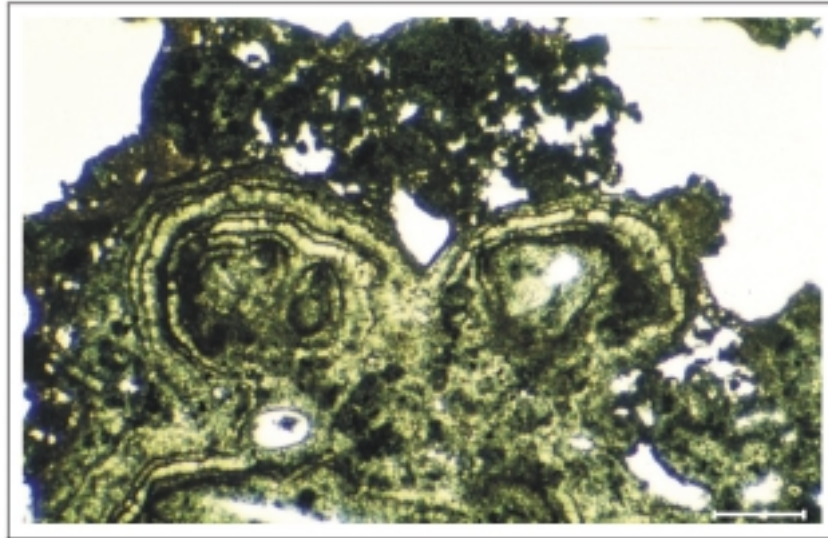


Abbildung 7. 8 Burgtonna, Probe Bt 2/7; Sparitlagen (hell), die sich mit feinen Mikritlagen (braun) abwechseln. Balkenlänge 500 μm .

Der Porenzement dagegen ist auf bestimmte Bereiche in den Travertinproben beschränkt. Er bildet sich in den Porenhohlräumen zwischen Mikriten und Spariten. Dabei kommt der Zement als nadelförmiger (Abb. 2.7), palisadenartiger Aufwuchs senkrecht auf den Porenwänden vor (FLÜGEL, 1978). Die Zementfasern sind oft feine, spitze bis breite hundezahnähnliche Kristalle (Abb. 7.9).

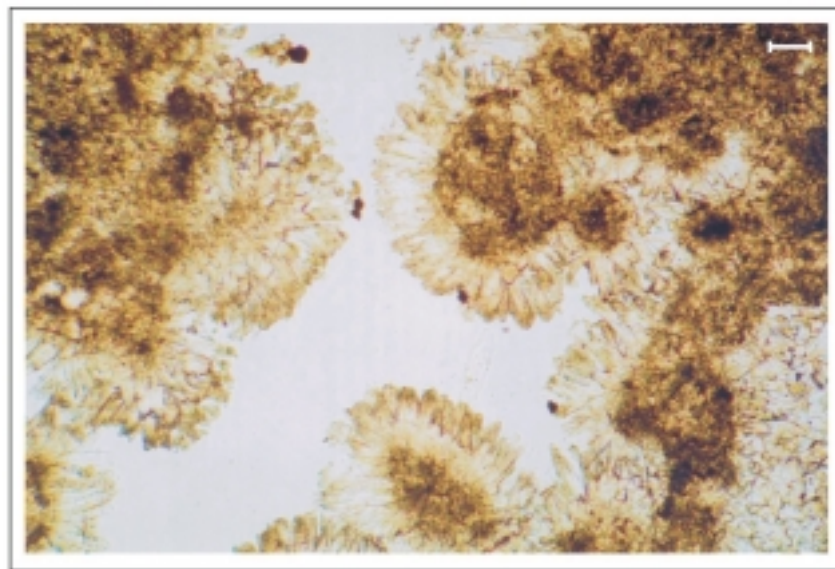


Abbildung 7. 9 Burgtonna, Bt4/11; Hundezahnähnlicher Porenzement, der senkrecht auf die ellipsenförmigen Mikritbereiche aufgewachsen ist. Links und rechts oben ist deutlich ein Bereich zu erkennen, der sowohl aus Mikrit (dunkel), als auch aus Sparit (hell) besteht. Balkenlänge 100 μm .

Im Innern von Schilfstengeln und Schneckengehäuseresten finden sich Porenzemente, die in diesen Hohlräumen nach dem Absterben und Zerfall der Schilfstengel entstanden sind (Abb. 7.10).

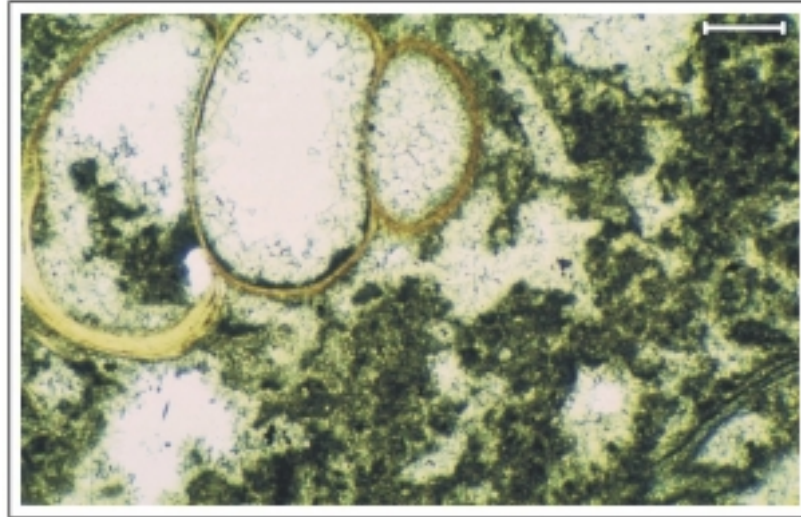


Abbildung 7. 10 Burgtonna, Probe Bt4/11; Schneckengehäuse, in dessen Hohlräumen sich Porenzement abgelagert hat. Balkenlänge 500 µm.

Aus diesen mikroskopischen Untersuchungen läßt sich das Bildungsmilieu der Travertine ableiten. Die Travertine sind durch ein Zusammenspiel von anorganischen und biogenen Prozessen in einem Flachwassermilieu entstanden. Dabei kam es zu einer Abwechslung beider Prozesse, oft durch den saisonalen Wechsel von Sommer und Winter bedingt. Am Quellaustritt herrscht aufgrund der starken Turbulenzen und heftigen Entgasung von CO₂ die physikochemische Karbonatfällung vor, wohingegen im Flachwasser vor allem die biogene Traverтинbildung auftritt. Pflanzen und Mikroorganismen (Biofilm, Kapitel 2) haben eine große Rolle bei der Bildung der Travertine gespielt und wurden oft in diesen konserviert. Dabei bildeten sich die primären feinkörnigen Mikrite und grobkörnigen Sparite. Nach der Verfestigung des Karbonatschlammes und der Bildung der festen, aber aufgrund von Gasblasenlagen, sehr porösen Travertine, kam es durch Sickerwässer zur erneuten Lösung und Wiederausfällung von Calcit in den Poren Hohlräumen und zur Bildung sekundärer Porenzemente.

Kathodolumineszenzuntersuchungen

Es zeigt sich, daß die drei Travertinvorkommen Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf ein ähnliches Verhalten in der Lumineszenz der drei Calcitphasen zeigen (Abb. 7.11). Die Lokalität Bilzingsleben II (Abb.7.13) zeigt dagegen ein völlig anderes Verhalten in der Kathodolumineszenz.

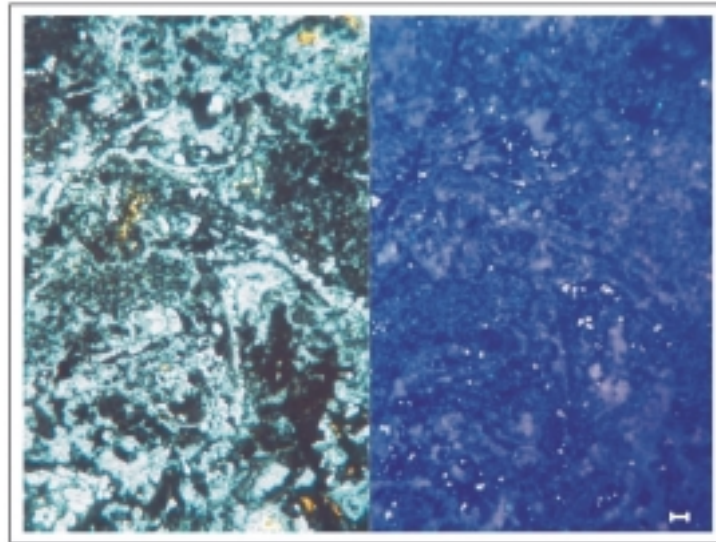


Abbildung 7. 11 Weimar-Ehringsdorf , Probe 2Weh1/1; Kathodolumineszenzverhalten von Travertinen der Vorkommen Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf. Die Mikrite zeigen eine schwachrote Lumineszenz, die Sparite eine blaue Lumineszenz. Balkenlänge 100 μm .

Bei den Proben aus Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf zeigen die biogen (bakteriell) gebildeten Mikrite eine schwache (engl. ‚dull‘) Lumineszenz. Die Sparite und Porenzemente dagegen zeigen die für ungestörte Calcite typische blaue, intrinsische Lumineszenz (engl. ‚non-luminescent‘, Abb. 7.11). Nur Porenzemente, die nach ihrer Bildung Auflösungsprozessen ausgesetzt waren, zeigen einen intensiveren gelb lumineszierenden Lösungssaum (Abb. 7.12).

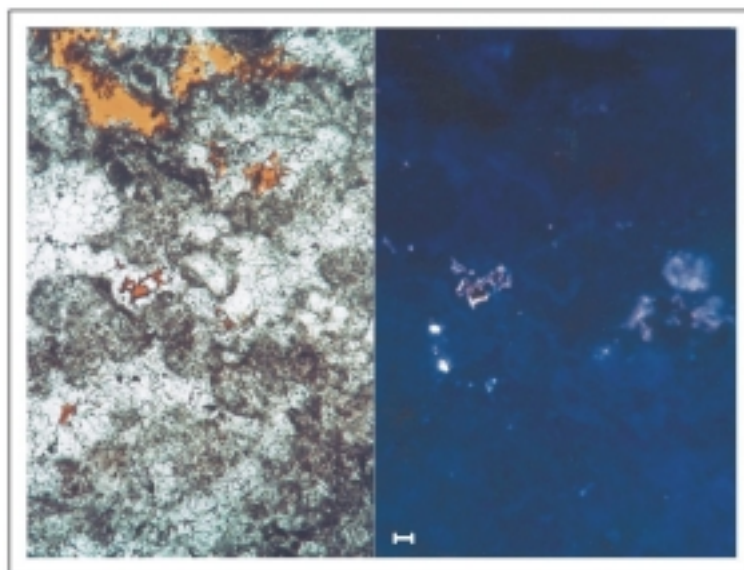


Abbildung 7. 12 Bad Langensalza, Probe Ls5; stärkere Lumineszenz eines Lösungssaumes an der Oberkante eines Porenzementes. Sonst schwache bis keine Lumineszenz der Mikrite, Sparite und Porenzemente. Balkenlänge 100 μm .

Bilzingsleben II zeigt ein völlig anderes Lumineszenzverhalten. Die Mikrite zeigen eine intensivere (engl. ‚bright‘) Lumineszenz als bei den anderen drei Vorkommen (Abb. 7.13). Ebenfalls lumineszieren die Porenzemente und teilweise auch die Sparite sehr intensiv gelbrot. Die Porenzemente zeigen fast immer einen Zonarbau, was auf eine Änderung in der Lösungszusammensetzung hindeutet (Abb. 7.13).

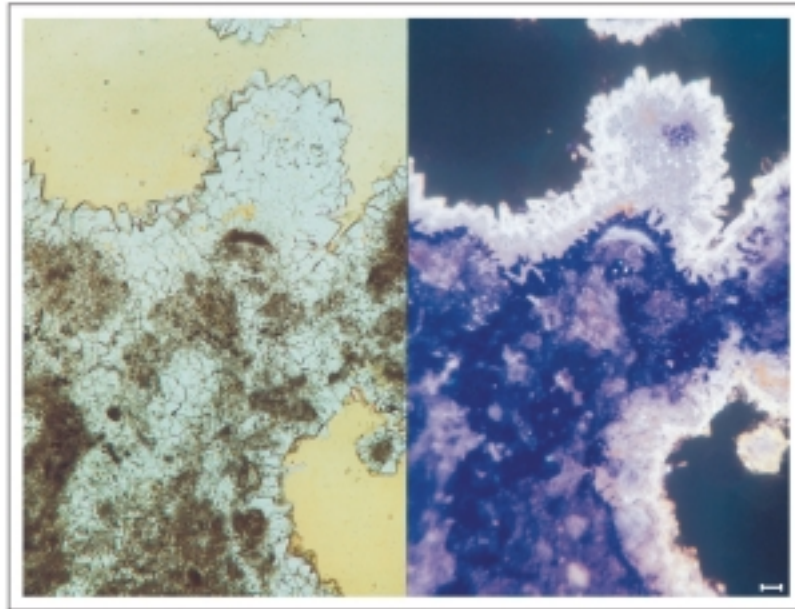


Abbildung 7. 13 Bilzingsleben, Probe 2B11; typische Kathodolumineszenz der Travertine von Bilzingsleben. Es zeigt sich eine starke, teilweise zonierte Lumineszenz der Porenzemente und auch stärkere Lumineszenz der Mikrite (braun). Balkenlänge 100 µm.

Die stärkere Lumineszenz geht hauptsächlich von den Poren aus und setzt sich oft in die mikritischen und sparitischen Bereiche fort. Dieses Verhalten deutet, wie auch makroskopisch sichtbar (Abb. 7.5), auf den Einfluß einer Lösung hin, die im Gegensatz zu den anderen Fundplätzen eine andere Zusammensetzung in den Fe- und Mn-Gehalten gehabt haben muß. Eisen und Mangan und im Speziellen das Fe/Mn-Verhältnis, sind für die Intensität der Kathodolumineszenz entscheidend (FRANK et al., 1982, PAGEL et al., 2000).

In oxidierenden Systemen, wie z. B. in der vadosen Zone oberhalb des Grundwasserspiegels, liegen Mn und Fe dreiwertig gelöst vor und können aufgrund der Ionengröße nicht ins Calcitgitter eingebaut werden (SMITH & DOROBK, 1993). Proben aus oxidierenden Systemen zeigen deshalb keine oder nur schwache Lumineszenz (Mikrite, KOBAN, 1993), wie dies in Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf der Fall ist. Das bedeutet, daß an den oben aufgezählten Fundplätzen nahezu keine diagenetische Veränderung stattgefunden hat. Es kam demzufolge zu einer schnellen Verkalkung der biogenen Organismen (KOBAN, 1993).

Bei einer Änderung des Bildungsmilieus (Wechsel der Wasserchemie) und der Redox-Bedingungen hin zu reduzierenden (anoxischen) Systemen, wie in der phreatischen Zone

(KOBAN, 1993), wird dreiwertiges Fe und Mn zu zweiwertigem reduziert und die beiden Elemente können aufgrund der Verringerung des Ionenradius ins Calcitgitter eingebaut werden. Als Merkmal für eine diagenetische Veränderung zeigt sich dann die oben beschriebene intensivere Lumineszenz der Mikrite und die starke zonierte Lumineszenz der Porenzemente (KOBAN, 1993).

Desweiteren wurden die Travertine der Terrassen I, III und IV von Bilzingsleben mit der Kathodolumineszenz untersucht, um festzustellen, ob nur die Terrasse II von diagenetischen Veränderungen (Änderung in den Redox-Bedingungen) beeinflusst wurde. Dabei zeigte sich, daß sich die Travertinproben der Terrassen I und III unter oxidierenden Bedingungen gebildet haben (nur schwache Lumineszenz), die Travertine der Terrasse IV dagegen (intensive Lumineszenz), wie Terrasse II, einen Wechsel in der Wasserchemie und den Redox-Bedingungen aufweisen.

Elementuntersuchungen

Durch Spurenelementuntersuchungen mittels AAS und EMS wurden die diagenetischen Veränderungen, die mit der Kathodolumineszenz am Travertinvorkommen von Bilzingsleben sichtbar geworden sind, genauer untersucht. Zunächst wurden die beiden Elemente Fe und Mn betrachtet, da diese die Intensität der Kathodolumineszenz im wesentlichen bestimmen. Diese beiden Elemente wurden auf Al normiert, um Verdünnungseffekte in den Proben zu korrigieren. Das terrigene Fe/Al-Verhältnis der kontinentalen Kruste liegt nach WEDEPOHL (1995) bei 0,54 und das terrigene Mn/Al-Verhältnis bei 0,009. Die Abbildungen 7.14 und 7.15 zeigen die Fe/Al- und Mn/Al-Verhältnisse aufgetragen gegen die Mächtigkeit der vier untersuchten Travertinfundplätze.

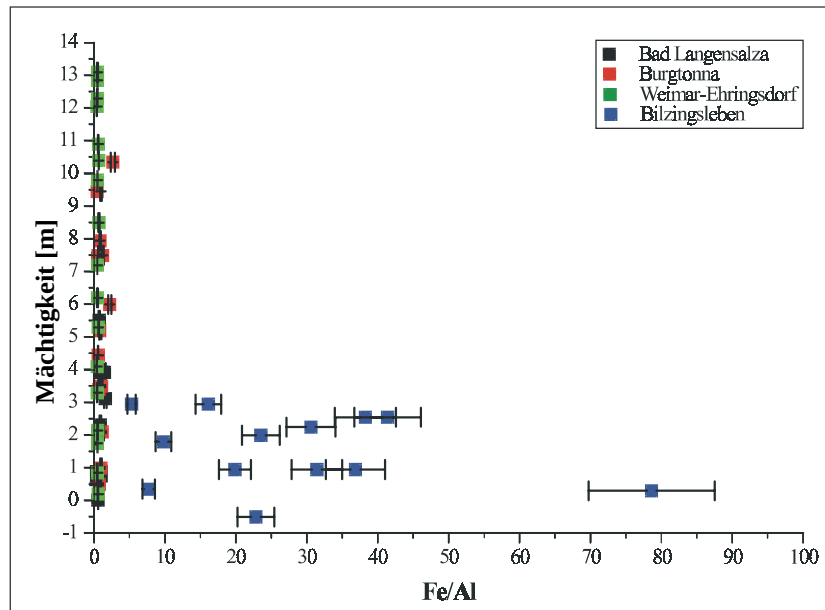


Abbildung 7. 14 Fe normiert auf Al, aufgetragen gegen die Mächtigkeit. Deutlich ist zu erkennen, daß die Proben von Bilzingsleben eine zusätzliche Quelle von Fe gehabt haben müssen.

Dabei zeigen die Vorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf fast ausschließlich detritische Verunreinigungen terrigenen Einflusses. Bilzingsleben zeigt extrem erhöhte Werte beider Elemente, was die intensive Lumineszenz der Proben von Bilzingsleben und damit die diagenetische Beeinflussung belegt. Diese erhöhten Fe- und Mn-Werte sprechen für eine weitere Lösung, die die Proben von Bilzingsleben durchströmt und Fe und Mn zugeführt hat.

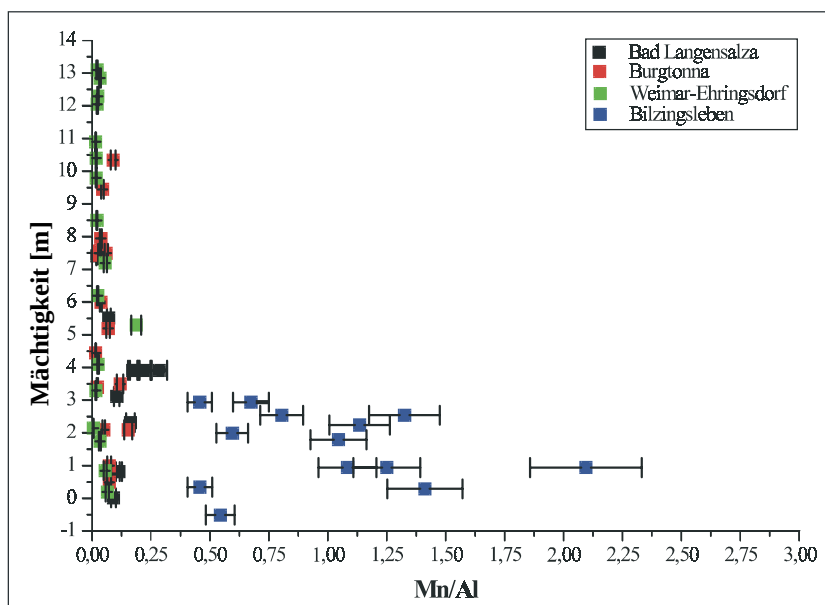


Abbildung 7. 15 Mn normiert auf Al, aufgetragen gegen die Mächtigkeit. Auch hier ist der Einfluß einer weiteren Quelle für Mn zu erkennen.

Es wurden auch bei einigen Proben die einzelnen Calcitphasen (Mikrit, Sparit und Porenzement) mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde auf Fe und Mn untersucht. Da die gemessenen Gehalte aber um die Nachweisgrenze der Mikrosonde mit etwa 100 ppm streuen und oft auch nicht nachweisbar waren, werden sie hier nicht diskutiert.

Trägt man die Sr-Gehalte und die Mg-Gehalte der AAS-Messungen aller vier Travertinvorkommen gegeneinander auf, so erkennt man deutlich drei unterschiedliche Quellen für Mg und Sr (Abb. 7.16). Dabei haben Bad Langensalza und Burgtonna vermutlich eine ähnliche Quelle, da beide Vorkommen nur einige Kilometer voneinander entfernt an der Fahner Höhe liegen.

Im Allgemeinen haben alle vier Vorkommen hohe Sr-Gehalte. Nach SAVELLI & WEDEPOHL (1969) dürften sekundäre Karbonate, die aus Kalkgesteinen ($\sim 450 \mu\text{g/g}$ Sr) bei einem Verteilungskoeffizienten für Calcit und Lösung von $\sim 0,1$ (bei 30°C) entstehen, nur etwa $0,01\%$ ($100 \mu\text{g/g}$) Sr enthalten. Gipse und Anhydrite aus dem Zechstein und dem Keuper, die beide im Thüringer Becken vorkommen, enthalten Sr-Gehalte von $> 2000 \mu\text{g/g}$. Auch BARBIERI et al. (1978) haben hohe Sr-Gehalte in den Travertinen von Latium (Italien) gemessen. Sie führen diese hohen Sr-Gehalte, wie SAVELLI & WEDEPOHL (1969), auf die triassischen Evaporite, besonders auf CaSO_4 -Evaporite, zurück. Deshalb liegt der Schluß nahe, daß ein Großteil der Sr-Konzentrationen bei den untersuchten Vorkommen aus der Lösung von Gips stammt.

Die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen von Mg und Sr der einzelnen Phasen Mikrit, Sparit und Porenzement werden in dieser Arbeit nur präsentiert. Mit den bisherigen Erkenntnissen ist eine Interpretation der Daten noch nicht möglich. Trägt man Mg gegen Sr der drei Calcit-

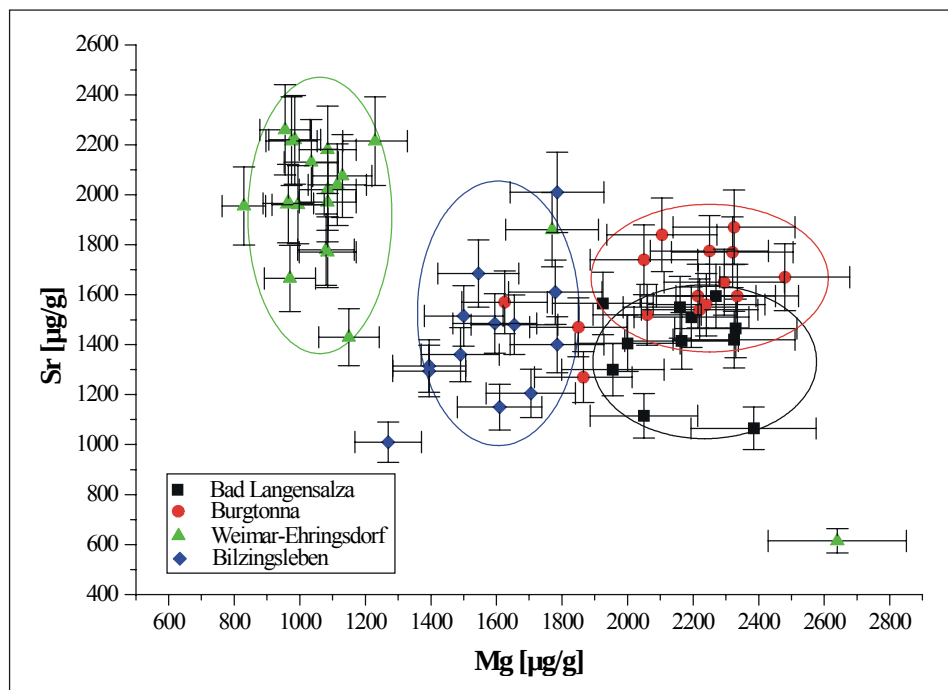


Abbildung 7. 16 Mg aufgetragen gegen Sr aller vier untersuchten Travertinvorkommen

phasen einzelner Proben auf, so ergeben sich für einige Proben aus den vier Travertinvorkommen eindeutige Felder (Abb. 7.17 a, b), in die die einzelnen Phasen plotten. Für die Probe Ls2 (Abb. 7.17 a) bedeutet dies, daß das System nur für die primären Calcitphasen Mikrit und Sparit geschlossen war. Die Porenzemente dagegen haben sich durch Auflösen der Sparite und Mikrite durch Sickerwässer gebildet. Dabei wurde Mg im Porenzement angereichert und Sr abgereichert. Dieser Einfluß von Sickerwasser zeigt sich auch in den Altern für Travertin und Porenzement dieser Probe (Abschnitt 7.2.1). Für die Probe 2Bl2 (Abb. 7.17 b) zeigt sich eine noch stärkere Beeinflussung, da hier die Sr-Gehalte der Porenzemente noch niedriger sind. Leider konnte bei dieser Probe der Porenzement nicht datiert werden. Proben, die ein solches Verhalten der Spurenelemente zeigen, wurden möglicherweise durch eine sekundäre Lösung beeinflusst.

Andere Proben wiederum zeigen keine Aufteilung der Phasen in einzelne Felder, sondern alle drei Phasen plotten in ein Feld (Abb. 7.18). Dies spricht dafür, daß alle drei Phasen aus dem gleichen Wasserkörper entstanden sind und das System anschließend geschlossen blieb.

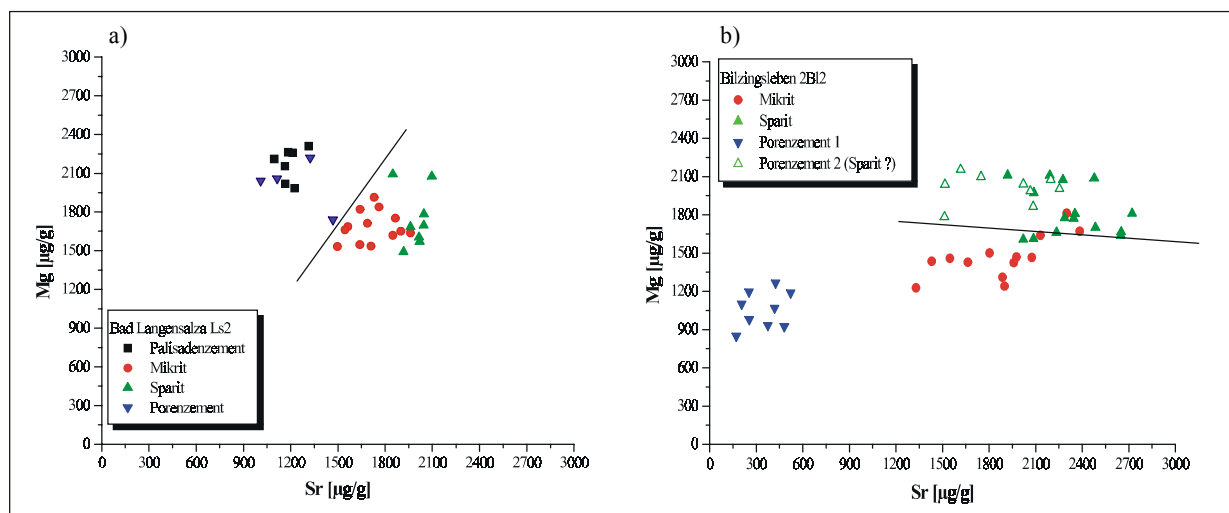


Abbildung 7. 17 a) und b) Bad Langensalza und Bilzingsleben; Mg und Sr der drei verschiedenen Phasen gegeneinander aufgetragen

Alternativ läßt sich auch argumentieren, daß die niedrigeren Sr-Gehalte der Porenzemente die chemische Zusammensetzung der Lösung widerspiegeln, aus der der Porenzement gebildet wurde. Handelt es sich hierbei um Oberflächenwässer, die in das Gestein versickerten, so könnte ein Verdünnungseffekt auftreten, der zu einer Reduktion von Sr führte.

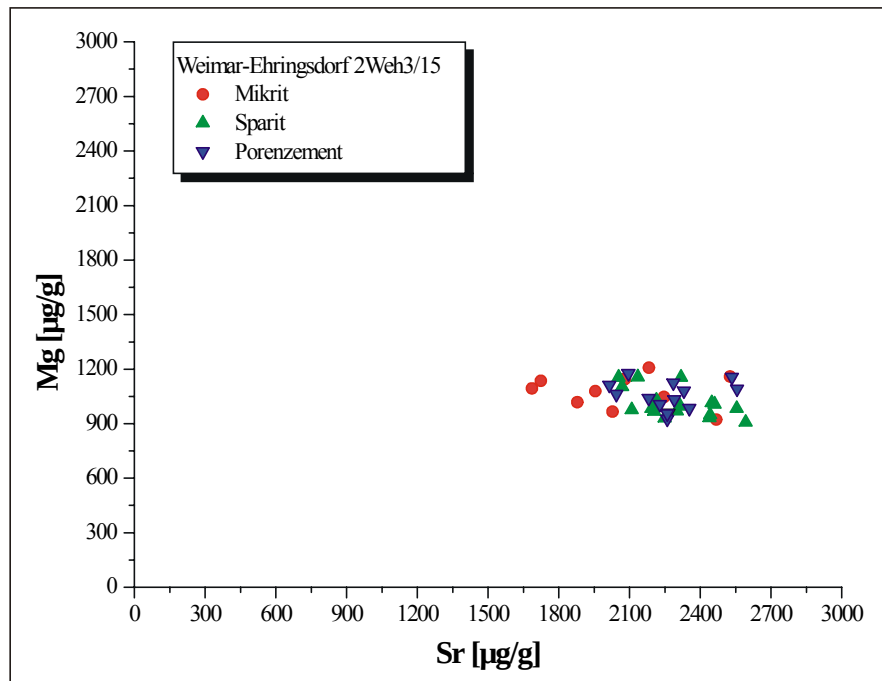


Abbildung 7. 18 Weimar-Ehringsdorf; Mg gegen Sr aufgetragen, näheres siehe Text.

Spaltspur-Untersuchungen

Anhand von Spaltspuruntersuchungen sollte die Verteilung von Uran in den einzelnen Calcitmineralen untersucht werden. Es sollte außerdem festgestellt werden, ob es Bereiche wie Risse oder Brüche gibt, an denen Uran angereichert wurde. Von 10 Travertinproben wurden Spaltspuren ausgezählt. Die Anzahl der Spuren in den untersuchten Proben sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Die Calcitminerale aus den Vorkommen Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf enthalten etwa gleich viele Spuren pro Korn, welche keine Häufungen an bestimmten Merkmalen im Mineralkorn zeigen (Abb. 7.19 a-c). Die Calcitkörner der Proben aus dem Fundplatz Bilzingsleben dagegen haben alle eine geringere Spurdichte pro Korn als die Calcite der drei anderen Vorkommen (Abb. 7.19 d).

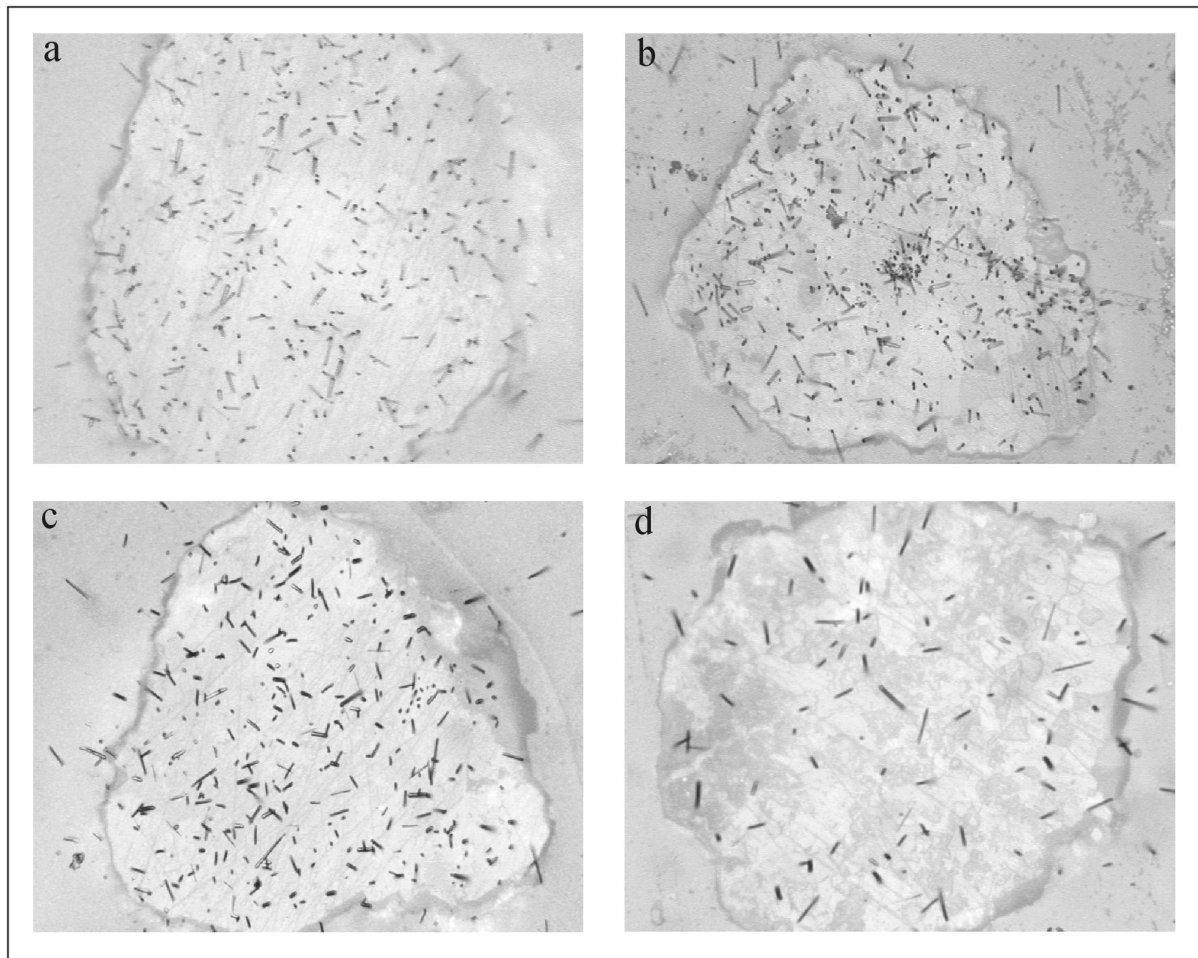


Abbildung 7. 19 a-d Spaltspurdichte in Körnern der Vorkommen a- Bad Langensalza (Ls3), b- Burgtonna (Bt1/4), c- Weimar-Ehringsdorf (2Weh1/9) und d- Bilzingsleben (2Bl3). Korngröße etwa 125 bis 250 μm .

Es zeigte sich, daß es sich bei den eingebetteten Kornpräparaten nicht um Calcit-Einkristalle handelt, sondern um Cluster von mehreren Subkörnern (Abb. 7.20), die ein Korn aufbauen. Dies ist durch die unterschiedliche Lichtbrechung auf den polierten Oberflächen der Körner sichtbar geworden.

Wie bereits oben dargestellt zeigen alle Proben aus Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bad Langensalza ähnliche Spaltspurdichten. Betrachtet man jedoch verschiedene Körner von einem Fundplatz, so erkennt man, daß je nach Korngröße die Spurendichten unterschiedlich sind.

Bilzingsleben zeigt sehr unterschiedliche Spurendichten zwischen den einzelnen Proben (Tabelle 7.3), was auf eine inhomogene Verteilung von Uran, Verunreinigung mit anderen Mineralphasen oder geologische Prozesse (diagenetische Veränderung) hindeutet. Aber auch die Größe der untersuchten Proben kann für eine genaue Bestimmung der Uran-Verteilung zu klein sein.

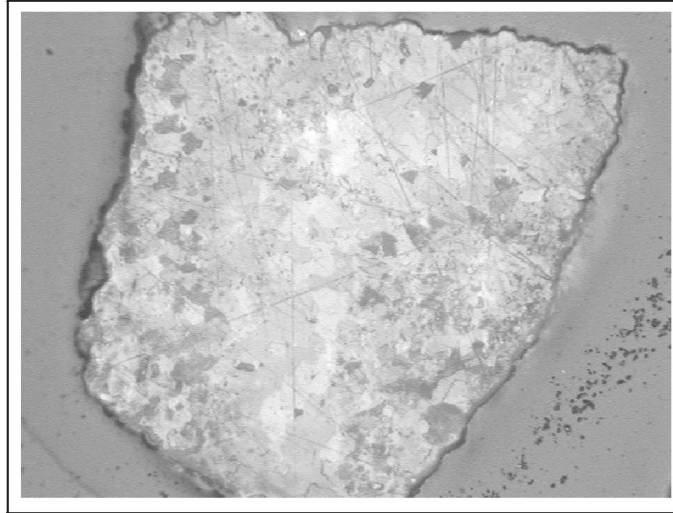


Abbildung 7. 20 Probe aus Burgtonna (Bt1/4). Es ist deutlich zu erkennen, daß das Mineralkorn aus mehreren Subkörnern (unterschiedliche Lichtbrechung) aufgebaut ist (Cluster). Korngröße 125 bis 250 μm .

Mit diesen Spurendichten wurde nach JONCKHEERE (1995) der Urangehalt bestimmt und mit den sehr präzisen Urangehalten, die aus den TIMS-Messungen erhalten wurden, verglichen (Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3 Urangehalte aus den TIMS-Untersuchungen und aus den Spaltspuruntersuchungen. Symbole siehe Beschreibung zu Gleichung 14.

Probe	ρ_{ed} [$10^6/\text{cm}^2$]	Φ [$10^{17}/\text{cm}^2$]	$^{238}\text{u}_{\text{TIMS}}$ $\mu\text{g/g}$	$^{238}\text{u}_{\text{ft}} [\text{d}_{\text{Travertin}}]$ $\mu\text{g/g}$	$^{238}\text{u}_{\text{ft}} [\text{d}_{\text{Calcit}}]$ $\mu\text{g/g}$
Ls3	1,129	2,231	$0,477 \pm 0,0038$	$0,451 \pm 0,036$	$0,370 \pm 0,028$
Bt1/4	1,584	2,288	$0,578 \pm 0,0039$	$0,617 \pm 0,050$	$0,507 \pm 0,040$
Bt3/9	1,268	2,288	$0,552 \pm 0,0040$	$0,494 \pm 0,045$	$0,308 \pm 0,026$
Bt4/11	1,137	2,231	$0,463 \pm 0,0025$	$0,454 \pm 0,041$	$0,373 \pm 0,033$
2Weh1/1	1,268	2,231	$0,511 \pm 0,0019$	$0,507 \pm 0,056$	$0,416 \pm 0,043$
2Weh1/9	1,186	2,231	$0,536 \pm 0,0019$	$0,474 \pm 0,038$	$0,389 \pm 0,031$
2Weh3/16	1,168	2,288	$0,478 \pm 0,0033$	$0,455 \pm 0,032$	$0,373 \pm 0,024$
2Bl1	0,245	2,288	$0,088 \pm 0,0003$	$0,096 \pm 0,008$	$0,079 \pm 0,006$
Bl1/2	0,266	2,231	$0,076 \pm 0,0003$	$0,106 \pm 0,011$	$0,087 \pm 0,008$
Bl1/6b	0,858	2,231	$0,194 \pm 0,0008$	$0,343 \pm 0,051$	$0,281 \pm 0,040$

Die Gleichung zur Berechnung des Urangehaltes lautet (JONCKHEERE, 1995):

$$[\text{U}] = \left[\frac{2 \cdot A_{\text{U}} \cdot [2\text{R}]' \cdot 10^6}{g_{\text{ED}} \cdot [\eta q]_{\text{ED}} \cdot [2\text{R}] \cdot 2\text{R}'_{\text{e,i}} \cdot G_{\text{th}} \cdot g(\text{T}) \cdot \sigma_0 \cdot \theta^{235} \cdot d \cdot N_{\text{A}}} \right] \cdot \frac{\rho_{\text{ED}}}{\Phi} \quad (14)$$

Mit:

A_U = Atommasse von U [~ 238 g/mol]

g_{ED} = Geometriefaktor für den externen Detektor Muskovit [0,5]

N_A = Avogadro'sche Zahl [$6,022 \cdot 10^{23}$ at/mol]

$[\eta q]_{ED}$ = Wirkungsgrad der Spurenzählung für den externen Detektor [$\eta q = 0,908$]

$[2R]$ = Länge der latenten Spaltspuren im Calcit [$23,8 \mu\text{m}$]

$[2R]'$ = Länge der latenten Spaltspuren im Muskovit [$22,5 \mu\text{m}$]

$2R'_{e,i}$ = geätzte Länge der Spaltspuren im Muskovit [$20,5 \mu\text{m}$]

G_{th} = Korrektur der Selbstabschirmung der thermischen Neutronen im IRMM Al-0.1%Au Monitor [0,986]

$g(T)$ = Westcott-Korrekturfaktor [0,977 bei gemäßiger Reaktortemperatur von 28°C]

σ_0 = konventioneller Querschnitt von ^{235}U [$586 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$]

Θ^{235} = Isotopen-Häufigkeit von ^{235}U [0,00720]

d = Dichte von Travertin [$2,1\text{-}2,2 \text{ g/cm}^3$]

ρ_{ED} = Spaltspurdichte [n/cm^2]

Φ = thermische Neutronenfluenz [$10^{17}/\text{cm}^2$]

Zunächst wurde bei der Bestimmung der Uran-Gehalte nach JONCKHEERE (1995) die Dichte für Calcit ($2,7 \text{ g/cm}^3$) eingesetzt, da Travertin hauptsächlich aus Calcit aufgebaut ist. Doch die berechneten Uran-Gehalte sind alle um 25 % niedriger als die aus den TIMS-Messungen (Tabelle 7.3). Da sich aus den Auflichtuntersuchungen mit dem Mikroskop aber zeigte, daß die eingebetteten Körner nicht aus Calcit-Einkristallen bestehen, sondern aus Clustern mehrerer Körner (Abb. 7.20), darf in diesem Fall nicht mit der Dichte von Calcit gerechnet werden. Die Dichte von Travertin (Gestein) mit $2,1$ bis $2,2 \text{ g/cm}^3$ (FRANK, pers. Mitt.) ist ca. 20 bis 25 % niedriger als die für Calcit. Mit der Dichte von Travertin zeigt sich eine gute Übereinstimmung der ^{238}U -Gehalte aus den Spaltspuren und der TIMS. Die Proben von Bilzingsleben zeigen deutliche Unterschiede (10 bis 80 %) der Uran-Gehalte aus den Spaltspur- und den TIMS-Untersuchungen - ein weiteres Indiz für die inhomogene Uran-Verteilung.

7.2. Datierung der Travertine

Bei der Probenaufbereitung kann neben der reinen karbonatischen Phase der Travertine auch Detritus (Tonminerale) angelöst werden. Dabei wird terrigenes ^{230}Th freigesetzt. Der Anteil an terrigenem ^{230}Th kann anhand des Radionuklids ^{232}Th abgeschätzt werden, wobei jedoch einige Annahmen gemacht werden müssen (FRANK, 1997). Um sehr genaue Datierungen vornehmen zu können, ist es jedoch besser, den terrigenen Anteil so zu minimieren, daß keine Korrektur notwendig ist. Mit der Mikrobeprobungstechnik wurden Bereiche im Travertin beprobt, die sowohl primär gebildet (Mikrit und Sparit) als auch weitgehend frei von Detritus sind. Die Aufbereitung zur Bestimmung der ^{232}Th -Konzentrationen ist zeitaufwendiger als die Bestimmung der Al-Werte, dem zweithäufigsten Element (neben Si) in den Tonmineralen. Deshalb können vorab Proben mit hohen Al-Gehalten aussortiert werden. Dabei können die Al-Gehalte ohne großen Aufwand mit Hilfe der AAS gemessen werden. Wie in den Abbildungen 7.21 und 7.22 für die Travertinvorkommen von Bad Langensalza und Burgtonna (Südfeld) dargestellt, ist eine klare Beziehung zwischen den gemessenen ^{232}Th und Al-Gehalten, sowohl der Gesamtgesteine, als auch der Mikrite (Abb. 7.22) zu erkennen.

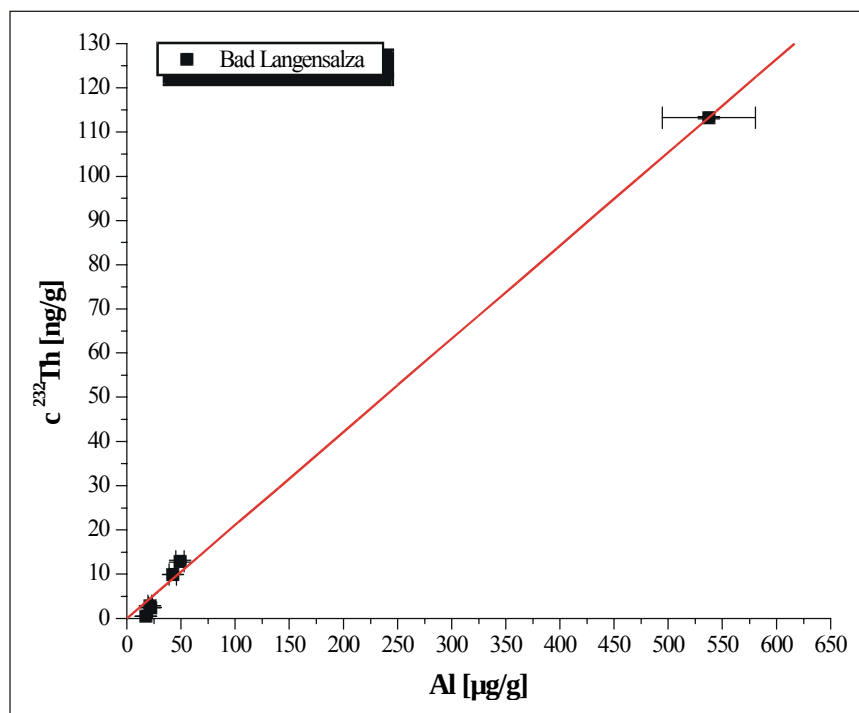


Abbildung 7. 21 Beziehung von ^{232}Th und Al der Proben von Bad Langensalza.

Die Travertine von Bilzingsleben dagegen (Abb. 7.23) zeigen keine lineare Korrelation zwischen Al und ^{232}Th . Es zeigt sich aber, daß die beiden Profile von Bilzingsleben sehr geringe Gehalte an ^{232}Th und Al haben, was auf eine geringe Verunreinigung mit Detritus zurückgeht.

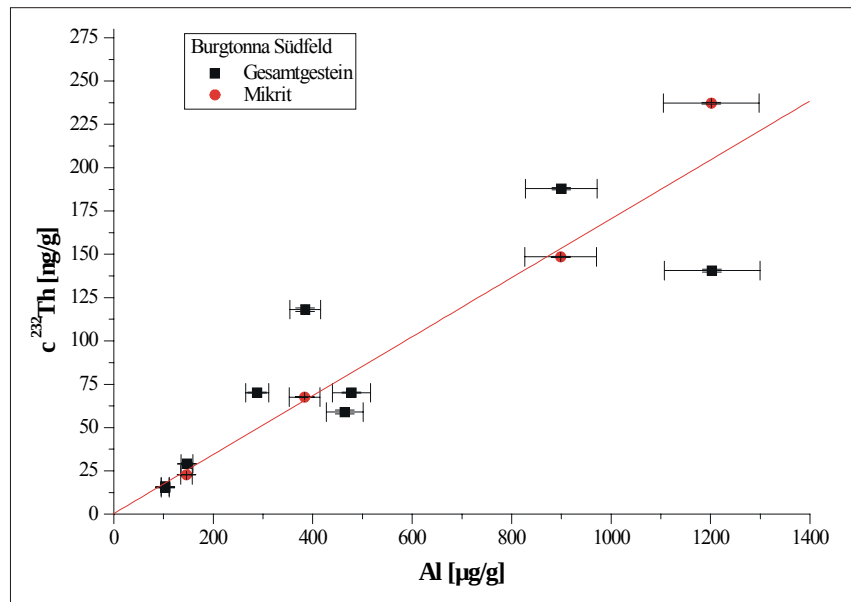


Abbildung 7. 22 Beziehung zwischen ^{232}Th und Al der Gesamtgesteins- und Mikritproben von Burgtonna - Südfeld.

In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse der Th/U-Datierung der vier Travertinvorkommen einzeln diskutiert und mögliche Zusammenhänge der Ergebnisse mit stratigraphischen und morphologischen Merkmalen der Vorkommen und Proben überprüft.

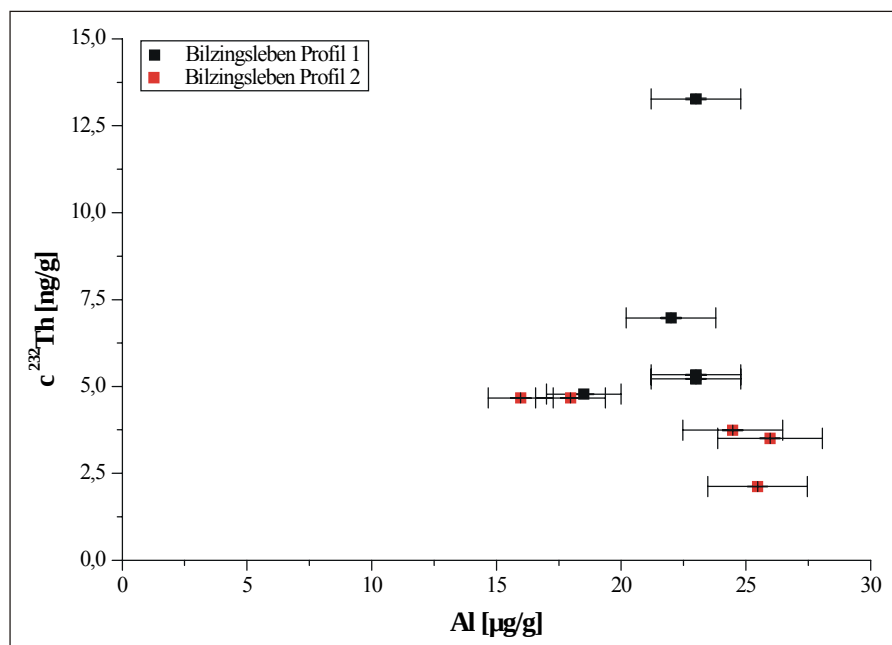


Abbildung 7. 23 Keine sichtbare Beziehung zwischen Al und ^{232}Th der Proben von Bilzingsleben.

7.2.1. Bad Langensalza

Bad Langensalza ist der „jüngste“ Travertinsteinbruch, der in dieser Arbeit untersucht wurde. Bei jungen Travertinen, wie es bei Bad Langensalza der Fall ist, ist radiogenes ^{230}Th in so geringen Mengen aus dem Zerfall von ^{234}U nachgewachsen, daß keine wirklichen Mikroproben meßbar sind. Daher wurden ca. 200 mg Probenmaterial aus den zuvor charakterisierten Probenstrukturen aufbereitet. Wenngleich eine Mikrobeprobung entsprechend des entwickelten Verfahrens nicht möglich war, wurde doch versucht Bereiche zu beproben, die eine sehr dichte Mikrit bzw. Sparit-Struktur zeigen, so daß man von näherungsweise Mikroproben ausgehen kann.

Betrachtet man die Konzentration von ^{232}Th im Profil von Bad Langensalza in Abb. 7.24, so zeigt die oberste Probe eine 12-fach höhere ^{232}Th -Konzentrationen als die übrigen. Ursache hierfür ist ein hoher Gehalt an Verunreinigungen. Direkt über dieser Probe befindet sich ein humoser Boden (Abb. 7.24 links). Möglicherweise haben Sickerwässer Tonminerale (Alumosilikate) von dieser Schicht in die Porenräume der darunterliegenden Karbonatschicht verlagert. Anhand der ^{232}Th -Konzentrationen ist es möglich, den terrigenen Anteil an ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th zu bestimmen und eine Korrektur der gemessenen Aktivitäten durchzuführen (Anhang A1).

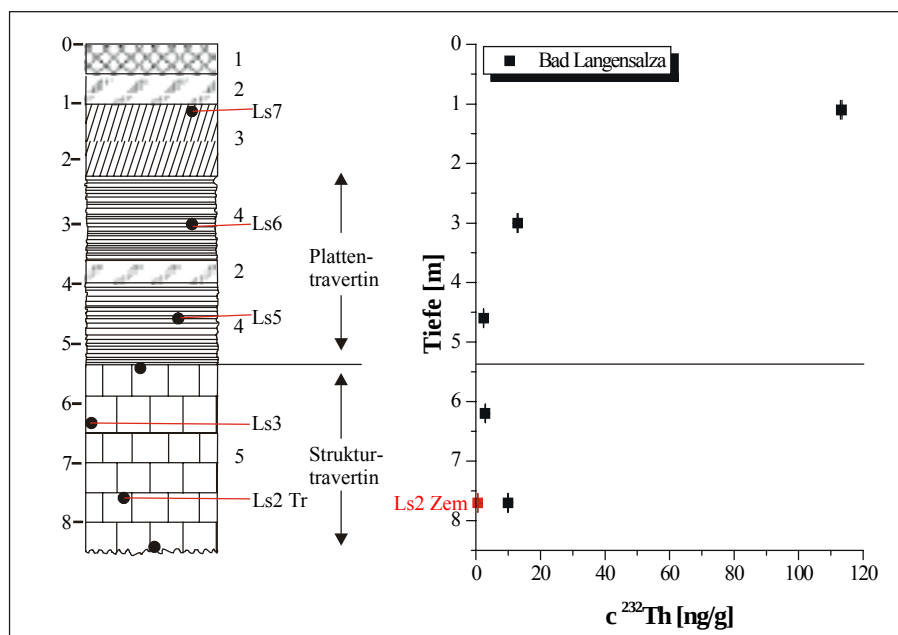


Abbildung 7. 24 Konzentration von ^{232}Th im Profil von Bad Langensalza. Links abgebildet ist die Profilskizze von Bad Langensalza, mit 1- rezente Humuszone, 2- fossile Humus-(Boden-) zonen, 3- Moos-, Stengeltravertin, 4- geschichteter Plattentravertin, 5- fester Struktur-, Banktravertin. Travertinoberkante bei 0 m.

In Abbildung 7.25 sind sowohl die korrigierten als auch die unkorrigierten Aktivitäten von ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U aufgetragen und es zeigt sich, daß diese Korrektur nur bei der stark ver-

unreinigten Probe Ls7 eine Rolle spielt. Bei den Proben Ls2, Ls3, Ls5 und Ls6 ist deutlich zu erkennen, daß die Korrektur der terrigenen Anteile zu vernachlässigen ist, da die korrigierten und unkorrigierten Werte fast keinen Unterschied zeigen.

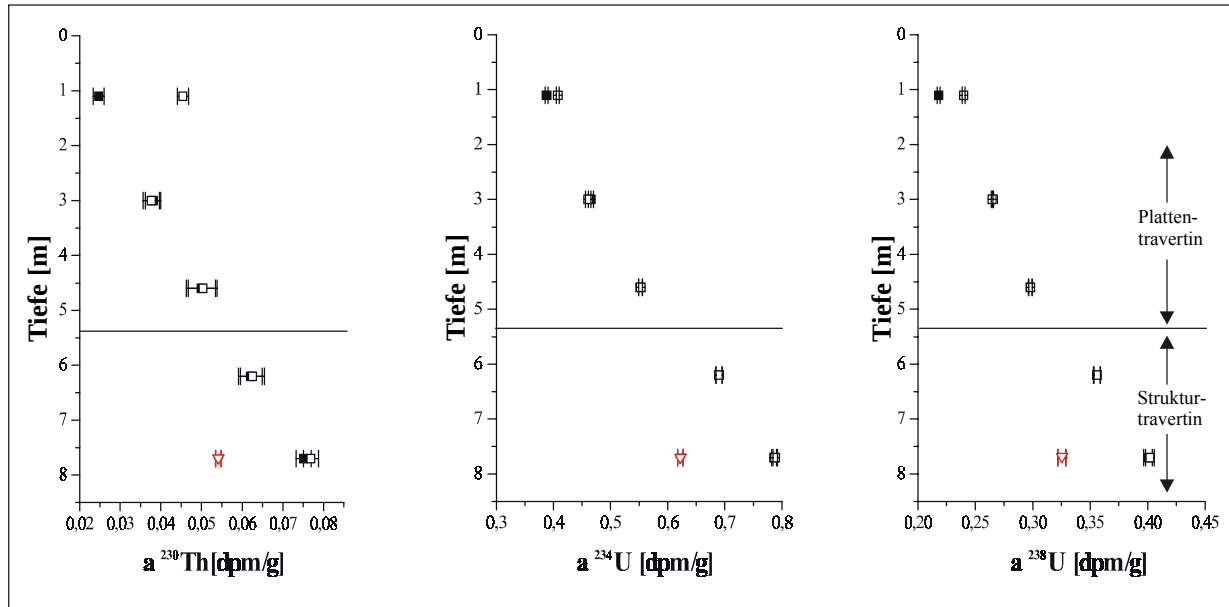


Abbildung 7. 25 Vergleich der korrigierten (ausgefüllte Symbole) und unkorrigierten (offen Symbole) Aktivitäten von Bad Langensalza. Probennummern sind in Abb. 7.24 eingetragen. Das rote Dreieck stellt die untersuchte Porenzementprobe dar. Travertinoberkante bei 0 m.

Es zeigt sich ein deutlicher Trend in den Aktivitäten und Aktivitätsverhältnissen. Die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (AU, Abb. 7.26) nehmen von 1,96 (Ls2) auf 1,77 (Ls7) ab, die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (Abb. 7.26) von 0,095 auf 0,064. Während die Abnahme der Th/U-Verhältnisse eindrucksvoll eine Abnahme des Alters mit zunehmender Höhe nahelegt, muß für die Veränderung der Uranisotope eine andere Ursache gesucht werden. Die AU's zeigen eine deutliche Veränderung, die mit einem Texturwechsel in 5,4 m Tiefe einhergeht. Geht man davon aus, daß die Textur mit dem Aufbaumechanismus verknüpft ist, so würde die Uranisotopie eine Veränderung der Uranquelle des Grundwassers nahelegen, zumal auch die Uran-Konzentration zurückgeht.

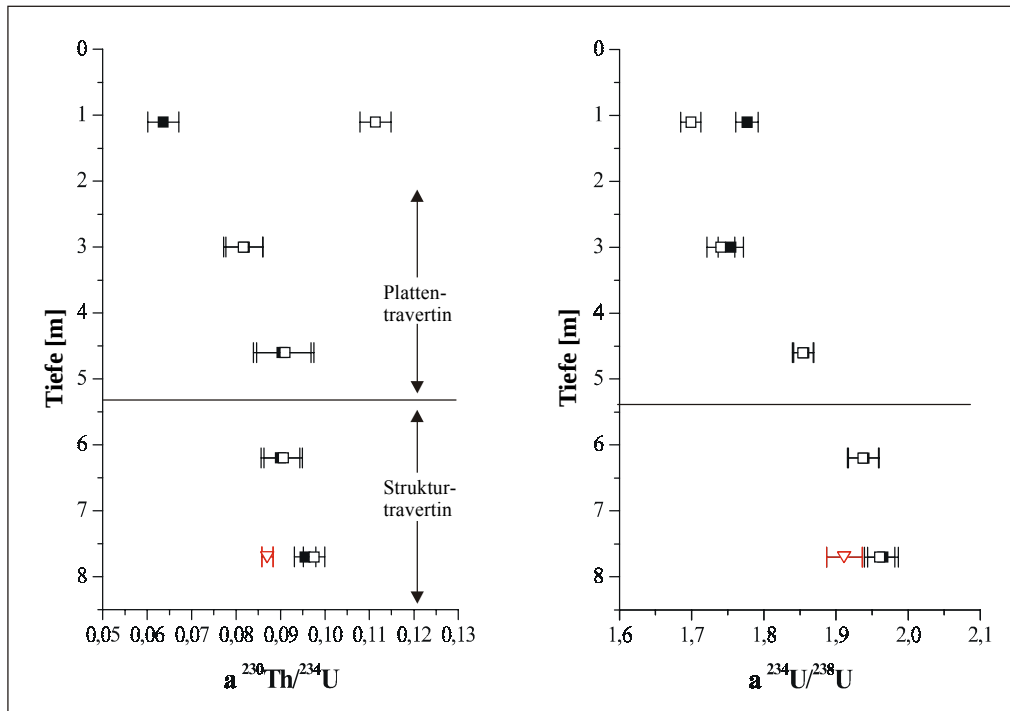


Abbildung 7. 26 Korrigierte (ausgefüllte Symbole) und unkorrigierte (offene Symbole) Aktivitätsverhältnisse von Bad Langensalza. Probennummern siehe Abb. 7.24. Auch hier stellt das rote Dreieck den untersuchte Porenzement dar. Travertinoberkante bei 0 m.

Aus den Aktivitätsverhältnissen (AU und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) werden die Alter der einzelnen Travertinproben entsprechend Gleichung 12 berechnet. Der dichte Strukturtravertin (Ls2 und Ls3) weist ein mittleres Alter von $10,5 \pm 0,5$ ka auf (Abb. 7.27). Die nächste Probe aus dem geschichteten Plattentravertin (Ls5b) ist mit $10,2 \pm 0,8$ ka gleichalt. Die nächsten beiden Proben (Ls6 und Ls7) zeigen mit $8,7 \pm 0,5$ ka und $7,1 \pm 0,4$ ka deutlich jüngere Alter. Mit der Probe Ls7 endet die Travertinbildung, da auf diese Travertinschicht eine humose Bodenzone und der rezente Boden folgen (Abb. 6.9). Die Probe Ls7 ist die einzige der untersuchten Proben, bei der sich das korrigierte Alter deutlich vom unkorrigierten Alter unterscheidet. Bei allen anderen Proben zeigt sich kein signifikanter Altersunterschied infolge der ^{232}Th -Korrektur.

Der Porenzement der Probe Ls2 ist mit $9,8 \pm 0,14$ ka deutlich jünger als der „Mikrit/Sparit“-Anteil. Dies ist dadurch zu erklären, daß Sickerwässer erst nach Verfestigung des Travertins durch diesen geflossen sind und der Porenzement deshalb zeitlich später aus diesen Sickerwässern entstanden ist. Dies ist auch aus den Sr- und Mg-Gehalten der drei Phasen zu ersehen und wurde im Abschnitt 7.1.1 (Abb. 7.17 a) vorgestellt.

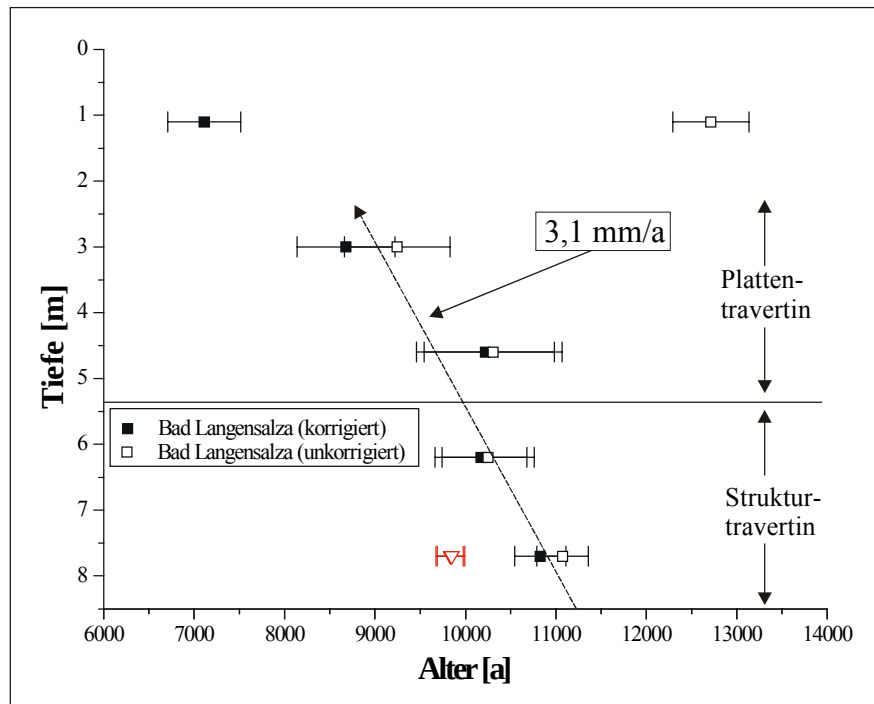


Abbildung 7. 27 Korrigierte (ausgefüllte Symbole) und unkorrigierte (offene Symbole) Alter von Bad Langensalza. 3,1 mm/a entspricht der Wachstumsrate der unteren 5,5 m des Travertins. Das rote Dreieck stellt den untersuchten Porenzement dar. Probennummern siehe Abb. 7.24. Travertinoberkante bei 0 m.

Aus den gewonnenen Altern zeigt sich ein sehr schnelles Wachstum für die unteren 5,5 m des Struktur- und Plattentravertins mit einer Wachstumsrate von 3,1 mm/a. Möglicherweise änderte sich die Wachstumsrate des Travertins von Bad Langensalza beim Wechsel des Travertintyps von Struktur- zu geschichtetem Plattentravertin, doch ist dies aus den vorliegenden Daten noch nicht ersichtlich.

Die neuen Messungen bestätigen die Bildung der Travertine von Bad Langensalza im Frühholozän. Zusätzlich zeigte sich erstmals eine Änderung der Wachstumsbedingungen bei der Bildung der Travertine.

7.2.2. Burgtonna

Mit den Proben aus Burgtonna wurde die neue Mikro-Beprobungstechnik überprüft. Dazu wurden Radionuklidmessungen sowohl an Gesamtgesteinsproben, als auch an den primären Phasen Mikrit oder Sparit (Beprobung siehe Kapitel 5) durchgeführt. Da in Burgtonna Proben aus zwei Abbaufeldern (Süd- und Nordfeld, Abb. 6.9) genommen wurden, werden diese gesondert betrachtet.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die ^{232}Th -Konzentrationen aus den Gesamtgesteinsmessungen und der Mikrit-Phase sowohl aus dem Süd- (Abb. 7.28), als auch aus dem Nordfeld (Abb. 7.29) aufgetragen.

Im Vergleich zu Bad Langensalza weist dieser Fundplatz höhere ^{232}Th -Konzentrationen auf. Der Gehalt an ^{232}Th der Proben aus Burgtonna (bis 200 ng/g, Abb. 7.28 und 7.29) ist deutlich höher als in den Proben von Bad Langensalza (um 10 ng/g, Abb. 7.24). Das bedeutet, daß bei den Proben von Burgtonna die Korrektur auf Detritus einen größeren Anteil ausmacht.

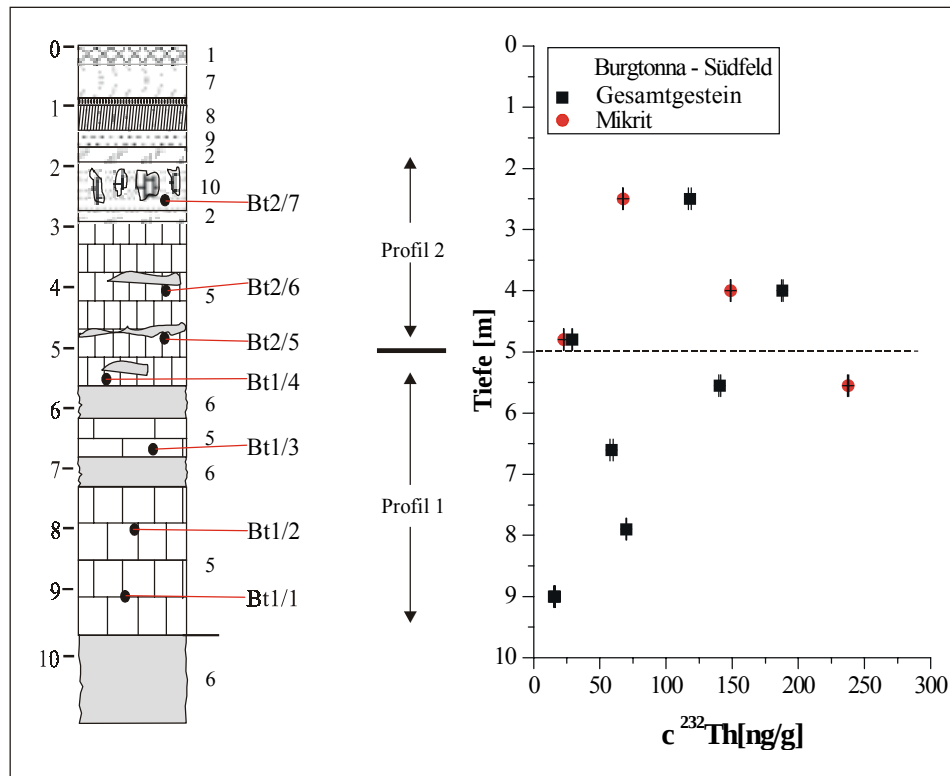


Abbildung 7. 28 Vergleich der ^{232}Th -Konzentrationen von Gesamtgestein und primärer Phase im Profil von Burgtonna – Südfeld. Im linken Profil des Südfeldes bedeuten 1- rezente Humuszone, 2- fossile Humus-(Boden-) zone, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 7- Löß, Fließlöß, 8- lössig, lehmig mit Travertinsand und Hangschutt, 9- Travertinsand, 10- Lockertravertin mit Charasanden und Strukturtravertin. Travertinoberkante ist bei 0 m.

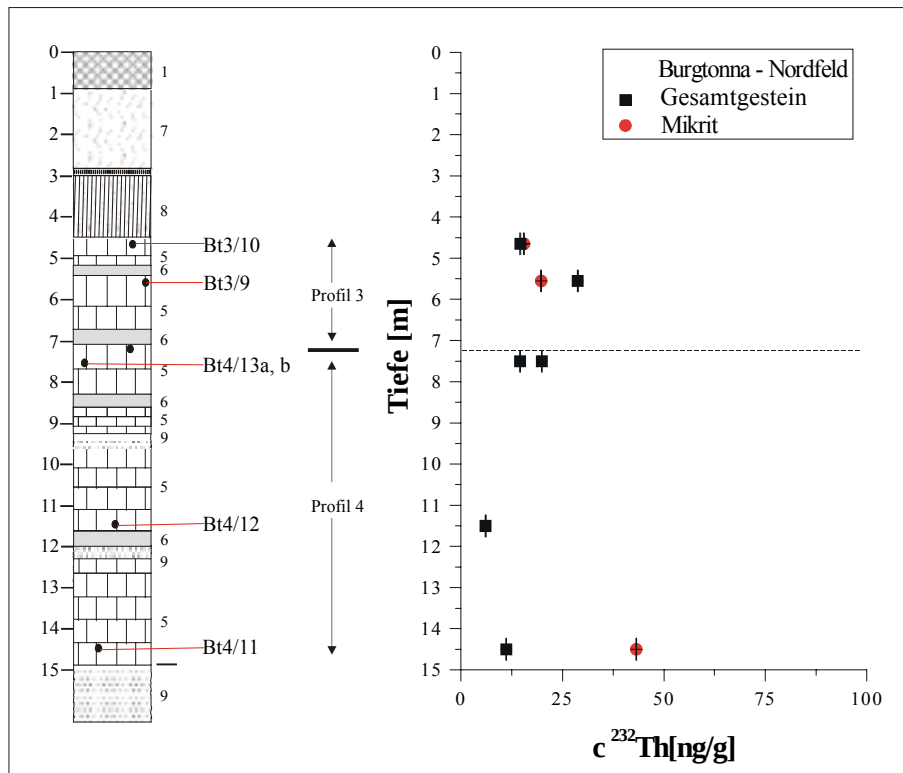


Abbildung 7. 29 Vergleich der ^{232}Th -Konzentrationen von Gesamtgestein und primärer Phase im Profil von Burgtonna – Nordfeld. Im linken Profil des Nordfeldes bedeuten 1- rezente Humuszone, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 7- Löß, Fließlöß, 8- lössig, lehmig mit Travertinsand und Hangschutt, 9- Travertinsand. Travertinoberkante ist bei 0 m.

In beiden Profilen zeigen die Mikrit-Phasen von zwei Proben (Bt1/4 und Bt4/11) deutlich höhere ^{232}Th -Gehalte als die Gesamtgesteine. Während der Bildung der Mikrite kann Detritus zusammen mit der primären Phase abgelagert worden sein. Der Mikrit der Probe Bt1/4 enthält 250 ng/g ^{232}Th . Dies entspricht einer Menge von 10 ng ^{232}Th bei einer Probenmenge von 40 mg. Bei einem ^{232}Th -Gehalt von etwa 12 μg in 1g Detritus, bedeutet dies etwa 1 mg Detritus auf 40 mg Probenmaterial. Bei dieser Probe (Bt1/4) blieb nach der Lösung im Labor ein unlöslicher Rest von etwa 1 mg zurück, der zusammen mit dem Mikrit im Travertin eingebaut wurde. Dabei kann dieser Rest oberflächlich angelöst worden sein und diese ^{232}Th -Gehalte erzeugt haben.

Die ^{232}Th -Korrektur der Einzelmessung setzt verschiedene Annahmen voraus. Einerseits wird angenommen, ^{232}Th stamme nur aus nichtkarbonatischen Verunreinigungen und ferner, daß das $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis in diesen Verunreinigungen dem Verhältnis der Erdkruste entspricht. Alternativ kann an kogenetischen Phasen einer Probe versucht werden, ein ^{232}Th -freies Alter auch ohne diese Annahmen zu bestimmen. Diese Verfahren werden als Isochronen-Verfahren nach Rosholt oder „Rosholt Typ-I“ Diagramme (LUDWIG & TITTERINGTON, 1994) bezeichnet.

Bei Rosholt-Diagrammen werden die Aktivitäten der Radionuklide von ^{234}U , ^{238}U und ^{230}Th auf ^{232}Th normiert gegeneinander aufgetragen (Abb. 7.30). Aus der Steigung der Mischungsgeraden kann ein auf Detritus korrigiertes Alter für die Probe bestimmt werden.

An den Proben Bt2/5 und Bt2/7 konnten mit Hilfe des Mikro-Beprobungsverfahrens verschiedene Phasen identifiziert und analysiert werden. Da diese Phasen näherungsweise kogenetisch sind, wurden Rosholt-Plots erstellt, um ^{232}Th -freie Alter zu erhalten.

In den Abbildungen 7.30 und 7.31 sind die Rosholt-Isochronen für diese detritisch verunreinigten und porösen Proben (Bt2/5 und Bt2/7) dargestellt. Diese beiden Proben weisen mehrere Komponenten (Internsediment, Mikrit und eine Mischung aus beiden) auf.

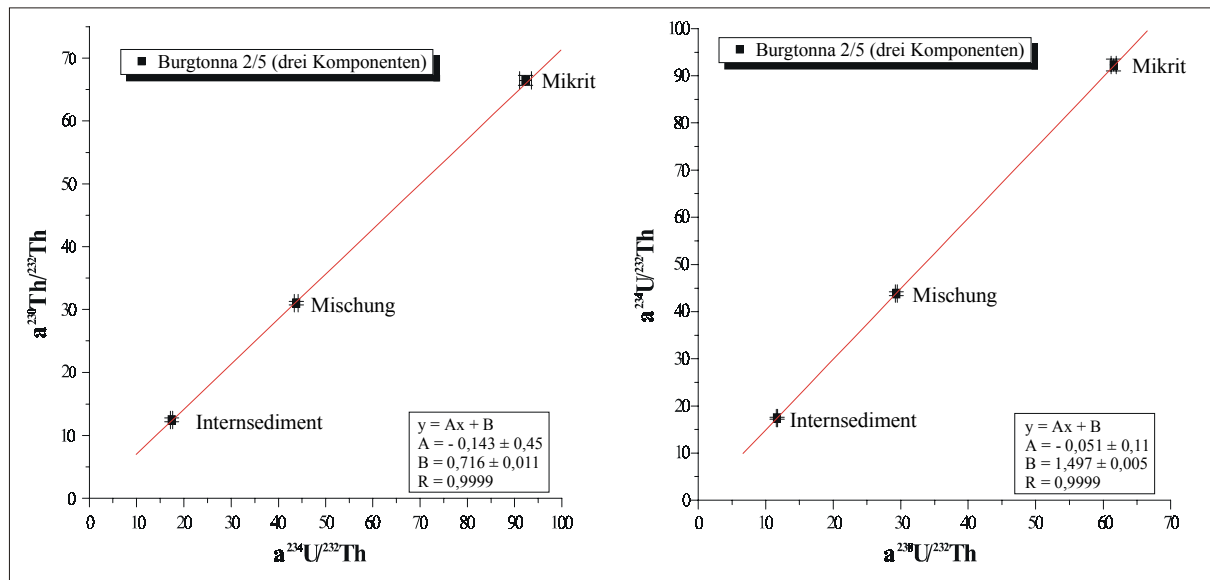


Abbildung 7. 30 Rosholt-Isochronen der Probe Bt2/5 aus drei verschiedenen Komponenten

Aus den Steigungen der Mischungsgeraden ergeben sich für die Probe Bt2/5 ein Alter von $123,8 \pm 3,4$ ka und für die Probe Bt2/7 von $102,3 \pm 0,95$ ka. Diese Mischungsalter stimmen mit den Einzelaltern der jeweiligen primären Phase (Abb. 7.32) überein. Es konnte damit gezeigt werden, daß die Messung der primären Phasen und geringfügige ^{232}Th -Korrekturen mit einfachsten Annahmen die gleichen Alter liefern, wie mittels Rosholt-Isochronen.

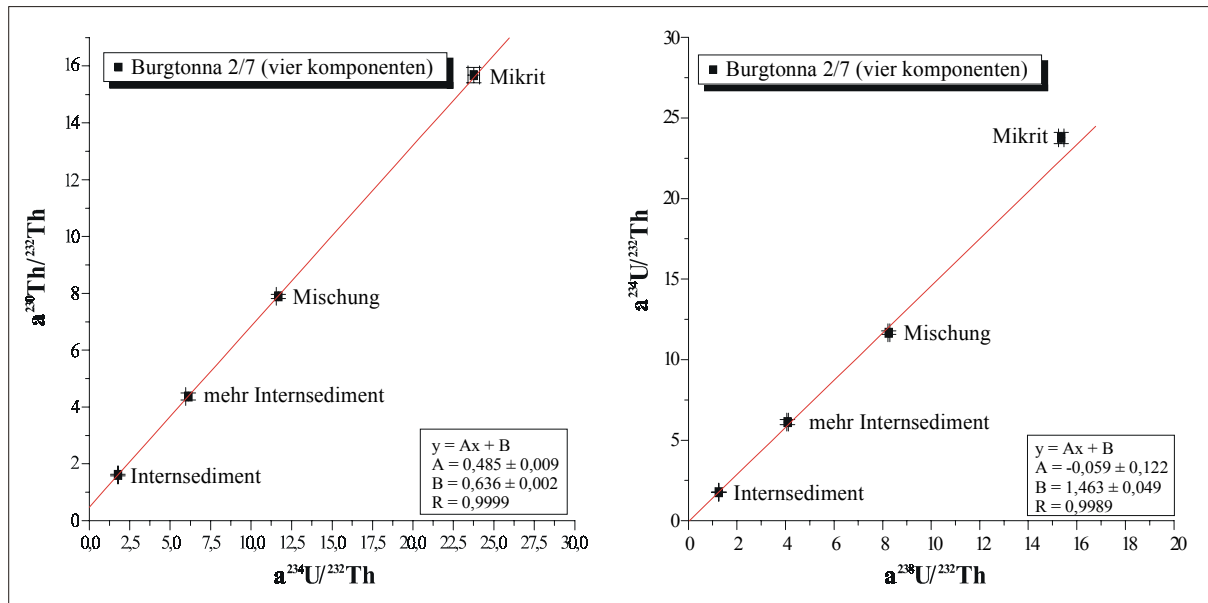


Abbildung 7.31 Rosholt-Isochronen der Probe Bt2/7 aus vier verschiedenen Komponenten

Die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Alter (korrigiert und unkorrigiert) für das Süd- und das Nordfeld sind in Abb. 7.32 und 7.33 dargestellt.

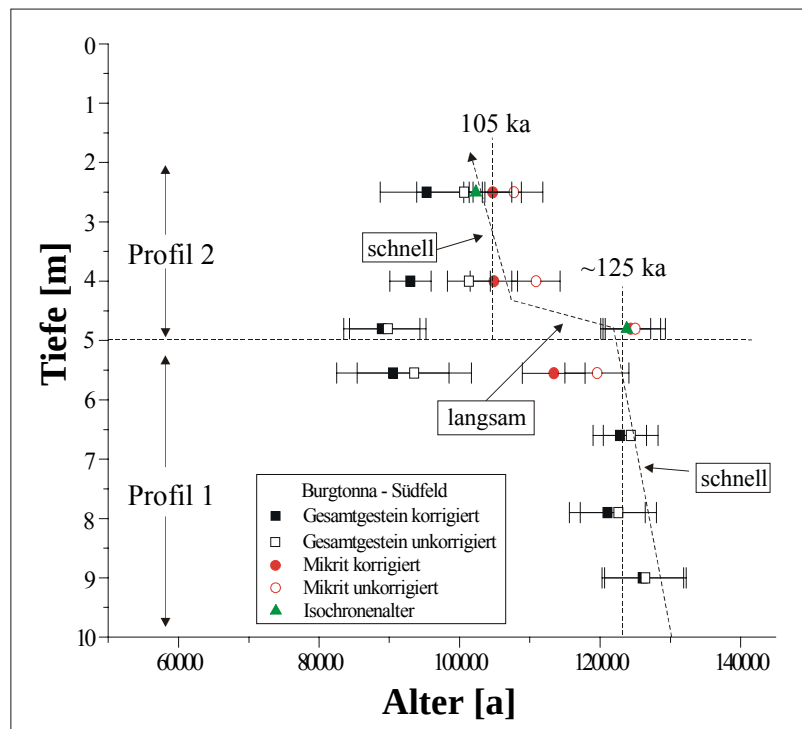


Abbildung 7.32 Korrigierte und unkorrigierte Gesamtgesteinsalter und Alter der primären Phasen für das Südfeld. Probennummern siehe Abb. 7.28. Die Wachstumsraten betragen etwa 1,0 bis 1,3 mm/a (schnell) und 0,1 mm/a (langsam). 0 m entspricht der Travertinoberkante.

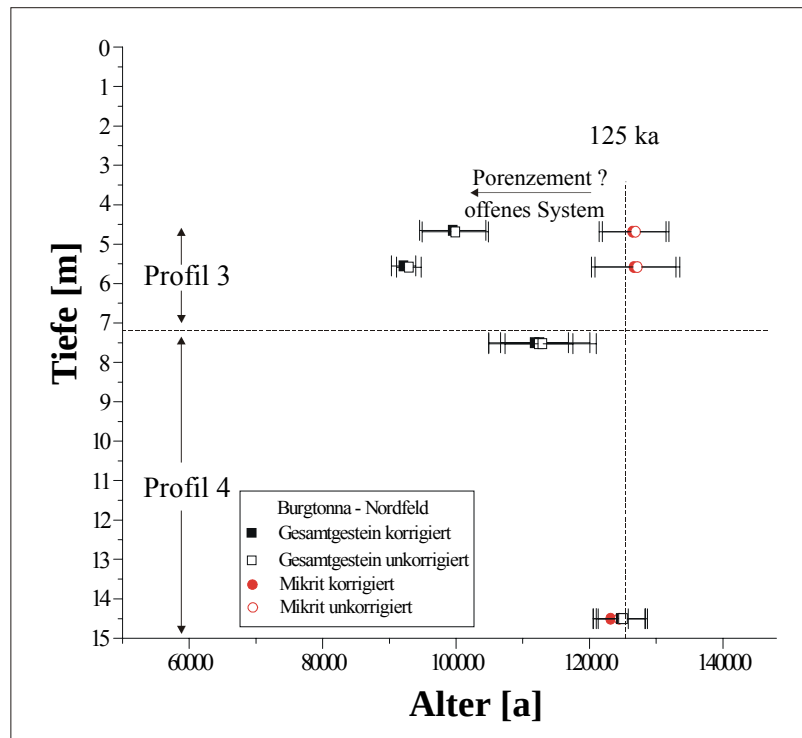


Abbildung 7.33 Korrigierte und unkorrigierte Gesamtgesteinsalter und Alter der primären Phasen für das Nordfeld. Probennummern siehe Abb. 7.29. Die Wachstumsrate beträgt etwa 2,2 mm/a. 0 m entspricht der Travertinoberkante.

Die primären Phasen zeigen immer größere bzw. identische Alter als die Gesamtgesteine. Zum Beispiel ergibt sich für die obersten 4 m im Nordfeld (Profil 3) ein Alter von 125 ka für die Mikrite, während die Gesamtgesteinsproben ein mittleres Alter von 95 ka aufweisen (Abb. 7.33).

Dieser Altersunterschied beträgt etwa 30 ka, was einen beträchtlichen Unterschied zwischen Gesamtgestein und Mikrit ausmacht. Dies könnte auf eine Mischung der Gesamtgesteine aus den primären Phasen und sekundären Phasen, wie eventuell Porenzement, zurückzuführen sein. Diese Phase muß deutlich jünger sein als die primäre Phase, um diesen Unterschied zwischen Gesamtgestein und Mikrit hervorzurufen. Porenzemente konnten nur mikroskopisch untersucht werden. Es war aber nicht möglich, mit der Mikro-Beprobung Bereiche, die nur aus Porenzement bestehen, zu beproben und zu analysieren. Auch aus den Spurenelementuntersuchungen und der Kathodolumineszenz konnte kein Hinweis auf eine sekundäre Lösung gewonnen werden, die einen Einfluß auf eine der drei Karbonat-Phasen gehabt haben könnte und dadurch diesen Altersunterschied erklärt. Aufgrund der oben dargestellten Ergebnisse und der mineralogischen und mikroskopischen Untersuchungen wird ersichtlich, daß die Alter der primären Phase die Bildungsalter der Travertine darstellen.

Deutlich erkennt man für das Südfeld zwei Wachstumsstadien, das ältere Wachstumsstadium zeigt Mikrit-Einzelalter von $113,4 \pm 4,3$ ka und $124,4 \pm 4,1$ ka und das jüngere von $104,9 \pm 3,4$ ka und $104,7 \pm 4,0$ ka. Im Nordfeld dagegen tritt nur das ältere Wachstumsstadium mit Altern von $123,2 \pm 3,7$ und um 126 ka auf.

Aus den Messungen mit der neuen Mikrobeprobungstechnik ergibt sich ein neues Bild der Entstehungsgeschichte für die Travertine von Burgtonna. Durch die Datierung der primären Phasen ist es möglich geworden, den Beginn (125 ka, MIS 5.5) und das mögliche Ende der Travertinbildung (105 ka, MIS 5.3) festzulegen. Durch den Anstieg der Temperaturen vom Glazial (MIS 6) zum letzten Interglazial (MIS 5, genauer 5.5) kam es wieder zu verstärkter Aktivität im Boden (Huminsäure-Abbau) und zu höherer CO_2 -Produktion. Dadurch konnte mehr CaCO_3 aus dem Muschelkalk gelöst werden und damit begann die Bildung von Travertin vor 125 ka. Dieser Beginn der Travertinbildung ist sowohl im Südfeld, als auch im Nordfeld vorhanden. Danach stoppte das Travertinwachstum im Südfeld, möglicherweise aufgrund der Kälte-Episode 5.4, für welches es im Gelände jedoch keine Anzeichen gibt. Es ist deshalb auch möglich, daß sich der Travertin im Südfeld mit einer Wachstumsrate von 1 bis 1,3 mm/a gebildet hat und es während der Kälte-Episode nur zu einer langsameren Travertinbildung mit einer Wachstumsrate von 0,1 mm/a gekommen ist, was aber mit den neuen Daten nicht genau aufgelöst werden kann. Der Travertin im Nordfeld zeigt nur Alter um 125 ka mit einer Wachstumsrate von 2,2 mm/a.

Während der Kälte-Episode verlangsamte die CO_2 -Produktion im Boden und damit auch das Travertinwachstum. Um 105 ka zeigt Profil 2 dann wieder verstärkte Travertinbildung, welche nach der Kälte-Episode im Interstadial (5.3) durch erneutes Einsetzen des Huminsäure-Abbaus und der CO_2 -Produktion stattfindet. Nach 105 ka endet wahrscheinlich das Travertinwachstum im Südfeld von Burgtonna, da dort keine jüngeren Alter gefunden wurden. Das Nordfeld dagegen zeigt nur ein Wachstum vor etwa 125 ka in beiden Profilen.

In Abbildung 7.33 sind die Alter der primären Phasen zusammen mit den Gesamtgesteinsaltern in einem Isochronendiagramm dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Rückgang der Streuung der gewonnenen Aktivitätsverhältnisse und damit eine Präzisierung der Alter durch die direkte Messung der primär gebildeten Phasen.

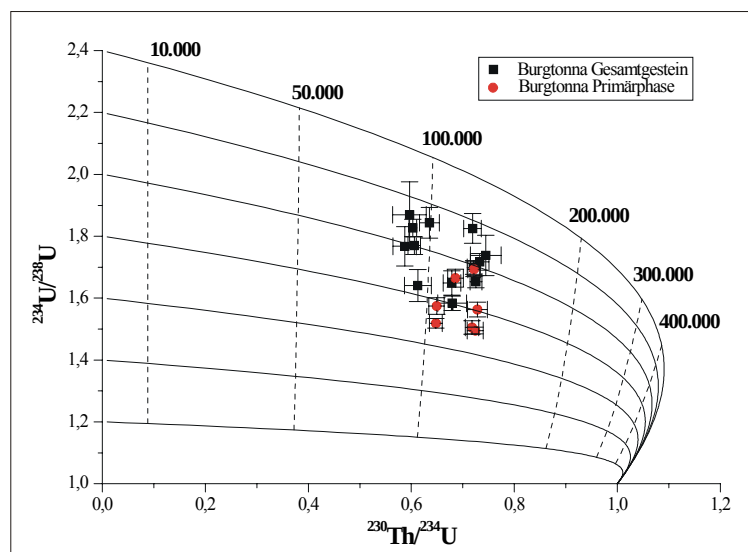


Abbildung 7. 34 Isochronendiagramm mit den Gesamtgesteinen (schwarz) und den primären Phasen (rot) von Burgtonna.

7.2.3. Weimar-Ehringsdorf

Der Travertin von Weimar-Ehringsdorf ist in einen Unteren und einen Oberen Travertin gegliedert. Die beiden Travertinschichten sind durch den Pariser Horizont voneinander getrennt. Insgesamt wurden elf Mikrit/Sparit-Proben, 1 Gesamtgesteinsprobe und 4 Porenzemente hinsichtlich ihrer Radionuklidgehalte und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Alter untersucht. Der Untere und der Obere Travertin werden im Folgenden getrennt betrachtet und miteinander verglichen.

Die ^{232}Th Konzentrationen sowohl des Unteren als auch des Oberen Travertins schwanken zwischen 10 und 180 ng/g, wobei die Proben 2Weh1/4 und 2Weh2/11 (unter dem Pariser Horizont) im Unteren Travertin und die Proben 2Weh3/12 und 2Weh3/15 hohe Gehalte an ^{232}Th zeigen (Abb. 7.35). Betrachtet man dazu die korrigierten und unkorrigierten Aktivitäten (Abb. 7.36) und Aktivitätsverhältnisse (Abb. 7.37), so spielt bei diesen Proben die Korrektur der Aktivitäten von ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U eine bedeutende Rolle (1,5 bis 2,5 %). Bei den anderen Proben spielt sie dagegen keine Rolle.

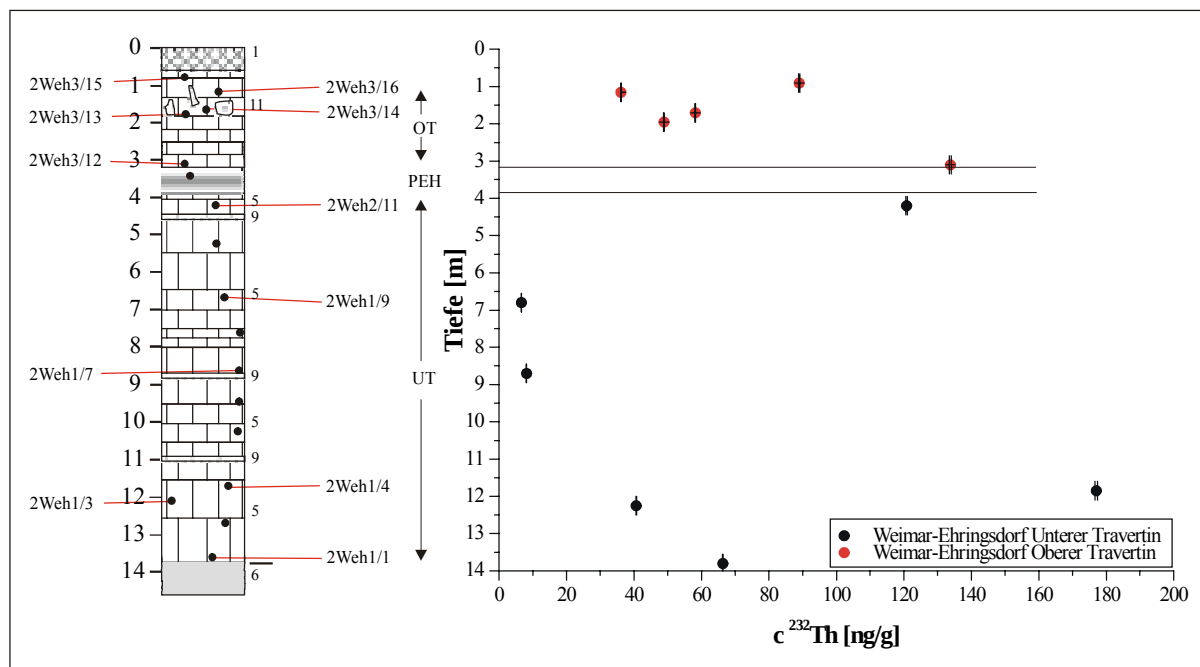


Abbildung 7.35 ^{232}Th -Konzentrationen der primären Phasen im Unteren und Oberen Travertin von Weimar-Ehringsdorf. Im linken Profil bedeuten 1- rezente Humuszone, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 9- Travertinsand und 11- verschiedene Travertinvarianten, wie Banktravertin, grottiger Travertin, Lockertravertin und Travertinsanden; UT = Unterer Travertin, OT = Oberer Travertin und PEH = Pariser Horizont. Bei 0 m ist die Travertinoberkante.

Die Aktivitäten der Radionuklide ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U sind im Unteren und Oberen Travertin nahezu konstant (Abb. 7.36), zeigen aber eine gewisse Variation einiger Proben (mit einem Stern markiert). Auch die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (Abb. 7.37) zeigen ähnliche Schwankungen derselben Proben.

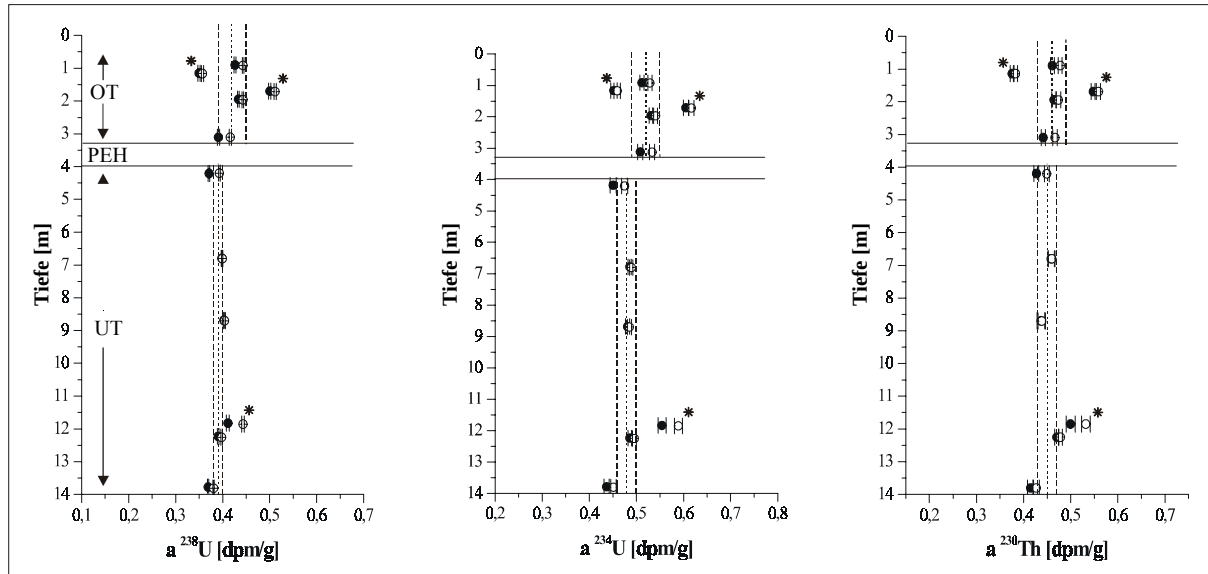


Abbildung 7. 36 Aktivitäten der Radionuklide ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U von Weimar-Ehringsdorf. Offene Symbole bedeuten auf Detritus unkorrigierte und geschlossene Symbole auf Detritus korrigierte Werte. Mit einem Stern markierte Werte zeigen eine deutliche Variation zum bestimmten Mittelwert (gepunktete Linie), die gestrichelten Linien sind die Fehler des Mittelwertes. Travertinoberkante bei 0 m.

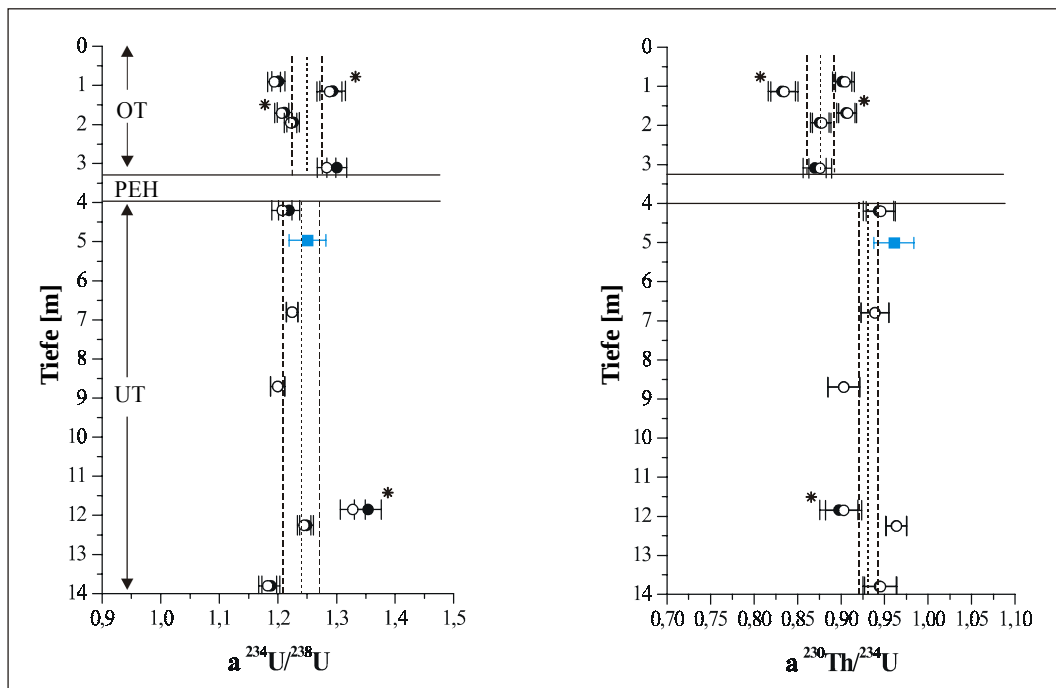


Abbildung 7. 37 Aktivitätsverhältnisse $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ von Weimar-Ehringsdorf; offen = unkorrigiert und geschlossen = korrigiert. Die blau eingezeichnete Probe entspricht den Ergebnissen von Rosholt-Typ I-Isochronen wie sie von FRANK (1997) gemessen wurde. Probenbeschriftung siehe Abbildung 7.35. Die mit einem Stern markierten Proben entsprechen den Proben, die in den Aktivitäten eine Variation zeigen. Gepunktete und gestrichelte Linien sind die Mittelwerte und deren Fehler. Travertinoberkante bei 0 m.

Mit zunehmendem Alter nimmt die Diagenesewahrscheinlichkeit zu, was auf geringfügige Veränderungen im Systems zurückzuführen ist. Es kommt deshalb zu Schwankungen in den Aktivitäten und Aktivitätsverhältnissen. Eine Erklärung für diese Variationen der mit einem Stern markierten Proben (Abb. 7.36 und 7.37), ist auch mit den neuen Ergebnissen nicht zu finden. Denn die Proben zeigen weder in den Spurenelementen eine ungewöhnliche Verteilung, noch konnte die Kathodolumineszenz Hinweise auf diagenetische Veränderungen geben. Einzig die Struktur der Probe 2Weh3/16 mit makroskopischen (Schlieren von unterschiedlicher Farbe) und mikroskopischen Inhomogenitäten war deutlich komplexer als die der übrigen. Mit den gewonnenen Ergebnissen ist es aber schwierig eine genaue Erklärung für diese Schwankungen zu finden.

Für den Unteren Travertin ergibt sich ein Mittelwert für das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,239 \pm 0,027$ und für das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,932 \pm 0,012$. Für den Oberen Travertin ergeben sich Mittelwerte von $1,247 \pm 0,024$ für das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis und von $0,876 \pm 0,015$ für das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis. Eine von Frank (1997) bestimmte Isochrone an kogenetischen Proben aus Weimar-Ehringsdorf liefert $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,254 \pm 0,017$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,961 \pm 0,017$, die mit den Aktivitätsverhältnissen dieser Arbeit übereinstimmen (blauer Punkt in Abb. 7.37). Aus den vorliegen Radionukliddaten ergeben sich für den Unteren Travertin Mikrit-Einzelalter von 202 bis 260 ka und für den Oberen Travertin von 172 bis 220 ka (Abb. 7.38), die ebenfalls eine signifikante Variation in den Altern zeigen.

Berechnet man aus den Mittelwerten der Aktivitätsverhältnisse mittlere Alter für den Unteren und den Oberen Travertin, so erhält man für den Unteren Travertin 236 ± 13 ka und für den Oberen Travertin 198 ± 10 ka. Beide Travertinschichten liefern ein Bildungsalter im marinen Isotopenstadium 7.

Der Vergleich des Gesamtgesteinsalters aus dem Unteren Travertin (Probe 2Weh1/9) mit dem entsprechenden Mikritalter zeigt im Fehler keine signifikanten Altersunterschiede, was in Anbetracht des hohen Alters und damit des relativ großen Fehlers, nicht ungewöhnlich ist. Für das Gesamtgestein wurde ein Alter von 226 ± 18 ka und für die primäre Phase ein Alter von 244 ± 15 ka bestimmt.

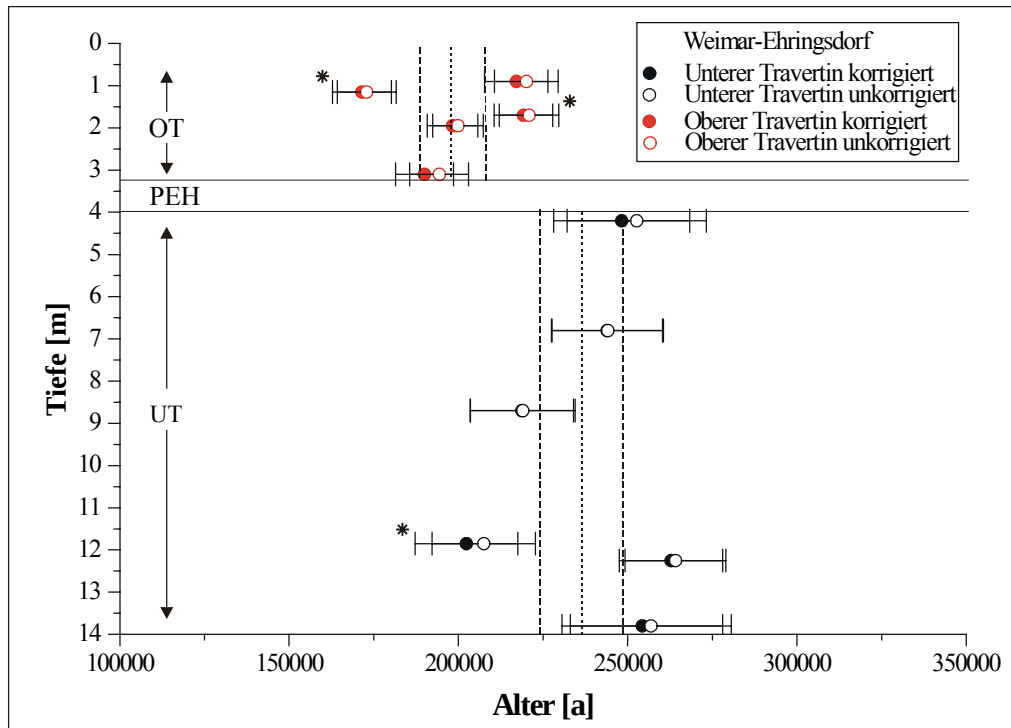


Abbildung 7. 38 Die Alter der primären Phasen des Unteren und Oberen Travertins von Weimar-Ehringsdorf. Mit einem Stern sind die Alter markiert, die von den Mittelwerten (gepunktete Linien) variieren. Gestrichelte Linien sind die Fehler der Mittelwerte. Travertinoberkante bei 0 m.

In Weimar-Ehringsdorf konnten zusätzlich noch vier Porenzemente aus dem Unteren Travertin untersucht werden. Es ergeben sich Einzelalter der Zemente, die den Altersbereich von 186 bis 260 ka überdecken (Abb. 7.39). Die Alter der Porenzemente zeigen eine ähnliche Variation wie die Mikritalter des Unteren Travertins. Aus den Mittelwerten der AU's ($1,260 \pm 0,048$) und der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse ($0,914 \pm 0,013$) ergibt sich ein mittleres Alter der Porenzemente von $220,4 \pm 14$ ka. Dies spricht für eine Bildung zur selben Zeit wie die Travertine ähnlich der Ergebnisse in Bad Langensalza.

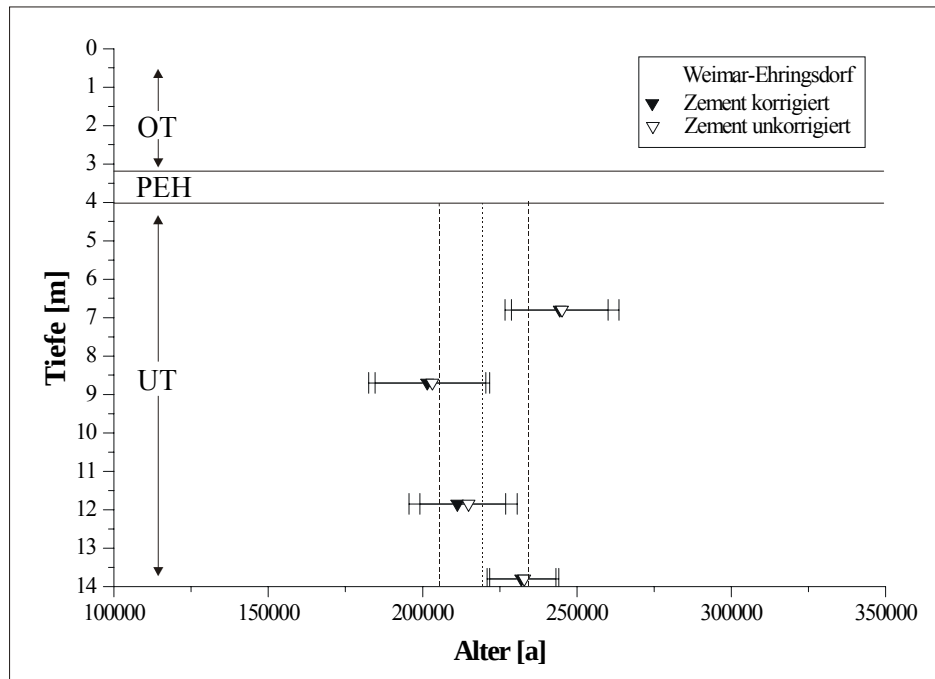


Abbildung 7. 39 Die Alter von vier untersuchten Porenzementen. Die Variationen entsprechen etwa denen der Alter der primären Phasen. Die gepunktete und gestrichelten Linien sind der Mittelwert und seine Fehler. Die Travertinoberkante ist bei 0 m.

Aus der Schwankungsbreite der Alter des Unteren und des Oberen Travertins ergibt sich für den Unteren Travertin eine Wachstumsrate von 0,45 mm/a und für den Oberen Travertin von 0,15 mm/a. Die höheren Wachstumsraten von Bad Langensalza und Burgtonna mit etwa 1-2 mm/a (Burgtonna) bis 3 mm/a (Bad Langensalza) legen eine ähnliche Wachstumsgeschwindigkeit für Weimar-Ehringsdorf nahe. Aufgrund der schlechteren Zeitauflösung dieses Vorkommens werden die Wachstumsraten aber unterschätzt, da für Travertine Wachstumsraten von 1 bis 10 mm/a (Kapitel 2) erwartet werden.

Die Alter der beiden Travertinschichten von Weimar-Ehringsdorf liegen im marinen Isotopenstadium 7 (186 bis 242 ka, BASSINOT et al., 1996). Dieses Isotopenstadium besteht aus drei Interstadialen (7.5, 7.3 und 7.1) und zwei Stadialen (7.4 und 7.2). Das Alter des Unteren Travertins mit 236 ka legt eine Bildung zu Beginn des Isotopenstadiums 7, in der Warmphase 7.5 nahe. Auf diese Warmphase folgt eine stark einschneidende Kälte-Episode, Stadium 7.4. Das Klimaminimum dieser Kaltphase liegt bei etwa 225 ka. Das Alter des Oberen Travertins ergibt mit 198 ka eine Bildung während des Isotopenstadiums 7, in der Warmphase 7.3. Da sich der Pariser Horizont stratigraphisch zwischen dem Unteren und dem Oberen Travertin befindet, könnte er dem Stadial 7.4 zugeordnet werden. Der Pariser Horizont stellt mit tonigen Schluffen, Geröllen und Grobschuttlagen einen Horizont dar, der Material enthält, welches aus Abtragungsmaterial des nahen Hanges besteht. Teilweise ist dieses Material durch karbonatreiche Wässer, die einsickerten, travertinisiert worden. Die Spurenelementuntersuchungen zwischen Oberen und Unteren Travertin haben aber keine geochemischen Auswirkungen des Pariser Horizontes auf den Unteren Travertin gezeigt.

7.2.4. Bilzingsleben

In Bilzingsleben sollte die zeitliche Einteilung der Travertinterrassen I, II, III und IV nach MANIA (1997, Abb. 6.7) mit Hilfe der Th/U-Ungleichgewichtsdatierung überprüft werden. Kathodolumineszenzuntersuchungen der Proben aus diesen Terrassen zeigen, daß die Proben der Terrassen I und III durch nachträgliche Prozesse, wie Diagenese oder Verwitterung nicht verändert wurden, während die Proben aus den Terrasse II und IV diagenetische Veränderungen aufweisen. Möglicherweise sind die Veränderungen, die in den Terrassen II und IV sichtbar sind, nach IVANOVICH & HARMON (1992) auf zwei oder drei fluviale Erosionsereignisse zurückzuführen.

Da sich auf der Travertinterrasse II von Bilzingsleben der paläolithische Fundhorizont mit archäologisch bedeutenden Artefakten, wie Steinwerkzeugen und Schädelresten, befindet, wurden hauptsächlich Proben aus dieser Terrasse genommen und untersucht. Dabei handelt es sich um neun Proben aus zwei Profilen. Sowohl an diesen als auch an den Proben der übrigen Terrassen wurde die neue Mikrobeprobungstechnik angewendet.

Wie in Abbildung 7.40 dargestellt zeigen beide Profile der Terrasse II sehr geringe Gehalte an ^{232}Th mit Werten unter 15 ng/g für die Proben des Profils 1 und unter 5 ng/g für die Proben des Profils 2. Auch die Proben der Terrassen I, III und IV zeigen niedrige Konzentrationen an ^{232}Th (3 bis 36 ng/g). Aus diesem Grund spielt die detritische Korrektur bei den Aktivitäten der Radionuklide ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U keine Rolle.

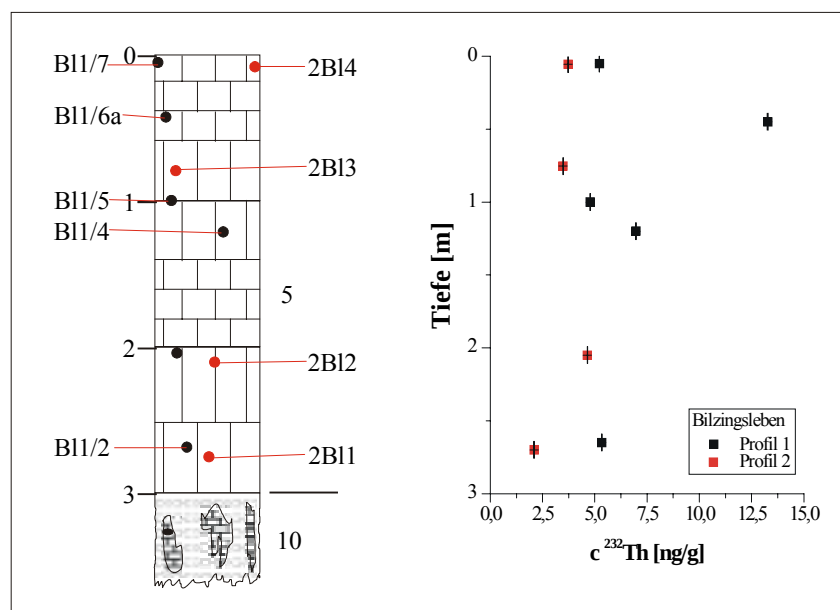


Abbildung 7. 40 Vergleich der ^{232}Th -Konzentrationen von Gesamtgestein und primärer Phase im Profil von Bilzingsleben, Terrasse II. Im linken Profil bedeuten 5- fester Struktur-, Banktravertin, 10- Lockertravertin mit Charasanden und Strukturtravertin. Die Travertinoberkante ist bei 0 m.

Die Aktivitätsverhältnisse von $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AU) und Aktivitäten zeigen in beiden Profilen relativ konstante Werte (Abb. 7.41). Variationen sind auch hier, wie in Weimar-Ehringsdorf mit den bisherigen Ergebnissen schwer zu erklären. Da aber hier die Kathodolumineszenz und teilweise auch die Spurenelementuntersuchungen einen Einfluß durch eine sekundäre Lösung aufweisen, ist ein möglicher Uranaustausch in beiden Profilen nicht ausgeschlossen.

Dabei zeigen beide Profile $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse, die größer als 1,0 sind, was z.B. in einer Urananreicherung und im Nachwachsen von ^{234}U ins Gleichgewicht mit dem Mutternuklid ^{238}U begründet sein kann.

Aus den Mittelwerten der AU's (Profil 1: $1,258 \pm 0,027$, Profil 2: $1,272 \pm 0,017$) und der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (Profil 1: $1,140 \pm 0,016$, Profil 2: $1,086 \pm 0,045$) beider Profile und den vorliegenden Erkenntnissen einer Diagenese (Abschnitt 7.1.1.) lassen sich für Profil 1 und Profil 2 keine sinnvollen Alter mehr berechnen.

Auch mit Hilfe von Rosholt-Isochronen konnte weder für Profil 1 noch für Profil 2 ein ^{232}Th -freies Alter bestimmt werden. Für Profil 1 ergeben sich aus den Rosholt-Isochronen ein $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,150 \pm 0,044$ ($R = 0,9983$) und ein $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,181 \pm 0,028$ ($R = 0,9970$) und für Profil 2 von $1,163 \pm 0,036$ ($R = 0,9919$) für das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis und von $1,329 \pm 0,015$ ($R = 0,9999$) für das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis.

Das initiale $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis beträgt bei einem geschätzten Alter von 350 ka etwa 1,6 bis 1,9, was einen vergleichbaren Bereich mit den heutigen Uranaktivitätsverhältnissen von zwei nahegelegenen Quellwässern liefert. Die Hohenborn-Quelle hat ein Uranaktivitätsverhältnis von $1,570 \pm 0,011$ und die Gründelsloch-Quelle von $1,294 \pm 0,014$. Möglicherweise haben sich die Aktivitätsverhältnisse in den Proben durch einen Uranaustausch oder im Quellwasser mit der Zeit verändert.

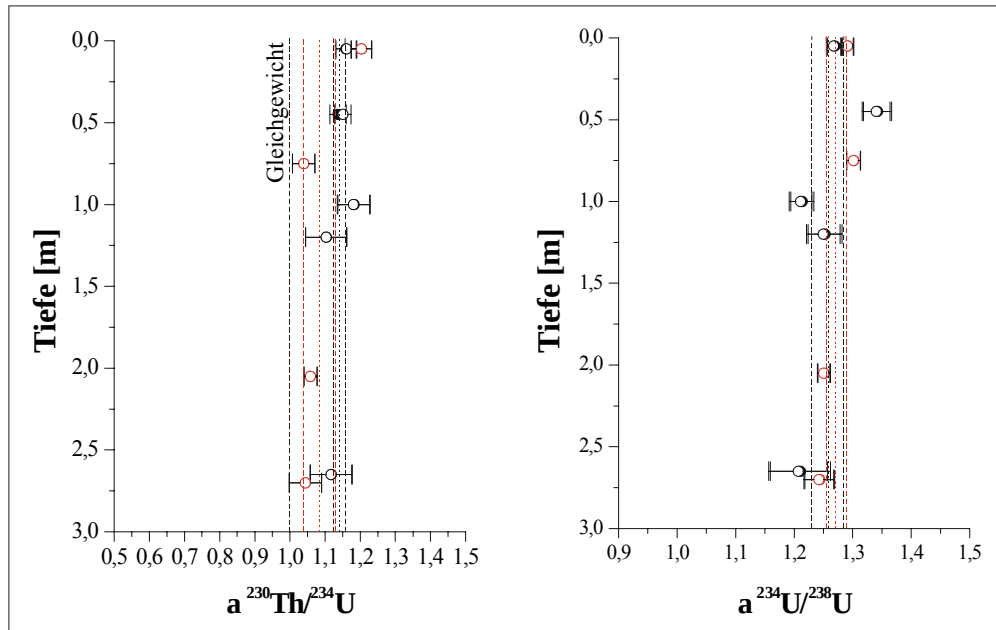


Abbildung 7.41 Die Aktivitätsverhältnisse $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ von Bilzingsleben Terrasse II. Offene Symbole stehen für unkorrigierte und geschlossene Symbole für korrigierte Verhältnisse. Die gepunktete Linie ist der Mittelwert der Aktivitätsverhältnisse und die gestrichelten Linien die Fehler des Mittelwertes. Schwarze Symbole stellen Profil 1 und rote Profil 2 dar. Die Travertinoberkante ist bei 0 m.

Betrachtet man die Aktivitätsverhältnisse der Terrassen I, III und IV, so zeigen sich auch hier Werte um 1,0 für die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ - und Werte um 1,2 bis 1,3 für die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (Abb. 7.42). Die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse betragen $0,972 \pm 0,041$ für Terrasse I, $1,025 \pm 0,021$ und $1,026 \pm 0,018$ für Terrasse III und $0,979 \pm 0,037$ für Terrasse IV. Die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse liegen bei $1,255 \pm 0,039$ für Terrasse I, $1,327 \pm 0,019$ und $1,300 \pm 0,014$ für Terrasse III und $1,287 \pm 0,036$ für Terrasse IV. Die Aktivitätsverhältnisse sind vergleichbar mit den Werten der beiden Profile der Terrasse II. Da aber bisher zu wenig Daten für die Terrassen I, III und IV vorliegen und ein möglicher Uranaustausch bei allen untersuchten Terrassen vorliegen kann, wie im Abschnitt 7.3 anhand eines Uran-Austauschmodells gezeigt wird, sind keine präzisen Altersaussagen möglich.

Außerdem befindet man sich mit $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnissen nahe dem radioaktiven Gleichgewicht (um 1,0) in einem kritischen Bereich. Dieser Bereich reagiert sehr sensitiv auf geringste Veränderungen in den $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Werten (von 1,00 auf 1,05) mit erheblichen Änderungen der Alter (bis zu ± 70 ka). Aus diesem Grund können keine Altersaussagen in Bezug auf eine stratigraphische Ordnung dieser Terrassen von Bilzingsleben mehr getroffen werden.

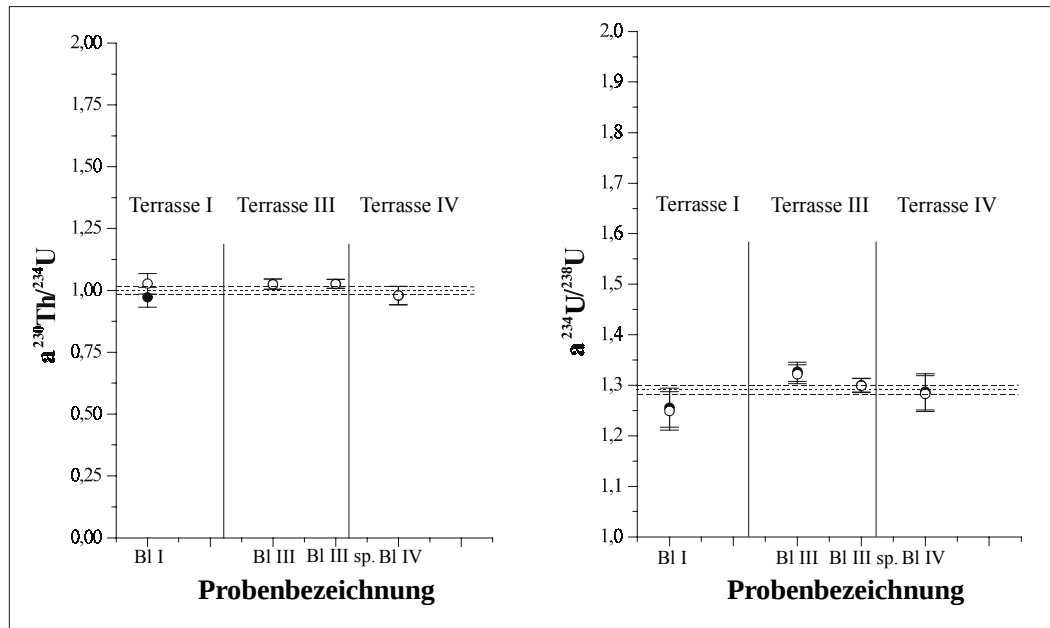


Abbildung 7. 42 Die Aktivitätsverhältnisse der Terrassen I, III und IV von Bilzingsleben. Offene Symbole bedeuten unkorrigierte und geschlossene Symbole korrigierte Verhältnisse. Die gepunktete Linie stellt den Mittelwert der Aktivitätsverhältnisse und die gestrichelten Linien den Fehler des Mittelwertes.

7.3. Archäologische Relevanz der neuen Datierungsergebnisse

Vergleicht man die neugewonnenen Alter der Fundplätze aus dem Thüringer Becken mit den bisherigen Alter von HARMON et al (1980), BRUNNACKER et al. (1983), BLACKWELL & SCHWARCZ (1986) und SCHWARCZ et al. (1988), so ergibt sich daraus ein neues Bild für die Chronologie der Travertine in Mitteldeutschland. Die neuen und die alten Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 zusammen aufgelistet.

Tabelle 7.4 Bisherige radiometrische und in dieser Arbeit (dick) mit der TIMS bestimmte Daten der vier Vorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben. UT = Unterer Travertin, OT = Oberer Travertin.

Vorkommen	Alter [ka]	Autoren
Bad Langensalza	8,5 bis 15,4	BRUNNACKER et al. (1983)
	6,7 bis 11,1	diese Arbeit
Burgtonna	92 bis 118	BRUNNACKER et al. (1983)
	101 bis 131	diese Arbeit
Weimar-Ehringsdorf - UT	> 400 bis 68	BRUNNACKER et al. (1983)
	178 bis 356	BLACKWELL & SCHWARCZ (1986)
	244 bis 102	SCHWARCZ et al. (1988), ESR
	245 bis 279	FRANK (1997)
	223 bis 249	diese Arbeit
Weimar-Ehringsdorf - OT	242 bis 28	BRUNNACKER et al. (1983)
	188 bis 62	BLACKWELL & SCHWARCZ (1986)
	101 bis 150	SCHWARCZ et al. (1988), ESR
	188 bis 208	diese Arbeit
Bilzingsleben	> 320 bis 162	BRUNNACKER et al. (1983)
	216 bis 245	HARMON et al. (1980)
	319 bis 534	SCHWARCZ et al. (1988), ESR
	265 bis > 350	SCHWARCZ et al. (1988)
	> 350	diese Arbeit

Die bisherigen Daten von Bad Langensalza von BRUNNACKER et al. (1983) lieferten Alter für die Travertinbildung von $13,7 \pm 1,6/-1,7$ ka, welches nicht eindeutig dem frühesten Holozän oder dem Weichsel-Spätglazial zuzuordnen ist. Außerdem erhalten sie Alter von $9,2 \pm 0,7$ ka und $9,5 \pm 0,7$ ka. Doch beobachteten Brunnacker et al. (1983) scheinbare „Datenverwerfungen“, da der Travertin mit dem höheren Alter von 13,7 ka in einem Tiefenbereich gefunden wurde der topographisch höher liegt als der Travertin mit den jüngeren Altern von 9,2 und 9,5 ka. Die Autoren ordnen den Travertin von Bad Langensalza dem Zyklus der Karbonatbildung der holozänen Warmzeit zu.

Aus den neuen Altern ergibt sich eine Travertinbildung an der Basis des Aufschlusses mit $10,8 \pm 0,3$ ka zu Beginn des Holozäns und damit in der Warmzeit. Der Beginn der Travertinbildung konnte nicht festgestellt werden, da die Aufschlußbasis nicht der Travertinunterkante entspricht. Es zeigt sich in den unteren 5,5 m ein schnelles Travertinwachstum mit einer Wachstumsrate von 3,1 mm/a. Dabei ändert sich auch der Travertintyp von dichtem Strukturtravertin zu geschichteten Platten- und Moostravertin. Ob sich auch die Wachstumsrate bei diesem Wechsel des Travertintyps ändert, ist aus den bestimmten Altern bisher nicht ersichtlich. Das Wachstum der Travertine endet bei ca. $7,1 \pm 0,4$ ka während des Atlantikums (Klimaoptimum), wobei dieses Alter aufgrund einer starken Korrektur auf Detritus unsicher ist und auch älter sein kann (Abb. 7.43). Alle berechneten Alter ergeben eine stratigraphische Ordnung für das untersuchte Profil von Bad Langensalza. Zusätzlich konnten die Alter weit-
aus präziser bestimmt werden als in der Arbeit von BRUNNACKER et al. (1983).

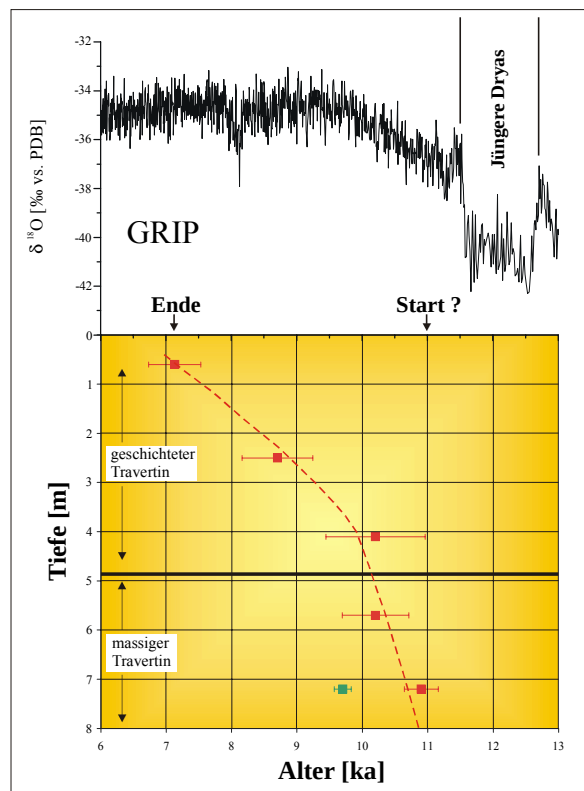


Abbildung 7. 43 Die Alter von Bad Langensalza aufgetragen gegen die Tiefe, zusammen mit der Isotopenkurve des Holozäns aus dem GRIP Eisbohrkern (JOHNSEN et al., 1997, DANSGAARD et al., 1989). Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m.

Alter von Burgtonna liegen bisher nur von BRUNNACKER et al. (1983) vor. Dabei ergaben sich Alter von $104,0 \pm 8,0$ und $111,0 \pm 7,0$ ka, die mit dem Beginn des Stadium 5.3, in der Mitte des letzten Interglazials zusammenfallen. Biostratigraphische Untersuchungen aber ergeben, daß die Bildung des Travertins von Burgtonna schon im Eem (114 bis 127 ka) stattfand (GESANG, 1978, BRUNNACKER et al., 1983).

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern aus den primären Phasen für die Proben an der Basis im Südfeld und vollständig im Nordfeld eemzeitliche Alter von $113,4 \pm 4,4$ ka bis $126,0 \pm 5,7$ ka (Abb. 7.44). Die Proben am Top im Südfeld, im Profil 2, ergeben Alter, die einen Übergang vom Eem mit $124,0 \pm 4,2$ ka zu einem jüngeren Abschnitt im marinen Isotopenstadium 5 (5.3) mit $104,7 \pm 4,0$ ka und $105,0 \pm 3,4$ ka zeigen. Es sind aber keine Anzeichen einer Kälte-Episode (MIS 5.4) im Gelände zu sehen. Deshalb kann im Südfeld nicht eindeutig von zwei getrennten Wachstumsstadien gesprochen werden. Es ist ebenso wahrscheinlich, daß ein kontinuierliches Wachstum mit einer geringeren Wachstumsrate von 1 bis 1,3 mm/a stattfand. Eine weitere Erklärung für die jungen Alter ist die Struktur dieser Travertine. Die Travertinschichten (Schilfstengeltravertin) im Profil 2 sind sehr porös und befinden sich zwischen zwei fossilen Böden und unterhalb des glazialen Deckschichtprofils von Burgtonna. Eine Probe von BRUNNACKER et al. (1983) nahe dieses Deckschichtprofils ergab ein Alter von $101,0 \pm 8,0$ ka. Die jüngeren Alter stellen daher möglicherweise den Übergang zu diesem Deckschichtprofil dar.

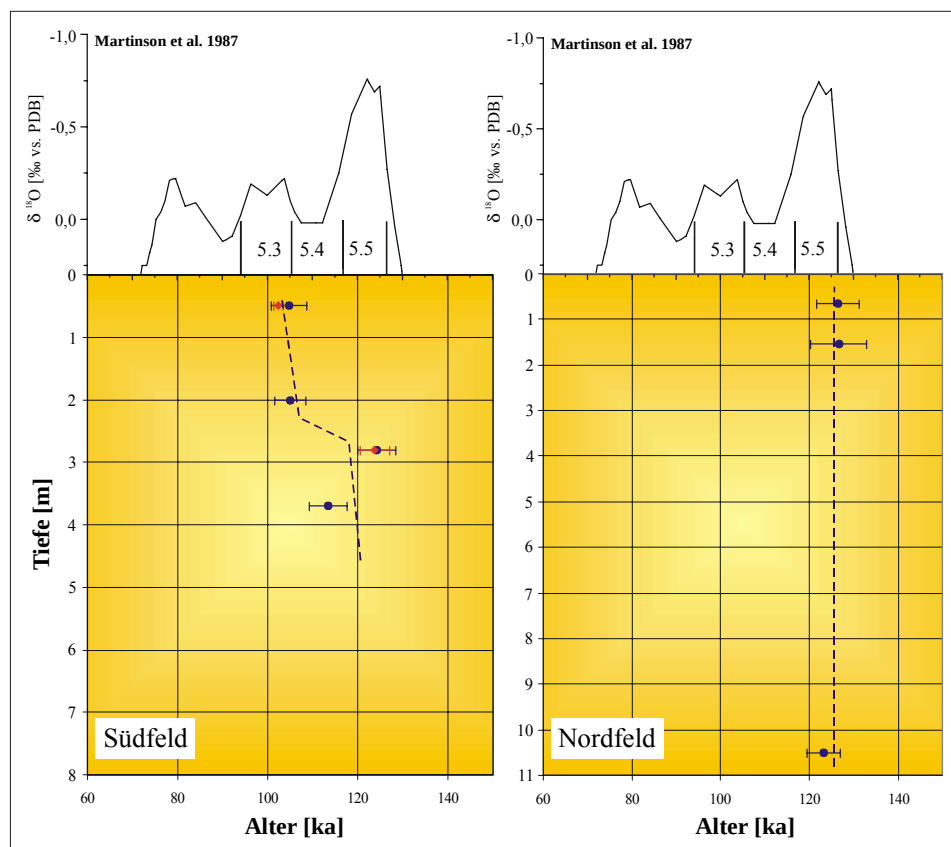


Abbildung 7. 44 Die Alter aus den primären Phasen des Südfeldes und des Nordfeldes von Burgtonna, zusammen mit der Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987); blau = Alter der primäre Phasen, rot = Alter aus Isochrone. Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m.

Durch die neuen Messungen konnte die Entstehung der Travertine von Bad Langensalza und Burgtonna genauer festgelegt werden. Zusätzlich zeigte sich eine interne Altersstruktur in beiden Travertinvorkommen

Für die Archäologie von großer Bedeutung ist nun die zeitliche Einteilung der Travertine von Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben.

Bisherige Untersuchungen hatten für Weimar-Ehringsdorf keine befriedigenden Ergebnisse liefern können. Untersuchungen von BRUNNACKER et al. (1983), BLACKWELL & SCHWARCZ (1986) und SCHWARCZ et al. (1988) ergeben eemzeitliche Alter für den Oberen Travertin und zum Teil auch für den Unteren Travertin (Abb. 7.1). Letzterer zeigt aber auch Alter, die einen Bildung im vorhergehenden Interglazial nahelegen. Dieses würde dem marinen Isotopenstadium 7 entsprechen, wobei dessen Nachweis auf dem Europäischen Kontinent noch nicht eindeutig geführt ist. MANIA (1997) nennt dieses nicht genau nachgewiesene Interglazial „Intrasaale-Warmzeit“. Außerdem war nicht geklärt, ob der Pariser Horizont ein Glazial oder nur eine kurzzeitige Abkühlungsperiode (Stadial) darstellt. In beiden Travertinen wurden Feuerstellen des paläolithischen Menschen, sogenannte Brandschichten und der Schädel eines *Homo erectus*, gefunden.

Die neuen Ergebnisse liefern für beide Travertinschichten Alter, die dem marinen Isotopenstadium 7 entsprechen (Abb. 7.45). Dabei wurde der Untere Travertin mit einem mittleren Alter von 236 ± 13 ka zu Beginn des Stadiums 7 (7.5) und der Obere Travertin mit einem mittleren Alter von 198 ± 10 ka (MIS 7.3) nach einer kurzen, aber einschneidenden Kälteperiode (wahrscheinlich Stadial MIS 7.4), die eventuell durch den Pariser Horizont repräsentiert ist, gebildet. Der Pariser Horizont besteht aus lößigen und tonigen Schluffen, aber auch Grobschutt, der von den nahen Hängen hier abgelagert wurde. Damit ergibt sich eine vollständige Bildung des Travertins von Weimar-Ehringsdorf im Isotopenstadium 7, der „Intrasaale-Warmzeit“.

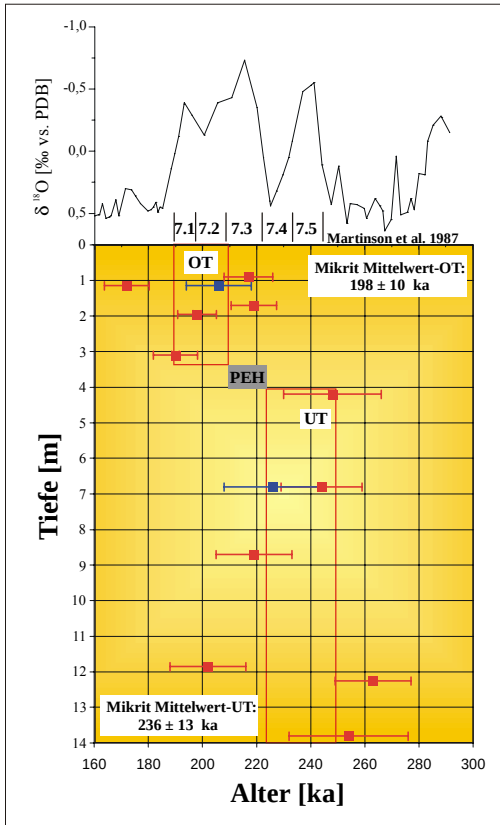


Abbildung 7. 45 Alter der primären Phasen aus Weimar-Ehringsdorf aufgetragen gegen die Höhe. Im oberen Teil der Abbildung ist die Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987) aufgetragen. Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m. OT = Oberer Travertin, UT = Unterer Teavertin und PEH = Pariser Horizont.

Die Frage nach dem Alter von Bilzingsleben II mit dem paläolithischen Fundhorizont hat, nach den neuesten Funden (Bruchstück eines Unterkiefers eines *Homo erectus*), an neuer Bedeutung gewonnen. Dennoch kann mit den Untersuchungen in dieser Arbeit kein chronometrisches Alter angegeben werden, da die Proben dieses Vorkommens eine komplexe Diagenese hatten, die zu Beginn dieses Kapitels ausführlich beschrieben wurde. Bisherige Untersuchungen haben eine große Schwankungsbreite für den Bildungszeitraum der Travertine ergeben. Dieser erstreckt sich von $228 \pm 17/-12$ ka (MIS 7, HARMON et al., 1980), über $243 \pm 43/-29$ ka (MIS 7, BRUNNACKER et al., 1983), wobei hier die Alter von 185 ka bis > 320 ka streuen bis zu den Altern von SCHWARCZ et al. (1988) von 319 ± 40 ka bis > 350 ka (Uranreihen-Datierung) und $374 \pm 84/-55$ und $424 \pm 110/-72$ ka (ESR). Die Alter von SCHWARCZ et al. (1988) sprechen für eine Bildung im MIS 9 oder 11.

Aus den neuen Messungen kann aufgrund der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse, die sich mit 1,0 bzw. 1,1 bis 1,2 nahe dem radioaktiven Gleichgewicht befinden kein sinnvolles Alter berechnet werden. Dennoch kann aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen für Profil 1 und 2 ein Mindestalter von 350 ka für Bilzingsleben abgeleitet werden, da dies bei Einstellen

des radioaktiven Gleichgewichtes auch gleichzeitig die Altersgrenze für die Datierungsmethode ist. Dies bedeutet ein Bildung mindestens im marinen Isotopenstadium 11, welches mit den ESR-Altern von SCHWARCZ et al. (1988) von $374 +84/-55$ und $424 +110/-72$ ka gut übereinstimmt.

Da für die Terrassen I, III und IV keine sinnvollen Alter, die mit der Stratigraphie in Einklang stehen, bestimmt werden konnten, kann die Stratigraphie von Bilzingsleben (Mania, 1997), nach der die Terrasse I das marine Isotopenstadium 13, die Terrasse III das Stadium 9 und die Terrasse IV das Isotopenstadium 7 repräsentieren, nicht bestätigt werden. Um die Stratigraphie von Bilzingsleben zu klären, müssen noch weitere Proben der Terrassen I, III und IV untersucht werden.

Vergleicht man die Aktivitätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AU) aller Fundplätze miteinander und berechnet deren initiale AU's, so ergeben sich Werte von 1,37 bis 2,06.

Terrasse II von Bilzingsleben zeigt initiale AU's unter der Annahme eines Alters von 370 ka von 1,6 bis 1,9. Zwei nahe gelegene Quellwässer ergeben AU's von $1,290 \pm 0,014$ und $1,570 \pm 0,011$. Somit liegen die rekonstruierten AU's in einem vergleichbaren Bereich wie die der Quellwässer. Geht man von einem noch jüngeren Alter aus (ca. 300ka), ergibt sich eine gute Übereinstimmung der AU's. Doch liefern die Ergebnisse der Th/U-Datierung ein Mindestalter von 350 ka, so daß nicht mit jüngeren Altern gerechnet werden kann. Eine solche Abweichung der berechneten initialen AU's von den in den Quellwässern gemessenen, kann einerseits auf Langzeitveränderungen der Wasserisotopie beruhen, oder eine Folge von Diagenese-prozessen (= Uranaustausch mit Sickerwässern) sein, wie nachfolgend beschrieben wird.

Uran-Austausch-Modell

Das einfache Modell zeigt den Austausch von Uran, welches im Travertin gebunden ist mit Uran das in Quell- bzw. Sickerwasser gelöst ist. Dabei wurden alle Terrassen von Bilzingsleben mit in die Modellrechnung einbezogen. Die Vorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf können nicht in die Modellrechnung mit einbezogen werden, da sie unterschiedliche Quellgebiete hatten (Abb. 7.16). Das Modell wurde für ein AU des Wassers von 1,3 berechnet. Der Wert 1,3 wurde gewählt, da dies ungefähr der Wert des AU der Gründelsloch-Quelle ($1,290 \pm 0,014$) ist, die nach MANIA (persönl. Mitteil.) die Quelle ist, aus deren Wasser sich die Travertine von Bilzingsleben gebildet haben.

Da das AU ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis) für Grundwasser nicht konstant ist, wie das AU im Meerwasser ($1,144 \pm 0,004$, CHEN et al. 1986) kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob das heutige AU des Quellwassers mit dem zur Zeit der Bildung der Travertine übereinstimmt.

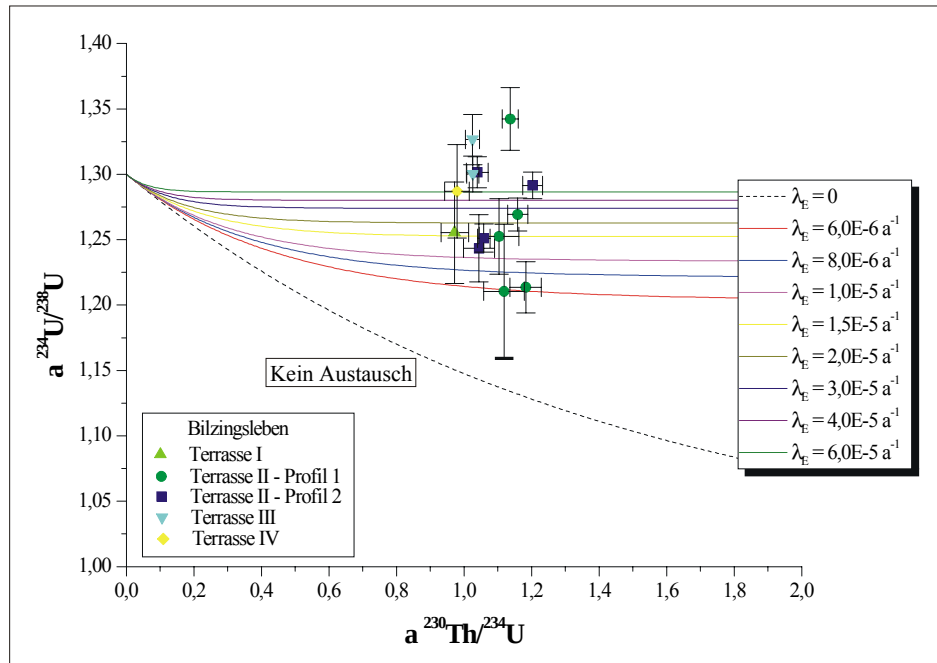


Abbildung 7.46 Austauschmodell für die Terrassen I, II, III und IV von Bilzingsleben. Es ergibt sich ein Austauschkoeffizient zwischen $6,0 \cdot 10^{-6}$ bis $60 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, das entspricht einer Austauschzeit von 170–17 ka für das Uran.

Die Gleichung zur Beschreibung der $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse im Travertin gemäß radioaktiven Zerfalls und Austausch mit Uran, welches im Quellwasser gelöst ist, lautet nach NEFF et al. (1999):

$$R(t) = \frac{\lambda_E}{\lambda_E + \lambda_{234}} \cdot (R_0 - 1) + \left(1 - \frac{\lambda_E}{\lambda_E + \lambda_{234}}\right) \cdot (R_0 - 1) \cdot \exp[-t(\lambda_E + \lambda_{234})] + 1 \quad (15)$$

mit:

$R(t)$ = $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis zur Zeit t , R_0 = $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis des Quellwassers, λ_E = Austauschkoeffizient zwischen Uran gelöst im Quellwasser und gebunden im Gestein und λ_{234} = Zerfallskonstante von ^{234}U .

Rechnet man das Modell mit einem AU des Wassers von 1,3, so zeigt sich für die Travertine der Terrassen I, II, III und IV von Bilzingsleben ein deutlicher Austausch mit einem Austauschkoeffizienten λ_E von $6,0 \cdot 10^{-6}$ – $60 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ (Abb. 7.46). Aus diesem Austauschkoeffizienten läßt sich mit $\tau = 1/\lambda_E$ die Austauschzeit τ berechnen. Es ergibt sich eine Austauschzeit von etwa 170 -17 ka, nach der das Uran vollständig zwischen Gestein und Sickerwasser ausgetauscht wurde. Wichtig ist festzuhalten, daß dieses einfache Modell keine Zu- oder Abnahme der Gesamturankonzentration zur Folge hat, so daß $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ mit fortschreitender Zeit ins

Gleichgewicht wächst, während der Abbau des ^{234}U -Überschusses durch den Austausch mit Sickerwässern verhindert wird.

Um aussagekräftigere Angaben über die Dynamik von Uran und seinen Tochternukliden machen zu können, wurden die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ - und $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse als eine Funktion der Zeit berechnet und gegeneinander aufgetragen (Abb. 7.47, THIEL et al., 1983). Dabei können verschiedene Fälle betrachtet werden, die eine Neuverteilung von Uran und seinen Tochternukliden zur Folge haben:

- kurzfristige Akkumulation bzw. Verlust von Uran und den Tochternukliden
- kontinuierliche Akkumulation bzw. Verlust von Uran und den Tochternukliden
- komplexe Akkumulation und Verlust von Uran und den Tochternukliden.

Dabei stellen die grauen Bereiche in Abb. 7.47 Felder von Akkumulation ($\text{AU} > 1,0$) bzw. Verlust ($\text{AU} < 1,0$) von Uran dar. Die weißen Bereiche dagegen werden nie durch einmalige Neuverteilungsprozesse erreicht, sondern durch eine komplexe Uranmobilisierung, die sowohl aus Akkumulation und Verlust bestehen kann (THIEL et al., 1983).

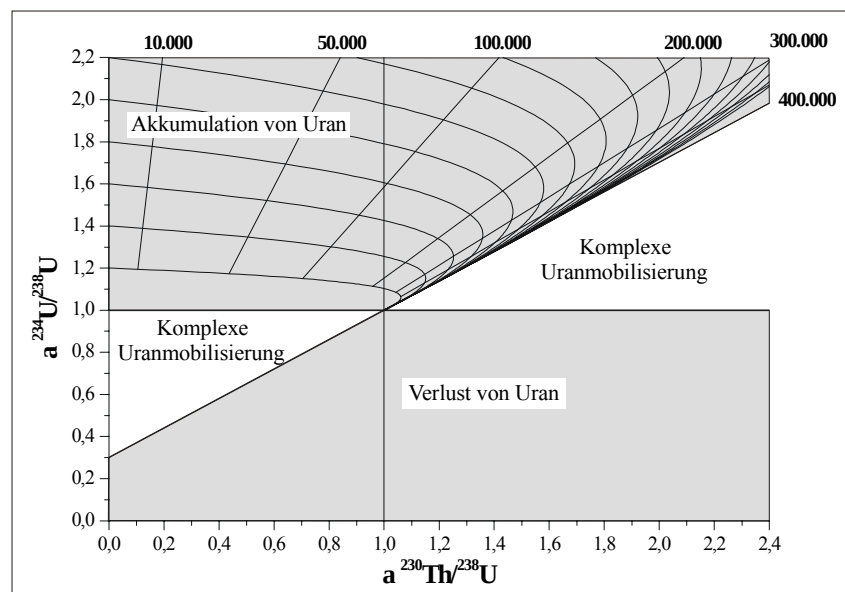


Abbildung 7. 47 Störung des Uranreihen Gleichgewichts durch verschiedene Fälle, wie Akkumulation, Verlust und komplexe Uranmobilisierung (THIEL et al., 1983).

Trägt man die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ - und $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Proben der Terrasse II von Bilzingsleben gegeneinander auf, so liegen diese zum einen links neben der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Gleichgewichtslinie und zum anderen in dem Feld, in dem nach THIEL et al. (1983) eine komplexe Diagenesegeschichte geherrscht haben muß (Abb. 7.48). Die Proben der Terrassen I, III und IV wurden ebenfalls in dieses Diagramm miteingezeichnet. Alle Proben liegen nahe der Gleichgewichtslinie und es ist möglich, daß auch hier komplexe Prozesse eine Neuverteilung

von Uran und den Tochternukliden bewirkt haben. Damit scheint das skizzierte Uran-Austausch-Modell für die Terrassen von Bilzingsleben nicht unwahrscheinlich.

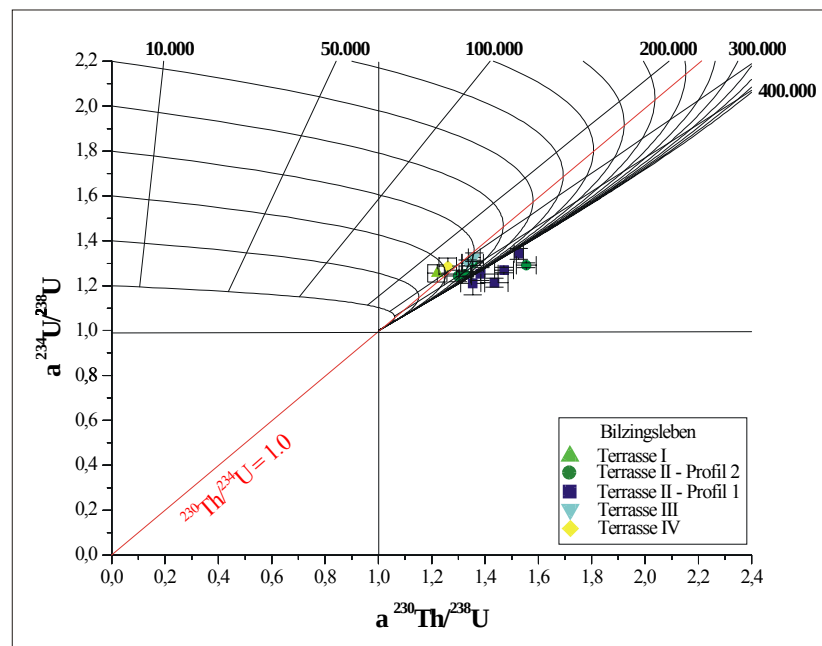


Abbildung 7. 48 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse gegen $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Travertine der Terrassen I, II, III und IV von Bilzingsleben nach THIEL et al. (1983). Die Proben der Profile 1 und 2 der Terrasse II liegen in einem Bereich, der durch komplexe Uranmobilisierungsszenarien zu erklären ist.

Mit den Ergebnissen aus diesen vier Travertinvorkommen in Thüringen läßt sich der Ansatz für eine quartäre Stratigraphie für Mitteleuropa aufstellen. Bilzingsleben liefert mit Altern > 350 ka mindestens das marine Isotopenstadium 11. Das MIS 7 oder die „Intrasaale-Warmzeit“ zeigt sich im Travertin von Weimar-Ehringsdorf (236 ka für den UT und 198 ka für den OT). Der Travertin von Burgtonna (127 bis 105 ka) und Bilzingsleben V belegen das letzte Inter-glazial (Eem) in Mitteldeutschland. Dazu können auch der Travertin von Taubach (114 ka) und der Parktravertin in Weimar (128 ka) gezählt werden (BRUNNACKER et al., 1983). Das Holozän findet sich im Travertin von Bad Langensalza mit Altern von 10,8 bis 7,1 ka. Ob die Terrassen I, III und IV den marinen Isotopenstadien 13, 9 und 7 zugeordnet werden können ist mit den vorliegenden Daten nicht zu entscheiden, sondern kann erst durch Messung weiterer Proben geklärt werden.

Diese ansatzweise quartäre Stratigraphie für Mitteleuropa deckt einen Zeitraum vom Holozän bis zum marinen Isotopenstadium 11 ab. Fundplätze aus Mitteleuropa mit einer Biostratigraphie, die mit den hier untersuchten Fundplätzen vergleichbar sind, können mit diesen zeitlich eingeteilt werden. Dennoch müssen noch weitere Fundplätze aus Mitteleuropa untersucht und datiert werden, um diese Stratigraphie zu belegen.

Abbildung 7.49 zeigt die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987). Die Grundlage für diese Kurve ist die Tatsache, daß die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Meerwasser in den Glazialen bei ~ 0 ‰ lag. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der kontinentalen Eisbedeckung dagegen betrug ~ -50 ‰. Als es beim Übergang zu den Interglazialen zum Aufschmelzen diese Eisbedeckung gekommen ist, hat sich das Schmelzwasser in die Meere ergossen und es kam zu einer Hebung des Meeresspiegels. Dabei änderte sich auch das $\delta^{18}\text{O}$ des Meerwassers und der meteorischen Wässer (Regenwasser) um etwa -1 bis $-1,5$ ‰. Positive $\delta^{18}\text{O}$ -Werte stehen für Glaziale und negative $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Interglaziale.

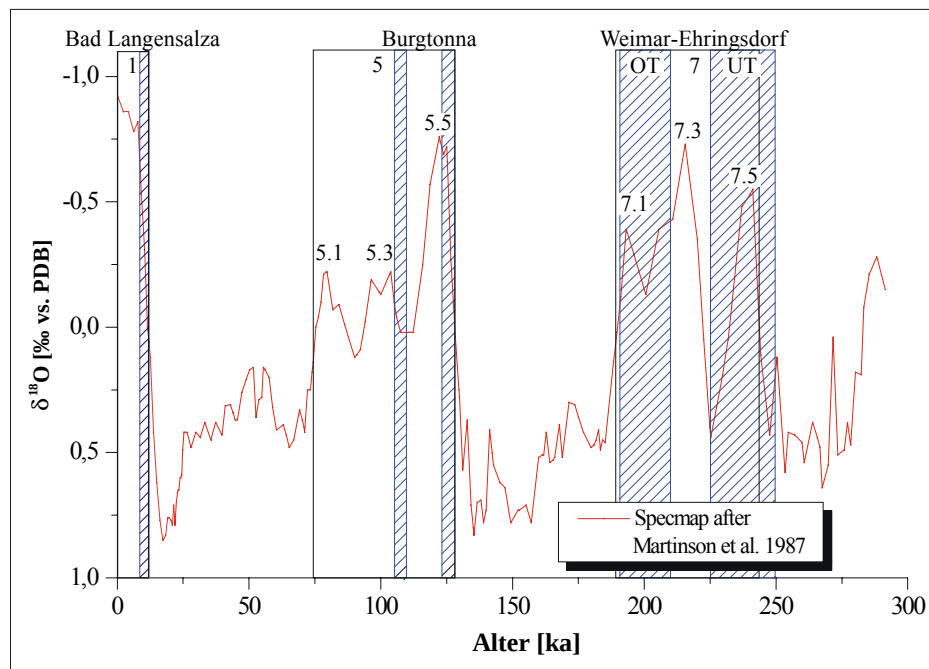


Abbildung 7. 49 Die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenkurve mit den eingetragenen Interglazialen (1, 5, 7 und 9, nach MARTINSON et al. 1987). Miteingetragen sind die Bildungszeiträume der Travertinvorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf.

Die Bildungsalter der Travertine von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf zeigen eine Entstehung der Travertine zu Beginn der Interglaziale, nachdem sich die Temperaturen von kalt zu warm-gemäßigt geändert haben. Dieses Wachstum hat jedoch nicht lange angehalten und nach einigen tausend Jahren hat das Travertinwachstum aufgehört (Abb. 7.49). Auch gibt es rezent im Thüringer Becken keine Travertinbildung mehr. Rezent es Travertinwachstum kommt noch in der Eifel aufgrund der dortigen Vulkanaktivität vor. Mögliche Gründe für die plötzliche Abnahme des Travertinwachstums werden von GOUDIE et al. (1993) hauptsächlich für das Holozän genannt:

- Reduzierung des Niederschlages durch klimatische Veränderungen → Reduzierung der CO_2 -Entgasung und Verringerung des gelösten CaCO_3 im Wasser → Abnahme der Travertinbildung
- Änderung der Wasserchemie → Abnahme des Travertinwachstums

- Trübung der Wässer durch Bodenerosion → Verringerung der biogenen Travertinfällung durch Mikroorganismen, wie Algen
- postglaziales Bleichen der Böden → Podsol- und Torfbildung → Anstieg der Azidität des ablaufenden Wassers
- die Änderung in der Dicke und der Bedeckung von Böden durch Erosion → Änderung des CO₂ Gehaltes, denn der CO₂-Gehalt im Boden nimmt mit der Tiefe zu und ist abhängig von der Dicke des Bodens
- Änderung der Waldbedeckung (Schatten und Temperatur):
 - Cyanobakterien bevorzugen sehr schattige Orte, Moose dagegen eine lichtdurchlässige Laubbedeckung;
 - Beeinflussung des Lösungsgleichgewichts → Verringerung der Löslichkeit von CO₂ durch zunehmende Temperaturen
 - Entfernung von Bäumen aus Staubereichen von Gewässern → kein Laub mehr im Wasser (Substrat für mikrobielle Travertinbildung)
- Abnahme der Temperatur → Verringerung der Aktivität von Algen und Bakterien und damit der Fällung von Karbonat
- Zunahme der Temperatur → Verstärkung der Ablagerung von Travertin durch zunehmende Verdunstung, verringerte CO₂-Löslichkeit und zunehmende Photosynthese. Jahreszeitliche Schwankungen werden in einigen der untersuchten Travertinproben gefunden (Abb. 7.8).
- tektonische Aktivitäten, wie z. B. Erdbeben oder Verwerfungen → Veränderung der Wasserläufe und damit das Ende der Travertinbildung; aber auch Veränderung der Hydrologie im Gebiet → Grundwasser fließt nicht mehr durch kalkreiche Schichten und dadurch kommt es zur Abnahme des Gehalts an gelöstem Karbonat.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Mikro-Beprobungstechnik für Travertine entwickelt werden, die es ermöglicht direkt die primärgebildeten Calcitphasen zu beproben. Die beiden primären Calcitphasen im Travertin, Mikrit und Sparit, werden dabei durch zwei unterschiedliche Prozesse gebildet. Sparite werden durch physikochemische Prozesse, wie Entgasung von CO_2 in turbulenten Gewässern gebildet. Mikrite dagegen bilden sich in ruhigen Gewässern unter der Mitwirkung eines Biofilms, der aus Mikroorganismen auf einem pflanzlichen Substrat besteht. Die Bildung der Travertine stellt eine Wechselspiel dieser beiden Prozesse dar, wobei sie sich oft saisonal abwechseln. Da die Travertine ständig im Kontakt mit der Atmosphäre und Sickerwässern stehen, wird neben diesen beiden primären Phasen auch eine dritte sekundäre Calcitphase, Porenzement, gebildet. Diese Porenzemente werden aus Sickerwässern in Porenhohlräumen im Travertin ausgefällt. Dabei kann Karbonat aus dem Travertin gelöst werden und an anderer Stelle wieder abgelagert werden. Aus diesen Befunden zeigt sich eine komplexe Entstehung der Travertine und das Zusammenwirken verschiedener Prozesse und Komponenten, von denen eine präzise Datierung abhängt. Neben organischen Resten werden auch immer Fremdminerale, wie Alumosilikate, mit im Travertin abgelagert, die eine präzise Datierung erschweren.

Mit der neuen Mikro-Beprobungstechnik können die Proben direkt auf Auswirkungen solcher Prozesse bei der Bildung untersucht werden. Als wichtige Voraussetzung mußte als erstes geklärt werden, ob eine Messung bei geringem Probenmaterial überhaupt gewährleistet ist. Dabei wurde über Verdünnungsexperimente festgestellt, daß Probenmengen von 30 bis 60 mg Material ausreichen, um eine Datierung zu ermöglichen.

Die neue Mikro-Beprobungstechnik besteht aus mehreren Schritten zur Charakterisierung und späteren Beprobung von Travertinproben:

1. Probennahme: Es sollen möglichst frische und unverwitterte Travertinproben genommen werden. Auf Proben, die einen Verwitterungsüberzug zeigen, sollte verzichtet werden.

2. Optische Charakterisierung der Proben: Die Proben werden mit Hilfe von optischen Methoden, wie Durchlichtmikroskopie und Kathodolumineszenzmikroskopie, auf die primären und sekundären Phasen untersucht. Mit der Kathodolumineszenz können zusätzlich diagenetische Veränderungen der Proben, wie einen Wechsel des Wasserchemismus und der Redox-Bedingungen, sichtbar gemacht werden.
3. Geochemische Charakterisierung der Proben: Mit Hilfe der AAS und einer Elektronenstrahl-Mikrosonde werden die Spurenelemente Mg, Sr, Mn, Fe und Al in den Travertinproben untersucht. Mg, Sr, Fe und Mn können dabei Ca im Karbonat ersetzen und lassen Rückschlüsse auf eine diagenetische Veränderung zu. Al als Hauptbestandteil von Alumosilikaten dient zusammen mit ^{232}Th als Detritusindikator.
4. Mögliche Untersuchungen der Verteilung von Uran im Karbonat mittels Spaltspuren. Dabei zeigte sich, daß die Spaltspuren bis auf Bilzingsleben relativ homogen im Calcit verteilt sind. Da die Kornpräparate aus Calcit-Clustern bestehen ist aber eine Bestimmung der Verteilung im einzelnen Calcitkristall nicht möglich.
5. Falls sich ein positives Ergebnis für die untersuchten Proben ergibt, d. h. kein Einfluß von Sickerwässern oder anderen diagenetischen Prozessen, kann mit einem Mikrobohrer Probenmaterial entnommen werden.
6. Uran und Thorium werden nach dem herkömmlichen Verfahren mit Hilfe von Ionenchromatographie (Abschnitt 5.2.1) getrennt und deren Konzentrationen mit einem Thermionen-Massenspektrometer bestimmt.

Die neue Mikro-Beprobungstechnik wurde an den Travertinfundplätzen Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben angewendet.

Aus den optischen und geochemischen Untersuchungen ergab sich für die Fundplätze von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf keine diagenetische Veränderung der Travertine. Vorallem in den Kathodolumineszenzaufnahmen zeigen diese Fundplätze ein einheitliches Bild mit einer schwachen Lumineszenz der Mikrite und keiner Lumineszenz (nur intrinsischen Lumineszenz) der Sparite und Porenzemente. Bilzingsleben dagegen zeigt eine komplexe diagenetische Geschichte. Die Kathodolumineszenz zeigt intensive Lumineszenz der Porenzemente und teilweise der Mikrite aufgrund einer Änderung in der Wasserchemie. Auch aus den Uran- und $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnissen ergeben sich eine komplexe Uranmobilisierung, die aus Akkumulation und Verlust von Uran besteht.

Für Bad Langensalza ergab sich ein Alter an der Basis des aufgeschlossenen Profils von 11 ka. Am Top des Profils zeigte der Travertin ein Alter zwischen 7,1 bis 8,7 ka, was möglicherweise das Ende der Travertinbildung in Bad Langensalza darstellt. Dabei zeigt der Travertin eine mittlere Wachstumsrate von 3,1 mm/a. Travertine können eine Wachstumsgeschwindigkeit zwischen 1 bis 10 mm/a aufweisen (PENTECOST, 1994), in sehr guter Übereinstimmung mit dem vorliegenden Ergebnis. Der Travertin zeigt einen deutlichen Wechsel zu einem langsameren Wachstum, der mit einem Wechsel im Travertintyp einhergeht. Es konnte

die von Brunnacker et al.(1983) bestimmte Bildung der Travertine im Frühholozän bestätigt werden.

Auch die Bildung der Travertine von Burgtonna im letzten Interglazial (MIS 5 oder Eem) konnte bestätigt werden. Dabei zeigten die Messungen der primären Phasen immer höhere oder identische Alter im Vergleich zu den Gesamtgesteinsmessungen. Aus den Messungen der primären Phasen ergab sich ein genaueres Bild der Travertinentstehung. Im Süd- und im Nordfeld ergibt sich eine Bildung der Travertine um 125 ka. Alter um 125 ka zeigen im Nordfeld die Travertine von der Basis bis zum Top der Profile. Im Südfeld dagegen werden die Proben zum Top des Profils jünger und zeigen Alter um 105 ka. Die Alter im Südfeld zeigen einen Übergang vom Stadium 5.5 zum Stadium 5.3, obwohl im Gelände keine Anzeichen von der Kälte-Episode 5.4 gefunden wurden. Möglicherweise zeigt sich in den jungen Altern auch schon der Einfluß des Deckschichtprofils, welches im Südfeld die untersuchten Profile überlagert. BRUNNACKER et al. (1983) haben für einen Travertin nahe des Deckschichtprofils ein Alter von 101 ka erhalten. Der Travertin von Burgtonna zeigt mit einer Wachstumsrate von 1 bis 1,3 mm/a im Südfeld und von 2,2 mm/a im Nordfeld ähnliche Werte wie in Bad Langensalza.

Die Bildung des Travertins von Weimar-Ehringsdorf, mit seinen archäologisch bedeutenden Funden, wie ein Schädel des *Homo erectus*, konnte bis jetzt nicht vollständig geklärt werden. Die bisherigen Daten streuen über einen Bereich von zwei Interglazialen. Die neuen Ergebnisse aus der Mikro-Beprobung der primären Phasen liefern für den Unteren Travertin ein mittleres Alter von 236 ka. Dies bedeutet eine Bildung zu Beginn des marinen Isotopenstadiums 7. Der Obere Travertin ergibt ein mittleres Alter von 198 ka, was eine Bildung möglicherweise im Stadium 7.3 nahelegt. Damit könnte der Pariser Horizont, ein Abtragungshorizont der nahen Hänge, in der Kälte-Episode 7.4 mit dem Temperaturminimum um etwa 225 ka entstanden sein.

Trotz der vielen Anzeichen einer diagenetischen Veränderung der Travertine von Bilzingsleben, wie intensive Kathodolumineszenz und höhere Gehalte im Fe/Al bzw. im Mn/Al, wurden einige Proben der Terrasse II gemessen. Es ergaben sich für alle Proben $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse nahe dem radioaktiven Gleichgewicht, zwischen 1,0 und 1,2. Mit diesen Aktivitätsverhältnissen ließen sich keine Alter mehr berechnen. Aber es konnte ein Mindestalter der Travertinbildung von 350 ka abgeleitet werden, da sich nach dieser Zeit wieder radioaktives Gleichgewicht zwischen Mutter- und Tochternukliden eingestellt hat. Messungen von Travertinen der Terrassen I, III und IV, die sich zu unterschiedlichen Zeiten gebildet haben sollen, ergaben ähnliche $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse wie die Proben der Terrasse II. Auch hier sind keine sinnvollen Alter mehr berechenbar. In Anbetracht der geringen Datenmenge und der nachweislichen diagenetischen Veränderungen der Proben aus den Terrassen II und IV sind die gewonnenen Alter jedoch sehr unglaubwürdig. Ein einfaches Uran-Austausch-Modell zeigt, daß die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Terrassen von Bilzingsleben möglicherweise überschätzt und somit die Alter unterschätzt werden.

Um mögliche Auswirkungen einer Diagenese auf die Spurenelemente im Travertin untersuchen zu können, müssen die Bedingungen und die Chemie bei der Bildung der Travertine verstanden werden. Aus den Untersuchungen der Spurenelemente zeigte sich, daß einige Proben eine Differenzierung der einzelnen Calcitphasen aufweisen, andere Proben dagegen nicht. Es ist deshalb wichtig zu untersuchen, wie sich die Spurenelemente, besonders Sr und Mg, bei der Bildung der einzelnen Phasen verhält. Dazu könnten rezente Travertine, wie sie in der Eifel vorkommen untersucht werden.

Mit Hilfe von Spaltspur-Analysen an Dünnschliffen kann möglicherweise eine unterschiedliche Verteilung von Uran in den einzelnen Phasen untersucht werden. Die eingebetteten Kornpräparate zeigten, daß die einzelnen Calcit-Körner aus Mineralclustern bestehen und nicht mehr unterschieden werden kann, ob es sich dabei um Mikrit oder Sparit handelt. Dadurch ergäbe sich eine weitere Eingrenzung der Bereiche, die eine erfolgreiche Datierung ermöglichen.

Da auch die Bildung der Travertine aus dem Thüringer Becken relativ gut mit den Interglazialen im Pleistozän übereinstimmt, was auch FRANK (1997) für die Travertine von Bad Canstatt gezeigt hat, wäre es interessant die Klimabedingungen im Pleistozän zu rekonstruieren. Mit der Messung der stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff können Änderungen im Klima und in der Temperatur untersucht werden. Schon kleine Änderungen in den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bedeuten einen Wechsel zu höheren oder niedrigeren Temperaturen. Doch ist es schwer kinetische Fraktionierungseffekte, die einen Einfluß auf $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in den Proben haben, abzuschätzen. Untersuchungen der stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff zusammen mit Untersuchungen von Uran und Thorium an rezenten, aktiven Travertinen könnten Aufschlüsse über das geochemische Verhalten und die Chemie dieser Elemente bei der Travertinbildung liefern. Mit diesen Ergebnissen könnten dann Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen der pleistozänen Travertine gezogen werden.

Anhang

A.1. Die Thermionen-Massenspektrometrie

A.1.1. Aufbau und Funktionsweise eines Massenspektrometers

Das Massenspektrometer wurde 1993 in Betrieb genommen und von A. Eisenhauer, N. Frank und A. Bollhöfer für die Messung von Thorium und Uran optimiert. In den Dissertationen von FRANK (1997) und BOLLHÖFER (1996) finden sich ausführliche Beschreibungen. Hier soll kurz das Prinzip skizziert und dann auf Änderungen infolge der Mikro-Beprobung eingegangen werden.

Uran- und Thorium-Konzentrationen wurden mit einem Feststoff-Massenspektrometer vom Typ Finnigan MAT 262 gemessen. Das Massenspektrometer besteht hauptsächlich aus drei Bereichen, a) der Ionenquelle, b) dem Massenanalysator und c) den Detektoren (Abb. A1.1), die sich im Hochvakuum befinden.

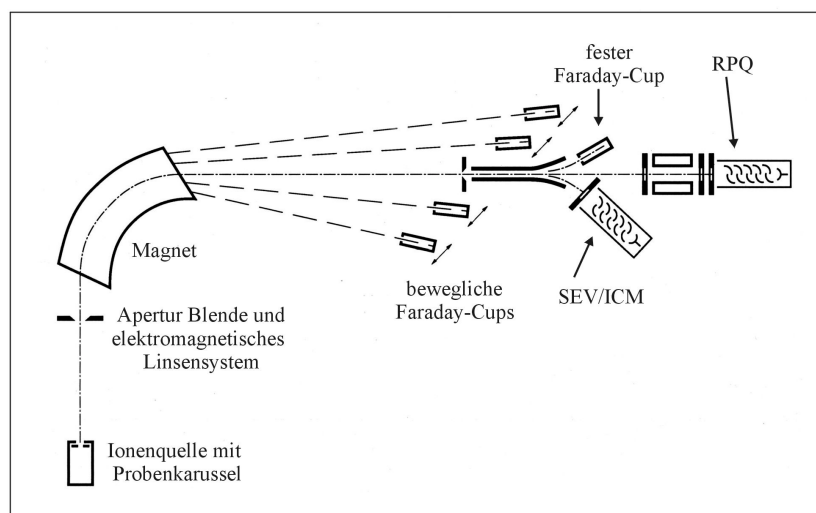


Abbildung A1.1 Schematischer Aufbau des MAT 262-Massenspektrometers

Ionenquelle

In der Ionenquelle werden durch thermische Ionisation Ionen auf der Oberfläche eines Metall-Filamentes erzeugt. Das Filament besteht hier aus Rhenium mit einem Schmelzpunkt von 3180°C und einer Ionisierungspotential von 7,88 eV. Zur Messung von Uran und Thorium wird die Zweiband-Technik verwendet. Dabei stehen sich auf dem Probenmagazin zwei Filamente gegenüber, ein Evaporations- und ein Ionisationsfilament. Die Probe wird in Nitrat-form auf das Evaporationsfilament aufgebracht und von dort, bei Strömen von 0,4 bis 1,5 A für Uran und 1,7 bis 2,2 A für Thorium, verdampft. Das Ionisationsfilament befindet sich auf viel höheren Strömen von etwa 4,4 bis 4,5 A für Uran und 4,6 bis 5,0 A für Thorium. Das entspricht einer Meßtemperatur von 1700 - 1850°C für Uran und 1850 - 2000°C für Thorium. Durch die Doppelfilamenttechnik wird ein gleichmäßiges Abdampfen der Probe vom Evaporationsfilament gewährleistet. Bei der Verdampfung wird Thorium und Uran ionisiert. Es entstehen im Wesentlichen einfach positive Ionen (U^+ und Th^+ bzw. UO^+ und ThO^+). Durch eine angelegte negative Hochspannung von 10 ± 0.00002 kV werden die Ionen beschleunigt, durch ein Blendensystem fokussiert und in den Analysatorkreis gelenkt. In die Ionenquelle kann ein Probenkarussell mit 13 Probenplätzen eingebaut werden.

Analysatorkreis

Im Analysator trennt ein Elektromagnet den Ionenstrahl aus verschiedenen Massen in einzelne Ionenstrahlen mit gleichem e/m -Verhältnis. Das Massenspektrometer besitzt einen 90° Elektromagneten, der ein Magnetfeld mit einer Stärke von etwa 1 Tesla erzeugt. Dadurch können bei einer Hochspannung von 10 kV Massen zwischen 1 und 280 Atomeinheiten gemessen werden.

Durch Veränderung des Magnetfeldes oder durch Veränderung der Beschleunigungsspannung können die verschiedenen e/m -Verhältnisse in die Detektoren gelenkt werden. In unserer Arbeitsgruppe wird die Stärke des Magnetfeldes verändert, wenn verschiedene Massen nacheinander im gleichen Detektor gemessen werden sollen.

Detektoren

Es gibt drei Arten von Detektorsystemen am Thermionen-Massenspektrometer Finnigan Mat 262, sieben Faraday Cups, von denen einer fest (Cup 5) und sechs (Cup 2, 3, 4, 6, 7, 8) verstellbar sind. Durch Veränderung der Ablenkspannung an der elektrostatischen Ablenkplatte kann der Ionenstrahl auch auf die Dynode eines Sekundärelektronenvervielfacher (ICM¹) und

¹ ICM = Ion counting method

einen weiteren Sekundärelektronenvervielfacher mit vorgestellter Ionenoptik zur weiteren Fokussierung des Ionenstrahls (RPQ²) gelenkt werden.

An den Faraday-Cups wird die Intensität jedes Ionenstrahls aus der Spannung der Ionen beim Durchgang durch einen Hochohmwiderstand ($\sim 10^{12} \Omega$) gemessen. Es lassen sich aber erst Intensitäten ab 1 mV (etwa 50000 cps³) messen. Für Proben mit geringeren Konzentrationen verwendet man deshalb den Sekundärelektronenvervielfacher oder das Retarding Potential Quadrupol System mit denen Intensitäten unter 100 cps gemessen werden können.

Das RPQ-System besteht aus einem Sekundärelektronenvervielfacher mit einer vorgeschalteten Ionenoptik, die zwei wichtige Funktionen hat:

- a) Zurückstreuen von Ionen mit zu großem Eintrittswinkel oder falscher Energie (durch Stöße)
- b) Durchlassen und erneutes Fokussieren von Ionen mit richtigem Eintrittswinkel und richtiger Energie.

Zwei Linsensystem erfüllen diese beiden Zwecke. Die ‚funnel lens‘ liest die Ionen aus und die ‚tube lens‘ fokussiert die Ionen.

Das Ganze befindet sich im Hochvakuum, welches durch eine Vorvakuumpumpe, eine Turbopumpe und zwei Ionen-Gatter-Pumpe erzeugt wird. Die Vorvakuumpumpe erzeugt den für die Turbopumpe nötigen Druck von 10^{-3} mbar. Die Turbopumpe evakuiert die Ionenquelle und erzeugt Drücke bis zu 10^{-8} mbar. Die beiden Ionen-Gatter-Pumpen erzeugen die notwendigen Drücke im Analysatorkreis. Um ein gutes Massentrennvermögen zu erhalten sind möglichst kleine Drücke sehr wichtig. Dadurch wird verhindert, dass Energie durch Stöße verloren geht und es zu keiner Streuung der Ionen kommt. Die verschiedenen Bereiche, wie Ionenquelle und Analysatorkreis, sind durch Ventile voneinander getrennt.

A.1.2. Kalibrationen

Referenzmassenkalibration

Vor jeder Messung sollten die Referenzmassen kalibriert werden. Dabei wird das Massenspektrum durch Bestimmung des Verhältnisses von Magnetfeldstärke und Masse bei gegebener Hochspannung geeicht. Davor muß eine DAC/UFC-Kalibration durchgeführt werden. Dabei wird das analoge Ausgangssignal des 16 bit Digital-Analog Converters für zwei verschiedene digitale Eingangssignale gemessen. Die anschließende Messung des Massenspektrums erfolgt mit mindestens sechs Isotopen, nämlich ²³Na, ³⁹K, ⁸⁸Sr, ¹⁴²Nd, ¹⁸⁷Re, ²³⁸U und

² RPQ = **R**etarding **p**otential **q**uadrupole

³ cps = counts **p**er **s**econd

^{254}U (Uranoxid). Es werden nacheinander die Elemente, die zugeordneten Feldstärken in Tesla und ein digitaler Referenzwert ($\text{DAC16} = 2^{16} \text{ Bit} = 0-65536$) für das Magnetfeld in die Referenz-Massen Tabelle hinzugefügt. Die Funktion für die Masse in Abhängigkeit vom Referenz-DAC-Wert ergibt ein Polynom 5. Grades und daraus wird die Magnetfeldstärke für das jeweilige Isotop berechnet.

HV/DAC-Kalibration

Eine weitere Kalibration ist die HV/DAC-Kalibration. Diese dient dazu, den 10-bit Digital-Analog-Wandler der Hochspannung zu eichen. Damit kann die Hochspannung um $\pm 0,5\%$ verändert werden. Der HV/DAC-Wert ist 511, der Mitte des Referenzpeaks auf Cup 5 oder des SEV, RPQ. Diese Kalibration erfolgt bei der Peak-Center Routine, bei der die Hochspannung diesen Bereich durchfährt, der Mitte des Peaks den Wert 511 zuordnet und die Änderung der Hochspannung in eine Änderung des Magnetfeldes übersetzt.

Konversionsfaktor

Eine weitere Kalibration ist die Kalibration der Cups mit dem SEV bzw. RPQ und die Ermittlung des Konversions- oder Yield-Faktors. Dieser Faktor gibt an, wieviel counts auf dem Multiplier oder RPQ wieviel Volt im Faraday-Cup entsprechen. Dabei wird ein Ionenstrahl von 2 bis 5 mV abwechselnd (8 mal) auf dem Cup und dem SEV gemessen. Alle Verhältnisse Cup/ICM müssen nach der Messung mit diesem Konversionsfaktor korrigiert werden.

A.1.3. Messmodi

Es gibt drei verschiedene Messmodi, mit denen am MAT 262 gemessen werden kann:

1. statistischer Modus: gleichzeitiges Messen der Isotope in den verschiedenen Faraday Cups → keine zeitlichen Drifts der Intensitäten, kürzere Messzeiten, aber nur bei Intensitäten $>1 \text{ mV}$ aller Massen möglich
2. peak jumping Modus: nacheinander Messen der einzelnen Isotope, die durch Verändern der Magnetfeldstärke in den SEV gelenkt werden → interne Korrektur der zeitlichen Drift, höhere Meßgenauigkeit bei kleinen Konzentrationen, aber oft lange Messzeiten aufgrund langer Integrationszeiten.
3. semi peak jumping Modus: Mischung aus den ersten beiden Modi für die Messung von Elementen deren Intensitäten stark differieren z. B. gleichzeitige Messung von ^{238}U (Cup 2), ^{235}U (Cup 4) und ^{234}U (ICM) und anschließende Messung nacheinander von ^{233}U (ICM), ^{235}U (ICM) und ^{236}U (ICM).

A.1.4. Auswertung und Korrekturen

Es werden mehrere Blöcke auf den verschiedenen Massen, die jeweils aus 10 Einzelmessungen (Scans) bestehen, gemessen. Nach jedem Block werden die Mittelwerte der einzelnen Scans berechnet und angegeben. Außerdem wird am Ende jedes Blocks, in der Run Summary, der Mittelwert aus allen vorangegangenen Blöcken gebildet und zusammen mit der 2σ -Standardabweichung ausgedruckt.

In der Offline Evaluation können die Daten noch einmal ausgewertet werden. Dazu werden alle Messwerte aufgetragen und der Mittelwert aller Verhältnisse gebildet. Messwerte, die außerhalb der 2σ Umgebung des Mittelwertes liegen, können mit dem 2σ -Test aussortiert werden. Die Meßwerte müssen zusätzlich noch auf Fraktionierung, Spike, Oxid, Blank und Detritus korrigiert werden.

Fraktionierungskorrektur

Bei der Verdampfung der Probe vom Evaporationsfilament ist die Verdampfungsrate des leichteren Isotops höher als die des schwereren (thermische Fraktionierung). Die isotopische Zusammensetzung der verdampften Phase und der Phase auf dem Filament ist also verschieden. Es gibt nun zwei Möglichkeiten zu korrigieren:

- Normalisierung auf einen externen Standard: Aus der Messung mit einem bekannten Isotopenstandard kann ein Korrekturfaktor für den Meßvorgang bestimmt werden. Mit Hilfe dieses Faktors kann die Probe korrigiert werden.
- Normalisierung auf einen internen Standard: Ist in der Probe selbst mindestens ein Isotopenverhältnis bekannt, z. B. $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,0072527$ oder das Spikeverhältnis, so kann mit diesem Verhältnis die Fraktionierung berechnet werden und die gemessenen Isotopenverhältnisse auf die thermische Fraktionierung korrigiert werden.

Die Fraktionierung läßt sich nach Gleichung 16 berechnen:

$$\alpha = \frac{\frac{Np(i)}{Np(j)} - \left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right)_{\text{gemessen}}}{\frac{Np(i)}{Np(j)}} \cdot \frac{1}{(i-j)} \quad (16)$$

mit:

α = Fraktionierung

$$\left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right) = \text{Isotopenverhältnis der Isotope i und j eines Elementes}$$

Die gemessenen Isotopenverhältnisse werden nach folgender Gleichung 17 korrigiert:

$$\frac{Np(i)}{Np(j)} = \left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right)_{\text{gemessen}} \cdot \frac{1}{1 - [\alpha \cdot (i - j)]} \quad (17)$$

Spikekorrektur

Um die Konzentrationen von ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th und ^{230}Th bestimmen zu können, muß mindestens ein natürliches Isotopenverhältnis in der Probe bekannt sein. Zu diesem Zweck wurde zur Probe ein $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ -Doppelspike und ein ^{229}Th -Spike dazugegeben. Durch diese Spike-Zugabe werden alle natürlichen Isotopenverhältnisse verändert, da der Spike nicht nur ^{233}U und ^{236}U bzw. ^{229}Th enthält, sondern auch Anteile der übrigen Isotope enthält. Die Isotopenverhältnisse in der Spikes sind in der Tabelle A.1 dargestellt.

Von den gemessenen Isotopenverhältnissen muß also das entsprechende Isotopenverhältnis des Spikes abgezogen werden (Gleichung 18), um das natürliche Isotopenverhältnis zu erhalten.

Tabelle A.1 Isotopenverhältnisse des verwendeten Uran-Doppel- und Thorium-Spikes

$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$-Doppel-Spike (bis Ende 1999) – Konzentration = $0,4163 \pm 0,00006$ ng/g	
$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$	$0,003375 \pm 0,000002$
$^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$	$0,1208 \pm 0,0002$
$^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$	$0,0271 \pm 0,0002$
$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$	$0,87104 \pm 0,00105$
$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$-Doppel-Spike (ab 2000) – Konzentration = $0,4144 \pm 0,0015$ ng/g	
$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$	$0,0033587 \pm 0,0001$
$^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$	$0,12083 \pm 0,00057$
$^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$	$0,02601 \pm 0,00031$
$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$	$0,8746 \pm 0,0016$
^{229}Th-Spike – Konzentration = $0,10294 \pm 0,00020$ ng/g	
$^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	$0,00267 \pm 0,00014$
$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	$0,000047 \pm 0,000003$

$$\left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right)_{\text{natürlich}} = \left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right)_{\text{gemessen}} - \left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right)_{\text{Spike}} \quad (18)$$

mit $\left(\frac{Np(i)}{Np(j)} \right) = \text{Isotopenverhältnis der Isotope i und j eines Elementes}$

Oxidkorrektur

Da Thorium und Uran oft als Oxid (ThO und UO) vom Rhenium-Filament abdampfen und ionisieren, muß von den gemessenen Oxidmassen der Sauerstoff abgezogen werden. Sauerstoff hat aber drei stabile Isotope ($^{16}\text{O} - 99,756\%$, $^{17}\text{O} - 0,039\%$ und $^{18}\text{O} - 0,205\%$, KARLSRUHER NUKLIDKARTE, 1974) und alle drei liefern Beiträge zu den entsprechenden Massen. Mit den Gleichungen 19 bis 22 werden die gemessenen Uran- und Thoriumoxide korrigiert.

$$^{230}\text{Th}: \quad \left(\frac{^{230}\text{Th}^{16}\text{O}}{^{229}\text{Th}^{16}\text{O}} \right)_{\text{korrigiert}} = \left(\frac{^{230}\text{Th}^{16}\text{O}}{^{229}\text{Th}^{16}\text{O}} \right)_{\text{gemessen}} - \frac{^{229}\text{Th}^{17}\text{O}}{^{229}\text{Th}^{16}\text{O}} \quad (19)$$

$$\text{mit } \frac{^{229}\text{Th}^{17}\text{O}}{^{229}\text{Th}^{16}\text{O}} = 0,00039$$

^{232}Th : keine Korrektur, da $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}$ um vieles größer ist als $^{230}\text{Th}^{18}\text{O}$

^{233}U : keine Korrektur, da ^{232}Th und ^{231}Pa erst bei höheren Temperaturen abdampfen

$$^{234}\text{U}: \quad \left(\frac{^{234}\text{U}^{16}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} \right)_{\text{korrigiert}} = \left(\frac{^{234}\text{U}^{16}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} \right)_{\text{gemessen}} - \frac{^{233}\text{U}^{17}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} \quad (20)$$

$$\text{mit } \frac{^{233}\text{U}^{17}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} = 0,00039$$

$$^{235}\text{U}: \quad \left(\frac{^{235}\text{U}^{16}\text{O}}{^{238}\text{U}^{16}\text{O}} \right)_{\text{korrigiert}} = \left(\frac{^{235}\text{U}^{16}\text{O}}{^{238}\text{U}^{16}\text{O}} \right)_{\text{gemessen}} - \frac{^{233}\text{U}^{18}\text{O}}{^{238}\text{U}^{16}\text{O}} \quad (21)$$

$$\text{mit } \frac{^{233}\text{U}^{18}\text{O}}{^{238}\text{U}^{16}\text{O}} = 0,002055$$

$$^{236}\text{U}: \quad \left(\frac{^{236}\text{U}^{16}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} \right)_{\text{korrigiert}} = \left(\frac{^{236}\text{U}^{16}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} \right)_{\text{gemessen}} - \frac{^{235}\text{U}^{17}\text{O}}{^{233}\text{U}^{16}\text{O}} \quad (22)$$

Der Großteil der Uranmessungen erfolgte jedoch als Nichtoxid, Thorium dagegen wurde immer als Oxid gemessen. Die Oxidkorrektur wurde automatisch vom Meßprogramm des Thermionen-Massenspektrometers ausgeführt.

Blankkorrektur

Es wurden immer vier Proben und ein Leeraufschluß (Blank) zusammen aufbereitet. Damit sollten Uran und Thorium-Verunreinigungen während des chemischen Aufbereitungsverfahrens abgeschätzt werden. Dabei durchliefen die Blanks die gesamte Chemie, wie eine normale Probe. Schwankungen des Blanks, z. B. in der Konzentration von ^{238}U während dieses Projektes, sind in Abbildung A1.2 dargestellt. Es sind deutlich erhöhte Blankkonzentrationen zu Beginn dieses Projektes und nach dem 21.02.99 zu sehen. Dies ist auf den Umzug (März 99) in ein neues Gebäude und in ein neues Labor zurückzuführen. Die mittleren Uran- und Thoriumkonzentrationen in den gemessenen Blanks sind in Tabelle A.2 aufgelistet. Die Konzentrationen von Uran und Thorium aus dem Blank wurden dann von den gemessenen Konzentrationen abgezogen.

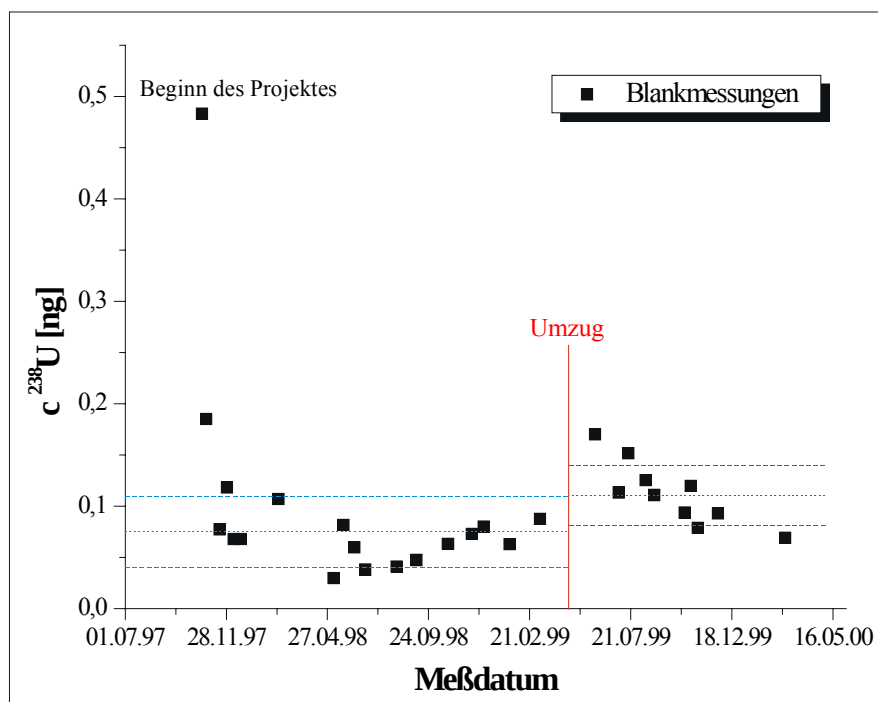


Abbildung A1.2 Vergleich der ^{238}U -Konzentrationen im Blank über den Zeitraum dieser Arbeit. Rot eingezeichnet ist der Zeitpunkt des Institutsumzugs. Blaue und rote gepunktete und gestrichelte Linien sind die Mittelwerte der Blankmessungen und deren Fehler vor und nach dem Umzug.

Tabelle A.2 Mittlere Uran- und Thoriumkonzentrationen aller gemessenen Blanks vor und nach dem Umzug

Isotop	Konzentration [ng]
^{234}U [vor dem Umzug]	$4,1 \text{ E-}06 \pm 1,9 \text{ E-}06$
^{238}U [-dito-]	$0,0750 \pm 0,0345$
^{235}U [-dito-]	$5,44 \text{ E-}04 \pm 2,50 \text{ E-}04$
^{230}Th [-dito-]	$3,415\text{E-}05 \pm 4,245\text{E-}05$
^{232}Th [-dito-]	$0,2142 \pm 0,1426$
^{234}U [nach dem Umzug]	$6,1 \text{ E-}06 \pm 1,7 \text{ E-}06$
^{238}U [-dito-]	$0,1118 \pm 0,0311$
^{235}U [-dito-]	$8,11 \text{ E-}04 \pm 2,26 \text{ E-}04$
^{230}Th [-dito-]	$3,861\text{E-}05 \pm 2,430\text{E-}05$
^{232}Th [-dito-]	$0,2132 \pm 0,0936$

Detrituskorrektur

Der Gehalt an ^{232}Th in den Proben dient als Indikator für den Gehalt an Detritus, der in Form von Tonmineralen im Karbonat (Travertin) eingeschlossen ist. Bei der chemischen Aufbereitung der Proben werden diese Tonminerale nicht gelöst, da es sich um Silikate handelt, die in 7n HNO_3 nicht löslich sind. Doch werden diese Silikate durch die Säure oberflächlich angelöst und es gelangt detritisches ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U mit in die Lösung. Diese detritischen Gehalte verfälschen die Konzentrationen an diesen Isotopen, die bei der Bildung der Travertine eingebaut und durch den radioaktiven Zerfall dieser eingebauten Isotope entstanden sind. Nach WEDEPOHL (1995) beträgt das mittlere Konzentrationsverhältnis von $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3,5$, bzw. das mittlere Aktivitätsverhältnis von $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = 0,746$. Da es sich bei den Tonmineralen um sehr alte Minerale handelt, befinden sich die Radionuklide ^{234}U , ^{238}U und ^{230}Th aus dem Detritus im radioaktiven Gleichgewicht, d. h. $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = ^{234}\text{U}/^{232}\text{Th} = ^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 0,746$.

Mit diesem empirischen Aktivitätsverhältnis von 0,746 lassen sich nun die gemessenen Aktivitäten von ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U auf die detritische Komponente, die im Travertin vorhanden ist, korrigieren (Gleichungen 23 bis 25).

$$\left(^{230}\text{Th}\right)_{\text{korrigiert}} = \left(^{230}\text{Th}\right)_{\text{gemessen}} - 0,746 \cdot \left(^{232}\text{Th}\right)_{\text{gemessen}} \quad (23)$$

$$\left(^{234}\text{U}\right)_{\text{korrigiert}} = \left(^{234}\text{U}\right)_{\text{gemessen}} - 0,746 \cdot \left(^{232}\text{Th}\right)_{\text{gemessen}} \quad (24)$$

$$\left(^{238}\text{U}\right)_{\text{korrigiert}} = \left(^{238}\text{U}\right)_{\text{gemessen}} - 0,746 \cdot \left(^{232}\text{Th}\right)_{\text{gemessen}} \quad (25)$$

Ob es sich mit 0,746 um den für Travertine richtigen Wert handelt ist nicht geklärt, da es sich bei diesem Wert um die mittlere Zusammensetzung der Erdkruste handelt (WEDEPOHL, 1995).

Standardmessungen

Um die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit der bestimmten Konzentrationen, Isotopen- und Aktivitätsverhältnisse zu überprüfen, wurden immer wieder Standards gemessen. Dabei handelt es sich für Uran um den Standard NBS 112A (Tabelle A.3). In Abbildung A1.3 sind die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse dieser Standardmessungen über den Zeitraum dieses Projektes aufgetragen. Es zeigt sich das der Mittelwert gut mit dem AU des Standards (Tabelle A.3) übereinstimmt. Zusätzlich diente die Messung der Isotopenstandards noch weiteren Zwecken:

1. Einstellung der Faraday-Cups bei der Umstellung von Oxid- auf Nicht-Oxid-Messungen, da die Positionen der Cups für Oxid und Nicht-Oxid aufgrund der Massenunterschiede verschieden sind.
2. Überprüfung des Massenspektrometers. Falsche Einstellungen am Gerät machen sich in den Standardwerten bemerkbar.
3. Kontrolle der Richtigkeit der gemessenen Isotopen- und Aktivitätsverhältnisse.

Tabelle A.3 Konzentration und Isotopenverhältnisse des Standards NBS 112A

Uran-Standard NBS 112a – Konzentration = $4,408 \pm 0,018 \mu\text{g/g}$	
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,00005285
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,0072527
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,00000063

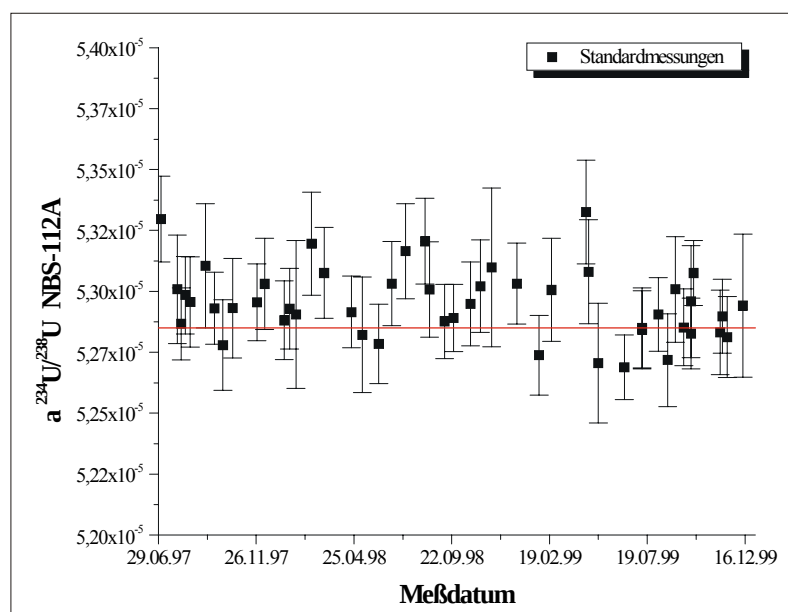


Abbildung A1.3 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis des NBS-112A Standards über den Zeitraum dieser Arbeit.

Berechnung der Konzentrationen und Aktivitäten

Die Konzentration der einzelnen Isotope berechnet sich nach Gleichung 26:

$$\text{Konzentration (j)} = \frac{\text{Konzentration}_{\text{Spike}} \cdot \text{Einwaage}_{\text{Spike}} \cdot \left(\frac{1}{\left(\frac{\text{Np(i)}}{\text{Np(j)}} \right)_{\text{gemessen}}} \right) \cdot \left(\frac{j}{i} \right)}{\text{Einwaage}_{\text{Probe}}} \quad (26)$$

mit $\left(\frac{\text{Np(i)}}{\text{Np(j)}} \right)$ = Isotopenverhältnis der Isotope i und j eines Elementes

aus den bestimmten Konzentrationen lassen sich dann mit folgenden Umrechnungsfaktoren (Tabelle A.4) die Aktivitäten berechnen

Tabelle A.4 Umrechnungsfaktoren für die Berechnung der Aktivität (dpm/g) aus der Konzentration (µg/g)

Isotop	Umrechnungsfaktor
²³⁰ Th	45773,3
²³² Th	0,24717
²³⁴ U	13871,6
²³⁵ U	4,9227
²³⁸ U	0,74527

A.2. Messwerte

A.2.1. Meßdaten der TIMS und AAS bzw.- Mikrosondenanalysen

Im folgenden werden die Meßdaten dargestellt. Dabei sind die unkorrigierten Aktivitäten und Aktivitätsverhältnisse aufgelistet. Die Korrektur erfolgte gemäß der Detrituskorrektur, die in Abschnitt A.1.4 erläutert wurde.

Verdünnungsexperimente

Probe	Einwaage (g)	^{232}Th ($\mu\text{g/g}$)	^{238}U ($\mu\text{g/g}$)	^{230}Th unkorrigiert (dpm/g)	^{234}U unkorrigiert (dpm/g)
1BN5-1	0,251034	0,01150 $\pm$ 7,22E-05	0,2884 $\pm$ 0,0029	0,27123 $\pm$ 4,19E-03	0,41638 $\pm$ 3,11E-03
1BN5-2	0,089687	0,01165 $\pm$ 1,01E-04	0,2889 $\pm$ 0,0039	0,26690 $\pm$ 6,27E-03	0,41861 $\pm$ 1,14E-02
1BN5-3	0,042882	0,01304 $\pm$ 6,64E-05	0,2879 $\pm$ 0,0039	0,27020 $\pm$ 1,10E-02	0,41933 $\pm$ 6,85E-03
1BN5-4	0,021470	0,01509 $\pm$ 1,53E-04	0,2865 $\pm$ 0,0048	0,27918 $\pm$ 1,92E-02	0,42031 $\pm$ 5,59E-03
1BN5-5	0,009678	0,04980 $\pm$ 1,20E-03	0,2906 $\pm$ 0,0031	0,32843 $\pm$ 1,26E-02	0,42351 $\pm$ 2,24E-02
1BN5-6	0,005130	0,12295 $\pm$ 1,68E-03	0,2997 $\pm$ 0,0033	0,25388 $\pm$ 7,35E-02	0,40913 $\pm$ 3,65E-02
1BN5-7	0,000958	0,11110 $\pm$ 4,15E-03	0,3082 $\pm$ 0,0207	0,38022 $\pm$ 1,34E-01	0,35417 $\pm$ 3,56E-01
2BN5-1	0,256114	0,01125 $\pm$ 1,02E-04	0,2894 $\pm$ 0,0041	0,27264 $\pm$ 2,12E-03	0,43201 $\pm$ 4,58E-03
2BN5-2	0,115309	0,01143 $\pm$ 1,11E-04	0,2893 $\pm$ 0,0031	0,27550 $\pm$ 6,16E-03	0,42895 $\pm$ 5,56E-03
2BN5-3	0,051114	0,01167 $\pm$ 3,05E-04	0,2891 $\pm$ 0,0021	0,27799 $\pm$ 8,41E-03	0,42248 $\pm$ 6,49E-03
2BN5-4	0,025563	0,01286 $\pm$ 6,26E-05	0,2898 $\pm$ 0,0027	0,27351 $\pm$ 5,48E-03	0,42270 $\pm$ 1,12E-02
2BN5-5	0,010473	0,02592 $\pm$ 1,89E-04	0,2885 $\pm$ 0,0031	0,27767 $\pm$ 2,04E-02	0,42435 $\pm$ 8,68E-03
2BN5-6	0,005240	0,05080 $\pm$ 3,97E-04	0,2964 $\pm$ 0,0057	0,24511 $\pm$ 1,58E-02	0,43908 $\pm$ 1,48E-02
2BN5-7	0,004744	0,06089 $\pm$ 8,04E-04	0,2806 $\pm$ 0,0138	0,33356 $\pm$ 2,36E-02	0,44428 $\pm$ 7,41E-02
BN5 NF	0,47631	0,0145 $\pm$ 8,71E-05	0,2925 $\pm$ 0,0015	0,28942 $\pm$ 2,27E-03	0,41519 $\pm$ 6,33E-03

Probe	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unkorrigiert	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ unkorrigiert	$c^{230}\text{Th}$ [fg] Filament	$c^{230}\text{Th}$ [fg] eingewogen
1BN5-1	1,93423 $\pm$ 2,42E-02	0,65140 $\pm$ 1,12E-02	1487,44 $\pm$ 22,98	1553,60 $\pm$ 12,76
1BN5-2	1,94121 $\pm$ 5,88E-02	0,63758 $\pm$ 2,29E-02	522,92 $\pm$ 12,29	555,06 $\pm$ 4,56
1BN5-3	1,95157 $\pm$ 4,14E-02	0,64436 $\pm$ 2,82E-02	253,12 $\pm$ 10,27	265,39 $\pm$ 2,18
1BN5-4	1,96587 $\pm$ 4,21E-02	0,66423 $\pm$ 4,66E-02	130,94 $\pm$ 9,02	132,87 $\pm$ 1,10
1BN5-5	1,95255 $\pm$ 1,05E-01	0,77550 $\pm$ 5,06E-02	69,44 $\pm$ 2,67	59,90 $\pm$ 0,54
1BN5-6	1,82934 $\pm$ 1,64E-01	0,62054 $\pm$ 1,88E-01	28,45 $\pm$ 8,24	31,75 $\pm$ 0,32
1BN5-7	1,54005 $\pm$ 1,55E+00	1,07354 $\pm$ 1,14E+00	7,96 $\pm$ 2,83	5,93 $\pm$ 0,31
2BN5-1	2,00029 $\pm$ 3,54E-02	0,63111 $\pm$ 8,29E-03	1525,44 $\pm$ 11,85	1585,04 $\pm$ 13,02
2BN5-2	1,98694 $\pm$ 3,32E-02	0,64228 $\pm$ 1,66E-02	693,99 $\pm$ 15,52	713,63 $\pm$ 5,86
2BN5-3	1,95795 $\pm$ 3,32E-02	0,65799 $\pm$ 2,23E-02	310,41 $\pm$ 9,39	316,34 $\pm$ 2,61
2BN5-4	1,95427 $\pm$ 5,49E-02	0,64706 $\pm$ 2,15E-02	152,74 $\pm$ 3,06	158,20 $\pm$ 1,31
2BN5-5	1,97100 $\pm$ 4,55E-02	0,65433 $\pm$ 4,99E-02	63,53 $\pm$ 4,71	64,82 $\pm$ 0,80
2BN5-6	1,98499 $\pm$ 7,70E-02	0,55825 $\pm$ 4,06E-02	28,06 $\pm$ 1,85	32,43 $\pm$ 0,53
2BN5-7	2,12149 $\pm$ 3,69E-01	0,75080 $\pm$ 1,36E-01	34,57 $\pm$ 2,48	29,36 $\pm$ 0,42
BN5 NF	1,9301 $\pm$ 3,17E-02	0,6971 $\pm$ 1,20E-2	2947,79 $\pm$ 24,21	2947,79 $\pm$ 24,21

Probe	$c^{234}\text{U}$ [pg] Filament	$c^{234}\text{U}$ [pg] eingewogen	Alter (ka) korrigiert
1BN5-1	7,535±5,62E-02	7,692±5,74E-02	102,37±1,81
1BN5-2	2,706±7,36E-02	2,748±2,05E-02	99,04±4,38
1BN5-3	1,296±2,12E-02	1,314±9,81E-03	100,53±6,09
1BN5-4	0,651±8,66E-03	0,658±4,93E-03	105,17±13,02
1BN5-5	0,295±1,57E-02	0,297±2,47E-03	134,60±25,30
1BN5-6	0,151±1,35E-02	0,157±1,51E-03	90,73±21,34
1BN5-7	0,024±2,46E-02	0,029±1,54E-03	342,55±13,05
2BN5-1	7,976±8,45E-02	7,848±5,85E-02	97,29±1,58
2BN5-2	3,565±4,62E-02	3,533±2,64E-02	99,95±3,61
2BN5-3	1,557±2,39E-02	1,566±1,17E-02	97,48±7,57
2BN5-4	0,779±2,06E-02	0,783±5,88E-03	103,83±3,65
2BN5-5	0,320±7,19E-03	0,321±3,80E-03	102,31±12,19
2BN5-6	0,166±6,05E-03	0,161±2,54E-03	79,93±7,60
2BN5-7	0,152±2,54E-02	0,145±2,01E-03	125,48±12,30
BN5 NF	14,60±0,11	14,60±0,11	115,06±3,23

Bad Langensalza

Probe	Einwaage ges (g)	Rest (g)	Phasen	^{232}Th (µg/g)	^{238}U (µg/g)	Höhe (m)
LS2 Zem	0,31499		Porenzement	0,00048±1,05E-06	0,4360±0,0045	0,80
LS2 Tr	0,36520	0,02467	Mikrit/Sparit*	0,00991±1,93E-05	0,5387±0,0051	0,80
LS3	0,22785	0,01045	Mikrit/Sparit*	0,00286±5,82E-06	0,4773±0,0038	2,30
LS5b	0,16674		Mikrit/Sparit*	0,00240±5,37E-06	0,3993±0,0020	3,90
LS6	0,43287		Mikrit/Sparit*	0,01292±1,85E-04	0,3560±0,0008	5,50
LS7	0,31280	0,00286	Mikrit/Sparit*	0,11323±2,20E-04	0,3201±0,0016	7,40

Probe	^{230}Th unkorrigiert (dpm/g)	^{234}U unkorrigiert (dpm/g)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unkorrigiert	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ unkorrigiert	Alter (ka) unkorrigiert	Alter (ka) korrigiert
LS2 Zem	0,05417±6,72E-04	0,62208±4,83E-03	1,91168±2,47E-02	0,08708±1,27E-03	9,84±0,15	9,83±0,15
LS2 Tr	0,07690±1,84E-03	0,78825±4,27E-03	1,96054±2,13E-02	0,09755±2,39E-03	11,07±0,28	10,83±0,28
LS3	0,06252±2,93E-03	0,69015±5,37E-03	1,93738±2,15E-02	0,09059±4,31E-03	10,25±0,51	10,17±0,51
LS5b	0,05030±3,55E-03	0,55262±3,18E-03	1,85410±1,41E-02	0,09101±6,44E-03	10,31±0,76	10,22±0,76
LS6	0,03760±2,00E-03	0,46061±4,92E-03	1,74052±1,90E-02	0,08163±4,43E-03	9,25±0,59	8,68±0,54
LS7	0,04539±1,39E-03	0,40756±2,62E-03	1,69916±1,41E-02	0,11136±3,48E-03	12,71±0,42	7,11±0,41

Probe	Mg (µg/g)	Sr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Al (µg/g)	Höhe (m)
LS1	2050±164	1115±89	20±2	3±0,2	33±3	0,00
LS2a Zem	2385±191	1065±85	12±1	2±0,2	18±1	0,80
LS2b Tr	1925±154	1565±125	30±2	5±0,4	43±3	0,80
LS3	2000±160	1405±112	20±2	4±0,3	22±2	2,30
LS4	2165±173	1415±113	31±3	2±0,2	19±2	3,10

Probe	Mg (µg/g)	Sr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Al (µg/g)	Höhe (m)
LS5a	2195±176	1510±121	28±2	5±0,4	26±2	3,90
LS5b	2160±173	1550±124	29±2	4±0,3	22±2	3,90
LS5c	2325±186	1420±114	19±2	4±0,3	14±1	3,90
LS5d	2330±186	1465±117	21±2	3±0,2	14±1	3,90
LS6	2270±182	1595±128	37±3	4±0,3	49±4	5,50
LS7	1955±156	1300±104	315±25	12±0,9	538±43	7,40

Probe	Phasen	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)	Sr (µg/g)
Ls2	Mikrit	1708	385893		50	1682
	Sparit	1666	389003		55	1822
	Porenzement	2038	390857		13	1215
Ls3	Mikrit	1989	402273	157	243	1370
	Sparit	2066	407477	221	219	1520
	Porenzement	2259	406793	147	201	990
Ls5b	Mikrit	2158	390108		85	1383
	Sparit	2060	391296		52	1197
	Porenzement	2311	393814		102	885

Burgtonna

Probe	Einwaage gesamt (g)	Rest (g)	Phasen	²³² Th (µg/g)	²³⁸ U (µg/g)	Höhe (m)
Bt1/4	0,03900	0,00144	Mikrit	0,23776±4,63E-04	0,5779±0,0039	4,45
Bt2/5	0,05705		Mikrit	0,02262±4,45E-05	0,4556±0,0027	5,2
Bt2/6	0,04710	0,00136	Mikrit	0,14881±2,89E-04	0,4152±0,0019	6
Bt2/7	0,04187	0,00109	Mikrit	0,06759±1,32E-04	0,3396±0,0025	7,5
Bt3/9	0,03841		Mikrit/Sparit	0,01974±3,89E-05	0,5518±0,0040	9,45
Bt3/10	0,03879	0,00020	Mikrit/Sparit	0,01554±3,06E-05	0,5244±0,0020	10,35
Bt4/11	0,03932		Mikrit/Sparit	0,04310±8,39E-05	0,4626±0,0025	0,50
Bt1/1a	0,04169	—	Gesamtgestein	0,01597±7,54E-05	0,5569±0,0043	1,00
Bt1/1b	0,03686	—	Gesamtgestein	0,01527±7,49E-05	0,5407±0,0075	1,00
Bt1/2	0,05058	—	Gesamtgestein	0,07011±2,75E-04	0,5683±0,0084	2,10
Bt1/3	0,06036	—	Gesamtgestein	0,05897±1,13E-03	0,5219±0,0040	3,40
Bt1/4	0,04888	—	Gesamtgestein	0,14056±7,81E-04	0,6062±0,0158	4,45
Bt2/5	0,05099	—	Gesamtgestein	0,02911±1,62E-04	0,4567±0,0060	5,2
Bt2/6	0,05314	—	Gesamtgestein	0,18788±6,11E-04	0,3344±0,0029	6
Bt2/7	0,07620	—	Gesamtgestein	0,11808±1,06E-03	0,3419±0,0058	7,5
Bt3/9	0,05699	—	Gesamtgestein	0,02871±1,20E-04	0,4716±0,0042	9,45
Bt3/10	0,04527	—	Gesamtgestein	0,01462±1,19E-04	0,4720±0,0087	10,35
Bt4/11	0,05226	—	Gesamtgestein	0,01110±3,79E-05	0,4959±0,0026	0,50
Bt4/13a	0,05691	—	Gesamtgestein	0,01987±6,47E-05	0,4427±0,0057	7,50
Bt4/13b	0,05416	—	Gesamtgestein	0,01454±1,00E-04	0,4634±0,0035	7,50

Probe	Einwaage gesamt (g)	Rest (g)	Phasen	^{232}Th ($\mu\text{g/g}$)	^{238}U ($\mu\text{g/g}$)	Höhe (m)
Isochronen						
Bt2/5	0,04946	0,00080	Mischung	0,04674 $\pm$ 9,10E-05	0,4489 $\pm$ 0,0021	
Bt2/5	0,03573	0,00072	Intersediment	0,11840 $\pm$ 2,31E-04	0,4516 $\pm$ 0,0029	
Bt2/5	0,05705		Mikrit	0,02262 $\pm$ 4,45E-05	0,4556 $\pm$ 0,0027	
Bt2/7	0,05433	0,00157	Mischung	0,13273 $\pm$ 2,59E-04	0,3584 $\pm$ 0,0015	
Bt2/7	0,03742	0,00390	Intersediment	0,77389 $\pm$ 1,51E-03	0,3164 $\pm$ 0,0016	
Bt2/7	0,03688	0,00160	mehr Intersediment	0,24922 $\pm$ 4,85E-04	0,3325 $\pm$ 0,0029	
Bt2/7	0,04187	0,00109	Mikrit	0,06759 $\pm$ 1,32E-04	0,3396 $\pm$ 0,0025	

Probe	^{230}Th unkorrigiert (dpm/g)	^{234}U unkorrigiert (dpm/g)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unkorrigiert	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ unkorrigiert	Alter (ka) unkorrigiert	Alter (ka) korrigiert
Bt1/4	0,48623 $\pm$ 7,09E-03	0,68923 $\pm$ 1,02E-02	1,59782 $\pm$ 2,60E-02	0,70548 $\pm$ 1,47E-02	119,57 $\pm$ 4,46	113,40 $\pm$ 4,38
Bt2/5	0,36710 $\pm$ 4,33E-03	0,51003 $\pm$ 6,82E-03	1,49985 $\pm$ 2,19E-02	0,71977 $\pm$ 1,28E-02	125,01 $\pm$ 4,19	124,35 $\pm$ 4,18
Bt2/6	0,30528 $\pm$ 4,80E-03	0,45644 $\pm$ 3,76E-03	1,47297 $\pm$ 1,39E-02	0,66883 $\pm$ 1,19E-02	110,87 $\pm$ 3,42	104,88 $\pm$ 3,37
Bt2/7	0,25882 $\pm$ 4,33E-03	0,39222 $\pm$ 5,72E-03	1,54713 $\pm$ 2,53E-02	0,65988 $\pm$ 1,46E-02	107,72 $\pm$ 4,05	104,71 $\pm$ 4,01
Bt3/9	0,46818 $\pm$ 1,06E-02	0,64162 $\pm$ 8,59E-03	1,55793 $\pm$ 2,37E-02	0,72969 $\pm$ 1,92E-02	127,17 $\pm$ 6,17	126,64 $\pm$ 6,16
Bt3/10	0,42366 $\pm$ 8,65E-03	0,58387 $\pm$ 3,71E-03	1,49156 $\pm$ 1,10E-02	0,72561 $\pm$ 1,55E-02	126,91 $\pm$ 4,90	126,44 $\pm$ 4,90
Bt4/11	0,42023 $\pm$ 4,55E-03	0,57921 $\pm$ 7,39E-03	1,67733 $\pm$ 2,32E-02	0,72553 $\pm$ 1,21E-02	124,43 $\pm$ 3,81	123,16 $\pm$ 3,79
Probe	^{230}Th unkorrigiert (dpm/g)	^{234}U unkorrigiert (dpm/g)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unkorrigiert	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ unkorrigiert	Alter (ka) unkorrigiert	Alter (ka) korrigiert
Bt1/1a	0,52218 $\pm$ 1,09E-02	0,71166 $\pm$ 9,57E-03	1,71213 $\pm$ 2,66E-02	0,73375 $\pm$ 1,82E-02	126,45 $\pm$ 5,68	126,07 $\pm$ 5,67
Bt1/1b	0,52141 $\pm$ 1,03E-02	0,69945 $\pm$ 2,43E-02	1,73322 $\pm$ 6,48E-02	0,74545 $\pm$ 2,98E-02	129,70 $\pm$ 9,78	129,34 $\pm$ 9,77
Bt1/2	0,55251 $\pm$ 5,80E-03	0,76361 $\pm$ 1,62E-02	1,80018 $\pm$ 4,64E-02	0,72355 $\pm$ 1,71E-02	122,60 $\pm$ 5,29	121,05 $\pm$ 5,26
Bt1/3	0,47467 $\pm$ 6,36E-03	0,65439 $\pm$ 6,75E-03	1,67973 $\pm$ 2,15E-02	0,72536 $\pm$ 1,23E-02	124,36 $\pm$ 3,82	122,81 $\pm$ 3,74
Bt1/4	0,50143 $\pm$ 1,07E-02	0,82328 $\pm$ 3,99E-02	1,81958 $\pm$ 1,00E-01	0,60907 $\pm$ 3,23E-02	93,55 $\pm$ 7,81	90,51 $\pm$ 7,67
Bt2/5	0,35359 $\pm$ 6,63E-03	0,59845 $\pm$ 1,99E-02	1,75555 $\pm$ 6,28E-02	0,59084 $\pm$ 2,26E-02	89,79 $\pm$ 5,29	88,92 $\pm$ 5,26
Bt2/6	0,26500 $\pm$ 3,68E-03	0,41521 $\pm$ 4,83E-03	1,66354 $\pm$ 2,43E-02	0,63823 $\pm$ 1,16E-02	101,31 $\pm$ 2,99	93,00 $\pm$ 2,89
Bt2/7	0,25634 $\pm$ 8,14E-03	0,40484 $\pm$ 9,79E-03	1,58659 $\pm$ 4,67E-02	0,63319 $\pm$ 2,53E-02	100,65 $\pm$ 6,55	95,33 $\pm$ 6,39
Bt3/9	0,38723 $\pm$ 9,23E-04	0,63882 $\pm$ 7,80E-03	1,81483 $\pm$ 2,73E-02	0,60617 $\pm$ 7,54E-03	92,92 $\pm$ 1,83	92,13 $\pm$ 1,82
Bt3/10	0,41213 $\pm$ 9,54E-03	0,64713 $\pm$ 1,26E-02	1,83682 $\pm$ 4,93E-02	0,63685 $\pm$ 1,93E-02	99,89 $\pm$ 4,85	99,50 $\pm$ 4,84
Bt4/11	0,44350 $\pm$ 5,40E-03	0,61056 $\pm$ 6,31E-03	1,64941 $\pm$ 1,91E-02	0,72638 $\pm$ 1,16E-02	125,01 $\pm$ 3,64	124,69 $\pm$ 3,64
Bt4/13a	0,36941 $\pm$ 5,82E-03	0,54239 $\pm$ 1,08E-02	1,64152 $\pm$ 3,89E-02	0,68109 $\pm$ 1,73E-02	112,41 $\pm$ 4,97	111,77 $\pm$ 4,96
Bt4/13b	0,37179 $\pm$ 1,46E-02	0,54613 $\pm$ 6,66E-03	1,57883 $\pm$ 2,26E-02	0,68077 $\pm$ 2,80E-02	112,94 $\pm$ 7,79	112,47 $\pm$ 7,35
Isochronen						
Bt2/5	0,35403 $\pm$ 3,17E-03	0,50011 $\pm$ 4,51E-03	1,49247 $\pm$ 1,52E-02	0,70790 $\pm$ 8,99E-03	121,60 $\pm$ 2,85	119,94 $\pm$ 2,83
Bt2/5	0,36044 $\pm$ 8,98E-03	0,50343 $\pm$ 6,64E-03	1,49363 $\pm$ 2,19E-02	0,71596 $\pm$ 2,02E-02	123,96 $\pm$ 6,35	119,76 $\pm$ 6,32
Bt2/5	0,36710 $\pm$ 4,33E-03	0,51003 $\pm$ 6,82E-03	1,49984 $\pm$ 2,19E-02	0,71977 $\pm$ 1,28E-02	125,01 $\pm$ 4,19	124,35 $\pm$ 4,18
Bt2/7	0,25589 $\pm$ 2,24E-03	0,37865 $\pm$ 3,62E-03	1,41534 $\pm$ 1,48E-02	0,67580 $\pm$ 8,77E-03	113,48 $\pm$ 2,63	106,99 $\pm$ 2,56
Bt2/7	0,30493 $\pm$ 4,92E-03	0,33523 $\pm$ 4,86E-03	1,41924 $\pm$ 2,18E-02	0,90963 $\pm$ 1,97E-02	205,52 $\pm$ 12,87	158,14 $\pm$ 12,37
Bt2/7	0,26605 $\pm$ 7,61E-03	0,37262 $\pm$ 9,44E-03	1,50121 $\pm$ 4,02E-02	0,71401 $\pm$ 2,73E-02	123,27 $\pm$ 8,68	110,81 $\pm$ 8,44
Bt2/7	0,25882 $\pm$ 4,33E-03	0,39222 $\pm$ 5,72E-03	1,54713 $\pm$ 2,53E-02	0,65987 $\pm$ 1,46E-02	107,72 $\pm$ 4,05	104,71 $\pm$ 4,01

Probe	Mg (µg/g)	Sr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Al (µg/g)
Bt1/1	2215±177	1595±128	99±8	7,5±0,6	104±8
Bt1/2	2270±182	1655±132	290±23	33,8±2,7	383±31
Bt1/3	2295±183	1650±132	306±25	10,0±0,8	465±37
Bt1/4	2240±179	1560±125	680±54	17,5±1,4	1203±96
Bt2/5	1625±130	1570±126	116±9	10,0±0,8	148±12
Bt2/6	1865±149	1270±102	1965±157	33,5±2,7	900±72
Bt2/7	1850±148	1470±118	455±36	23,0±1,8	385±31
Bt3/8	2105±168	1840±147	319±26	14,0±1,1	383±31
Bt3/9	2050±164	1740±139	200±16	9,0±0,7	207±17
Bt3/10	2060±164	1520±122	265±21	9,0±0,7	102±8
Bt4/11	2480±198	1670±134	61±5	6,0±0,5	83±7
Bt4/12	2335±187	1595±128	57±5	6,5±0,5	55±4
Bt4/13a	2325±186	1870±150	105±8	6,0±0,5	174±14
Bt4/13b	2250±180	1775±142	95±8	5,0±0,4	170±14

Probe	Phasen	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)	Sr (µg/g)
Bt1/4	Mikrit	2322	380249		1009	1664
	Sparit	1880	392736		111	1572
	Porenzement	1915	391888		95	930
Bt2/7	Mikrit	1896	383663		572	1502
	Sparit	1653	387129		136	1478
	Porenzement					
Bt3/9	Mikrit	2165	373023	216	666	1597
	Sparit	1916	360143	155	212	1877
	Porenzement	2125	370531	148	155	1477
Bt3/10	Mikrit	2073	386448	95	435	1553
	Sparit	2070	388470	115	83	1825
	Porenzement	2225	390566	68	80	1189
Bt4/11	Mikrit	2323	386818		177	1923
	Sparit	2081	394755		52	1340
	Porenzement	2307	393266		14	1408

Weimar-Ehringsdorf

Probe	Einwaage ges (g)	Rest (g)	Phasen	²³² Th (µg/g)	²³⁸ U (µg/g)	Höhe (m)
2Weh1/1	0,03662	0,00101	Mikrit/Sparit	0,06631±1,29E-04	0,5112±0,0019	0,20
2Weh1/3	0,04462	—	Mikrit	0,04068±7,92E-05	0,5337±0,0023	1,75
2Weh1/4	0,04105	0,00159	Mikrit	0,17702±3,44E-04	0,5945±0,0039	2,15
2Weh1/7	0,04397	—	Mikrit/Sparit	0,00814±1,74E-05	0,5419±0,0024	5,30
2Weh1/9	0,03968	0,00063	Mikrit/Sparit	0,00661±1,35E-05	0,5356±0,0018	7,20
2Weh2/11	0,04082	0,00060	Mikrit/Sparit	0,12078±2,35E-04	0,5273±0,0023	9,80
PEH	0,05461	0,01360	?Mikrit?	2,7750±5,40E-03	0,3601±0,0029	10,40
2Weh3/12	0,04558	0,00077	Mikrit/Sparit	0,13367±2,60E-04	0,5567±0,0033	10,90
2Weh3/13	0,04125	0,00080	Mikrit/Sparit	0,04892±9,53E-05	0,5927±0,0023	12,05
2Weh3/14	0,04280	—	Mikrit/Sparit	0,05821±1,13E-04	0,6846±0,0033	12,30
2Weh3/15	0,04116	0,00098	Mikrit/Sparit	0,08895±1,73E-04	0,5932±0,0024	13,10
2Weh3/16	0,03942	—	Mikrit/Sparit	0,03624±7,06E-05	0,4778±0,0033	12,85
2Weh1/9	0,05764	—	Gesamtgestein	0,01301±6,74E-05	0,5356±0,0047	7,20
PEH	0,03825	—	Gesamtgestein	2,0378±1,44E-02	0,2702±0,0022	10,40
2Weh3/16	0,05092	—	Gesamtgestein	0,02826±1,23E-04	0,5178±0,0030	12,85
2Weh1/1	0,03648	0,00043	Porenzement	0,01831±3,57E-05	0,3925±0,0017	0,20
2Weh1/4	0,04367	—	Porenzement	0,09914±1,93E-04	0,4499±0,0029	2,15
2Weh1/7	0,04677	—	Porenzement	0,03033±5,92E-05	0,3450±0,0020	5,30
2Weh1/9	0,04140	0,00070	Porenzement	0,01362±2,68E-05	0,3689±0,0013	7,20

Probe	²³⁰ Th unkorrigiert (dpm/g)	²³⁴ U unkorrigiert (dpm/g)	²³⁴ U/ ²³⁸ U unkorrigiert	²³⁰ Th/ ²³⁴ U unkorrigiert	Alter (ka) unkorrigiert	Alter (ka) korrigiert
2Weh1/1	0,42662±6,66E-03	0,45121±5,50E-03	1,18241±1,51E-02	0,94551±1,87E-02	256,85±21,57	254,31±21,53
2Weh1/3	0,47791±4,37E-03	0,49584±3,98E-03	1,24467±1,14E-02	0,96383±1,17E-02	264,14±13,94	262,79±14,03
2Weh1/4	0,53199±9,46E-03	0,58919±8,54E-03	1,32773±2,12E-02	0,90291±2,07E-02	207,50±14,29	202,37±14,21
2Weh1/7	0,43822±7,89E-03	0,48522±4,48E-03	1,19954±1,23E-02	0,90313±1,83E-02	219,00±14,49	218,71±14,33
2Weh1/9	0,45954±7,03E-03	0,48938±3,60E-03	1,22408±9,94E-03	0,93902±1,59E-02	244,13±15,34	243,90±15,31
2Weh2/11	0,44921±5,17E-03	0,47507±6,40E-03	1,20710±1,71E-02	0,94557±1,68E-02	252,64±18,84	248,25±18,45
PEH	0,40911±6,58E-03	0,33318±1,06E-02	1,23950±4,08E-02	1,22791±4,39E-02	—	98,19±16,70
2Weh3/12	0,46667±4,82E-03	0,53322±5,73E-03	1,28326±1,57E-02	0,87520±1,30E-02	194,36±8,35	189,96±8,22
2Weh3/13	0,47407±4,57E-03	0,54054±3,97E-03	1,22178±1,02E-02	0,87702±1,06E-02	199,87±7,23	198,27±7,20
2Weh3/14	0,55919±4,13E-03	0,61663±5,41E-03	1,20674±1,21E-02	0,90686±1,04E-02	220,88±8,43	219,23±8,40
2Weh3/15	0,47771±4,19E-03	0,52858±4,25E-03	1,19384±1,08E-02	0,90377±1,08E-02	220,09±9,00	217,10±8,96
2Weh3/16	0,38300±4,26E-03	0,45940±6,92E-03	1,28823±2,14E-02	0,83371±1,56E-02	172,91±8,33	171,52±8,30
2Weh1/9	0,46952±7,86E-03	0,50833±7,68E-03	1,27155±2,23E-02	0,92364±2,08E-02	226,17±17,66	225,74±17,65
PEH	0,37185±1,22E-02	0,26780±9,68E-03	1,32803±4,92E-02	1,38855±6,77E-02	—	1,46±10,02
2Weh3/16	0,43297±6,52E-03	0,48502±5,91E-03	1,25487±1,69E-02	0,89269±1,73E-02	206,79±12,29	205,78±12,27
2Weh1/1	0,33625±3,09E-03	0,36254±3,09E-03	1,23747±1,19E-02	0,92750±1,16E-02	232,87±10,63	232,02±10,58
2Weh1/4	0,41815±6,70E-03	0,45550±6,83E-03	1,35655±2,21E-02	0,91800±2,02E-02	214,84±14,71	211,22±14,66
2Weh1/7	0,28146±4,89E-03	0,31827±6,62E-03	1,23593±2,67E-02	0,88434±2,40E-02	203,16±17,08	201,50±17,17
2Weh1/9	0,30305±4,84E-03	0,32493±2,74E-03	1,18005±1,08E-02	0,93267±1,69E-02	245,15±17,06	244,42±14,68

Probe	Mg (µg/g)	Sr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Al (µg/g)
2Weh1/1	1085±87	1770±142	240±19	26,5±2,1	410±33
2Weh1/2	1085±87	1970±158	95±8	11,0±0,9	198±16
2Weh1/3	1115±89	2040±163	123±10	8,5±0,7	255±20
2Weh1/4	1770±142	1860±149	1215±97	14,0±1,1	2290±183
2Weh1/5	1230±98	2215±177	314±25	11,5±0,9	698±56
2Weh1/6	1150±92	1430±114	114±9	7,0±0,6	270±22
2Weh1/7	965±77	1965±157	19±2	6,0±0,5	32±3
2Weh1/8	1080±86	1780±142	221±18	10,5±0,8	445±36
2Weh1/9	995±80	1960±157	58±5	7,0±0,6	125±10
2Weh2/10	1035±83	2130±170	331±27	10,0±0,8	488±39
2Weh2/11	1085±87	2020±162	392±31	14,5±1,2	824±66
Peh	2640±211	615±49	6850±548	183,0±14,6	10470±838
2Weh3/12	1130±90	2075±166	685±55	17,5±1,4	1134±91
2Weh3/13	975±78	2215±177	112±9	6,0±0,5	273±22
2Weh3/14	985±79	2220±178	118±9	6,0±0,5	248±20
2Weh3/15	1085±87	2180±174	166±13	7,5±0,6	351±28
2Weh3/16	955±76	2260±181	91±7	6,5±0,5	194±16
2Weh17	970±78	1665±133	246±20	8,5±0,7	398±32
2Weh18	830±66	1955±156	30±2	6,5±0,5	40±3

Probe	Phasen	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)	Sr (µg/g)
2Weh1/1	Mikrit	1332	391299	131	672	1418
	Sparit	854	348223	144	149	2497
	Porenzement	1023	357222	151	145	1679
2Weh1/3	Mikrit	969	386580	104	157	2125
	Sparit	943	390071	60	115	2190
	Porenzement	1018	391640	63	56	1760
2Weh1/7	Mikrit	923	391950		62	1343
	Sparit	962	392996		40	1757
	Porenzement	950	393860		27	1496
2Weh1/9	Mikrit	937	385884		115	2095
	Sparit	970	388964		38	2011
	Porenzement	999	392855		58	1426
Peh	Mikrit	1156	388785		1379	748
	Sparit					
	Porenzement	910	397805		90	530
2Weh3/13a	Mikrit	1014	387662	147	278	2330
	Sparit	975	389083	91	93	2276
	Porenzement	907	393433	116	59	1852
2Weh3/14	Mikrit	970	389089	80	123	2297
	Sparit	958	389006	135	53	2304
	Porenzement	954	389913	99	79	2311
2Weh3/15	Mikrit	1042	386602	54	358	2028
	Sparit	1076	387666	99	208	2202
	Porenzement	1027	390222	80	107	2293

Probe	Phasen	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)	Sr (µg/g)
2Weh3/16	Mikrit	1336	372321		1232	1912
	Sparit	891	389905		126	1493
	Porenzement	891	387111		132	1691

Bilzingsleben

Probe	Einwaage gesamt (g)	Rest (g)	Phasen	²³² Th (µg/g)	²³⁸ U (µg/g)	Höhe (m)
Bl1/2	0,03258	0,00068	Mikrit/Sparit	0,00533±1,14E-05	0,0758±0,0003	0,35
Bl1/4	0,03869	0,00165	Mikrit/Sparit	0,00697±1,68E-05	0,1407±0,0005	1,80
Bl1/5	0,06482	0,00066	Mikrit/Sparit	0,00478±1,01E-05	0,0857±0,0003	2,00
Bl 1/6a	0,06056	0,00090	Mikrit/Sparit	0,01327±2,59E-05	0,1249±0,0005	2,55
Bl1/7	0,06960		Mikrit/Sparit	0,00522±1,07E-05	0,1065±0,0003	2,95
2Bl1	0,03709	0,00122	Mikrit/Sparit	0,00212±5,95E-06	0,0878±0,0003	0,30
2Bl2	0,06711	0,00063	Mikrit/Sparit	0,00467±9,56E-06	0,2708±0,0010	0,95
2Bl3	0,04165	0,00166	Mikrit/Sparit	0,00351±1,33E-05	0,4754±0,0020	2,25
2Bl4	0,04027	0,00203	Mikrit/Sparit	0,00374±1,46E-05	0,4326±0,0017	2,95
Bl1/5	0,06163	0,00097	Porenzement	0,00922±1,81E-05	0,1502±0,0005	2,00
Bl 1/6a	0,09912	0,00263	Porenzement	0,03611±7,04E-05	0,0818±0,0005	2,55
Bl I	0,06186	0,00129	Mikrit/Sparit	0,03617±7,05E-05	0,0968±0,0005	
Bl III	0,06087		Mikrit/Sparit	0,01684±3,29E-05	0,3135±0,0018	
Bl IV	0,06412	0,00124	Mikrit	0,00733±1,50E-05	0,1437±0,0008	
Bl III sp.	0,07198		Mikrit/Sparit	0,00318±6,56E-06	0,2306±0,0009	
Gründeloch	36,18213		Quellwasser		0,00344±0,00003	
Hohenborn	34,84440		Quellwasser		0,00367±0,00002	

Probe	²³⁰ Th unkorrigiert (dpm/g)	²³⁴ U unkorrigiert (dpm/g)	²³⁴ U/ ²³⁸ U unkorrigiert	²³⁰ Th/ ²³⁴ U unkorrigiert	Alter (ka) unkorrigiert	Alter (ka) korrigiert
Bl1/2	0,07621±2,49E-03	0,06827±2,83E-03	1,20688±5,03E-02	1,11632±5,90E-02	—	—
Bl1/4	0,14466±6,89E-03	0,13119±2,96E-03	1,24950±2,85E-02	1,10272±5,81E-02	—	—
Bl1/5	0,09140±3,25E-03	0,07742±1,20E-03	1,21067±1,92E-02	1,18056±4,58E-02	—	—
Bl 1/6a	0,14368±1,51E-03	0,12487±2,16E-03	1,33996±2,39E-02	1,15059±2,33E-02	—	—
Bl1/7	0,11690±2,78E-03	0,10072±9,31E-04	1,26703±1,24E-02	1,16068±2,96E-02	—	—
2Bl1	0,08499±3,34E-03	0,08143±1,64E-03	1,24202±2,54E-02	1,04371±4,61E-02	—	—
2Bl2	0,26742±4,23E-03	0,25272±1,95E-03	1,25016±1,07E-02	1,05817±1,86E-02	—	—
2Bl3	0,47974±1,42E-02	0,46168±3,71E-03	1,30106±1,18E-02	1,03913±3,20E-02	—	—
2Bl4	0,50152±1,16E-02	0,41684±2,83E-03	1,29090±1,01E-02	1,20315±2,91E-02	—	—
Bl1/5	0,13468±1,66E-03	0,13142±1,02E-03	1,17234±9,77E-03	1,02482±1,49E-02	392,19±59,64	391,10±35,39
Bl 1/6a	0,07543±5,09E-03	0,07374±1,80E-03	1,20779±3,03E-02	1,02291±7,34E-02	363,82±113,79	356,08±114,31

Probe	^{230}Th unkorrigiert (dpm/g)	^{234}U unkorrigiert (dpm/g)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unkorrigiert	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ unkorrigiert	Alter (ka) unkorrigiert	Alter (ka) korrigiert
Bl I	0,09281±2,50E-03	0,09032±2,69E-03	1,24952±3,79E-02	1,02747±4,13E-02	—	—
Bl III	0,31703±4,86E-03	0,30935±4,05E-03	1,32220±1,88E-02	1,02484±2,07E-02	—	—
Bl IV	0,13485±3,49E-03	0,13770±3,71E-03	1,28353±3,53E-02	0,97930±3,66E-02	—	—
Bl III sp.	0,22943±3,38E-03	0,22362±2,21E-03	1,29923±1,38E-02	1,02598±1,82E-02	—	—
Gründelsloch		0,00333±2,54E-05	1,29379±1,38E-02			
Hohenborn		0,00430±2,06E-05	1,56967±1,05E-02			

Probe	Mg (µg/g)	Sr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Al (µg/g)
Bl1/1	1785±143	2010±161	525±42	13±1,0	23±1,8
Bl1/2	1785±143	1400±112	269±22	16±1,3	35±2,8
Bl1/3	1595±128	1485±119	660±53	44±3,5	21±1,7
Bl1/4	1780±142	1610±129	215±17	23±1,8	22±1,8
Bl1/5	1395±112	1295±104	435±35	11±0,9	19±1,5
Bl1/6a	1270±102	1010±81	880±70	19±1,5	23±1,8
Bl1/6b	1395±112	1315±105	890±71	29±2,3	22±1,7
Bl1/7	1705±136	1205±96	122±10	11±0,8	23±1,8
2Bl1	1490±119	1360±109	2005±160	36±2,9	26±2,0
2Bl2a	1500±120	1515±121	358±29	20±1,6	18±1,4
2Bl2b	1545±124	1685±135	590±47	20±1,6	16±1,3
2Bl3	1655±132	1480±118	795±64	30±2,4	26±2,1
2Bl4	1610±129	1150±92	395±32	17±1,3	25±2,0

Probe	Phasen	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)	Sr (µg/g)
Bl1/2	Mikrit	1978	404906	182	1302	1592
	Sparit	1891	401452	108	261	1513
	Porenzement	2186	408880	189	177	535
Bl1/5	Mikrit	1668	390091		458	1490
	Sparit					
	Porenzement	2301	397429		230	1052
Bl1/6a	Mikrit	1464	391242	77	1453	1170
	Sparit	1504	394091	91	647	1088
	Porenzement	1657	396989	172	237	786
Bl1/6b	Mikrit	1415	404031	221	1137	1206
	Sparit	2046	387607	210	496	1780
	Porenzement	1645	407571	169	623	662
Bl1/7	Mikrit	1677	392815	170	270	1040
	Sparit	1769	390099	144	79	1860
	Porenzement	1703	397867	97	83	736

Probe	Phasen	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Mn (µg/g)	Fe (µg/g)	Sr (µg/g)
2Bl2	Mikrit	1532	389818	124	1116	1716
	Sparit	1774	387296	130	431	2146
	Porenzement	1260	396815	254	661	669
2Bl3	Mikrit	1623	397049	216	2233	1460
	Sparit	1887	390205	336	1025	1359
	Porenzement	1402	402923	424	1021	442
2Bl4	Mikrit	1378	392198		434	1152
	Sparit	1660	392723		57	1774
	Porenzement	1344	399264		583	470

A.2.2. Daten der stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Travertine auf die stabilen Isotope von Kohlenstoff und Sauerstoff sollen hier kurz präsentiert, aber nicht diskutiert werden, da sie den Rahmen dieser Arbeit sonst sprengen würden.

Die Messungen der stabilen Isotope wurden von Dr. M. Joachimski in Erlangen am Institut für Geologie vorgenommen. Dabei wurden einige µg Carbonatpulver in 100 % H₃PO₄ (wasserfrei) mit einer Dichte von 1,9 g/cm³ und bei einer Temperatur von 75°C gelöst. Dies geschieht online in einer Carbo-Kiel I Vorrichtung, die mit einem Finnigan MAT 252 Massenspektrometer verbunden ist. Die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Werte wurden in der Delta-Notation in ‰ relativ zu V-PDB und V-SMOW angegeben. Dabei werden diese mit einem δ¹⁸O-Wert von -2,20 ‰ und einem δ¹³C-Wert von +1,95 ‰ zu dem internationalen Standard NBS 19 angegeben. Die analytische Präzision wurde durch wiederholte Messungen von Laborstandards kontrolliert und die Standardabweichung beträgt 0,05 ‰. Da es sich um nahezu reine Calcite handelt, wurden die gewonnenen δ-Werte nicht auf die Acid-Fraktionierung korrigiert.

Bad Langensalza

Probe	δ ¹³ C [‰ V-PDB]	Std. Abw.	δ ¹⁸ O [‰ V-PDB]	Std. Abw.	δ ¹⁸ O [‰ V-SMOW]	Höhe [m]
LS1	-6,49	0,01	-7,46	0,02	23,22	0,0
LS2 Zem	-6,74	0,02	-6,98	0,04	23,71	0,8
LS2 Tr	-7,02	0,02	-7,45	0,03	23,23	0,8
LS3	-6,99	0,02	-7,61	0,03	23,07	2,3
LS4	-6,49	0,01	-7,49	0,03	23,19	3,1
LS5a	-6,21	0,03	-6,92	0,04	23,78	3,9
LS5b	-6,04	0,02	-6,97	0,04	23,73	3,9
LS5c	-6,15	0,02	-6,95	0,05	23,74	3,9
LS5c (II)	-6,16	0,02	-7,03	0,02	23,61	3,9
LS6	-6,33	0,02	-7,18	0,02	23,50	5,5
LS7	-6,55	0,02	-7,04	0,03	23,65	7,4

a- grauer Mikrit, b- schwarzer Mikrit, c-Sparit

Burgtonna

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ V-PDB]	Std. Abw.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ V-PDB]	Std. Abw.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ V-SMOW]	Höhe [m]
BT 1/1	-5,25	0,01	-7,95	0,04	22,71	1,00
Bt 1/2	-5,51	0,02	-8,02	0,05	22,64	2,10
BT 1/3	-5,56	0,02	-7,83	0,03	22,84	3,40
BT 1/4	-6,87	0,02	-6,57	0,03	24,14	4,45
BT 2/5a	-7,62	0,02	-7,08	0,04	23,61	5,2
BT 2/5b	-7,28	0,01	-7,23	0,03	23,45	5,2
BT 2/5c	-6,82	0,02	-6,83	0,02	23,87	5,2
BT 2/6	-6,87	0,02	-7,47	0,03	23,20	6
BT 2/7a	-7,37	0,01	-7,73	0,03	22,94	7,5
BT 2/7b	-7,01	0,01	-7,66	0,04	23,01	7,5
BT 2/7c	-6,87	0,02	-7,97	0,03	22,69	7,5
BT 3/8	-6,48	0,01	-7,31	0,04	23,37	7,95
BT 3/9	-5,69	0,01	-6,67	0,02	24,04	9,45
BT 3/10	-6,67	0,01	-6,92	0,03	23,78	10,35
BT 4/11	-6,00	0,02	-7,27	0,02	23,42	0,50
BT 4/12	-6,43	0,00	-7,47	0,02	23,20	3,50
BT 4/13	-5,99	0,01	-6,97	0,01	23,73	7,50

a- Internsediment, b- Internsediment mit etwas Mikrit, c- Mikrit

Weimar-Ehringsdorf

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ V-PDB]	Std. Abw.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ V-PDB]	Std. Abw.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ V-SMOW]	Höhe [m]
2 Weh1/1	-6,49	0,03	-6,94	0,02	23,75	0,20
2 Weh 1/2	-6,70	0,01	-7,20	0,02	23,49	0,85
2 Weh 1/3	-6,90	0,02	-7,46	0,02	23,21	1,75
2 Weh 1/4	-6,79	0,02	-6,76	0,03	23,94	2,15
2 Weh 1/5	-7,06	0,02	-7,23	0,03	23,45	3,30
2 Weh 1/6	-8,13	0,02	-6,97	0,02	23,72	4,10
2 Weh 1/7	-6,53	0,01	-7,01	0,04	23,69	5,30
2 Weh 1/8a	-7,14	0,01	-7,06	0,03	23,63	6,20
2 Weh 1/8b	-7,08	0,02	-6,96	0,04	23,73	6,20
2 Weh 1/9	-6,50	0,03	-6,85	0,02	23,85	7,20
2 Weh 2/10	-6,91	0,02	-6,94	0,03	23,76	8,50
2 Weh 2/11	-6,90	0,02	-7,06	0,04	23,63	9,80
Peh	-6,52	0,01	-6,82	0,03	23,88	10,40
2 Weh 3/12	-6,48	0,01	-7,07	0,03	23,62	10,90
2 Weh 3/13	-6,62	0,02	-7,53	0,02	23,15	12,05
2 Weh 3/14	-6,64	0,02	-7,51	0,03	23,17	12,30
2 Weh 3/15	-6,92	0,02	-7,36	0,02	23,32	13,10
2 Weh 3/16(1)	-6,51	0,02	-6,99	0,02	23,70	12,85
2 Weh 3/16(2)	-6,75	0,02	-7,06	0,05	23,64	12,85
2 Weh 17	-6,51	0,01	-7,54	0,03	23,14	
2 Weh 18	-6,83	0,02	-7,65	0,02	23,02	

a- Travertin, b- Zement, (1)- heller Bereich, (2)- dunkler Bereich

Bilzingsleben

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ V-PDB]	Std. Abw.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ V-PDB]	Std. Abw.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ V-SMOW]	Höhe [m]
2 Bl 1	-5,53	0,03	-7,24	0,04	23,44	0,30
2 Bl 2	-5,75	0,02	-7,27	0,02	23,42	0,95
2 Bl 3	-5,31	0,01	-7,28	0,03	23,40	2,25
2 Bl 4	-5,10	0,02	-7,30	0,03	23,39	2,95
Bl 1/1	-6,61	0,02	-7,26	0,03	23,42	-0,50
Bl 1/2	-5,25	0,02	-7,96	0,02	22,71	0,35
Bl 1/3	-6,42	0,01	-7,21	0,03	23,47	0,95
Bl 1/4	-5,25	0,02	-7,00	0,04	23,69	1,80
Bl 1/5Tr	-4,54	0,02	-7,82	0,03	22,85	2,00
Bl 1/5Z	-4,31	0,02	-8,20	0,03	22,46	2,00
Bl 1/6a	-5,88	0,02	-7,16	0,01	23,52	2,55
Bl 1/6b	-5,76	0,02	-7,14	0,03	23,55	2,55
Bl 1/7	-4,29	0,02	-8,24	0,03	22,41	2,95
Gründelsloch					-8,75	
Hohenborn					-8,88	

Tr- Travertin, Z- Zement, a, b = zwei unterschiedliche Proben

A.2.3. Spaltspurdaten

Bad Langensalza

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
LS3	Korn 1	148	100 fach
	Korn 2	137	100 fach
	Korn 3	158	100 fach
	Korn 4	130	100 fach
	Korn 5	182	100 fach
	Korn 6	112	100 fach
	Korn 7	181	100 fach
	Korn 8	146	100 fach
	Korn 9	132	100 fach
	Korn 10	136	100 fach
	Korn 11	133	100 fach
	Korn 12	154	100 fach
	Untergrund 1	108	32 fach
	Untergrund 2	93	32 fach
	Untergrund 3	116	32 fach
	Untergrund 4	100	32 fach
	Untergrund 5	110	32 fach
	Untergrund 6	122	32 fach
	Untergrund 7	106	32 fach
	Untergrund 8	99	32 fach
	Untergrund 9	113	32 fach
	Untergrund 10	114	32 fach
	Untergrund 11	115	32 fach

Burgtonna

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bt1/4	Korn 1	238	100 fach
	Korn 2	150	100 fach
	Korn 3	192	100 fach
	Korn 4	244	100 fach
	Korn 5	148	100 fach
	Korn 6	243	100 fach
	Korn 7	172	100 fach
	Korn 8	175	100 fach
	Korn 9	133	100 fach
	Korn 10	162	100 fach
	Korn 11	278	100 fach
	Korn 12	278	100 fach
	Korn 13	205	100 fach
	Korn 14	199	100 fach
	Korn 15	211	100 fach
	Korn 16	213	100 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bt1/4	Untergrund 1	103	32 fach
	Untergrund 2	93	32 fach
	Untergrund 3	109	32 fach
	Untergrund 4	93	32 fach
	Untergrund 5	93	32 fach
	Untergrund 6	101	32 fach
	Untergrund 7	108	32 fach
	Untergrund 8	112	32 fach
	Untergrund 9	120	32 fach
	Untergrund 10	116	32 fach
	Untergrund 11	120	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bt3/9	Korn 1	147	100 fach
	Korn 2	153	100 fach
	Korn 3	93	100 fach
	Korn 4	70	100 fach
	Korn 5	98	100 fach
	Korn 6	122	100 fach
	Korn 7	143	100 fach
	Korn 8	85	100 fach
	Korn 9	136	100 fach
	Korn 10	98	100 fach
	Korn 11	149	100 fach
	Korn 12	148	100 fach
	Korn 13	135	100 fach
	Korn 14	117	100 fach
	Untergrund 1	58	32 fach
	Untergrund 2	47	32 fach
	Untergrund 3	38	32 fach
	Untergrund 4	49	32 fach
	Untergrund 5	49	32 fach
	Untergrund 6	42	32 fach
	Untergrund 7	47	32 fach
	Untergrund 8	48	32 fach
	Untergrund 9	45	32 fach
	Untergrund 10	46	32 fach
	Untergrund 11	32	32 fach
	Untergrund 12	51	32 fach
	Untergrund 13	42	32 fach
	Untergrund 14	42	32 fach
	Untergrund 15	43	32 fach
	Untergrund 16	37	32 fach
	Untergrund 17	37	32 fach
	Untergrund 18	41	32 fach
	Untergrund 19	32	32 fach
	Untergrund 20	39	32 fach
	Untergrund 21	35	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bt3/9	Untergrund 22	44	32 fach
	Untergrund 23	38	32 fach
	Untergrund 24	51	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bt4/11	Korn 1	173	100 fach
	Korn 2	172	100 fach
	Korn 3	116	100 fach
	Korn 4	100	100 fach
	Korn 5	121	100 fach
	Korn 6	130	100 fach
	Korn 7	123	100 fach
	Korn 8	136	100 fach
	Korn 9	141	100 fach
	Korn 10	182	100 fach
	Korn 11	193	100 fach
	Korn 12	179	100 fach
	Korn 13	188	100 fach
	Untergrund 1	122	32 fach
	Untergrund 2	128	32 fach
	Untergrund 3	119	32 fach
	Untergrund 4	141	32 fach
	Untergrund 5	107	32 fach
	Untergrund 6	147	32 fach
	Untergrund 7	129	32 fach
	Untergrund 8	124	32 fach
	Untergrund 9	114	32 fach
	Untergrund 10	116	32 fach

Weimar-Ehringsdorf

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Weh1/1	Korn 1	147	100 fach
	Korn 2	138	100 fach
	Korn 3	125	100 fach
	Korn 4	234	100 fach
	Korn 5	233	100 fach
	Korn 6	170	100 fach
	Korn 7	161	100 fach
	Korn 8	128	100 fach
	Korn 9	165	100 fach
	Korn 10	147	100 fach
	Untergrund 1	115	32 fach
	Untergrund 2	115	32 fach
	Untergrund 3	103	32 fach
	Untergrund 4	117	32 fach
	Untergrund 5	141	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Weh1/1	Untergrund 6	110	32 fach
	Untergrund 7	101	32 fach
	Untergrund 8	106	32 fach
	Untergrund 9	114	32 fach
	Untergrund 10	96	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Weh1/9	Korn 1	154	100 fach
	Korn 2	136	100 fach
	Korn 3	140	100 fach
	Korn 4	169	100 fach
	Korn 5	126	100 fach
	Korn 6	146	100 fach
	Korn 7	197	100 fach
	Korn 8	163	100 fach
	Korn 9	121	100 fach
	Korn 10	163	100 fach
	Korn 11	203	100 fach
	Korn 12	125	100 fach
	Korn 13	134	100 fach
	Korn 14	195	100 fach
	Untergrund 1	106	32 fach
	Untergrund 2	126	32 fach
	Untergrund 3	109	32 fach
	Untergrund 4	114	32 fach
	Untergrund 5	105	32 fach
	Untergrund 6	102	32 fach
	Untergrund 7	117	32 fach
	Untergrund 8	119	32 fach
	Untergrund 9	110	32 fach
	Untergrund 10	128	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Weh3/16	Korn 1	129	100 fach
	Korn 2	117	100 fach
	Korn 3	133	100 fach
	Korn 4	178	100 fach
	Korn 5	145	100 fach
	Korn 6	138	100 fach
	Korn 7	181	100 fach
	Korn 8	165	100 fach
	Korn 9	146	100 fach
	Korn 10	180	100 fach
	Korn 11	157	100 fach
	Korn 12	162	100 fach
	Korn 13	153	100 fach
	Korn 14	166	100 fach
	Untergrund 1	105	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Weh3/16	Untergrund 2	127	32 fach
	Untergrund 3	136	32 fach
	Untergrund 4	119	32 fach
	Untergrund 5	117	32 fach
	Untergrund 6	108	32 fach
	Untergrund 7	119	32 fach
	Untergrund 8	122	32 fach
	Untergrund 9	126	32 fach
	Untergrund 10	115	32 fach

Bilzingsleben

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bl1/2	Korn 1	19	100 fach
	Korn 2	20	100 fach
	Korn 3	49	100 fach
	Korn 4	38	100 fach
	Korn 5	43	100 fach
	Korn 6	30	100 fach
	Korn 7	25	100 fach
	Korn 8	23	100 fach
	Korn 9	67	100 fach
	Korn 10	39	100 fach
	Korn 11	38	100 fach
	Korn 12	31	100 fach
	Korn 13	34	100 fach
	Korn 14	48	100 fach
	Korn 15	28	100 fach
	Korn 16	42	100 fach
	Korn 17	39	100 fach
	Korn 18	45	100 fach
	Korn 19	46	100 fach
	Korn 20	34	100 fach
	Korn 21	22	100 fach
	Untergrund 1	38	32 fach
	Untergrund 2	44	32 fach
	Untergrund 3	40	32 fach
	Untergrund 4	33	32 fach
	Untergrund 5	40	32 fach
	Untergrund 6	33	32 fach
	Untergrund 7	30	32 fach
	Untergrund 8	45	32 fach
	Untergrund 9	35	32 fach
	Untergrund 10	31	32 fach
	Untergrund 11	35	32 fach
	Untergrund 12	39	32 fach
	Untergrund 13	33	32 fach
	Untergrund 14	26	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bl1/2	Untergrund 15	42	32 fach
	Untergrund 16	37	32 fach
	Untergrund 17	35	32 fach
	Untergrund 18	41	32 fach
	Untergrund 19	44	32 fach
	Untergrund 20	36	32 fach
	Untergrund 21	49	32 fach
	Untergrund 22	50	32 fach
	Untergrund 23	44	32 fach
	Untergrund 24	52	32 fach
	Untergrund 25	46	32 fach
	Untergrund 26	43	32 fach
	Untergrund 27	36	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
Bl1/6b	Korn 1	93	100 fach
	Korn 2	242	100 fach
	Korn 3	221	100 fach
	Korn 4	168	100 fach
	Korn 5	53	100 fach
	Korn 6	54	100 fach
	Korn 7	123	100 fach
	Korn 8	79	100 fach
	Korn 9	126	100 fach
	Korn 10	94	100 fach
	Korn 11	90	100 fach
	Korn 12	58	100 fach
	Korn 13	48	100 fach
	Korn 14	59	100 fach
	Korn 15	191	100 fach
	Korn 16	158	100 fach
	Korn 17	132	100 fach
	Untergrund 1	150	32 fach
	Untergrund 2	137	32 fach
	Untergrund 3	115	32 fach
	Untergrund 4	137	32 fach
	Untergrund 5	125	32 fach
	Untergrund 6	122	32 fach
	Untergrund 7	132	32 fach
	Untergrund 8	126	32 fach
	Untergrund 9	124	32 fach
	Untergrund 10	116	32 fach

Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Bl3	Korn 1	54	100 fach
	Korn 2	49	100 fach
	Korn 3	48	100 fach
	Korn 4	45	100 fach

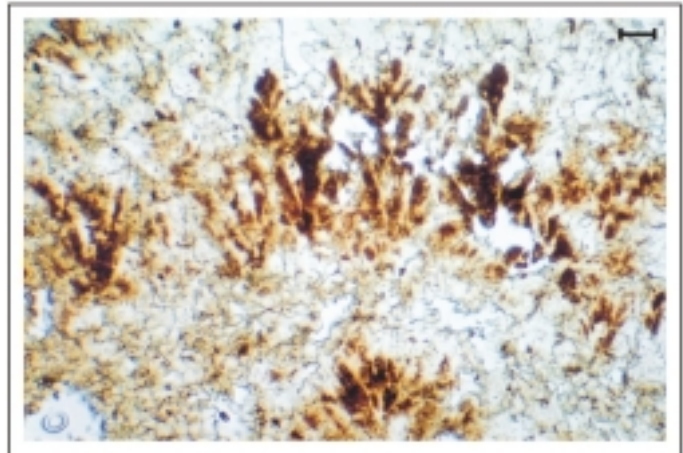
Probe		Anzahl der Spuren	Vergrößerung des Mikroskops
2Bl3	Korn 5	39	100 fach
	Korn 6	31	100 fach
	Korn 7	38	100 fach
	Korn 8	35	100 fach
	Korn 9	43	100 fach
	Korn 10	32	100 fach
	Korn 11	30	100 fach
	Korn 12	48	100 fach
	Korn 13	37	100 fach
	Korn 14	27	100 fach
	Korn 15	36	100 fach
	Korn 16	49	100 fach
	Korn 17	60	100 fach
	Korn 18	23	100 fach
	Korn 19	57	100 fach
	Korn 20	53	100 fach
	Korn 21	35	100 fach
	Korn 22	57	100 fach
	Korn 23	44	100 fach
	Korn 24	52	100 fach
	Korn 25	58	100 fach
	Korn 26	45	100 fach
	Untergrund 1	120	32 fach
	Untergrund 2	117	32 fach
	Untergrund 3	112	32 fach
	Untergrund 4	152	32 fach
	Untergrund 5	147	32 fach
	Untergrund 6	133	32 fach
	Untergrund 7	133	32 fach
	Untergrund 8	139	32 fach
	Untergrund 9	135	32 fach
	Untergrund 10	141	32 fach

A.3. Weitere Dünnschliff- und Kathodolumineszenzaufnahmen

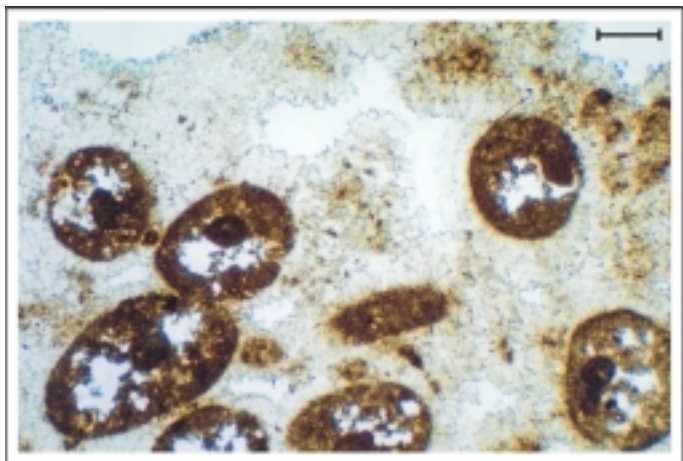
A.3.1. Aufnahmen von calcitischen Mikrostrukturen

Auf den folgenden Seiten ist in der linken Spalte immer die Beschriftung zu den Aufnahmen der rechten Spalte zu sehen.

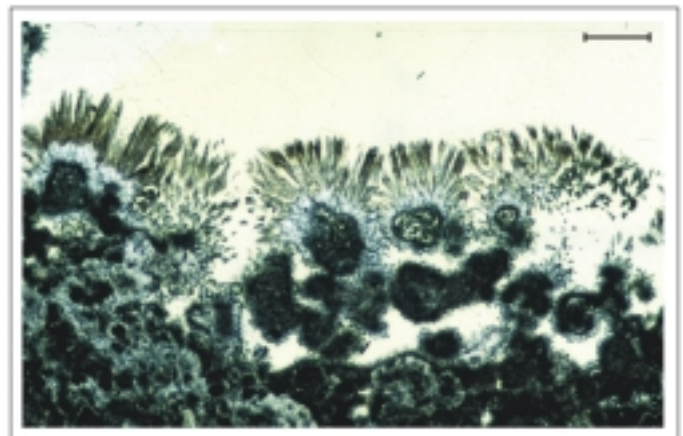
Weimar-Ehringsdorf, Probe 2Weh1/7;
Durchlichtaufnahme bei parallelen Polarisatoren. Möglicherweise handelt es sich bei den büscheligen Strukturen um Cyanobakterienlagen. Balkenlänge 100 μm .



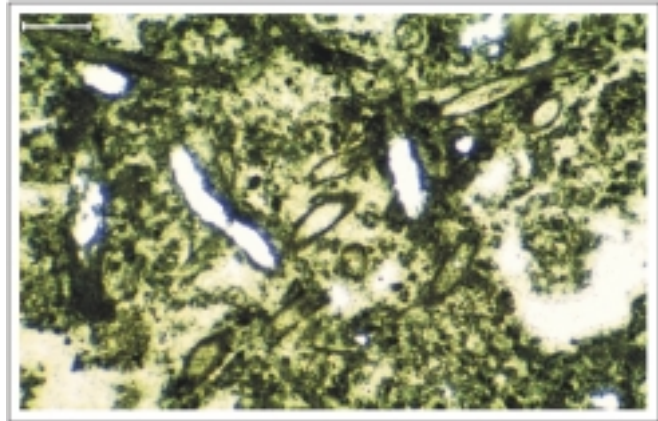
Weimar-Ehringsdorf, Probe 2Weh1/9;
große runde, mikritische Pelloide, in denen noch der Kern aus dem sie entstanden sind zu erkennen ist. Die Pelloide werden durch mosaikartigen Zement (klar) zusammengehalten. Zusätzlich ist noch Mikrit (rechts oben, braun) zu sehen. Balkenlänge 500 μm .



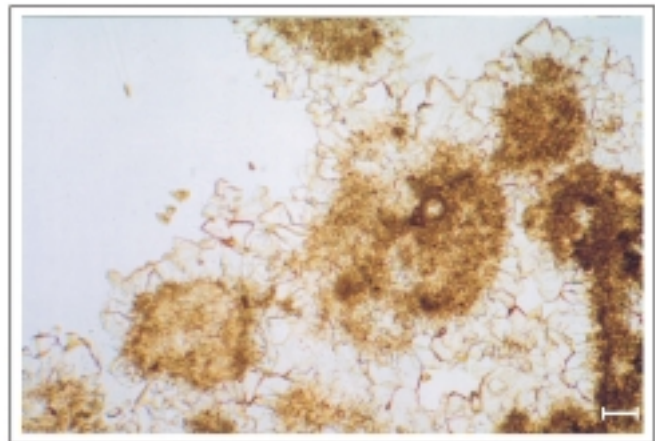
Bilzingsleben, Probe BI I; Probe der Terrasse I von Bilzingsleben. Es sind Porenzemente aus spitzen Calcitnadeln zu erkennen, die auf runden Mikritstrukturen aufwachsen. Balkenlänge 500 μm .



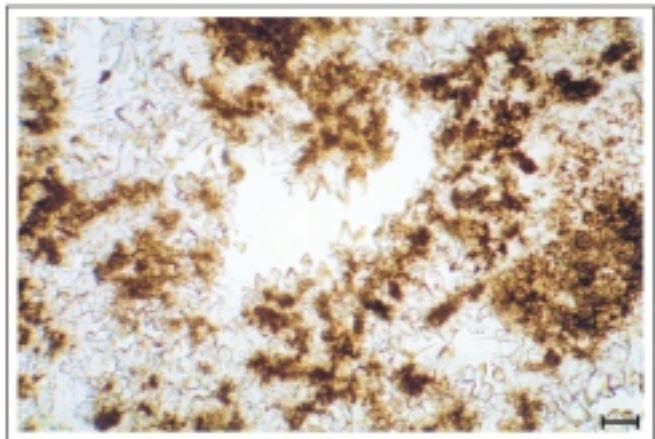
Bilzingsleben, Probe BI1/4; Schilfstengelreste und -anschnitte in einer Matrix aus Mikrit. Der Mikrit ist vorallem auf der ehemaligen Oberfläche des Schilfstengels zu finden. Im Innern ist der Schilfstengel mit Porenzement ausgefüllt. Balkenlänge 500 μm .



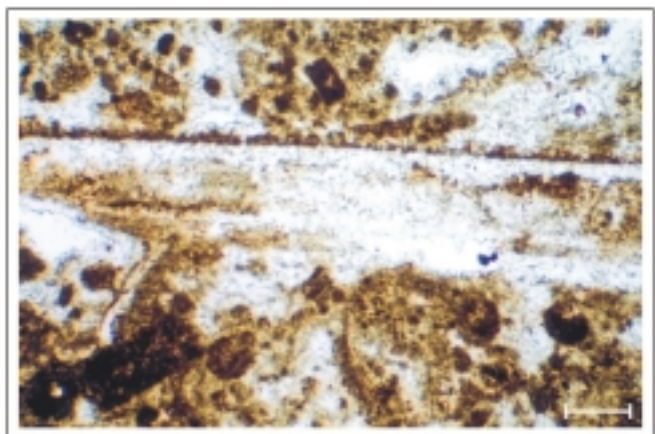
Bilzingsleben, Probe BI1/2; rundliche mikritische Körper, auf denen mosaikartiger dicker Porenzement aufgewachsen ist. Balkenlänge 100 μm .



Bad Langensalza, Probe Ls3; spitze Porenzementkristalle (klar). Auf den Porenzementen ist dichter brauner Mikrit zu erkennen, der wie eine Bakterienlage oder Kotpillen (?) aussieht. Balkenlänge 100 μm .



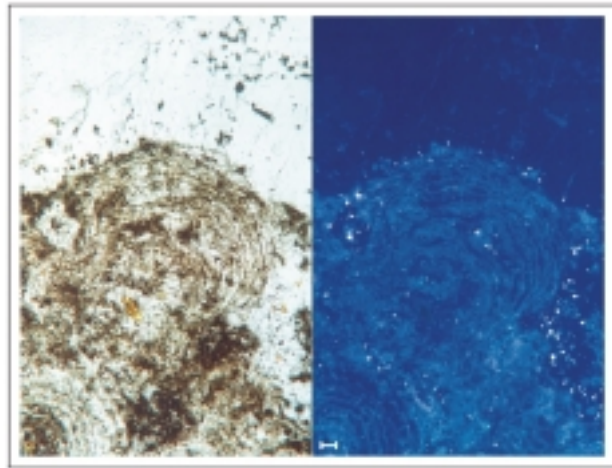
Bilzingsleben, Probe BI1/6b; Schilfstengelrest, deutlich ist im oberen Teil der Aufnahme der Mikrit zu erkennen, der sich auf dem Schilfstengel gebildet hat. Nach dem Zerfall des Schilfstengels hat sich in seinem Innern Porenzement abgelagert. Es ist viel Mikrit (braune runde und eckige Strukturen) zu erkennen. Balkenlänge 500 μm .



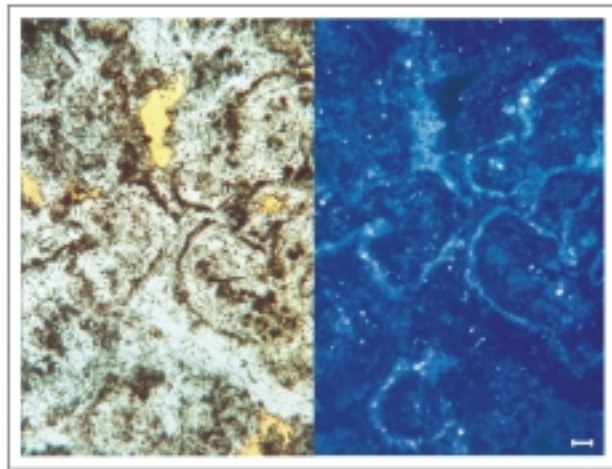
A.3.2. Kathodolumineszenzaufnahmen von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf

Auf den folgenden Seiten befindet sich links die Beschriftung zu den Abbildungen auf der rechten Seite. Dabei handelt es sich bei der linken Abbildung um die Durchlichtaufnahme bei parallelen Polarisatoren und bei der rechten Aufnahme um die dazugehörige Kathodolumineszenzaufnahme.

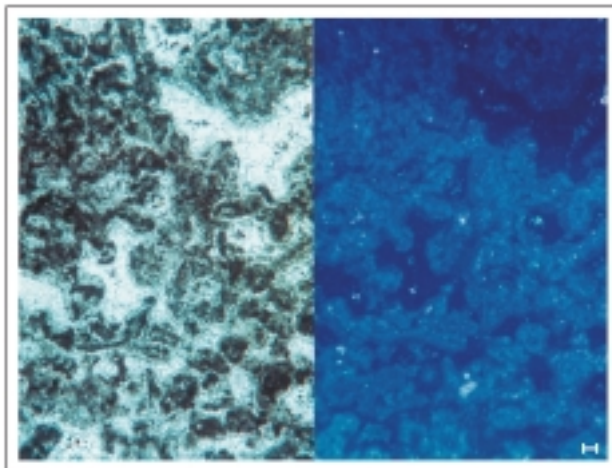
Bad Langensalza, Probe Ls2; schwache Lumineszenz der Mikrite (braune Bereiche in der linken Abbildung) und keine, bzw. intrinsische Lumineszenz der Sparite und der Porenzemente (helle Bereiche in linker Abb.). Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



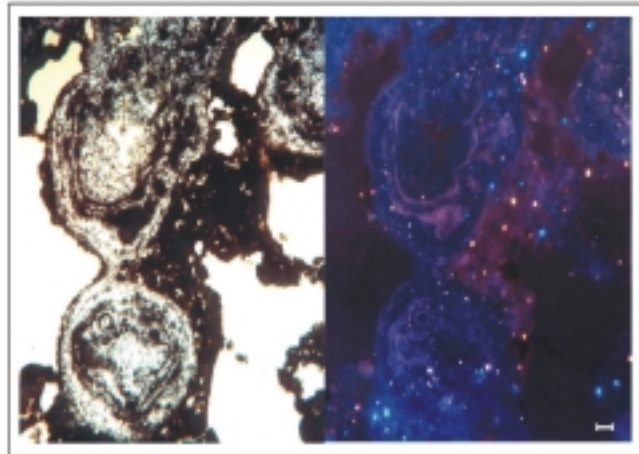
Bad Langensalza, Probe Ls3; auch hier zeigen die Mikrite (braune Bereiche) eine schwache Lumineszenz im Gegensatz zur intrinsischen (nicht) Lumineszenz der Sparite und Porenzemente. Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



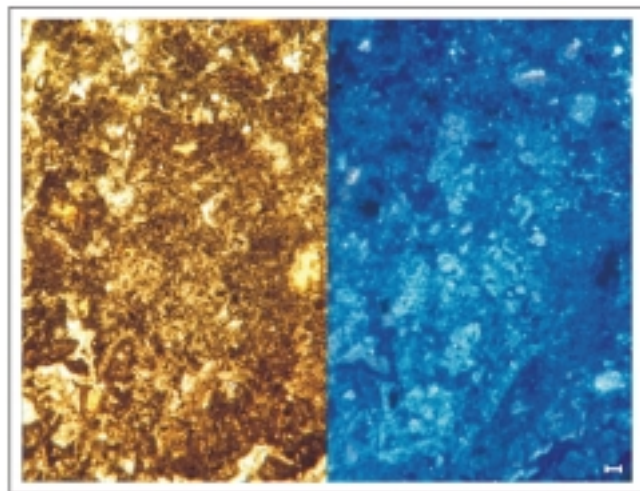
Burgtonna, Probe Bt4/11; viele grün-schwarze, runde mikritische Bereiche, die eine schwache Kathodolumineszenz zeigen. Die Sparite und Porenzemente zeigen nur die blaue intrinsische Lumineszenz, wie auch die Proben von Bad Langensalza. Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,6 mA.



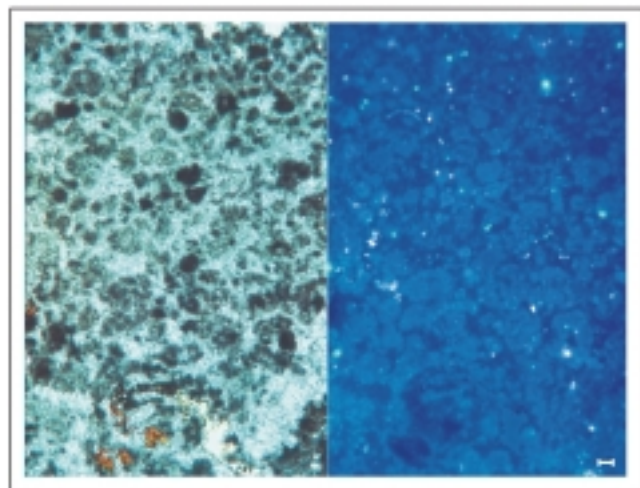
Burgtonna, Probe Bt2/7; sehr poröse Probe mit Internsediment (dunkelbrauner Bereich in rechtem Porenhohlraum), Wechsellagerung von Mikrit (braun) und Sparit (hell), kaum Porenzement. Mikrit zeigt eine schwache Lumineszenz, das Internsediment zeigt eine etwas stärkere Lumineszenz als der Mikrit, der Sparit und der Porenzement zeigen keine Lumineszenz. Balkenlänge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,6 mA.



Weimar-Ehringsdorf - Unterer Travertin, Probe 2Weh1/3; dichte, fast nur aus Mikrit bestehende Probe mit wenig Sparit und kaum Porenzement. Schwache Lumineszenz der Mikrite, keine Lumineszenz der Sparite und Porenzemente. Balkenlänge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,6 mA.

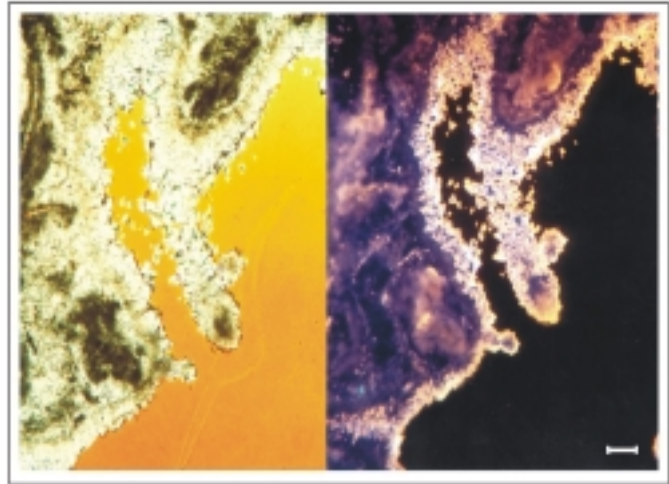


Weimar-Ehringsdorf – Oberer Travertin, Probe 2Weh3/12; auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Travertinproben von Bad Langensalza und Burgtonna. Die Mikrite (runde bis elliptische Strukturen) zeigen eine schwache Lumineszenz im Gegensatz zu Sparit (hell) und kaum vorhandenem Porenzement, die nur die blaue, intrinsische Lumineszenz zeigen. Balkenlänge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.

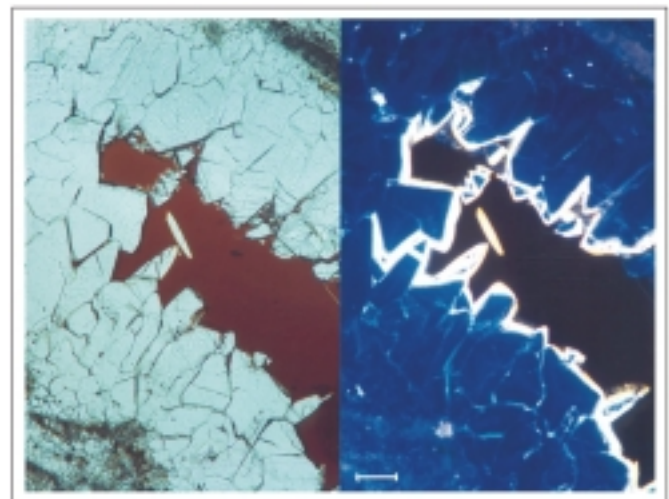


A.3.3. Kathodolumineszenzaufnahmen von Bilzingsleben Terrasse II

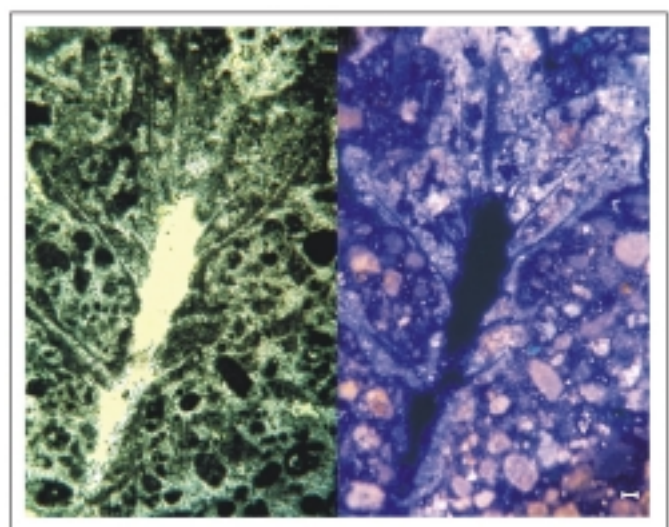
Bilzingsleben II – Profil 1, Probe Bl1/4; große Pore mit idiomorph ausgebildeten Calcitkristallen als Porenzement. Deutlich ist ein Zonarbau der Porenzemente mit der Kathodolumineszenz zu erkennen. Die Mikrite (braun) zeigen eine intensivere Lumineszenz als bei den Travertinen von bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf. Die Sparite lumineszieren nicht. Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



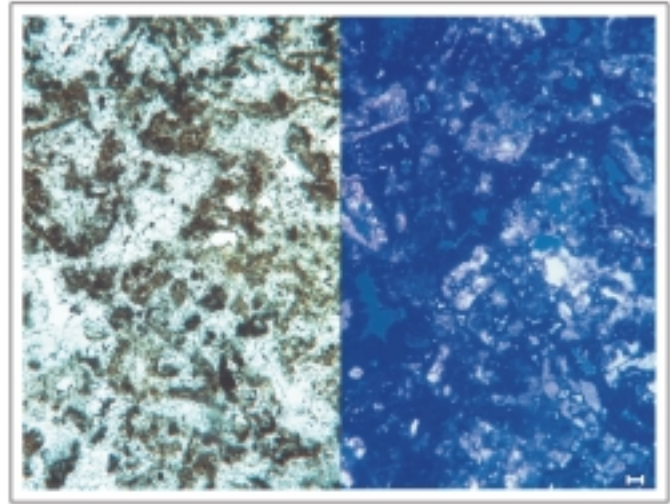
Bilzingsleben II – Profil 1, Probe Bl 1/5; dicker Porenzement in einem Porenhohlraum. Der äußerste Saum des Porenzementes zeigt eine intensive, zonierte Kathodolumineszenz, wohingegen der restliche Porenzement nicht luminesziert (intrinsische Lumineszenz). Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



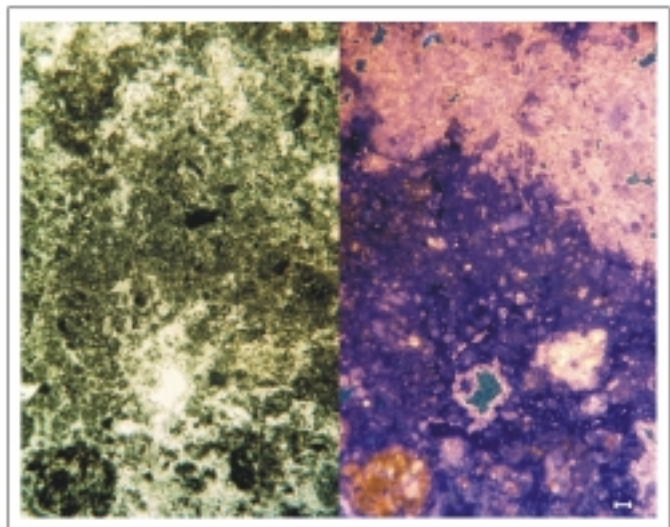
Bilzingsleben II – Profil 1, Probe Bl1/6b; Pore mit Seitenärmchen, die in den Travertin hineinragen. Viele rund bis elliptische Mikritstrukturen, die eine intensive Lumineszenz zeigen. Im oberen Teil der Aufnahme erkennt man einen Saum intensiver Lumineszenz um die oberen Seitenärmchen der Pore, mögliche Wege über die eine sekundäre Lösung in den Travertin eingedrungen ist. Balkenlänge 1 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



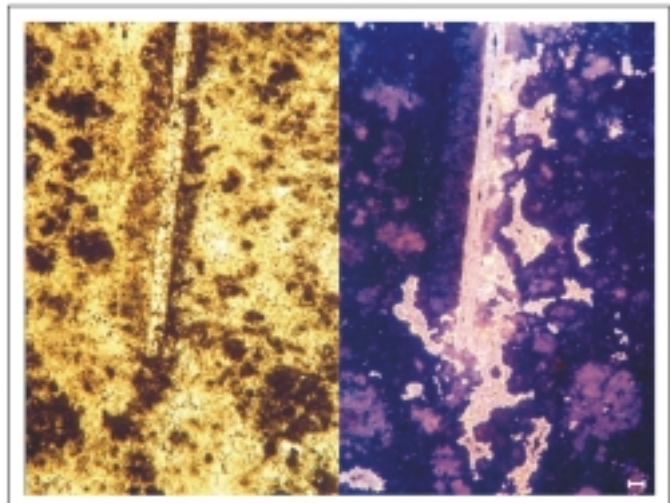
Bilzingsleben II – Profil 1, Probe Bl1/7;
dichter Bereich mit Mikrit, Sparit und Poren-
zement. Die Mikrite lumineszieren intensiver
als bei den Travertinen von Bad Langensalza,
Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf, aber
nicht mehr so intensiv wie die übrigen Proben
von Bilzingsleben. Balkenlänge 100 µm.
Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,4
mA.



Bilzingsleben II – Profil 2, Probe 2Bl1;
dichter aus Mikrit bestehender Bereich mit
einer kleinen Pore mit Porenzement im unteren
Drittel der Aufnahme. Der obere Teil der
Kathodolumineszenzaufnahme zeigt eine
intensive Lumineszenz der Mikrite. Im unteren
Teil ist die Lumineszenz der Mikrite
dagegen schwach. Die Porenzemente zeigen
eine intensive zonierte Lumineszenz. Balken-
länge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme
bei 14 kV, 0,4 mA.

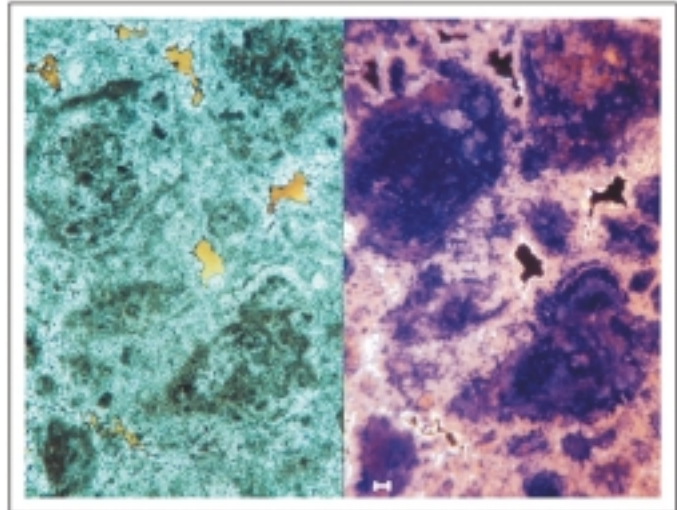


Bilzingsleben II – Profil 2, Probe 2Bl2;
Schilfstengel auf dessen Oberfläche sich
Mikrit abgelagert hat. Der Mikrit am
Schilfstengel und der runden Strukturen zeigt
eine intensivere Lumineszenz als bei Bad
Langensalza, Burgtonna und Weimar-
Ehringsdorf. Die Porenzemente zeigen eine
sehr intensive, zonierte Lumineszenz. Die
Sparite dagegen lumineszieren nicht. Balken-
länge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme
bei 14 kV, 0,6 mA.



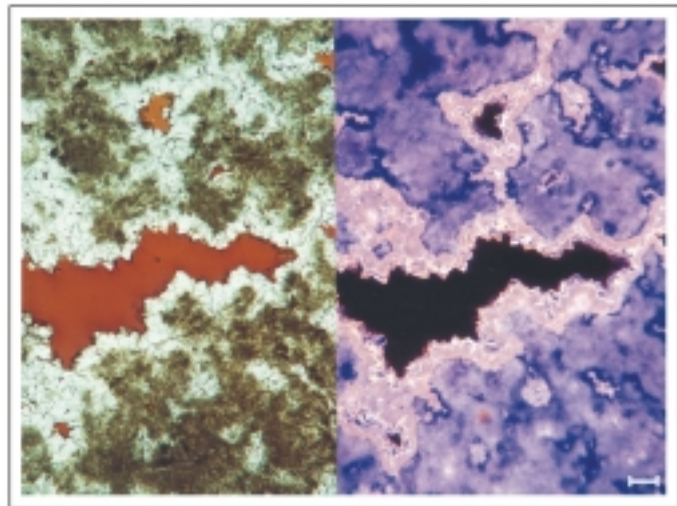
Bilzingsleben II – Profil 2, Probe 2Bl3;

Bereiche, die mikritreich sind, zeigen eine schwache Lumineszenz und sind von einer intensiv lumineszierenden Matrix umgeben. Dies deutet daraufhin, daß der Travertin nachdem er teilweise verfestigt war durch eine sekundäre Lösung wieder zerbrochen wurde. Diese sekundäre Lösung stellt die Matrix dar. Balkenlänge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



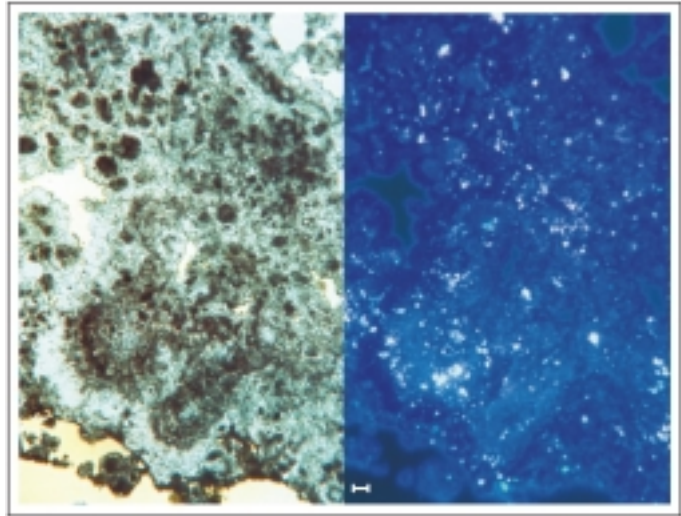
Bilzingsleben II – Profil 2, Probe 2Bl4;

intensive Kathodolumineszenz der Porenzemente, wobei ein feiner Saum sehr intensiv luminesziert. Auch die Mikrite (braun) zeigen eine intensivere Lumineszenz. Balkenlänge 100 µm. Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.

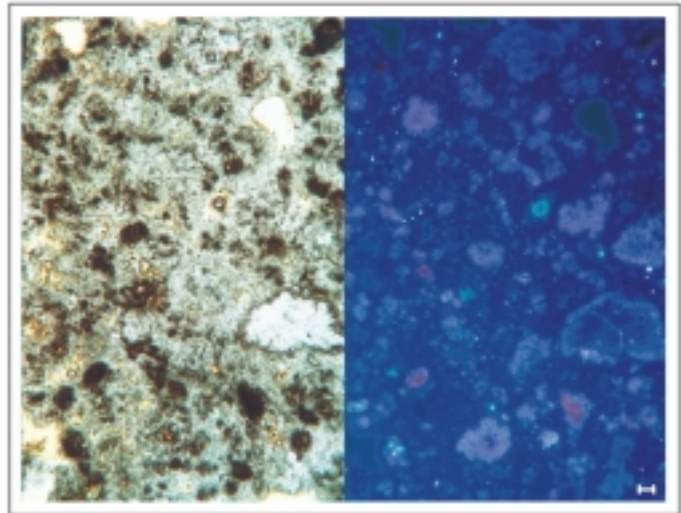


A.3.4. Kathodolumineszenzaufnahmen von Bilzingsleben Terrasse I, III und IV

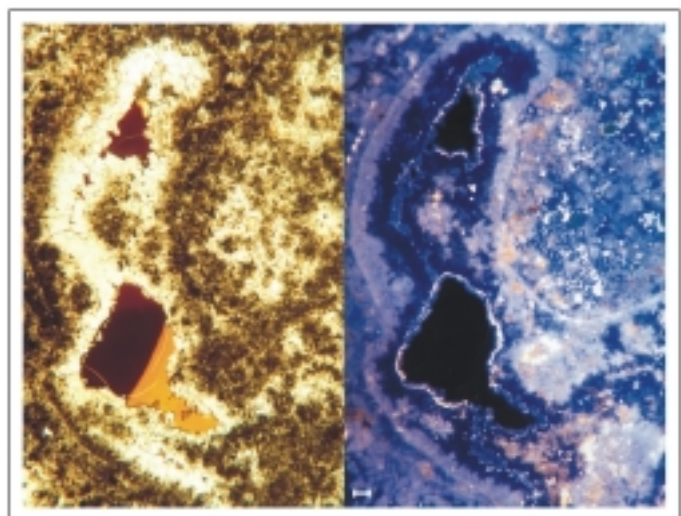
Bilzingsleben I, Probe BI I; Probe aus der Terrasse I von Bilzingsleben, viel Mikrit, etwas Sparit und Porenzement. Zeigt eine ähnliche Lumineszenz wie die Travertine von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf, schwache Lumineszenz der Mikrite, keine oder nur intrinsische Lumineszenz der Sparite und Porenzemente. Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



Bilzingsleben III, Probe BI III; Probe aus der Terrasse III von Bilzingsleben, Mikrit in runden Strukturen, etwas Sparit und Porenzement. Zeigt eine ähnliche Lumineszenz wie die Travertine von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf, schwache Lumineszenz der Mikrite, keine oder nur intrinsische Lumineszenz der Sparite und Porenzemente. Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



Bilzingsleben IV, Probe BI IV; Probe aus der Terrasse IV von Bilzingsleben. Viel Mikrit, dicker Porenzement um Pore. Der Porenzement zeigt einen feinen, intensiv lumineszierenden Saum. Auch der Mikrit zeigt wieder eine intensive Lumineszenz wie die Travertine der Terrasse II. Balkenlänge 100 μm . Kathodolumineszenzaufnahme bei 14 kV, 0,5 mA.



Literaturverzeichnis

ANDREWS, J. N. & KAY, R. L. F. (1982): $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of dissolved uranium in groundwaters from Jurassic Limestone aquifer in England, *Earth and Planetary Science Letters* 57: 139-151

BANNER, J. L., Wasserburg, G. J., Chen, J. H. & Moore, C. H. (1990): ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri, *Earth and Planetary Science Letters* 101: 296-312

BARBIERI, M., MASI, U. & TOLOMEO, L. (1979): Origin and distribution of strontium in the travertines of Latium (Central Italy), *Chemical Geology* 24: 181-188

BASSINOT, F. C., LABEYRIE, L. D., VINCENT, E., QUIDELLEUR, X., SHACKLETON, N. J. & LANCELOT, Y. (1994): The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal, *Earth and Planetary Science Letters* 126: 91 - 108

BERMÚDEZ DE CASTRO, J. M., ARSUAGA, J. L., CARBONELL, E., ROSAS, A., MARTÍNEZ, I & MOSQUERA, M. (1997): A hominid from the lower pleistocene of Atapuerca, Spain: Possible Ancestor to Neandertals and modern humans, *Science* 276: 1392-1395

BLACKWELL, B & SCHWARCZ, H. P. (1986): U-series analyses of the lower travertine at Ehringsdorf, DDR, *Quaternary Research* 25: 215-222

BOLLHÖFER, A. (1996): Uranreihen-Datierung diagenetischer Manganknollen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS): klimainduzierte Wachstumsschwankungen im Spätquartär, Dissertation der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

- BRAMER, H. (1991): Physische Geographie – Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen, *Verlag Haack* Gotha, 627 S.
- BRAUN, M. (1996): U/Th-Datierung und Charakterisierung von Travertinen im Raum Stuttgart, Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- BRICKER, O.P. (1971): Carbonate Cements – Introduction: Meteoric-water cementation, *Studies in Geology* 19: 121; 247-277, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London
- BRUNNACKER, K., JÄGER, K. D., HENNIG, G. D., PREUSS, J. & GRÜN, R. (1983): Radiometrische Untersuchungen zur Datierung mitteleuropäischer Travertinvorkommen, *Ethnographisch-Archäologische Zeitung* 24: 217-266
- CAPEL, J., REYES, E., NUÑEZ, R. & MOLINA, F. (1998): Palaeoclimatic identification based on an isotope study of travertine from the copper age site at Los Millares, south-eastern Spain, *Archaeometry* 40: 177-185
- CHEN, J. H., EDWARDS, R. L. & WASSERBURG, G. J. (1986): ^{234}U , ^{238}U and ^{232}Th in seawater, *Earth and Planetary Science Letters* 80: 241-251
- CHENG, H., EDWARDS, R. L., MURREL, M. T. & BENJAMIN, T. M. (1998): Uranium-thorium-protactinium dating systematics, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (21/22): 3437-3452
- CLAUS, H. (1978): Die geologisch-paläontologische Erforschung der Burgtonnaer Travertinlagerstätten, *Quartärpaläontologie* 3: 9-41
- DANSGAARD, W., WHITE, J.W.C. & JOHNSEN, S.J. (1989): The abrupt termination of the Younger Dryas climate event, *Nature* 339:532-533
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1992): An Introduction to the Rockforming Minerals, Second edition, *Longman Group Limited* England: 620-662
- DEMOVIČ, R., HOEFS, J. & WEDEPOHL, K. H. (1972): Geochemische Untersuchungen an Travertinen, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 37: 15-28
- DICKIN, A. P. (1995): Radiogenic Isotope Geology, *Cambridge University Press*: 305-329
- FAURE, G. (1986): Principles of isotope geology, *Wiley & Sons* New York: 589 S.

- FEHLER, A. (1998): Die Travertine von Bad Langensalza – Thüringen, *Verlag Rockstuhl* Bad Langensalza
- FLÜGEL, E. (1978): Mikrofazielle Untersuchungsmethoden von Kalken, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg New York
- FORD, T. D., PEDLEY, H. M. (1996): A review of tufa and travertine deposits of the world, *Earth-Science Reviews* 41: 117-175
- FRANK, J. R., CARPENTER, A.B. & OGLESBY, TH.W. (1982): Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk Limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri, *Journal of Sedimentary Petrology* 52 (2): 631-638
- FRANK, N. (1997): Anwendung der Thermionen-Massenspektrometrie zur Uranreihen-Datierung pleistozäner, mitteleuropäischer Travertinvorkommen, Dissertation der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg
- FRANK, N., BRAUN, M., BOLLHÖFER, A., HAMBACH, U., WAGNER, G. A. & MANGINI, A. (2000): Precise timing of Last Interglacial and Holstein Interglacial travertine growth episodes in Bad Cannstatt/Stuttgart, *Quaternary Research* (in press)
- Friedman, G. M. & Kolesar, P.T. Jr. (1971): Fresh-water carbonate cements, in BRICKER, O.P.: Carbonate Cements, *Studies in Geology* 19: 122-126, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London
- GESANG, H. (1978): Zur Geologie des Travertins von Burgtonna in Thüringen, *Quartärpaläontologie* 3: 43-49
- GEYH, M., REIFF, W. UND FRANK, N. (1999): Grenzen der radiometrischen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Altersbestimmung der Sauerwasserkalkvorkommen (Travertine) in Stuttgart, *Z. dt. geol. Ges.* 150 (4): 703-733
- GIBBONS, A. (1997): A new face for human ancestors, *Science* 276: 1331-1333
- GOUDIE, A. S., VILES, H. A., & PENTECOST, A. (1993): The late-Holocene tufa decline in Europe, *The Holocene* 3(2): 181-186
- HAAS, C. (1994): U/Th-Datierung von Travertinen am Beispiel der Sötenischer Mulde, Staatsexamensarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg

HABFAST, K. (1983): Fractionation in the thermal ionization source, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 51: 165-189

HARMON, R. S., GŁAZEK, J. & NOWAK, K. (1980): $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of travertine from the Bilzingsleben archaeological site, *Nature* 284: 132-135

HEINRICHS, H. & HERRMANN, A. G. (1990): Praktikum der analytischen Geochemie, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg New York: 191-223

IVANOVICH, M., HARMON, R. S. (1992): Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences, *Clarendon Press*, Oxford

JOHNSEN, S.J., CLAUSEN, H.B., DANSGAARD, W., GUNDESTRUP, N.S., HAMMER, C.U., ANDERSEN, U., ANDERSEN, K.K., HVIDBERG, C.S., DAHL-JENSEN, D., STEFFENSEN, J.P., SHOJI, H., SVEINBJÖRNSDÓTTIR, A.E., WHITE, J.W.C., JOUZEL, J., & FISHER, D. (1997): The $\delta^{18}\text{O}$ record along the Greenland Ice Core Project deep ice core and the problem of possible Eemian climatic instability, *Journal of Geophysical Research* 102:26397-26410

JONCKHEERE R. (1995): De absolute ouderdomsbepaling van apatiet gebaseerd op uranium-fissiesporen : een methodologisch onderzoek, Dissertation an der Univesität von Gent: 504 S.

KAUFMAN, A. (1992): An evaluation of several methods for determining $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages in impure carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2303-2317

KOBAN, CHR. G. (1993): Faziesanalyse und Genese der quartären Sauerwasserkalke von Stuttgart, Baden Württemberg, *Profil* 5: 47-118

KUKLA, G., MCMANUS, J. F., ROUSSEAU, D.-D. & CHUINE, I. (1997) : How long and how stable was the last interglacial, *Quaternary Science Reviews* 16: 605-612

LAND, L. S. (1971): Phreatic versus meteoric diagenesis of limestones: Evidence from a fossil water table in Bermuda, in BRICKER, O.P. (1971): Carbonate Cements, *Studies in Geology* 19: 133-136, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London

LATHAM, A. G. (1995): On the principles of the U-trend method for dating quaternary sediments, I: Model, experimental procedures and data, *Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology)* 14: 409-420

LATHAM, A. G. (1995): On the principles of the U-trend method for dating quaternary sediments, II: Alternative U-trend type models, *Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology)* 14: 421-430

LUDWIG, K. R., SIMMONS, K. R., SZABO, B. J., WINOGRAD, I. J., LANDWEHR, J. M., RIGGS, A. C. & HOFFMAN, R. J. (1992): Mass-Spectrometric ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U Dating of the Devils Hole Calcite Vein, *Science* 258: 284-287

LUDWIG, K. R., TITTERINGTON, D. M. (1994): Calculation of $^{230}\text{Th}/\text{U}$ isochrons, ages, and errors, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(22): 5031-5042

MANIA, D. (1983): Zur Chronologie des Travertinkomplexes und seines altpaläolithischen Fundhorizontes bei Bilzingsleben, *Ethnographisch-Archäologische Zeitung* 24: 203-215

MANIA, D. (1997): Zur Quartärgeologie des mittleren Elbe-Saalegebietes unter Berücksichtigung der Fundstellen Ehringsdorf und Bilzingsleben, *Friedrich-Schiller-Universität Jena*

MANIA, D. (1997): Bilzingsleben V: Homo erectus – seine Kultur und Umwelt, *Verlag Ausbildung + Wissen* Bad Homburg Leipzig

MANIA, D. (1997): Bilzingsleben – Ein kulturgeschichtliches Denkmal der Stammesgeschichte des Menschen, *Praehistoria Thuringica* 1: 30-96

MANIA, D. (1999): 125000 Jahre Klima- und Umweltentwicklung im mittleren Elbe-Saale-Gebiet, *Hercynia N. F.* 32: 1-97

MARSHALL, D. J. (1988): Cathodoluminescence of Geological Materials, *Unwin Hyman* Boston: 146 S.

MARTINSON, D. G., PISIAS, N. G., HAYS, J. D., IMBRIE, J., MOORE JR., TH. C. & SHACKLETON, N. J. (1987): Age dating and the orbital theory of ice ages: Development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy, *Quaternary Research* 27: 1-29

MATTHES, S. (1993): Mineralogie, 4. Auflage, *Springer-Verlag* Berlin Heidelberg New York

MATTHWES, R. K. (1971): Diagenetic environments of possible importance to the explanation of cementation fabric in subaerially exposed carbonate sediments, in BRICKER, O.P. (1971): Carbonate Cements, *Studies in Geology* 19: 127-132, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London

MIETHIG, A. (1993): Sr- und Nd-Isotopensystematik an den Gesteinen der Gabbroamphibolitmasse von Neukirchen bei Hl. Blut-Kdyne – Ansätze für die Klärung der Fragestellung zur Herkunft und Genese der basischen bis intermediären Plutonite, Dissertation in den Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München: 206 S.

- MULTER, H.G. (1971): Drusy mosaic growth in the Miami limestone, in BRICKER, O.P. (1971): Carbonate Cements, *Studies in Geology* 19: 137-140, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London
- NEFF, U., BOLLHÖFER, A., FRANK, N. & MANGINI, A. (1999): Explaining discrepant depth profiles of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}_{\text{exc}}$ in Mn-crusts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (15): 2211-2218
- NELSON, H. F. (1971) : Cementation in a holocene chenier sand, in BRICKER, O.P. (1971): Carbonate Cements, *Studies in Geology* 19: 141-142, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London
- PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D. (2000): Cathodoluminescence in Geosciences, *Springer-Verlag* Berlin Heidelberg New York
- PEDLEY, H. M. (1990): Classification and environmental models of cool freshwater tufas, *Sedimentary Geology* 68: 143-154
- PEDLEY, M. (1992): Freshwater (phytotherm) reefs: the role of biofilms and their bearing on marine reef cementation, *Sedimentary Geology* 79: 255-274
- PEDLEY, H. M. (1994): Prokaryote-microphyte biofilms and tufas: a sedimentological perspective, *Kaupia- Darmstädter Beiträge zur Naturgeschichte* 4: 45-60
- PENTECOST, A. & VILES, H. (1994): A Review and reassessment of travertine classification, *Géographie physique et Quaternaire* 48(3): 305-314
- PENTECOST, A. (1995): The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia minor, *Quaternary Science Reviews* 14: 1005-1028
- REEDER, R. J. (1983): Carbonates: Mineralogy and Chemistry, *Reviews in Mineralogy*, Volume 11, Mineralogical Society of America: 394 S.
- RICHTER, D. K. & ZINKERNAGEL, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie, *Geologische Rundschau* 70: 1276,1302
- ROTTKE, W. (1996): Zur Diagenese devonischer und unterkarbonischer Karbonatgesteine am Nordrand des Linksrheinischen Schiefergebirges (Dissertation), *Aachener geowissenschaftlicher Beiträge* Band 12, Verlag der Augustinus Buchhandlung

- ROTTKE, W. (1997): Die diagenetische Evolution mittel- und oberdevonischer Kalksteine im nordwestlichen Linksrheinischen Schiefergebirge, *Zbl. Geol. Paläont.* Teil 1 (10-12): 1237-1254
- SAVELLI, C. & WEDEPOHL, K. H. (1969): Geochemische Untersuchungen an Sinterkalken (Travertinen), *Contributions to Mineralogy and Petrology* 21: 238-256
- SCHÄFER, S. (1994): Bestimmung von Spurenelementkonzentrationen an arktischen Sedimentkernen mittels Atomabsorptionsspektrometrie, Staatsexamensarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- SEIDEL, G. (1995): Geologie von Thüringen, *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller)*, Stuttgart: 556 S.
- SCHWARCZ, H. P. (1980): Absolute age determination of archaeological sites by uranium series dating of travertines, *Archaeometry* 22(1): 3-24
- SCHWARCZ, H. & GASCOYNE, M. (1984): Uranium-series dating of quaternary deposits, in MAHANEY, W. C.: Quaternary dating methods, *Elsevier Amsterdam Oxford New York*: 33-51
- SCHWARCZ, H. P., GRÜN, R., LATHAM, A. G., MANIA, D. & BRUNNACKER, K. (1988): The Bilzingsleben archaeological site: new dating evidence, *Archaeometry* 30(1): 5-17
- SOMMER, S.E. (1972): Cathodoluminescence of carbonates, 1. Charakterization of cathodoluminescence from carbonate solid solutions, *Chemical Geology* 9: 257-273
- SOMMER, S.E. (1972): Cathodoluminescence of carbonates, 2. Geological Applications, *Chemical Geology* 9: 275-284
- STEINER, W. & WAGENBRETH, O. (1971): Zur geologischen Situation der altsteinzeitlichen Rastplätze im Unteren Travertin von Ehringsdorf bei Weimar, *Alt-Thüringen* 11: 47-75
- STEINER, W. (1978): Zur Genese des Travertinlagers von Burgtonna in Thüringen, *Quartärpaläontologie* 3: 51-58
- STEINER, W. (1983): Der Travertin von Bilzingsleben und junge Erdkrustenbewegungen am Nordrand des Thüringer Beckens, *Ethnographisch-Archäologische Zeitung* 24: 267-291

- Supko, P. R. (1971): "Whisker" crystal cement in a bahamian rock, in BRICKER, O.P. (1971): Carbonate Cements, *Studies in Geology* 19: 143-146; 247-277, *The Johns Hopkins Press* Baltimore and London
- SZABO, B. (1982): Extreme fractionation of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in spring waters, sediments and fossils at the Pomme de Terre Valley, southwestern Missouri, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 1675-1679
- THIEL, K., VORWERK, R., SAAGER, R. & STUPP, H. D. (1983): ^{235}U fission tracks and ^{238}U -series disequilibria as a means to study recent mobilization of uranium in Archaen pyritic conglomerates, *Earth and Planetary Science Letters* 65: 249-262
- TURI, B. (1986): Stable isotope geochemistry of travertines, in Fritz, P. & Fontes, J. Ch.: Handbook of environmental isotope geochemistry, Volume 2, *Elsevier* Amsterdam Oxford New York Tokyo, 557 S.
- VILES, H. A. & GOUDIE, A. S. (1990) : Tufas, travertines and allied carbonate deposits, *Progress in Physical Geography* 14: 19-41S
- WAGNER, G. A. (1995): Altersbestimmung von jungen Gesteinen und Artefakten, *Ferdinand Enke Verlag* Stuttgart: 277 S
- WAGNER, G. A. & VAN DEN HAUTE, P. (1992): Fission-Track Dating, *Ferdinand Enke Verlag* Stuttgart: 285 S.
- WEDEPOHL, K. H. (1995): The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7): 1217-1232
- WELZ, B. (1985): Atomic Absorption Spectrometry, *VCH Verlagsgesellschaft mbH*, Weinheim
- WHITE, F. A. & WOOD, G. M. (1986): Mass Spectrometry – Applications in sciences and engineering, *John Wiley & Sons* New York, 773 S.
- WINOGRAD, I. J., COPLEN, T. B., LANDWEHR, J. M., RIGGS, A. C., LUDWIG, K. R., SZABO, B. J., KOLESAR, P. T. & REVESZ, K. M. (1992): Continuous 500,000-year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada, *Science* 258: 255-260

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1. 1 Archäologische Funde von Werkzeugen und Tieren, wie dieses Feuersteinartefakt und das Oberkieferfragment eines Löwen, werden oft im Travertin konserviert. 3
- Abbildung 2. 1 Burgtonna; Travertin mit bis zu 60 cm langen Schilfstengelabdrücken. 8
- Abbildung 2. 2 Pammukale; Kaskaden- und Pfannenbildung des Travertins 9
- Abbildung 2. 3 Verschiedene Arten von Travertinbildungen (nach PENTECOST & VILES, 1994). 1 a, b, c- verschiedene Arten von Quellhügeln und Spaltrücken, 2 a, b, c, d- verschiedene Kaskadentypen, 3 a, b- verschiedene Dämme, 4- Krusten in Flüssen, 5- Krusten in Seen, 6- Sumpfablagerungen und 7 a, b- Rudite, die an der Oberfläche zementiert sind. 10
- Abbildung 2. 4 Schematische Darstellung der Travertinbildung entlang eines Schichtwechsel: Muschelkalk = wasserdurchlässig und Keuper = wasserundurchlässig. 11
- Abbildung 2. 5 Schema der Calcit-Fällung mittels eines Biofilms (Erläuterungen siehe Text, nach PEDLEY, 1994) 12
- Abbildung 2. 6 Burgtonna, Probe Bt2/7; Saisonbedingte Wechsellagerung zwischen Mikrit (braune, feine Lagen) und Sparit (helle, grobe Lagen). Der obere Teil der Abbildung stellt Intersediment dar. Balkenlänge 100 µm. 14
- Abbildung 2. 7 Burgtonna, Probe Bt4/13; Nadelige, hundezahnähnliche Porenzemente, darauffolgend eine feine Lage Mikrit. Balkenlänge 100 µm. 14
- Abbildung 2. 8 Bad Langensalza, Probe Ls2; Palisadenzement auf dem primären Travertin. Deutlich ist eine Zonierung des Zementes zu sehen. Balkenlänge 1 cm. 15
- Abbildung 2. 9 Die Kristallstrukturen von Calcit (links) und Aragonit (rechts) nach MATTHES (1993) 16
- Abbildung 2. 10 Die Stabilitätsfelder von Calcit und Aragonit im P-T-Diagramm (MATTHES, 1993) 17
- Abbildung 3. 1 Schematischer Aufbau eines Kathodolumineszenz-Mikroskops. Die Funktionsweise ist im Text erklärt (nach MARSHALL, 1988). 19

Abbildung 3. 2 Schema einer Atom-Absorptionsspektrometrie-Messung. Links ist der Spektrometer-Aufbau und rechts das Spektrum des emittierten Lichtes abgebildet (nach WELZ, 1985).	22
Abbildung 3. 3 Schematischer Aufbau und Strahlengang einer Elektronenstrahl-Mikrosonde.	23
Abbildung 3. 4 Streuung und Brechung von Röntgenstrahlen an parallelen Atomlagen nach dem Bragg'schen Gesetz:	24
Abbildung 3. 5 Schematische Entstehung von Spaltspuren in einem nichtleitenden kristallinen Medium (FLEISCHER et al., 1975).	25
Abbildung 3. 6 Schematischer Ablauf der Spaltspur Methode mit externen Detektoren (nach DICKIN, 1995)	26
Abbildung 3. 7 Spaltspurbildung mit einem externen Detektor (nach DICKIN, 1995).	26
Abbildung 3. 8 Schema des Ätzprozesses bei der Spaltspur-Methode (senkrecht zur Oberfläche; nach DICKIN, 1995)	27
Abbildung 3. 9 Radioaktiver Zerfall von ^{238}U ; zwischen ^{230}Th und ^{206}Pb finden noch weitere Zerfälle statt, die hier nicht mit dargestellt sind. Unter dem Isotop stehen die Halbwertszeiten.	28
Abbildung 3. 10 Störung des radioaktiven Gleichgewichtes durch Trennung des Mutternuklides und der Tochternuklide.	31
Abbildung 3. 11 Zeitliche Entwicklung der Aktivitätsverhältnisse $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.	31
Abbildung 3. 12 Graphische Darstellungsmöglichkeit der Altersgleichung der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ - Datierungsmethode.	33
Abbildung 4. 1 Bilzingsleben Terrasse II, Probe B11/6b; Dünnschliffaufnahme des primären Bereichs. Balkenlänge 500 μm .	35
Abbildung 4. 2 Die Aktivitätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ der beiden Verdünnungsexperimente.	36
Abbildung 4. 3 Gemessene gegen eingewogene ^{234}U -Konzentration der beiden Verdünnungsexperimente.	37
Abbildung 4. 4 Gemessene gegen eingewogene ^{230}Th -Konzentration der beiden Verdünnungsexperimente.	37
Abbildung 5. 1 Flußdiagramm der neuen Mikro-Beprobungstechnik. Erläuterungen der einzelnen Schritte siehe Text.	40
Abbildung 5. 2 Burgtonna, Probe Bt4/11; markierter Bereich einer Probe, die hauptsächlich aus der primären Phase Mikrit besteht. Balkenlänge 500 μm .	42
Abbildung 5. 3 Gesteinsscheibe (oben), aus der der Schliff (rechts) angefertigt wurde und darunter die Gesteinsscheibe, aus der die Proben herausgebohrt wurde. Die Pfeile markieren die Position des Probenmaterials auf dem Schliff und auf der Gesteinsscheibe. Schliffgröße 2 mal 3 cm und Balkenlänge 1 cm.	42

- Abbildung 6. 1 Geologische Übersichtskarte von Thüringen (nach Seidel, 1995 und Thüringen – Geologische Übersicht, Thüringer Landesanstalt für Bodenforschung, Weimar). Die roten Punkte kennzeichnen die untersuchten Travertinvorkommen. 46
- Abbildung 6. 2 Bad Langensalza; Profilaufnahme. Als Maßstab befindet sich die Verschlusskappe eines Fotoapparates (schwarzer Punkt) im unteren Drittel des Profils. 48
- Abbildung 6. 3 Profil 1 von Burgtonna. Deutlich sind die sich überlappenden Kaskaden zu erkennen (MANIA, 1999). Die Länge des Aufschlusses beträgt 80 m und die Höhe 6 bis 10 m. 1- Flußschotter, 2- tonige Mergel mit Hangschutt, 3- lehmiger Hangschutt, 4- Löß, 5- feste Travertine (K = Kaskade), 6- mürbe Strukturtravertine, 7- geschichtete Blättertravertine, 8- lockere sandige Travertine, 9- Humuszonen (Rendzinen), 10- humose Schwemmtravertine, 11- Schwarzerdekolluvium, 12- triassischer Untergrund (Tonsteine), H- *Helicigona banatica*-Horizont. 49
- Abbildung 6. 4 Burgtonna, Probe Bt2/6; Probenstück eines Schilfstengeltravertins. Balkenlänge 10cm. 49
- Abbildung 6. 5 Profilsituation von Burgtonna. Eingezeichnet sind die vier untersuchten Profile. Nahe dem Deckschichtprofil haben BRUNNACKER et al. (1983) die Proben genommen. 50
- Abbildung 6. 6 Weimar-Ehringsdorf; deutlich ist der Pariser Horizont als Grenze zwischen dem Unteren und Oberen Travertin zu erkennen. 51
- Abbildung 6. 7 Die Terrassen-Travertin-Sequenz auf der Steinrinne von Bilzingsleben. Mit den römischen Zahlen I bis VI sind die einzelnen Terrassen der Travertin-Sequenz bezeichnet. Die Zahlen 1 bis 14 stellen die verschiedenen marinen Isotopenstadien (MIS) dar; dabei bedeuten gerade Zahlen Glaziale und ungerade Zahlen Interglaziale (nach MANIA, 1997). 53
- Abbildung 6. 8 Bilzingsleben Terrasse II; Aufnahme des Profil 2. 54
- Abbildung 6. 9 Schematische Darstellung der Startigraphie der einzelnen Fundplätze Bad Langensalza, Burgtonna Süd- und Nordfeld, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben. Die Zahlen bedeuten unterschiedliche Gesteinseinheiten: 1- rezente Humuszone, 2- fossile Humus-(Boden-) zonen, 3- Moos-, Stengeltravertin, 4- geschichteter Plattentravertin, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 7- Löß, Fließlöß, 8- lössig, lehmig mit Travertinsand und Hangschutt, 9- Travertinsand, 10- Lockertravertin mit Charasanden und Strukturtravertin, 11- verschiedene Travertinvarietäten, wie Banktravertin, grottiger Travertin, Lockertravertin und Travertinsanden. Die eingezeichneten Punkte stellen die Probenentnahmepunkte dar. Bei Bilzingsleben bedeuten die schwarzen Punkte Proben des Profils 1 und die roten Punkte Proben des Profils 2. UT steht für den Unteren Travertin, OT für den Oberen Travertin und PEH für den Pariser Horizont von Weimar-Ehringsdorf. Bei 0 m befindet sich die Travertinoberkante. Der eingezeichnete Strich stellt die Unterkante der Aufschlußbasis oder des Travertins dar. Die Profile 1 und 2 bzw 3 und 4 aus dem Süd- bzw. Nordfeld von Burgtonna sind etwa 100 bis 150 m voneinander entfernt. 55
- Abbildung 7. 1 Bisherige Ergebnisse aus radiometrischen Messungen (rechts) und Einteilung des Quartärs in Thüringen (links, nach MANIA, 1997). a. Bad Langensalza, b. Burgtonna, c. Weimar-Ehringsdorf - Oberer Travertin und d. Weimar-Ehringsdorf - Unterer Travertin, e. Bilzingsleben. Genaue Alter und Autoren siehe Tabelle 7.1. MIS = marines Isotopenstadium (nach MARTINSON et al., 1987). 59
- Abbildung 7. 2 Weimar-Ehringsdorf, Probe 2Weh3/16; schlieriger Übergang von einem hellen (oben) in einen dunklen Bereich (unten). Balkenlänge 1 cm. 61

- Abbildung 7. 3 Burgtonna; zwei Travertinproben mit unterschiedlichen Porengrößen. Links: Probe Bt2/7 mit Poren bis zu 1 cm Durchmesser; rechts: Probe Bt1/4 mit Poren kleiner als 1 mm. Die hellen Bereiche im linken Bild stellen Internsediment dar. Balkenlänge 1 cm. 61
- Abbildung 7. 4 Bad Langensalza, Probe Ls3; Probe mit makroskopisch sichtbaren roten Porenzementüberzügen in Porenhohlräumen. Balkenlänge 1 cm. 62
- Abbildung 7. 5 Bilzingsleben, Probe 2Bl3; Fe-reicher Überzug auf einer Probe aus Bilzingsleben, dessen Stammlösung über Poren in die Probe eingedrungen ist (links). Balkenlänge 1 cm. 63
- Abbildung 7. 6 Burgtonna, Probe Bt1/4; die drei in allen Travertinproben vorkommenden Phasen: primärer Mikrit (dunkel), primärer Sparit (hell) und sekundärer Porenzement (spitze Kristalle). Balkenlänge 100 µm. 63
- Abbildung 7. 7 Burgtonna, Probe Bt4/11; Bereich einer Probe, der nur aus primärem Mikrit besteht (mit etwas Porenzement). Balkenlänge 500 µm. 64
- Abbildung 7. 8 Burgtonna, Probe Bt 2/7; Sparitlagen (hell), die sich mit feinen Mikritlagen (braun) abwechseln. Balkenlänge 500 µm. 65
- Abbildung 7. 9 Burgtonna, Bt4/11; Hundezahnähnlicher Porenzement, der senkrecht auf die ellipsenförmigen Mikritbereiche aufgewachsen ist. Links und rechts oben ist deutlich ein Bereich zu erkennen, der sowohl aus Mikrit (dunkel), als auch aus Sparit (hell) besteht. Balkenlänge 100 µm. 65
- Abbildung 7. 10 Burgtonna, Probe Bt4/11; Schneckengehäuse, in dessen Hohlräumen sich Porenzement abgelagert hat. Balkenlänge 500 µm. 66
- Abbildung 7. 11 Weimar-Ehringsdorf, Probe 2Weh1/1; Kathodolumineszenzverhalten von Travertinen der Vorkommen Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf. Die Mikrite zeigen eine schwachrote Lumineszenz, die Sparite eine blaue Lumineszenz. Balkenlänge 100 µm. 67
- Abbildung 7. 12 Bad Langensalza, Probe Ls5; stärkere Lumineszenz eines Lösungssaumes an der Oberkante eines Porenzementes. Sonst schwache bis keine Lumineszenz der Mikrite, Sparite und Porenzemente. Balkenlänge 100 µm. 67
- Abbildung 7. 13 Bilzingsleben, Probe 2Bl1; typische Kathodolumineszenz der Travertine von Bilzingsleben. Es zeigt sich eine starke, teilweise zonierte Lumineszenz der Porenzemente und auch stärkere Lumineszenz der Mikrite (braun). Balkenlänge 100 µm. 68
- Abbildung 7. 14 Fe normiert auf Al, aufgetragen gegen die Mächtigkeit. Deutlich ist zu erkennen, daß die Proben von Bilzingsleben eine zusätzliche Quelle von Fe gehabt haben müssen. 70
- Abbildung 7. 15 Mn normiert auf Al, aufgetragen gegen die Mächtigkeit. Auch hier ist der Einfluß einer weiteren Quelle für Mn zu erkennen. 70
- Abbildung 7. 16 Mg aufgetragen gegen Sr aller vier untersuchten Travertinvorkommen 71
- Abbildung 7. 17 a) und b) Bad Langensalza und Bilzingsleben; Mg und Sr der drei verschiedenen Phasen gegeneinander aufgetragen 72
- Abbildung 7. 18 Weimar-Ehringsdorf; Mg gegen Sr aufgetragen, näheres siehe Text. 73

- Abbildung 7. 19 a-d Spaltspurdichte in Körnern der Vorkommen a- Bad Langensalza (Ls3), b- Burgtonna (Bt1/4), c- Weimar-Ehringsdorf (2Weh1/9) und d- Bilzingsleben (2Bl3). Korngröße etwa 125 bis 250 μm . 74
- Abbildung 7. 20 Probe aus Burgtonna (Bt1/4). Es ist deutlich zu erkennen, daß das Mineralkorn aus mehreren Subkörnern (unterschiedliche Lichtbrechung) aufgebaut ist (Cluster). Korngröße 125 bis 250 μm . 75
- Abbildung 7. 21 Beziehung von ^{232}Th und Al der Proben von Bad Langensalza. 77
- Abbildung 7. 22 Beziehung zwischen ^{232}Th und Al der Gesamtgesteins- und Mikritproben von Burgtonna - Südfeld. 78
- Abbildung 7. 23 Keine sichtbare Beziehung zwischen Al und ^{232}Th der Proben von Bilzingsleben. 78
- Abbildung 7. 24 Konzentration von ^{232}Th im Profil von Bad Langensalza. Links abgebildet ist die Profilskizze von Bad Langensalza, mit 1- rezente Humuszone, 2- fossile Humus-(Boden-) zonen, 3- Moos-, Stengeltravertin, 4- geschichteter Plattentravertin, 5- fester Struktur-, Banktravertin. Travertinoberkante bei 0 m. 79
- Abbildung 7. 25 Vergleich der korrigierten (ausgefüllte Symbole) und unkorrigierten (offen Symbole) Aktivitäten von Bad Langensalza. Probennummern sind in Abb. 7.24 eingetragen. Das rote Dreieck stellt die untersuchte Porenzementprobe dar. Travertinoberkante bei 0 m. 80
- Abbildung 7. 26 Korrigierte (ausgefüllte Symbole) und unkorrigierte (offene Symbole) Aktivitätsverhältnisse von Bad Langensalza. Probennummern siehe Abb. 7.24. Auch hier stellt das rote Dreieck den untersuchte Porenzement dar. Travertinoberkante bei 0 m. 81
- Abbildung 7. 27 Korrigierte (ausgefüllte Symbole) und unkorrigierte (offene Symbole) Alter von Bad Langensalza. 3,1 mm/a entspricht der Wachstumsrate der unteren 5,5 m des Travertins. Das rote Dreieck stellt den untersuchten Porenzement dar. Probennummern siehe Abb. 7.24. Travertinoberkante bei 0 m. 82
- Abbildung 7. 28 Vergleich der ^{232}Th -Konzentrationen von Gesamtgestein und primärer Phase im Profil von Burgtonna – Südfeld. Im linken Profil des Südfeldes bedeuten 1- rezente Humuszone, 2- fossile Humus-(Boden-) zone, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 7- Löß, Fließlöß, 8- lössig, lehmig mit Travertinsand und Hangschutt, 9- Travertinsand, 10- Lockertravertin mit Charasanden und Strukturtravertin. Travertinoberkante ist bei 0 m. 83
- Abbildung 7. 29 Vergleich der ^{232}Th -Konzentrationen von Gesamtgestein und primärer Phase im Profil von Burgtonna – Nordfeld. Im linken Profil des Nordfeldes bedeuten 1- rezente Humuszone, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 7- Löß, Fließlöß, 8- lössig, lehmig mit Travertinsand und Hangschutt, 9- Travertinsand. Travertinoberkante ist bei 0 m. 84
- Abbildung 7. 30 Rosholt-Isochronen der Probe Bt2/5 aus drei verschiedenen Komponenten 85
- Abbildung 7. 31 Rosholt-Isochronen der Probe Bt2/7 aus vier verschiedenen Komponenten 86
- Abbildung 7. 32 Korrigierte und unkorrigierte Gesamtgesteinsalter und Alter der primären Phasen für das Südfeld. Probennummern siehe Abb. 7.28. Die Wachstumsraten betragen etwa 1,0 bis 1,3 mm/a (schnell) und 0,1 mm/a (langsam). 0 m entspricht der Travertinoberkante. 86

- Abbildung 7. 33 Korrigierte und unkorrigierte Gesamtgesteinsalter und Alter der primären Phasen für das Nordfeld. Probennummern siehe Abb. 7.29. Die Wachstumsrate beträgt etwa 2,2 mm/a. 0 m entspricht der Travertinoberkante. 87
- Abbildung 7. 34 Isochronendiagramm mit den Gesamtgesteinen (schwarz) und den primären Phasen (rot) von Burgtonna. 88
- Abbildung 7. 35 ^{232}Th -Konzentrationen der primären Phasen im Unteren und Oberen Travertin von Weimar-Ehringsdorf. Im linken Profil bedeuten 1- rezente Humuszone, 5- fester Struktur-, Banktravertin, 6- humoser, kiesiger Mergel, 9- Travertinsand und 11- verschiedene Travertinvarietäten, wie Banktravertin, grottiger Travertin, Lockertravertin und Travertinsanden; UT = Unterer Travertin, OT = Oberer Travertin und PEH = Pariser Horizont. Bei 0 m ist die Travertinoberkante. 89
- Abbildung 7. 36 Aktivitäten der Radionuklide ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U von Weimar-Ehringsdorf. Offene Symbole bedeuten auf Detritus unkorrigierte und geschlossene Symbole auf Detritus korrigierte Werte. Mit einem Stern markierte Werte zeigen eine deutliche Variation zum bestimmten Mittelwert (gepunktete Linie), die gestrichelten Linien sind die Fehler des Mittelwertes. Travertinoberkante bei 0 m. 90
- Abbildung 7. 37 Aktivitätsverhältnisse $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ von Weimar-Ehringsdorf; offen = unkorrigiert und geschlossen = korrigiert. Die blau eingezeichnete Probe entspricht den Ergebnissen von Rosholt-Typ I-Isochronen wie sie von FRANK (1997) gemessen wurde. Probenbeschriftung siehe Abbildung 7.35. Die mit einem Stern markierten Proben entsprechen den Proben, die in den Aktivitäten eine Variation zeigen. Gepunktete und gestrichelte Linien sind die Mittelwerte und deren Fehler. Travertinoberkante bei 0 m. 90
- Abbildung 7. 38 Die Alter der primären Phasen des Unteren und Oberen Travertins von Weimar-Ehringsdorf. Mit einem Stern sind die Alter markiert, die von den Mittelwerten (gepunktete Linien) variieren. Gestrichelte Linien sind die Fehler der Mittelwerte. Travertinoberkante bei 0 m. 92
- Abbildung 7. 39 Die Alter von vier untersuchten Porenzementen. Die Variationen entsprechen etwa denen der Alter der primären Phasen. Die gepunktete und gestrichelten Linien sind der Mittelwert und seine Fehler. Die Travertinoberkante ist bei 0 m. 93
- Abbildung 7. 40 Vergleich der ^{232}Th -Konzentrationen von Gesamtgestein und primärer Phase im Profil von Bilzingsleben, Terrasse II. Im linken Profil bedeuten 5- fester Struktur-, Banktravertin, 10- Lockertravertin mit Charasanden und Strukturtravertin. Die Travertinoberkante ist bei 0 m. 94
- Abbildung 7. 41 Die Aktivitätsverhältnisse $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ von Bilzingsleben Terrasse II. Offene Symbole stehen für unkorrigierte und geschlossene Symbole für korrigierte Verhältnisse. Die gepunktete Linie ist der Mittelwert der Aktivitätsverhältnisse und die gestrichelten Linien die Fehler des Mittelwertes. Schwarze Symbole stellen Profil 1 und rote Profil 2 dar. Die Travertinoberkante ist bei 0 m. 96
- Abbildung 7. 42 Die Aktivitätsverhältnisse der Terrassen I, III und IV von Bilzingsleben. Offene Symbole bedeuten unkorrigierte und geschlossene Symbole korrigierte Verhältnisse. Die gepunktete Linie stellt den Mittelwert der Aktivitätsverhältnisse und die gestrichelten Linien den Fehler des Mittelwertes. 97
- Abbildung 7. 43 Die Alter von Bad Langensalza aufgetragen gegen die Tiefe, zusammen mit der Isotopenkurve des Holozäns aus dem GRIP Eisbohrkern (JOHNSEN et al., 1997, DANSGAARD et al., 1989). Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m. 99

- Abbildung 7. 44 Die Alter aus den primären Phasen des Südfeldes und des Nordfeldes von Burgtonna, zusammen mit der Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987); blau = Alter der primäre Phasen, rot = Alter aus Isochrone. Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m. 100
- Abbildung 7. 45 Alter der primären Phasen aus Weimar-Ehringsdorf aufgetragen gegen die Höhe. Im oberen Teil der Abbildung ist die Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987) aufgetragen. Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m. OT = Oberer Travertin, UT = Unterer Teavertin und PEH = Pariser Horizont. 102
- Abbildung 7. 46 Austauschmodell für die Terrassen I, II, III und IV von Bilzingsleben. Es ergibt sich ein Austauschkoefizient zwischen $6,0 \cdot 10^{-6}$ bis $60 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, das entspricht einer Austauschzeit von 170–17 ka für das Uran. 104
- Abbildung 7. 47 Störung des Uranreihen Gleichgewichts durch verschiedene Fälle, wie Akkumulation, Verlust und komplexe Uranmobilisierung (THIEL et al., 1983). 105
- Abbildung 7. 48 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse gegen $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Travertine der Terrassen I, II, III und IV von Bilzingsleben nach THIEL et al. (1983). Die Proben der Profile 1 und 2 der Terrasse II liegen in einem Bereich, der durch komplexe Uranmobilisierungsszenarien zu erklären ist. 106
- Abbildung 7. 49 Die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenkurve mit den eingetragenen Interglazialen (1, 5, 7 und 9, nach MARTINSON et al. 1987). Miteingetragen sind die Bildungszeiträume der Travertinvorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf. 107
- Abbildung A1.1 Schematischer Aufbau des MAT 262-Massenspektrometers 113
- Abbildung A1.2 Vergleich der ^{238}U -Konzentrationen im Blank über den Zeitraum dieser Arbeit. Rot eingezeichnet ist der Zeitpunkt des Institutsumzugs. Blaue und rote gepunktete und gestrichelte Linien sind die Mittelwerte der Blankmessungen und deren Fehler vor und nach dem Umzug. 120
- Abbildung A1.3 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis des NBS-112A Standards über den Zeitraum dieser Arbeit. 122

Danksagung

Nach drei spannenden Jahren hat dieses Projekt seinen Abschluß in diesem Werk gefunden. Ich möchte mich nun an dieser Stelle bei all denen herzlich bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herr Prof. Dr. Augusto Mangini (Forschungsstelle Radiometrie) und Herr Prof. Dr. Günther A. Wagner (Forschungsstelle Archäometrie) haben mir mit Rat und Tat bei der Verwirklichung dieser Arbeit beigestanden. Sie ermöglichten es mir, meine Ergebnisse auf zahlreichen Tagungen im In- und Ausland zu präsentieren und so erste Erfahrungen mit der Wissenschaft zu sammeln.

Dr. Norbert Frank, Dr. Christopher Strobl und Dipl. Geol/Phys. Rainer Weißhaar haben mich in der schweren Phase des Zusammenschreibens, aber auch während der letzten drei Jahre, mit Kritiken und Denkanstößen überhäuft und immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt. Ich hoffe, ich habe sie mit meiner Aufdringlichkeit nicht zu sehr genervt.

Doch alles wäre nur halb so schön gewesen, wenn nicht die beiden Arbeitsgruppen gewesen wären, mit denen so mancher Gruppenausflug unternommen und manche Party gefeiert wurde.

Arbeitsgruppe 1: Uli Neff, mit dem ich so manche Diskussion über die Arbeit, aber auch über Musik oder Bildverarbeitung geführt habe; Thierry Marbach und Clemens Woda, die mir beide mit guten Ratschlägen beim Zusammenschreiben zur Seite standen; Sibylle Reuter, die immer noch auf die Depeche Mode-CD wartet; Stephan Laukenmann, der es im Gegensatz zu mir geschafft hat, aus Eppelheim wegzuziehen; Dirk Hoffmann, der sich nun mit Hilfe der ESR an eine Probe aus Bilzingsleben wagt; Rene Eichstädter, der mich in die Geheimnisse der Messung von Uran und Thorium eingeweiht hat; Dr. Michael Lomitschka, der mich ebenfalls mit so manchem Geheimnis der Th/U-Datierung vertraut gemacht hat; und Dr. Jens Specht.

Arbeitsgruppe 2: Dr. Ulrich Glasmacher, der mir bei der Interpretation meiner Spurenelementdaten half; Dr Raymond Jonckheere, der mir die Analyse von Spaltspuren näher brachte;

Dr. Barbara Mauz, die mich mit der Mikroskopie von Karbonaten vertraut machte; Dr. Jan Habermann, Dr. Ralf Kuhn, Dr. Uwe Rieser, Dr. Andreas Lang, Susanne Lindauer, Melanie Holder, Thomas Schilles, Marcus Fuchs, Annette Kadereit, Dr. Kürsad Gögen, Frau Dr. I. Wagner, die mir mit Rat und Tat bei meinen Probevorträgen zur Seite standen, die ich jede Woche mit der Frage nach der Gruppensitzung nerven konnte und mit denen ich etliche Unterhaltungen geführt habe.

Ganz besonders am Herzen liegt mir Frau Emiko Kirsten, ohne die ich kaum den Finanzhaushalt meines Projektes durchblickt hätte. Außerdem hat sie mich immer wieder an wichtige Termine, wie z. B. Abgabe des Zwischenberichtes erinnert und einmal zu einem selbstgekochten japanischen Essen eingeladen.

Herr Prof. Dr. R. Altherr vom Mineralogischen Institut Heidelberg ermöglichte mir die Messung der Spurenelemente an der Elektronenstrahl-Mikrosonde und Herr Dr. H. P. Meyer hat mich in das Meßverfahren der Mikrosonde eingewiesen.

Herr Prof. Dr. A. El Goresy erlaubte mir das Polarisationsmikroskop und das Rasterelektronenmikroskop zu benutzen.

Herr Dr. Wolf Rottke vom Geologisches Institut der RWTH Aachen zeigte mir die hohe Kunst der Kathodolumineszenzmikroskopie und oft haben wir über die Interpretationsmöglichkeit des Lumineszenzverhaltens der Travertine diskutiert.

Herr Prof. Dr. D. Mania aus Jena und Herr Prof. Dr. K. D. Jäger aus Halle zeigten mir die Travertinvorkommen von Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben und machten mich mit deren Geologie und der Problematik der Altersstellung von Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben vertraut.

Herr Dr. Ulrich Hambach, der mir geholfen hat, einen Großteil der Proben mittels Hammer und Meisel zu holen, nachdem unser Bohrer sich als untauglich erwiesen hatte.

Herr Dr. M. Joachimsky von der Universität Erlangen hat mir freundlicherweise die stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff gemessen. Die Ergebnisse werden nur im Anhang präsentiert, da sie sonst den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätten.

Gefördert wurde dieses Projekt in den letzten drei Jahren im Schwerpunktprogramm „Neue Technologien in den Geisteswissenschaften“ durch Mittel des BMBF.

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Ronzon Mallick, Diplom-Mineraloge
Anschrift: Jakobsgrasse 24
69214 Eppelheim
Geburtsdatum / -ort: 16.07.71 / München
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

SCHULAUSSBILDUNG

1978 – 1982 Volks- und Hauptschule Eching
1982 – 1991 Dom Gymnasium Freising,
Humanistisch-neusprachlich
Leistungsfächer: Englisch / Französisch

UNIVERSITÄTSAUSBILDUNG

ab 11 / 91 Studium der Mineralogie an der
Ludwig-Maximilians Universität München
08 / 94 bis 05 / 97 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Mineralogie, Petrologie
und Geochemie der Ludwig-Maximilians Universität München
04 / 97 Diplomabschluß Mineralogie
Thema: Isotopengeochemische Untersuchungen zur Altersstellung der
Granulitisierung im Gebiet der Anamalai Hills, Südindien
seit 01.07.1997 Promotion an der Heidelberger Akademie der Wissenschaften
Forschungsstelle Archäometrie und Radiometrie

