

Geologie

**Schwefelisotopengeochemie
mariner Sedimente des Ober-Silur bis Perm**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Geowissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Erasmus. A. Westphal
aus Porta-Westfalica

- 2004 -

Dekanin/Dekan: Prof. Dr. H. Kerp

Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Strauß

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Mezger

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2005

Tag der Promotion: 28.01.2005

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Schwefelisotopengeochemie mariner Sedimente des jüngeren Paläozoikums. Im Blickpunkt standen Aspekte der Schwefeldiagenese (bakterielle Sulfatreduktion, Disproportionierung und Sulfurisierung reaktiver sedimentärer Phasen) sowie der globale Schwefelhaushalt (Einbettung von biologisch gebildeten Schwefelbindungstypen) im bearbeiteten Zeitraum.

Ergebnisse und daraus resultierende Interpretationen sollen hier kurz vorgestellt werden.

(a) Schwefeldiagenese:

- Die S-Isotopendaten der beiden hauptsächlich sedimentären Schwefelbindungstypen (Pyrit-Schwefel und organisch gebundener Schwefel), weisen Unterschiede auf, deren Ursache in den unterschiedlichen S-Isotopensignaturen der zur Verfügung stehenden Schwefel-Quellen (H_2S aus BSR, H_2S aus der Disproportionierung, Schwefelbindungstypen mit intermediärem Redoxzustand) her rührten.
- Mit Hilfe einer erweiterten Isotopenmassenbilanz konnte gezeigt werden, dass sowohl organisch gebundener als auch pyritisch gebundener Schwefel in gleicher Weise aus disproportionierten Schwefelquellen hervorgehen kann. Organischer Schwefel aus nicht-diagenetischen Quellen (Assimilation) tritt in vernachlässigbaren Mengen auf.

Die Unterteilung der Gesteinsproben in pyritschwefelreiche und Sorg-reiche (jeweiliger S-Bindungstyp mit >70% am gesamten Schwefel beteiligt) erbrachte folgende Resultate:

Organischer Schwefel weist in Sorg-reichen Sedimenten eine negativere Schwefelisotopensignatur auf als der Pyritschwefel. Unter Berücksichtigung der hohen Eisenverfügbarkeit für eine mögliche Pyritbildung sowie weiterer Ergebnisse aus der Element-Geochemie deutet dies auf eine höhere Reaktivität der organischen Moleküle (im Ggs. zu reaktivem Eisen) hin, die für die Sulfurisierung zur Verfügung standen.

- In Pyrit-reichen Sedimenten belegt eine negativere Pyritschwefel-Isotopensignatur die bevorzugte Reaktion von reaktivem Eisen mit biologisch gebildeten S-Quellen (H_2S und S-Intermediate). An ^{34}S angereicherte Polysulfide aus der Oxidation von H_2S standen aber wahrscheinlich ebenfalls für die OBS-Bildung zur Verfügung, was dessen positivere S-Isotopensignatur mit erklärt.

(b) Globaler Schwefelhaushalt

- Die S-Isotopenkurven für den Sulfatschwefel und den biologischen Schwefel ($S_{\text{bio}} = \text{FeS}_2 + \text{Sorg}$) weisen in etwa vergleichbare zeitliche Veränderungen von positiveren Werten zu Beginn des Devon hin zu negativeren Werten im Mittel-Perm auf. Daraus resultiert eine zeitliche Entwicklung der Bruttofraktionierung (Isotopenunterschied des Meerwassersulfat-Schwefels zum biologisch gebildeten Schwefel), mit einer Erhöhung des $\Delta^{34}\text{S}$ -Wertes bis in das Perm. Die Netto-Fraktionierung aus der Disproportionierung ist dabei zeitlich relativ konstant, während die Netto-BSR-Fraktionierung einen nur im Ober-Karbon unterbrochenen Trend hin zu geringeren Fraktionierungen aufzeigt.
- Ein von den biologischen Prozessen des Schwefelkreislaufes unabhängiger Proxy (das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis), wurde herangezogen um Hinweise auf die Verwitterung und damit den Input von Nährstoffen, terrestrischem organischen Material, Sulfat-Schwefel aus Evaporiten und der Oxidation von Sulfiden zu bestimmten Zeiten erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass die biologische Nutzung des sedimentären Schwefels und dessen Einbettung ($f_{\text{S}(\text{bio})}$) im Paläozoikum hauptsächlich über den sich zeitlich verstärkenden Eintrag schlecht metabolisierbaren terrestrischen organischen Materials bestimmt war.

Abstract

This study focuses on the sulphur isotopic composition of late Paleozoic marine sediments. A special emphasis is placed on characterizing processes of sulphur diagenesis (bacterial sulphate reduction, disproportionation, sulphurization of reactive compounds in the sediment) and the evolution of the global sulphur cycle (characterizing the sedimentary sulphur budget).

The main results are summarized in the following paragraphs:

(a) Sulphur diagenesis:

- The isotopic composition of the principal sedimentary sulphur compounds (i.e. pyrite- and organically bound sulphur) are different due to differences in the isotopic composition of their respective sulphur sources (e.g. H_2S from bacterial sulphate reduction, H_2S from disproportionation, intermediate sulphur compounds).
- Applying an extended sulphur isotope mass balance it could be shown, that both, organic matter and pyrite incorporated sulphur from disproportionated sources. Non-diagenetic organic sulphur (via sulphur assimilation) compounds are negligible in the studied sediments.

Separating the total sample set into pyrite-rich and Sorg-rich sediments resulted the following observations:

- The organic sulphur isotopic composition in Sorg-rich sediments is more negative than the respective pyrite sulphur. Considering the high Fe availability in these sediments, it can be concluded that highly reactive organic compounds are responsible for this observation. It is suggested, that the organic matter in these sediments was more reactive than the sedimentary Fe compounds present.
- Pyrite sulphur in pyrite-rich sediments display a more negative sulphur isotope than the respective Sorg. This is likely due to the high availability of highly reactive Fe compounds during early diagenetic pyrite formation. Apparently, organic compounds as well as polysulphides reacted more slowly with the remaining H_2S during formation of organic sulphur.

(b) Global sulphur cycle:

- The sulphur isotopic compositions of seawater sulphate and sedimentary biological sulphur ($S_{\text{bio}} = \text{FeS}_2 + \text{Sorg}$) display a comparable temporal evolution towards more negative $\delta^{34}\text{S}$ values in the late Paleozoic. A decrease in the fractionation between sulphate and S_{bio} through time is indicated. Thereby, the magnitude of the isotopic fractionation caused by disproportionation reactions remains more or less constant. This clearly points to a decrease in the isotopic fractionation during bacterial sulphate reduction.
- The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of Paleozoic seawater is used here as a proxy signal for continental weathering and the related delivery of nutrients, terrestrial organic matter, sulphate from weathered evaporites and oxidized sulphides to the ocean. From this, it is suggested that the delivery of less metabolizable organic matter had a strong influence on the process of bacterial sulphate reduction. As a consequence, the fractional burial of S_{bio} decreased throughout the late Paleozoic.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Die Biogeochemie des sedimentären Schwefelkreislaufes	4
2.1 Die biogeochemische Bedeutung des Schwefels.....	4
2.2 Die Mineralisierung mariner organischer Materie.....	6
3 Schwefeldiagenese und Isotopengeochemie des Schwefels	9
3.1 Die Schwefeldiagenese und mit ihr verbundene Schwefelisotopenfraktionierungen.....	11
3.1.1 Die dissimilatorische Sulfatreduktion.....	11
3.1.2 Reoxidation reduzierter Schwefelphasen und Disproportionierung.....	18
3.1.3 Disproportionierung intermediärer Schwefelphasen.....	20
3.1.4 Oxidation von Metallsulfiden.....	22
3.1.5 Pyrit- und OBS-Bildung.....	24
3.1.5.1 Mechanismen der Pyritbildung und Pyritmorphologie.....	25
3.1.5.2 Bildung des organischen Schwefels.....	28
3.1.6 Assimilatorische Schwefelreduktion.....	31
3.1.7 Isotopenproxies und Konventionen.....	32
3.1.7.1 Die Isotopie des kontemporären Meerwassersulfates.....	32
3.1.7.2 Die Isotopie des Pyritschwefels.....	33
3.1.7.3 Die Isotopie des organisch gebundenen Schwefel (OBS).....	34
3.1.7.4 Die Isotopie des biologisch gebildeten Schwefels (S_{bio}).....	34
3.1.7.5 Schwefelwasserstoff und Schwefelintermediate.....	34
3.1.8 Zusammenfassung des Kapitels 3.1.....	34
3.2 Aspekte des globalen, exogenen Schwefelkreislaufs.....	36
4 Herkunft, Stratigraphie und Charakteristik der beprobten Sedimente	39
4.1 Herkunft.....	39
4.2 Stratigraphische Verteilung und Einordnung.....	41
4.3 Lithologische Charakteristika.....	42
5 Methoden	43
5.1 Probenauswahl und Bearbeitung.....	44
5.2 Messanalytik.....	45
5.2.1 Kohlenstoffgehalte.....	45
5.2.2 Schwefelgehalte.....	45
5.2.3 Gehalte an HCl-löslichem Eisen.....	46
5.2.4 Elementaranalysen der Haupt- und Nebenelemente.....	46
5.2.5 Extraktion des Schwefels für die Massenspektrometrie.....	45
5.2.6 Reproduzierbarkeit und Methodenkritik.....	49
5.3 Auswahl der Literaturdaten.....	54
5.4 Datenanalyse.....	55
5.4.1 Abgeleitete geochemische Parameter: Verwendung und Interpretation.....	56
5.4.1.1 Isotopendifferenz zwischen OBS und CRS (Δ_{diag}).....	56
5.4.1.2 Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}S_{bio}$).....	56
5.4.1.3 Grad der Pyritisierung.....	58
5.4.1.4 OBS-Anteil.....	59
5.4.1.5 Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis (S/C).....	60
5.4.2 Statistische Aufbereitung der Isotopenkurven.....	61
5.4.2.1 Mittelwerte und Streuungen von Schwefelisotopenkurven.....	61
5.4.2.2 Signifikanz der Isotopenkurve.....	63
6 Schwefeldiagenese in jungpaläozoischen Sedimenten	65
6.1 Ergebnisse.....	65
6.1.1 Schwefelisotopenwerte und abgeleitete Parameter.....	65
6.1.2 Ergebnisse der Schwefelkonzentrationen in den Proben.....	67
6.2 Schwefelquellen für die Sulfurisierung.....	68

6.2.1 Grundsätzliche Beobachtungen und Deutungen.....	68
6.3 Quantifizierung der Disproportionierung.....	71
6.3.1 Einfache Isotopenmassenbilanz.....	71
6.3.2 Erweiterte Isotopenmassenbilanz.....	72
6.3.2.1 Diskussion und Vergleich der erweiterten Isotopenmassenbilanzen.....	75
6.3.2.2 Diskussion der Disproportionierung in Abhängigkeit zur Bruttofraktionierung.....	78
6.4 Quantifizierung des biosynthetischen Schwefels.....	79
6.5 Diagenese der Sorg-reichen und Pyrit-reichen Gesteine.....	80
6.5.1 Schwefeldiagenese in den Sorg-reichen Gesteinen.....	81
6.5.1.1 Schwefelquellen.....	82
6.5.1.2 Elementgeochemie der Sorg-reichen Gesteine.....	88
6.5.1.3 Schlussfolgerungen.....	91
6.5.2 Diagenese der Pyrit-reichen Gesteine.....	92
6.5.2.1 Schwefelquellen in den Pyrit-reichen Gesteinen.....	93
6.5.2.2 Elementgeochemie der Pyrit-reichen Gesteine.....	97
6.5.2.3 Schlussfolgerungen.....	100
6.5.3 Synopsis.....	101
7 Der globale Schwefelkreislauf.....	105
7.1 Isotopenkurven des Meerwassersulfates und des biogenen Schwefels	106
7.1.1 Signifikanz der Isotopenkurven	106
7.1.2 Zeitliche Evolution der Schwefelisotopie des biologischen Schwefels und des Meerwassersulfates.....	109
7.2 Isotopenkurve der Bruttofraktionierung.....	111
7.2.1 Zeitliche Unterschiede in der Fraktionierung während der BSR und Disproportionierung.....	111
7.2.2 Zusammenfassende Diskussion der zeitlichen Variationen in der Bruttofraktionierung.....	115
7.3 Stoffflüsse und Schwefelreservoir über die Zeit ($f_{S(bio)}$).....	116
7.3.1 Einfache Isotopenmassenbilanz (Limitierung und Diskussion).....	116
7.3.2 Abschätzung der Stoffflüsse über einen unabhängigen geochemischen Proxy.....	120
7.3.2.1 Verwendung und Interpretation des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses als Proxy für $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$	123
7.3.2.2 $f_{S(bio)}$ abgeleitet aus dem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis.....	126
7.3.3 Zusammenfassende Interpretation des Schwefelkreislaufes im jüngeren Paläozoikum.....	126
8 Synopsis und Ausblick.....	127
9 Literatur.....	130
10 Abkürzungsverzeichnis und Glossar.....	149
Anhang 1a-c: Eigene Daten	
Anhang 2a, b: Literaturdaten	

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1:** Transformationen im Zuge von Reduktionsprozessen (blaue Pfeile) und Oxidationsprozessen (rote Pfeile) innerhalb des Schwefelkreislaufes. Verändert und erweitert nach Megonigal et al. (2004).5
- Abbildung 2.2:** Prozentuale Häufigkeiten ozeanographischer Regionen und dortiger OM-Produktion bzw. OM-Erhaltung. Verändert nach Hedges (2002).6
- Abbildung 3.1:** 4-Stufen-Schema der bakteriellen Sulfatreduktion. Die erste Stufe ist mit einer Anreicherung des schweren Isotopes (³⁴S) verknüpft, die weiteren Stufen führen zur Anreicherung des leichten Isotopes (³²S) im Reaktionsprodukt. (Abbildung zusammengestellt nach Angaben aus Kaplan & Goldhaber (1974) und Madigan et al. (2000); Abbildungskonzept verändert nach Kuhn (1999).12
- Abbildung 3.2:** Depolymerisierung und Fermentation zu kurzketigen gut metabolisierbaren OM_m-Typen für die Sulfatreduzierer. Leicht verändert aus Megonigal et al. (2004).13
- Abbildung 3.3:** Fraktionierungen zwischen Sulfat und Sulfid im Zuge der Sulfatreduktion über *Desulfovibrio desulfuricans* als Funktion der zellspezifischen Rate der Sulfatreduktion. Leicht verändert aus Canfield (2001a).13
- Abbildung 3.4:** Rayleigh-Fraktionierung im Zuge der BSR im geschlossenen System hinsichtlich der Sulfatverfügbarkeit. Umgezeichnet nach Bottrell & Raiswell (2000).14
- Abbildung 3.5:** Histogrammdarstellung der prozentualen Häufigkeiten von gemessenen Bruttofraktionierungen (Gesamtfraktionierung zwischen Sulfat und gemessenem Sulfid (H₂S oder Pyrit-Schwefel). Dargestellt sind Ergebnisse aus Laboruntersuchungen reiner Kulturen, natürlicher Bakterien-Populationen und sedimentärer Pyrite. Histogramm umgezeichnet aus Canfield (2001a) und Ohmoto & Goldhaber (1997). Weitere Ausführungen sind dem Text zu entnehmen.16
- Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des sedimentären Schwefelkreislaufs im Allgemeinen und des internen Redoxzyklus der Reoxidation, Disproportionierung sowie der Sulfurisierung im Speziellen. Verändert und erweitert nach Kasten & Jørgensen (2000).18
- Abbildung 3.7:** Redoxzyklus und Isotopenfraktionierung (qualitativ) im Zuge der Oxidation und Disproportionierung intermediärer Schwefelverbindungen (Thiosulfat und elementarer Schwefel). Nähere Ausführungen sind im Text gegeben. Abbildungskonzept nach Canfield & Thamdrup (1994).21
- Abbildung 3.8:** Schematische Abbildung der wesentlichen schwefeldiagenetischen Prozesse und deren Auswirkungen auf die insgesamt gemessene Fraktionierung im Sulfid. Die Achsen markieren qualitative Ausprägungen. Die gefärbten Felder geben qualitativ die diagenetischen Pfade (retrograd = Rayleigh-Destillation im geschlossenen System sowie prograd = BSR + Disproportionierungsprozesse, der reoxidierten Schwefelintermediate) und die mit ihnen assoziierte resultierende Bruttofraktionierung wieder.35
- Abbildung 3.9:** Kompartimente des globalen, exogenen Schwefelkreislaufes. Verändert nach Holser et al. (1989).37
- Abbildung 4.1:** Übersicht über die großregionale Herkunft, Anzahl und Stratigraphie der bearbeiteten Gesamtgesteinsproben. Probensätze unter n = 15 wurden als Einzelproben eingestuft. Bei den Häufigkeiten liegen für jede Großregion unterschiedliche Skalierungen vor. Zur besseren Orientierung sind jeweils bei n=20 Proben Markierungen eingefügt.39
- Abbildung 4.2:** Paläogeographische Situation(en) der Beprobungszeiträume. Gelbe Sternchen markieren beprobte Lokalitäten. Karten verändert nach Scotese (2003).40
- Abbildung 5.1:** Übersicht über die angewandten Analyse-Methoden.43
- Abbildung 5.2:** Oben: Schema der sequentiellen Schwefelextraktion von Gesamtgesteinsproben. Unten: Schema der Extraktion von Spurensulfaten aus Brachiopodenschalen.47

Abbildung 5.3: Versuchsaufbau zur sequentiellen Schwefelextraktion.	48
Abbildung 5.4: Variation der CRS- und OBS-Konzentrationen (und des daraus resultierenden relativen OBS-Anteils) an doppelt bestimmten Proben (oben) und der Mehrfachmessung eines Standards (unten). Beachte die unterschiedliche Skalierung der rechten Achsen (OBS-Anteil) in (a) und (b).	49
Abbildung 5.5: (a) Einwaage versus Ausbeute an Standard-Proben; grün: CRS, orange: OBS. (b) Auswirkungen veränderter Einwaage-Mengen (als Einwaageverhältnis) auf den relativen Anteil der Schwefelspezies bei Doppelmessungen.	51
Abbildung 5.6: (a) und (b): Verteilung der Schwefelisotopenwerte des Standards. Die rote Kurve repräsentiert eine Normalverteilung der Daten. (c) $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ vs. $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}(\text{CRS}+\text{OBS})}$ -cross-plot. (d) $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ vs. $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -cross-plot im Vergleich erster zu zweiter Messreihe.	52
Abbildung 5.7: Vergleich der Analyse-Methoden zur Schwefelbestimmung. Die gestrichelte Linie markiert die Regressionslinie, die rote Gerade entspricht der 1:1-Linie. Näheres ist dem Text zu entnehmen.	53
Abbildung 5.8: Zeitliche Verteilung der aus der Literatur aufgenommenen 661 $\delta^{34}\text{S}$ -Daten.	55
Abbildung 6.1: Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen (Gesamtdatensatz).	66
Abbildung 6.2: Häufigkeitsverteilung der Isotopendifferenzen (Δ_{diag} , s. Gl. 5.2) des Gesamtdatensatzes.	67
Abbildung 6.3: Verteilung der absoluten und relativen Schwefelkonzentrationen (Gesamtdatensatz). 80% aller Proben zeigen OBS-Anteile von $>0,6$ bzw. $<0,4$. D.h. in 80% der Fälle dominiert einer der beiden Schwefelbindungstypen in der Probe.	68
Abbildung 6.4: Histogrammdarstellungen der Häufigkeiten von Bruttofraktionierungen. Separiert werden hier Proben mit positiver, negativer und in etwa gleicher Isotopendifferenz (Δ_{diag}) zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$. Abb. (d) stellt die Verteilung von Proben unterschiedlicher OBS-Anteile bei negativer- bzw. positiver Isotopendifferenz dar.	69
Abbildung 6.5: Modellierungsergebnisse der vorgestellten Modelle. Die Darstellungen in den Teilabbildungen b bis d basieren auf dem im Zuge dieser Arbeit ermittelten Datensatz für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$	76
Abbildung 6.6: Disproportionierungsindizes sowie „Sulfid-Reoxidations-Index (sensu Passier et al., 1999) an Teildatensätzen (+), sowie am Gesamtdatensatz (Kreise). Teildatensätze sind solche, die eine einzelne Lokalität und stratigraphische Einheit repräsentieren. Die hohe Variation der Indizes beruht auf den unterschiedlichen maximalen Fraktionierungswerten, die an einer Lokalität (und stratigraphischen Einheit) auftreten. Im Falle des Reoxidationsindex nach Passier et al. (1999) kommt dabei noch der variable Minimalwert hinzu, so dass sich die Werte nicht im Ursprung treffen (unterer Graph), wie das bei der hier erstellten erweiterten Massenbilanz der Fall ist (oberer Graph).	79
Abbildung 6.7: (a): Histogrammdarstellung der Häufigkeiten von Bruttofraktionierungen in Sorg-reichen Gesteinen. (b): Mittlerer Disproportionierungsindex in den verschiedenen $\Delta_{\text{diag}(\text{BSR})}$ -Klassen. (c)+(d): $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -cross-plot. In (b) auf Basis der gemessenen Werte ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$) und in (c) auf Basis der korrigierten Werte (Netto-BSR-Fraktionierung, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$).	83
Abbildung 6.8: Isotopendifferenz (Δ_{diag}) und korrigierte Isotopendifferenz ($\Delta_{\text{diag}(\text{BSR})}$) im Zusammenhang mit dem Disproportionierungsindex in Sorg-reichen Sedimenten.	84
Abbildung 6.9: Elementgeochemie (Konzentrationen in Gew.-%) der Sorg-reichen Gesteine. Näheres ist dem Text zu entnehmen.	89
Abbildung 6.10: DOP-Verteilung sowie ternäres Diagramm zur Interpretation der Fe-S-TOC-Chemie in Sorg-reichen Sedimenten.	90

Abbildung 6.11: (a): Histogrammdarstellung der Häufigkeiten von Bruttofraktionierungen in Pyrit-reichen Gesteinen. (b): Mittlerer Disproportionierungsindex in den verschiedenen $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ -Klassen. (c)+(d): $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -cross-plot. In (b) auf Basis der gemessenen Werte ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$) und in (c) auf Basis der korrigierten Werte (Netto-BSR-Fraktionierung $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$).	94
Abbildung 6.12: Isotopendifferenz (Δ_{diag}) und korrigierte Isotopendifferenz ($\Delta_{\text{diag(BSR)}}$) im Zusammenhang mit dem Disproportionierungsindex ad in Pyrit-reichen Sedimenten.	95
Abbildung 6.13: Elementgeochemie (Konzentrationen in Gew.-%) der Pyrit-reichen Gesteine. Näheres ist dem Text zu entnehmen. Für die Regressionslinien und -kurven sind hier nur die Bestimmtheitsmaße angegeben, auf die Angabe der Gleichungen wurde verzichtet.	98
Abbildung 6.14: DOP-Verteilung sowie ternäres Diagramm zur Interpretation der Fe-S-TOC-Chemie in Pyrit-reichen Sedimenten.	99
Abbildung 6.15: Element-Häufigkeiten und Paläoredox-Proxies in beiden kontrastierenden Sediment-Typen.	104
Abbildung 7.1: Datensätze der Isotopie des Meerwassersulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$) und des sedimentären, biologisch gebildeten Schwefels ($\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$). Dargestellt sind eigene Einzeldaten sowie kompilierte Daten aus der Literatur und jeweils eine resultierende Isotopenkurve, die nach einem gleitenden Mittelwert der Intervallgröße von 20 Mio. a und der Schrittweite von 5 Mio. a. berechnet wurde. Weiteres, siehe Diskussion im Text.	105
Abbildung 7.2: Gemeinsame Darstellung von Isotopenkurven ($\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$) auf Basis unterschiedlicher Mittelwert-Typen. Siehe auch Diskussion im Text.	108
Abbildung 7.3: Box-Whisker-Plot der Schwefelisotopen-Daten des biologischen, sedimentären Schwefels. Die gelben Kästen markieren das 25% bzw. 75% Quartil und umfassen damit 50% der Daten des jeweiligen Zeitintervalls. Die Balken umfassen das 95% bzw. 5% Perzentil. Die roten Kreuze stellen die Maximal- bzw. Minimal-Werte der Verteilung dar. Die blauen Kreuze entsprechen dem Median. Die stratigraphischen Grenzen sind aufgrund der definierten Schrittweite nur als Anhaltspunkte zu verstehen.	109
Abbildung 7.4: Zeitliche Änderung der Bruttofraktionierung im Bearbeitungszeitraum. Die eigenen und Literatur-Daten sind entlang eines gleitenden Mittelwertes (20/5) aufgetragen (rote Kurve). Die schwarze Kurve zeichnet eine von Berner (2001) modellierte Fraktionierungskurve nach, die vom (ebenfalls modellierten $p\text{O}_2$) beeinflusst wird, der im Permo-Karbon sein erdgeschichtliches Maximum hatte (Berner, 2001). Näheres siehe Text.	110
Abbildung 7.5: Häufigkeitsverteilungen der Schwefelisotopenfraktionierungen. Wichtig sind hier die verschiedenen Verteilungsformen (Breite, Schiefe und ggf. das Auftreten mehrerer Maxima) in den betrachteten stratigraphischen Intervallen. Interessant ist, dass weder die Netto-BSR-Fraktionierung noch die Fraktionierung via Disproportionierung ein simples abgeschwächtes oder verstärktes Signal der Gesamtfraktionierung wiedergeben.	113
Abbildung 7.6: Zeitliche Variationen der S_{bio} -Einbettung ($f_{S(\text{bio})}$). Basis der Berechnung stellen die gleitenden Mittelwerte (20/5, konstante zeitliche Schrittweite) der Isotopie des Meerwassersulfates und des S_{bio} dar.	117
Abbildung 7.7: Auswirkungen unterschiedlicher $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Werte auf das S_{bio} -Burial ($f_{S(\text{bio})}$).	118
Abbildung 7.8: Auf rezenten $f_{S(\text{bio})}$ -Wert ($\approx 0,5$) bezogene $f_{S(\text{bio})}$ -Kurven im Untersuchungszeitraum. (a): Modellierte Kurve nach Kampschulte (2001) und Kampschulte & Strauss (2004). (b): Kurve auf Basis der Isotopenmassenbilanz (Gl. 7.2). Zu beachten sind die unterschiedlichen Zeitskalen.	119
Abbildung 7.9: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Datensatz aus Veizer et al. (1999) für den Bearbeitungszeitraum. Die rot eingekreisten Datenpunkte beinhalten solche Daten, bei denen ein zeitlich (annähernd – s. Text) äquivalenter $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Wert vorlag.	121

Abbildung 7.10: Korrelationen zwischen den Sr-Isotopen-Verhältnissen und der Schwefelisotopie des Meerwassersulfates sowie des S_{bio} . Es sind in (a) Einzeldaten aus dem Zeitraum 440 bis 280 Ma eingegangen, da der Korrelationskoeffizient aus den Einzeldaten größer ausfällt als auf Basis der Mittelwerte. Für die Korrelation mit S_{bio} wurden die Mittelwerte (10/5) benutzt, da eine Verwendung von $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Einzelwerten aufgrund deren Streuung nicht sinnvoll wäre, (Zeitraum: ebenfalls 440 bis 280 Mio. a). Beide Regressionslinien sind auf dem 95%-Niveau signifikant.122

Abbildung 7.11: Tatsächliche und abgeleitete Isotopenkurven sowie $f_{S(\text{bio})}$ -Kalkulationen124

Abbildung 7.12: Zusammenfassende Darstellung der zeitlichen Entwicklung von $f_{S(\text{bio})}$ und der steuernden geochemischen Prozesse des jüngeren Paläozoikums. Die orange Kurve gibt die Abweichungen der tatsächlichen Meerwassersulfat-Isotopenkurve von der aus den Strontium-Daten abgeleiteten Kurve wieder (vgl. Abb.7.11c). Die grüne Kurve repräsentiert die S_{bio} -Einbettung (relativ zum Rezent-Wert von $\approx 0,5$), abgeleitet aus den Strontiumisotopen-Verhältnissen. Der gestrichelte Bereich entspricht vermutlich am ehesten den kontemporären Werten der S_{bio} -Einbettung.127

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Schwefelverbindungen (Auswahl) und ihre jeweiligen durchschnittlichen Oxidationszahlen.	4
Tabelle 2.2: Degradationswege organischer Materie und dabei erreichbarer Energiegewinn für die jeweilig beteiligten Organismen.	7
Tabelle 5.1: Übersicht über die durchgeführten Analysen (Auswahl der wichtigsten Typen) und deren Anzahl.	44
Tabelle 5.2: Übersicht über die Mittelwerte und Standardfehler der Laborstandards und des eigenen Standards bei den verschiedenen Analysen.	50
Tabelle 6.1: Zahlenwerte für die Koeffizienten in Gl. 6.4. $\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$ ist die abhängige Variable, die restlichen Variablen sind jeweils konstant. Die Ergebnisse, die mit beiden Modellen erreicht werden, sind in den letzten beiden Spalten der Tab. 6.2 enthalten. Die Koeffizienten der Regressionsgleichung sind auf dem 95%-Niveau signifikant.	74
Tabelle 6.2: Tabellarische Übersicht zur Herleitung und der Ergebnisse der Modellformel für die Abnahme der Disproportionierung in Abhängigkeit von der Gesamtfraktionierung. Die Werte $\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$ aus Canfield & Teske (1996) (1. Spalte) sind ab 48‰ gemittelt. Ferner entspricht das Wertepaar (0‰/0%-Oxidation – letzte Zeile) nicht dem Original-Datensatz. Diese Erweiterung trägt aber dem hier ermittelten Datensatz Rechnung. Weiteres siehe Text und Abb. 6.5.	75
Tabelle 6.3: Szenarien zur Bestimmung des veränderten OBS-Anteils, DOP sowie der Isotopendifferenz im Falle einer Pyrit-Oxidation. Das Vorhandensein von überschüssigem, nicht für die Pyritisierung genutzten reaktivem Eisen ($\text{Fe}_{\text{r, Exzess}}$), welches gleichbedeutend ist mit dem in der Probe befindlichen HCl-löslichen Eisen, bestimmt dabei die maximale Menge des Pyrits, der oxidiert werden konnte. In die Kalkulationen gingen nur solche Proben ein, bei denen sämtliche notwendigen Werte (Isotopie, CRS-Gehalt, OBS-Gehalt und Fe_{HCl} -Gehalt) vorlagen.	87
Tabelle 6.4: Mittlere Konzentration der wichtigsten Elemente in Sedimenten mit einem hohen relativen OBS-Anteil (linke Spalten, gelb unterlegt) und hohem Pyrit-Anteil (rechte Spalten, grün unterlegt). Als Streumaß wurde die mittlere Abweichung vom Mittelwert verwendet.	101
Tabelle 6.5: Spurenelement-Proxies für die Interpretation des Paläo-Redox-Milieus. Intervalle nach Jones & Manning (1994).	103
Tabelle 7.1: Charakterisierung der vorgestellten Mittelwertbildungen.	107

1 Einleitung und Problemstellung

Die vorliegende Arbeit ist in das DFG-Schwerpunktprogramm (SPP 1054) eingebettet, welches sich der "Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sedimentgeochemie", widmet. Besonders zum Tragen kommen in diesem Schwerpunktprogramm die globalen, langzeitlichen Entwicklungen der wichtigsten Stoffkreisläufe, des Sauerstoffs, Kohlenstoffs und des Schwefels. Letzterer wird in der vorliegenden Studie für den Zeitraum des Ober-Silurs bis Perm detailliert untersucht.

Mit Hilfe des bestehenden Isotopen-Datensatzes für Meerwassersulfat und der Erweiterung der Isotopendaten reduzierter sedimentärer Schwefelspezies, ist es möglich sowohl die längerfristigen Trends innerhalb des exogenen Schwefelhaushaltes als auch die diagenetische Geschichte schwefelreicher Gesteine zu quantifizieren. Die Synopsis dieser und weiterer innerhalb des SPP erarbeiteter Daten soll es ermöglichen numerische Modelle zu erstellen, die den Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelkreislauf miteinander koppeln. Kernpunkt ist es dabei, Datensätze zu schaffen, die eine hohe zeitliche Auflösung, aber auch eine möglichst lückenlose stratigraphische Reichweite aufweisen. Der Wandel der Schwefelisotopenzusammensetzung unterschiedlicher Schwefelverbindungen (Pyritschwefel, organischer Schwefel sowie Meerwassersulfat) über die Zeit resultiert aus Veränderungen, die auf Variationen der Redoxverhältnisse zwischen dem oxidierten Schwefel-Reservoir und dem reduzierten Schwefel-Reservoir beruhen. Somit können die Schwefelisotopen beider Reservoirs zur Rekonstruktion des sedimentären Schwefelkreislaufs herangezogen werden. Angesichts der starken Koppelung des Schwefelkreislaufs an die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff birgt die Bilanzierung der Schwefelreservoirs auch Erkenntnisse über die Entwicklung des Sediment/Ozean/Atmosphäre-Systems ($p\text{CO}_2$ und $p\text{O}_2$, f_{org}). Für die Elemente Kohlenstoff (sowohl terrestrisch als auch marin), Sauerstoff, Strontium und Schwefel (hier Meerwassersulfat) sind in den letzten Jahren hochauflösende Isotopenkurven für das Paläozoikum und z.T. auch das gesamte Phanerozoikum entstanden oder kompiliert worden (u.a. Veizer et al., 1997a, 1997b, 1999; Strauss & Peters-Kottig, 2003; Kampschulte & Strauss, 2004). Die bestehenden Isotopenwerte der marinen, sedimentären Sulfide (Pyrit) wurden von Strauss (1997, 1999) kompiliert und bewertet.

Das Element Schwefel ist mit einer mittleren Konzentration von $260\mu\text{g/g}$ das 14. häufigste Element der Erdkruste (Megonigal et al., 2004). Es ist in mineralischer Form überwiegend als Eisensulfid, Gips, Anhydrit oder auch Baryt gebunden. Ein großes Reservoir stellt der Schwefel in seiner höchsten Oxidationsstufe, dem Sulfatanion SO_4^{2-} , in den Ozeanen der Erde dar. Neben seiner Stellung für den Gesteinsaufbau bzw. für den Meerwasserchemismus hat der Schwefel auch noch eine wichtige Bedeutung für die Lebewelt, da dieses Element strukturelle und enzymatische Funktionen in den Organismen besitzt. Für den Rahmen dieser Arbeit rückt die starke biogeochemische Funktion des Schwefels - hier in Form des Sulfations SO_4^{2-} - als terminaler Elektronenakzeptor während der Degradation (Mineralisierung) organischer

Materie über die bakterielle Sulfatreduktion in den Blickpunkt (vgl. weitere Ausführungen in Kap. 2.2). Diese hat im marinen Milieu eine überproportionale Bedeutung und gilt als einer der Schlüsselprozesse innerhalb des exogenen Schwefelkreislaufs (Jørgensen, 1982), da das Sulfat als zweithäufigstes Anion ubiquitär im Meerwasser gelöst ist. Mehr als 50% des Abbaus sedimentärer organischer Materie (im folgenden kurz als OM bezeichnet^{*)}) geschieht über Oxidation via SO_4^{2-} (Canfield et al., 1993). Der Abbau-Prozess vollzieht sich über anaerob lebende Prokaryonten, sog. Sulfatreduzierer. Diese erzielen während der bakteriellen Sulfatreduktion (im folgenden kurz BSR) einen Netto-Energiegewinn, auf den sie für ihre Vitalfunktionen angewiesen sind (Berner, 1980) (näheres s. Kap. 2.2). Das im Zuge der Sulfatreduktion frei werdende Sulfid (H_2S) kann über weitere Zwischenschritte im Sediment als Pyrit (FeS_2) oder organischer Schwefel fixiert werden (u.a. Berner, 1970, 1984; Anderson & Pratt, 1995). Diese Prozesse isotopengeochemisch charakterisieren zu können, fußt nunmehr auf der Tatsache, dass die Sulfatreduktion mit einer signifikanten Isotopenfraktionierung zu Gunsten des leichten ^{32}S -Isotops im resultierenden Sulfid verknüpft ist (u.a. Kemp & Thode, 1968; Goldhaber & Kaplan, 1975; Habicht & Canfield, 2001; Canfield, 2001b) (s. Kap. 3f).

Die vorliegende Arbeit umfasst somit zwei primäre Hauptziele, die mit der Charakterisierung der Schwefelisotopie in Gesteinen erreicht werden können: (a) einen Erkenntnisgewinn über die Entwicklung des *globalen* sedimentären Schwefelkreislaufs im jüngeren Paläozoikum (speziell im Devon und Karbon) und (b) Hinweise zum Verständnis des diagenetischen Systems der Fixierung sedimentärer Schwefelphasen im Sediment. Der zweite Aspekt beinhaltet also die Beleuchtung *lokaler* geochemischer Bedingungen. Hinsichtlich des ersten Punktes der Zielsetzung sollen zeitliche Variationen in den zwei Hauptreservoirs (oxidierter Schwefel und reduzierter Schwefel) bilanziert werden. Dazu gehört auch die Klärung des Einflusses der Evolution der Landpflanzen und des damit verbundenen Anstiegs des Verwitterungseintrages (oxidierter Schwefel und terrestrisches OM) von den Kontinenten in die Ozeane (Walliser, 1996; Berner, 1997; Algeo & Scheckler, 1998). Die beeinflussenden Prozesse der Schwefelisotopenzusammensetzung von Pyrit und organisch gebundenem Schwefel stehen im Blickpunkt des zweiten Punktes der Zielsetzung. Die Bedeutung der Disproportionierung (vgl. Kap. 3.1.3) und der Assimilation von Sulfatschwefel in lebende organische Materie könnte dabei ebenso globalen Ereignissen (Landpflanzen-Entwicklung, damit verbundener Anstieg des pO_2 und des terrestrischen OM Eintrages) Rechnung tragen, wie den erwähnten lokalen geochemischen Bedingungen (Ozeanboden-Anoxia vs. oxische Wassersäule). Zur Lösung dieser Problemstellung kommen an vorderster Stelle Isotopen-Proxies zum Einsatz, d.h. die Isotopen des Schwefels im Meerwassersulfat ($\delta^{34}\text{S}_{\text{MWS}}$), des pyritisch gebundenen Schwefels ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$) sowie des organisch gebundenen Schwefels ($\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$). Die Evaluierung weiterer Nebenparameter, wie z.B. die Element-Konzentration des Schwefels, des organischen Kohlenstoffs oder des reaktiven Eisens, sollen die sedimentgeochemischen Bedingungen zur Ablagerungszeit klären helfen.

^{*)}Bezüglich der häufiger im Text gebrauchten Abkürzungen ist hinter dem Literaturverzeichnis ein Abkürzungsverzeichnis und Glossar eingefügt.

Um o.g. Zielsetzungen gerecht zu werden, ist vor allem zweierlei nötig: Die Analyse globaler Zusammenhänge bedarf in erster Linie der Erstellung eines ausreichend großen Datensatzes, der zudem eine hohe stratigraphische Auflösung aufweisen sollte. Der derzeit verfügbare Datensatz des sedimentären $\delta^{34}\text{S}$ beschränkt sich auf authigene Pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$). Dies gilt für das gesamte Paläozoikum und praktisch für das gesamte Meso- und Känozoikum, wenn man von rein (sub)rezentzeitlichen Untersuchungen absieht (z.B. Mossman et al., 1991; Passier et al., 1996, 1999; Böttcher et al., 1999a; Böttcher & Lepland, 2000). Dabei muss erwähnt werden, dass der bestehende $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$ -Datensatz eigentlich eine selektive Zusammenstellung von Isotopenwerten isolierter stratigraphischer Einheiten und Lokalitäten beinhaltet und somit auch nicht den Anspruch erhebt, einen längeren Zeitraum in der Erdgeschichte homogen darzustellen. Als Beispiele wären u.a. die Arbeiten von Maynard (1980), Coveney & Shaffer (1988), Kuhn (1999) zu nennen, die sich mit speziellen sedimentären Milieus befassen (im wesentlichen euxinischer Milieus und dort abgelagerter "black shales"). Erdgeschichtliche Ereignisse, z.B. das Aussterbeereignis an der Frasn/Famenne-Grenze und Perm/Trias-Grenze ist von einigen Bearbeitern (u.a. von Kajiwara et al., 1994; Joachimski et al., 2001) unter anderem mit Hilfe von Schwefelisotopen-Daten evaluiert worden. Eine weniger bekannte Ausnahme dieser selektiven Zusammenstellung von Schwefelisotopendaten bildet die Untersuchung des Schwefelkreislaufs an paläozoischen Sedimenten des Rheinischen Schiefergebirges der Dissertation von Koch (1993).

Die Untersuchung der Isotopie des organisch gebundenen Schwefels ist ebenfalls erst in kleinerem Rahmen an fossilen Sedimenten erfolgt. Zu nennen wäre in erster Linie die Arbeit von Anderson & Pratt (1995), bei der die stratigraphische Reichweite noch jurazeitliche Sedimente umfasst. Somit sind zwei notwendige Arbeiten für die Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit umrissen: (a) Die Ausweitung des bestehenden paläozoischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$ -Datensatzes und Erweiterung des Datensatzes sulfidischer sedimentärer Schwefelphasen um den organisch gebundenen Schwefel ($\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$). Die Synopsie beider Schwefelspezies ermöglicht die Interpretation der Schwefeldiagenese. (b) Eine Erweiterung des bestehenden Datensatzes für die Isotopie des Meerwassersulfates (für das gesamte Phanerozoikum aufgebaut durch A. Kampschulte im Zuge ihrer Dissertation, veröffentlicht unter Kampschulte & Strauss, 2004). Die Isotopie dieses Spurensulfates spiegelt die Isotopie des Sulfates im Meerwasser wider, welches zur Lebenszeit der Organismen vorlag. Dieser Datensatz ist im Grundsatz bereits hinreichend groß; er wurde aber nochmals um 14 Daten, speziell aus dem Devon, erweitert.

Die für diese Arbeit beprobten Sedimente entstammen hauptsächlich obersilurischen, devonischen und karbonischen Profilen sowie einigen permischen Einzelproben, die sämtlich eine marine Fazies repräsentieren. Es wurden dabei alle Gesteinstypen beprobt, in denen sedimentäre Schwefelspezies in messbaren Quantitäten auftreten (d.h. feinklastische Sedimente sowie Karbonate, die reich an OM sind). Die sedimentär überlieferten Schwefelbindungsformen, Pyrit sowie organischer Schwefel, wurden auf ihre Schwefelisotopie untersucht. Der Probensatz, der sich den strukturell substituierten Spurensulfaten im

Kalzitgitter widmet, besteht aus einzelnen kalkschaligen Brachiopoden unterschiedlicher Lokalitäten.

2 Die Biogeochemie des sedimentären Schwefelkreislaufes

2.1 Die biogeochemische Bedeutung des Schwefels

Schwefelverbindungen sind in der Natur in sieben verschiedenen Oxidations-Zuständen vorhanden. Im höchsten Oxidationszustand, in Anwesenheit von freiem Sauerstoff, existiert Sulfat (SO_4^{2-} , Oxidationszahl: 6). Im reduktiven Milieu tritt H_2S mit einer Oxidationszahl von -2

Tabelle 2.1: Schwefelverbindungen (Auswahl) und ihre jeweiligen durchschnittlichen Oxidationszahlen.

Schwefelverbindung	Formel	Oxidationszahl
Sulfat	SO_4^{2-}	6
Sulfit	SO_3^{2-}	4
Thiosulfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-1, 5
elem. Schwefel	S^0	0
Bisulfid	HS^-	-1
Pyrit	FeS_2	-1
Polysulfide	S_n^{2-}	-2, 0
Schwefelwasserstoff	H_2S	-2

als stabile Phase auf. (vgl. Tab. 2.1). Zwischen diesen beiden Endgliedern befinden sich eine Vielzahl weiterer, intermediärer Schwefelbindungsformen, welche eine hohe chemische Reaktivität aufweisen. Reduktive und oxidative Schwefelverbindungen nehmen an, oder in der Nähe von, Redoxgrenzen an regen Austauschreaktionen teil, die in Abb. 2.1 skizziert sind. Eine der wichtigsten Reaktionen ist die Reduktion von Sulfat zu Sulfid (H_2S) in aquatischen Milieus. Dieser bakteriell katalysierte Prozess wurde bereits vor mehr als einem Jahrhundert von Meyer (1864), Cohn (1867) sowie

Hoppe-Seyler (1886) (alle drei Studien zitiert in Widdel & Hansen (1992); dort ist die Erforschungsgeschichte der Sulfatreduzierer näher beschrieben) als solcher erkannt.

Im Zuge von (Re-)Oxidationsprozessen innerhalb des Schwefelkreislaufes ergeben sich ebenfalls vielfältige Transformationen. Die meisten davon sind mikrobiell katalysierte Prozesse, die für die Bakterien mit einem Energiegewinn verbunden sind (Madigan et al., 2003). Auch die Oxidationsprodukte (vgl. die in Tab. 2.1 aufgeführten Schwefelspezies) werden unmittelbar nach ihrer Bildung mikrobiell konsumiert, da sie äußerst reaktive Elektronenakzeptoren darstellen. Sie stehen aber auch für die Bildung von Metallsulfiden oder organisch gebundenem Schwefel zur Verfügung. Diese Aspekte werden im Kap. 3.1.5 näher beleuchtet.

Die Austauschreaktionen innerhalb des marinen Schwefelkreislaufes sind wie erwähnt zu weiten Teilen mikrobiell mediierte Prozesse, die sich von der frühesten Erdgeschichte (Archaikum) bis zum Neoproterozoikum erst nach und nach entwickelt haben. Wichtig in dieser Hinsicht sind die Wechselbeziehungen zwischen Ozean und Atmosphäre. Hier ist es vor allem der Sauerstoffpartialdruck ($p\text{O}_2$), der ganz entscheidend auf die Verwitterung und damit die Akkumulation von Sulfat im Meerwasser einwirkt und tiefgreifenden Einfluss auf die Durchlüftung der obersten Sedimentschichten hat, in denen die erwähnten Redoxreaktionen

stattfinden (Habicht & Canfield, 1996; Canfield & Teske, 1996). Hinweise gibt in diesem Zusammenhang die stabile Isotopengeochemie des Schwefels. Relativ geringe Isotopenfraktionierungen unter 10‰ (Isotopenunterschied des sedimentären Sulfids vom zeitgleichen Meerwassersulfat) um >3,5Ga vor heute lassen darauf schließen, dass die BSR noch nicht vorhanden war. Sulfatreduktion im Zuge eines metabolischen Prozesses ist erst aus 3,4 bis 3,5Ga alten Sedimenten bekannt (Ohmoto et al., 1993; Shen et al., 2001; Shen & Buick,

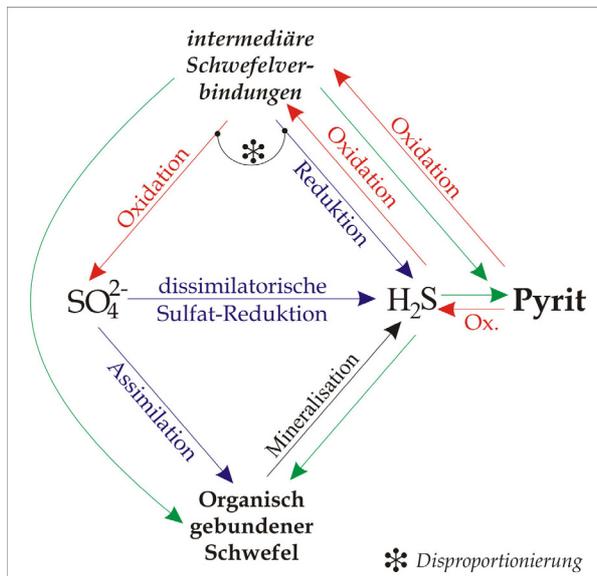


Abbildung 2.1: Transformationen im Zuge von Reduktionsprozessen (blaue Pfeile) und Oxidationsprozessen (rote Pfeile) innerhalb des Schwefelkreislaufes. Verändert und erweitert nach Megonigal et al. (2004).

2004). Ohmoto et al. (1993) berichten über authigene Pyrite, die sie aufgrund ihrer Schwefelisotopensignatur auf den Prozess der BSR zurückführen. Shen et al. (2001) untersuchten Ablagerungen, in denen maximale Fraktionierungen zwischen Meerwassersulfat und sedimentärem Sulfid von bis 21,1‰ ermittelt worden sind. Derartig hohe Fraktionierungen können nur in einem ursächlichen Zusammenhang mit der BSR gesehen werden (vgl. Ausführungen in den Kap. 3.1.1f). Die Proben repräsentieren allerdings ein Paläomilieu, das durch eine außergewöhnlich hohe Sulfatkonzentration gekennzeichnet gewesen sein muss, da es sich bei den Gesteinen um chemische Präzipitate von Gips (diagenetisch zu Baryt umgewandelt) handelt (Shen et al., 2001). Die

Sulfatkonzentration des durchschnittlichen Meerwassers des Archaikums war vermutlich erheblich geringer als in der jüngeren Erdgeschichte (Canfield et al., 2000). Eine starke Erhöhung der Fraktionierung lässt sich ab ca. 2,3Ga vor heute beobachten. Diese muss wiederum im Zusammenhang mit einer sich erhöhenden Sulfatkonzentration des Meerwassers gedeutet werden. Mutmaßlich wurde das durch einen Anstieg des pO₂ und der damit verbundenen verstärkten chemischen Verwitterung (Oxidation) von Sulfidmineralen und deren Eintrag als Sulfat begünstigt (Walker & Brimblecombe, 1985). Die Studie von Bekker et al. (2004) "datiert" den pO₂-Anstieg auf 2,32Ga vor heute. Die Autoren zeigen in den untersuchten Corg-reichen Gesteinen der Rooihoothe- und Timeball Hill-FM (Süd-Afrika) u.a. anhand von syngenetischen Pyriten, mit negativen Schwefelisotopenwerten ohne Anzeichen von massenunabhängiger Schwefelisotopenfraktionierung, dass atmosphärischer Sauerstoff mindestens schon zu dieser Zeit eine signifikante Konzentration erreicht haben muss. Ein nochmaliger Anstieg des pO₂ vor ca. 600 bis 800Ma verursachte die Bildung eines neuartigen Typus des Metabolismus innerhalb des Schwefelkreislaufes, die Disproportionierung intermediärer (d.h. partiell oxidiertes) Schwefelverbindungen (Canfield & Teske, 1996). Dieser Prozess ist mit ganz erheblichen Fraktionierungen verknüpft (u.a. Canfield & Thamdrup, 1994;

Habicht et al., 1998 s. auch Ausführungen im Kap. 3.1.3), dokumentiert durch extrem negative Isotopenwerte für Pyritschwefel in den beprobten Sedimenten.

2.2 Die Mineralisierung mariner organischer Materie

Nur etwa 1‰ des in der photischen Zone produzierten organischen Materials (Primärproduktion) bleibt nach der Passage durch die Wassersäule noch erhalten und wird ins Sediment eingebettet (Hedges, 2002). Der weitaus größte Anteil des sedimentären OM liegt in flachmarinen küstennahen Sedimenten (Kontinentalschelfe, Deltas und Kontinentalhängen) vor, obwohl zum einen die Fläche und zum anderen die OM-Produktion im offenen Ozean um ein vielfaches höher ist als im Flachmeer (vgl. Abb. 2.2). Die Akkumulation von OM-reichen Sedimenten ist jedoch in Flachmeerarealen sehr stark ausgeprägt (Berner, 1989; Hedges & Keil,

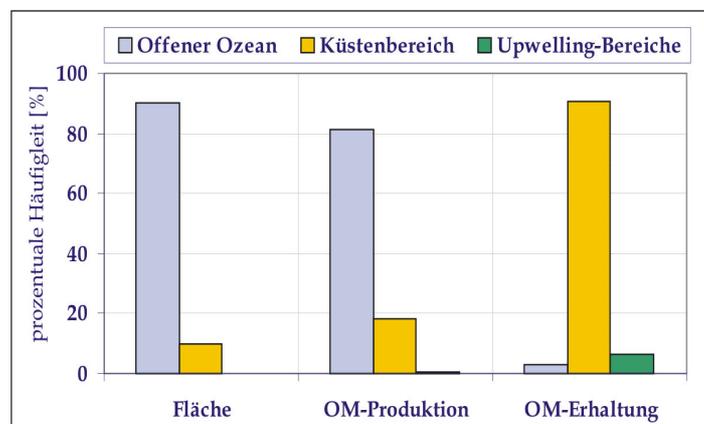


Abbildung 2.2: Prozentuale Häufigkeiten ozeanographischer Regionen und dortiger OM-Produktion bzw. OM-Erhaltung. Verändert nach Hedges (2002).

1995; Hedges, 2002). Diese sind aufgrund des starken kontinentalen Eintrages aber zusätzlich sehr reich an terrestrischem organischen Material (vor allem der Detritus höherer Landpflanzen), welches der Degradation, im Gegensatz zu marinem OM, relativ stark widersteht. Dieses Szenario gilt ganz offensichtlich nicht für Phasen der Erdgeschichte, in denen terrestrisches organisches Material mangels Produzenten fast nicht vorhanden war (Präkambrium bis Ende Silur). Die einzig mögliche Quelle für OM aus dem kontinentalen Milieu (ohne dabei allerdings "terrestrisch" im Sinne seiner Genese zu sein) könnte dann das Recycling von Corg-reichen marinen Sedimentgesteinen gewesen sein.

Ein hoher Anteil bei der Zersetzung von OM kommt im marinen Milieu (mit über 50-70%, Jørgensen, 1982; Canfield et al., 1993; Lückge et al., 1999) der Oxidation durch sulfatreduzierende Organismen zu. In Ausnahmefällen kann die BSR aber auch eine unerwartet geringe Rolle spielen, wie dies von dem Auftriebs-System des nordwestlichen Bereichs des Arabischen Meeres berichtet wird (Lallier-Vegès et al., 1993; Passier et al., 1997). In

dem dort studierten Gebiet kommt der Reduktion durch Mn-(Hydr)Oxide die weitaus größte Bedeutung zu (Passier et al., 1997).

Die BSR wird durch Prokaryonten vollzogen, die in anaeroben Milieus weit verbreitet sind. Die Sulfatreduzierer unterteilen sich in Gruppen mit unterschiedlichen Milieu-Anforderungen oder Toleranzen gegenüber der Salinität, Temperatur und dem pH-Wert. Ganz entscheidenden Einfluss auf den Metabolismus der Sulfatreduzierer hat allerdings neben der Sulfatkonzentration auch die Verfügbarkeit und der Typus der organischen Materie (s. Kap. 3.1.1). Marines organisches Material, das im wesentlichen aus Algen besteht, hat die größten Chancen metabolisiert zu werden. Terrestrisches organisches Material, vornehmlich Landpflanzen, die weitgehend aus polyaromatischen Derivaten (Lignin) bestehen, sind jedoch weniger gut metabolisierbar (Lyons & Gaudette, 1979). Dabei werden planktisches Algenmaterial und auch makrophytaler Pflanzendetritus in normal marinen Milieus von küstennahen Sedimenten zunächst in einem noch frischen und damit labilen Zustand sedimentiert (Suess, 1980). Kristensen & Holmer (2001) verglichen die Zersetzungsprozesse via O₂-Atmung, Denitrifizierung und Sulfatreduktion an Diatomeen (marine Algen) und Heu (pflanzlicher Detritus) in verschiedenen Zersetzungsstadien (frisch und leicht zersetzt, "aged"). Der Grad der Zersetzung des frischen Materials ist unabhängig von den Elektronenakzeptoren.

Tabelle 2.2: Degradationswege organischer Materie und dabei erreichbarer Energiegewinn für die jeweilig beteiligten Organismen.

Prozess	Verallgemeinerte Reaktionsgleichungen (Jørgensen, 2000 und Zitate darin)	Energiegewinn ΔG° [kJ/mol CH ₂ O] (^a Berner, 1980; ^b Jørgensen, 2000)
<i>aerob</i>		
O ₂ -Atmung	$[CH_2O] + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-475 ^a
<i>anaerob</i>		
Denitrifizierung	$5 [CH_2O] + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	-448 ^a
Manganreduktion	$[CH_2O] + 3 CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	-349 ^a
Eisenreduktion	$[CH_2O] + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	-114 ^a
Sulfatreduktion	$[CH_2O] + 4H_2 + H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-155^b
Sulfitreduktion	$[CH_2O] + 3H_2 + H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow HS^- + 3H_2O$	-175 ^b
Thiosulfatreduktion	$[CH_2O] + 4H_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2HS^- + 3H_2O$	-179 ^b
Methanogenese	u.a.: $4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-136 ^b

Bei dem bereits teilweise zersetzten Material erwies sich die Sauerstoff-Atmung als der effektivere Mechanismus, der 5-10 mal schneller als die anaerobe Degradation erfolgt; wobei das Algenmaterial stärker metabolisierbar war als das Heu. Im Vergleich zur Denitrifizierung

(s.u.) ist die Sulfatreduktion die energetisch effektivere Form des anaeroben Metabolismus (Kristensen & Holmer 2001). Somit bestätigt diese Studie die vorherigen Einschätzungen von Kristensen et al. (1995) und Hulthe et al. (1998), nach denen der Grad der Zersetzung der OM in den verschiedenen Redoxmilieus im wesentlichen von der Zusammensetzung der OM sowie dem Typ und dem Ausmaß der vorhergehenden Zersetzungsprozesse bestimmt wird.

Ein kontrollierender Einfluss auf die Metabolisierbarkeit des OM wird im übrigen der Sedimentationsrate zugeschrieben (Goldhaber & Kaplan, 1975; Berner, 1978). Durch eine erhöhte Sedimentationsrate verstärkt sich auch die Rate der OM-Einbettung in die Sedimente und zum anderen verringert sich über die beschleunigte Einbettung die Zeit in der labile (also gut metabolisierbare) OM_m dem Sauerstoff ausgesetzt ist. Dies hat dann wiederum auch Folgen für die Etablierung anoxischer Verhältnisse, die sich verstärkt einstellen, wenn ein Überangebot an OM die Sauerstoffzufuhr übersteigt (u.a. Stein, 1990). Zudem existiert auch noch ein großer Einfluss der Metabolisierbarkeit auf die Sulfatumsatzrate während der Sulfatreduktion (u.a. Schubert et al., 2000) und damit auch auf die Sulfidbildung (Lin et al., 2002).

Die Sulfatreduzierer entfalten ihre Wirkung ausschließlich im anaeroben Milieu nachdem andere Oxidationsmittel (Elektronenakzeptoren), in der Reihenfolge freier Sauerstoff, Nitrat, Manganoxid und Eisenoxid, ausgeschieden sind. Diese Abfolge resultiert zum einen aus dem immer geringer werdenden Gewinn an freier Energie (ΔG° , Gibb'sche freie Energie), der beim Umsatz über die Elektronenakzeptoren erzielt wird und zum anderen aus der limitierten Verfügbarkeit der jeweiligen Oxidationsmittel (Froelich et al., 1979). Die anaeroben Reduktionsprozesse setzen erst ein, sobald der freie Sauerstoff im Porenwasser oder der Wassersäule aufgezehrt ist (womit die Bildung anaerober Verhältnisse erst möglich wird). Ist NO_3^- aufgezehrt, kann es zur Manganreduktion kommen, usw. Bei der Sauerstoff-Atmung wird der höchste Energiegewinn erzielt, bei der Sulfatreduktion der niedrigste (vgl. Tab. 2.2). Die große Bedeutung der Sulfatreduktion resultiert also nicht aus dem Energiegewinn, sondern daraus, dass die vorhergehenden Reduktionsprozesse sehr schnell aussetzen, die Sulfatreduktion jedoch, aufgrund der hohen Konzentration des Sulfates im marinen Milieu sehr lange anhält. Im Süßwasser ist die BSR weniger wichtig, da die Sulfatkonzentrationen dort etwa 100 mal geringer sind (Bowen, 1979).

Das sequenzielle Schema einer thermodynamisch geprägten Redoxabfolge mit ganz diskreten Zonen und darin befindlicher Oxidationsmittel wurde von Postma & Jakobsen (1996) neu evaluiert. Die beiden Autoren messen Fermentationsprozessen, bei denen langkettige organische Moleküle in kurzkettige Moleküle (Fettsäuren, Acetat, Formiat und H_2) umgewandelt werden, eine besondere Bedeutung bei, da diese Fermentationsprodukte (besonders das H_2), hoch reaktive Elektronendonatoren darstellen. Die Reduktion von Fe(III) oder Sulfat ist über die Fermentation organischer Materie kontrolliert und weniger über den freien Energiegewinn. Ihre relativ geringe Konzentration im Sediment macht ihre Weiterverwendung zum ratenlimitierenden Schritt. Wenn eine große Menge dieser

Fermentationsprodukte im Sediment nachzuweisen sind, können nach Postma & Jakobsen (1996) verschiedene Redoxreaktionen gemeinsam ablaufen.

In marinen Ablagerungen endet die Sauerstoffverfügbarkeit, die über diffusive und advective Zufuhr gesteuert wird, schon nach wenigen mm bis cm Sedimenttiefe. Bei entscheidendem Mangel an weiteren Elektronenakzeptoren setzt darunter die Zone der Sulfatreduktion ein (sulfidische Zone). Die Mächtigkeit der oxischen Zone im Sediment wird im wesentlichen über das Verhältnis zwischen Nachlieferung und Verbrauch der reaktiven organischen Materie bestimmt (Berner, 1980; 1981). Bei stärker bioturbierender Makrofauna, die für eine Durchmischung des Sedimentes und damit für erweiterte Sauerstoffverfügbarkeit sorgt, erreicht diese Zone entsprechend höhere Sedimentmächtigkeiten. Durch bioturbierende Organismen verstärkt sich die OM-Mineralisierung (Degradation) beträchtlich, da Sauerstoff ein sehr effizienter e^- -Akzeptor ist (Aller, 1994; Kristensen & Holmer, 2001). Kristensen & Holmer (2001) errechneten einen linearen Anstieg der Degradation des im Experiment zugeführten Pflanzenmaterials (Heu und Algen, s.o.) mit der Dichte der Besiedlung des Sedimentes.

Die Sulfatreduktion kann ebenfalls in Verbindung mit der Methan-Oxidation erfolgen (Devol & Ahmed, 1981; Jørgensen et al., 2001; Joyce et al., 2004). Methan wird dabei unterhalb der sulfatischen Zone des Sedimentes als Endprodukt der anaeroben OM-Zersetzung gebildet (vgl. Tab. 2.2). Das freiwerdende Methan (CH_4) ist ein geeignetes metabolisierbares Substrat und wird durch sulfatreduzierende Bakterien an der Basis der sulfatischen Zone konsumiert. In diesem Bereich der Sedimentsäule, die meistens einen bis mehrere Meter unter der Sediment/Wasser-Grenze liegt, wird das meiste heraufdiffundierende CH_4 anaerob oxidiert (Iversen & Jørgensen, 1985). Methan kann an Gashydrate gebunden sein, die eines der größten Reservoirs an organischem Kohlenstoff in den Weltmeeren darstellen. Der größte Teil der Gashydrate befindet sich in 200-300 m Sediment-Tiefe aktiver und passiver Kontinentalränder (Kvenvolden, 1993). Weitere Vorkommen befinden sich aber auch in den obersten Metern der Sedimentsäule. Die biochemischen Prozesse an Gas- und Fluidaustritten am Meeresboden tieferer Gewässer ("deep sea vents", "methane vents", "cold seeps") sind in den letzten Jahren zu einem Feld intensiver Forschung gewachsen (z.B. Orcutt et al., 2004; Joyce et al., 2004; Halbach et al., 2004). Die Verbindung mit dem Schwefelkreislauf ist in jedem Fall evident, da, wie oben erwähnt, Methan ein hervorragend metabolisierbares Substrat darstellt.

3 Schwefeldiagenese und Isotopengeochemie des Schwefels

Das Element Schwefel hat ein Atomgewicht von 32,06. Es besitzt vier stabile Isotope, die in unterschiedlichen Häufigkeiten in der Natur auftreten (Brimblecombe, 2004). Für die Geochemie der stabilen Schwefelisotope sind die beiden am häufigsten auftretenden Isotope (^{32}S und ^{34}S) von Interesse. Neben den stabilen Isotopen existieren auch noch neun bekannte instabile Isotope des Schwefels. Ihre Halbwertzeiten variieren zwischen etwa 0,2 Sekunden und bis zu 88 Tagen (Brimblecombe, 2004).

Die Schwefelisotopie wird gewöhnlich als das Isotopenverhältnis der Probe gegen das Isotopenverhältnis des internationalen Referenzstandards, des sog. Vienna Canyon Diablo Troilit (VCDT), gemessen. Die Isotopenwerte sind in der üblichen δ -Notierung in Promille angegeben:

$$R = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \quad [3.1]$$

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{R_P - R_{Std}}{R_{Std}} \times 10^3 \quad [3.2]$$

Wobei der Index P für den entsprechenden Wert der Probe und Std für den Standard steht.

Die natürlichen Häufigkeiten der Schwefelisotope sind aufgrund von biologischen und anorganischen Reaktionen, die die Umwandlung von Schwefelverbindungen untereinander verursachen, extrem variabel. Die Ursachen der Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung koexistierender, sedimentärer Schwefelphasen sind in erster Linie thermodynamischer Natur. Da neben der Elektronenkonfiguration auch die Isotopenzusammensetzung einer chemischen Verbindung das Reaktionsverhalten im Zuge einer Reaktion (z.B. Umwandlung einer Schwefelphase in eine andere, o.ä.) stark beeinflusst, ist davon auch die Isotopenfraktionierung zwischen Reaktionsedukt und Produkt betroffen. Edukt und Produkt werden an einem der beiden Isotope angereichert sein. Dies resultiert in erster Linie aus den Unterschieden in der Masse, die die Isotopen ihrer Natur gemäß aufweisen. Die Masse eines Moleküls hat entscheidenden Einfluss auf seine mittlere kinetische Energie. Schwere Moleküle sind zum einen weniger beweglich und nehmen somit mit geringerer Wahrscheinlichkeit an einer Reaktion teil. Zusätzlich weisen sie meist höhere Bindungsenergien auf, die bei einer chemischen Reaktion schwieriger zu überwinden sind als geringe Bindungsenergien (u.a. Bigeleisen, 1965; Richet et al., 1977). Begünstigt wird der Effekt besonders dann, wenn die Reaktion irreversibel ist (Cleland et al., 1977). Weitere Hinweise zum theoretischen Hintergrund der Isotopenfraktionierungsprozesse sind u.a. den Arbeiten von Bigeleisen & Mayer (1947), Bigeleisen (1965) oder Melander & Saunders (1980) zu entnehmen. In den folgenden Unterkapiteln soll hingegen näher auf die im Zuge der Schwefeldiagenese wichtigen Isotopenfraktionierungsprozesse eingegangen werden, die im wesentlichen über biologische Reaktionen mediiert werden. Der prominenteste Prozess innerhalb des exogenen Schwefelkreislaufs stellt die dissimilatorische Sulfatreduktion dar. Sie ist synonym für den Prozess, der in der Literatur mit "bakterieller Sulfatreduktion", kurz BSR umrissen wird. Dennoch muss im Auge behalten werden, dass es außerdem noch die assimilatorische Schwefelreduktion gibt (vgl. Kap. 3.1.6.1). Während der Reduktion des im Meerwasser gelösten Sulfates ergeben sich die weitaus größten Isotopenfraktionierungen im System des sedimentären Schwefels. Ganz allgemein gilt, dass hier kinetische Isotopeneffekte eine Rolle spielen, die zur Folge haben, dass im Produkt das leichte Isotop ${}^{32}\text{S}$ angereichert wird (vgl. Kap. 3.1.1).

3.1 Die Schwefeldiagenese und mit ihr verbundene S-Isotopenfraktionierungen

Das Feld der Schwefeldiagenese beginnt mit der bakteriellen Reduktion des Sulfates zu Sulfid (H_2S) und endet mit der Fixierung als stabile sedimentäre Schwefelphasen wie Pyrit oder OBS. Elementarer Schwefel und Eisenmonosulfide sind in Sedimenten, in denen die Schwefeldiagenese noch nicht vollständig abgeschlossen ist, ebenfalls zu finden (u.a. Mossman et al., 1991). Fossile Sedimente, wie die hier bearbeiteten, zeigen jedoch nur vernachlässigbar geringe Mengen an Monosulfid.

3.1.1 Die dissimilatorische Sulfatreduktion

Der Metabolismus und die damit verbundene Isotopenfraktionierung im Zuge der bakteriellen Sulfatreduktion ist in den letzten Jahrzehnten in Labor-Experimenten speziell an reinen Kulturen der Art *Desulfovibrio desulfuricans* von verschiedenen Bearbeitern (u.a. Harrison & Thode, 1958; Kaplan & Rittenberg, 1964 oder Chambers & Trudinger, 1979) eingehend studiert worden. *D. desulfuricans* gehört dabei zu den sog. mesophilen, d.h. an mittlere Temperaturen (zwischen 20 und 40 °C) angepassten Sulfatreduzierern, die bei diesen Temperaturen die optimalen Lebensbedingungen (höchste Reduktionsrate und damit höchste Wachstumsrate) vorfinden, aber nicht notwendigerweise darauf beschränkt sind (Jørgensen, 2000). Sie sind Inkomplettoxidierer, d.h. die metabolisierte OM_m , die als Elektronendonator fungiert, wird nicht vollständig, sondern, wie in diesem Falle, zu Acetat und CO_2 oxidiert. *Desulfovibrio* ist ebenso fähig, auf die Nutzung von H_2 als e^- -Donator zurückzugreifen (Widdel & Bak, 1992). Ebenfalls ist bekannt, dass *D. desulfuricans* Thiosulfat als Elektronenakzeptor verwenden kann (Krekeler & Cypionka, 1995; s. Tab. 2.2). Die Ausmaße der Fraktionierung variieren gegenüber der Nutzung des Sulfates als e^- -Akzeptor aber kaum (Smock et al., 1998). Im übrigen stehen für die Mehrzahl der bisher bekannten Schwefelreduzierer eine Reihe weiterer Schwefelbindungsformen als Elektronenakzeptor zur Verfügung; im Falle eines bestimmten Süßwasserstammes der Art *D. desulfuricans* kann dies sogar NO_3 sein, wenn Sulfat stark limitiert ist (Krekeler & Cypionka, 1995). Sulfat ist aber die "klassische" und häufigste Variante, da die anderen Schwefeltypen in erheblich geringerer Häufigkeit zur Verfügung stehen (Widdel & Bak, 1992; Megonigal et al., 2004).

Der Prozess der BSR und der Isotopeneffekte kann zellphysiologisch in einem 4-Stufen-Modell (Harrison & Thode, 1958; Rees, 1973; s. auch die Übersicht in Canfield, 2001a) beschrieben werden (vgl. Abb. 3.1). Alle Reaktionsstufen können sich ratenlimitierend auswirken, d.h., kommt es zu einer Defizienz eines Reaktionsteilnehmers (i.e. Sulfat oder OM_m), führt das zu einer veränderten Reduktionsrate (s.u.). Der erste Schritt (1) beinhaltet die Aufnahme des Sulfat-Ions durch die Zellmembran in das Cytoplasma der Zelle. Eine Isotopenfraktionierung von -3‰ ist dabei typisch. In der zweiten Stufe (2) wird das Sulfat innerhalb des Cytoplasmas mit ATP (Abkürzungen siehe Abb. 3.1) aktiviert. Da in diesem Reaktionsschritt das angelieferte Sulfat vollständig umgesetzt wird, ist die Netto-Fraktionierung gleich Null. Während der Stufen (3) und (4) liegen die

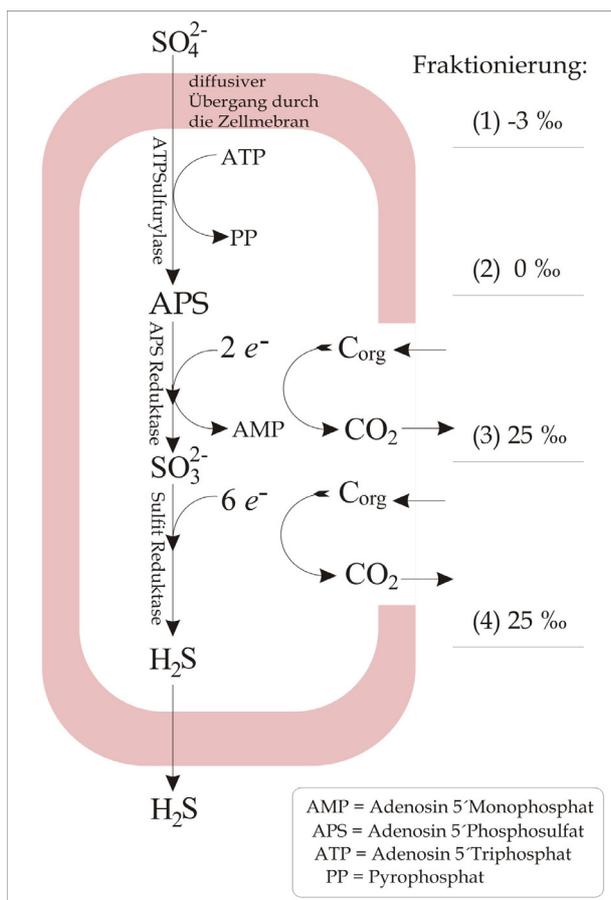


Abbildung 3.1: 4-Stufen-Schema der bakteriellen Sulfatreduktion. Die erste Stufe ist mit einer Anreicherung des schweren Isotopes (^{34}S) verknüpft, die weiteren Stufen führen zur Anreicherung des leichten Isotopes (^{32}S) im Reaktionsprodukt. (Abbildung zusammengestellt nach Angaben aus Goldhaber & Kaplan (1974) und Madigan et al. (2003); Abbildungskonzept verändert nach Kuhn (1999).

Isotopenfraktionierungen besonders hoch. Das Bakterium bevorzugt im Zuge des Aufbrechens der SO_4 -Bindung im APS (Stufe 3) zu Sulfit (SO_3^{2-}) das leichte Isotop (AP^{32}S), da diese Reaktion mit Hilfe des leichten Isotopes ^{32}S energetisch einfacher zu vollziehen ist. Das übrige AP^{34}S wird in das Porenwasser abgegeben. Die Fraktionierung beläuft sich hier auf bis zu 25‰. Die Reduktion des entstandenen Sulfits zu Sulfid (Stufe 4) kann in einem Einzelschritt mit Hilfe des Enzyms Sulfid-Reduktase oder über Zwischenschritte unter Bildung von intermediären Schwefelphasen wie Thiosulfat und Trithionat ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) erfolgen (Canfield 2001a und dortige Zitate) erfolgen. Die bei dieser Stufe ermittelten Fraktionierungen sind sehr variabel. Bisherige Studien an wachsenden Zellen ergaben eine Fraktionierung von 6‰ (Habicht et al., 1998). Studien an ruhenden Zellen zeigten Fraktionierungen zwischen 9 und 18‰ mit breiter Streuung (u.a. Kemp & Thode, 1968). Insgesamt ergaben Laborexperimente Fraktionierungen von 4 bis 46‰, bei durchschnittlich 18‰ (Canfield & Teske, 1996) bzw. 14,3‰, (Böttcher et al., 1999b).

An den bislang am besten studierten reinen Laborkulturen lassen sich einige Abhängigkeiten des Ausmaßes der Fraktionierung von Parametern wie z.B. der Reduktionsrate feststellen. Zusammengefasst sind dies folgende: Bei *geringer* spezifischer Reduktionsrate pro Zelle und Zeit ($\text{mol Zelle}^{-1} \text{t}^{-1}$) zeigen sich *höhere* Fraktionierungen. Dieser Effekt wird allerdings nur offenbar, wenn die Sulfatreduzierer ein organisches Substrat metabolisieren. Das anorganische Substrat H_2 wäre theoretisch ebenfalls metabolisierbar, zeigt diese Abhängigkeit aber keineswegs. Eine besondere Rolle im Bezug auf die Fraktionierung kommt neben der Menge auch der Qualität des organischen Substrates zu, das die Sulfatreduzierer metabolisieren können. Generell sind die Sulfatreduzierer lediglich in der Lage, kurz-kettige organische Moleküle wie z.B. Mono- und Dikarboxyl-Säuren, Alkohole und Aminosäuren als Elektronendonator zu verwerten (Madigan et. al. 2003). In dieser Form wird die organische Materie im Sediment meist nicht primär angeliefert. Erst vorherige enzymatische Hydrolyse- und spätere Fermentationsprozesse wandeln langkettige organische Moleküle (Polymere zu denen Proteine und Polysaccharide zählen) in kurz-kettige organische Säuren und letztlich zu Azetat, Lactat, H_2 oder CO_2 um (Jørgensen, 2000; vgl. Abb. 3.2). Die Verfügbarkeit eben dieser

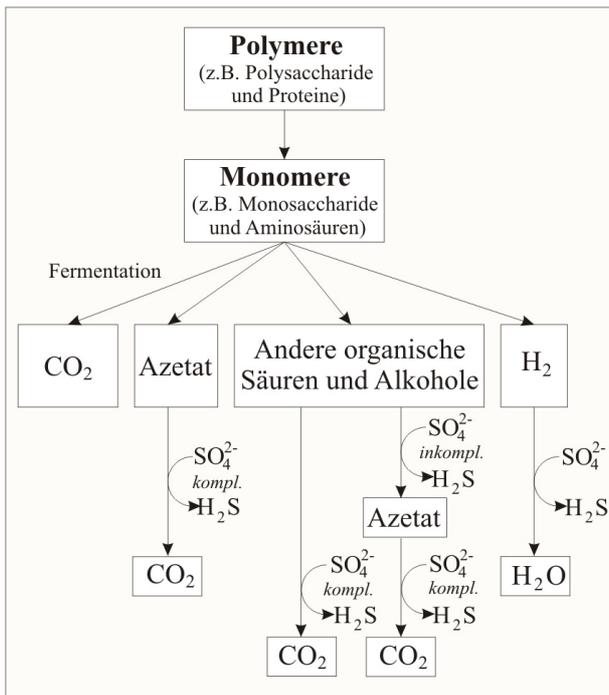


Abbildung 3.2: Depolymerisierung und Fermentation zu kurzkettigen gut metabolisierbaren OM_m-Typen für die Sulfatreduzierer. Leicht verändert aus Megonigal et al. (2004).

leicht zu metabolisierenden Substrate wirkt sich nicht nur limitierend auf den Prozess der BSR sondern auch auf die Reduktionsrate aus. Dabei lässt sich eine positive Korrelation zwischen Metabolisierbarkeit und Isotopenfraktionierung feststellen. Der Grund liegt hauptsächlich darin, dass die Stufen (3) und (4) (vgl. Abb. 3.1) ratenlimitierend sind. In diesen beiden Schritten kommt es auf die Verfügbarkeit an Elektronendonatoren in Form der OM an. Bei ausreichender Sulfatanlieferung, aber limitierter Verfügbarkeit an OM_m, kann in Stufe (3) und (4) nicht das gesamte APS über Sulfid in H₂S umgesetzt werden, das in Stufe (2) verfügbar gemacht worden ist. Es besteht also aufgrund des bevorzugten Einbaus des leichteren Isotopes zwischen der Isotopie des Sulfat im Meerwasser und dem resultierenden H₂S ein großer

Unterschied (hohe Fraktionierung).

Ratenlimitierend sind aber auch die Stufen (1) und (2) hinsichtlich der Sulfatanlieferung.

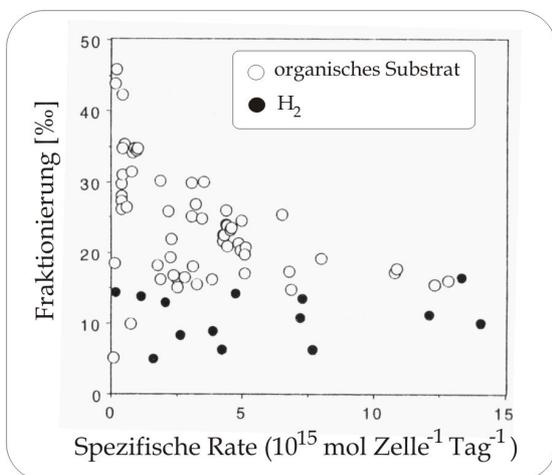


Abbildung 3.3: Fraktionierungen zwischen Sulfat und Sulfid im Zuge der Sulfatreduktion über *Desulfovibrio desulfuricans* als Funktion der zellspezifischen Rate der Sulfatreduktion. Leicht verändert aus Canfield (2001a).

Bei geringer Sulfatverfügbarkeit, aber einem ausreichend metabolisierbarem Substrat, wird in den Stufen (3) und (4) der vollständige, aber geringe Vorrat an Sulfat bzw. APS metabolisiert. Durch den Komplettumsatz des Sulfates wird das Sulfid die Isotopie des Eduktes übernehmen, woraus eine niedrige Fraktionierung resultiert.

Einschränkend muss aber vermerkt werden, dass eine extrem niedrige spezifische Reduktionsrate zu einer sehr hohen Fraktionierung führen kann; es lässt sich somit lediglich eine maximale Fraktionierung bei bekannter Reduktionsrate postulieren (vgl. Abb. 3.3 aus Canfield, 2001a). Die Sulfatkonzentration im Porenwasser beeinflusst unter marinen Salinitäten von 1,4 bis 29mM nicht den Fraktionierungsfaktor.

Erst unterhalb der Grenze von etwa 200 µM ist eine deutliche Abnahme der Fraktionierung festzustellen (Canfield, 2001b).

Ein in der Natur beobachtetes Phänomen ist die starke Abhängigkeit der Sulfat-Reduktionsrate von der Sedimentationsrate (Goldhaber & Kaplan, 1975). Diese Abhängigkeit

fußt auf der Tatsache, dass Sedimente, die aufgrund einer hohen Sedimentationsrate abgelagert wurden, vermehrt positive Schwefelisotopenwerte zeigen im Gegensatz zu solchen Sedimenten, mit einer schwachen Sedimentationsrate. Dieses Phänomen wurde von Goldhaber & Kaplan (1975) mit einer sich erhöhenden Sulfatreduktionsrate erklärt, die letztlich für Sulfide mit positiver Isotopensignatur (niedrige Fraktionierung) verantwortlich sei. Berner (1978) erkannte hinter der erhöhten Sedimentationsrate, die verstärkte OM_m -Einbettung als kontrollierenden Faktor. Mit verstärkter Sedimentationsrate kommt es auch zur verstärkten Ablagerung von OM_m , das für die Sulfatreduktion zur Verfügung steht. Dieser Aspekt wirkt dann wiederum ratenlimitierend, wie es oben bereits beschrieben ist. Maynard (1980) beschreibt eine Abhängigkeit der Isotopie von der Sedimentationsrate sogar an fossilen Sedimenten mit Hilfe eines einfachen mathematischen Modells. Die Abhängigkeit zwischen der Sulfatreduktions-Rate und der Metabolisierbarkeit ist auch aus einigen Feldstudien (Schubert et al., 2000; Böttcher et al., 1999a; Böttcher & Lepland, 2000) erwiesen, allerdings ist dies nicht gleichbedeutend mit der Rate der OM_m -Mineralisierung (Schubert et al., 2000).

Die Sulfatreduktion wird beendet sobald ein ausreichend metabolisierbares Substrat oder das Sulfat nicht mehr zur Verfügung steht. Besteht zwischen der Wassersäule und dem Porenraum kein Austausch mehr, so beginnt sich eine Limitierung des Sulfates *im Porenwasser*

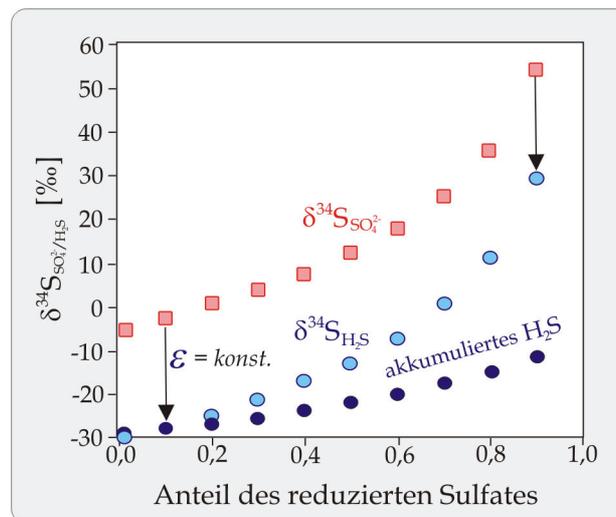


Abbildung 3.4: Rayleigh-Fraktionierung im Zuge der BSR im geschlossenen System hinsichtlich der Sulfatverfügbarkeit. Umgezeichnet nach Bottrell & Raiswell (2000).

einzustellen (geschlossenes System hinsichtlich der Sulfatverfügbarkeit), welche nichts mit der ansonsten permanenten Verfügbarkeit von Sulfat in der offenen Wassersäule zu tun hat. Neben einer Limitierung des Sulfates im Porenraum, die die oben bereits geschilderten Konsequenzen auf die Reduktionsrate und damit auf die Fraktionierung hat, wird das Sulfat aufgrund der Anreicherung des leichten ^{32}S -Isotopes im Sulfid sukzessive immer reicher an ^{34}S . Für die Sulfatreduktion steht also Sulfat mit immer positiveren Schwefelisotopenwerten zur Verfügung, was letztlich auch in positiveren Schwefelisotopen des Reduktionsproduktes, dem H_2S , resultieren muss (vgl. Abb. 3.4). Dieser Effekt ist bekannt als Rayleigh-Destillation (Nakai

& Jensen, 1964). Diese ist gemäß der folgenden Gleichung (aus Bottrell & Raiswell, 2000) mathematisch modellierbar:

$$R_i/R_r = F^{(1-1/\alpha)} \quad [3.3]$$

$$P_a/R_i = (1 - F^{1/\alpha})/(1 - F) \quad [3.4]$$

Wobei R_i und R_r die $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse des initialen bzw. residualen SO_4^{2-} darstellen; F ist die Fraktion des verbleibenden SO_4^{2-} und P_a das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des sich akkumulierenden Reduktionsproduktes (H_2S). Die Variable α bezeichnet den Fraktionierungsfaktor. Zwei Aspekte sind zu beachten: Die Rayleigh-Destillation und die obige Gleichung haben tatsächlich nur Gültigkeit in strikt Sulfat-limitierenden Systemen, die aber in der Natur nicht immer vollständig verwirklicht sind. Viel wahrscheinlicher zeigen SO_4^{2-} und H_2S in der Natur intermediäre Zustände (zwischen offen und geschlossen) (Bottrell & Raiswell, 2000). Die Rayleigh-Fraktionierung beschreibt somit ein System, bei dem es weder Ein- noch Austräge gibt. Dennoch ist der Effekt der Rayleigh-Destillation häufig zu beobachten; zum einen aus unzähligen rezenten Bohrkernen, die einen gemeinsamen Tiefengradienten für $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ hin zu positiven $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zeigen, (u.a. Böttcher et al., 1999a) oder auch die sukzessive Anreicherung der H_2S -Isotopie bei gleichzeitiger Abnahme der Sulftkonzentration mit der Tiefe (z.B. Hartmann & Nielsen, 1969; Böttcher et al., 2004). Einige Studien belegen aber durchaus den oben beschriebenen Fall intermediärer Zustände, der durch die sekundäre Diffusion von Sulfid oder Sulfat aus unterlagernden Sedimenten hervorgerufen wird (u.a. Boesen & Postma, 1988; Passier et al., 1999; Neretin et al., 2004). Es muss für fossile Sedimente beachtet werden, dass sich Sulfatlimitierung sowohl vor als auch nach der Erschöpfung von reaktiven Eisenphasen (Fe_r) oder reaktiver OM (OM_r), die für die Bildung von Pyrit oder OBS erforderlich sind, einstellen kann und diese somit nicht zwangsläufig durch die Isotopie sedimentär fixierter Schwefelspezies überliefert ist.

Die weiter oben diskutierten Isotopenfraktionierungen bei veränderten Reduktionsraten beruhen auf Analysen im Labor gezüchteter, reiner Kulturen ("pure cultures"). Reine Kulturen geben lediglich Einblicke in die Zellphysiologie und die Isotopenfraktionierung innerhalb einer Bakterienart – sehr detailliert, allerdings auch sehr fokussiert. In der Natur treten jedoch Konsortien von Sulfatreduzierern gemischt auf. Der Unterschied der gemessenen Isotopenfraktionierung zwischen reinen Kulturen, natürlichen Konsortien aus Sedimentkernen sowie sedimentären Environments kann beträchtlich sein (vgl. Abb. 3.5). Gegenwärtig sind etwa 100 Arten sulfatreduzierender Organismen bekannt (Canfield, 2001a). Eingedenk dessen und unter Berücksichtigung der Faktoren wie der phylogenetischen Zugehörigkeit, Temperaturanpassung oder der Frage nach Komplet- oder Inkomplettoxidation der unterschiedlichsten Substrate (Acetat, Propionat, Fettsäuren, Ethanol, Fruktose, Glukose etc. - nach Widdel & Hansen, 1992) aber auch der Elektronenakzeptoren (neben dem Sulfat auch elementarer Schwefel, Sulfit und Thiosulfat u.a. - nach Widdel & Bak, 1992), sind einige Bearbeiter dazu übergegangen, den Metabolismus natürlicher Populationen (also ganze

Konsortien von Sulfatreduzierern, bezeichnet als "natural populations") zu untersuchen. Diese sind aus rezenten Sedimenten entnommen und im Labor studiert und kultiviert worden (Habicht & Canfield, 1997, 2001 und Canfield 2001b). Detmers et al. (2001) haben Experimente

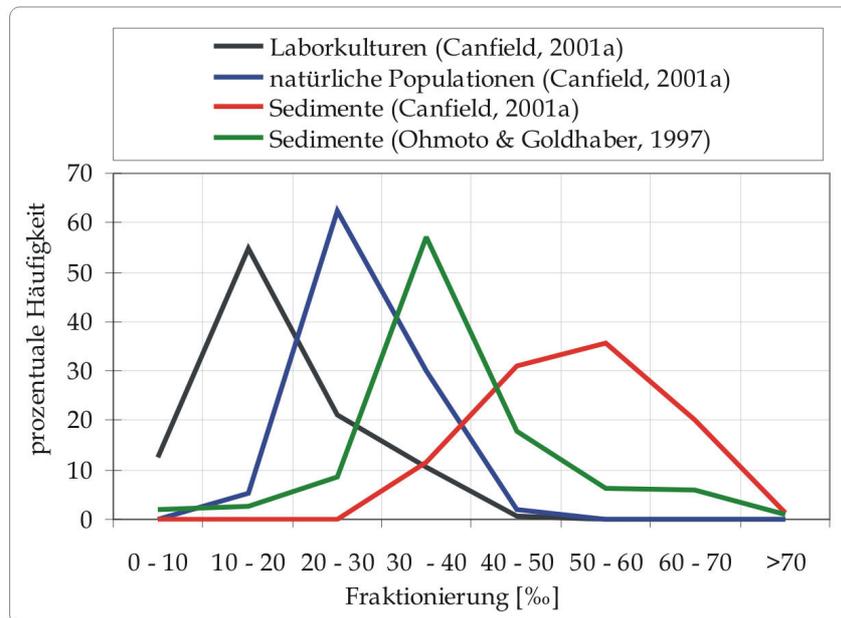


Abbildung 3.5: Histogrammdarstellung der prozentualen Häufigkeiten von gemessenen Bruttofraktionierungen (Gesamtfraktionierung zwischen Sulfat und gemessenem Sulfid (H_2S oder Pyritschwefel)). Dargestellt sind Ergebnisse aus Laboruntersuchungen reiner Kulturen, natürlicher Bakterien-Populationen und sedimentärer Pyrite. Histogramm umgezeichnet aus Canfield (2001a) und Ohmoto & Goldhaber (1997). Weitere Ausführungen sind dem Text zu entnehmen.

an 28 verschiedenen Gattungen von Sulfatreduzierern durchgeführt und dabei auftretende Isotopenfraktionierungen ermittelt. Diese rangieren zwischen 2 und 42‰. Damit erreichen sie die ähnlich hohen Werte anderer Bearbeiter (4-46‰) (Harrison & Thode, 1958; Kaplan & Rittenberg, 1964; Kemp & Thode, 1968 oder Chambers & Trudinger, 1979). Auch die Untersuchungen von Detmers et al. (2001) wurden an gezüchteten Laborkulturen durchgeführt und repräsentieren demnach wiederum nicht unbedingt eine natürliche Umwelt. Verschiedene Stoffwechselformen (darunter Komplet- und Inkomplettoxidation) und zellphysiologische Unterschiede, wie z.B. unterschiedlicher Transport des Sulfates durch die Zellmembran in den untersuchten Taxa, verursachen nach dieser Studie verschiedene Isotopenfraktionierungen. Beispielsweise ergab diese Untersuchung, dass die Reduktionsreaktionen im Zuge der Komplettoxidation zu durchschnittlichen Isotopenfraktionierungen von 25‰ führen, während die unvollständige Oxidation nur geringere Isotopenfraktionierungen von durchschnittlich 9,5‰ nach sich zieht.

Brüchert et al. (2001) verweisen in ihrer Studie darüber hinaus auf die Tatsache, dass der durchschnittliche Meeresboden niedrige Temperaturen von 4°C aufweist. Lediglich Sedimente unter Flachwasserbedeckung können Temperaturen von 15°C aufweisen. Die genannten Temperaturen liegen weit unter dem Optimum von mesophilen Sulfatreduzierern, wie

Desulfovibrio (s.o.), womit diese gut erforschte Gattung als häufiger Bestandteil mariner Konsortien mutmaßlich ausfällt. Brüchert et al. (2001) haben daher an tiefere Temperaturen angepasste Sulfatreduzierer aus ihrem Milieu (rezente arktische Sedimente) entnommen (im Sinne von "natural populations") und im Labor unter optimalen "in situ" Bedingungen wachsen lassen. Ferner haben sie aufgeschlämmte arktische Sedimente ("slurries") und die darin enthaltenen Populationen unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt (von -4 bis 39° C). Folgende Beobachtungen und Schlüsse konnten die Bearbeiter aus ihrer Studie ziehen: Die Beziehungen zwischen Isotopenfraktionierung, Temperatur und Sulfatreduktionsrate sind als eher schwach einzustufen. Sogar bei den niedrigsten beobachteten Reduktionsraten konnten nur geringe Isotopenfraktionierungen von 10‰ ermittelt werden, was im Gegensatz zu Beobachtungen in älteren Studien steht (vgl. Kemp & Thode, 1968 und Kaplan & Rittenberg, 1964, vgl. obige Ausführungen). Brüchert et al. (2001) verweisen sogar auf die Möglichkeit, dass die hohen Fraktionierungen von 46‰ in den genannten älteren Arbeiten nur möglich wurden, weil die extrem niedrige Reduktionsrate ausschließlich unter physiologischen Stresssituation zustande gekommen sei. Deutlicher ist hingegen die positive Beziehung zwischen Temperatur und Reduktionsrate pro Zelle. Die Umgebungstemperatur hat insofern einen starken Einfluss, als diese die Zusammensetzung der Bakterienpopulation reguliert. Im Grundsatz halten Brüchert et al. (2001) es für wahrscheinlich, dass die taxonomische Zugehörigkeit den weitaus größten Einfluss auf die Fraktionierung hat, da die verschiedenen Taxa durch unterschiedliche physiologische Eigenschaften gekennzeichnet sind, die wiederum die Isotopenfraktionierung beeinflussen (z.B. im Zuge der Komplet- oder Inkomplettoxidation). Insofern stehen die Ergebnisse von Brüchert et al. (2001) mit denen von Detmers et al. (2001) im Einklang (zumal Herr Brüchert an der Studie von Detmers et al. mitgewirkt hat.), was insofern außergewöhnlich ist, als der methodologische Ansatz beider Arbeiten nicht direkt vergleichbar ist (s. obige Diskussion pure Laborkulturen vs. "natural populations").

Eine weitere Studie zur Isotopenfraktionierung an Sediment-Konsortien von Sulfatreduzierern stammt von Wortmann et al. (2001). Der bearbeitete Sedimentkern ist aus tieferen Gewässern des südlichen Kontinentalhanges Australiens entnommen worden. Die Sedimente bestehen überwiegend aus Kaltwasser-Karbonaten mit einem an H₂S übersättigten Porenwasser. Das Ergebnis sind überraschend hohe Fraktionierungen von bis zu 72‰, die allein aus der BSR hervorgehen sollen. Auch dieses Ergebnis zeigt, dass Konsortien von Sulfatreduzierern in unterschiedlichen Lebensräumen (hier eine tiefere Biosphäre) unterschiedliche physiologische Eigenschaften und damit verbundene Variationen der Isotopenfraktionierung zeigen können. Böttcher et al. (2004) zeigen an Sedimenten aus ähnlich hohen Wassertiefen ebenfalls extrem negative Schwefelisotopenwerte (-51‰) für gelöstes Sulfid (H₂S). Ausgehend von der Isotopie des Meerwassersulfates ergibt sich somit eine Fraktionierung von ca. 70-75‰. Die Autoren schließen aber für diese Lokalität weitergehende Isotopenfraktionierungen des oxidativen Teils des Schwefelkreislaufes (Disproportionierung - vgl. Kap. 3.1.2 und 3.1.3) nicht aus, die weit über die Fraktionierungen hinausgehen, die über

die BSR möglich sind. Das Ausmaß der Fraktionierung, so weit sie die BSR betrifft, sei allerdings indirekt über die Sedimentationsrate kontrolliert, weil diese die Verfügbarkeit an OM_m kontrolliert.

3.1.2 Reoxidation reduzierter Schwefelphasen und Disproportionierung

Die Prozesse, die zeitlich und geochemisch zwischen der Bildung des gelösten Sulfides und dessen sedimentärer Fixierung liegen, bilden einen komplexen Kreislauf innerhalb des sedimentären Schwefels. Das Schema in Abb. 3.6 bringt dies zum Ausdruck. Insbesondere intermediäre Schwefelbindungsformen, die aus Reoxidationsprozessen des initial gebildeten H_2S_i hervorgehen (Thiosulfat, Sulfit, Polysulfide und elementarer Schwefel), haben einen regen Anteil an der Sulfurisierung reaktiver sedimentärer Phasen, wie Eisen und organische Materie. Für die Bildung des Pyrits aus den Eisenmonosulfiden spielen elementarer Schwefel und Polysulfide eine große Rolle (u.a. Mossman et al., 1991). Aufgrund des Unterschiedes in der Reaktivität beider Komponenten ergibt sich eine Bildungsabfolge des Pyrits und des OBS, der

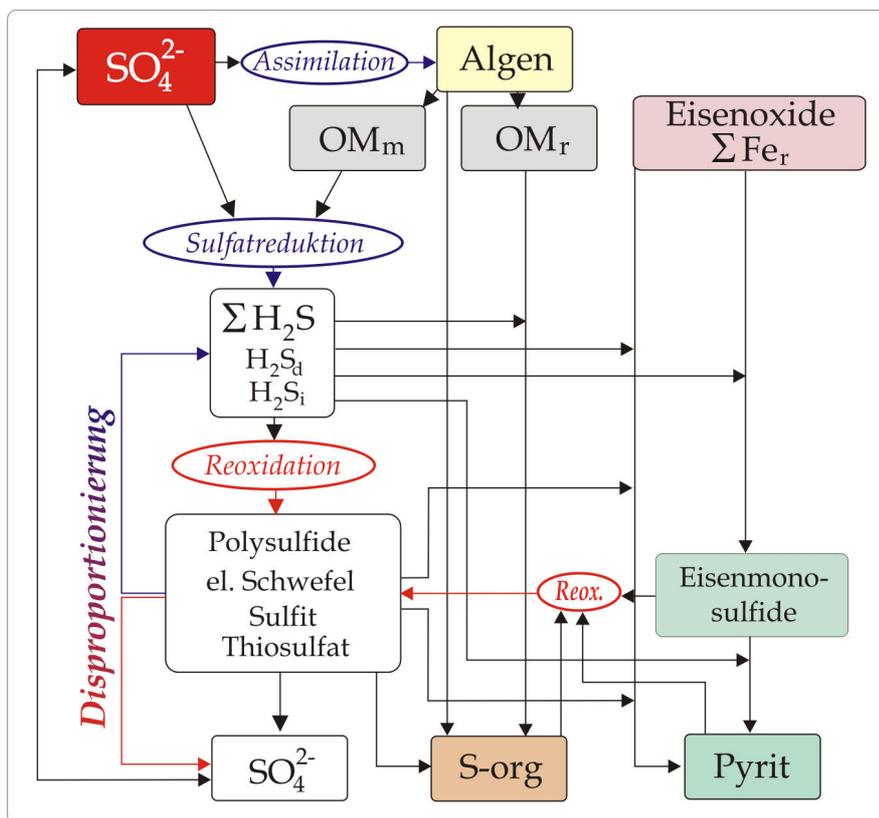


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des sedimentären Schwefelkreislaufs im Allgemeinen und des internen Redoxzyklus der Reoxidation, Disproportionierung sowie der Sulfurisierung im Speziellen. Verändert und erweitert nach Kasten & Jørgensen (2000).

sich in der unterschiedlichen Isotopie beider Bindungsformen zeigt (vgl. Abb. 3.6). Dieser Themenkomplex wird in diesem sowie in Kapitel 3.1.5 eingehend diskutiert.

Das über die BSR entstandene, initiale H_2S_i kann nun zwei verschiedenen Prozessen unterliegen: (a) der Reoxidation oder (b) der Reaktion mit reaktiven Eisenphasen oder organischer Materie zu Pyrit bzw. organisch gebundenem Schwefel (vgl. Abb. 3.6). Die beiden möglichen Reaktionswege sollen in diesem und im folgenden Kapitel näher beleuchtet werden.

Die Oxidation des biologisch gebildeten initialen H_2S_i in marinen Sedimenten ist ein weiterer Schlüsselprozess innerhalb des biogeochemischen Schwefelkreislaufs (Jørgensen, 1990). Nach Jørgensen (1982) wird 90-95% des via BSR gebildeten H_2S mikrobiell oder abiotisch oxidiert. Die Oxidation kann über sehr vielfältige Reaktionswege ablaufen. In den meisten Fällen wird die Oxidation mikrobiell im anaeroben Milieu vollzogen, es bedarf also nicht notwendigerweise der Diffusion des Sulfids in die oxische Zone des Sedimentes. In Gegenwart von Fe(III)-Oxihydroxiden oder Fe(II)-Karbonaten (Canfield & Thamdrup, 1994; Canfield et al., 1998a; Böttcher et al., 2001) oder MnO_2 (Böttcher & Thamdrup 2001) können die Sulfide zu intermediären Schwefelbindungsformen, wie elementarer Schwefel, Sulfid oder Thiosulfat und Polysulfide, oder zu Sulfat oxidiert werden. Lokalisiert ist die (partielle) Oxidation zumeist innerhalb der obersten Sedimentschichten, da dort die verfügbaren Oxidationsmittel stark vertreten sind und die Bildung des initialen H_2S_i am höchsten ist (Vairavamurthy et al., 1995). Sind diese Oxidationsmittel auch in tieferen Sedimentschichten vorhanden, kann die Oxidation aber auch dort erfolgen (Bottrell et al., 2000). Auch in sulfidischen Bodenwässern (also in Milieus mit einer euxinischen Wassersäule), die in stratifizierten Meeresbecken (äquivalent zu den Verhältnissen im Schwarzen Meer) oder in Sauerstoff-Minimum-Zonen an Kontinentalschelfen vorliegen können, wird gelöstes Sulfid oxidiert (Brüchert et al., 2003). Unter normal marinen Bedingungen hat H_2S kaum eine Chance die Wasser/Sediment-Grenze zu überqueren (Brüchert et al., 2003 und dortige Zitate).

Vier Typen der Oxidation sind bekannt und beschrieben (s. Canfield, 2001a):

- (a) Chemische, abiogene Oxidation von Sulfid zu Sulfat, elementarem Schwefel, Thiosulfat oder anderen Schwefelintermediaten mit Hilfe von O_2 , Eisen- oder Manganoxiden (u.a. Zhang & Millero, 1993).
- (b) Biogene, phototrophe Oxidation von Sulfiden und Schwefel-Intermediaten zu elementarem Schwefel oder Sulfat.
- (c) Biogene, nicht-phototrophe Oxidation von Sulfiden und intermediären Verbindungen zu höher oxidierten Schwefel-Intermediaten und Sulfat.
- (d) Die bakterielle Disproportionierung intermediärer - also bereits via (a) bis (c) partiell oxidiertes - Schwefelverbindungen zu Sulfid (H_2S_d) und Sulfat.

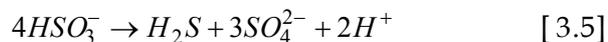
Während aus der biogenen, phototropen Oxidation nur äußerst geringe Anreicherungen von ^{32}S im Produkt resultieren (0 bis -2‰) (u.a. Fry et al., 1984), sind die Fraktionierungen im Zuge

der nicht-phototrophen Oxidation mit -19‰ bis +18‰ erheblich höher und in beide Richtungen ausgeprägt (u.a. Kaplan & Rittenberg, 1964). Die chemische (nicht-biologische) Oxidation von H_2S oder HS^- zu elementarem Schwefel führt zu einer Anreicherung des schweren ^{34}S von bis zu 7,5‰ (im Mittel $5,2 \pm 1,4\%$) im Oxidationsprodukt; bei der bakteriellen Oxidation ist der elementare Schwefel hingegen geringfügig um maximal 2‰ an schwerem ^{34}S angereichert (Fry et al., 1984; 1988). Aus der chemischen H_2S -Oxidation resultierende Polysulfide sind nach Mossmann et al. (1991) ebenfalls stark an ^{34}S gegenüber dem Edukt angereichert. Die Fraktionierungen im Zuge der Disproportionierung werden im folgenden Kapitel näher diskutiert.

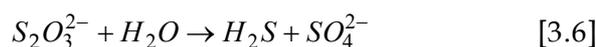
3.1.3 Disproportionierung intermediärer Schwefelphasen

Die Disproportionierung als vierter Oxidationsweg hat einen bedeutenden Stellenwert innerhalb des sedimentären Schwefelkreislaufs. Im Zusammenhang mit der Oxidation von Sulfiden zu Schwefelintermediaten (i.e. Schwefelbindungsformen mit intermediärem Redoxzustand) generiert dieser Prozess einen internen Kreislauf innerhalb des übergeordneten Kreislaufs von Sulfat – Sulfid – Pyrit/OBS (Abb. 3.7). Die folgenden drei Reaktionsgleichungen geben die bislang beschriebenen Reaktionen anorganischer Schwefelspezies inklusive der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen H_2S und SO_4^{2-} an (Zusammenstellung aus Kasten & Jørgensen, 2000):

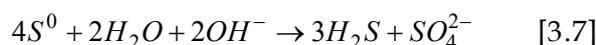
(a) Sulfit :



(b) Thiosulfat:



(c) elementarer Schwefel:



Die Disproportionierung war über lange Zeit der Forschungsgeschichte des mikrobiellen Schwefelkreislaufes völlig unbekannt. Während Laborexperimente bei der BSR keine höheren Fraktionierungen als 46‰ zwischen Sulfat und Sulfid aufwiesen (vgl. Kap. 3.1.1 und dortige Zitate) zeigten Sulfide (Pyrit, Eisenmonosulfide und Sorg) in Feldstudien (sub)rezenter Sedimente jedoch deutlich höhere Fraktionierungen bis >70‰, die über die BSR alleine nicht erklärbar waren (vgl. Abb. 3.5) (u.a. Mossmann et al., 1991). Vergleichbar hohe Isotopenfraktionierungen waren und sind auch an Pyriten fossiler Sedimente belegt (u.a. Anderson et al., 1987; Geldsetzer et al., 1987; Maynard, 1980; Coveney & Shaffer, 1988; diese Arbeit). Bak & Cypionka (1987) sowie Bak & Pfennig (1987) entdeckten und beschrieben die

Disproportionierung als einen neuen Typ des anaeroben Metabolismus, der die partiell oxidierten Schwefelintermediate Thiosulfat, Sulfit und elementarer Schwefel betrifft. Die S-Intermediate werden im Zuge der Disproportionierung gleichzeitig zu Sulfat oxidiert und zu H_2S reduziert, wobei keine externen Elektronen-Donatoren oder -Akzeptoren, aufgrund des fermentativen Charakters dieser Reaktion, vorhanden sein müssen (Bak & Cypionka, 1987). Dieser Prozess verknüpft den reduktiven mit dem oxidativen Kreislauf des Schwefelkreislaufes. Die Studie von Jørgensen (1990) beschreibt die Disproportionierung des Thiosulfates; sie verweist aber zusätzlich erstmals auf die Möglichkeit die "enigmatischen" Isotopenfraktionierungen von bis zu 70‰ zu erklären, da das innere Schwefel-Atom (Sulfonat mit der Oxidationszahl +5) im Thiosulfat ($S^- - SO_3^{2-}$) gegenüber dem äußeren S-Atom (Sulfan mit der Oxidationszahl -1) stark an ^{34}S angereichert ist, aber getrennt voneinander zu Sulfat bzw. zu Sulfid umgewandelt wird. Im Zuge der Disproportionierung des Thiosulfates, so folgerte Jørgensen (1990), würde das schwere, höher oxidierte, innere Atom zu Sulfat umgewandelt und das leichte, äußere schwach reduzierte zu Schwefelwasserstoff. In der

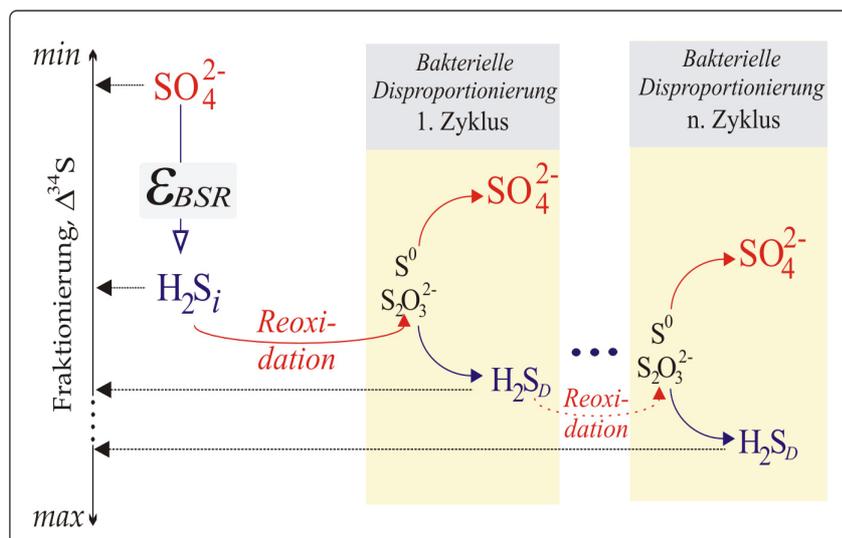


Abbildung 3.7: Redoxzyklus und Isotopenfraktionierung (qualitativ) im Zuge der Oxidation und Disproportionierung intermediärer Schwefelverbindungen (Thiosulfat und elementarer Schwefel). Nähere Ausführungen sind im Text gegeben. Abbildungskonzept nach Canfield & Thamdrup (1994).

Folgezeit zeigten Canfield & Thamdrup (1994) Disproportionierungsprozesse an elementarem Schwefel, der ebenfalls aus der partiellen Oxidation gebildet wird. Die beiden Autoren konnten aber erstmals die von Jørgensen (1990) vorausgesagten erhöhten Fraktionierungen im Zuge der Disproportionierung nachweisen. Neben den hohen Schwefelisotopenfraktionierungen konnten Cypionka et al. (1998) noch einen weiteren Zwischenschritt in der Thiosulfat-Disproportionierung aufzeigen. So wird Thiosulfat über die vorherige Disproportionierung zu Sulfit und elementarem Schwefel umgewandelt. Das Sulfit wird anschließend zu Sulfat und H_2S_d disproportioniert. Nach Canfield & Thamdrup (1994) verursachen mehrere Zyklen der Reoxidation von zunächst H_2S_i und nachfolgender Disproportionierung zu H_2S_d in der Summe immer stärkere Fraktionierungen im H_2S_d . Der Schwefel des im Sediment fixierten Eisensulfids

und des OBS zeigt dann ebenfalls die erhöhten Fraktionierungen, sofern das an ^{32}S angereicherte H_2S mit Eisen oder OM_r reagiert (vgl. Abb. 3.7). Finden im Sediment mehrere solcher Zyklen statt, so kann sich eine Gesamtfraktionierung um ca. 70‰ ergeben (Canfield & Thamdrup, 1994, Canfield et al., 1998a, Habicht et al., 1998). Die größte durch diesen Prozess erklärte und beobachtete Fraktionierung liegt bei 75‰.

Die Disproportionierung als mikrobieller Vorgang ist eine Art "anorganische Fermentation" (Bak & Cypionka, 1987; zu diesem Begriff s. Einwände in Canfield, 2001a), die über verschiedene Stämme sulfatreduzierender Bakterien vollzogen wird (u.a. auch von dem Sulfatreduzierer *D. desulfuricans*) (u.a. Cypionka et al., 1998). Der Energiegewinn ist unter normalen Bedingungen allerdings nicht besonders hoch (Bak & Cypionka, 1987). Von großer Bedeutung sind für die Fragestellung der Schwefeldiagenese sowohl die sehr hohen Isotopenfraktionierungen als auch die Frage nach der Zeitlichkeit des Einsetzens der Reoxidation/Disproportionierung während der Diagenese. Letzterer Aspekt ist derzeit noch nicht gut erforscht. Es ist aber davon auszugehen, dass die Disproportionierung von Sulfid und Thiosulfat bevorzugt in der frühen Diagenese abläuft, da beide Komponenten in der späteren Diagenese keine Rolle mehr spielen (M. Böttcher - freundliche schriftliche Mitteilung). Nach Aizenshtat et al. (1995) und Vairavamurthy et al. (1995) sind der oxidative Kreislauf und die partielle Oxidation vornehmlich auf die obersten cm der Sedimentsäule beschränkt, in denen die BSR und die Sulfidbildung am intensivsten sind. Auch Cypionka et al. (1998) sehen den Prozess der Disproportionierung quantitativ am häufigsten innerhalb der Übergangszone zwischen oxischen und anoxischen Verhältnissen verwirklicht. In solchen Bereichen des Sedimentes finden frühdiagenetische Redoxprozesse statt.

3.1.4 Oxidation von Metallsulfiden

Neben der Oxidation von gelösten Sulfiden unterliegen auch die mineralisch fixierten Schwefelphasen, insbesondere Metallsulfide der Oxidation. In bioturbaten Sedimenten können auch Eisensulfide oxidiert werden, wenn sie durch die bioturbaten Organismen in die oxische Zone transportiert werden. Eisensulfid-Oxidation ist in anoxischen Verhältnissen des Sedimentes möglich, wenn NO_3^- , Fe(III) oder MnO_2 als Elektronenakzeptoren in diesem mikrobiell katalysierten Prozess zur Verfügung stehen (Schippers & Jørgensen, 2002; Schippers & Jørgensen, 2001 und Zitate darin). Am häufigsten steht allerdings Fe(III) als Oxidationsmittel zur Verfügung (Brothers et al., 1996; Bottrell et al., 2000; Rimstidt & Vaughan, 2003). Eisenmonosulfide (FeS) werden zu elementarem Schwefel und Sulfat oxidiert, während Eisendisulfid (Pyrit, FeS_2) hauptsächlich zu Sulfat plus intermediären Schwefelphasen (Thiosulfat) oxidiert wird (Schippers und Jørgensen, 2001).

Bottrell et al. (2000) untersuchten ODP-Kerne aus erhöhten Sedimenttiefen von über 50m Tiefe auf Hinweise und die biogeochemischen Konsequenzen der Pyrit-Oxidation. Offenbar ist die Pyrit-Oxidation über Fe(III)-Oxidation auch unter den anoxischen Bedingungen in tieferen

Sedimentschichten so hoch, dass aus der Oxidation entstehendes Sulfat für die Sulfatreduktion zur Verfügung steht.

Nach Crundwell (1995) überziehen Pyrit oxidierende Bakterien (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) die Mineralkörner mit einem Biofilm. Die Bakterien oxidieren Pyrit entweder direkt oder durch die Produktion von Eisen (Fe(III)), das stark oxidierend auf das betroffene Eisensulfid wirkt. Auch die Kinetik des Oxidationsprozesses variiert sowohl bei unterschiedlichen Pyritmorphologien als auch bei den oxidierenden Bakterien (Boon et al., 1999). Boon et al. (1999) fanden heraus, dass die Oxidationsrate sowohl durch die chemische Reaktivität der Pyritkörner als auch durch die Affinität der Bakterienstämme für Eisen(II) oder Eisen(III) bestimmt ist. Für diese experimentelle Studie wurden die beiden o.g. Pyrit oxidierenden Bakterien gezüchtet und ihre Oxidationsrate an framboidalen- und euhedralen Pyriten analysiert (zu den Termini s. Kap. 3.1.5.1). Die chemisch wenig reaktiven euhedralen Pyrite können nicht via *Thiobacillus* oxidiert werden, während *Leptospirillum* fähig ist, neben den stark reaktiven Framboiden auch die euhedralen Pyrite zu oxidieren. Die Affinität von *Thiobacillus* für niedrige Fe(III)/Fe(II)-Verhältnisse, wird bei der Oxidation der euhedralen Pyrite jedoch nicht erzielt, weshalb die Oxidation nur schwach oder überhaupt nicht stattfindet. Boon et al. (1999) nehmen daher an, dass den Thiobacilli in der Literatur ein übergebühr großer Einfluss bei der Eisensulfid-Oxidation zugeschrieben wird.

Eine systematische Untersuchung der Auswirkung der Pyritoxidation unter Meerwasserbedingungen liegt von Morse (1991) vor. Authigene Pyrite wurden aus anoxischen marinen Sedimenten, in denen sie gewachsen sind, entnommen und Meerwasser unter Atmosphärenbedingungen zugeführt. Morse (1991) kommt zu folgenden instruktiven Schlüssen: Es lässt sich eine starke initiale Oxidationsreaktion feststellen, die innerhalb eines Tages für die Oxidation von 3 bis 18% des Pyrits sorgt. Hauptsächlich betrifft dies die feinkörnige Fraktion (<0,3µm), darunter die Pyrit-Framboide (s.u.). Die Oxidation nimmt dann rasch ab, so dass nunmehr innerhalb von einer Woche 20% der Oxidation erreicht werden. Auch nach Monaten ergibt sich keine weitere nennenswerte Oxidationsreaktion mehr. Letzteres geht ursächlich auf die fortschreitende Ummantelung der Pyrite durch Eisenoxide wie Hämatit, aber auch Magnetit (Canfield & Berner, 1987; Brothers et al., 1996) zurück, die die weitere Oxidation verhindert. Morse (1991) zieht aus den Ergebnissen den Schluss, dass die in das oxische Meerwasser freigesetzten größeren Pyrite prinzipiell eine hohe Stabilität aufweisen und somit auch unbeschadet umgelagert werden können. Eine weitere Überlegung wäre, dass in Gesamtgesteinsanalysen fossiler Sedimente zumindest die Möglichkeit einkalkuliert werden muss, dass Pyrit-Framboide, die ein frühdiagenetisches Isotopensignal tragen (u.a. Berner, 1984; Strauss & Schieber, 1990 - s. auch Kap. 3.1.5.1), aufgrund deren bevorzugter Oxidation z.T. wegfallen können. Größere Pyrite, die meistens ein spätdiagenetisches Isotopensignal tragen, wären somit sekundär überrepräsentiert, was einen Einfluss auf den Pyritschwefel-Isotopenwert einer Gesamtgesteinsprobe haben kann.

Die Metallsulfid-Oxidation unter subaerischen Bedingungen (Verwitterung) hat einen großen Einfluss auf den potentiellen Verwitterungseintrag dieser oxidierten Sulfide in die Meeresbecken und damit für den globalen Schwefelkreislauf (vgl. Kap. 3.2). Eine neue experimentelle Studie von Jerz & Rimstidt (2004) widmet sich der subaerischen Pyritoxidation. Sie kommt zu dem Ergebnis, dass der Sauerstoffpartialdruck (pO_2) mit der Sauerstoff-Aufzehrung (und damit der Oxidationsrate) in einem proportionalen Verhältnis stehen. Die Oxidationsrate verringert sich mit der Zeit aufgrund eines sich bildenden Films aus Eisen(II)-Sulfaten und Schwefelsäure, der den Sauerstofftransport an die Pyritoberfläche verhindert.

3.1.5 Pyrit- und OBS-Bildung

Für das Verständnis des Schwefelkreislaufes fossiler Sedimente ist die sedimentäre Fixierung des bakteriell gebildeten H_2S in Form von Pyrit und OBS von besonderer Wichtigkeit. Studien, die sich mit der Isotopengeochemie der sedimentären Schwefelspezies befassen, zeigen recht eindrucksvoll eine hohe Korrelation ($r > 0,9$) der Isotopie des Pyritschwefels mit der des OBS (Anderson & Pratt, 1995; Bottrell & Raiswell, 2000). Diese Korrelation ist als Ausdruck des gemeinsamen Eduktes (via BSR entstandenes H_2S und dessen Folgeprodukte), aus dem diese Schwefelspezies hervorgehen, aufzufassen. An der sedimentären Fixierung nehmen jedoch auch weitere hoch reaktive Schwefelbindungsformen teil, nämlich die intermediären Verbindungen, die aus der partiellen Oxidation des H_2S und Metallsulfiden resultieren, wie elementarer Schwefel, Polysulfide, Thiosulfat und Sulfit. Das gilt für die Bildung von Pyrit und seinen Vorstufen ebenso, wie für den organisch gebundenen Schwefel (Sweeney & Kaplan, 1973; Berner, 1970; Berner, 1984; Wilkin & Barnes, 1996; Vairavamurthy et al., 1995, Aizenshtat et al., 1995). Untersuchungen rezenter Sedimente (Mossmann et al., 1991; Böttcher et al., 1998) zeigen zum einen, dass die Schwefelisotopie von Eisenmonosulfid, das die Vorstufe des Pyrit darstellt, und von H_2S sehr ähnlich sind und zum zweiten, dass Polysulfide (entstanden aus der Reaktion von elementarem Schwefel mit H_2S – beide mit identischer Schwefelisotopie) als weiterer Reaktionspartner der Eisenmonosulfide zur Pyritbildung bereit stehen. Daraus ergibt sich, dass die Isotopie des Pyritschwefels vergleichbare Werte, wie die des H_2S annimmt.

Die Sulfurisierung reaktiver Phasen im Sediment (oder auch in der Wassersäule im Falle euxinischer Verhältnisse) ist generell durch zwei Umstände limitiert:

- (a) Es müssen reaktive Phasen im Sediment vorhanden sein. Reaktive Eisenphasen sind solche, die unter reduktiven Verhältnissen stabil sowie reaktiv sind für eine Anbindung an gelöste Sulfide. Es handelt sich um Fe-Oxidhydroxide wie Goethit (α -FeOOH), Lepidokrokit (γ -FeOOH), Ferrihydrit ($Fe_5^{3+}O_6(OH)_3 \cdot 3H_2O$) und amorphe kristalline Fe-Oxide (Canfield, 1989; Canfield et al., 1992). Diese Mineralphasen werden über detritische Eisenminerale in die Ozeane gebracht, die aus der Verwitterung Si-reicher Gesteine hervorgehen. Zur reaktiven organischen Materie, die zur Bildung von organisch gebundenem Schwefel führt, zählen insbesondere die funktionellen Lipide, wie Ketone, Aldehyde und Alkohole (u.a. Schouten et al., 1994).

- (b) Die Terminierung der H₂S-Bildung am Ort der BSR sorgt auch für die Beendigung der Sulfurisierung der reaktiven Phasen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sowohl Sulfid und partielle oxidierte Schwefelintermediate als auch reaktives Eisen über lateral oder vertikal gerichtete Diffusionsprozesse aus entfernteren Bereichen der Sedimentsäule zur Verfügung gestellt werden können (u.a. Boesen & Postma, 1988; Emeis & Morse, 1993; Passier & de Lange, 1998; Passier et al., 1999) insbesondere, wenn über die in tieferen Sedimentschichten erfolgende Methanoxidation Sulfide bereitgestellt werden (Neretin et al., 2004).

Das weitere Schicksal des H₂S und der Schwefelintermediate wird nach gegenwärtigem Kenntnisstand in normal marinen klastischen Sedimenten über die Verfügbarkeit reaktiver Eisenphasen bestimmt. Der Eintrag an Eisenoxiden über die Verwitterung ist in diesen Sedimenten besonders hoch. Ist dieses Eisen verfügbar, wird es unmittelbar mit den gelösten Sulfiden vornehmlich zu Eisenmonosulfid (näheres Kap. 3.1.5.1) reagieren, bis der Vorrat des reaktiven Eisens (oder des Sulfids) erschöpft ist. Die Reaktivität dieser Phasen ist derart hoch, dass sie das gebildete H₂S innerhalb kürzester Zeit aufzehren (Canfield et al., 1992). Verbleibende, weniger reaktive Eisenphasen werden entweder nicht oder nur erheblich verlangsamt mit gelösten Sulfiden reagieren, so dass die H₂S-Produktion die Eisensulfidbildung übersteigt. Ist überschüssiges gelöstes Sulfid vorhanden, kann es sich im Porenwasser ansammeln (Canfield, 1989; Raiswell & Canfield, 1998), oder dient als Reaktionspartner mit organischer Materie (Kohnen et al., 1990a). Organische Materie gilt vor allem in solchen Sedimenten als Senke für gelöstes Sulfid und der Schwefelintermediate, in denen Eisenlimitation vorherrscht (Bein et al., 1990; Vairavamurthy et al., 1995). Diesbezüglich existieren aber auch gegenteilige Ansichten in der Literatur (s. Kap. 3.1.5.2 und dortige Zitate).

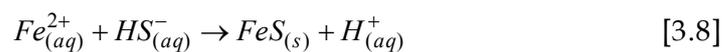
Unter euxinischen Bedingungen (O₂-Defizienz in der Wassersäule, Beispiel: das Schwarze Meer oder das Cariaco Becken, Venezuela) findet die BSR bereits in der (euxinischen) Wassersäule statt. Die Pyritbildung erfolgt dann sowohl *syngenetisch* innerhalb der Wassersäule als auch *diagenetisch* im Sediment (Berner, 1984). Somit ist die Pyritbildung in euxinischen Milieus in erster Linie durch die Eisenverfügbarkeit limitiert (Raiswell & Berner, 1985). Nach Putschew et al. (1996), Wakeham et al. (1995) oder Adam et al. (1998) kann die Bildung organischen Schwefels ebenfalls bereits in der Wassersäule erfolgen.

3.1.5.1 Mechanismen der Pyritbildung und Pyritmorphologie

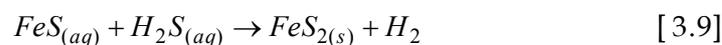
Pyrit ist die thermodynamisch stabilste Form der sedimentären Eisensulfide (Pyrit, Mackinawit, Greigit) (Berner, 1970, 1984). Da Pyritschwefel formal eine Oxidationszahl von -1 aufweist, ist die vorherige Oxidation der primären Schwefelquelle des Pyrits, nämlich des H₂S²⁻, erforderlich. Dem zu Folge bedarf es der Anwesenheit zusätzlicher Oxidationsmittel (Middelburg, 1991). Der Pyritbildung geht in den allermeisten Fällen die Eisenmonosulfidbildung voraus. Des Weiteren sind in der Pyritbildung in vielen Fällen partiell oxidierte Schwefelphasen involviert. Eh-Bedingungen beeinflussen dabei zusätzlich noch die

Beteiligung von Zwischenschritten bzw. von Monosulfid-Intermediaten (Schoonen & Barnes (1991). Das Fe-S-System folgt der Oswaldschen Stufenregel, wobei die erstpräzipitierte Phase (amorphes Monosulfid, FeS_{am}) die höchste Löslichkeit besitzt aber die geringste thermodynamische Stabilität aufweist (Butler et al., 2000b). Im aquatischen Milieu entsteht Pyrit über die Reaktion von FeS mit H_2S . Pyritkeime bilden sich langsam aus übersättigten Lösungen, wobei via O_2 oder Carboxyl-Gruppen aktivierte Oberflächen amorpher und kristalliner Eisenmonosulfide oder organischer Materie für die Keimbildung des Pyrites eine große Rolle spielen (s. Rickard, 1999). Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die Umwandlungsrate des FeS zu FeS_2 nicht nur eine Funktion der Lösungsschemie (pH, Eh etc.) ist sondern auch vom Oxidationszustand der Eisenmonosulfid-Oberfläche abhängig ist (Wilkin & Barnes, 1996). Der generelle Mechanismus bei dem Fe(II)-Monosulfid zu Pyrit umgewandelt werden, ist derzeit als ein Oxidationsprozess verstanden, welcher in drei (heute bekannten) Modifikationen auftreten kann (vgl. Reaktionsgleichungen 3.9 – 3.11 aus Luther III, 1991; Wilkin & Barnes, 1997; Rickard, 1997). Die Transformationen von Eisenmonosulfiden (Greigit oder Mackinawit) können in fester Form (s) oder durch in Wasser gelöster Form (aq) ablaufen:

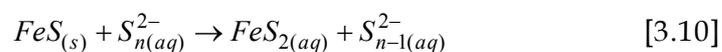
(a) Eisenmonosulfidbildung :



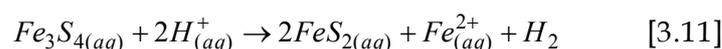
(b) Pyritbildung via H_2S :



(c) Pyritbildung via Polysulfid :



(d) Pyritbildung über Greigit :



Der Reaktionsweg (b) beinhaltet die Oxidation des S(-II) im Eisenmonosulfid zu S(-I) und kann um viele Größenordnungen schneller ablaufen als Reaktion (c), da in letzterer Polysulfide (S_n^{2-}) involviert sind, die den Reaktionsablauf verlangsamen (Butler et al., 2000b). Der dritte Reaktionsweg (d) beinhaltet die intermediäre, magnetische Eisensulfidform des Greigites (Fe_3S_4), wobei 2/3 des Fe(II) zu Fe(III) oxidiert werden (Wilkin & Barnes, 1997). Für die Bildung der Pyrit-Framboide galt zunächst die Bildung des magnetischen Eisensulfid-Intermediates Greigit als notwendiger Zwischenschritt, da über dessen magnetische Eigenschaft die sphäroidale Aggregation der Greigitkristalle, aus denen sich nachfolgend die Pyrite bilden, erst als möglich erachtet wurde (Wilkin & Barnes, 1997). Butler & Rickard (2000) konnten jedoch zeigen, dass es dieses Zwischenschrittes für die Framboidbildung nicht bedarf.

Neben den reaktionskinetischen Untersuchungen zur Pyritbildung und seiner Vorläuferphasen (Mackinawit, Greigit) kommen auch isotopengeochemische Studien zu dem Ergebnis, dass Eisenmonosulfide die notwendigen Vorstufen des Pyrites darstellen, da sie in

etwa die gleiche S-Isotopie des H_2S tragen, und diese an die Pyrite weitergeben (Wilkin & Barnes, 1996; Böttcher et al., 1998; Butler et al., 2000a).

Frühdiagenetische Pyritbildung ist in der Literatur sehr oft synonym zum Bildungsprozess des sogenannten framboidalen Pyrites (ein Terminus, der auf Rust 1935, zitiert in Butler & Rickard, 2000 zurückgeht - framboise, frz. für Himbeere). Diese Framboide sind sphäroidale Aggregate mit einem Durchmesser von 1 bis $25\mu m$ (in seltenen Fällen $250\mu m$), welche aus winzigen oktaedrischen oder pyritoedrischen Mikrokristallen einheitlicher Größe ($0,1\mu m$) aufgebaut sind. Framboide treten einzeln oder auch in Clustern von 10 oder mehr Framboid-Individuen auf (u.a. Wang & Morse; 1996; Wilkin & Barnes, 1997). Die Mikrokristalle sind irregulär oder regulär in einer angenähert kubisch-raumzentrierten Packung angeordnet. Auch können die Mikrokristalle in unterschiedlichen Subdomänen eine unterschiedliche Ordnung aufweisen (s. Übersicht in Ohfuji & Akai, 2002). Diese Autoren entdeckten eine bis dahin noch nicht beschriebene Morphologie von Framboiden mit einer internen ikosahedralen Anordnung der Domänen, mit der Konsequenz, dass derartige Framboide nicht etwa sphäroidal sondern ikosahedral sind. Aufgrund ihres Internbaus, also der Anordnung der Mikrokristalle, sind diese dichter gepackt als die sphäroidalen Framboide. Ohfuji & Akai (2002) führen die Ursachen für die veränderte Morphologie auf die anfängliche Rate der Keimbildung, Wachstumszeit und die Anzahl der Mikrokristalle zurück. Ferner halten sie es für möglich, dass diese dichtere Packung zusätzlich als Reaktion auf einen ansteigenden Kompaktionsdruck des Umgebungssedimentes zu deuten ist, der für ein beschleunigtes Rearrangement der Mikrokristalle sorgt. Für den Bildungsprozess der Pyrit-Framboide ist eine Übersättigung der Lösung (Porenwasser und gelöste Sulfide) an Eisenmonosulfiden und bereits gebildeter Pyrite notwendig. Unter diesen Umständen bildet sich Pyrit innerhalb kürzester Zeit (Sweeney & Kaplan, 1973; Rickard, 1997; Taylor & Macquaker, 2000; McKay & Longstaffe, 2003). Somit sind Pyrit-Framboide ein deutliches Anzeichen für eine frühdiagenetische Reaktion von Eisensulfid und gelöstem Sulfid. Frühdiagenetischer Pyrit zeigt jedoch nicht ausschließlich eine framboidale Morphologie. Taylor & Macquaker konnten 2000 zeigen, dass eine verringerte Sulfid-Produktion (verursacht durch eine verringerte Sulfatreduktionsrate im Zusammenhang mit schlechter metabolisierbarer OM_m), zu einer erniedrigten FeS -Sättigung und damit zu Pyrit mit einer sog. euhedralen Morphologie führt. Dieser Pyrit ist direkt aus der Lösung, ohne vorherige Eisenmonosulfid-Bildung ausgefallen als die FeS_2 -Sättigung der Lösung erreicht war. Auch aufgrund der isotopengeochemischen Analyse beider Pyritmorphologien offenbarte sich eine frühdiagenetische Isotopensignatur (negative $\delta^{34}S_{pyr}$ -Werte). Der Unterschied der Pyritmorphologien ist lithologisch begründet. Die eher siltig-sandigen Sedimente, in den sich die euhedralen Pyrite bildeten, sind sehr arm an metabolisierbarem Corg, mutmaßlich aufgrund der stärkeren Durchlüftung und des Verdünnungseffektes wegen des hohen klastischen Eintrages (Taylor & Macquaker, 2000). Weitere Deutungen der Pyritmorphologie in Verbindung mit dem Paläo-Milieu gehen u.a. auf Wilkin et al. (1996) zurück. Die Autoren sehen faziell bedingte Unterschiede in den Durchmessern von Framboiden. Die Auswertung

der Durchmesser der Pyrit-Framboide erlaube es oxische von euxinischen Milieus voneinander unterscheiden zu können.

3.1.5.2 Bildung des organischen Schwefels

Die geochemischen Abläufe, die zur Bildung von organisch gebundenem Schwefel führen sind derzeit noch nicht komplett verstanden. Zur Klärung der Prozesse, die zum Einbau von Schwefel in die organischen Moleküle führen und auch zur Zeitlichkeit der Abläufe, also zur Frage in welchem diagenetischen Stadium die Sorg-Bildung erfolgt, sind insbesondere Methoden der organischen Geochemie und der Isotopengeochemie angewendet worden (u.a. von Vairavamurthy & Mopper, 1987; Kohnen et al., 1989; Kohnen et al., 1990a, 1990b; Mossman et al., 1991; Kohnen et al., 1991a, 1991b; Zaback & Pratt, 1992; Raiswell et al., 1993; Schouten et al., 1994; Anderson & Pratt, 1995; Vairavamurthy et al., 1995; Wakeham et al., 1995; Brüchert & Pratt, 1996; Hartgers et al., 1997; Canfield et al., 1998b; Urban et al., 1999; Werne et al., 2000; Adam et al., 2000). Eine generelle Schlussfolgerung aus den Studien der organischen Geochemie ist die frühdiagenetische Bildung des OBS durch den Einbau von anorganischen reduzierten Sulfiden (H_2S , und Schwefelintermediate) in die Organik über einen Prozess der natürlichen Vulkanisierung ("natural vulcanisation") unter niedrigen Temperaturbedingungen. Organische Moleküle mit aktiven ungesättigten Bindungen (z.B. ungesättigte Carbonyl-Verbindungen) gelten als besonders bevorzugte Reaktionspartner des Sulfids und der Schwefelintermediate, da eine Reaktion mit ihnen unter den herrschenden Bedingungen des sedimentären Milieus ablaufen kann (Vairavamurthy & Mopper, 1987)

Es sind zwei primäre Typen der frühdiagenetischen Schwefel-Inkorporation in organische Moleküle bekannt (zusammengefasst nach Werne et al., 2000, Adam et al., 2000 sowie Werne et al., 2004 und Zitate darin): (a) der *intramolekulare* Einbau des Schwefels, welcher zu zyklischen Schwefelverbindungen mit geringen Molekulargewichten wie Thianen, Thiolanen und Thiophenen führt und (b) der *intermolekulare* Einbau des Schwefels. Der Schwefel verbindet dabei einzelne organische Moleküle zu Makromolekülen. Die Begleitbedingungen für beide Reaktionsmuster beinhalten, dass ausreichende Mengen dieser reaktiven organischen Materie sowie gelöster Sulfide und Intermediate im Sediment vorhanden sein müssen; des weiteren, dass ein Minimum an Aufarbeitung durch Infauna sowie ein Minimum an mikrobieller Zersetzung der OM vor der Sulfurisierung stattgefunden haben muss. Die Defizienz an reaktivem Eisen wird dabei nach Berner (1985) als ein Einflussfaktor gesehen, da OM_r als weniger effizienter Reaktionspartner (verlangsamte Reaktionsrate) mit anorganischen Sulfiden angesehen wird als reaktives Eisen. Letzteres gilt als erheblich reaktiver als OM_r (Canfield, 1989) und somit wird es wegen dessen erhöhter Reaktivität das gelöste Sulfid aufzehren, bevor eine Reaktion mit OM_r eintreten kann. Hartgers et al. (1997) verweisen auf die Notwendigkeit eines Überschusses an reduzierten Schwefelspezies (i.e. H_2S und S-Intermediate) relativ zu reaktivem Eisen, damit es zur frühdiagenetischen OBS-Bildung kommt. Hinzu tritt nach Werne et al. (2000) noch, dass die Sulfatreduktion selber organisches

Material verbraucht und auf diese Weise die Verfügbarkeit an OM_r limitieren kann. Zudem sorgt aber die Sulfurisierung organischer Materie für deren verbesserte Erhaltungsmöglichkeit im Sediment, was auch die Resistenz gegenüber der Sulfatreduktion einschließt (Sinninghe Damsté et al., 1989). Eine Konkurrenz zwischen metabolisierbarer OM_m und reaktiver OM_r besteht übrigens im wesentlichen nicht. Die Reaktivität gegenüber Schwefelkomponenten unterscheidet sich von der Verfügbarkeit von OM_m für die Abbaureaktionen im Zuge der BSR und anderer mikrobieller Abbauprozesse. Sulfatreduzierer können nur die depolymerisierten und fermentierten Substrate verarbeiten, während die Sulfurisierung, nach gegenwärtigem Kenntnisstand, direkt an den funktionalen Gruppen der Moleküle des OM_r abläuft (M. Böttcher - freundl. schriftl. Mitteilung).

Isotopengeochemische Untersuchungen an Pyritschwefel und OBS erlauben auch für fossile Sedimente eine Abschätzung der Schwefelquellen für Pyrit und OBS. Anderson & Pratt (1995) ermittelten an rezenten und fossilen Sedimenten (rezent-, kreide- und jurazeitliche Ablagerungen) hohe Isotopendifferenzen von durchschnittlich 10‰ zwischen der Schwefelisotopie des OBS und der des Pyritschwefels. Diese Zahl könnte nach obiger Diskussion als Beleg für die nachgeordnete Bildung des OBS gedeutet werden. Während der Pyrit sich aufgrund der höheren Reaktivität des Eisens frühdigenetisch bildete, konnte OBS erst sehr viel später entstehen, als sich bereits sulfatlimitierende Bedingungen (vgl. Kap. 3.1.1) eingestellt hatten (Kohnen et al., 1990a; Mossman et al., 1990). Anderson & Pratt (1995) sehen allerdings unterschiedliche Schwefelquellen, mit voneinander abweichenden Schwefelisotopensignaturen für die Pyrit- und OBS-Bildung als Ursache für die divergierenden Isotopensignaturen an. Auch rezente Feldstudien von Mossman et al. (1991) oder Henneke et al. (1997), aber auch solche an fossilen Sedimenten von Raiswell et al. (1993) ergeben konsistente Ergebnisse hinsichtlich des deutlichen Isotopenunterschiedes und belegen anhand von Sediment-Tiefenprofilen zudem, dass die Bildung von OBS und Pyrit im wesentlichen zeitgleich erfolgt. Dennoch gehen Raiswell et al. (1993) davon aus, dass sich ein Teil des OBS aus ^{34}S angereicherten Quellen in einem geschlossenen System hinsichtlich der Sulfatverfügbarkeit gebildet hat, was eine nachgeordnete Bildung impliziert. Die Konzentration an reaktivem Eisen hat jedoch nach den genannten Autoren keinerlei Einfluss auf die Bildungsbedingungen des organischen Schwefels. Zu berücksichtigen ist aber, dass die Studie von Raiswell et al. (1993) nur euxinische und semi-euxinische Environments behandelt. Mossman et al. (1991) favorisieren die Möglichkeit, dass Pyrit, und zum großen Teil auch OBS, zwar zeitgleich, jedoch aus Polysulfiden jeweils unterschiedlicher Entstehungsweisen gebildet wurden. Während die Polysulfide, die für die Anbindung an Eisenmonosulfiden zur Pyritbildung aus einer Reaktion elementaren Schwefels mit H_2S entstanden sind, sind die Polysulfide für die Reaktion mit organischer Materie aus einem Oxidationsprozess hervorgegangen, die für eine Anreicherung von ^{34}S sorgte. Vairavamurthy et al. (1995) beschreiben, dass ebenfalls insbesondere Schwefelintermediate wie Polysulfide am Einbau in organische Moleküle beteiligt sind, da diese eine höhere Reaktivität als H_2S aufweisen, und diese in rezenten Sedimenten vor den ersten Pyriten auftreten, obwohl sie auch an der

Pyritbildung selber beteiligt sein können. Da Polysulfide u.a. aus der partiellen Oxidation des H_2S_i hervorgehen, ist ihr Vorkommen und damit ihre Reaktion mit OM_r auf die obersten cm des Sedimentes beschränkt, denn dort ist die Oxidation des gelösten Sulfides maximal (Mossmann et al., 1991; Vairavamurthy et al., 1995; Canfield et al., 1998a). Selbst Meerwassersulfat könnte aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit im Porenwasser als Reaktionspartner eine Rolle spielen. Jedoch schließen Mossmann et al. (1991) dessen Beteiligung mehr oder weniger aus. Aizenshtat et al. (1995) stufen Meerwassersulfat generell als zu wenig reaktiv für eine Anbindung an OM_r ein.

Die reaktive organische Materie kann hinsichtlich ihrer "Sulfurisierbarkeit" nicht als Ganzes verallgemeinert werden. So weisen nach Schouten et al. (1994) Aldehyde und Ketone eine ganz besonders hohe Reaktivität im Hinblick auf gelöste Sulfide und Intermediate auf. Hartgers et al. (1997) beschreiben an einer Lokalität das Auftreten geringer Mengen an sulfurisierter organischer Materie (in Form von HBI = highly branched isoprenoids), obwohl das Sediment durch einen Überschuss an reaktivem Eisen charakterisiert ist. Es zeigt sich somit, dass einige Typen von organischen Molekülen unter Umständen höher reaktiv sind als reaktives Eisen.

Diskutiert wird weiterhin die Möglichkeit des biogenen Einbaus von Schwefelverbindungen in organische Moleküle lebenden Gewebes (Biosynthese (s.u.)). Dies betrifft vor allem Algenmaterial, das zu Lebzeiten Sulfat aus dem umgebenden Meerwasser aufgenommen hat und durch entsprechend positive $\delta^{34}S$ -Werte charakterisiert ist (Anderson & Pratt, 1995). Suits & Arthur (2000) erwägen den Beitrag biosynthetischen Schwefels in Auftriebs-Sedimenten an der Küste Perus als dominierende Quelle des organischen Schwefels – im Gegensatz zu Mossmann et al. (1990, 1991), die ebenfalls in Auftriebs-Systemen vor Peru geforscht haben.

Eine letzte Möglichkeit der Bildung organisch gebundenen Schwefels wird von Adam et al. (1998) in ihrer experimentellen Studie gezeigt. In lichtdurchfluteten marinen Environments kann es zu einer effizienten und sehr schnellen photochemischen Sulfurisierung organischer Materie (funktionelle Lipide) zu Thiophenen oder Schwefelmakromolekülen in der Wassersäule kommen, die den sulfurierten Molekülen in der Natur sehr ähnlich seien. Die Autoren favorisieren besonders evaporitische Milieus für die photochemische OBS-Bildung. Allerdings sind nach Werne et al. (2000) nicht sämtliche von Adam et al. (1998) vorgeschlagenen Reaktionen ausschließlich photochemisch induziert, da sie von Werne et al. (2000) teilweise auch im Sediment beobachtet worden sind.

Die Vielzahl an Studien zum Einbau von Schwefel in die Organik führt ganz offenbar zu einigen konsistenten Resultaten aber auch zu erheblichen Widersprüchlichkeiten (s. obige Diskussion). Begründet dürfte dies in der großen Zahl der rezenten wie fossilen Milieus sein, die die bisherigen Studien repräsentieren (euxinische Sedimente des Schwarzen Meeres oder jurassische Ablagerungen, marine Auftriebszonen, bis hin zu hypersalinaren Becken, Salzmarschen und Seesedimenten; s. obige Zitate). Zusammenfassend bleibt zu erwähnen, dass

- (a) konsistente Hinweise auf eine frühdiagenetische Bildung des OBS existieren (u.a. Mossmann et al., 1991; Wakeham et al., 1995; Brüchert & Pratt, 1996; Canfield et al., 1998b; Urban et al., 1999), eine Bildung über das gesamte Feld der Diagenese aber einschließt (Aizenshtat et al., 1995).
- (b) insbesondere aus der Oxidation von Schwefelwasserstoff entstandene Polysulfide sehr stark in den Einbau in organische Moleküle involviert sind (Kohnen et al., 1989; Mossmann et al., 1991; Vairavamurthy et al., 1995; Anderson & Pratt, 1995; Canfield et al., 1998b).
- (c) die Reaktion von Sulfiden mit OM_r von der Verfügbarkeit reaktiven Eisens beeinflusst wird (s. Bein et al., 1990) aber offenbar keineswegs auf eisenlimitierte Sedimente beschränkt ist (u.a. Brüchert & Pratt, 1996).
- (d) es nach a-c und obigen Diskussionen keineswegs evident ist, dass OBS ausschließlich nach der Pyritbildung erfolgt, da in einigen Feldstudien sogar eine gleichzeitige Bildung des Pyrits und OBS beschrieben ist (u.a. Brüchert & Pratt, 1996; Henneke et al., 1997; Mossmann et al., 1991) und
- (e) der Beitrag von assimiliertem Schwefel in den Pool des OBS sehr variabel sein kann, da der Literatur diesbezüglich ganz erheblich voneinander abweichende Resultate zu entnehmen sind (Mossmann et al., 1991; Raiswell et al., 1993; Anderson & Pratt, 1995; Brüchert & Pratt, 1996; Canfield et al., 1998b; Suits & Arthur, 2000 - vgl. auch Diskussion im folgenden Kapitel).

3.1.6 Assimilatorische Schwefelreduktion

Die Assimilation von Schwefel in lebende organische Materie ist grundsätzlich ein vergleichbar komplexer Vorgang, wie die dissimilatorische Sulfatreduktion. In der Natur ist dieser Vorgang insofern von Bedeutung, als lebende Zellen innerhalb von Organismen aus 0,5-1% ihrer Trockenmasse aus reduziertem Schwefel bestehen, den sie aus der Umgebung assimiliert haben. Dieser Schwefel befindet sich hauptsächlich in Aminosäuren, Zystein und Methionin aber auch in Vitaminen und Koenzymen (Canfield 2001a). Oxidierter Schwefel in Form von Sulfat-Estern und Sulfonaten befindet sich in den Zellwänden und Bindegewebe von Pflanzen und Tieren. Die Schwefelverbindungen übernehmen die Schwefelisotopensignatur aus dem umgebenden Meerwasser. D.h. rezente Algen assimilieren Meerwassersulfat, dessen rezenter Isotopenwert etwa 20‰ aufweist. Im Unterschied zur dissimilatorischen Sulfatreduktion *erfordert* die assimilatorische Sulfatreduktion Energie, des weiteren ist sie mit keiner nennenswerten Isotopenfraktionierung verknüpft (Trust & Fry, 1992). Für einen Überblick über die vorherrschenden Reaktionen siehe die Übersichten in Canfield (2001a), Madigan et al. (2003) oder Goldhaber (2004).

Nach dem Absterben der Organismen treten die Schwefelverbindungen zu dem Pool des organisch gebundenen Schwefels in die Sedimente (s.o.) hinzu. Die Höhe des Beitrags dieses

biosynthetisierten Schwefels innerhalb des Reservoirs des gesamten organisch gebundenen Schwefel ist gegenwärtig in der Diskussion (s.o.). Generell wird angenommen, dass sein Anteil nicht besonders ausgeprägt sein kann, da die Moleküle in denen die Sulfide eingebaut sind (s.o), der Degradation besonders wenig standhalten (François, 1987; Vairavamurthy et al., 1995). Anderson & Pratt (1995) quantifizieren seinen Anteil auf überraschend hohe 20%. Suits & Arthur (2000) schließen in ihrer Studie an holozänen Schelfsedimenten am Kontinentalhang von Peru den Beitrag diagenetischen organischen Schwefels fast vollständig zugunsten assimilierten Schwefels aus.

Der Aspekt der Sulfat-Inkorporation in biogene Kalzite, d.h. in die Schalensubstanz von Brachiopoden oder anderen Kalkschalern, wird in einem der folgenden Unterkapitel beleuchtet.

3.1.7 Isotopenproxies und Konventionen

Sowohl bei der Rekonstruktion fossil überlieferter Reservoirs im globalen, säkularen Maßstab (Meerwassersulfat und sedimentär fixierte, biogene Schwefelphasen) als auch im lokalen Maßstab (Schwefeldiagenese), ist man auf die Messung verschiedener Proxies angewiesen. Im Fall der Analyse der Vorgänge im Zusammenhang mit dem Schwefelkreislauf basieren die gewählten Proxies auf direkten oder indirekten Hinterlassenschaften des gewählten Reservoirs. Über die Genese der hier vorgestellten Proxies wurde mit einer Ausnahme bereits in den Kapiteln 3.1.1f detailliert Bezug genommen. Ausnahme bildet die Bildung und Isotopie des Spurensulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$), die erst im folgenden Unterkapitel beschrieben werden, da für $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ ausschließlich dessen Nutzung als geochemischer Proxy im Blickpunkt steht.

3.1.7.1 Die Isotopie des kontemporären Meerwassersulfates

Die Schwefelisotopie des Meerwassersulfates ist einer der wichtigsten Variablen innerhalb der Isotopengeochemie des sedimentären Schwefels. Das Meerwassersulfat stellt eines der wichtigsten Edukte dar, die im Zuge der biologisch mediierten Transformation auftreten (insbesondere die BSR, - vgl. dazu die ausführlichen Ausführungen im Kap. 3.1). Die erheblichen Isotopenfraktionierungen, die die Sulfatreduktion und die nachfolgenden diagenetischen Prozesse beinhalten, gehen von der Isotopie des Meerwassersulfates aus, die somit eine Referenzlinie im Schwefelisotopensystem darstellt. Dies gilt neben den diagenetischen Aspekten auch für globale Fragestellungen.

$\delta^{34}\text{S}_{\text{MWS}}$ kann indirekt über die Schwefelisotopie des strukturell substituierten Spurensulfates (SSS bzw. $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$) in Kalkschalern ermittelt werden (Kampschulte, 2001; Kampschulte & Strauss, 2004). Wenn in den folgenden Kapiteln von der Isotopie des Meerwassersulfates die Rede sein wird und Angaben über diese gemacht werden, so beziehen sich diese ausschließlich auf $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Werte. Diese sind der Literatur (Kampschulte & Strauss, 2004) entnommen oder stammen aus eigenen Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit.

Sulfationen kommen in Spuren (10-er ppm- bis 1000-er ppm-Bereich) in marinen Kalziten vor, in denen sie strukturell im Kristallgitter substituiert wurden (z.B. Takano, 1985; Staudt & Schoonen, 1995). Da die Sulfationen aus dem umgebenden Meerwasser aufgenommen werden, tragen die substituierten Sulfate, äquivalent zur Schwefelassimilation von Algen, ein Isotopensignal, das sich – wenn überhaupt – nur unwesentlich von dem des Sulfates im Meerwasser unterscheidet (Kampschulte & Strauss 2004). Damit sind jedoch zwei Fragen verbunden: Inwieweit variiert die Schwefelisotopie des Meerwassersulfates in den Ozeanen – existieren vertikale oder horizontale Abweichungen? Kann es während der Gesteinsdiagenese oder während postdiagenetischer Einwirkungen auf ein Sediment zu einer Überprägung des primären Signals kommen? Kampschulte (2001) und Kampschulte & Strauss (2004) kommen dazu zu folgenden Ergebnissen: Die Schwefelisotopensignatur des strukturell gebundenen Spurensulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$) einer Auswahl von rezenten, marinen Kalkschalern aus verschiedenen Lokalitäten zeigen untereinander vergleichbare Ergebnisse ($21,2 \pm 0,8\text{‰}$), auch im Vergleich mit Literatur-Daten für den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des gelösten Meerwassersulfates aus Rees et al. (1978) und Longinelli (1989) ($21 \pm 0,1\text{‰}$). Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, strukturell substituiertes Spurensulfat aus Karbonaten als Proxy für $\delta^{34}\text{S}_{\text{MWS}}$ zu verwenden. Ebenso ist es aus rezenten Untersuchungen evident, abgesehen von extremen Lebensräumen, dass aufgrund der schnellen Durchmischungszeit der Wassersäule und der hohen Residenzzeit des Sulfates, keine nennenswerten Inhomogenitäten der Sulfatkonzentration und dessen Isotopie zu verzeichnen sind (Holland, 1973).

3.1.7.2 Die Isotopie des Pyritschwefels

Die Isotopie des Pyritschwefels ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$) ist direkt messbar, da die Pyrite des Gesamtgesteins mit Hilfe der Chrom(II)-Reduktion extrahiert werden. Bei dieser Extraktionsmethode wird aber zusätzlich auch elementarer Schwefel extrahiert (für weitere Details siehe die Ausführungen im Kap. 5.2.5). Somit sind die in dieser Arbeit ermittelten Pyritschwefel-Isotopien im strengeren Sinne als $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte aufzufassen. Sie werden in den folgenden Kapiteln in Diagrammen auch so benannt, auch wenn im Text aus praktischen Gründen dem Begriff "Pyritschwefel-Isotopie" der Vorzug eingeräumt wird. Dasselbe gilt für die kompilierten Literatur-Daten. Diese sind im wesentlichen ebenfalls mit Hilfe der Chrom(II)-Reduktion aus Gesamtgesteinsproben gewonnen worden.

Wie oben angeführt, beinhaltet die Chrom(II)-reduzierbare Fraktion neben Pyrit- auch noch elementaren Schwefel. Es ist jedoch davon auszugehen, dass elementarer Schwefel nur in vernachlässigbar geringen Mengen auftritt, da elementarer Schwefel eine hoch reaktive Komponente der Schwefeldiagenese darstellt und somit bereits in verschiedenster Weise reagiert hat (vgl. die Ausführungen in Kap. 3.1.1 bis 3.1.6 und dort zitierte Arbeiten).

Für Eisenmonosulfide ($\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}}$) sei angemerkt, dass sie im Hinblick auf ihre Extraktion als AVS (acid volatile sulfide) angesprochen werden. Sie fallen jedoch quantitativ in den hier

bearbeiteten jungpaläozoischen Sedimenten überhaupt nicht ins Gewicht und bedürfen keiner näheren Erläuterung.

3.1.7.3 Die Isotopie des organisch gebundenen Schwefel (OBS)

Die Isotopie $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ des organischen Schwefels (OBS oder Sorg) bezieht sich auf den im Kerogen gebundenen Schwefel des Gesamtgesteins. Die Fraktion des Kerogen beinhaltet makromolekulare Komponenten konsolidierter organischer Materie, die in organischen Lösemitteln unlöslich sind. Extraktionsanalytisch beinhaltet die als OBS angesprochene Fraktion des Schwefels den gesamten Restschwefel einer Probe, der nicht AVS, CRS oder Sulfat ist, da jene Formen zuvor entweder extrahiert oder ausgewaschen wurden (vgl. Ausführungen im Kapitel 5.2.5 und 5.2.6). In den folgenden Kapiteln wird immer von $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -Werten oder OBS-Isotopenwerten die Rede sein, wenn organisch gebundener Schwefel gemeint ist; dies gilt auch für die wenigen aus der Literatur kompilierten Daten (s. Kap. 7). Darüber hinaus werden im laufenden Text die Kürzel "OBS" oder "Sorg" synonym verwendet.

3.1.7.4 Die Isotopie des biologisch gebildeten Schwefels (S_{bio})

Beide oben beschriebenen Schwefelbindungsformen, zu denen Pyritschwefel und OBS zählen, bilden zusammengenommen die Summe der sedimentär fixierten und biologisch über die BSR gebildeten Schwefelspezies. Sie werden im folgenden als biologisch gebildeter Schwefel (S_{bio} , $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ bzw. $\Delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$) bezeichnet.

3.1.7.5 Schwefelwasserstoff und Schwefelintermediate

Aufgrund der chemischen Eigenschaften sowie der hohen Reaktivität des H_2S und der Schwefelintermediate, sind diese Phasen in fossilen Sedimenten nicht mehr direkt anzutreffen und isotopengeochemisch analysierbar. Aufgrund ihrer Reaktivität werden diese Komponenten rasch oxidiert oder zu sedimentären stabilen Schwefelphasen wie Pyrit oder OBS transformiert (vgl. Kap. 3.1.2 bis 3.1.5). Da im Zuge der Pyrit- oder OBS-Bildung selber keine nennenswerten Isotopenfraktionierungen auftreten (Böttcher et al., 1998) bieten sich die Isotopenwerte $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ als indirekte Hinweise (Proxies) auf ihr Edukt, H_2S und Intermediate, an (vgl. Kap. 6).

3.1.8 Zusammenfassung des Kapitels 3.1

Das System der Schwefeldiagenese ist gekennzeichnet durch einen intensiven Redoxkreislauf, an dem eine Reihe reaktiver Schwefelphasen (wie SO_4^{2-} , H_2S , HS^- , Thiosulfat, Sulfit, elementarer Schwefel, Eisenmonosulfid und -Bisulfid sowie OBS) teilnehmen. Umwandlungen der beteiligten Schwefelphasen sind in vielen Fällen Resultat bakteriell katalysierter Prozesse, die zumeist entlang von Redoxgradienten verlaufen. Bei solchen Reaktionen (Reduktion, Oxidation und häufig Disproportionierung) kommt es zu signifikanten kinetischen Isotopenfraktionierungen, die in der Anreicherung des leichten ^{32}S im Produkt resultieren.

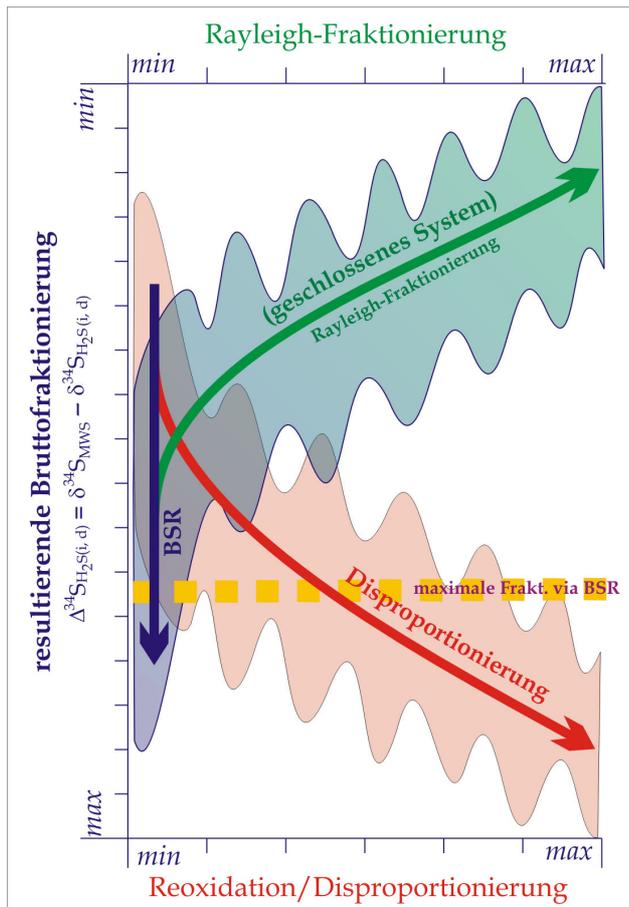


Abbildung 3.8: Schematische Abbildung der wesentlichen schwefeldiagenetischen Prozesse und deren Auswirkungen auf die insgesamt gemessene Fraktionierung im Sulfid. Die Achsen markieren qualitative Ausprägungen. Die gefärbten Felder geben qualitativ die diagenetischen Pfade (retrograd = Rayleigh-Destillation im geschlossenen System sowie prograd = BSR + Disproportionierungsprozesse, der reoxidierten Schwefelintermediate) und die mit ihnen assoziierte resultierende Bruttofraktionierung wieder.

nach Resultat zweier diagenetischer Pfade. Der Verlauf der gefärbten Flächen deutet an, dass die beiden gegensätzlichen Prozesse (Rayleigh-Fraktionierung und Disproportionierung) nur dann von einander isotopengeochemisch zu unterscheiden sind, wenn die Fraktionierungswerte am jeweiligen Ende der Skala liegen. Die gewellten Grenzen der Felder symbolisieren den im wesentlichen unbekanntem Grad ihrer Ausprägung.

Die BSR wird über anaerobe Bakterien vollzogen, welche auf metabolisierbares organisches Material (OM_m) und Meerwassersulfat angewiesen sind. Das Ausmaß der Fraktionierung ist im wesentlichen von physiologischen Faktoren abhängig und kann in natürlichen Milieus, in denen Konsortien von Sulfatreduzierern unterschiedlicher phylogenetischer Zugehörigkeit leben, nicht pauschal quantifiziert werden. Auch die in fossilen Sedimenten fixierten Eisensulfide und der organisch gebundene Schwefel überliefern diese Schwefelisotopie ohne größere Fraktionierungen, so dass diese als Proxy für die schwefeldiagenetischen Prozesse, die vor ihrer Bildung stattgefunden haben, dienen können.

Ganz besonders prominent in dieser Hinsicht ist die im marinen Milieu häufige bakterielle Sulfatreduktion (mit Fraktionierungen zwischen 4 und 46‰) und die bakterielle Disproportionierung, die weitere Fraktionierungen bis zu einer Gesamtfraktionierung von 70‰ beinhalten kann. Die Verschiebung der Schwefelisotopensignatur zu positiveren Werten ist mit der Limitierung von Sulfat im Porenwasser verknüpft, wenn der Austausch mit der Wassersäule verhindert ist (Rayleigh-Fraktionierung). Generell zeichnen die Schwefelisotope des Pyrit und OBS aufgrund der Rayleigh-Destillation also einen retrograden Pfad, der sukzessiven Anreicherung des schweren Schwefels (^{34}S) im initialen H_2S_i und einen prograden Pfad der Anreicherung des leichten Schwefels (^{32}S) im H_2S , der aus der BSR und Disproportionierung herrührt, nach. Abbildung 3.8 soll dies verdeutlichen: Ein gegebener Fraktionierungswert, der sich aus der Subtraktion des Sulfid-Isotopenwertes (Produkt) vom Sulfat-Isotopenwert (Edukt) errechnen lässt, ist aller Wahrscheinlichkeit

Für die Pyrit- und OBS-Bildung selber müssen reaktive Phasen, das sind Eisen (Fe_r) und organisches Material (OM_r), vorhanden sein. Beide Schwefelbindungstypen weisen nach bisherigen Erkenntnissen eine unterschiedliche Isotopie auf, die aus den differierenden Schwefelquellen und deren Isotopensignaturen herrührt, aus denen jene gebildet wurden. Welche Schwefelquelle für die Bildung der jeweiligen sedimentären Schwefelbindungstypen verantwortlich ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die derzeit noch weiterer Erforschung bedürfen. Ein wichtiger Kontrollmechanismus dürfte aber die Verfügbarkeit der jeweiligen Reaktionsteilnehmer sein und deren variable Affinität miteinander eine Reaktion einzugehen. Generell scheinen reaktive Eisenphasen eine höhere Reaktivität zur Anbindung an H_2S aufzuweisen als OM_r . Auf der anderen Seite reagieren Polysulfide bevorzugt mit OM_r . Auch der Beitrag assimilierten Schwefels in den Pool des OBS ist ein weiterer strittiger Punkt. Konsens herrscht hingegen in der Einschätzung, dass beide Schwefelbindungstypen frühdiagenetisch gebildet werden.

3.2 Aspekte des globalen, exogenen Schwefelkreislaufs

Der exogene Schwefelhaushalt ist durch eine Redox-Balance zwischen Sulfat und sedimentär fixierten Schwefelspezies gekennzeichnet. An den sedimentären Redoxreaktionen sind, wie in den obigen Kapiteln eingehend ausgeführt wurde, organische Materie sowie Sulfat die hauptbeteiligten Konstituenten. Ferner ergibt sich ein großer Einfluss des Sauerstoffs. Zum einen beeinflusst O_2 die Position und Ausdehnung der Redoxsprungschicht im Sediment oder der Wassersäule und damit die Verfügbarkeit reaktiver OM für die Sulfatreduzierer. Zum anderen hat der $p\text{O}_2$ einen Einfluss auf die chemische Verwitterung auf den Kontinenten, und reguliert damit die Zufuhr von zu Sulfat oxidierten Sulfiden sowie von Nährstoffen in die Ozeanbecken (u.a. Holser et al., 1989; Petsch & Berner, 1998; Berner, 1999). Neben der rein biologischen, sedimentären Schwefelbildung sind aber auch Sulfidbildungen in Verbindung mit starkem Vulkanismus bekannt. Im hier untersuchten Zeitraum kommt dafür insbesondere die Zeit vom Devon bis ins untere Karbon in Betracht (Eremin et al., 2002). Auch der Eintrag (oder Austrag) von Schwefel an deep-sea vents hat gemäß jüngeren Studien einen starken Einfluss auf den globalen Schwefel-Haushalt. So schätzen Wheat & Mottl (2000), dass im Bereich der mittelozeanischen Rücken 35% des jährlichen Schwefelaufkommens, der über die Flüsse in die Ozean eingetragen wird, wieder dem Meerwasser entzogen wird.

Der langzeitliche, exogene Schwefelkreislauf kann mit Hilfe eines Box-Modells nach Holser et al. (1989) beschrieben werden (vgl. Abb. 3.9). Über geologische Zeiträume repräsentiert biologisch gebildeter Schwefel (i.e. Pyrit und OBS, sowie AVS und elementarer Schwefel in geringeren Quantitäten) die Hauptsenke von im Meerwasser gelöstem Sulfat. Die Bedeutung dieser Senke ist wiederum von der Verfügbarkeit an biologisch produktiven Zonen abhängig, da dort die Sulfataufzehrung in Verbindung mit der BSR besonders intensiv ist (Petsch & Berner, 1998). Durch die Präzipitation von Sulfaten und deren Fixierung in evaporitischen Gesteinen (vor allem Gips und Anhydrit) ergibt sich eine zusätzliche

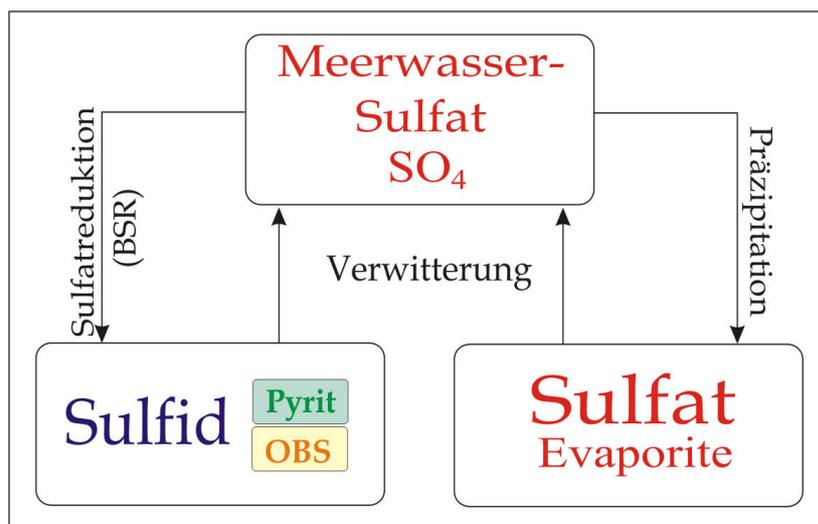


Abbildung 3.9: Kompartimente des globalen, exogenen Schwefelkreislaufes. Verändert nach Holser et al. (1989).

Austragsfunktion für Meerwassersulfat. Die Kristallisation der Sulfate in Evaporiten erfordert allerdings geographische und klimatische Bedingungen, die auf der Erde im Phanerozoikum sehr heterogen verteilt waren. Die Verwirklichung solcher Bedingungen zeigt eine intensive Querverbindung mit dem zum jeweiligen Zeitpunkt herrschenden tektonischen Regime. Daher sind Evaporitbildungen in der geologische Vergangenheit episodisch verlaufende Prozesse. Nach numerischen Modellen von Railsback (1992) ergeben sich für das Phanerozoikum ganz erhebliche Variationen der Evaporitakkumulation, die im Zusammenhang mit der zeitlichen Änderung der hypsographischen (bzw. Land-Meer-)Verteilung zu sehen sind.

Eintragsfunktionen werden im wesentlichen über die kontinentale Verwitterung (i.e. Oxidation) von Sulfiden und Sulfaten mediiert. Sowohl durch den Prozess der Pyritoxidation als auch durch die Oxidation organischer Materie wird Sauerstoff konsumiert, und der pO_2 sinkt. Es sei denn, die Oxidation und die O_2 -Konsumierung wird über die Einbettung von OM und Pyrit/OBS sowie über die photosynthetische Sauerstoffbildung ausgeglichen. Diese gekoppelten Prozesse sind über die folgenden Reaktionsgleichungen nach Berner (1999) darstellbar:

(a) Photosynthese \leftrightarrow Oxidation von OM:



(b) Pyritbildung \leftrightarrow Pyritoxidation (terrestrisch):



Hierbei repräsentiert das CH_2O in Gl. 3.12 die allgemeine (generische) Form der organischen Materie. Die Redoxbeziehung zwischen Kohlenstoff (OM) und Schwefel führt unter Betrachtung von langen Zeitskalen zu einer negativen Korrelation der Isotopensysteme ($\delta^{13}C$ versus $\delta^{34}S_{MWS}$) (Veizer et al., 1980; 1999). Diese ist Resultat einer Isotopendiskriminierung, die sich aufgrund der Verwitterung und Einbettung isotopisch leichten organischen Kohlenstoffs

bei gleichzeitiger Anreicherung schweren Kohlenstoffs im oxidierten Reservoir ergibt. Umgekehrt wird durch eine verstärkte Oxidation von Sulfiden, die an leichtem ^{32}S angereichert sind, eine verstärkte Anreicherung an ^{32}S im gelösten Sulfat einhergehen.

Einträge und Austräge in und aus den Schwefelkompartimenten sind isotopengeochemisch charakterisierbar. Durch den bevorzugten Verbrauch von leichtem ^{32}S im Zuge der BSR (s.o) wird es zu einer relativen Anreicherung des schweren ^{34}S im marinen Reservoir des Sulfates kommen. Die Präzipitation von Evaporiten führt hingegen zu keinen merklichen Isotopenvariationen im Sulfat des Meerwassers, da im Verlauf der Evaporation nur eine vernachlässigbar geringe Isotopenfraktionierung eintritt. Der Eintrag von Sulfat, das zu einem variablen aber sehr wahrscheinlich hohen Anteil aus oxidierten Sulfiden resultiert, wird mutmaßlich zu einer Erniedrigung im $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Meerwassersulfates führen, da Sulfide eine deutlich negative Isotopensignatur tragen (vgl. detaillierte Ausführungen im Kap. 3.1). Aufgrund dieser Erkenntnis lässt sich eine Isotopenmassenbilanz aufstellen und mit dieser die zeitliche Veränderung der beiden Hauptreservoirs des Schwefelkreislaufs charakterisieren.

4 Herkunft, Stratigraphie und Charakteristik der beprobten Sedimente

4.1 Herkunft

Dieses Kapitel gibt vornehmlich einen visuellen Überblick über die Herkunft und stratigraphische sowie paläogeographische Verbreitung der untersuchten

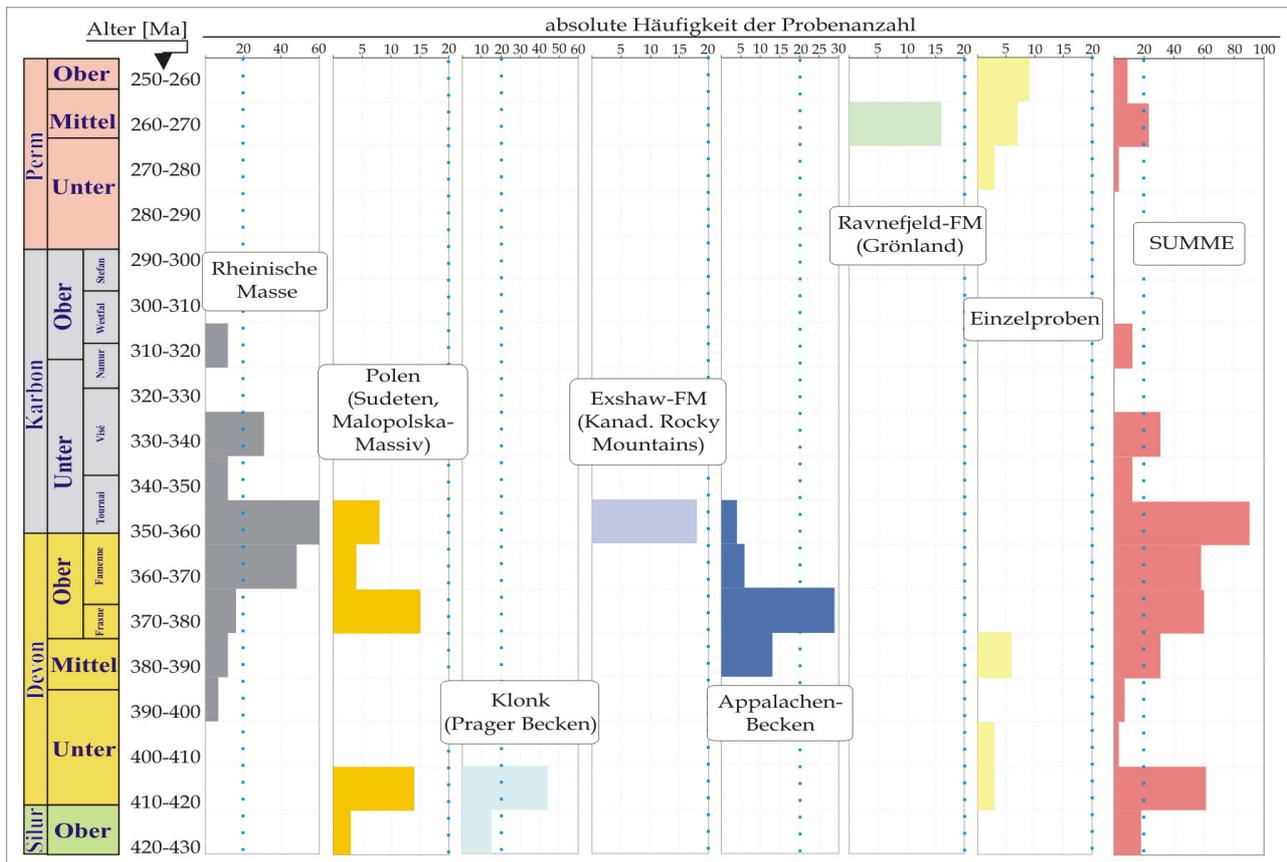


Abbildung 4.1: Übersicht über die großregionale Herkunft, Anzahl und Stratigraphie der bearbeiteten Gesamtgesteinsproben. Probenanzahl unter $n = 15$ wurden als Einzelproben eingestuft. Bei den Häufigkeiten liegen für jede Großregion unterschiedliche Skalierungen vor. Zur besseren Orientierung sind jeweils bei $n=20$ Proben Markierungen eingefügt.

Gesamtgesteinsproben (vgl. Abb. 4.1 und 4.2). Wie dem folgenden Kapitel noch im Detail zu entnehmen ist, wurden zwei Probensätze bearbeitet: (a) Gesamtgesteinsproben: Diese wurden auf Pyrit- und organisch gebundenen Schwefel sowie Elementgehalten hin untersucht. (b) Brachiopodenschalen: Dieser zweite Probensatz aus isolierten Brachiopodenschalen wurde auf die Schwefelisotopie von Spurensulfaten im Kalzit-Gitter untersucht. Diese Proben stammen ausschließlich aus dem Devon. Sie sind biostratigraphisch einstuftbare Einzelproben aus verschiedenen Ländern und dortigen Profil-Lokalitäten. Im wesentlichen stammen diese aus Marokko (Anti-Atlas), Spanien (Kantabrisches Gebirge), China (Guanxi und Hunan) sowie den USA (Iowa). Sie sind freundlicherweise von Herrn Robert van Geldern (Erlangen) zur Verfügung gestellt worden. Nähere Angaben zur Stratigraphie dieses Datensatzes sind dem Anhang zu entnehmen.

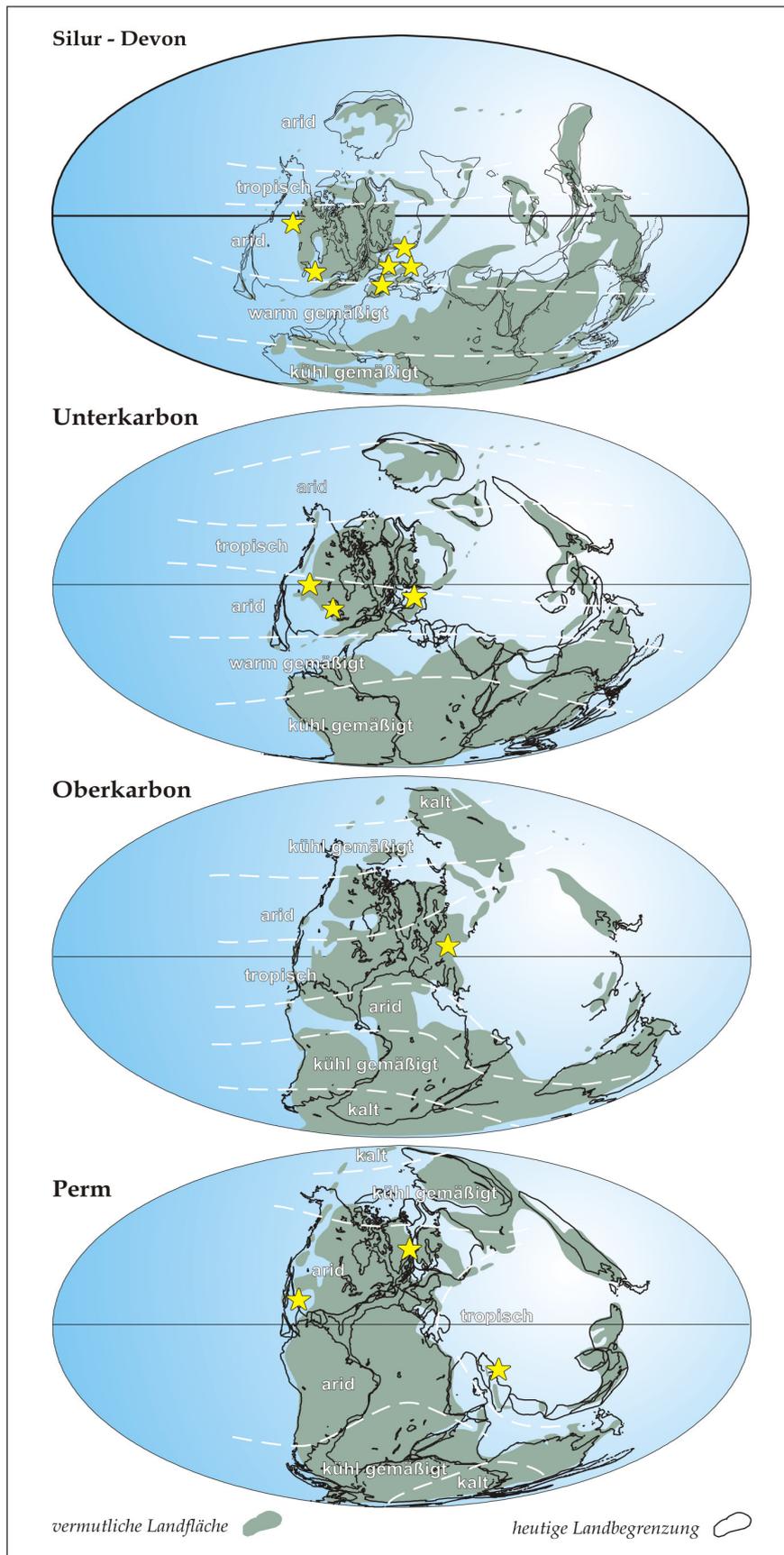


Abbildung 4.2: Paläogeographische Situation(en) der Beprobungszeiträume. Gelbe Sternchen markieren beprobte Lokalitäten. Karten verändert nach Scotese (2003).

Für die Erfassung des Gesamtgesteinsdatensatzes sind zum großen Teil Bohrkern- und Aufschlussproben aus Zentraleuropa verwendet worden. Somit stammen gut 40% der Proben aus Deutschland vornehmlich aus devonischen- und karbonischen Schichten. Diese wurden vom Geologischen Dienst Nordrhein-Westfalen (Krefeld) durch Herrn Hartkopf-Fröder dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Dieser Datensatz umfasst eine Vielzahl an Bohrungen (näheres s. Anhang). Eine kleinere Probenmenge ist von Herrn Gielisch (Deutsche Montan Technologie, DMT, Essen) bereitgestellt worden. Marine Ablagerungen des Perm wurden im Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelses (Kopenhagen) beprobt. Weitere Einzelproben aus diesem Zeitraum stammen aus dem Iran und den USA und wurden von Herrn Christoph Korte (Bochum) zur Verfügung gestellt. Von Herrn Strauß standen bereits pulverisierte Proben aus dem Appalachen-Becken und von der Exshaw-Formation (Alberta, Kanada) sowie dem Silur/Devon-Grenzprofil Zdanow (Sudeten, Polen) zur Verfügung; teilweise lagen auch schon Analyse-Daten vor. Ein weiterer Anteil an Gesteinsproben aus dem Appalachen-Becken stammt von Herrn Kuhn (Erlangen). Bohrkernproben aus der Typlokalität des Silur/Devon Grenzbereiches aus Klonk (Prager Becken) sind durch Herrn Suchy und Herrn Hladil (Geological Institute, Academy of Sciences, Prag) zur Verfügung gestellt und beprobt worden. Aufschlussproben stammen aus Spanien (Einzelproben aus dem Devon der Östlichen Iberischen Ketten, Ansprechpartner Herr Carls), Polen (Kowala und Malopolska Massiv; Ansprechpartner Herr Paszczkowski, Krakau sowie Herr Racki) sowie dem Devon des östlichen Sauerlandes (Ansprechpartner M. Piecha, Geologischer Dienst, NRW). Nähere Angaben zur Herkunft und Stratigraphie der einzelnen Proben sind dem Anhang zu entnehmen.

4.2 Stratigraphische Verteilung und Einordnung

Die Beschaffung der Proben ist im wesentlichen auf einen guten Erhaltungszustand, eine hohe Anzahl und kurzfristige Verfügbarkeit ausgerichtet gewesen. Die weitaus meisten Proben sind daher Bohrkernproben, da diese ein hohes Maß an Frische garantieren. Zudem ist ihre Beprobung relativ leicht durchzuführen. Verfügbare marine Ablagerungen des Ober-Karbon, aber vor allem des Perms, sind in der erdgeschichtlichen Überlieferung und somit in verfügbaren Gesteinsproben stark unterrepräsentiert. Aus diesem Grund ist eine Probenhäufung aus dem Devon und Unter-Karbon evident (s. Abb. 4.1).

Für die Bohrkernproben des Geologischen Dienstes NRW und der DMT lagen Schicht- bzw. Formationsunterteilungen vor, die mit Hilfe der Conodonten-Zonierung und Alterseinstufung von Weddige (1998a, 1998b, 2000) oder nach Harland et al. (1990) in absolute Alter der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland - im folgenden kurz STD 2002 (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002) konvertiert worden sind. Bei den zur Verfügung gestellten Proben wurde der stratigraphischen Einstufung des jeweiligen Bearbeiters gefolgt (meist auf Biozonen-Niveau, teilweise auf Formations- bzw. Schicht-Niveau) und dann in die absoluten Alter gemäß der STD 2002 umgerechnet.

4.3 Lithologische Charakteristika

Die lithologischen Charakteristika des beprobten Materials lassen sich wie folgt beschreiben: Die Mehrzahl der Gesteine besteht aus feinklastischen, dunkel gefärbten Sedimenten mit hohem TOC-Anteil. Bevorzugt wurden Proben, die schon deutlich sichtbare Pyritkristalle (fein verteilt aber auch knollig oder in Lagen) aufwiesen. Dies geschah in erster Linie, um mit Sicherheit ausreichende Mengen an Schwefel für die Isotopenuntersuchung zu erlangen. Ebenfalls gelangten auch Karbonate bzw. karbonatreiche Gesteine zur Untersuchung. Diese enthalten erfahrungsgemäß aber nur dann ausreichende Konzentrationen an Pyrit und OBS, wenn bei einer dunkleren Färbung auch ein höherer Gehalt an organischem Kohlenstoff zu erwarten ist. Somit wurde es vermieden, reine, weiße Karbonatgesteine zu verwenden. Nähere Angaben zu den Elementgehalten (S, C, Fe etc.) und der Isotopie können dem Anhang oder dem Kapitel 6 entnommen werden. Die Verfahren zur Extraktion der Schwefelspezies und der Analyse der Elementgehalte sowie der Schwefelisotopie sind im folgenden Kapitel 5 beschrieben.

5 Methoden

Dieses Kapitel beschreibt zum einen die Auswahl der beprobten Gesteine, die auf sie angewendeten chemischen Analysemethoden (Elementchemismus, Schwefelisotopie), zum anderen die auf die gewonnenen Messdaten angewandten Datenanalysemethoden. Ferner

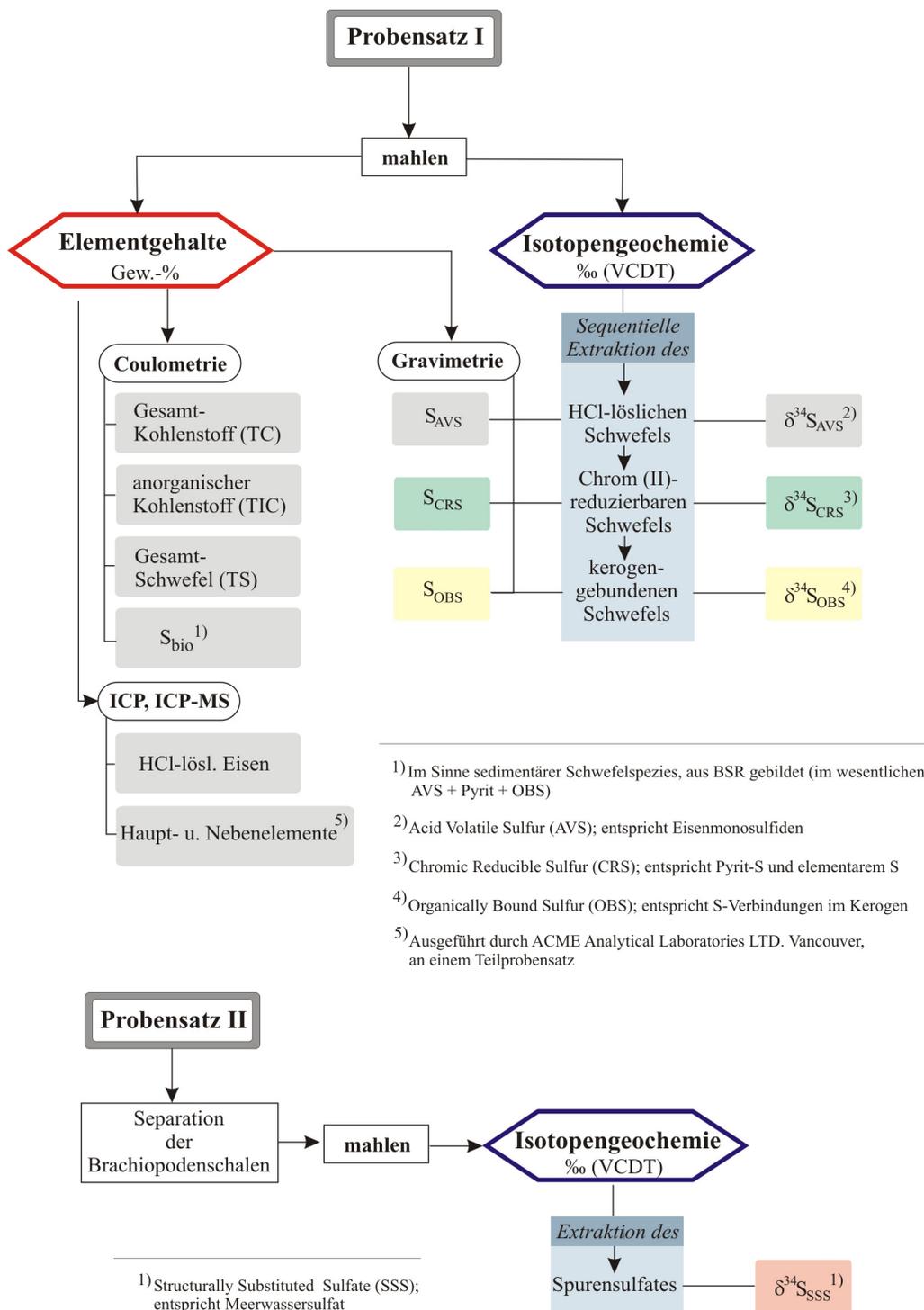


Abbildung 5.1: Übersicht über die angewandten Analyse-Methoden.

wird auf die Auswahl der Literaturdaten eingegangen. Oben abgebildetes Flussdiagramm (Abb. 5.1) gibt einen Überblick über die durchgeführten Analysen.

5.1 Probenauswahl und Bearbeitung

Grundsätzlich standen zwei unterschiedliche Probensätze zur Bearbeitung zur Verfügung (vgl. Kap. 4). Der erste beinhaltet Gesamtgesteinsproben aus dem gesamten Untersuchungszeitraum, die auf die Schwefelisotopie von Pyrit und OBS sowie Elementkonzentrationen (S, TOC, TIC, Fe_{HCl}) hin untersucht worden sind. Der zweite Probensatz beinhaltet Brachiopodenschalen für die Untersuchung des Spurensulfates und der Schwefelisotopie (vgl. Abb. 5.2).

Bei den weitaus meisten Gesamtgesteinsproben handelt es sich wie schon erwähnt um Bohrkernproben. Sie wurden mit einem Stahlmörser vorzerkleinert. Die z.T. mit der ehemaligen Bohrspülung kontaminierten Randbereiche des Bohrkerns wurden entnommen und nicht weiter verwendet. Anschließend erfolgte die Pulverisierung mit Hilfe einer Wolfram-Karbid-Scheibenschwingmühle. Aufschlussproben sind vor der Pulverisierung von vorhandenen Verwitterungskrusten befreit worden. Es wurde darauf geachtet, homogene Bereiche der Gesteine zu verwenden. Der Grund für diese Auswahl liegt auf der Hand: Bei

Tabelle 5.1: Übersicht über die durchgeführten Analysen (Auswahl der wichtigsten Typen) und deren Anzahl.

<i>Analysentyp</i>	<i>Anzahl der Proben</i>	<i>Schnittmengenauswahl</i>			
Isotopenuntersuchungen					
(a) $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	250	○	○	○	
(b) $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$	220	○	○	○	
Elementaranalysen (Auswahl)					
(c) Sulfidschwefel	350	○	○	○	
(d) Organ. Kohlenstoff	260	○	○	○	
(e) Reaktives Eisen	310	○	○	○	
(f) Haupt- u. Nebenelemente	97				○
Probenzahl aus Schnittmenge		200	215	140	99

einem Lithologiewechsel von Karbonat zu Tonstein, sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für Pyritschwefel wahrscheinlich nicht miteinander vergleichbar, da Karbonate durch Eisenlimitierung gekennzeichnet sein können (Bein et al., 1990) und somit eventuell sogar gar kein Eisensulfid

zur Verfügung steht, dafür aber eventuell organisch gebundener Schwefel. Die Folge ist ein Vergleich der Pyritschwefel-Isotopie aus dem feinklastischen Sediment mit der Schwefelisotopie des OBS aus dem Tonstein *und* dem Karbonat.

Einerseits aufgrund der hohen Anzahl an Proben, andererseits wegen der begrenzten Gesteinsmenge pro Probe konnte letztlich nicht der komplette Umfang der geplanten Messparameter an allen Einzelproben ermittelt werden (vgl. Tab. 5.1). Es wurde versucht, an jeder Probe mit bekanntem Schwefel-Isotopenwert für Pyrit oder organischem Schwefel die vorrangig wichtigen Konzentrationen für biologischen Schwefel (i.e. operativ der bei 1000°C freigesetzte Schwefel in Form von pyritisch- und organisch gebundenem Schwefel), des organischen Kohlenstoffs (TOC), anorganischen Kohlenstoffs (TIC) sowie des HCl-löslichen Eisens zu ermitteln. Die Schnittmenge der an jeder Probe bestimmten o.g. Parameter bildet den Kerndatensatz dieser Arbeit. Ein Subset dieses Kerndatensatzes (n=99) wurde wiederum abgetrennt, um ihn auf Neben- und Hauptelemente hin zu untersuchen.

5.2 Messanalytik

5.2.1 Kohlenstoffgehalte

An den Proben wurde der Gesamtkohlenstoffgehalt (total carbon: TC) und der Gehalt des anorganischen Kohlenstoffs (total inorganic carbon: TIC) gemessen (siehe Anhang 1). Diese Daten wurden mit Hilfe eines CS-Mat 5500 der Firma Ströhlein ermittelt. Der TC-Gehalt einer Probe wurde durch Verbrennung der Probe bei einer Temperatur von 1350°C und nachfolgender Infrarotmessung des freigesetzten CO₂ ermittelt. Für diese Analyse wurden zwischen 60 und 80 mg Probe in Porzellanschiffchen eingewogen, die zuvor ausgeglüht wurden, um Kohlenstoffanteile der Keramik zu entfernen.

Zur Ermittlung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes (TIC) wurde ebenfalls die gleiche Menge Probenmaterial eingewogen. Das CO₂ wurde durch Reaktion mit 10%-iger Salzsäure aus dem Probenmaterial freigesetzt und ebenfalls infrarot-spektroskopisch gemessen. Als Standard wurde in beiden Fällen CaCO₃-Pulver verwendet, welches einen TC-Gehalt von 12% besitzt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (total organic carbon: TOC) kann durch Subtraktion errechnet werden.

$$TC(\text{Gew.} - \%) - TIC(\text{Gew.} - \%) = TOC(\text{Gew.} - \%) \quad [5.1]$$

5.2.2 Schwefelgehalte

Neben der Analyse des Kohlenstoffs wurde auch der Schwefelgehalt mittels des CS-Mat untersucht. Dazu wurde zwischen 80 und 100 mg Probenmaterial in Porzellanschiffchen eingewogen. Durch die Höhe der Verbrennungstemperatur können die Konzentrationen von sulfatisch- und nicht-sulfatisch gebundenem Schwefel separat ermittelt werden. Bei 1000°C werden die nicht-sulfatischen Schwefelbindungsformen freigesetzt (im folgenden als S_{bio}

bezeichnet). Bei 1350°C wird der gesamte Schwefel der Probe (TS, total sulfur) freigesetzt. Darin enthalten sind dann auch die Sulfate (so weit verfügbar: Gips oder Bariumsulfat).

5.2.3 Gehalte an HCl-löslichem Eisen

Unter HCl-löslichem Eisen versteht man solche Fe-Bindungsformen, die unter Salzsäurebehandlung löslich sind (Canfield, 1989). Die Extraktion ging folgendermaßen vonstatten: Zunächst wurden 500 mg Probenpulver in Glaskolben eingewogen. Nach Zugabe von 20 ml 1N kalter Salzsäure (HCl) wurden die Glaskolben für 24 Stunden auf einen Rütteltisch gestellt. Anschließend wurde das Probenpulver abfiltriert. Die Bestimmung des Eisengehaltes des Filtrates erfolgte mit Hilfe der Induktiv-gekoppelten-Plasma-Spektroskopie (ICP) im Labor für Angewandte Geologie am Geologisch-Paläontologischen Institut.

5.2.4 Elementaranalysen der Haupt- und Nebenelemente

Analysen der Haupt- und Nebenelemente sind nicht durch den Bearbeiter sondern durch ein kommerzielles Labor, dem ACME Analytical Laboratories Ltd, Vancouver, durchgeführt worden.

5.2.5 Extraktion des Schwefels für die Massenspektrometrie

Es wurden an der jeweiligen Probe drei Schwefelbindungstypen extrahiert und für die Schwefel-Isotopenmessung vorbereitet: der salzsäurelösliche Schwefel (AVS), der chromreduzierbare Schwefel (CRS) und der organisch gebundene Schwefel (OBS). CRS entspricht dabei der Summe aus Pyritschwefel und elementarem Schwefel.

Die Schwefelpräparation erfolgte in einem sequentiellen Extraktionsverfahren nach Hall et al. (1988) (vgl. Abb. 5.2 u. 5.3), bei der schrittweise die im Sediment befindlichen Schwefelbindungsformen nacheinander extrahiert werden. Die Extraktion beginnt mit AVS (acid volatile sulfur - salzsäurelöslicher Schwefel, Eisen-Monosulfid), welcher in dem bearbeiteten Probenmaterial quantitativ keine Rolle spielte, gefolgt vom chromreduzierbaren Schwefel (Pyritschwefel, elementarer Schwefel) und organisch gebundenem Schwefel. Mit Salzsäure bzw. Chrom(II)-Chlorid-Lösung wurde der in der Probe befindliche gewünschte Schwefelbindungstyp als H₂S-Gas extrahiert und mit einem kontinuierlichen Stickstoff-Gasstrom durch eine Waschflasche in ein Fällungsgefäß überführt, das mit 3%-iger Zink-Acetat-Lösung gefüllt war. Dort wird sämtliches H₂S als Zinksulfid ausgefällt (weißer Niederschlag). Diese Lösung wird zusammen mit 10 ml 1 molarer Silbernitrat-Lösung in ein Becherglas überführt, so dass Silbersulfid (Ag₂S) ausfällt. Durch einen Siedeprozess verklumpt das Silbersulfid und das Präzipitat kann in einem 45µm Zellulose-Nitrat-Filter abfiltriert werden. Abschließend wurde der Filterkuchen mit 5%-iger Essigsäure gewaschen, bevor dieser im Trockenschrank getrocknet worden ist.

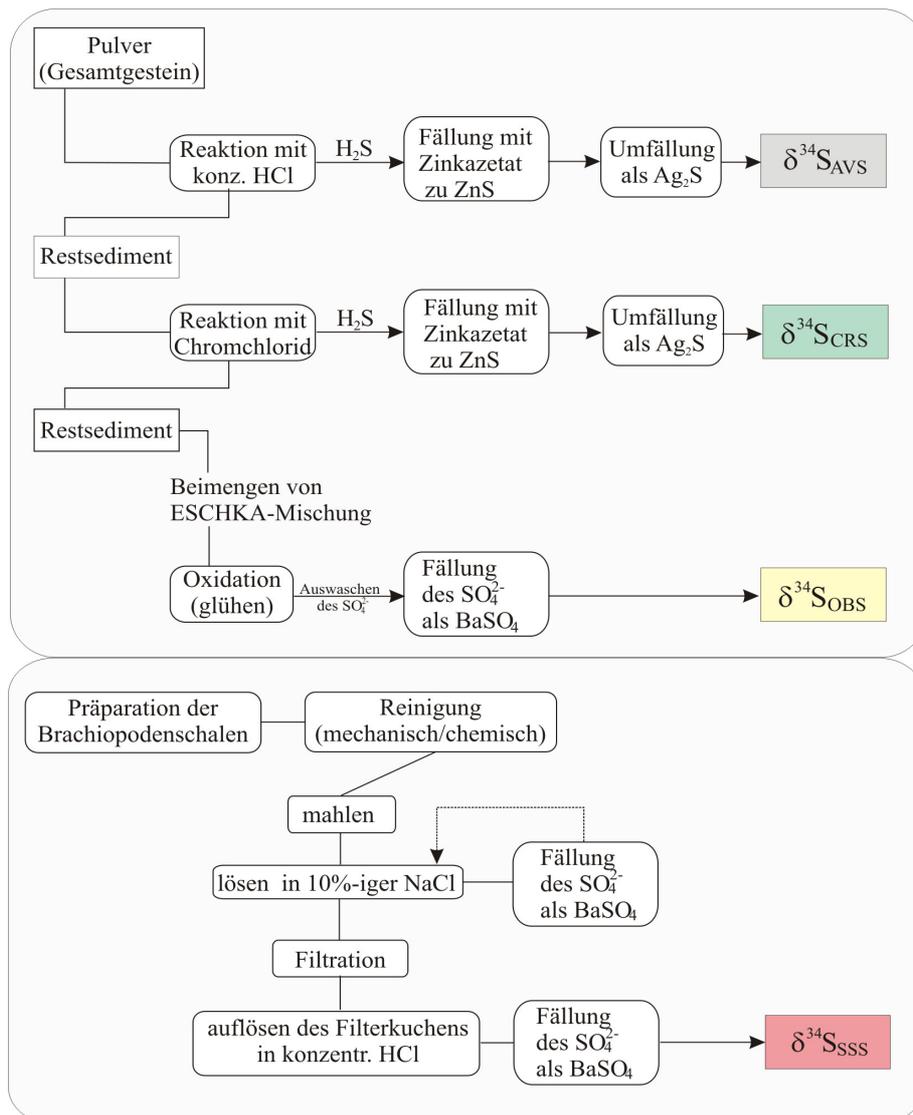


Abbildung 5.2: Oben: Schema der sequentiellen Schwefelextraktion von Gesamtgesteinsproben. Unten: Schema der Extraktion von Spurensulfaten aus Brachiopodenschalen.

Um AVS zu extrahieren, müssen die Proben unter Zugabe von kalter Salzsäure eine Stunde lang reagieren. Danach wird das Fällungsgefäß mit dem Zinksulfidniederschlag gewechselt bzw. gereinigt.

Um den chromreduzierbaren Schwefel zu extrahieren, gibt man reduzierte Chromlösung (CrCl_2) in den Kolben (Canfield et al., 1986). Die Reaktion sollte unter Siedetemperatur zwei Stunden lang erfolgen. Der Schwefel fällt ebenfalls als ZnS -Niederschlag aus und wird nach Umfällung als Ag_2S abfiltriert.

Für die Extraktion des OBS filtrierte man das Restsediment aus dem Reaktionskolben über große Rundfilter ab und trocknet es. Während der Filtration muss das Probengut kräftig gewaschen werden, damit eventuell noch vorhandene Sulfate herausgelöst werden. Diese sind wasserlöslich. Wenn das Material getrocknet ist, wird es vom Filter entfernt, zu Pulver gemahlen und in einen Porzellan-Schmelztiegel gegeben. Hinzu kommt die dreifache Menge

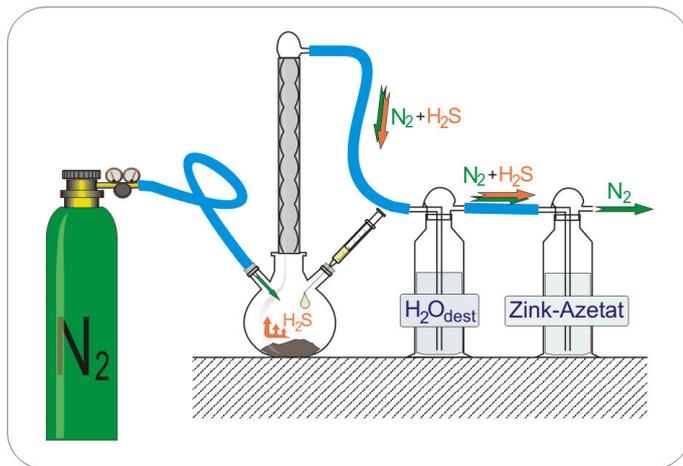


Abbildung 5.3: Versuchsaufbau zur sequentiellen Schwefel-extraktion.

an ESCHKA[®]-Mischung^{*)} (ASTM, 1977). Beides wird homogen vermischt und mit der 1,5-fachen Menge der Probe an ESCHKA[®] überschichtet. Die Reaktion (Oxidation aller Schwefelphasen) erfolgt im Muffelofen bei 800°C für 2 ½ Stunden bei kontinuierlicher Aufheizung. Wenn die Proben abgekühlt sind, werden sie abfiltriert. Zunächst wird die feste Phase in Faltenfiltern gefangen und mit heißem Wasser ausgewaschen. Danach wird die Lösung mit dem gelösten Sulfat bis zum

Sieden auf eine Heizplatte gestellt, und dann Salzsäure (zum Absenken des pH-Wertes auf 2) und 8,5%-ige BaCl₂-Lösung hinzu gegeben. Die Bechergläser kommen erneut auf die Heizplatte (bei 70°C) und BaSO₄ fällt nach und nach über einen längeren Zeitraum als Niederschlag aus. Am nächsten Tag werden die Proben im 45µm Zellulose-Nitratfilter abfiltriert.

Für die Messungen von $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ wird jeweils eine geringe Menge (0,2 mg) der Filtrate zusammen mit Vanadiumpentoxid (V₂O₅), das zur Absenkung der Verbrennungstemperatur dient, in Zinnkapseln eingewogen. Diese werden dann in einem Elementaranalysator verbrannt und das freiwerdende SO₂ im Heliumstrom in das Finnigan Deltaplus[®] Massenspektrometer geleitet und dort analysiert. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in der üblichen Delta-Notierung gegen V-CDT (vgl. Kap. 3). Als internationale Standards wurden IAEA-S-2 ($\delta^{34}\text{S}=21,6 \pm 0,3\text{‰}$), IAEA-S-3 ($\delta^{34}\text{S}=-31,4 \pm 0,3\text{‰}$) und CdS ($\delta^{34}\text{S}=11 \pm 0,4\text{‰}$) sowie der Labor-Standard Ag₂S (Lab) ($\delta^{34}\text{S}=2,6 \pm 0,4\text{‰}$) eingesetzt.

Primär dient die Extraktion der sedimentären Schwefelspezies der massenspektrometrischen Untersuchung. Es ist jedoch auch möglich die verschiedenen Schwefelspezies in der Probe gravimetrisch zu quantifizieren.

An einem anderen Probenatz wurde das strukturell substituierte Spurensulfat aus den Brachiopodenschalen extrahiert. Es wurde folgendermaßen vorgegangen (vgl. Abb. 5.2): Die vorliegenden Brachiopoden wurden vom umgebenden Sediment befreit (mechanisch bzw. via Ultraschall-Behandlung im Wasserbad). Anschließend wurde mit einem Bohrer die Schale abgehoben bzw. ausgefräst. Nach der Pulverisierung wurde das Pulver in ein Becherglas gegeben und 10%-ige NaCl-Lösung zugeführt und 24 Stunden unter ständigem Rühren stehen gelassen. Auf diese Weise wird das gesamte lösliche Sulfat (Sulfatminerale z.B. aus der Oxidation von Pyrit) aus dem Probenpulver entfernt. Unter Zugabe von BaCl₂ wird dieses als BaSO₄ präzipitiert. Stellt sich heraus, dass solche Sulfate ausfallen, wurde dieser Schritt wiederholt, um sicher zu gehen, dass bei der erneuten NaCl-Lösung auch die restlichen Sulfate

*) Bei der Eschka[®]-Mischung handelt es sich um ein Gemisch Magnesiumoxid und Kalzium- bzw. Natriumkarbonat.

extrahiert werden. Das von Sulfaten befreite Pulver wurde mit konzentrierter Salzsäure aufgelöst und die unlösliche Fraktion via 45µm Zellulose-Nitratfilter aufgefangen und entfernt. Das Filtrat mit den gelösten strukturell gebundenen Spurensulfat wurde wiederum durch die Zugabe von BaCl₂ als BaSO_{4(SSS)} ausgefällt. Das Präzipitat wurde über Filtration mit einem Zellulose-Nitratfilter aufgefangen und stand für die massenspektrometrische Analyse zur Verfügung.

5.2.6 Reproduzierbarkeit und Methodenkritik

Die Reproduzierbarkeit der gravimetrischen Bestimmung der CRS- und OBS-Konzentrationen hat sich in einigen Fällen als relativ unbefriedigend herausgestellt (Abb. 5.4, Tab. 5.2). Diese Unsicherheit hat einen Einfluss auf die Größe von Nebenparametern, in denen die Konzentration für OBS oder CRS in die Berechnung eingehen (das sind im wesentlichen das S/C-Verhältnis, der DOP und der OBS-Anteil - vgl. dazu Kap. 5.4.1). Um dem Problem auf den Grund zu gehen, wurde ein eigener Standard aus verschiedenen Proben des Probensatzes

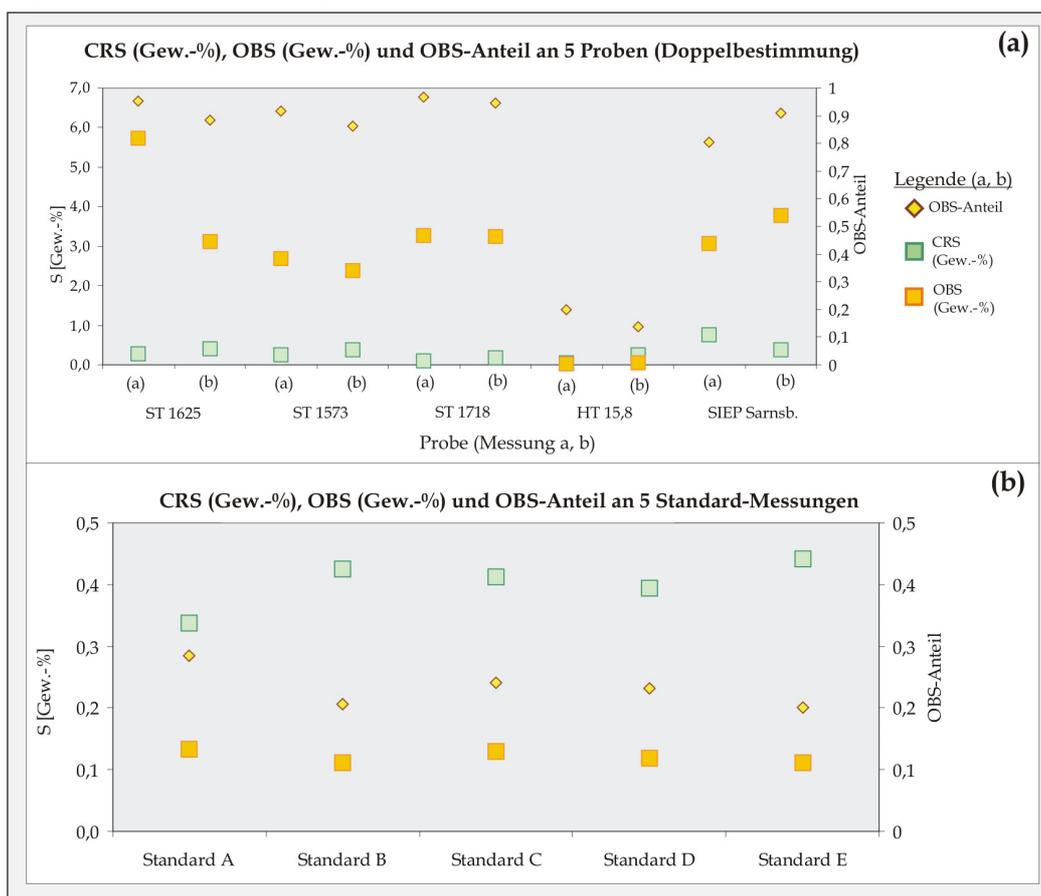


Abbildung 5.4: Variation der CRS- und OBS-Konzentrationen (und des daraus resultierenden relativen OBS-Anteils) an doppelt bestimmten Proben (oben) und der Mehrfachmessung eines Standards (unten). Beachte die unterschiedliche Skalierung der rechten Achsen (OBS-Anteil) in (a) und (b).

gemischt und an diesem Mehrfachmessungen der Schwefelkonzentrationen sowie der Schwefelisotopie durchgeführt. Ferner wurde ein Probensatz aus 7 Proben mit der Eschka-Methode behandelt um herauszufinden, bei welchem Extraktionsschritt die größten Fehler

offenbar werden. Abschließend wurde noch die Gesamtschwefel-Isotopie an diesen Proben gemessen.

Reproduzierbarkeit der Konzentrationsmessung: Zunächst ist deutlich sichtbar, dass an den Proben, deren Schwefelspezies in einer Doppelbestimmung quantifiziert worden sind, recht deutliche Abweichungen des CRS- und OBS-Gehaltes festzustellen sind (vgl. Abb. 5.4a). Dadurch, dass es sich beim Extraktionsverfahren um eine sequentielle Ausscheidung der Schwefelspezies handelt, müssten sich mutmaßlich auch Auswirkungen auf die Isotopie der beiden Spezies ergeben. Zur Erläuterung: Wenn nach der 1. Messung 6% CRS enthalten sind, in der 2. Messung aber 3% CRS, könnte im Extremfall in der zweiten Messung der nicht extrahierte Teil des CRS möglicherweise in der OBS-Fraktion enthalten sein. Die OBS-Fraktion ist bekanntlich nur ein operativ definierter Parameter, der die nach der Extraktion von AVS und CRS noch enthaltenen Rest-Schwefel-Phasen aufschließt. Es zeigt sich jedoch, dass die relativen Anteile der beiden Schwefelspezies bei jeder Messung in etwa gleich bleiben (vgl. in Abb. 5.4 den dort verzeichneten OBS-Anteil), selbst bei großen absoluten Konzentrationsunterschieden zwischen 1. und 2. Messung. Der erstellte Standard weist nun erheblich geringere absolute, wie relative Unterschiede in den Konzentrationen für OBS und CRS auf.

Tabelle 5.2: Übersicht über die Mittelwerte und Standardfehler der Laborstandards und des eigenen Standards bei den verschiedenen Analysen.

<i>Analysentyp</i>	<i>Sollwert</i>	<i>Mittelwert</i>	σ	<i>n</i>
Isotopenuntersuchungen (eigener Standard)				
		[‰]	[‰]	
$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	-	-16,0	$\pm 0,5$	18
$\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$	-	-16,9	$\pm 0,6$	18
Elementaranalysen (Laborstandards)				
	[%]	[%]	[%]	
S_{bio} (Coulometrie, 1000°C)	1,18	1,18	$\pm 0,03$	48
TS (Coulometrie, 1350°C)	1,18	1,17	$\pm 0,09$	37
TC (Coulometrie, 1350°C)	12,00	12,02	$\pm 0,35$	52
Elementaranalysen (eigener Standard)				
CRS (Nasschemie)	-	0,40	$\pm 0,04$	10
OBS (Nasschemie)	-	0,20	$\pm 0,01$	10
S_{bio} (Coulometrie, 1000°C)	-	0,26	$\pm 0,03$	27
TS (Coulometrie, 1350°C)	-	0,68	$\pm 0,01$	22
TC (Coulometrie, 1350°C)	-	4,58	$\pm 0,05$	16

Darüber hinaus lässt sich auch keine systematische Veränderung der Schwefel-Konzentration bei unterschiedlich hohen Einwaagen nachweisen (bei kleineren Einwaagen wirkt der

analytische Fehler stärker ein als bei großen Einwaagen) (vgl. Abb. 5.5a, b). Jedoch differieren die Einwaagen auch nicht besonders stark voneinander. Der Vergleich der Ergebnisse für die

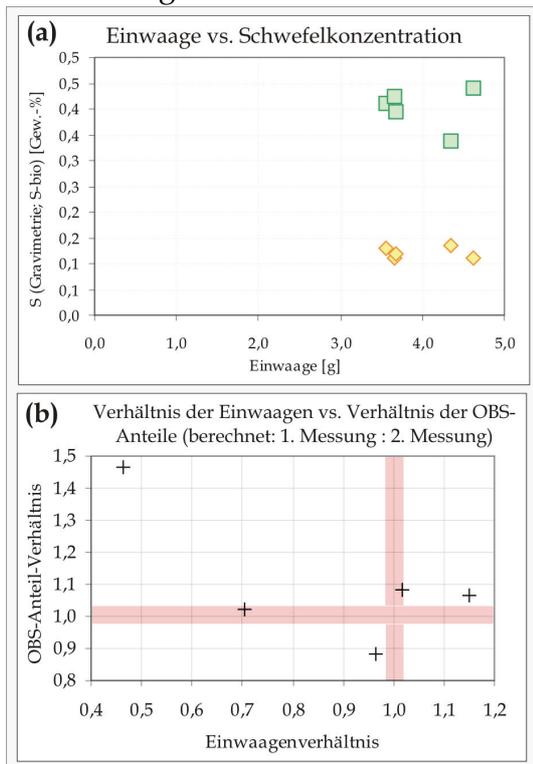


Abbildung 5.5: (a) Einwaage versus Ausbeute an Standard-Proben; grün: CRS, orange: OBS. (b) Auswirkungen veränderter Einwaage-Mengen (als Einwaageverhältnis) auf den relativen Anteil der Schwefelspezies bei Doppelmessungen.

doppelt analysierten Proben (aus Abb. 5.4a), bei der die Einwaage und der OBS-Anteil aus der ersten Messreihe mit den jeweiligen Ergebnissen aus der zweiten Messreihe ins Verhältnis gesetzt wurden (vgl. Abb. 5.5b) zeigt ähnliche Resultate. Durch eine veränderte Probenmenge ist, bis auf eine Ausnahme, keine signifikante, gerichtete Änderung auf das Verhältnis der relativen Anteile der Schwefelbindungstypen CRS und OBS festzustellen.

Vergleich der Gesamtschwefelanalytik: Mit Hilfe von Vergleichen der Analysemethoden, kann eventuell aufgezeigt werden, in welcher Methode größere Fehlerquellen liegen. Dazu wurde ein weiterer Probensatz herangezogen, an dem die Gesamtschwefel-Konzentration mittels ESCHKA[®]-Methode mit den Ergebnissen aus der Coulometrie (TS bei 1350°C) verglichen werden können. Unter der Annahme, dass die Coulometrie von allen hier angewendeten Methoden am zuverlässigsten arbeitet (Standardfehler: <0,1%, vgl. Tab. 5.2), liegt mit dem

TS-Wert dieser Methode ein Referenzwert vor. Nach Abb. 5.7a unterscheiden sich beide Methoden zur Gesamtschwefelmessung nicht wesentlich (geringe Abweichung von der 1:1-Linie). Es scheint sich über die Coulometrie ein leicht erhöhter TS-Wert anzudeuten, woraus sich ergibt, dass mit der ESCHKA[®]-Methode der Schwefel nicht vollständig aus der Probe extrahiert werden kann. Das Ergebnis hängt allerdings auch stark davon ab, wie gut ESCHKA[®] mit dem Probengut verrührt (homogenisiert) wird. Zusätzlich können bei der ESCHKA[®]-Methode häufiger Wägefehler das Ergebnis beeinflussen, da hier insgesamt drei Wägevorgänge nötig sind, im Gegensatz zur Coulometrie, bei der nur eine Wägung erfolgt.

Reproduzierbarkeit der Isotopenmessung: Abb. 5.6a, b zeigt Histogramme der Häufigkeiten der Isotopenwerte für CRS und OBS im selbst hergestellten Standard. Für beide Datengruppen gilt, dass sie normalverteilt sind ($p=0,88$ für $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ und $p=0,57$ für $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ - es wurde der Kolmogoroff-Smirnoff-Test angewendet). Die Standardabweichungen liegen für beide Werte bei 0,5‰ ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) bzw. 0,6‰ ($\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$) und sind damit höher, als bei synthetischen, hochreinen Labor-Standards (vgl. Kap. 5.2.5). Für Vergleiche zwischen der Isotopie von CRS und OBS in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration beider Schwefelspezies eignet sich dieser Standard aber leider nicht, da beide Isotopenwerte einander viel zu ähnlich sind (im Mittel: -16,9‰ bzw. -16,0‰) - ein Umstand, der vorher selbstverständlich nicht abzusehen war. Daher

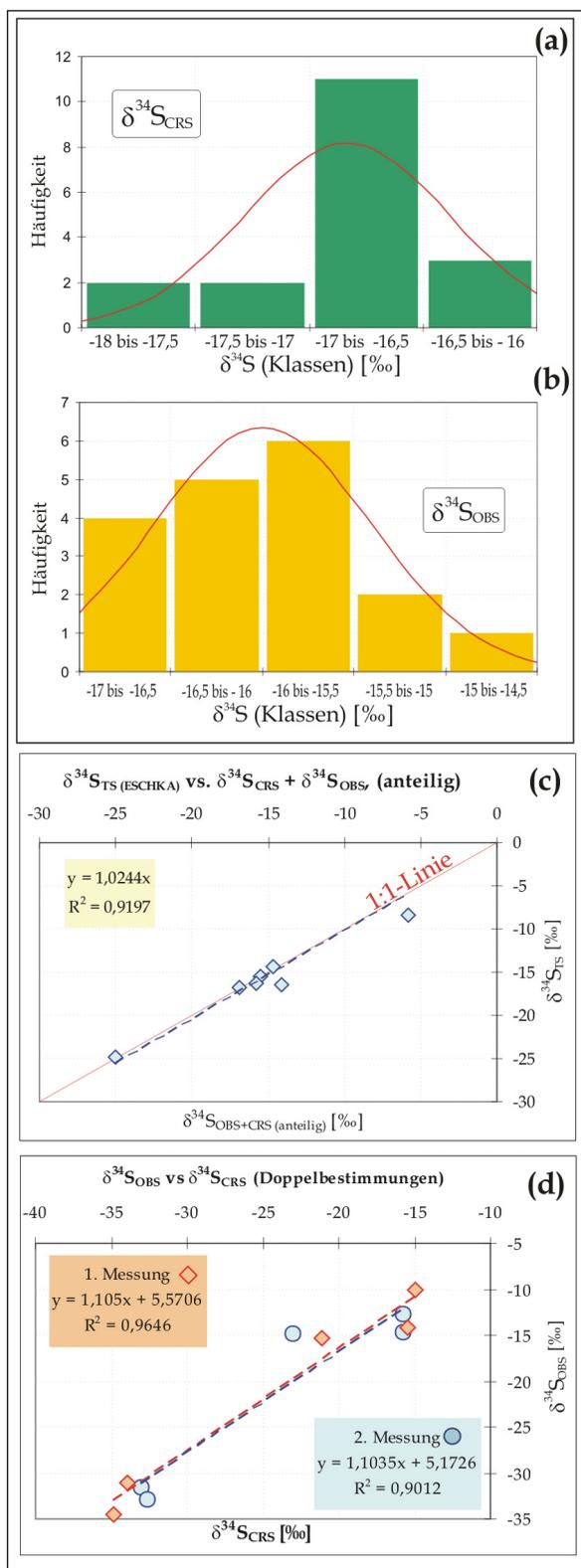


Abbildung 5.6: (a) und (b): Verteilung der Schwefelisotopenwerte des Standards. Die rote Kurve repräsentiert eine Normalverteilung der Daten. (c) $\delta^{34}S_{TS}$ vs. $\delta^{34}S_{TS(CRS+OBS)}$ -cross-plot. (d) $\delta^{34}S_{CRS}$ vs. $\delta^{34}S_{OBS}$ - cross-plot im Vergleich erster zu zweiter Messreihe.

wurde an einigen Proben die Isotopie des Gesamtschwefels (via ESCHKA[®]-Methode als BaSO₄-Präzipitat extrahiert) mit der *kalkulierten* Gesamtschwefel-Isotopie (berechnet aus den Isotopenwerten für CRS plus OBS multipliziert mit dem Faktor ihrer relativen Anteile) verglichen (vgl. Abb. 5.6c). An einem weiteren Datensatz wurden die Isotopien für OBS und CRS in Doppelbestimmungen ermittelt und gegenübergestellt (vgl. Abb. 5.6d).

Der berechnete Isotopenwert der Gesamtschwefelfraktion weicht nur äußerst wenig von der tatsächlichen Gesamtschwefel-Isotopie ab. Eine Abhängigkeit des Ausmaßes der Abweichung vom tatsächlichen Isotopenwert ist dabei nicht in Zusammenhang mit dem relativen Anteil einer der Schwefelspezies zu sehen. Allerdings muss einschränkend vermerkt werden, dass in vier der sieben Proben, die hier zusammengestellt sind, der OBS-Anteil größer als 0,8 ist, womit diese Fraktion gegenüber der CRS-Fraktion in der *berechneten* Gesamtschwefel-Isotopie eine überproportionale Bedeutung hat und $\delta^{34}S_{CRS}$ somit weniger ins Gewicht fällt. Der Vergleich der Isotopenwerte für CRS und OBS zeigt bei Doppelbestimmungen und dem damit möglichen Vergleich der Ergebnisse der ersten mit den Ergebnissen der zweiten Messreihe ebenfalls sehr ähnliche Resultate. Insbesondere weisen die Steigungen der Geraden beider Messreihen nur marginale Abweichungen voneinander auf. Immerhin sind an diesem Probensatz die deutlichsten Unterschiede in der CRS- und OBS-Konzentration aufgetreten (s.o.). Es bleibt somit positiv festzuhalten, dass die Isotopenwerte gut reproduzierbar sind.

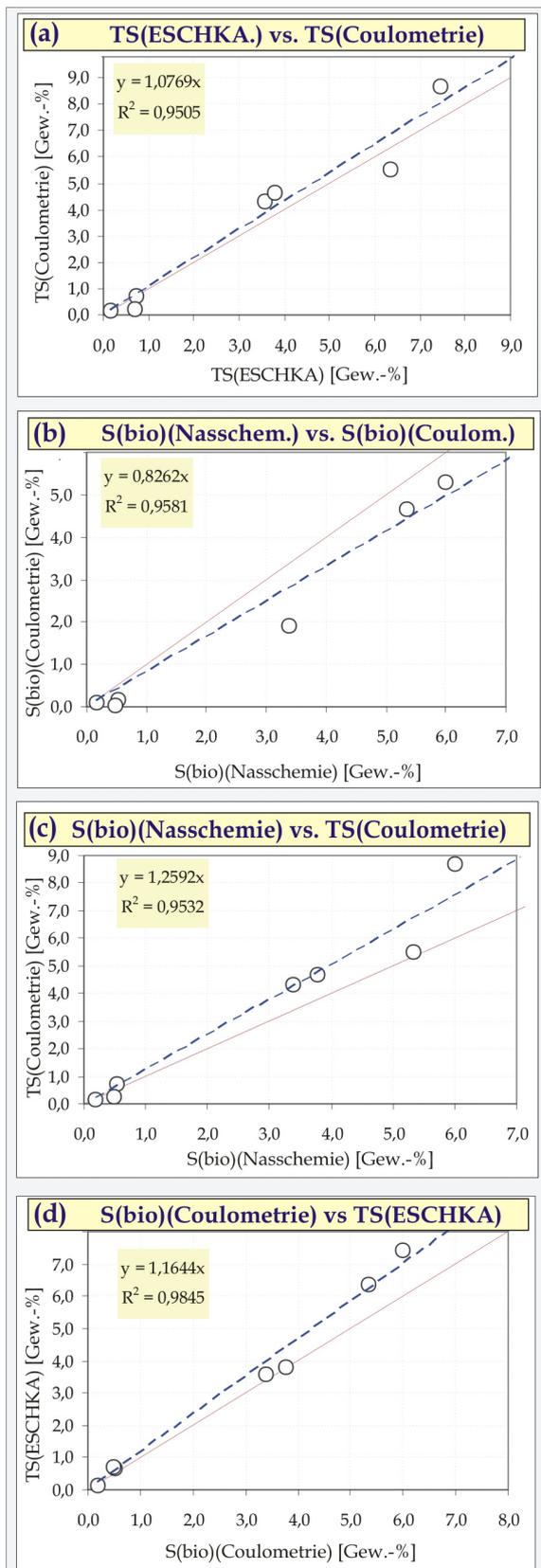


Abbildung 5.7: Vergleich der Analyse-Methoden zur Schwefelbestimmung. Die gestrichelte Linie markiert die Regressionslinie, die rote Gerade entspricht der 1:1-Linie. Näheres ist dem Text zu entnehmen.

Weitere Methodenvergleiche: Der Vergleich des mittels Coulomat ermittelten S_{bio} -Wertes (1000°C) mit dem aus der Nasschemie – als Summe der $\text{CRS}_{\text{Gew.}\%}$ -plus $\text{OBS}_{\text{Gew.}\%}$ -Werte – zeigt eine mäßige Übereinstimmung (vgl. Abb. 5.7b). Die Schwefelgehalte aus der sequentiellen nasschemischen Extraktion sind um etwa 17% höher als die bei 1000°C bestimmten Ergebnisse. Das könnte bedeuten, dass bei einer Verbrennungstemperatur von 1000°C nicht 100% des vorhandenen Schwefels extrahiert werden kann, was allerdings nicht wahrscheinlich ist (Lange & Brumsack, 1977). Da die Nasschemie eine Kombination der HCl-Lösung, Cr(II)-Reduktion und Eschka-Methode darstellt, die mit Materialverlusten verbunden ist (s. Kap. 5.2.5 sowie weiter unten angeführter Diskussion), ist das Ergebnis verwunderlich. Zwei mögliche Erklärungen sind: eine zu niedrige Verbrennungstemperatur oder ein Zuschlag von Sulfaten in die OBS-Fraktion. Da diese jedoch im Zuge der Filtration des Restsedimentes herausgewaschen werden, ist ihr Anteil im Normalfall vernachlässigbar.

Diskussion von möglichen Fehlerquellen: Grundsätzlich sind Fehlerquellen an solchen Methoden groß, die mehrere Zwischenschritte beinhalten (z.B. Wägevorgänge, Auswasch- oder mechanische Reinigungsprozeduren etc.), wie es bei der sequentiellen Schwefelextraktion erforderlich ist. Gerade diese Methode bedarf somit höchster Exaktheit in der Gleichförmigkeit ihrer Ausführung. Besonders wichtig ist hierbei auch die Aufrechterhaltung eines konstanten Stickstoffgasstromes am Beginn der jeweiligen Extraktion, da zu diesem frühen Zeitpunkt die Reaktionen mit HCl oder Cr(II)-Lösung am intensivsten ablaufen. Bei der Entnahme der Zink-Sulfid-Präzipitate (ZnS) aus dem Fällungsgefäß (vgl. Abb. 5.3) können ebenfalls

Fehler auftreten, wenn Spuren von ZnS noch am Glasröhrchen oder in der Waschflasche verbleiben. So würde die CRS-Fraktion systematisch verringert. Dasselbe gilt für die OBS-Bestimmung: Das Restsediment kann teilweise (a) nicht völlig aus dem Reaktionskolben entnommen werden und (b) nach der Filtration und Trocknung nicht vollständig vom Filter gekratzt werden. Daraus müsste sich ebenfalls eine systematische (wenn auch nicht immer im gleichen Ausmaß stattfindende) Verkleinerung der nasschemisch/gravitativ ermittelten S_{bio} -Fraktion ergeben. Ungenügendes Waschen des Restsedimentes im Filter kann wiederum dazu führen, dass Sulfate, die weder durch Cr(II)-Reduktion noch durch Salzsäure extrahiert werden, im Sediment verbleiben und in die OBS-Fraktion (und damit in die S_{bio} -Fraktion) eingehen und diese vergrößern.

Zusammenfassung: Die *absoluten* Konzentrationswerte für CRS und OBS weichen bei der Mehrfachbestimmung einer Probe in einigen wenigen Fällen voneinander ab. Die *relativen* Anteile der beiden Schwefelspezies bleiben davon weniger stark berührt, so dass die Isotopie der jeweiligen Schwefelspezies reproduzierbar bleibt. Die Ursache für die z.T. mindere Reproduzierbarkeit kann hier nicht klar eingegrenzt werden. Hier spielen wahrscheinlich zufällige Fehler eine größere Rolle als systematische. Denn letztere würden sich in hohem Ausmaß am ehesten in eine Richtung auswirken: Zu geringe Ausbeute bei der Nasschemie. Wenn Schwefelgehalte generell sehr gering ausfallen, machen sich auch zufällige Fehler, wie z.B. Wägefehler, die sich mutmaßlich in beide Richtungen auswirken würden, stärker bemerkbar. Ungeachtet dessen sind die auftretenden Fehler insgesamt vertretbar.

5.3 Auswahl der Literaturdaten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 661 Isotopendaten aus 18 Literaturquellen verwendet. Die kompilierten $\delta^{34}\text{S}$ -Daten für sedimentäre Schwefelspezies beinhalten für den Bearbeitungszeitraum (Ober-Silur bis Perm) fast ausschließlich Ergebnisse für Pyritschwefel (von Ricke, 1963; Marowsky, 1969; Nielsen, 1985; Anderson et al., 1987; Geldsetzer et al., 1987; Beier & Hayes, 1989; Jowet et al., 1991; Beier & Feldmann, 1991; Koch, 1993; Kajiwara et al., 1994; Zaback et al. 1993; Maynard, 1980; Coveney & Shaffer, 1988; Al-Asam et al., 1996; Wang et al., 1996; Kuhn, 1999; Joachimski et al., 2001; Werne et al., 2002). Im Hinblick auf die stratigraphische Auflösung sind die kompilierten Literaturdaten als geeignet einzustufen, da die zugrunde liegenden Studien zum einen an markanten, sehr gut eingestuften erdgeschichtlichen Events (etwa Frasn/Famenne-Grenze) oder an biostratigraphisch gut eingestuften Formationen – zumeist “black-shale“-Horizonten – erfolgten. Da also zumeist keine absoluten Altersdaten vorlagen, konnten die Formationen oder Conodonten-Zonen über die Devon-Korrelationstabelle (Weddige, 1998a, 1998b, 2000) oder direkt an die STD 2002 (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002) angepasst werden. Im Falle tatsächlich vorliegender absoluter Altersdaten – im Regelfall aus Harland et al. (1990) – wurden diese Daten via linearer Interpolation auf die STD 2002 übertragen.

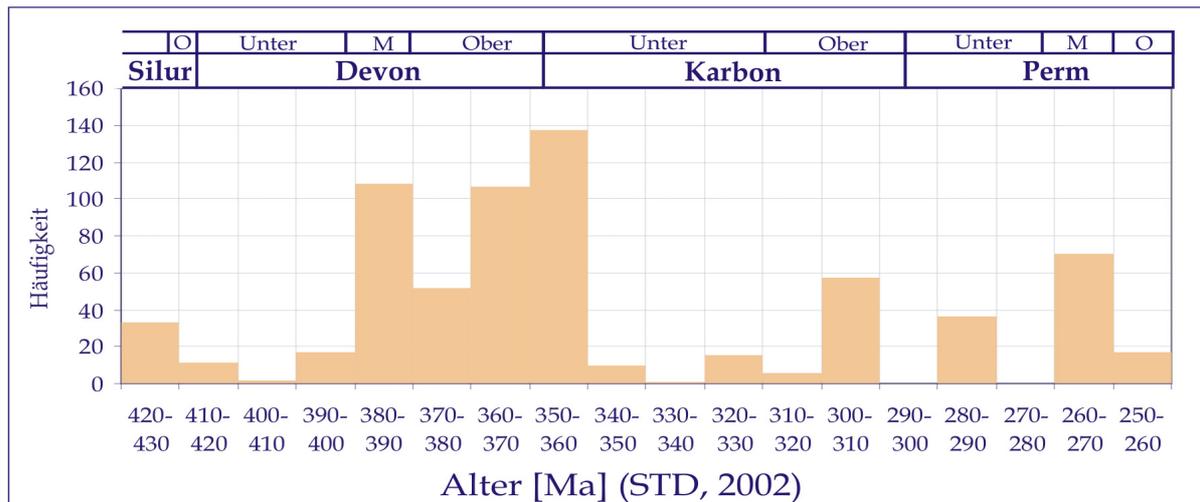


Abbildung 5.8: Zeitliche Verteilung der aus der Literatur aufgenommenen 661 $\delta^{34}\text{S}$ -Daten.

Ähnlich wie bei den selbst ermittelten Schwefelisotopenwerten ergibt sich eine starke Häufung der verfügbaren Literaturdaten im Mittel- bis Oberdevon ($n=333$) (vgl. Abb. 5.8). Eine große Zahl dieser Daten ($n=100$) stammt aus der Dissertation von Koch (1993), der Proben aus dem Rheinischen Schiefergebirge analysiert hat. Mit 113 Literatur-Daten ist auch der Frasn/Famenne-Grenzbereich besonders prominent vertreten. Die Gründe für dieses Missverhältnis in der zeitlichen Verteilung der Daten liegen wohl in dem deutlich geringeren Vorkommen mariner Sedimente aus dem Karbon und Perm. Außerdem wurden von den o.a. Bearbeitern sehr selektiv Profile an stratigraphischen- bzw. erdgeschichtlichen Wendemarken (u.a. Frasn/Famenne-Grenze, Perm/Trias-Grenze) beprobt. Daneben sind auch ganz spezielle Lithologien und Milieus (normal marine Tonsteine und Tonsteine einer euxinischen Fazies) beprobt worden, die besonders im Devon außergewöhnlich häufig (im Gegensatz zu heute) zur Ablagerung kamen (Walliser, 1996).

Daten für strukturell substituiertes Spurensulfat mariner Karbonate, das als Proxy für die Schwefelisotopie des kontemporären Meerwassersulfates herangezogen werden kann (vgl. Ausf. in Kap. 3.1.7.1), sind aus der Dissertation von Kampschulte (2001) entnommen. Die zeitliche Einstufung erfolgte dort auf Formations- oder Biozonen-Niveau. Die in dieser Arbeit ermittelten absoluten Alter gehen auf Harland et al. (1990) zurück und wurden für die vorliegende Arbeit in die STD 2002 übertragen.

5.4 Datenanalyse

Die Datenanalyse ist der Kernpunkt einer jeden Studie, die auf der Auswertung großer Datenmengen beruht. Dieser Arbeit liegen acht unterschiedliche Messparameter zugrunde (vgl. Abb. 5.1). Diese werden in Kalkulationen miteinander kombiniert und liefern damit wiederum neue Parameter. Daraus resultiert ein erheblich angewachsener Datensatz, der nur durch sinnvolle Zusammenfassungen handhabbar gemacht werden kann. Die verwendeten Datenanalyse-Methoden sollen im folgenden einmalig vorgestellt werden, um Wiederholungen

bei der Interpretation und Diskussion der Daten(Analysen) zu vermeiden. Zudem soll hier transparent gemacht werden, wie und warum Daten auf die eine oder andere Weise behandelt wurden.

5.4.1 Abgeleitete geochemische Parameter: Verwendung und Interpretation

Die abgeleiteten (derivativen) Parameter, also solche Parameter, die aus Berechnungen hervorgehen, sollen hier mit Hinweisen auf ihre Verwendung aufgeführt werden.

5.4.1.1 Isotopendifferenz zwischen OBS und CRS (Δ_{diag})

Diese Art der Isotopendifferenz gibt ein *mittleres* Maß dafür an, welche der beiden biologisch gebildeten Schwefelbindungsformen aus schwereren (^{34}S) bzw. leichteren (^{32}S) hoch reaktiven Schwefelphasen (i.e. H_2S und Schwefelintermediate) gebildet wurde.

$$\Delta^{34}\text{S}_{diag} = \Delta_{diag} = \delta^{34}\text{S}_{OBS} - \delta^{34}\text{S}_{CRS} \quad [5.2]$$

Die Gründe für die unterschiedlichen Schwefelisotopenwerte des Pyritschwefels und des OBS müssen in den unterschiedlichen Schwefelisotopensignaturen der verschiedenen Schwefelquellen zu suchen sein, aus denen sich schließlich Pyrit und OBS bildet. Mögliche Ursache unterschiedlicher Isotopien des H_2S bzw. der Schwefelintermediate ist die partielle Reoxidation des initialen H_2S_i zu Schwefelintermediaten (vgl. Kap. 3.1.2). Ganz besonders aber die bakterielle Disproportionierung einiger dieser Intermediate (Thiosulfat, Sulfid und elementarer Schwefel) zu H_2S_d (vgl. Kap. 3.1.3). Auch sulfatlimitierende Prozesse und die mit ihr einhergehende Anreicherung des ^{34}S im H_2S verändern die Schwefelisotopie des sedimentär fixierten Schwefels, wenn diese Quellen selektiv mit den sedimentären, reaktiven Phasen (Fe_r , OM_r) reagieren. Welches Schwefelintermediat oder H_2S mit welcher reaktiven sedimentären Phase bevorzugt reagiert, ist wiederum Gegenstand der Diskussion in der Literatur. Vergleiche dazu die Ausführungen in Kap. 3.1.2 und 3.1.3.

Dieser Parameter ist nicht ausreichend für die Beschreibung der gesamten diagenetischen Geschichte, da im Zuge der Diagenese die beteiligten Schwefelquellen für die Sulfurisierung von Fe_r und OM_r wechseln können.

5.4.1.2 Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}\text{S}_{bio}$)

Aufgrund der beträchtlichen Aussagekraft dieses Parameters, nimmt die Bruttofraktionierung eine Schlüsselstellung im Hinblick auf die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse sowohl im Hinblick auf die Schwefeldiagenese als auch auf die zeitlichen Änderungen des globalen Schwefelkreislaufes ein.

Die Bruttofraktionierung gibt die Isotopendifferenz zwischen der Schwefelisotopie des Meerwassersulfates und der des entsprechenden biologisch gebildeten Sulfid-Isotopenwertes an:

$$\Delta^{34}S_{bio} = \delta^{34}S_{SSS} - \delta^{34}S_{bio} \quad [5.3]$$

Die Isotopendifferenz kann nun auf die Gesamtheit der sedimentären Sulfide (S_{bio}) bezogen sein (Gl. 5.3), was bei der Erstellung von Isotopenkurven sinnvoll ist. Dabei werden sämtliche verfügbaren $\delta^{34}S$ -Werte für OBS und CRS einer definierten Zeitscheibe gemittelt (vgl. Kap. 5.4.2). Für Fragestellungen der Schwefeldiagenese werden die Bruttofraktionierungen der beiden hauptsächlichen sedimentären Schwefelbindungsformen Pyrit und OBS jeweils separat errechnet:

$$\Delta^{34}S_{CRS} = \delta^{34}S_{SSS} - \delta^{34}S_{CRS} \quad [5.4]$$

$$\Delta^{34}S_{OBS} = \delta^{34}S_{SSS} - \delta^{34}S_{OBS} \quad [5.5]$$

Wie bereits in Kapitel 3.1.1f erläutert, beinhaltet dieser errechnete Wert der Bruttofraktionierung die Summe sämtlicher zwischen dem Meerwassersulfat und dem im Sediment fixierten Schwefel auftretenden Fraktionierungsprozesse (BSR, Rayleigh-Destillation, Disproportionierung). Mit Hilfe von $\Delta^{34}S_{bio}$ (resp. $\Delta^{34}S_{CRS}$ und $\Delta^{34}S_{OBS}$) ist es daher möglich, den Pfad der Schwefeldiagenese qualitativ für den gesamten sedimentären Schwefel oder einzelne Schwefelphasen abzuschätzen. Der Pfad der Schwefeldiagenese beginnt dabei mit hohen Isotopenfraktionierungen (~45‰) aufgrund der im offenen System stattfindenden Sulfatreduktion (vgl. Ausführungen im Kap. 3.1.1 und dortige Zitate). $\Delta^{34}S_{bio}$ -Werte, die höher als ~45‰ liegen, können darüber hinaus der Sulfidbildung aus disproportionierten Quellen zugeordnet werden. Besonders interessante Ergebnisse zeigen sich, wenn man Δ_{CRS} - und Δ_{OBS} -Werte untereinander vergleicht. Generell werden Disproportionierungseffekte und vorhergehende Oxidationsprozesse der frühen Diagenese zugesprochen (vgl. auch hier Kap. 3.1.2 und dortige Zitate). Niedrige Werte für $\Delta^{34}S_{bio}$ deuten im Gegensatz dazu auf späterdiagenetische Phasen der Sulfurisierung hin. Diese werden angezeigt durch sich einstellende sulfatlimitierende Bedingungen in einem geschlossenen System hinsichtlich der Sulfat-Anlieferung und des -Austausches zwischen Porenwasser und Wassersäule.

Dennoch darf der $\Delta^{34}S_{CRS}$ - mit $\Delta^{34}S_{OBS}$ -Wert nicht ohne weiteres als Hinweis für das Diagenesestadium interpretiert werden. Die Schwefelisotopenwerte des Pyrit- oder organischen Schwefels repräsentieren den Isotopenwert des Sulfides (oder der Intermediate), der zur Zeit der Einstellung der Sulfid-, Sulfat, Fe_r - oder OM_r -Limitierung vorgelegen hat. Somit ist zu berücksichtigen, dass

- (a) aufgrund von Fe_r -Limitierung oder OM_r -Limitierung lediglich die sedimentäre *Fixierung* der bakteriell gebildeten Sulfide und Intermediate aussetzt, obwohl die BSR fortschreitet. Der niedrigste $\Delta^{34}S_{CRS}$ - bzw. $\Delta^{34}S_{OBS}$ -Wert charakterisiert dann lediglich das Ende der

Pyrit-/OBS-Bildung und dem in diesem Stadium herrschenden Schwefelisotopenwert des H₂S und der beteiligten Schwefelintermediate.

- (b) aber aufgrund der Limitierung an H₂S oder der Intermediate – möglicherweise hervorgerufen durch mangelnde Verfügbarkeit metabolisierbarer OM_m – die Pyrit- und OBS-Bildung vor der Sulfat-Limitierung aussetzt, obwohl noch genügend reaktives Eisen- oder Organik zur Verfügung gestanden hätte.

In jedem Fall gestattet ein Wert für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ oder $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ nahe Null die Aussage, dass die jeweilige Schwefelspezies gebildet wurde, nachdem sich *sulfatlimitierende* Bedingungen eingestellt hatten. Werte, die weit höher sind, deuten darauf hin, dass einer der jeweiligen Reaktionsteilnehmer Sulfid, OM_r oder Fe_r vor der Sulfatlimitierung erschöpft war.

Ein weiterer Aspekt, der im Zusammenhang mit der Bruttofraktionierung zu diskutieren ist, bezieht sich auf die Vergleichbarkeit der Zeitlichkeit der Schwefeldiagenese. Zwei Datensätze, die vergleichbar niedrige Bruttofraktionierungen zeigen, haben nicht notwendigerweise in der selben zeitlichen Frist eine Sulfatlimitierung erreicht – die Schwefeldiagenese muss also nicht in identischen Zeiträumen abgelaufen sein.

5.4.1.3 Grad der Pyritisierung

Der Grad der Pyritisierung (degree of pyritization, DOP) ist der Quotient aus dem Gehalt an pyritisch gebundenem Eisen und der Gesamtmenge an im Sediment befindlichem reaktiven Eisen ($\text{Fe}_r = \text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{HCl}}$) (Raiswell et al., 1988):

$$DOP = \frac{Fe_{\text{pyr}}}{Fe_{\text{pyr}} + Fe_{\text{HCl}}} \quad [5.6]$$

dabei ist:

$$Fe_{\text{pyr}} = Fe_{\text{CRS}(\text{Gew.}\%)} \cdot (55,85 / 64,12) = \text{CRS}_{\text{Gew.}\%} \cdot 0,87 \quad [5.7]$$

Der Quotient in der Gleichung 5.7 gibt das Verhältnis der Atommassen des Eisens und Schwefels im FeS₂-Molekül an. Fe_{pyr} wird hier als Eisen in der CRS-Fraktion aufgefasst, die bekanntlich hauptsächlich aus Pyritschwefel besteht (vgl. Kap. 5.2.5). Fe_{HCl} ist die Fraktion des salzsäurelöslichen Eisens, welches das überschüssige reaktive Eisen (Fe_{r, Exzess}) im Sediment repräsentiert. Dessen Analyse ist im Kap. 5.2.3 beschrieben.

DOP-Werte können zwischen 0 und 1 liegen. Werte >0,7 werden als eisenlimitierend angesehen; Werte unterhalb 0,4 zeigen genügend hohe Eisenverfügbarkeit an. Darüber hinaus kann der DOP-Wert auch als Paläoredox-Indikator angewendet werden. Werte >0,75 zeigen ein euxinisches Milieu an Werte <0,42 zeigen oxische (normal marine) Verhältnisse an. Alle DOP-Werte dazwischen weisen auf entsprechend intermediäre Sauerstoffverfügbarkeit (suboxisch) hin (Raiswell et al., 1988; Jones & Manning, 1994).

Reaktive Eisenphasen sind solche, die mit dem via BSR gebildeten H_2S eine Reaktion unter hohen Reaktionsraten eingehen. Canfield et al. (1992) ermittelte für verschiedene Eisenminerale (Ferrihydrit, Goethit, Hämatit usw.) und eisenhaltige Minerale (u.a. Illmenit, Granat, Augit und Amphibole) die Reaktionsraten-Konstanten und Halbwertzeiten in Anwesenheit von H_2S . Letztere variieren zwischen den betrachteten Mineralphasen um Größenordnungen. Ferrihydrit hat eine Halbwertzeit von etwa 3 Stunden, während die meisten gesteinsbildenden Silikat-Minerale eine Halbwertzeit um 10^5 Jahren aufweisen. Das bedeutet, dass Eisenoxide, wie die oben erwähnten Ferrihydrite, Hämatit und Goethit (usw.) so schnell mit H_2S reagieren, dass dieses keine Chance hat im Porenwasser zu kumulieren. Relativ dazu sind Eisensilikate als extrem unreaktiv aufzufassen (Canfield et al., 1992).

Hinsichtlich der Löslichkeit von Eisenphasen bestehen in der Literatur keineswegs einheitliche Aussagen. Der Grad der Salzsäurelöslichkeit muss nicht zwingend dem Grad der Reaktivität mit H_2S oder den Schwefelintermediaten entsprechen. Selbst schwächer reaktive Eisenphasen aus Silikaten reagieren bei extrem langer Expositionszeit durchaus mit H_2S und können daher in der Fe_{pyr} -Fraktion auftreten (Canfield et al., 1992). Somit sind die DOP-Werte von Proben nicht miteinander vergleichbar, bei denen derjenige Anteil des Eisens unterschiedlich hoch ist, der zwar mit H_2S reagiert hat, aber nicht mit HCl. Hinzu kommt, dass die Konzentration der Salzsäure, die Temperatur und die Dauer der Reaktion in der Literatur unterschiedlich gehandhabt werden (Berner, 1970 oder Leventhal & Taylor, 1990) und der DOP auch aus diesem Grund keinen vollkommen verlässlichen Parameter darstellt. Auch die Wahl des Lösemittels ist in der Diskussion. Statt HCl favorisieren Raiswell et al. (1994) die Dithionat-Extraktions-Methode. Da Roychoudhury et al. (2003) an den von ihnen bearbeiteten Sedimenten jedoch nur sehr geringe Unterschiede des DOP nach der Anwendung beider Methoden feststellen konnten wurde im Zuge dieser Arbeit die HCl-Extraktionsmethode (gemäß dem in Kap. 5.2.3 beschriebenen Verfahren) angewendet.

Der Begriff der "Pyritisierung" sedimentärer Schwefelphasen muss in Fällen erhöhter Eisenmonosulfid-Gehalte (AVS) erweitert werden. In der Literatur findet man dann den Begriff des "Grades der Sulfurisierung" (DOS) (Boesen & Postma, 1988; Middelburg, 1991 oder Sternbeck & Sohlenius, 1997). Der Eisengehalt des AVS wird dann im Zähler der Gl. 5.6 hinzuaddiert. Da Eisenmonosulfide in dieser Arbeit in äußerst geringen Quantitäten auftreten, finden diese somit keinerlei Verwendung. Der DOP ist dann vollkommen ausreichend, um Aussagen über die Eisenlimitierung zu treffen - immer unter Berücksichtigung der obigen Diskussion.

5.4.1.4 OBS-Anteil

Der OBS-Anteil gibt den relativen Anteil des organisch gebundenen Schwefels zum gesamten biologisch gebildeten Schwefel in einer Probe wieder:

$$X_{OBS} = \frac{OBS}{OBS + CRS} = \frac{OBS_{Gew.-\%}}{OBS_{Gew.-\%} + CRS_{Gew.-\%}} \quad [5.8]$$

Wie beim DOP ist die Gleichung so gestaltet, dass nur Ergebnisse zwischen 0 und 1 möglich sind. Ein Wert von 0,2 besagt also, dass 20% des gesamten, biologisch gebildeten Schwefels durch OBS repräsentiert ist. Der komplementäre Wert von 0,8 gibt den CRS-Anteil an. Die Bezeichnung "OBS-Anteil" wurde hier aus paritätischen Gründen gewählt, da schon ein "Grad der Pyritisierung" in der Literatur bekannt ist.

5.4.1.5 Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis (S/C)

Das Verhältnis des organischen Kohlenstoffes (Corg, TOC, OM) zu biologischem, sedimentärem Schwefel steht in einer engen genetischen Beziehung zueinander, da die Bildung besagter Schwefelphasen über die Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs gesteuert wird und OM_m damit einen wichtigen limitierenden Faktor darstellt (Berner, 1970, 1984). In normal marinen Milieus (also solcher Milieus, in denen das Bodenwasser oxisch ist) ergibt sich eine positive Korrelation zwischen den Gehalten an organischem Kohlenstoff (TOC) und biogenem Schwefel. Das S/C-Verhältnis liegt im normal marinen Milieu im Mittel bei 0,36 (Berner & Raiswell, 1983). In Milieus, die durch primäre Sulfatlimitierung in der Wassersäule gekennzeichnet sind, i.e. limnische Systeme ("fresh water") ergibt sich ein sehr niedriges S/C-Verhältnis von <0,1 (Berner & Raiswell, 1983). Somit lässt sich mit Hilfe des S/C-Verhältnisses eine Abschätzung der Paläosalinität der betreffenden Sedimente treffen. Das S/C-Verhältnis hat sich im Verlauf der Erdgeschichte deutlich verändert. Im Zuge der Besiedlung der Landpflanzen ab dem Ober-Silur ist ein Anstieg des Eintrages detritischen terrestrischen organischen Materials in die Ozeane zu verzeichnen, der erniedrigte S/C-Verhältnisse zur Folge hatte (Raiswell & Berner, 1986).

Einige Grundvoraussetzungen für eine gültige Aussagekraft des S/C-Verhältnisses müssen allerdings gegeben sein (Bein et al., 1990): Die Quelle des H₂S muss aus der BSR hervorgehen, da im Zuge dieses Prozesses metabolisierbare OM_m verfügbar sein muss. Des weiteren darf das diagenetische System nicht durch Eisenlimitierung gekennzeichnet sein, sonst würde sich das S/C-Verhältnis verringern, weil nicht alles H₂S mit Eisen reagieren konnte. Analog dazu bedarf es bezüglich des OBS einer ständigen Verfügbarkeit von reaktivem organischen Material (OM_r). Da also letztlich das S/C-Verhältnis dazu dient, abzuschätzen inwieweit die H₂S-Bildung durch die organische Materie limitiert wurde, ist es sinnvoll, das S/C-Verhältnis über den Pyritschwefel zu interpretieren, da der organische Schwefel notwendigerweise mit einer Teilfraktion des organischen Kohlenstoffs gekoppelt ist. Für eine sinnvolle Interpretation muss weiterhin gewährleistet sein, dass weder Kohlenstoff noch Schwefel über die Diagenese hinaus (Katagenese, Metamorphose) verloren gegangen oder hinzu getreten sind (Raiswell & Berner, 1986; Leventhal, 1995; Lyons et al., 2000). Leventhal (1995) konnte zeigen, dass eine epigenetische Addition von Schwefel im Zusammenhang mit

Vererzungsprozessen zu extrem erhöhten S/C-Verhältnissen führen kann. Eine hydrothermale Überprägung mit schwefelreichen Wässern kann ebenfalls zu beidseits erhöhten Konzentrationen führen (Lyons et al., 2000).

In euxinischen Sedimenten kann die erwähnte Korrelation aufgehoben sein, da Pyrit und OBS sich bereits syngenetisch in der anoxischen Wassersäule haben bilden können. Dieser Überschuss gegenüber den diagenetisch gebildeten Schwefelphasen wird durch einen positiven Achsenabschnitt auf der S-Achse in S/C-Diagrammen dokumentiert. Das S/C-Verhältnis ist daher entsprechend höher (Leventhal, 1983; Raiswell & Berner, 1985). Unter solchen Bedingungen ist die Verfügbarkeit von reaktivem Eisen der limitierende Faktor der Pyritbildung (Raiswell & Berner, 1985; Raiswell et al., 1988). Analog dazu dürfte dies auch für die OM_f und die daraus resultierende OBS-Bildung gelten, welche von Putschew et al. (1996) und Adam et al. (1998) für eine anoxische aber auch photische Wassersäule postuliert wurde (s. aber Einschränkung in Werne et al., 2000).

In der einschlägigen Literatur (s.o) wird der Schwefel hauptsächlich durch Pyritschwefel repräsentiert – in einigen Fällen auch durch den Gesamtschwefel, wenn angenommen wird, dieser umfasse (fast) ausschließlich Pyritschwefel. Bein et al. (1990) zeigen anhand der Gegenüberstellung von S_{org} zu C in einer entsprechenden Diagrammdarstellung, dass es für die von ihnen beprobten Sedimente ein oberes Limit des Einbaus von Schwefel in die Organik von etwa 1:4-5 existiert. In dieser Arbeit wird der organische Schwefel also in die S/C-Interpretation nicht einbezogen. Eine weitere Einschränkung hinsichtlich der Verwendbarkeit des organischen Schwefels ist ferner angebracht, da ein gewisser Prozentsatz des organischen Schwefels auf biosynthetischen, also nicht-diagenetischen Schwefel, zurückgehen kann. Dieser Anteil ist an einer Einzelprobe aber nicht quantifizierbar. Generell liegt das S_{org}/C-Verhältnis in marinen Pflanzen zwischen 0,01 bis 0,02 (s. Suits & Arthur, 2000 und Zitate darin).

5.4.2 Statistische Aufbereitung der Isotopenkurven

In diesem Kapitel werden Aspekte der Mittelwertbildung und Signifikanz der erstellten Isotopenkurven für $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ und $\Delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ diskutiert.

5.4.2.1 Mittelwerte und Streuungen von Schwefelisotopenkurven

Wie in Kap. 7 noch zu sehen sein wird, ergibt sich das Problem der starken Streuung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Werte. Diese Streuung hat allerdings geochemische Ursachen, die interpretierbar sind – also kein pures „Rauschen“ darstellen. Insbesondere im Hinblick auf die Interpretation der Variation der Schwefelisotopie über die Zeit (Massenbilanzkalkulation), ergibt sich allerdings die Frage, welcher $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Wert in einer bestimmten Zeitscheibe verwendet werden soll?

Ein möglicher Weg ist der, den mittleren Isotopenwert einer gewählten Zeitscheibe zu verwenden. Für Zeitreihen bieten sich gerade bei starker Streuung gleitende Mittelwerte an, da diese zu einer Glättung des resultierenden Mittelwertes führen. Bei der Verwendung von Mittelwerten, bestehen zwei Grundprobleme:

- (a) Welche Art von Mittelwerten (oder auch Mediane) kommen in Frage? Zwei verschiedene Methoden, die Gleitung über mehrere Zeitintervalle (z.B. immer 20 Mio. Jahre, verschoben um eine Schrittweite von jeweils 5 Mio. Jahren) oder die Mittelung jeweils separater äquidistanter Zeitintervalle (z.B. alle 10 Mio. Jahre) stehen zur Diskussion. Beide haben unterschiedliche Auswirkungen auf die Interpretation. Z.B. hängen die verwendeten Mittelwertberechnungen stark von der Datenanzahl pro Zeiteinheit (Zeitintervall, Zeitscheibe) ab.
- (b) Das arithmetische Mittel oder auch der Median geben, wie der Name schon sagt „mittlere“ Werte wieder. Ausreißer aber auch häufig auftretende Werte (Modalwerte), müssen nicht notwendigerweise durch den Mittelwert oder auch den Median repräsentiert sein!

Von der Wahl der Mittelwertbildung (gleitender Mittelwert oder Zeitscheiben bezogener Mittelwert ohne Gleitung, s.u.) hängt ganz entschieden die Interpretierbarkeit ab, denn die graphische Darstellung der Mittelwerte kann stark variieren, je nach dem welcher Mittelwert-Typus gewählt wird. Generell sollte ein „geologisch sinnvoller“ Mittelwert-Typus gewählt werden. Unter Umständen ist es daher sinnvoll mit mehreren verschiedenen Mittelwert-Typen zu operieren. Eine Interpretation der Daten (bzw. den aus den Mittelwerten resultierenden Zeitreihen) sollte dann speziell die Bereiche betreffen, die von sämtlichen Mittelwertberechnungen gemeinsam abgebildet werden und vermutlich robuste Variationen im globalen Schwefelkreislauf reflektieren.

Da Mittelwerte nicht immer die häufigsten Werte repräsentieren, diese aber dennoch eine geochemische Signifikanz aufweisen können, bieten sich zusätzlich noch Berechnungen der am häufigsten auftretenden Werte in der jeweiligen Zeitscheibe an. Die Wahl der Zeitscheiben wiederum führt wieder zu einer der Teilfragen hin, die bei der Wahl des MW-Typus wichtig ist.

Hier sollen drei verschiedene MW-Typen zur Anwendung kommen:

- (a) Gleitender Mittelwert einer Zeitscheibe von 20 Mio. Jahren, geplottet und berechnet im Abstand von 5 Mio. Jahren (kurz: 20/5). D.h., die in die Zeitscheiben fallenden verschiedenen individuellen Alter der Proben bleiben ungemittelt. Folge: äquidistanter Abstand der Datenpunkte auf der Zeitachse! Dadurch können statistische Artefakte („Geisterpeaks“), in Zeiten in denen gar keine Einzeldaten vorliegen, generiert werden.
- (b) Gleitender Mittelwert, wie (a) 20/5, wobei auch die individuellen Alter der Proben gemittelt werden und auf diesem errechneten gemittelten Alter geplottet werden. „Geisterpeaks“ sind mit dieser Methode nicht zu erwarten. Der Nachteil ist aber, das

etwaige Kalkulationen – etwa die Berechnung der Bruttofraktionierung – nicht ohne weiteres erfolgen können, weil praktisch nie gleiche mittlere Alter in jeder Zeitscheibe für $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ auftreten. Abhilfe schafft hier nur eine mehr oder weniger aufwändige lineare Interpolation des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes zu der entsprechenden gemittelten Zeit des Gegenpartes. Es sollte im übrigen möglichst der $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Wert zum $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Wert interpoliert werden, da nur für dieses Isotopensystem (welches ja relativ wenig streut) eine lineare Interpolation des $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}(t)$ hinreichend exakt ist.

- (c) Zeitscheiben-Mittelwerte ohne Glättung, die pauschal für alle Daten innerhalb eines festen Zeitintervalls (z.B. alle 10 Mio. Jahre), errechnet werden. Auch hierbei hat man die Wahl die individuellen Alter ebenfalls zu Mitteln und auf diesem mittleren Alter zu plotten oder aber wie bei (a) zu verfahren und äquidistant auf der Hälfte des Zeitabschnitts zu plotten. Auf Basis der äquidistanten 10 Mio. Jahre-Schrittweite werden auch sog. Box & Whisker-Darstellungen genutzt. Diese stellen den Median, das 25%/75%-Quartil sowie das 5%/95%-Perzentil synoptisch für jeden gewählten Zeitabschnitt dar.

Die Fragestellung nach den häufigsten Werten in einem Zeitintervall wird relativ einfach über Histogramme für einzelne Zeitscheiben über den gesamten betrachteten Zeitraum gelöst. Wobei auch hier die Wahl der oben erwähnten Verfahren hinsichtlich der Zeitintervalle offen steht. Histogramme zeigen uns zusätzlich ggf. mehrere Maxima oder Minima von $\delta^{34}\text{S}$ -Werten innerhalb *einer* Zeitscheibe, die mit Hilfe einer Liniendarstellung, die auf einem Mittelwert beruht, nicht darstellbar sind. Die Box & Whisker-Darstellung ermöglicht es, die Streuung und Häufung der aufgetragenen Daten abzuschätzen.

5.4.2.2 Signifikanz der Isotopenkurve

Beziehen sich obige Ausführungen zur Mittelwertbildung und deren Darstellung eher auf beschreibende Aspekte, so ist die Frage nach der Signifikanz also der Überzufälligkeit des zeitlichen Verlaufes der Isotopenkurve, respektive ihrer Streuung damit noch nicht geklärt. Das oben schon angesprochene Gebot nur solche Trends der Isotopenkurve zu interpretieren, die durch mehrere, wenn nicht sämtliche Mittelwert-Typen abgebildet werden, bleibt von dem Aspekt, ob der Isotopenkurvenverlauf über die Zeit zufällig verläuft oder nicht, nicht unbeeinflusst. Denn besonders bei der Anwendung von gleitenden Mittelwerten kommt es zu Glättungen der Isotopenkurve. Diese sind naturgemäß besonders ausgeprägt, wenn (a) der Zeitabstand zu groß ist (etwa alle 20 Mio. Jahre im Gegensatz zu 5 Mio. Jahren) oder (b) das Verhältnis von Zeitfenster zu Zeitabstand groß ist (etwa 30/5 im Gegensatz zu 10/5). Umgekehrt können gegenteilige Charakteristika zu einem starken "Zappeln" der Isotopenkurve führen. Diese Effekte sind einer Untersuchung auf Signifikanz der zeitlichen Variationen der Schwefelisotopie nicht förderlich. Die Berechnung eines Vertrauensintervalls (90% oder 95%), die auf dem t-Test beruht, ist grundsätzlich geeignet Abschätzungen zur Signifikanz des Verlaufes der Schwefel-Isotopenkurve zu treffen. Im Falle der in jedem Zeitintervall stark streuenden $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Werte bedarf es daher der Anwendung folgender

Strategie: die Wahl eines möglichst kurzen Zeitabstandes mit einem nicht zu großen Gleitungsintervall. Die Wahl würde auf ein Zeitfenster von 10 Mio. Jahren bei einem Abstand von 5 Mio. Jahren fallen (10/5), jedoch treten dann für den hier erstellten Datensatz zwischen 300 und 285 Mio. Jahren Lücken auf (vgl. Abb. 7.2a, b). Somit bleibt nur die Wahl eines gleitenden Mittelwertes 20/5 und der in diesem Zeitfenster abgreifbaren $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Werte für die Berechnung des Vertrauensintervalls. Insbesondere unter Berücksichtigung der unten angeführten Argumente erscheint es sinnvoll ein Zeitfenster von 20 Mio. Jahren nicht zu unterschreiten. Die Wahl ergibt sich auch unter dem Gesichtspunkt der Vergleichbarkeit mit publizierten Datensätzen. Auch bei der $\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$ -Isotopenkurve von Veizer et al. (1999) sowie der $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Kurve in Kampschulte (2001) bzw. Kampschulte & Strauss (2004) wird als Datenbasis ein Zeitfenster von 20 Mio. Jahren bei einem Abstand von 5 Mio. Jahren (20/5) verwendet. Für die Isotopie des strukturell substituierten Spurensulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$), sowie für $\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}}$ scheint die Wahl der Intervalle geeignet sein, zumal beide Studien das gesamte Phanerozoikum umfassen (also einen Zeitraum von 545 Mio. Jahren abdecken im Ggs. zu 280 Mio. Jahren, die diese Arbeit umfasst) und die Daten in diesem Zeitraum nicht annähernd so starke Streuungen aufweisen wie $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$. Zu bedenken ist aber, dass für die Berechnung des auf der t-Verteilung beruhenden Vertrauensintervalls bei kleineren Datenmengen ($n < 100$) wenigstens angenähert normalverteilte Daten vorliegen müssen, und zwar in jedem Zeitintervall (Sachs, 2002). Bei großem Datenumfang (> 100) ist die Anwendung verteilungsfrei. Letzterer Aspekt kann mit Hilfe der Wahl eines großen Zeitfensters herbeigeführt werden, da dann die Datenzahl ansteigt. Das Vertrauensintervall berechnet sich nach Schönwiese (2000) wie folgt:

$$V = x \pm \frac{t \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \quad [5.9]$$

$$\text{mit } \Phi = n - 1$$

Dabei ist x das arithmetische Mittel der $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Werte im jeweiligen Zeitfenster, σ ist die Standardabweichung der selben Werte im jeweiligen Zeitfenster und n die Anzahl der Isotopenwerte. Die Freiheitsgrade sind mit dem Wert ϕ bestimmt. Der Wert für t muss aus einschlägigen Tabellenwerken (z.B. Schönwiese, 2000 S. 286) entnommen werden. Er ist abhängig von den Freiheitsgraden und von der Größe des Vertrauensintervalls. Zu berücksichtigen ist ferner, dass es sich um einen zweiseitigen Test handelt, demzufolge muss in den erwähnten Tabellen mit $\alpha/2$ -Werten gerechnet werden.

6 Schwefeldiagenese in jungpaläozoischen Sedimenten

6.1 Ergebnisse

Aufgrund der hohen Zahl an vorliegenden Analysedaten wird bei der Vorstellung der Resultate lediglich eine zusammenfassende Ergebnisdarstellung gegeben werden. Gezeigt wird ein Überblick über die Isotopensignaturen sowie der Isotopendifferenz (Δ_{diag}) zwischen beiden Schwefelspezies. Ferner wird auf die Konzentrationen des Pyritschwefel und Sorg eingegangen. Auf eine ausführliche Darstellung und Interpretation der Konzentrationen für Kohlenstoff, Eisen sowie Haupt- und Nebenelemente wird hier verzichtet, da diese im wesentlichen geochemische Hilfsparameter zur Beschreibung der Ablagerungsbedingungen darstellen. Probenspezifische Einzel-Analysewerte sind bei Bedarf dem Anhang zu entnehmen.

6.1.1 Schwefelisotopenwerte und abgeleitete Parameter

Die Isotopenwerte beider in den Sedimenten überlieferter Schwefelspezies zeigen erwartungsgemäß im Mittel eine negative Isotopensignatur mit jeweiligen Häufigkeitsmaxima in der -10 bis -20‰-Klasse (vgl. Abb. 6.1a, b). Die Verteilung kann für beide Schwefelspezies zumindest angenähert als normal angesehen werden. Nach dem Kolmogoroff-Smirnoff-Test sind die Daten normalverteilt ($\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$: $p = 0,2$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ $p = 0,25$), gemäß dem Chi-Quadrat-Test, der für größere Stichproben die etwas verlässlicheren Ergebnisse erbringt (Sachs, 2002), sind sie es nicht ($\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$: $p < 0,002$). Auch die aus den $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -Werten kalkulierbare Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$, nach Gl. 5.4/5) zeigt eine signifikante Abweichung von der Normalverteilung. Allerdings weichen weder die $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ - noch die $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -Verteilungen voneinander ab (U-Test: $p = 0,42$ bzw. $P = 0,48$). Die Abweichung von der Normalverteilung steht wahrscheinlich mit der Tatsache im Zusammenhang, dass die eingehenden Daten dem gesamten Beprobungszeitraum entstammen, bei denen die Daten einiger Zeitintervalle signifikant von denen anderer Intervalle abweichen. Die statistisch signifikante Nähe der $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -Werte ist vermutlich Effekt ihrer im Mittel geringen Isotopendifferenzen (Δ_{diag} , vgl. Gl. 5.2), die aber mit einer erheblichen Streuung behaftet ist (vgl. Abb. 6.2).

Die Daten der Schwefelisotopie belegen eindeutig die Isotopeneffekte im Zuge der bakteriellen Sulfatreduktion. Sowohl der retrograde Pfad der Rayleigh-Fraktionierung als auch der prograde Pfad der Disproportionierung wird durch den Datensatz abgebildet. Die Daten sind somit vergleichbar denen aus Ohmoto & Goldhaber (1997) (vgl. auch Abb. 3.5). Die hohe Korrelation zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ (sowie $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ und $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$) von $r > 0,9$ (Abb. 6.1c u. e) zeigt zusätzlich, dass beide Schwefelspezies aus den selben diagenetischen Edukten (H_2S und Schwefelintermediate) hervorgegangen sind und postdiagenetische Effekte für die Pyritbildung im wesentlichen keine Rolle gespielt haben können (Anderson & Pratt, 1995). Insgesamt sind die Schwefelisotopenwerte zwar durchaus im Einklang mit anderen Studien. Jedoch weicht die äußerst geringe Isotopendifferenz, die in 36% der Fälle sogar negative Werte

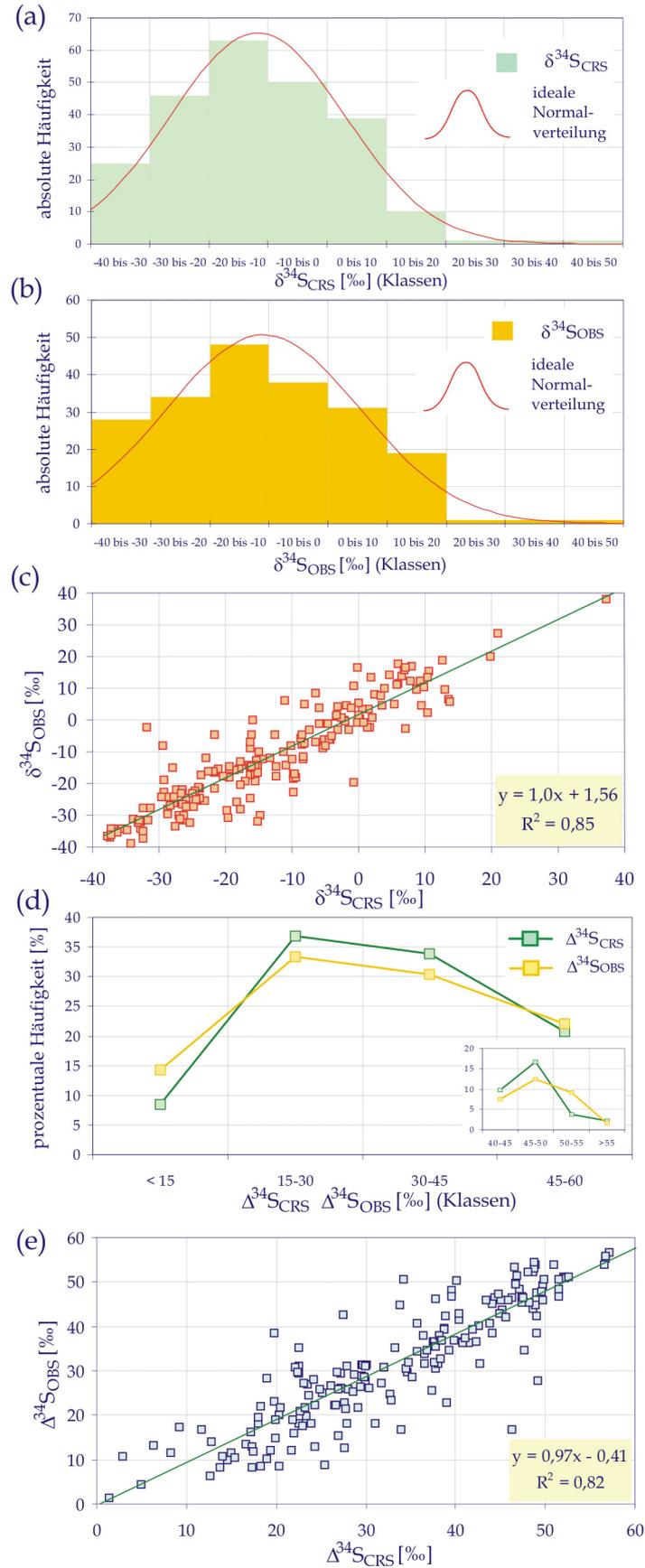


Abbildung 6.1: Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen (Gesamtdatensatz).

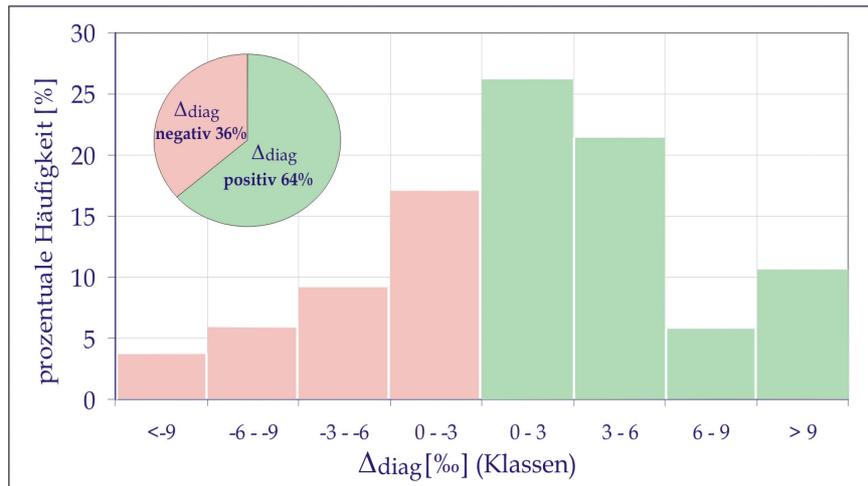


Abbildung 6.2: Häufigkeitsverteilung der Isotopendifferenzen (Δ_{diag} s. Gl. 5.2) des Gesamtdatensatzes.

aufweist (vgl. Abb. 6.2) (d.h. die $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -Werte sind negativer als $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) weit von den Ergebnissen anderer Bearbeiter ab (u.a. Dinur et al., 1980; Mossmann et al., 1990, 1991; Anderson & Pratt, 1995). Daher gibt es Grund zu der Annahme, dass in einigen Fällen die diagenetische Geschichte der bearbeiteten Sedimente stark voneinander abweicht.

6.1.2 Ergebnisse der Schwefelkonzentrationen in den Proben

In den meisten Fällen (70%) sind die Schwefelkonzentrationen (S_{bio}) in den beprobten Sedimenten zwischen 0 und 1% (vgl. Abb. 6.3a). Ein Ergebnis, das im Einklang mit anderen Studien steht, die sich fossiler Sedimente (u.a. Koch, 1993) und rezenter Ablagerungen gewidmet haben (u.a. Dinur et al., 1980; Gibson, 1985; Bein et al., 1990; Mossmann et al., 1990, 1991; Emeis & Morse, 1993; Junge et al., 2002). Auch die höheren Schwefelgehalte >1% liegen im Rahmen dessen, was aus anderen Studien bekannt ist (s. obige Zitate). Auch hinsichtlich der Pyritschwefel-Konzentrationen stehen die Resultate im Einklang mit Literatur-Werten, jedoch trifft dies nicht auf die OBS-Konzentrationen zu. Gemäß der verfügbaren Literatur, die in vielen Fällen den organischen Schwefel ausklammert, sind erhöhte Sorg-Konzentrationen nicht zu erwarten. In Fällen, in denen diese bestimmt wurden, liegen die Gehalte weit niedriger als für Pyritschwefel.

Die prozentuale Häufigkeit mit der OBS und Pyritschwefel im Gesamtdatensatz auftreten, sagt aber nichts über die Dominanz einer der beiden Schwefelspezies für Einzelproben aus. Die Ähnlichkeit der Häufigkeitsverteilungen von Gew.-%-Klassen beider Spezies (Abb. 6.3b) sowie die Verteilung des OBS-Anteils zeigt aber deutlich, dass in 80% der Fälle eine der beiden Schwefelbindungstypen im Sediment dominiert. Für Pyrit wäre dieses Ergebnis nicht überraschend, für OBS allerdings sehr wohl, wenn man die ältere o.a. Literatur betrachtet.

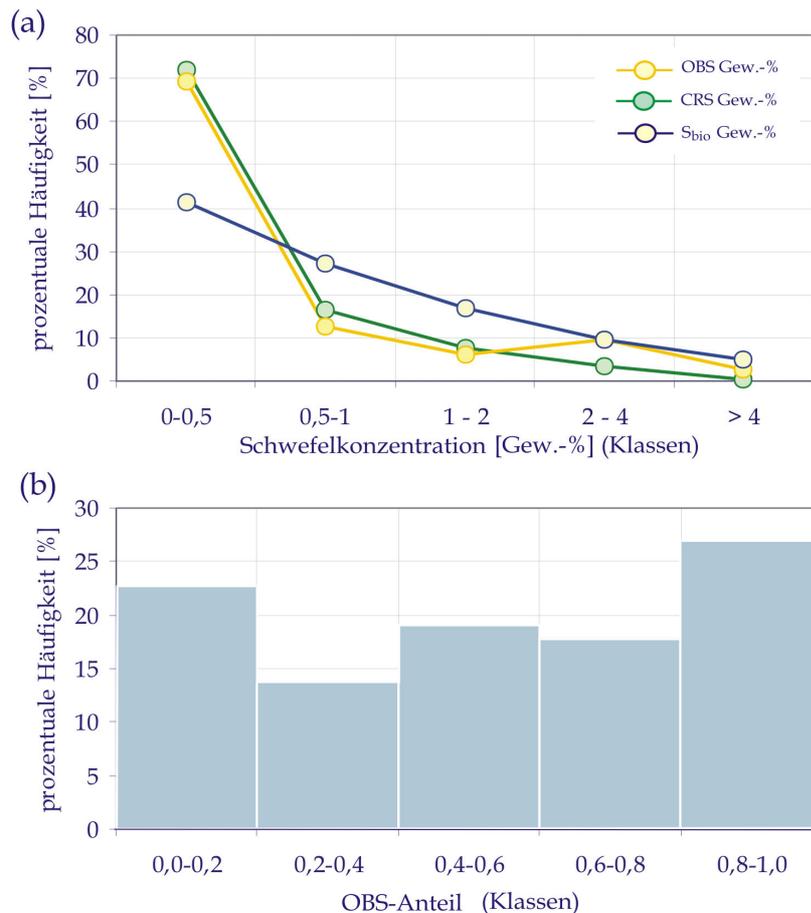


Abbildung 6.3: Verteilung der absoluten und relativen Schwefelkonzentrationen (Gesamtdatensatz). 80% aller Proben zeigen OBS-Anteile von >0,6 bzw. <0,4. D.h. in 80% der Fälle dominiert einer der beiden Schwefelbindungstypen in der Probe.

6.2 Schwefelquellen für die Sulfurisierung

6.2.1 Grundsätzliche Beobachtungen und Deutungen

Die heterogene Verteilung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte und deren Isotopendifferenzen (Δ_{diag}) (vgl. Kap. 6.1) lässt vermuten, dass unterschiedliche diagenetische Schwefelbildungsprozesse involviert waren, die es gilt separat zu evaluieren. Ferner machen die Verteilungen der $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -Werte deutlich, dass ein großer Teil beider Schwefelspezies neben der BSR auf den Prozess der Disproportionierung hindeuten. Einige prinzipielle Merkmale werden im Folgenden kurz vorgestellt (vgl. auch Abb. 6.4):

- (a) Organisch gebundener Schwefel ist ein sehr häufiger Konstituent sedimentärer Schwefelbindungsformen in paläozoischen Sedimenten. In 44% der Proben dominiert diese Schwefelbindungsform gegenüber dem pyritisch gebundenen Schwefel.
- (b) Sulfatlimitierende Bedingungen im Porenwasser (angezeigt durch niedrige Bruttofraktionierung von $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}} < 15\text{‰}$, vgl. Abb. 6.1d) treten insgesamt relativ selten

auf. Dieser retrograde Pfad der Diagenese, der Resultat der Rayleigh-Destillation ist, kann allerdings durch den überprägenden prograden Pfad der Disproportionierung zu höheren Fraktionierungen verschoben sein. Wenn niedrige Bruttofraktionierungen durch andere Quellen mit positiver Isotopensignatur hervorgerufen werden als durch spätdiagenetisches H_2S , dann wäre dies ein weiterer Hinweis auf nicht sulfatlimitierende Bedingungen. Beispiel für diesen Vorgang wäre die Polysulfidbildung aus der Reoxidation, die mit einer Anreicherung von ^{34}S im Polysulfid verbunden ist (Mossmann, et al., 1991).

- (c) Für den Gesamtdatensatz gilt, dass Pyrit und OBS zwar im wesentlichen aus den selben anorganischen Schwefelquellen hervorgehen (H_2S_i , H_2S_d und Schwefelintermediate), dass aber leichte Abweichungen hinsichtlich des selektiven Einbaus dieser Quellen offenkundig werden. Zu erkennen ist dies an dem relativ ähnlichen Verlauf der Verteilungskurven der Häufigkeiten der $\Delta^{34}S_{CRS/OBS}$ -Werte, die im Detail allerdings Unterschiede aufweisen (s. Abb. 6.1d).
- (d) Die errechneten mittleren Bruttofraktionierungen von $\approx 32\%$ deuten klar auf eine Isotopenfraktionierung bei der BSR hin. Die Disproportionierung von intermediären

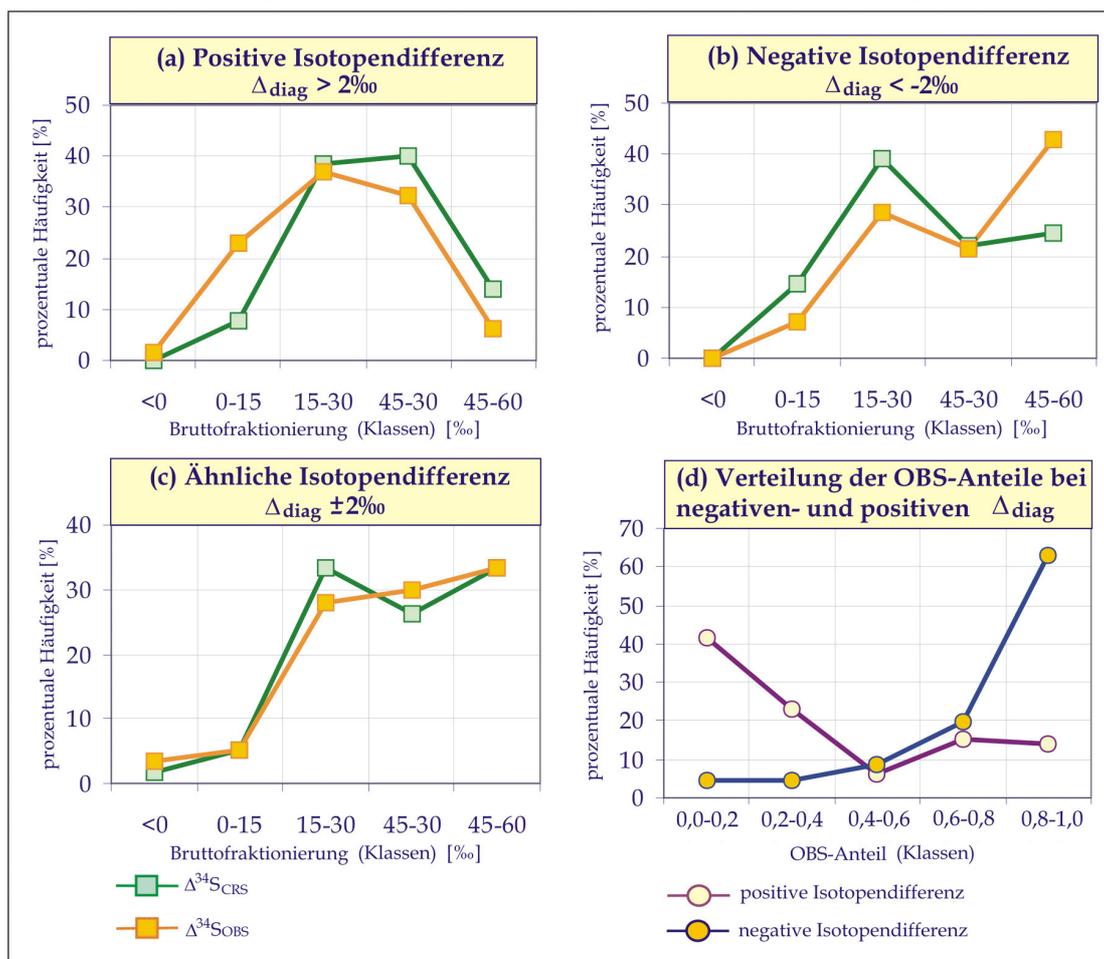


Abbildung 6.4: Histogrammdarstellungen der Häufigkeiten von Bruttofraktionierungen. Separiert werden hier Proben mit positiver, negativer und in etwa gleicher Isotopendifferenz (Δ_{diag}) zwischen $\delta^{34}S_{OBS}$ und $\delta^{34}S_{CRS}$. Abb. (d) stellt die Verteilung von Proben unterschiedlicher OBS-Anteile bei negativer- bzw. positiver Isotopendifferenz dar.

Schwefelbindungsformen (Thiosulfat, Sulfit und elementarem Schwefel) ist in ca. 20% der Fälle von Bedeutung. Diese Abschätzung resultiert aus der Auswertung der Häufigkeitsverteilung der $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}/\text{OBS}}$ -Werte, bei der die Klasse der Isotopenfraktionierung von $>45\%$ für beide Schwefelspezies zu etwa 20% besetzt ist (s. Abb. 6.1d).

- (e) Die Isotopendifferenz (Δ_{diag}) zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ist extrem heterogen ausgebildet und liegt im Mittel bei etwa $2,1 \pm 8,0\%$ (Abb. 6.2). Dieses weicht deutlich von allen bisher veröffentlichten Ergebnissen ab (vgl. Anderson & Pratt, 1995 oder auch Mossman et al., 1991).

Da die Streuung von Δ_{diag} aber sehr groß ist, impliziert dies, dass in den Proben sehr unterschiedliche Schwefelquellen beteiligt waren, die bei der Sulfurisierung reaktiver sedimentärer Phasen mitgewirkt haben. Zur Klärung dieses Aspektes wurde der Δ_{diag} -Datensatz zunächst in drei Sub-Sets aufgesplittet: $\Delta_{\text{diag}} > 2\%$, $\Delta_{\text{diag}} \pm 2\%$ und $\Delta_{\text{diag}} < -2\%$. Die Grenzen sind so gewählt, dass die Abweichungen möglichst groß sind und sich außerdem für die beiden kontrastierenden Sub-Sets in etwa gleiche mittlere Δ_{diag} -Abweichungen von etwa $\pm 6-7\%$ von Null, ergeben (vgl. Abb. 6.4). Offensichtlich erklären sich positive Isotopendifferenzen in erster Linie aus dem häufigeren Auftreten von $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werten mit hoher Bruttofraktionierung – insbesondere gilt dies für Fraktionierungsbeträge $>45\%$, die eindeutig für einen H_2S -Beitrag aus der Disproportionierung bei der Pyritbildung sprechen. Analog dazu zeigen negative Isotopendifferenzen ein umgekehrtes Bild. Allerdings tritt hier die bevorzugte Bildung des OBS aus disproportionierten Quellen noch viel deutlicher zu Tage. Überraschenderweise zeigen mittlere Isotopendifferenzen um $\Delta_{\text{diag}} \pm 2\%$ von der Häufigkeitsverteilung der $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}/\text{OBS}}$ -Werte her keinen intermediären Charakter. Vielmehr wird deutlich, wie weit bei diesem Sub-Set die hohen Bruttofraktionierungen (bei beiden Schwefelspezies) zahlenmäßig dominieren. Aus den obigen Ergebnissen ergibt sich zwangsläufig, dass die Reaktion mit disproportionierten Schwefelquellen ein wesentlicher kontrollierender Einflussfaktor auf die Isotopendifferenz ist. Damit ist aber noch nichts über quantitative Aspekte des Beitrages aus der Disproportionierung ausgesagt. Ferner ist noch nicht klar, in welchem Maße spätdiagenetisch gebildetes H_2S (das eine positivere Schwefelisotopensignatur trägt) oder biosynthetischer Schwefel eine Rolle spielen. Ferner ist zu untersuchen, ob eine mangelnde Verfügbarkeit von reaktivem Eisen oder OM_i die Diagenese nicht frühzeitig zum Erliegen bringt. Weiterhin sollen die Ursachen für die unterschiedlichen Isotopensignaturen der beiden Schwefelspezies herausgearbeitet werden. Ein Indiz dafür, dass deutliche Unterschiede bei den Schwefelquellen existieren, die zu der bevorzugten Bildung einer der beiden Schwefelspezies im Sediment führen ist bereits aus Abb. 6.4d abzuleiten. Es zeigt sich, dass Gesteine mit einem hohen Anteil an OBS gegenüber Pyrit in hohem Maße durch negative Isotopendifferenzen gekennzeichnet sind. Ansätze, den Beitrag der disproportionierten Quellen oder des biosynthetischen Schwefels zu quantifizieren, werden in den folgenden zwei Kapiteln (6.3 und 6.4) beschrieben.

6.3 Quantifizierung der Disproportionierung

Die im vorherigen Kapitel angesprochene Disproportionierung intermediärer Schwefelverbindungen soll über eine Isotopenmassenbilanz exakter quantifiziert werden. Die einfache Auszählung von $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -Werten $>45\text{‰}$ dürfte zu ungenau sein und entspricht nicht den geochemischen Verhältnissen in der Natur. Eine Trunkierung von $\Delta^{34}\text{S}$ -Werten, die größer sind als ca. 45‰ würde zu der übersimplifizierten Annahme führen, dass Fraktionierungen bis 45‰ *ausschließlich* aufgrund von Fraktionierungen im Zuge der BSR zu erreichen sind.

6.3.1 Einfache Isotopenmassenbilanz

Mit Hilfe einer Isotopenmassenbilanzierung ist es möglich den Anteil des Schwefels, der aus der Reoxidation/Disproportionierung hervorgeht, zu quantifizieren. Eine von Passier et al. (1999) aufgestellte Massenbilanz, die auf $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ -Werten beruht (Gl. 6.1) soll sowohl auf die Isotopenwerte des OBS als auch auf die Bruttofraktionierung der beiden Schwefelbindungstypen angepasst werden (Gl. 6.2):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}} = (1 - \alpha) \cdot \delta^{34}\text{S}_{\text{min}} + \alpha \cdot \delta^{34}\text{S}_{\text{max}} \quad [6.1]$$

$$\Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{gemessen}} = (1 - \alpha_d) \cdot \Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{min}} + \alpha_d \cdot \Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{max}} \quad [6.2]$$

nach α_d umgestellt :

$$\alpha_d = \frac{\Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{gem}} - \Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{min}}}{\Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{max}} - \Delta^{34}\text{S}_{(\text{CRS/OBS})\text{min}}} \quad [6.3]$$

Der α -Wert (Gl. 6.1) bezeichnet den von Passier et al. (1999) so bezeichneten "Sulfid Reoxidation Index". Hier wird dem Begriff Disproportionierungsindex α_d der Vorzug gegeben (Gl. 6.2, 6.3) (s. Diskussion weiter unten). Für beide Indizes gilt das Intervall $0 \leq \alpha \leq 1$. Die Variablen $\delta/\Delta^{34}\text{S}_{\text{min}}$ stehen nicht für numerische Zahlenwerte sondern markieren die Isotopen- bzw. Bruttofraktionierungswerte, die für die minimale Disproportionierung stehen; $\delta/\Delta^{34}\text{S}_{\text{max}}$ repräsentieren den umgekehrten Fall der maximalen Disproportionierung. Praktisch bedeutet dies also, dass innerhalb eines betrachteten Profils oder Datensatzes, für $\delta^{34}\text{S}_{\text{min}}$ der Wert mit dem niedrigsten $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -Wert und für $\delta^{34}\text{S}_{\text{max}}$ der mit dem höchsten $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -Wert eingesetzt wird. Der Index "gem" repräsentiert den aus den gemessenen Schwefelisotopenwerten ermittelten Bruttofraktionierungswert (nach Gl. 5.4/5).

Die Umstellung der Massenbilanz aus Gl. 6.1 nach Passier et al. (1999) ist deshalb notwendig, weil die reinen Isotopenwerte (also $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -Werte) nur dann eine Aussagekraft für die Reoxidation/Disproportionierung erlangen können, wenn von einer konstanten Isotopie des Meerwassersulfates ausgegangen werden kann. Passier et al. wandten ihre Massenbilanz auf rezente Sapropel-Sedimente des Mittelmeers an, bei der die Isotopie des Meerwassersulfates mit $+20\text{‰}$ als konstant angenommen wurde. Im vorliegenden Fall

bestehen aber deutliche zeitliche Variationen der Meerwassersulfat-Isotopie, so dass hier der Bruttofraktionierungswert Verwendung findet.

Diese Isotopenmassenbilanzierung beschreibt zwei Endglieder und beinhaltet daher vereinfachend nur zwei wesentliche Schwefelkomponenten innerhalb des Pools des sedimentären Schwefels: Eine nicht oxidierte und eine oxidierte Komponente. Der größte in einem Sediment-Profil auftretende Isotopenwert $\delta^{34}S_{min}$, bezeugt gemäß Passier et al. (1999) den Zustand der geringsten Reoxidation/Disproportionierung. Diese Vereinfachung könnte sich dann als etwas ungenau herausstellen, wenn in einem Profil $\delta/\Delta^{34}S_{min}$ und $\delta/\Delta^{34}S_{max}$ sehr nahe beieinander liegen, oder auch, wenn $\delta/\Delta^{34}S_{min}$ einen Isotopenwert aufweist, der ein frühdiagenetisches Stadium (niedriger $\delta^{34}S$ -Wert bzw. hoher $\Delta^{34}S$ -Wert) anzeigt. Die Ungenauigkeit besteht dann darin, dass es wenig wahrscheinlich ist, dass ein negativer $\delta^{34}S$ -Wert (bzw. hoher $\Delta^{34}S$ -Wert) nicht aus einem hohen Anteil aus Disproportionierungsprozessen hervor geht - dies entspricht jedenfalls bisherigen Erkenntnissen (u.a. Vairavamurthy et al., 1995; Canfield & Teske, 1996). Des weiteren ist der Begriff der (Re-)Oxidation von Passier et al. (1999) möglicherweise begrifflich etwas ungenau eingegrenzt. Die Autoren belegen den Begriff der Oxidation zusätzlich mit der Disproportionierung, bzw. benennen beide Prozesse gleichrangig. Es ist zwar evident, dass es ohne die Reoxidation des H_2S keine Disproportionierung gibt, denn nur Thiosulfat, Sulfit und elementarer Schwefel unterliegen als Oxidationsprodukte der Disproportionierung. Jedoch nehmen nicht alle Reoxidationsprodukte an der Disproportionierung teil; beispielsweise werden Polysulfide nicht disproportioniert (Jørgensen, 1990; Canfield & Thamdrup, 1994; Cypionka et al., 1998; Kasten & Jørgensen, 2000). Ferner ist es nicht die Reoxidation, die die extreme Diskriminierung der Schwefelisotope bedingt sondern ausschließlich die Disproportionierung. Nach Fry et al. (1984, 1988) kann es im Zuge der Reoxidation sogar zur Anreicherung um ca. 5‰ des ^{34}S im Oxidationsprodukt kommen. Mossman et al. (1991) sehen sogar noch extremer angereicherte Polysulfide (ebenfalls Oxidationsprodukte) im Pool des OBS. Im Folgenden wird daher der Begriff "Disproportionierungsindex" (α_d) verwendet.

6.3.2 Erweiterte Isotopenmassenbilanz

Aufgrund des mathematischen Ansatzes (Gl. 6.1-6.3), sind Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}S_{gemessen}$) und Disproportionierungsindex (α_d) über einen linearen Verlauf positiv miteinander korreliert. Generell ist die Abnahme der Bedeutung der Disproportionierungsprozesse und der vorherigen Reoxidation mit der Sediment-Tiefe im Zuge der Diagenese gut belegt (Vairavamurthy et al., 1995; Aizenshtat et al., 1995; Cypionka et al., 1998). Auch Canfield & Teske (1996) sehen eine positive Korrelation zwischen der Oxidation/Disproportionierung und Bruttofraktionierung. Die lineare Beziehung zur Bruttofraktionierung impliziert aber einen konstanten relativen Anteil der Disproportionierung über das gesamte Feld der Diagenese. Die unterschiedlichen $\delta/\Delta^{34}S_{min}$ - und $\delta/\Delta^{34}S_{max}$ -Werte, bzw. deren Differenz bewirken allerdings eine Variation der Proportionalität (Steigung) zwischen Bruttofraktionierung und α_d . Daher

wird im Folgenden versucht, eine kontinuierliche Abnahme des durch die Disproportionierung verursachten prograden Fraktionierungspfades zu berechnen und anzuwenden. Der gemessene, tatsächliche Bruttofraktionierungswert (hier: $\Delta^{34}S_{\text{gemessen}}$) wird dabei auf den Anteil zurückgerechnet oder korrigiert, der sich ohne den Einfluss der Disproportionierung ergeben würde. Dieser Korrekturwert ($\Delta^{34}S_{\text{BSR}}$) beinhaltet somit im wesentlichen die Fraktionierung im Zuge der BSR und den Effekt der Rayleigh-Fraktionierung als Folge sulfatlimitierender Bedingungen im Porenwasser, welcher aber mit der BSR im Zusammenhang steht (im folgenden: Netto-BSR-Fraktionierung). Weitere Fraktionierungseffekte, die z.B. die Reoxidation betreffen, können nicht enger eingegrenzt werden. Da die Isotopeneffekte im Zuge dieses Prozesses in den meisten Fällen aber weniger ausgeprägte Isotopendiskriminierungen aufweisen (Fry et al., 1984, 1988), lässt sich mit Hilfe der rückgerechneten Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}S_{\text{BSR}}$) vereinfachend auf die initiale Schwefelquelle (H_2S_i) für die Sulfurisierung schließen. Hinsichtlich $\Delta^{34}S_{\text{OBS(BSR)}}$ bedarf es aber noch der Klärung des Beitrages assimilierten Schwefels.

Eine modellhafte Kalkulation der Abnahme des Beitrags aus der Disproportionierung mit der Bruttofraktionierung soll anhand bereits veröffentlichter Daten von Canfield & Teske (1996) hergeleitet werden. Canfield & Teske stellten 1996 die prozentualen Anteil der Sulfidoxidation der gemessenen Fraktionierung zwischen sedimentären Sulfiden und dem Meerwassersulfat gegenüber. Aus dieser Gegenüberstellung ergibt sich ein sigmoidaler Kurvenverlauf (vgl. Abb. 6.5a). Die verwendeten Fraktionierungswerte entsprechen den selben Fraktionierungen, die in der Abb. 3.5 aus Canfield (2001a) als "sedimentäre Sulfide" dargestellt sind. Mit Hilfe der Datenzusammenstellung aus Canfield & Teske (1996) (Abb. 6.5a) kann nun über zwei grundsätzliche Feststellungen auf die Isotopenfraktionierung ohne die Disproportionierung geschlossen -, und aus dem resultierenden Kurvenverlauf (Abb. 6.5b) mit Hilfe einer Modellgleichung der maximal mögliche Anteil der BSR-Fraktionierung am $\Delta^{34}S$ -Wert in Abhängigkeit von der Gesamtfraktionierung hergeleitet werden. Es wird angenommen, dass bei einer maximalen Gesamtfraktionierung von (heute bekannten) $\approx 70\%$ (Canfield & Thamdrup, 1994; Canfield et al., 1998a; Habicht et al., 1998) der Beitrag der Netto-BSR-Fraktionierung maximal $\approx 45\%$, und der der Disproportionierung folglich 25% entspricht. Ferner wird angenommen, und das bestätigen auch die Daten von Canfield & Teske (1996), dass bei einer minimalen Fraktionierung von 0% auch kein Beitrag aus der Disproportionierung zu erwarten ist. In der Studie von Canfield & Teske (1996) resp. Canfield (2001a) endet die Gesamtfraktionierung bei ca. 18% . Dort ist der "Anteil der Reoxidation" gleich Null. Aufgrund der in dieser Arbeit ermittelten Daten, die eine Bruttofraktionierung bis Null (von wenigen Ausnahmen, die geringer als Null sind) zeigen, wurde dieser Tatsache für die modellhafte Kalkulation Rechnung getragen und die Fraktionierungs-Achse bis Null erweitert (vgl. Abb. 6.5a und Tab. 6.2).

Aufgrund der maximalen BSR-Fraktionierung von 45% bei maximaler Gesamtfraktionierung von 70% kann angenommen werden, dass in diesem Fall der Beitrag aus der Disproportionierung maximal ist (100%). Mit sinkender Gesamtfraktionierung

verringert sich auch der Anteil der Disproportionierung. Über diesen Anteil, der mit 45% multipliziert wird, kann auf die Netto-BSR-Fraktionierung in Abhängigkeit von der Gesamtfraktionierung geschlossen werden. Die Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die Berechnung und die resultierenden Werte der beiden unten vorgestellten Modelle.

Die Gegenüberstellung der Literaturwerte aus Canfield & Teske (1996) für $\Delta^{34}S$ und der berechneten $\Delta^{34}S_{BSR}$ -Werte (vgl. die gelb unterlegten Spalten in Tab. 6.2) führt zu einer angenäherten sigmoidalen Funktion der folgenden Gleichung (vgl. auch Abb. 6.5b):

$$\Delta^{34}S_{BSR} = \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}} \quad [6.4]$$

Zwei unterschiedliche Ansätze sollen hier kurz besprochen werden. Das erste Modell (I) ist mit den eingesetzten Zahlenwerten für a , b und x_0 absolut dem Datensatz von Canfield & Teske (1996) entlehnt. Ein weiteres Modell (II) ist eine etwas abgewandelte Form, mit veränderten

Tabelle 6.1: Zahlenwerte für die Koeffizienten in Gl. 6.4. $\Delta^{34}S_{gemessen}$ ist die abhängige Variable, die restlichen Variablen sind jeweils konstant. Die Ergebnisse, die mit beiden Modellen erreicht werden, sind in den letzten beiden Spalten der Tab. 6.2 enthalten. Die Koeffizienten der Regressionsgleichung sind auf dem 95%-Niveau signifikant.

Koeffizient	Modell (I)	Modell (II)
a	45	47
b	5,1	9,7
x_0	$\Delta^{34}S_{gemessen}$	$\Delta^{34}S_{gemessen}$
x	38,3	40,4

Koeffizienten (vgl. Tab. 6.1 und Abb. 6.5b). Definiert sind beide Modelle bis $x_0 > 0$, denn x_0 entspricht der gemessenen Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}S_{gemessen}$). Gemäß einer modellhaften Annahme nach Nakai & Jensen (1964), nach der das Reaktionsprodukt H_2S aus dem Sulfat-Reduktionsprozess im Zuge der Rayleigh-Destillation keine geringere Fraktionierung annehmen kann als das Edukt, ist $\Delta^{34}S_{gemessen} < 0$ nicht zulässig. Faktisch zeigen nur vernachlässigbar wenige Proben Bruttofraktionierungswerte von kleiner Null. Somit bezieht dieses Modell vereinfachend ausschließlich positive Werte für die Isotopenfraktionierung ein. Negative Werte werden nicht berücksichtigt. Wie oben bereits erwähnt, wird als Endglied die höchste maximale Bruttofraktionierung von 70‰ angenommen, was im Einklang mit Studien von Canfield & Thamdrup (1994), Canfield & Teske (1996), Canfield et al. (1998a), Habicht et al. (1998) sowie einigen Feldstudien rezenter Sedimente steht (Brüchert et al., 2001; Detmers et al., 2001; Böttcher et al., 2004). Für die hier bearbeiteten Proben ist ein Maximalwert der Bruttofraktionierung von 60‰ gemessen worden. Literaturwerte belegen einen maximalen Wert von 68‰ (Jowett et al., 1991). $\Delta^{34}S_{BSR}$ repräsentiert die maximal mögliche Fraktionierung, die über die BSR erreicht werden kann. Das sind nach den zahlreichen Studien der letzten

Tabelle 6.2: Tabellarische Übersicht zur Herleitung und der Ergebnisse der Modellformel für die Abnahme der Disproportionierung in Abhängigkeit von der Gesamtfraktionierung. Die Werte $\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$ aus Canfield & Teske (1996) (1. Spalte) sind ab 48‰ gemittelt. Ferner entspricht das Wertepaar (0‰/0%-Oxidation – letzte Zeile) nicht dem Original-Datensatz. Diese Erweiterung trägt aber dem hier ermittelten Datensatz Rechnung. Weiteres siehe Text und Abb. 6.5.

$\Delta^{34}\text{S}$ [‰] (Canfield & Teske, 1996)	Prozentuale Oxidation (Canfield & Teske, 1996)	Berechneter Wert für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ gemäß: $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}} = 45 \times \text{Sulfidoxidation}$	Ergebnisse für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$ mit Hilfe der Modellgleichung 6.4 (Modell (I))	Ergebnisse für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$ mit Hilfe der Modellgleichung 6.4 (Modell (II))
70	100	45,0	44,9	44,9
60	98	44,1	44,4	41,5
48	90	40,5	39,1	32,3
43	72	32,4	32,2	26,7
41	61	27,5	28,4	24,3
35	33	14,9	15,6	17,1
32	27	12,2	10,2	13,9
20	0	0,0	1,2	5,1
18	0	0,0	0,8	4,2
0	0	0,0	0,0	0,7

Jahrzehnte zwischen 42 und 46‰ (Harrison & Thode, 1958; Kaplan & Rittenberg, 1964; Kemp & Thode, 1968; Chambers & Trudinger, 1979; Habicht & Canfield, 1997, 2001; Canfield 2001b; Detmers et al., 2001). Vereinfachend wird hier 45‰ angenommen.

6.3.2.1 Diskussion und Vergleich der erweiterten Isotopenmassenbilanzen

Die hier vorgestellten Ergebnisse repräsentieren lediglich Modellrechnungen, die, abgesehen von den festgelegten Grenzen (maximale Gesamtfraktionierung bei maximaler Fraktionierung über BSR (70:45) sowie minimale Bruttofraktionierung = Null, relativ willkürlich gewählt sind. Das gesamte diagenetische System wird insgesamt als "steady state" aufgefasst. Diese Vereinfachung ist deshalb unumgänglich, da es bei der Verwendung von Gesamtgesteinsproben mit einer räumlich geringen Auflösung der Beprobung nicht anders möglich ist. Allerdings beruht zumindest Modell (I) auf einem tatsächlich erarbeiteten Datensatz. Modell (II) bildet die postulierte und die aus den Daten abgeleiteten Beziehung zwischen $\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$ und dem Anteil der Reoxidation/Disproportionierung zumindest qualitativ ab. Alle hier vorgestellten Modelle und Massenbilanzen beschreiben ausschließlich den Anteil aus der Disproportionierung an der Gesamtfraktionierung. Reoxidationsprozesse, die mutmaßlich zu geringen Isotopeneffekten führen (Fry et al., 1984, 1988), sowie weitere mögliche Effekte, die zu einer Anreicherung des schweren Isotops führen, müssen gesondert besprochen werden. Zu diesen Effekten zählen insbesondere der Beitrag assimilierten Schwefels in den Pool des OBS sowie die von Mossmann et al. (1991) beschriebenen Reoxidationsprozesse, die zur Bildung von sehr ^{34}S -reichen Polysulfide führen. Eine detailliertere Ansprache weiterer möglicher Schwefelquellen innerhalb des sedimentären Schwefels ist an Gesamtgesteinsproben unmöglich. Hinzu kommt, dass lediglich zwei Schwefelspezies (CRS, OBS) in die Analyse und Interpretation einfließen.

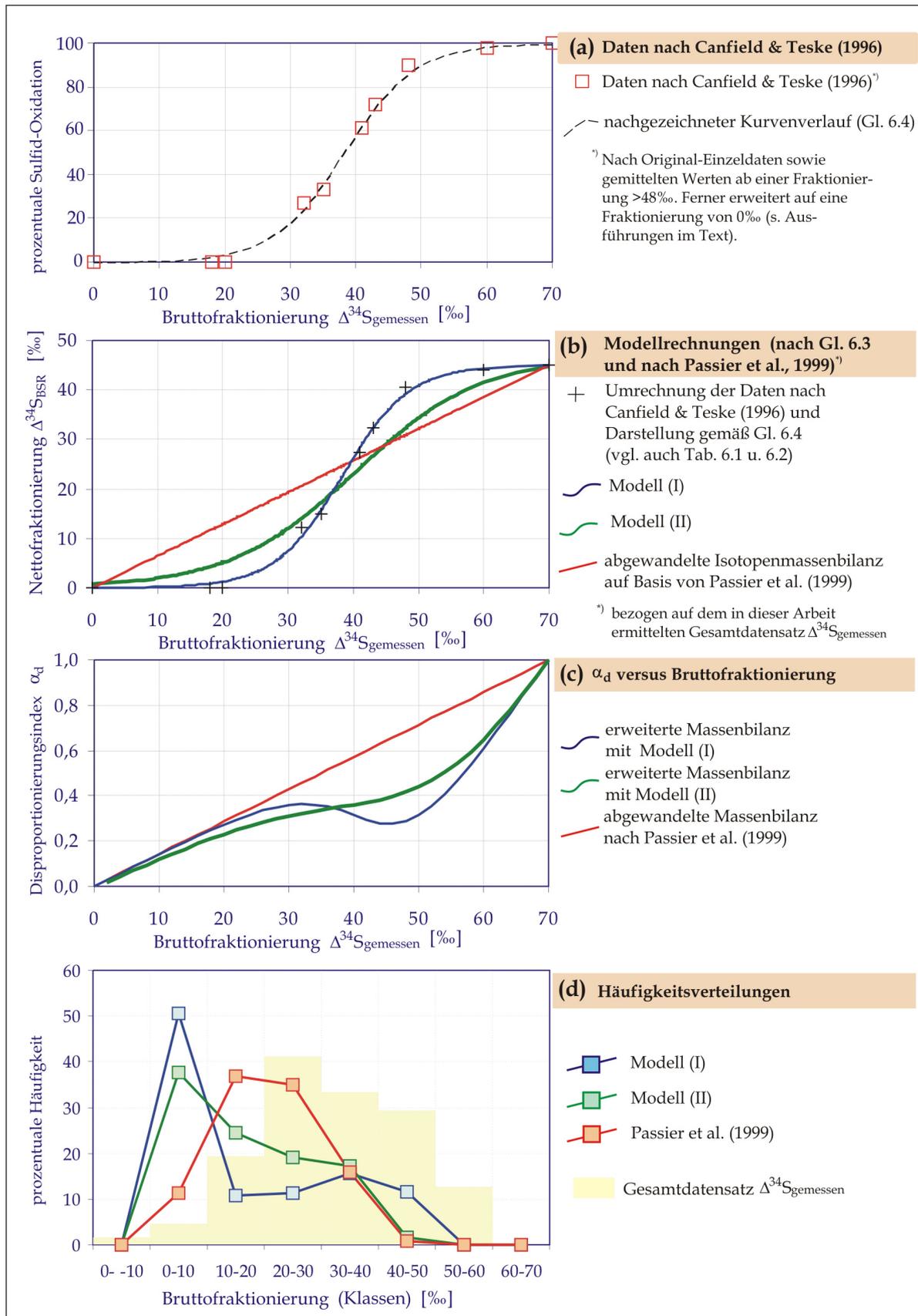


Abbildung 6.5: Modellierungsergebnisse der vorgestellten Modelle. Die Darstellungen in den Teilabbildungen b bis d basieren auf dem im Zuge dieser Arbeit ermittelten Datensatz für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$.

Mit Hilfe der Modelle (I) und (II) erhalten wir einen Parameter (Netto-BSR-Fraktionierung, $\Delta^{34}S_{BSR}$), der in die abgewandelte Massenbilanz von Passier et al. (1999) (Gl. 6.3) als Fraktionierungswert minimaler Disproportionierung ($\Delta^{34}S_{min}$) eingesetzt werden kann. Dieser Korrekturwert kann zusätzlich noch für weitere Berechnungen, etwa für die (korrigierte) Isotopendifferenz $\Delta_{diag(BSR)}$, verwendet werden (s. Kap. 6.5). Die abgewandelte Isotopenmassenbilanz nach Passier et al. (1999) (Gl. 6.3) bietet diesen Vorteil nur über einen Umweg. Aufgrund der linearen Abnahme von α (gemeint ist der von Passier et al., 1999 beschriebene "sulphide-reoxidation-index") kann auf einen konstanten Abnahmefaktor (hier $\approx 0,36$) geschlossen werden, mit dessen Hilfe der $\Delta^{34}S_{gemessen}$ -Wert auf $\Delta^{34}S_{BSR}$ umgerechnet werden kann, - wiederum unter der Prämisse, dass bei 70‰ Gesamtfraktionierung die 45‰ Netto-BSR-Fraktionierung enthalten ist. Der graphische Verlauf von $\Delta^{34}S_{gemessen}$ versus $\Delta^{34}S_{BSR}$ sowie $\Delta^{34}S_{gemessen}$ versus α_d ist für alle drei Modelle in Abb. 6.5c dargestellt. Die entscheidende Frage lautet nun, welches der drei Modelle am ehesten weitere Verwendung finden sollte. Bezüglich dieser Frage dürfte die Nähe zu den tatsächlichen Daten am einflussreichsten sein. Alle drei Modelle sind mathematisch einfach nachzuvollziehen und reproduzierbar. Das Modell der abgewandelten Massenbilanz nach Passier et al. (1999) birgt im Vergleich zu Modell (I) offenbar zu hohe Disproportionierungsindizes, vor allem im Bereich höherer Fraktionierungen. Der quasi intermediäre Verlauf im $\Delta^{34}S_{gemessen}$ versus $\Delta^{34}S_{BSR}$ -Diagramm zeigt im Vergleich zu Modell (I+II) zum einen etwas niedrigere $\Delta^{34}S_{BSR}$ -Werte im oberen Fraktionierungsbereich, aber dafür erhöhte Werte im niedrigeren Fraktionierungsbereich. Dieser Ausgleich beschreibt den Datensatz aber letztlich nicht genau genug, denn hohe Bruttofraktionierungen sind viel häufiger anzutreffen als niedrige (vgl. Abb. 6.5d und 6.7a). Modell (I) entspricht den Daten aus Canfield & Teske (1996), da das Modell auf diesen Daten beruht. Die Frage ist daher, wie repräsentativ die eingehenden Werte sind. Wie oben bereits erwähnt, stammen diese Daten aus dem selben Datensatz, der bereits in Abb. 3.5 (aus Canfield, 2001a) eingegangen ist. Die dortigen Ergebnisse zeigen stark erhöhte Bruttofraktionierungen mit einem Maximum in der 50-60‰-Klasse bei einem Mittelwert von $\approx 52\%$. Dies bedeutet, dass die Disproportionierung in den dort untersuchten Sedimenten eine sehr hohe Bedeutung erlangt haben muss. Vergleicht man diesen Verlauf aber sowohl mit den Daten aus Ohmoto & Goldhaber (1997) als auch mit denen, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, so ergeben sich recht deutliche Unterschiede (vgl. Abb. 3.5 mit Abb. 6.5d). Es dominieren intermediäre Bruttofraktionierungen um $\approx 30\%$, was auf einen weniger deutlich ausgeprägten Beitrag aus der Disproportionierung hindeutet.

Ein weiterer Vergleichsaspekt sind die zu erwartenden Verteilungen der Korrekturwerte, die die Netto-BSR-Fraktionierung repräsentieren sollen. Die Häufigkeitsverteilung von Bruttofraktionierungen, die offenbar nicht von Disproportionierungsprozessen beeinflusst sind, zeigen in der Zusammenstellung von Canfield (2001a - vgl. Abb. 3.5) die Ergebnisse aus Laborstudien sowie von natürlichen Populationen. Diese Verteilungen geben eine Vorstellung davon, wie die Daten nach der Korrektur verteilt sein sollten. Aus den Histogrammdarstellungen in Abb. 6.5d ist ersichtlich, dass sich die korrigierten

Fraktionierungswerte stark im Bereich niedriger Fraktionierungen ansammeln, was ganz offenbar natürlichen Verhältnissen entspricht. Die lineare Korrektur auf Basis des Reoxidationsindex nach Passier et al. (1999) zeigt allerdings vergleichsweise geringe Abweichungen vom Original-Datensatz. Unter Berücksichtigung dieses Punktes, und der Tatsache, dass die hier ermittelte Fraktionierung im Mittel ($\approx 32\%$) niedriger ist als die anderer Studien (s.o), erscheint es gerechtfertigt, dem Modell (II) den Vorzug zu geben.

6.3.2.2 Diskussion der Disproportionierung in Abhängigkeit zur Bruttofraktionierung

Mit der korrigierten Gesamtfractionierung erhalten wir die Netto-BSR-Fractionierung ($\Delta^{34}S_{BSR}$), welche weitere mögliche Isotopeneffekte beinhaltet, die aber mit den gegebenen Mitteln nicht mehr separat aufzuschlüsseln sind (abgesehen vom assimilierten Schwefel). Durch die Anwendung des Korrekturwertes innerhalb der erweiterten Massenbilanz, erhält man den Disproportionierungsindex α_d , der sich vom "Sulfid-Reoxidationsindex" nach Passier et al. (1999) dadurch grundlegend unterscheidet, dass nach letzterem der geringste auftretende Fraktionierungswert gleichgesetzt wird mit einer Fraktionierung, die ohne Disproportionierung (oder Reoxidation sensu Passier et al., 1999) entstanden ist (s.o.; vgl. Abb. 6.6). Dieser Index ist ein Maß für den Anteil des reduzierten Schwefels, der während diagenetischer Phasen mit intensiver Reoxidation entstanden ist. Dem gegenüber steht der von Canfield & Teske (1996) so bezeichnete Prozentsatz der Sulfid-Oxidation ("percentage sulphide oxidation" - vgl. Canfield & Teske, 1996 S. 128). Dieser hat konzeptionell nichts mit dem Reoxidation-/Disproportionierungs-Index zu tun, der an rezenten Sedimenten gemessen worden ist (weiteres s. Canfield & Teske, 1996). Für die Anwendung des Modells zur Rückrechnung der Gesamtfractionierung auf die Netto-BSR-Fractionierung, wie dies in den nachfolgenden Kapiteln geschieht, gilt also folgendes festzustellen: Es wird davon ausgegangen, dass eine Gesamtfractionierung von 70% zu jeder Zeit des bearbeiteten stratigraphischen Intervalls das mögliche Maximum gewesen wäre. Es wird also nicht das in jeder Lokalität und stratigraphischen Einheit auftretende Maximum verwendet, das z.T. weit unter 70% liegen kann (vgl. Abb. 6.6). Diese Annahme erscheint zulässig, da Literaturdaten des Untersuchungszeitraumes die besagten 70% nicht überschreiten, andererseits ähnlich hohe Werte zu allen Zeiten dokumentiert sind.

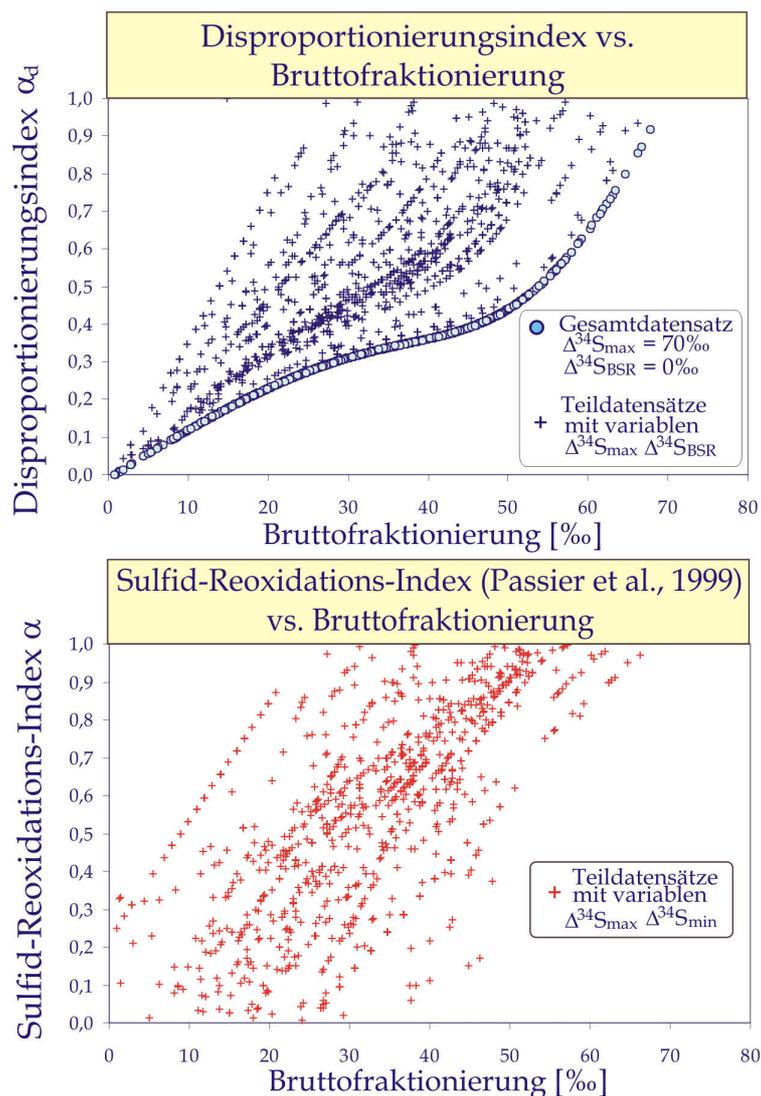


Abbildung 6.6: Disproportionierungsindizes sowie „Sulfid-Reoxidations-Index“ (sensu Passier et al., 1999) an Teildatensätzen (+), sowie am Gesamtdatensatz (Kreise). Teildatensätze sind solche, die eine einzelne Lokalität und stratigraphische Einheit repräsentieren. Die hohe Variation der Indizes beruht auf den unterschiedlichen maximalen Fraktionierungswerten, die an einer Lokalität (und stratigraphischen Einheit) auftreten. Im Falle des Reoxidationsindex nach Passier et al. (1999) kommt dabei noch der variable Minimalwert hinzu, so dass sich die Werte nicht im Ursprung treffen (unterer Graph), wie das bei der hier erstellten erweiterten Massenbilanz der Fall ist (oberer Graph).

6.4 Quantifizierung des biosynthetischen Schwefels

Die Kalkulation des biosynthetischen Schwefels ist relativ simpel, da sein Zuschlag zum Pool des organisch gebundenen Schwefels über die Diagenese konstant ist und darüber hinaus der Isotopie des kontemporären Meerwassersulfates gleicht (Anderson & Pratt, 1995; Canfield 2001a; Madigan et al., 2003; vgl. Kap. 3.1.6.1):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{ass}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}} \quad [6.7]$$

Der Beitrag dieses nichtdiagenetisch zum Pool des OBS gelangten Schwefels, kann mit Hilfe des Steigungsfaktors einer linearen Regressionsgleichung zwischen $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ oder $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ berechnet werden. Der Anteil biosynthetischen Schwefels ist proportional zur Steigung (Anderson & Pratt, 1995).

Regressionsgerade im $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ - plot :

$$\begin{aligned} y &= mx + b \\ X_{\text{ass}} &= 1 - m \end{aligned} \quad [6.8]$$

Aus einem Anteil von 20% biosynthetischen Schwefels im OBS resultiert eine Steigung von 0,8; bei 30% ergibt sich eine Steigung von 0,7. Der Achsenabschnitt im $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Diagramm ist exakt Null. Im $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Diagramm ist der Achsenabschnitt in diesem Falle größer als Null und lässt sich auch exakt aus dem mittleren Isotopenwert des Meerwassersulfates multipliziert mit X_{ass} berechnen. Der positive Achsenabschnitt im $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Diagramm macht deutlich, dass eine Phase existiert, die im Überschuss vorhanden ist, und die nur in die OBS-Fraktion eingeht. Da im $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Diagramm alle Werte auf die jeweilige Bruttofraktionierung bezogen sind, muss die Regressionslinie im Koordinaten-Ursprung liegen. Der Schnitt durch den Ursprung oder der $\delta/\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -Achse ist natürlich nur dann aussagekräftig, wenn der Isotopenunterschied ausschließlich über den Beitrag des assimilierten Schwefels bestimmt ist. Sinnvoll sind für die Kalkulation ausschließlich Werte für m , die kleiner als 1 sind. Ferner, ist diese Form der Abschätzung um so ungenauer, je entfernter die Datenpunkte von der Regressionslinie liegen (also je niedriger der Korrelationskoeffizient/das Bestimmtheitsmaß ist). Ist die Streuung relativ hoch sollte lediglich eine Steigung, die ziemlich weit von 1 abweicht, als ein Kriterium für den Beitrag des assimilierten Schwefels herangezogen werden.

Alternativ bietet sich auch die Berechnung des Sorg/TOC-Verhältnisses an. Nach Suits & Arthur (2000) liegt in Pflanzen ein typisches Verhältnis von 0,01 – 0,02 vor. Finden sich Proben in denen das Sorg/TOC-Verhältnis weit über dem oben genannten Wert liegt, wäre das ein ziemlich klarer Hinweis darauf, dass biosynthetischer Schwefel keine bedeutsame Rolle in der betreffenden Sedimentprobe spielt. Bei derartig geringen Quotienten, darf natürlich der Messfehler – hier insbesondere $\text{Sorg}_{(\text{Gew.}\%)}$ – nicht außer Acht gelassen werden. In den meisten Fällen liegt das Sorg/TOC-Verhältnis recht nahe am Messfehler, solange die Konzentrationen für Sorg oder TOC in der Probe unter 10% bleiben. Daraus folgt, dass der Beitrag des assimilierten Schwefels im hier betrachteten Probensatz kaum eine Rolle spielt, da TOC-Gehalte von 10% oder mehr die Ausnahme bilden.

6.5 Diagenese der Sorg-reichen und Pyrit-reichen Gesteine

In diesem Kapitel soll das diagenetische System der Sulfurisierung innerhalb von den Sedimenten untersucht werden, die durch einen hohen relativen Anteil an organisch gebundenem Schwefel gekennzeichnet sind. Es werden hier Proben verglichen, die einen relativen Anteil von mindestens 70% OBS, relativ zum gesamten biologisch gebildeten

Schwefel, aufweisen. Die Berechnung des Anteils der Schwefelspezies erfolgte mit Hilfe der Gl. 5.8. (vgl. Kap. 5.4.1.4).

Inwieweit ist es zulässig, die diagenetische Geschichte einzelner Proben aus unterschiedlichen Ablagerungsräumen synoptisch zu erfassen und zu bewerten? Dies ist ein generelles Problem, das sich prinzipiell für Gesamtgesteinsanalysen stellt. Zwei wesentliche Tatsachen muss man sich bei der Untersuchung der Schwefeldiagenese fossiler Sedimente unbedingt vor Augen halten, insbesondere, wenn Gesamtgesteinsproben betrachtet werden, die eher im Meter- denn im cm- oder mm-Abstand beprobt werden: (a) Tiefengradienten der Konzentrationen von beteiligten Elementen oder Isotopensignaturen sind aufgrund der geringen räumlichen Auflösung der Probennahme verwischt und nicht mehr identifizierbar. Dabei bilden gerade diese die diagenetischen Prozesse im Sediment hervorragend ab (vgl. einschlägige im Kapitel 2 u. 3 zitierte Feldstudien). (b) Aufgrund der Entwässerung und Auflast-Kompaktion schrumpfen die Distanzen ehemals weiter auseinander liegender Bereiche stärker zusammen (u.a. Potter et al., 1980; Fowler et al. 1985). (c) Sedimentationsunterbrechungen oder die Erosion und nachfolgende Neusedimentation verwischen bzw. überprägen ältere diagenetische Stadien, weil in dem jüngeren Sedimentbereich völlig andere geochemische Milieus die Schwefeldiagenese bestimmen können. Erstens gehen dann definitiv zwei verschiedene diagenetische Milieus in *eine* Interpretation ein und zweitens besteht das Hauptproblem der Diffusion. Fazit ist, das in einer Gesamtgesteinsprobe, die beispielsweise aus einem 5 cm dicken Bohrkernstück gewonnen wurde, erstens ehemals 20 cm Locker-Sedimentdicke komprimiert vorliegen, es aber zu bedenken gilt, dass in diesen 20 cm bereits der Hauptteil der Schwefeldiagenese stattgefunden haben kann. Die genannten Zahlen verstehen sich nur als Beispiel. Auf der anderen Seite ist es aber aufgrund der endlichen zur Verfügung stehenden Grundfläche eines Bohrkerns nicht möglich genügend Material durch flächenhafte Beprobung zu erhalten. Es kommt hinzu, das die kleinräumige Beprobung nicht Ziel dieser Arbeit war.

6.5.1 Schwefeldiagenese in den Sorg-reichen Gesteinen

Generell sind klastische marine Sedimente in denen der organisch gebundene Schwefel quantitativ gegenüber sulfidisch gebundenem Schwefel überwiegt bisher nur wenig in der Literatur beschrieben worden. Daher verzerrt die hier getroffene selektive Fokussierung und Auswahl der Sorg-reichen Gesteine vermutlich die natürlichen Verhältnisse (s.o). Deshalb muss eines klargestellt werden: existieren Sorg-reiche Gesteine bzw. Sediment-Profile? Sicher ist, dass in rezenten Sedimenten einzelne Sorg-reiche Sedimentlagen auftreten. In eisenarmen karbonatreichen Gesteinen, wie die in der Studie von Bein et al. (1990) sind organische Schwefelphasen ähnlich dominant wie in den hier bearbeiteten Sedimenten, die allerdings nicht auf Karbonate beschränkt sind. In der von Zaback & Pratt (1992) sowie Zaback et al. (1993) untersuchten Monterey-FM (Santa Barbara Becken, Miozän), die unter euxinischen Bedingungen zur Ablagerung kam, liegen relative OBS-Anteile von bis zu 80% vor. Erhöhte

Sorg-Konzentrationen sind ebenfalls aus Salzmarschen oder hypersalinaren Milieus beschrieben (u.a. Henneke et al., 1997). Abgesehen von den Karbonaten aus Bein et al. (1990) dominiert in normal marinen klastischen Sedimenten eindeutig Pyrit gegenüber den restlichen Schwefelspezies (OBS, AVS, elementarer Schwefel) (Goldhaber & Kaplan, 1974; Dinur et al., 1980; Mossmann et al., 1990, 1991; Henneke et al., 1997). Allerdings nimmt die Evaluierung des organischen Schwefels in der Erforschung rezenter Sedimente auch nicht annähernd den Raum ein, wie es für Pyritschwefel der Fall ist. Dieses Missverhältnis ist in den letzten Jahren verringert worden (s. Wakeham et al., 1995, Werne et al., 2000 u. oben zitierte Arbeiten). Für rezente Verhältnisse bleibt es bei obiger Einschätzung, nach der Sorg-reiche normal marine Sedimente eher die Ausnahme, denn die Regel sind. Für die hier untersuchten fossilen Sedimente scheint dies tendenziell ebenfalls zuzutreffen. Insgesamt zeigen aber fast ein Drittel dieser Proben OBS-Gehalte, die mehr als 70% des gesamten Schwefels ausmachen. Ein Sediment-Profil aus der Karbon-Bohrung "Schwalmtal" ist recht durchgängig durch eine Dominanz des OBS gegenüber dem Pyrit charakterisiert. Dabei weisen 63% der Proben dieser Bohrung einen OBS-Anteil von $>0,7$ auf; lediglich 16% der Proben zeigen die umgekehrte Eigenschaft eines CRS-Anteils von $>0,7$ auf.

6.5.1.1 Schwefelquellen

Anhand des $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Histogramms (Abb. 6.7a) ist der Einbau isotopisch leichter Schwefelquellen in die reaktive organische Materie offenkundig. Gut 70% der $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ -Daten zeigen hohe Bruttofraktionierungen von $>30\%$. Diese deutet auf einen hohen Beitrag von H_2S aus der frühdiagenetischen Disproportionierung bei der Bildung von OBS hin. Die mittlere Isotopendifferenz ($\Delta_{\text{diag}} = -2,3 \pm 6,1\%$) sowie deren Verteilung mit einem Häufigkeitsmaximum in der 0 bis -3% -Klasse stützen zusätzlich die Interpretation, dass im OBS vornehmlich isotopisch leichte Schwefelquellen eingebaut sind (Abb. 6.8c). Allerdings ist eine große Variabilität der möglichen Quellen ebenfalls nicht von der Hand zu weisen, da die Streuung von Δ_{diag} recht hoch ist (s.o.). Dennoch ist die im Mittel negative Isotopendifferenz insofern überraschend, als nach einigen Studien (u.a. Dinur et al., 1980; Mossmann et al., 1990, 1991; Raiswell et al., 1993; Anderson & Pratt, 1995; Bottrell & Raiswell, 2000) ein deutlich *positiver* Isotopenunterschied zwischen OBS und Pyrit zu erwarten gewesen wäre. Die Gründe dafür sind vielfältiger Natur. Mossmann et al. (1990, 1991) sowie Anderson & Pratt (1995) gehen davon aus, dass Polysulfide, die an schwerem Schwefel angereichert sind, vornehmlich für eine Reaktion mit OM_r zur Verfügung standen, während ^{32}S -reiches, initiales H_2S_i zunächst mit reaktivem Eisen zu FeS und später zu FeS_2 reagiert hat. Die Gegenüberstellung der Bruttofraktionierungen der jeweiligen Schwefelspezies $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ und $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ in einem cross-plot (Abb. 6.7c) zeigt sowohl aufgrund der Steigung, die nur geringfügig von 1 abweicht als auch durch den hohen Achsenabschnitt ($4,3\%$), dass eine Schwefelquelle für den Einbau in den organischen Schwefel existiert haben muss, die relativ konstant über das gesamte Feld der Diagenese eine negative Isotopensignatur aufgewiesen haben muss.

Sowohl mit Hilfe des Disproportionierungsindex (α_d) als auch über die Anwendung der kalkulierten Netto-BSR-Fraktionierung ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$) können nun weitere Aussagen zu den vorherrschenden Schwefelquellen gemacht werden, die für die Sulfurisierung reaktiver Phasen (Fe_r und OM_r) zur Verfügung gestanden haben. Über die Berechnung der Netto-BSR-Fraktionierung für $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ und $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ist es möglich auch eine von den Isotopeneffekten der Disproportionierung "befreite" Isotopendifferenz $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ zu ermitteln (Abb. 6.8).

Die korrigierte Isotopendifferenz $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ zeigt nun von ihrer Verteilung her und auch von ihrer graphischen Gegenüberstellung neben der originalen Δ_{diag} einen sehr ähnlichen Charakter (s. Abb. 6.8a, b, c). Dies zeigt, dass der Isotopenunterschied zwischen Pyrit- und organischem Schwefel nur in geringem Maße von disproportionierten Quellen herrührt. Insofern ist die Verteilung der $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Häufigkeiten wie sie sich für die OBS-reichen Gesteine (Abb. 6.7.a) darstellt, hinsichtlich der Klärung der Frage, ob hier vornehmlich disproportionierte Quellen eine Rolle spielen, irrelevant. Auch die Gegenüberstellung des

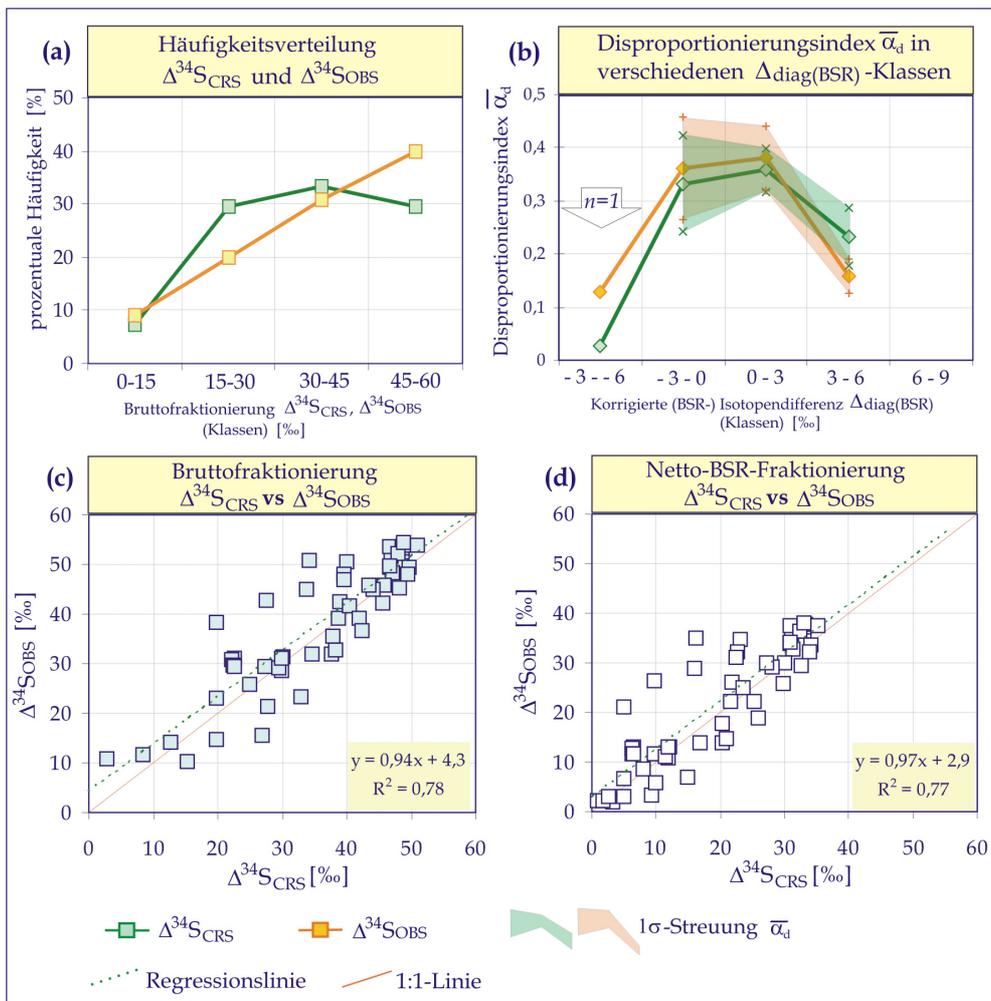


Abbildung 6.7: (a): Histogrammdarstellung der Häufigkeiten von Bruttofraktionierungen in Sorg-reichen Gesteinen. (b): Mittlerer Disproportionierungsindex in den verschiedenen $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ -Klassen. (c)+(d): $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -cross-plot. In (c) auf Basis der gemessenen Werte ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$) und in (d) auf Basis der korrigierten Werte (Netto-BSR-Fraktionierung, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$).

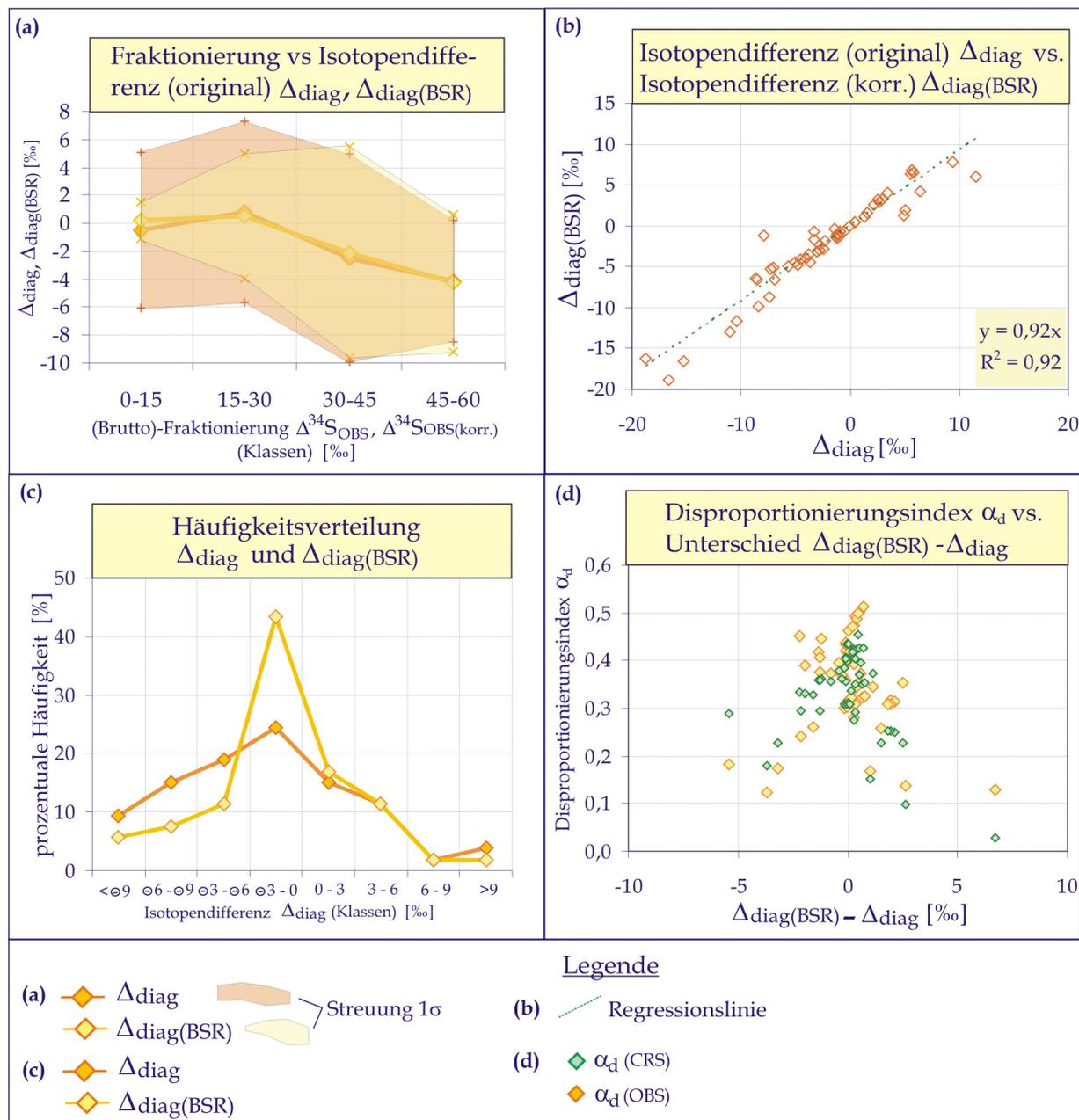


Abbildung 6.8: Isotopendifferenz (Δ_{diag}) und korrigierte Isotopendifferenz ($\Delta_{\text{diag(BSR)}}$) im Zusammenhang mit dem Disproportionierungsindex α_d in Sorg-reichen Sedimenten.

Disproportionierungsindex α_d gegen die Differenz aus der originalen Isotopendifferenz (Δ_{diag}) und der korrigierten Isotopendifferenz $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ macht zweierlei deutlich (s. Abb. 6.8d): erstens erreicht die Reoxidation/Disproportionierung mit Ausmaßen bis maximal $\approx 52\%$ ($\alpha_d = 0,52$, Mittelwert: $0,33 \pm 0,09$) Werte, die beide Schwefelspezies in Etwa gleichermaßen betreffen; zweitens lässt sich keine Abhängigkeit zwischen α_d und $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ erkennen (Abb. 6.8d). Ein Beitrag von Schwefel aus der Disproportionierung spielt also für beide Schwefelbindungstypen in etwa die selbe Rolle. Wenn disproportionierte Quellen als *bevorzugte* Quelle mit negativer Isotopensignatur für die OBS-Bildung ausscheiden, bleiben prinzipiell nur noch vier zu diskutierende Ursachen für die unerwartet deutliche Isotopendifferenz in Richtung negativerer OBS-Isotopen:

- (a) Der organisch gebundene Schwefel enthält keinen oder nur äußerst geringe Anteile assimilierten Schwefels mit deutlich positiver Schwefelisotopensignatur.
- (b) Der Pyritschwefel reflektiert eine Schwefelquelle, die im Zuge der auftretenden Fraktionierungsprozesse während der Reoxidation des H_2S_i an schwerem ^{34}S angereichert wurde. Für eine solche Quelle kämen nach Mossmann et al. (1991) Polysulfide in Betracht.
- (c) Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass sich Pyritschwefel späterdiagenetisch gebildet hat, als sich bereits sulfatlimitierende Bedingungen eingestellt haben (Rayleigh-Fraktionierung).
- (d) Viertens könnte die Oxidation von Pyrit ins Auge gefasst werden. Die Folge wäre, dass die zumeist frühdiagenetischen Mikrokristalle als erstes der Oxidation anheim fallen (Morse, 1991) und damit ein gewisser Teil der negativen Pyritschwefel-Isotopensignatur verloren gegangen wäre. Alternativ könnten bei der Oxidation freigesetzte Schwefelintermediate mit OM_r reagiert haben.

Der geringe Beitrag von biosynthetischem Schwefel ist über das Verteilungsmuster (Abb. 6.8c) und dem Mittelwert von Δ_{diag} (-2,3‰) belegt. Bei einem hohen Anteil dieses Schwefel-Typs würde die Isotopendifferenz Δ_{diag} weit in den positiven Bereich hinein reichen, da der assimilierte Schwefel die erheblich positivere Isotopensignatur des kontemporären Meerwassersulfates trägt (im Untersuchungszeitraum: $19,6 \pm 6,1\text{‰}$). Der Beitrag assimilierten Schwefels zum Reservoir des Sorg ist darüber hinaus mit Hilfe der Steigung im $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Diagramm abzulesen (vgl. Abb. 6.7 c). Da die Steigung recht nahe an 1 ist, kann in der Tat davon ausgegangen werden, dass dieser nicht-diagenetische Schwefel keine besondere Rolle spielt. Aus dem hohen Verhältnis Sorg/TOC (Abb. 6.9c) wird ebenfalls deutlich, dass assimilierter Schwefel auch für OBS-reiche Gesteine keinerlei signifikante Bedeutung hat. Diese Einschätzung steht sowohl im Widerspruch als auch im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur, da solche Studien dessen Beitrag ziemlich unterschiedlich bewerten (Mossmann et al., 1991; Raiswell et al., 1993; Anderson & Pratt, 1995; Brüchert & Pratt, 1996; Canfield et al., 1998b; Suits & Arthur, 2000). Der nicht vorhandene assimilierte Schwefel kann als Teil der Ursache für die negativen Isotopendifferenzen herangezogen werden. Wahrscheinlich bewirkt aber noch mindestens eine weitere Quelle im OBS die ungewöhnliche, negative Isotopendifferenz.

Möglichkeit (b) wird theoretisch gestützt durch experimentelle Studien von Luther III (1991) und Rickard (1975), die einen Pyritbildungsweg über Polysulfide bewiesen haben. Diese Reaktion ist jedoch um einige Größenordnungen langsamer als die zwischen Fe_r und H_2S (Butler et al., 2000b). Polysulfide werden allerdings in einigen Studien eher mit organischem Schwefel in Verbindung gebracht (Kohnen et al., 1989; Mossmann et al., 1991; Vairavamurthy et al., 1995; Anderson & Pratt, 1995); mutmaßlich, weil eine Reaktion der OM_r mit diesen Sulfiden schneller erfolgt als es bei reaktiven Eisenphasen der Fall wäre (Vairavamurthy et al.,

1995). Unter der Annahme, dass das initial gebildete H_2S_i im Überschuss vorlag und nicht durch Fe_r frühzeitig gepuffert wurde, erscheint diese Möglichkeit plausibel, da so genügend H_2S_i zu Polysulfiden reoxidiert werden konnte. Das würde bedeuten, dass H_2S gegenüber Fe_r untersättigt war, so dass noch Eisen nach der Aufzehrung des Sulfids übrig war.

Dennoch spricht gegen dieses Szenario, dass im Zuge einer hohen Polysulfidbildung über die Reoxidation des H_2S_i relativ verringerte Mengen disproportionierbarer Schwefelintermediate für die Disproportionierung verfügbar gewesen sein konnten. Anhand der o.a. Ergebnisse war dies aber nicht der Fall. Hinzu kommt, dass die Reoxidation, ebenso wie die Disproportionierung, innerhalb der frühen Diagenese stattfindet. Daher muss davon ausgegangen werden, dass sich diese Sulfidquelle mit der Zeit erschöpft hat - analog zum disproportionierten Schwefelreservoir.

Die Möglichkeit (c) einer Pyritbildung über späterdiagenetisches H_2S_r , das im Zuge der Rayleigh-Fraktionierung an ^{34}S angereichert wird, wäre insofern ein überraschendes Ergebnis, als reaktive organische Materie (OM_r), von einigen organischen Molekültypen abgesehen (s. Hartgers et al., 1997) generell als weniger reaktiv für eine Reaktion mit H_2S angesehen wird. Im Normalfall ist in den oberen Sedimentschichten Eisen gegenüber Sulfiden übersättigt, was eine schnelle Aufzehrung des H_2S zur Folge hat (Canfield et al., 1992; Raiswell & Canfield, 1996). Ein Kontrast in der Reaktivität zwischen OM_r und Fe_r zugunsten von OM_r wäre daher eine notwendige Voraussetzung für eine verzögerte Pyritbildung. Die Regressionsgerade im $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Diagramm (Abb. 6.7d), deren Achsenabschnitt bei 3‰ liegt und eine Steigung ziemlich nahe eins aufweist, lässt diese Interpretation zu, weil ein solcher Verlauf auf eine konstant an ^{34}S angereicherte Schwefelquelle hindeutet. Unter der Annahme, dass das initial gebildete H_2S_i im Überschuss vorlag und *nicht* durch Fe_r frühzeitig gepuffert wurde, wäre dieses Szenario geochemisch erklärbar. Zumal dann auch noch (anders als in Möglichkeit (b)) genügend H_2S_i zu Schwefelintermediaten reoxidiert und nachfolgend disproportioniert werden konnte. Die disproportionierten Reservoirs nahmen dann gleichermaßen an der Sulfurisierung von OM_r und Fe_r teil. Andererseits lässt sich trotz extremer Streuung nicht die Tendenz einer sich mit der Bruttofraktionierung vergrößernden Isotopendifferenz (vgl. Abb. 6.8a) von der Hand weisen. Diese Beobachtung relativiert die These einer konstant an ^{32}S angereicherten S-Quelle im OBS. Problematisch ist für beide Thesen, dass die Streuung der zugrunde liegenden Isotopenwerte zu groß ist, um eindeutige Interpretationen zuzulassen.

Die Pyritoxidation, als vierte Möglichkeit, ist nicht nur aus experimentellen Studien (Peiffer & Stubert, 1999; Kamei & Ohmoto, 2000; Rimstidt & Vaughan, 2003) sondern auch anhand von Feldstudien (Morse, 1991; Bottrell et al., 2000; Schippers & Jørgensen, 2001) (vgl. Kap. 3.1.4) belegt. Am ehesten sind Pyrit-Mikrokristalle von der Oxidation betroffen (Morse, 1991). Somit würde dieser Effekt zu einer weiteren Anreicherung des schweren Isotopes im Pyritschwefel führen, denn die oxidierten Mikrokristalle bestehen in aller Regel aus Pyrit-Framboiden und z.T. auch idiomorphen Kristallen, die in der frühen Diagenese gebildet werden (u.a. Taylor & Macquaker, 2000). In der frühen Diagenese ist das resultierende H_2S

durch maximale Isotopenfraktionierung gekennzeichnet. Es würden also im Zuge der Oxidation vornehmlich isotopisch leichte Sulfide freigesetzt (Schippers & Jørgensen, 2001). Wenn diese aber die Möglichkeit hätten die in hohen Mengen zur Verfügung stehende OM_r zu sulfurisieren, dann würde dem organischen Schwefel auf diese Weise eine negative Isotopensignatur verliehen werden. Der Pyrit hingegen wäre eines Teils seiner negativen Schwefelisotope beraubt. Die Folge wäre eine Isotopendifferenz die weniger negativ oder möglicherweise auch positiv ausfallen würde. Der Vorgang selber müsste in der frühen Diagenese stattgefunden haben, wegen der zu diesem Zeitpunkt stattfindenden Oxidationsprozesse. Allerdings ist die Pyritoxidation, sofern Oxidationsmittel (z.B. O_2 , MnO_2) zur Verfügung stehen, auch aus tieferen Sedimentschichten bekannt (Bottrell et al., 2000). Diese Autoren belegen aber lediglich die Freisetzung von Sulfat, dass erneut an der bakteriellen Sulfatreduktion teilnimmt. Pyrit könnte sich nur dann nicht erneut bilden, wenn kein reaktives Eisen vor läge, oder dieses zu wenig reaktiv ist für eine Sulfurisierung. Schippers & Jørgensen (2001) beschreiben die Pyritoxidation über Manganoxid bei der durchaus reaktive Schwefelintermediate freigesetzt werden. Diese könnten im Gegensatz zu Sulfat für eine Sulfurisierung der OM_r zur Verfügung stehen.

Tabelle 6.3: Szenarien zur Bestimmung des veränderten OBS-Anteils, DOP sowie der Isotopendifferenz im Falle einer Pyritoxidation. Das Vorhandensein von überschüssigem, nicht für die Pyritisierung genutzten reaktivem Eisen ($Fe_{r, Exz}$), welches gleichbedeutend ist mit dem in der Probe befindlichen HCl-löslichen Eisen, bestimmt dabei die maximale Menge des Pyrits, der oxidiert werden konnte. In die Kalkulationen gingen nur solche Proben ein, bei denen sämtliche notwendigen Werte (Isotopie, CRS-Gehalt, OBS-Gehalt und Fe_{HCl} -Gehalt) vorlagen.

$\%$ -Verbrauch $Fe_{r, Exz}$	Resultieren-der OBS-Anteil	Resultieren-der DOP	Resultieren-der Δ_{diag} [‰]
10	0,82	0,23	-3,6
30	0,76	0,3	-2,5
40	0,73	0,35	-1,9
50	0,7	0,4	-1,3
70	0,64	0,54	-0,2
90	0,58	0,75	0,8
100	0,55	1	1,4

Pyritschwefel-Konzentration geschlossen werden. Über eine Isotopenmassenbilanz kann der mutmaßliche originale $\delta^{34}S_{OBS(Orig)}$ -Wert berechnet werden. Der Isotopenwert für die aus dem Pyrit hervorgehenden Schwefelintermediate trägt hierbei die Isotopie des Pyrits. Es liegt aus o.g. Gründen auf der Hand, dass diese Vereinfachung relativ grob ist, allerdings geht es hier auch lediglich um eine Abschätzung mit den gegebenen Mitteln. In Tabelle 6.3 sind

Theoretische Gründe sprechen also nicht gegen ein solches Szenario. Bisher ist die Sorg-Bildung über die Reoxidation von Pyriten in der Literatur allerdings noch nicht beschrieben. Ungeachtet dessen soll eine grobe Überschlagsrechnung durchgeführt werden, die zeigt, inwieweit sich die OBS-Konzentration und Isotopie ändern würde, wenn ein bestimmter Anteil des Pyrits oxidiert und aufgrund dieses Prozesses fehlen würde. Aufgrund des in der Probe befindlichen reaktiven Eisens kann, sofern Eisen nicht über vertikale oder laterale Flüsse ab- oder hinzu getreten ist, auf eine primäre theoretische

Berechnungen angegeben bei wie viel Prozent des reaktiven Eisens, das vor der Oxidation pyritisch gebunden sein konnte, welcher Isotopenunterschied zu erwarten ist. Interessant ist auch die Veränderung des relativen Gehaltes an OBS in den Proben. Tab. 6.3 verdeutlicht, dass im Prinzip nicht genügend überschüssiges reaktives Eisen vorliegt, um daraus Pyrit zu bilden, der (a) erklären könnte, dass Sorg eine dominierende Rolle nur aufgrund der Oxidation von frühdiagenetischem Pyrit spielt und (b) dass die negative Isotopensignatur des OBS sich erheblich in Richtung einer positiven Signatur verschiebt. Zu berücksichtigen ist nämlich, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass im Sediment eisenlimitierende Bedingungen herrschten (was bei DOP >0,75 der Fall wäre; vgl. Kap. 6.5.3). Geht man von einem für normal marine Sedimente auftretenden DOP-Wert (0,3-0,4), so zeigen sich immer noch negative Isotopendifferenzen und ein hoher mittlerer OBS-Anteil von >0,7).

6.5.1.2 Elementgeochemie der Sorg-reichen Gesteine

Zur weiteren Klärung der Sulfurisierung von OM_r soll eine Betrachtung der Gehalte an Eisen und organischem Kohlenstoff erfolgen. Hintergrund ist die Klärung, ob in Sorg-reichen Gesteinen eine Eisenlimitierung vorliegt, bzw. ob der Grad der Fe_r -Limitierung mit einem Anstieg der OBS-Bildung einhergeht. Unter der Berücksichtigung, dass es im allgemeinen die reaktiven Eisenphasen sind, die zumindest mit H_2S am schnellsten zu Eisensulfiden (AVS und Pyrit) reagieren (Canfield et al., 1992; Raiswell & Canfield, 1996), wäre die oben beschriebene Abhängigkeit erklärbar. Unter der Berücksichtigung der Ergebnisse der Isotopengeochemie, nach der der Pyrit in einer frühen Bildungsphase aus disproportionierten Quellen gebildet wurde und mit zunehmendem Diagenesestadium aus inzwischen an ^{34}S angereicherten Quellen, könnte dieser Interpretation gefolgt werden.

Das Diagramm OBS gegen DOP (vgl. Abb. 6.9a) lässt auf eine solche Abhängigkeit in keiner Weise schließen. Hinzu kommt, dass aufgrund des häufigen Auftretens von DOP <0,4 (vgl. Abb. 6.10a) eine Eisenlimitierung in den meisten Fällen ausgeschlossen werden kann. Ebenso ergibt sich keine Korrelation zwischen OBS-Gehalt und dem Gehalt an überschüssigem reaktiven Eisen (Fe_r , Exzess) (Abb. 6.9f). Das bedeutet, dass das in hohen Mengen auftretende reaktive Eisen nicht in Konkurrenz zur reaktiven organischen Materie stand. Denn die Sulfurisierung der OM_r war nicht *durch* eine Eisenlimitierung sondern *trotz* der Eisenverfügbarkeit ermöglicht. Neben Arbeiten, die durchaus einen deutlichen Zusammenhang zwischen Eisenlimitierung und OBS-Bildung, resultierend aus der schnellen Reaktion des bakteriell gebildeten H_2S durch das Eisen (Canfield et al., 1992; Bein et al., 1990; Raiswell et al., 1993) sehen, gehen Brüchert & Pratt (1996) und Urban et al. (1999) jedoch davon aus, dass Eisenverfügbarkeit in den von ihnen beprobten Sedimenten keinen Einfluss auf die Bildung des organischen Schwefels hat.

Ein weiterer Faktor, der die Sulfidbildung in normal marinen klastischen Sedimenten limitiert, ist die Verfügbarkeit von OM_m (Goldhaber & Kaplan, 1974; Berner, 1984), da ohne metabolisierbarer OM die BSR und damit die Sulfidbildung zum Stillstand kommt (vgl. Kap.

2.2 sowie 5.4.1.5). Das niedrige Pyrit-S/C-Verhältnis (in Abb. 6.9.b) sowie die Lage der meisten Datenpunkte im ternären S_{pyr} -TOC- Fe_r -Diagramm (Abb. 6.10b) nahe der TOC-Ecke, bedeutet, dass TOC nur in seltenen Fällen limitiert war. Bezüglich des Pyritschwefels ist offenkundig, dass dieser deutlich unter dem S/C-Verhältnis von 1:2,8 liegt, das für rezente normal marine Sedimente typisch ist (Berner, 1984). Zu bedenken ist aber, dass die Pyritschwefelkonzentrationen extrem niedrig sind.

Sedimente in denen Eisenlimitierung vorherrscht oder deren Pyrit-Gehalte eher gering ausfallen (sollten) sind nach Bein et al. (1990) am ehesten prädestiniert, organisch gebundenen

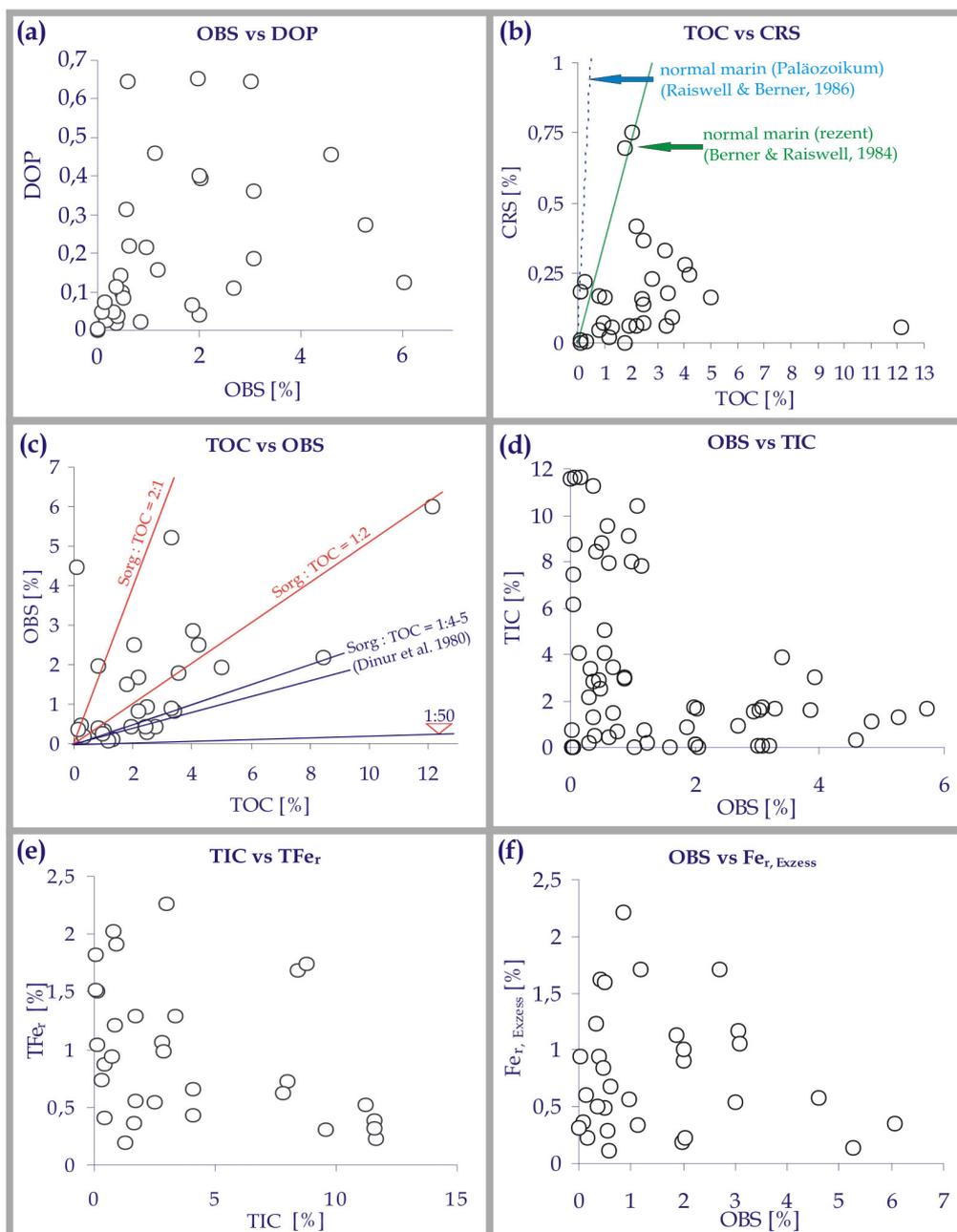


Abbildung 6.9: Elementgeochemie (Konzentrationen in Gew.-%) der Sorgh-reichen Gesteine. Näheres ist dem Text zu entnehmen.

Schwefel in hohen Konzentrationen zu führen. Eine Eisenlimitierung wird besonders für Karbonate ins Feld geführt, da solche Ablagerungen erheblich weniger detritische Eisenminerale führen als klastische Sedimente (u.a. Bein et al., 1990). Erstaunlicherweise ergibt sich für die OBS-reichen Gesteine dieser Arbeit in einigen Punkten ein konträres Bild. Aus Abb. 6.9d und 6.9e wird zweierlei deutlich: die hier als OBS-reiche Sedimente definierten Proben weisen in der Tendenz TIC-Werte von <5% auf, womit sie keineswegs mehr als Karbonate anzusprechen sind, sondern eher als Ton oder toniger Mergel. Allerdings passen die Konzentrationen an gesamtem reaktiven Eisen (TFe_r) im Zusammenhang mit dem Anteil an Karbonat-Kohlenstoff (TIC) zu der o. a. Einschätzung von Bein et al. (1990). Zwar ist eine negative Korrelation zwischen den Gehalten an Eisen und karbonatischen Kohlenstoff nicht erkennbar, allerdings ist ein erhöhter Eisenanteil bei niedrigen Karbonat-Gehalten festzustellen. Zweitens zeigen sich aber verringerte OBS-Konzentrationen mit erhöhtem Anteil

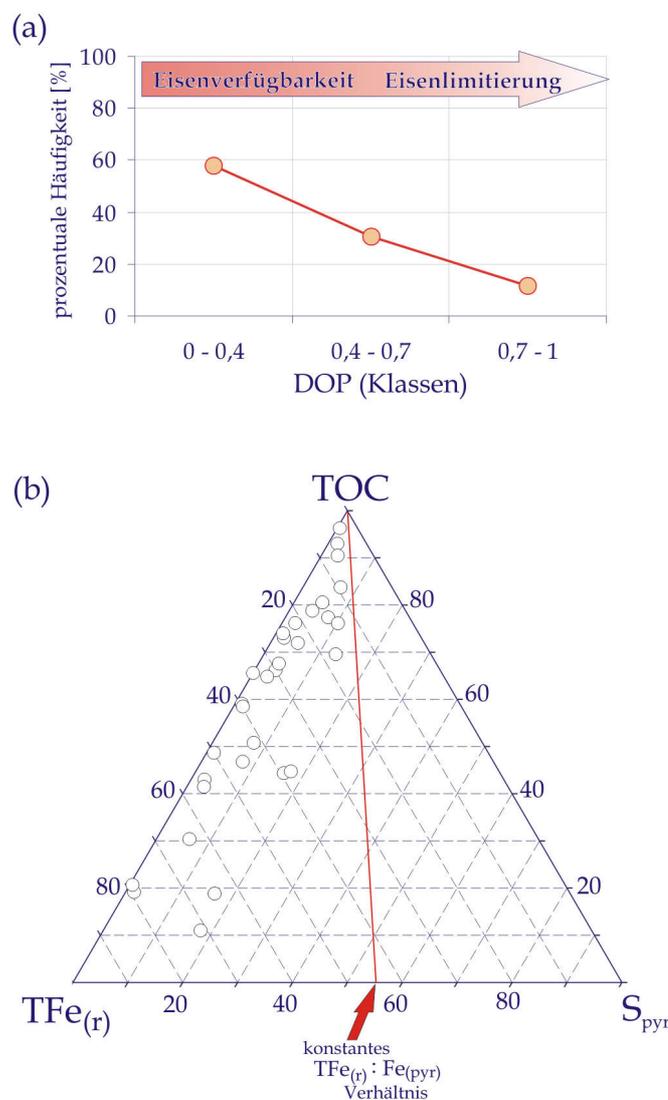


Abbildung 6.10: DOP-Verteilung sowie ternäres Diagramm zur Interpretation der Fe-S-TOC-Chemie in Sörg-reichen Sedimenten.

an karbonatischem Kohlenstoff. Somit scheint die o.a. Auffassung von Bein et al. (1990) auf die hier bearbeiteten Sedimente nicht strikt zuzutreffen.

Die S/TOC-Verhältnisse der einzelnen Schwefelspezies unterscheiden sich naturgemäß, aufgrund der hier spezifizierten relativen Anteile der Schwefelbindungstypen, stark voneinander (Abb. 6.9b, c). Der organisch gebundene Schwefel zeigt zunächst keinerlei klare Abhängigkeit mit dem Gehalt an TOC. Aufgrund der Tatsache, dass die Sorg-Bildung auf zweierlei Weise von der organischen Materie abhängig ist, ist dieses Ergebnis erklärbar. Zunächst bedarf es für die bakterielle Sulfidbildung metabolisierbarer organische Materie (OM_m) als Substrat für die BSR. Des Weiteren ist das Sorg/TOC-Verhältnis auch Ausdruck der Sulfurisierung reaktiver organischer Moleküle (OM_r). Dinur et al. (1980) und Bein et al. (1990) schließen aus konstanten Sorg/TOC Verhältnissen von ca. 1:4-5 auf ein oberes Limit des Schwefeleinbaus in organische Materie. Sorg/TOC-Daten aus Mossman et al. (1991) zeigen ebenfalls einigermaßen einheitliche Sorg/TOC-Verhältnisse, welche aber erheblich niedriger sind ($\approx 1:9$). Noch geringere aber ebenfalls relativ einheitliche Sorg/TOC-Verhältnisse ($\approx 1:18$) weisen die euxinischen Sedimente der miozänen Monterey-Formation auf (Zaback et al., 1993). Der Datensatz von Kuhn (1999) weist jedoch keine Abhängigkeit zwischen Sorg und TOC auf. Das Sorg/TOC-Verhältnis in den hier bearbeiteten Proben variiert zwischen 2:1 und ca. 1:6 (Abb. 6.9c). Das von Dinur et al. (1980) und Bein et al. (1990) publizierte Verhältnis von 1:4-5 wird also innerhalb der hier bearbeiteten Sedimente erreicht oder unterschritten, was im Einklang mit o.a. Studien steht. Diesem Resultat stehen einige Sedimentproben mit einem Sorg/TOC-Verhältnis von 1:2 bis 2:1 gegenüber.

Das Sorg/TOC-Verhältnis in Pflanzen von $\approx 1:50$ (Suits & Arthur, 2000) wird in allen Fällen deutlich überschritten (vgl. Abb. 6.9c). Diese Tatsache unterstützt die obigen Ergebnisse der Isotopengeochemie, nach der assimiliertes Schwefel in den hier betrachteten Sorg-reichen Sedimenten keine Rolle spielt.

6.5.1.3 Schlussfolgerungen

Welche Schlussfolgerungen ergeben sich aus obigen Ergebnissen für die Diagenese der Sorg-reichen Sedimente? Insgesamt sind die Sedimente durch Eisenverfügbarkeit charakterisiert. Diese Tatsache hatte aber keinen limitierenden Einfluss auf die Sulfurisierung organischer Materie. Es ist von daher wahrscheinlich, dass zunächst hoch reaktive OM_r an der Sulfurisierung teilgenommen hat, bevor es zur Pyritbildung kam. In Fällen, bei denen dies zutraf, muss OM_r in so hohen Quantitäten vorgelegen haben, dass zunächst ein hoher Anteil des initial gebildeten H_2S gepuffert wurde. Nur so sind die negativen Isotopensignaturen im OBS zu erklären. Zudem wurden auch noch Teile des Schwefelwasserstoffs reoxidiert/disproportioniert. Diese Quellen (H_2S_d) haben dann für die Sulfurisierung reaktiver Phasen zu Pyrit und OBS *gleichermaßen* zur Verfügung gestanden; einerseits, da reaktive OM_r schon erschöpft war, andererseits, da reaktives Eisen möglicherweise erst von diesem Zeitpunkt an in Konkurrenz zum OM_r treten konnte. Dafür spricht die geringe Abweichung

der Isotopendifferenz Δ_{diag} von der korrigierten Isotopendifferenz $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$. Ein zusätzlicher Aspekt ergibt sich aus der Deutung der Isotopendifferenz Δ_{diag} , die sich mit der Bruttofraktionierung sukzessive verringert. Geochemisch bedeutet dies eine Annäherung der Isotopensignatur des Pyrits und des organisch gebundenen Schwefels mit zunehmender Diagenese (Δ_{diag} tendiert im Mittel zu 0; vgl. Abb. 6.8a). Im Verlaufe sich einstellender sulfatlimitierender Bedingungen nahm der Kontrast der Reaktivität zwischen OM_r und Fe_r ab, was durch die verringerte mittlere Isotopendifferenz Δ_{diag} belegt ist. Ein Grund dafür könnte die rasche Erschöpfung des Reservoirs an hoch reaktiven organischen Molekülen gewesen sein. Gemäß der Studie von Hartgers et al. (1997) ist nicht nur die Existenz hoch reaktiver OM_r durchaus erwiesen sondern auch die bevorzugte Sulfurisierung dieser Moleküle unter Eisensuffizienz. Die Frage ist aber, ob solche Typen der OM_r in einer ausreichenden Menge zur Verfügung gestanden haben könnten. Zu diskutieren wäre alternativ aber auch ein simples Überangebot an organischer Materie gegenüber den Eisenphasen (Verdünnungseffekt hinsichtlich des reaktiven Eisens), das sich letztlich auch in den hohen absoluten und relativen OBS-Konzentrationen äußert. Dokumentiert ist dieser Fall in der bisherigen Forschung allerdings nicht.

Da in dieser Zusammenstellung Sorg-reicher Gesteine unterschiedliche geochemische Milieus in den jeweiligen Proben repräsentiert sind, ist es lediglich möglich verallgemeinerte Interpretationen zur Schwefeldiagenese derartiger Sedimente zu treffen. Resümierend kann festgehalten werden, dass es einige Hinweise darauf gibt, dass in OBS-reichen Gesteinen die Sorg-Bildung zeitgleich aber offenbar auch in größerem Maßstab vor der Pyritbildung erfolgte, wobei der Verfügbarkeit von reaktivem Eisen, der im Normalfall eine schnellere Sulfurisierung bescheinigt wird (Bein et al., 1990; Aizenshtat et al., 1995), eine untergeordnete Rolle als treibende Kraft zukam. In der Summe sind die Resultate im Einklang mit rezenten Studien (Hartgers et al., 1997; Brüchert & Pratt, 1996; Henneke et al., 1997). Assimilierter Schwefel spielt für die OBS-Bildung keine Rolle, was entweder dafür spricht, dass primär nur wenig assimilierter Schwefel in das Sediment gelangt ist, oder aber, dass die Portion, die sich gebildet hat, aufgrund der Labilität dieser Komponenten nicht erhalten geblieben ist (François, 1987; Vairavamurthy et al., 1995). Die Sulfurisierung organischer Materie mit aus einer möglichen Pyritoxidation freiwerdenden und an ^{32}S angereicherten Schwefelquellen kann als Erklärung für die Isotopensignatur des OBS und somit als weiterer diagenetischer Prozess weitgehend ausgeschlossen werden.

6.5.2 Diagenese der Pyrit-reichen Gesteine

Analog zum Abschnitt 6.5.1 wird hier die Isotopengeochemie und Elementgeochemie Pyrit-reicher Sedimente beleuchtet.

6.5.2.1 Schwefelquellen in den Pyrit-reichen Gesteinen

Für beide Schwefelspezies ergibt sich aus der Häufigkeitsverteilung der $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Daten ein Maximum in der 15-30‰-Klasse (vgl. Abb. 6.11a). Ein signifikanter Unterschied beider Verteilungen ist nicht evident. Allerdings sind Bruttofraktionierungen nahe der Sulfatlimitierung (0-15‰-Klasse) im OBS mehr als doppelt so häufig als im Pyritschwefel (8% relative Häufigkeit für Pyrit ggü. 23% relative Häufigkeit für OBS - vgl. Abb. 6.11a).

Die Isotopendifferenz Δ_{diag} liegt im Mittel bei $4 \pm 3,8\text{‰}$. Von ihrer Verteilung her bilden negative Isotopendifferenzen mit einer Häufigkeit von ca. 15% die Ausnahme (s. Abb. 6.12a). Eine recht deutliche Variation der mittleren Δ_{diag} ist in den vier Bruttofraktionierungsklassen ersichtlich (Abb. 6.12b). Analog zu den Ergebnissen in Sorg-reichen Sedimenten, ist die Streuung von Δ_{diag} auch hier stark ausgeprägt. Die Isotopendifferenzen bleiben über das Feld der Diagenese weitgehend stabil bei positiven Werten. Ungeachtet der Ergebnisse für Sorg-reiche Gesteine, ist dieses Ergebnis, wenn auch in etwas abgeschwächter Weise, im Einklang mit allen anderen Studien, die sich der Isotopengeochemie des OBS und Pyritschwefels gewidmet haben (Dinur et al., 1980; Mossmann et al., 1990, 1991; Raiswell et al., 1993; Anderson & Pratt, 1995; Henneke et al., 1997; Bottrell & Raiswell, 2000). Diese Studien belegen für die beprobten rezenten wie fossilen Sedimente hohe Anreicherungen des ^{34}S im OBS um ca. 10-15‰. Die dort untersuchten Ablagerungen sind im übrigen ganz überwiegend durch hohe Anteile des Pyritschwefels charakterisiert, ähnlich den hier zusammengestellten Proben.

Beleuchten wir nun den Einfluss disproportionierter Schwefelquellen mit Hilfe der Berechnung des Disproportionierungsindex. Ganz offensichtlich bewirkt die Rückrechnung auf die Netto-BSR-Fraktionierung einen entscheidenden Unterschied in der Isotopendifferenz (vgl. Abb. 6.12a, b). Mittelwert und Streuung der korrigierten Isotopendifferenz $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ sind erheblich verringert ($2,6 \pm 2,7\text{‰}$). Insbesondere in späteren Diagenesestadien (angezeigt durch niedrige Fraktionierungen im Zuge sich einstellender sulfatlimitierender Bedingungen im Porenwasser) divergieren Δ_{diag} und $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ ziemlich deutlich - auch unter Einbeziehung der Streuung (vgl. Abb. 6.12b). Hier deutet sich ein Wechsel der $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ hin zu einer niedrigen Isotopendifferenz nahe 0‰ an. Da dieser Effekt durch disproportioniertes $\text{H}_2\text{S}_\text{d}$ hervorgerufen wird, der die Divergenz der beiden Schwefelisotopensignaturen des OBS und Pyrit bewirkt, muss davon ausgegangen werden, dass sich insbesondere der Pyritschwefel aus diesen Quellen gebildet hat. Denn die vorwiegend positive Isotopendifferenz Δ_{diag} besagt nichts anderes, als eine bevorzugte Anreicherung leichter (^{32}S)-Atome im pyritisch gebundenen Schwefel. Und in der Tat weist der Index α_d hinsichtlich seiner Verteilung und seines mittleren Wertes beim Pyritschwefel höhere Werte auf ($0,31 \pm 0,1$ im Pyrit ggü. $0,27 \pm 0,12$ im OBS) Der Einfluss der Reoxidation/Disproportionierung auf die Isotopendifferenz wird im übrigen auch deutlich, wenn α_d und der Differenzbetrag aus der originalen und korrigierten Isotopendifferenz ($\Delta_{\text{diag(BSR)}} - \Delta_{\text{diag}}$), wie in Abb. 6.12d, e geschehen, gegenüber gestellt werden. Die gemeinsame Abhängigkeit, die sich über das Bestimmtheitsmaß R^2 beschreiben lässt, ist beim organisch gebundenen Schwefel ($R^2=0,59$) deutlich höher als beim Pyritschwefel ($R^2=0,36$).

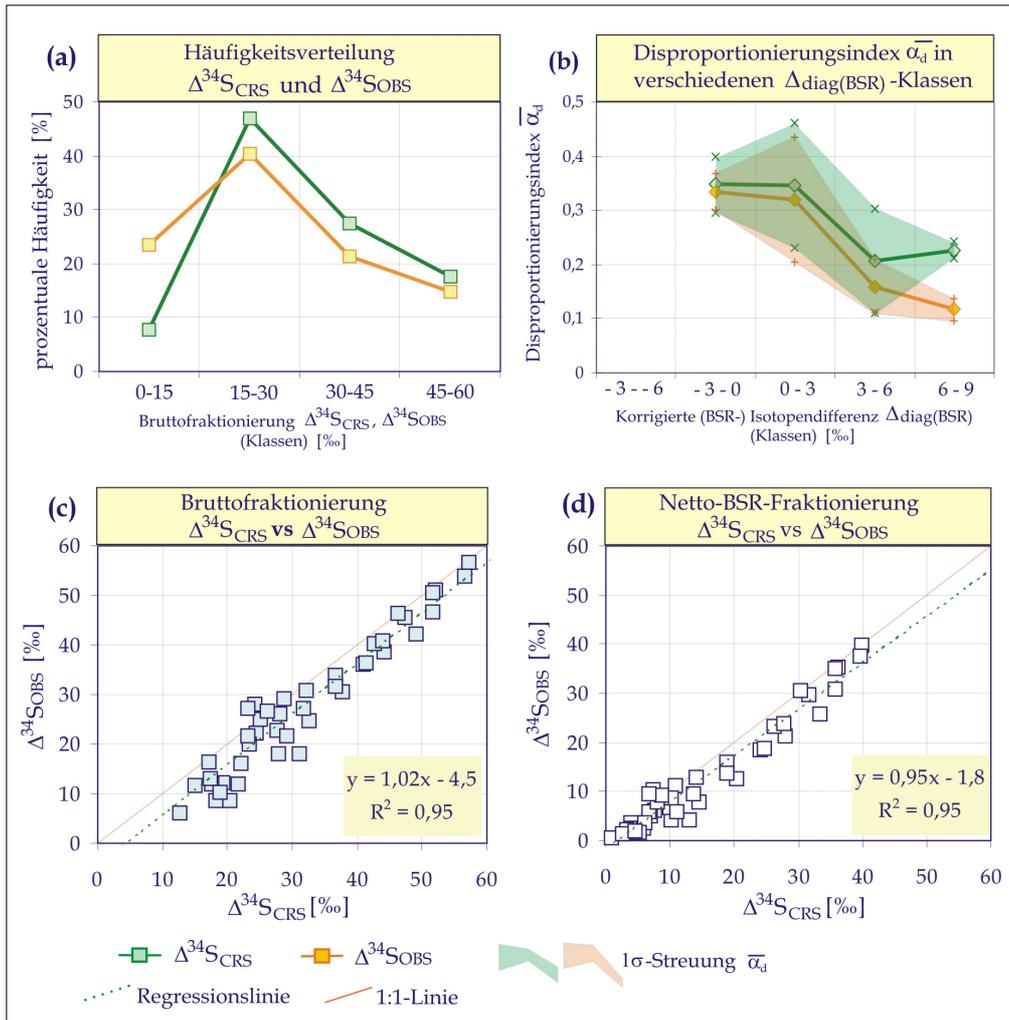


Abbildung 6.11: (a): Histogrammdarstellung der Häufigkeiten von Bruttofraktionierungen in Pyritreichen Gesteinen. (b): Mittlerer Disproportionierungsindex in den verschiedenen $\Delta_{\text{diag(BSR)}}$ -Klassen. (c)+ (d): $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS/OBS}}$ -cross-plot. In (b) auf Basis der gemessenen Werte ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{gemessen}}$) und in (c) auf Basis der korrigierten Werte (Netto-BSR-Fraktionierung $\Delta^{34}\text{S}_{\text{BSR}}$).

Die lineare Regression der Bruttofraktionierungen und Netto-BSR-Fraktionierung (vgl. Abb. 6.11d) macht ebenfalls deutlich, dass die disproportionierten Schwefelquellen in hohem Maße an der Sulfurisierung reaktiver sedimentärer Phasen teilgenommen haben. Dies wird hauptsächlich durch den sehr stark verringerten Achsenabschnitt im Diagramm der aufgetragenen Netto-BSR-Fraktionierungen gegenüber der Bruttofraktionierung gezeigt (-1,8‰ ggü. -4,5‰; vgl. Abb. 6.11 c, d). Aufgrund der sehr hohen Korrelation ($R^2=0,95$ bzw. $r=0,97$) zwischen $\Delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}/\Delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ kann die Steigung unter Betrachtung der Netto-BSR-Fraktionierungen durchaus als ein Indiz für den Beitrag assimilierten Schwefels herangezogen werden (Anderson & Pratt, 1995). Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt 0,95. Daraus würde sich ein Beitrag von etwa 5% des assimilierten Schwefels im Pool des OBS ergeben (vgl. Kap. 6.4). Wenn wir als grobe Schätzung den Mittelwert der Isotopie des kontemporären Meerwassersulfates von ca. $19,3 \pm 6,1\%$ annehmen, dessen Anteil die eben ermittelten 5% ausmacht, so erhalten wir als resultierenden Isotopenwert $\approx 1\%$ um den die durchschnittliche Isotopie des OBS durch den biosynthetischen Schwefel verändert ist. Der absolute Anteil von

5% assimilierten Schwefels ist als recht gering einzustufen, von daher ist er kaum mit der positiven Isotopendifferenz in Verbindung zu bringen. Einige der bisherigen Studien, die sich mit der Isotopie des OBS bzw. mit der Isotopendifferenz zwischen beiden Schwefelspezies beschäftigt haben, verweisen klar auf die starke Beteiligung des assimilierten Schwefels (Dinur

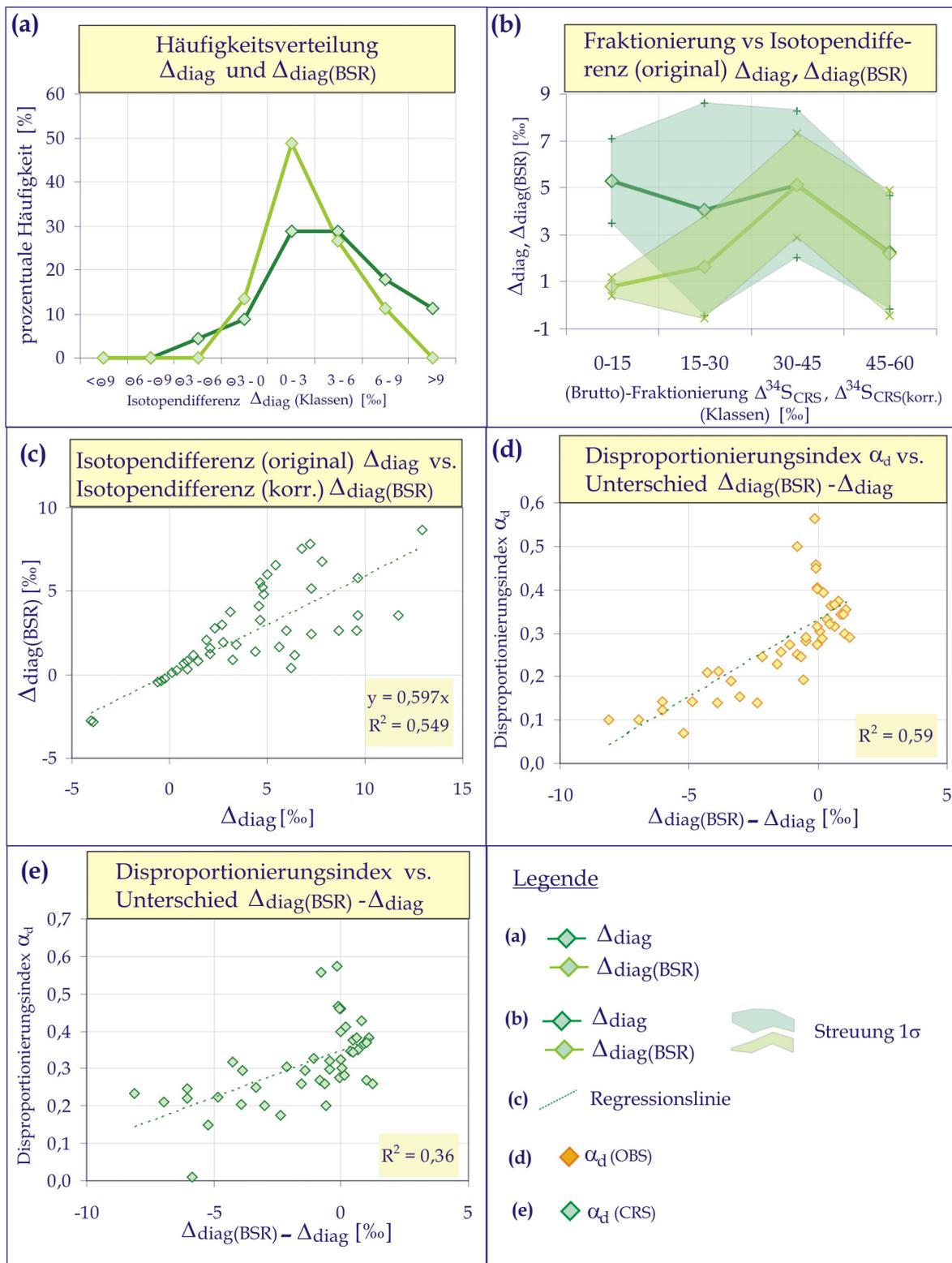


Abbildung 6.12: Isotopendifferenz (Δ_{diag}) und korrigierte Isotopendifferenz ($\Delta_{diag}(BSR)$) im Zusammenhang mit dem Disproportionierungsindex α_d in Pyrit-reichen Sedimenten.

et al., 1980; Mossman et al., 1991; Anderson & Pratt, 1995; Brüchert & Pratt, 1996). Beispielsweise erhalten Anderson & Pratt (1995) aufgrund ihrer Isotopenmassenbilanz einen Anteil von 20%. Canfield et al. (1998b) leiten innerhalb der von ihnen beprobten TOC-reichen Seesedimente einen Anteil von 47 bis 73% ab. Die anderen o.g. Studien ergehen sich zwar lediglich in (wohlfundierten) Mutmaßungen, schätzen den Anteil des assimilierten Schwefels aber als signifikant ein. Bedenkt man nun, dass der Anteil dieses isotopisch schweren Schwefels auch zu einer erhöhten Isotopendifferenz (Dinur et al., 1980; Mossman et al., 1991; Anderson & Pratt, 1995) führt, dann ist es durchaus plausibel, dass die hier auftretende geringere Isotopendifferenz deshalb niedriger ausfällt, weil der Beitrag des biosynthetischen Schwefels erheblich kleiner ist, als in den anderen Studien. Das hier zu verzeichnende geringe Auftreten dieses Schwefeltypes zeigt nun entweder, dass primär nicht sehr viel Algenmaterial zur Verfügung stand – was wegen der recht hohen TOC-Konzentrationen in den Sedimenten wenig wahrscheinlich ist – oder wahrscheinlicher, dass dieses als labil geltende Material rasch zersetzt wurde (François, 1987).

Nach der Abschätzung der Beiträge der disproportionierten Schwefelquellen und des assimilierten Schwefels, gilt es nun zu diskutieren, welche weiteren Schwefelquellen während der Schwefeldiagenese des Pyrit und OBS eine Rolle gespielt haben. Analog zu der Diskussion bei den OBS-reichen Sedimenten, kommt hier spätdiagenetisches H_2S_i in Betracht – aber auch an ^{34}S angereicherte Schwefelintermediate. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Polysulfide, da diese nicht disproportioniert werden, soweit das heute bekannt ist. Für die Beteiligung von Polysulfiden bei der Sulfurisierung organischer Materie existiert zumindest ein Indiz. Berücksichtigt man die mittleren korrigierten Isotopendifferenzen $\Delta_{diag(BSR)}$ in den einzelnen Bruttofraktionierungsklassen (Abb. 6.12b), so ist zu beobachten, dass sich diese mit zunehmender Diagenese (angezeigt durch niedrige Bruttofraktionierung im Zuge der Sulfatlimitierung) immer stärker annähern. Dies könnte auf eine sich quantitativ verringernde, isotopisch schwere Schwefelquelle im organischen Schwefel hinweisen. Da Polysulfide ebenso aus der Reoxidation von H_2S_i entstehen, wie einige der restlichen Schwefelintermediate (Sulfit, Thiosulfat, elementarer Schwefel), die daraufhin disproportioniert werden können, ist auch bei Polysulfiden anzunehmen, dass sie quantitativ in der frühen Diagenese eine größere Rolle spielen (Canfield et al., 1998a). Wenn diese also während der frühen Diagenese aufgezehrt werden, dann ist ihr Beitrag in der späten Diagenese entsprechend geringer, was wiederum durch die Annäherung der Isotopensignaturen des OBS und CRS angedeutet wird. Polysulfide kommen deshalb als Reaktionsteilnehmer während der Sulfurisierung von OM_r in Betracht, da diese eine höhere Affinität aufweisen mit OM_r zu reagieren als dies mit H_2S der Fall ist (Vairavamurthy et al., 1995). Außerdem verläuft die Pyritbildung über Polysulfide um ein vielfaches langsamer, als über H_2S (Butler et al., 2000b). Im Hinblick auf die Resultate von bisherigen Studien, die ebenfalls die isotopisch schweren Polysulfide als mögliche Quellen im Sorg prognostizieren, ist die hier angeführte Interpretation durchaus plausibel (Kohnen et al., 1989; Kohnen et al., 1991a; Henneke et al., 1997; Canfield et al., 1998b). Im Hinblick auf die mögliche Separation der Schwefelquellen, die in je einer der beiden Schwefelspezies

auftauchen, ist es sehr wahrscheinlich, dass beide in der frühesten Diagenese kontemporär gebildet wurden, bis sich sulfatlimitierende Verhältnisse im Porenwasser einstellten (Wakeham et al., 1995). Es ist von daher nicht zu erwarten, dass Eisen- oder OM_r -Limitierungen auftraten, die die Sulfurisierung vor der Aufzehrung des Sulfates beendete. Inwieweit neben den an ^{34}S angereicherten Polysulfiden auch noch angereichertes spätdiagenetisches H_2S_i an der OBS-Bildung beteiligt war, kann isotopengeochemisch nicht belegt werden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass spätdiagenetisches Sulfid ebenfalls an der Sulfurisierung teilgenommen hat. Insgesamt dürfte es sich bei den Schwefelverbindungen, die für die Pyritbildung zur Verfügung gestanden haben, wie o.a. hauptsächlich um H_2S_d (in der frühen Diagenese) und initiales H_2S gehandelt haben. Letzteres stand wahrscheinlich zu jedem Zeitpunkt während der Diagenese für die Pyritbildung zur Verfügung.

6.5.2.2 Elementgeochemie der Pyrit-reichen Gesteine

Analog zu der Diskussion der Elementgeochemie in OBS-reichen Gesteinen, ist auch hier die Klärung der Rolle der beteiligten Eisenphasen von größter Bedeutung. Ganz offensichtlich ergibt sich in den Sedimenten ein recht deutlicher Zusammenhang ($R^2=0,42$ bzw. $r=0,65$) zwischen der Konzentration des organisch gebundenen Schwefels und dem DOP, also dem Grad der Eisenlimitierung (vgl. Abb. 6.13a). Erkennbar ist allerdings ebenso, dass die Pyrit-reichen Gesteine in der Mehrheit durch Eisenverfügbarkeit (markiert durch $DOP < 0,4$) charakterisiert sind (Abb. 6.14a). Diese Tatsachen sprechen im Grundsatz dafür, dass Eisenlimitierung eine der Voraussetzung dafür war, dass sich reaktive organische Moleküle überhaupt mit Sulfid verbinden konnten um OBS zu bilden (Bein et al., 1990) – jedenfalls in Pyrit-reichen Gesteinen. Diese Sulfide können entweder fröhdiagenetischem, nicht durch Fe_r aufgezehrtem H_2S_i entsprechen, welches aber aufgrund der Eisenverfügbarkeit und der schnellen Eisensulfidbildung in nur geringem Maße vorhanden gewesen sein dürfte. Oder spätdiagenetisches, an ^{34}S angereichertes H_2S_i , welches nach der Erschöpfung des Fe_r die OM_r sulfuriert hat.

Auf den ersten Blick überraschend, zeigt nun die Konzentration des Pyritschwefels ebenso eine positive Korrelation mit dem Grad der Eisenlimitierung (Abb. 6.13c). Die Stärke des Zusammenhangs ist sogar noch größer als beim OBS ($R^2=0,61$ bzw. $r=0,78$). Wie erklärt sich dieser Zusammenhang? Zunächst ist zu berücksichtigen, dass je höher die Konzentration des Pyritschwefel im Sediment ist, desto höher ist auch die Konzentration an pyritischem Eisen (festes stöchiometrisches Verhältnis $\approx 0,87$). Aufgrund der Definition des DOP (vgl. Gl. 5.6) nach der das pyritische Eisen in Beziehung zum *gesamten reaktiven* Eisen gesetzt wird, muss sich mit Erhöhung des pyritischen Eisens bei konstantem Fe_{HCl} auch sukzessive der DOP erhöhen, es sei denn, das überschüssige reaktive Eisen erhöht sich ebenfalls. Dies ist aber nicht der Fall (vgl. Abb. 6.13g).

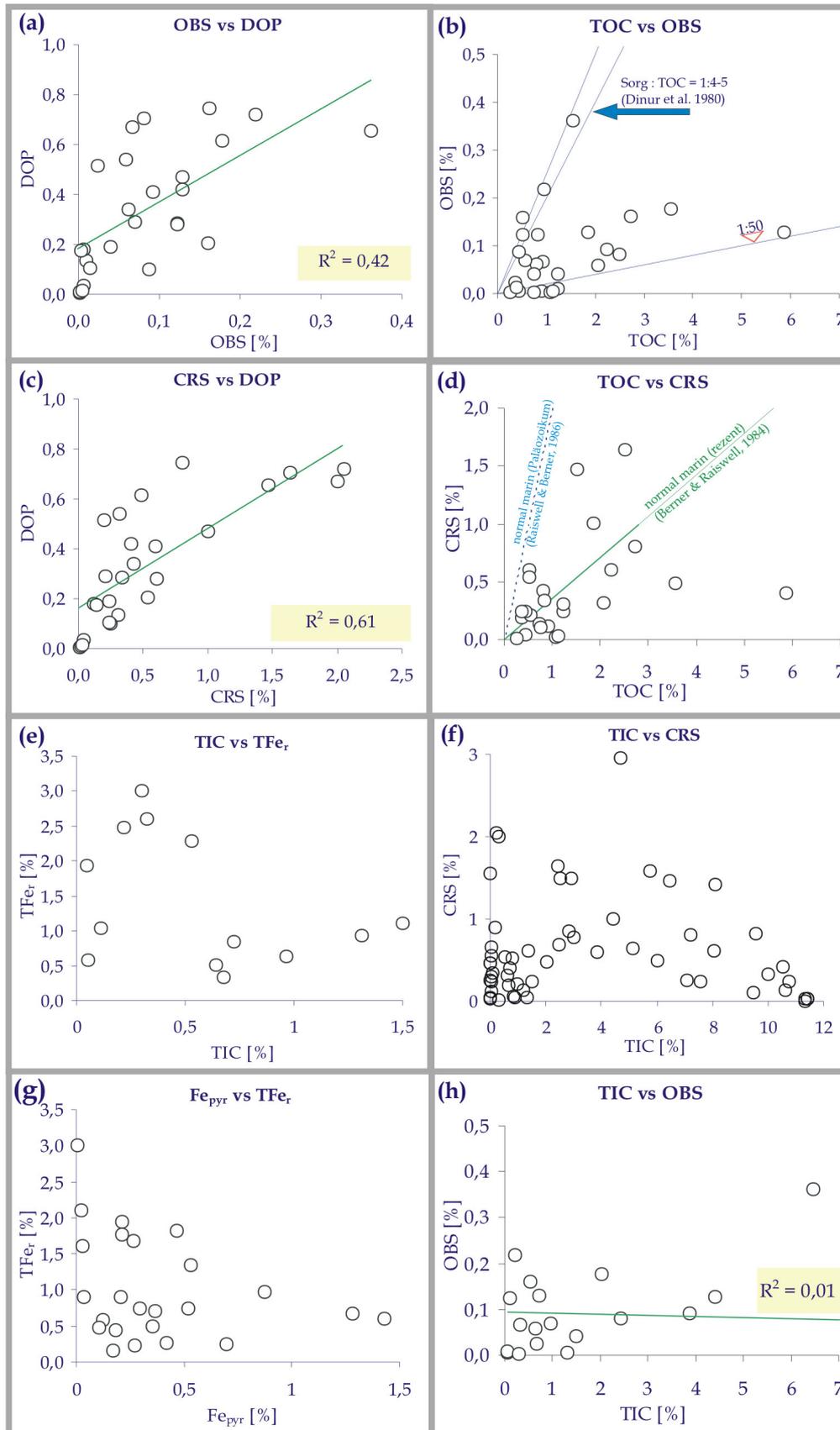


Abbildung 6.13: Elementgeochemie (Konzentrationen in Gew.-%) der Pyrit-reichen Gesteine. Näheres ist dem Text zu entnehmen. Für die Regressionslinien und -kurven sind hier nur die Bestimmtheitsmaße angegeben, auf die Angabe der Gleichungen wurde verzichtet.

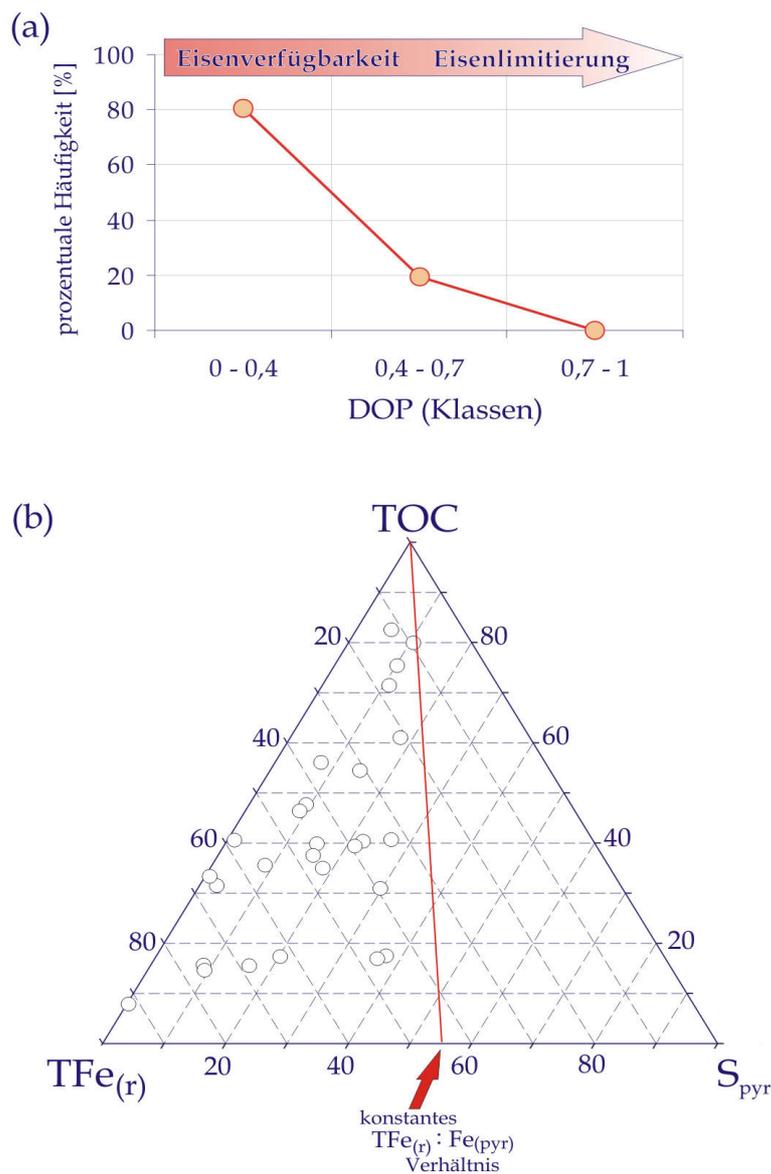


Abbildung 6.14: DOP-Verteilung sowie ternäres Diagramm zur Interpretation der Fe-S-TOC-Chemie in Pyrit-reichen Sedimenten.

Wie schon mehrfach erwähnt worden ist, steuert die Verfügbarkeit des metabolisierbaren organischen Kohlenstoffs (OM_m) die Bildung von H_2S über die BSR und damit die Pyrit- und OBS-Bildung. Das S_{pyr}/TOC -Verhältnis (Abb. 6.13d) weist sehr variable Werte auf. Darunter treten hohe S_{pyr}/TOC -Verhältnisse auf, die eine OM-Verfügbarkeit belegen. Es existieren aber auch S_{pyr}/TOC -Verhältnisse, die extrem niedrig sind. Das S_{pyr}/TOC -Verhältnis entspricht ansonsten normal marinen Bedingungen, wie sie für rezente Sedimente charakteristisch sind (Berner, 1984, Berner & Raiswell, 1984). Auch die für das Jungpaläozoikum postulierten höheren S_{pyr}/TOC -Verhältnisse, die auf den Eintrag von terrestrischem OM zurückgehen, sind in einigen Proben verwirklicht (Berner & Raiswell, 1983; Raiswell & Berner, 1986). Die im wesentlichen eher geringen TOC-Konzentrationen und die Lage der Datenpunkte im ternären Fe-S-TOC-System (vgl. Abb. 6.14b) nahe der TFe_r-Ecke lassen durchaus den Verdacht

aufkommen, organisches Material habe sich hier als limitierender Faktor für die H_2S - und damit für die Pyritbildung ausgewirkt. Im Bezug auf organisch gebundenen Schwefel, dessen Bildung sowohl primär auf die Verfügbarkeit von OM_m als auch auf OM_r zurückgeht, ist folgendes festzuhalten: die Sorg/TOC-Verhältnisse sind relativ niedrig und einige Datenpunkte liegen auf der für Pflanzen typischen S/C-Linie von 1:50. Dies Tatsache *kann* dafür sprechen, dass in einigen Proben ausschließlich biosynthetischer Schwefel den Pool des OBS repräsentiert. Es ist natürlich ebenso möglich, dass diagenetischer OBS einfach in extrem geringen Mengen vorliegt. Es ist zu berücksichtigen, dass hierbei in der Hauptsache solche Proben eine Rolle spielen, die durch extrem niedrige OBS-Konzentrationen von $<0,1$ Gew.-% gekennzeichnet sind – ein Wert, der im Bereich der Messungenauigkeit liegt. Das von Dinur et al. (1980) und Bein et al. (1990) angeführte S/C-Verhältnis von 1:4-5, welches das obere Limit des Schwefeleinbaus in organische Materie markiert wird hier in 90% der Fälle deutlich unterschritten.

Am Schluss soll geklärt werden, ob Abhängigkeiten zwischen Eisen, Schwefel und dem Karbonatgehalt bestehen. Die Einschätzung, dass der Eisengehalt mit zunehmendem Karbonatgehalt abnimmt scheint auch in diesen Sedimenten zuzutreffen (vgl. Abb. 6.13e). Dies hat allerdings keinen Einfluss auf die Pyritkonzentration mit zunehmendem oder abnehmendem Karbonatgehalt. Das selbe gilt für OBS (vgl. Abb. 6.13f, h)

6.5.2.3 Schlussfolgerungen

Die hier vorgestellten Pyrit-reichen Sedimente sind durch Eisenverfügbarkeit charakterisiert. Das verfügbare Eisen muss erheblich reaktiver im Hinblick auf eine Reaktion mit initial gebildetem H_2S_i gewesen sein als OM_r . Dafür spricht die zunehmende Konzentration des OBS bei steigender Eisenlimitierung. Aufgrund der offenbar schnellen Umsetzung des H_2S_i durch Fe_r in der frühesten Diagenese blieb entweder nur noch das eventuell vorhandene restliche H_2S_i für eine Sulfurisierung organischer Materie übrig, oder H_2S_i der späteren Diagenese, welches sich aufgrund der Aufzehrung des Eisens im Porenwasser ansammelte. Ein weiteres Schicksal des residualen, frühdiagenetischen H_2S_i bleibt aber evident: Die Reoxidation zu Polysulfiden und weiteren Schwefelintermediaten, die disproportioniert wurden. Für die Bildung der Polysulfide und deren Reaktion mit OM_r gibt es zwar keinen direkten Beweis, aber sie ist aufgrund der sukzessiven Annäherung der beiden Isotopensignaturen ($\delta^{34}S_{OBS}$, $\delta^{34}S_{CRS}$) in der späten Diagenese angedeutet. Über die relative Zeitlichkeit der Pyritbildung, Reoxidation/Disproportionierung und OBS-Bildung können lediglich spekulative Aussagen getroffen werden. Es ist wahrscheinlich davon auszugehen, dass zunächst das bakteriell gebildete H_2S_i durch die Eisensulfidbildung verbraucht wurde. Je nachdem, wie viel H_2S_i übrig blieb wurde dieses (a) reoxidiert, (b) weiterhin für die Pyritbildung und (c) für die OBS-Bildung verwendet. Auszuschließen ist aber ebenfalls nicht, dass wenn genügend Oxidationsmittel im Sediment vorhanden waren, die Reoxidation zeitgleich mit der Eisensulfidbildung von Statten ging. Ein Indiz dafür, dass H_2S_i erst nach den ersten

Eisensulfidbildungen reoxidiert wurde, könnte die deutliche Unterschreitung der (heute bekannten) maximal möglichen Gesamtfraktionierung (ca. 70‰) um 13‰ sein. Der Abstand läge also in dem isotopisch schwereren Startwert des H₂S vor seiner Reoxidation/Disproportionierung begründet. Assimilierter Schwefel hat ganz offenbar nur einen sehr geringen Anteil am Pool des organisch gebundenen Schwefel.

Resümierend lässt sich also festhalten, dass sich die isotopengeochemischen Verhältnisse der hier beschriebenen Pyrit-reichen Gesteine nicht wesentlich von denen anderer, bereits beschriebener Gesteine unterscheiden (u.a. Mossman et al., 1991; Anderson & Pratt, 1995; Henneke et al., 1997).

6.5.3 Synopsis

Unterschiede in der Schwefeldiagenese bei Sorg-reichen bzw. Pyrit-reichen Gesteinen sind offenkundig. Während bei den pyritischen Sedimenten die geochemischen Charakteristika und

Table 6.4: Mittlere Konzentration der wichtigsten Elemente in Sedimenten mit einem hohen relativen OBS-Anteil (linke Spalten, gelb unterlegt) und hohem Pyrit-Anteil (rechte Spalten, grün unterlegt). Als Streumaß wurde die mittlere Abweichung vom Mittelwert verwendet.

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Mittelwert [%]</i>	<i>mittlere Abweichung [%]</i>	<i>n</i>	<i>Mittelwert [%]</i>	<i>mittlere Abweichung [%]</i>
Schwefel						
S _{bio}	72	1,7	±1,4	64	0,6	±0,5
OBS	72	1,5	±1,3	64	0,1	±0,1
CRS	72	0,2	±0,2	64	0,5	±0,4
Kohlenstoff						
TOC	59	2,6	±1,6	55	1,4	±0,9
TIC	59	4,0	±3,4	55	4,2	±3,8
Eisen						
TFe _r	67	0,9	±0,5	62	1,4	±0,7
Fe _{pyr}	67	0,2	±0,1	62	0,5	±0,4
Fe _{r, Exzess}	67	0,8	±0,4	62	1,0	±0,6
DOP	67	0,2	±0,2	62	0,3	±0,2

die daraus resultierende Sulfurisierung innerhalb der beprobten Sedimente als relativ einheitlich einzustufen sind, stellt sich das Bild bei OBS-reichen Gesteinen erheblich heterogener dar. Dies gilt im wesentlichen für die möglichen beteiligten sulfidischen Quellen, die für die Sulfurisierung bereitstehen, die in den Sorg-reichen Sedimenten nicht eindeutig abzugrenzen sind (vgl. Kap. 6.5.1.1).

Kennzeichnend für beide Sediment-Typen ist die Verfügbarkeit an reaktivem Eisen. Allerdings geht aus Berechnungen der Konzentrationen des überschüssigen reaktiven Eisens hervor, dass es nicht unbedingt zu nennenswert höheren Pyritkonzentration gekommen wäre. Dennoch hat eben diese Eisenverfügbarkeit einen unterschiedlichen Einfluss auf die Sulfurisierung reaktiver Phasen in beiden Sediment-Typen.

Ungeachtet der Heterogenität der Isotopensignaturen für OBS und Pyritschwefel in den jeweiligen Sediment-Typen kann bezüglich der Schwefeldiagenese verallgemeinert ausgesagt werden:

- eine Limitierung an OM_m ist für die Sulfidbildung und anschließende Sulfurisierung nicht wahrscheinlich. Dies ist aufgrund oft erhöhter TOC-Werte in den Proben erkennbar.
- H_2S aus der Disproportionierung bildet für beide Schwefelbindungstypen einen signifikanten Beitrag. Dabei scheinen diese Quelle besonders für den Pyritschwefel bereit zu stehen (jedenfalls innerhalb der Pyrit-reichen Gesteine).
- assimilierter Schwefel spielt im wesentlichen keine Rolle bei der OBS-Bildung.

Warum ergeben sich dann die in den Kap. 6.5.1.3 und 6.5.2.3 skizzierten Unterschiede in der Diagenese der beiden kontrastierenden Sediment-Typen? Wodurch unterscheiden sie sich geochemisch? Im wesentlichen durch vier Charakteristika (vgl. Tab. 6.4 und Abb. 6.15):

- In Sorg-reichen Gesteinen scheint ein Reaktivitätskontrast, bei dem die OM_r reaktiver ist als Fe_r für den Unterschied in der Isotopensignatur beider Spezies verantwortlich zu sein. Es ist jedoch ebenso möglich, dass die Isotopensignatur des OBS deshalb so negativ ausfällt, weil das H_2S lediglich aufgrund eines Überangebotes an OM_r bevorzugt, und damit zeitlich vor der Reaktion mit reaktivem Eisen, OM_r sulfurisierte.
- In Pyrit-reichen Sedimenten ist wahrscheinlich die Beteiligung der an ^{34}S angereicherten Polysulfide an der Sulfurisierung der OM_r der Hauptgrund für die in diesem Fall positive Isotopendifferenz zwischen OBS und Pyritschwefel. Im Unterschied zu anderen Studien (s.o.) ist die Isotopendifferenz hier zwar nicht so stark ausgeprägt, allerdings könnte der Grund dafür in dem weitgehenden Fehlen von isotopisch schwerem assimilierten Schwefel begründet sein.
- Sorg-reiche Sedimente enthalten um ca. 1,2% mehr TOC als die Pyrit-reichen Pendanten. Ein Teil dieses organischen Kohlenstoffs muss dabei aus der reaktiven OM_r bestehen, die an der Sulfurisierung teilgenommen hat, wodurch sich der höhere TOC-Gehalt partiell erklären ließe.
- Pyrit-reiche Sedimente enthalten im Mittel erheblich weniger bakteriell gebildeten Schwefel (S_{bio}) als die Sorg-reichen Ablagerungen.

Im Hinblick auf die Karbonat-Kohlenstoff-Konzentration sind die Unterschiede eher marginal (vgl. Tab. 6.4 und Abb. 6.15). Lithologische Unterschiede entfallen demnach als Ursache für die bevorzugte Bildung einer der beiden Schwefelspezies im Sediment.

Insbesondere hinsichtlich karbonatreicher Gesteine, die durch Eisenlimitierung gekennzeichnet sind (Bein et al., 1990), kann darauf hin nicht zwingend auf die bevorzugte Bildung von organischem Schwefel geschlossen werden.

Lithologische Kriterien alleine kennzeichnen ein Sediment aber noch nicht hinreichend genau. Einen besonderen Einfluss auf die Geochemie von Sedimenten im allgemeinen und die Schwefeldiagenese im besonderen haben die Redoxbedingungen unter denen sie abgelagert worden sind. Gemeint ist dabei konkret die Sauerstoff-Verfügbarkeit in der Wassersäule (u.a. Raiswell & Berner, 1985; Raiswell et al., 1988; Stein, 1990; Raiswell et al., 1993; Koch, 1993; Werne et al., 2002; Lyons et al., 2003). Wie im Kapitel 5.4.1.5 (S/C-Verhältnisse) schon angedeutet wurde, ergeben sich deutliche Unterschiede bei der Schwefeldiagenese zwischen normal marinen (d.h. unter durchlüftetem Bodenwasser) und euxinischen Bedingungen (Sauerstoff-Defizienz in der Wassersäule). Aus diesem Grunde wurde geprüft, ob sich hinsichtlich des Redoxmilieus deutliche Unterschiede zwischen den Sorg- respektive Pyritreichen Sedimenten, erkennen lassen. Mit Hilfe verschiedener geochemischer Proxies, hier mit Spurenelementen, kann auf das Redoxpotential des Ablagerungsraumes geschlossen werden

Table 6.5: Spurenelement-Proxies für die Interpretation des Paläo-Redox-Milieus. Intervalle nach Jones & Manning (1994).

<i>Proxy</i>	<i>euxinisch-suboxisch</i>	<i>dysoxisch</i>	<i>oxisch</i>
<i>DOP</i>	> 0,75	0,42-0,75	< 0,42
<i>V/Cr</i>	> 4,25	2,0 - 4,25	< 2,0
<i>Ni/Co</i>	> 7,0	5,0 - 7,0	< 5,0
<i>U/Th</i>	> 1,25	0,75 - 1,25	< 0,75
<i>U [ppm]</i>	> 12,0	5,0- 12,0	< 5,0

(Hatch & Leventhal, 1992; Calvert & Pedersen, 1993; Jones & Manning, 1994; Schultz, 2004), (vgl. Tab. 6.5). Hier soll nicht detailliert auf die Ursachen der Anreicherung solcher Elemente eingegangen werden, diese sind der oben zitierten Literatur zu entnehmen. Jones & Manning verglichen 1994 einige solcher Proxies miteinander. Fünf dieser Proxies (aufgeführt in Tab. 6.5) hielten die Autoren aufgrund der konsistenten Ergebnisse der durchgeführten Faktorenanalyse für hinreichend verlässlich, die herrschenden Ablagerungsbedingungen zu charakterisieren. Ihre Untersuchung betraf allerdings explizit feinklastische Sedimente und Sedimentgesteine. Da im hier betrachteten Datensatz Karbonate keine allzu große Rolle spielen, bzw. in beiden Sediment-Typen eine vergleichbare Häufigkeit der Karbonat-Kohlenstoff-Konzentration (TIC, vgl. Abb. 6.15c) festzustellen ist, wurden diese Proxies hier ebenfalls angewendet. Es ergibt sich für die beiden hier betrachteten Sediment-Typen eine in etwa gleiche Verteilung hinsichtlich der drei Klassen nach Jones & Manning (1994): euxinisch bis suboxisch, dysoxisch und oxisch

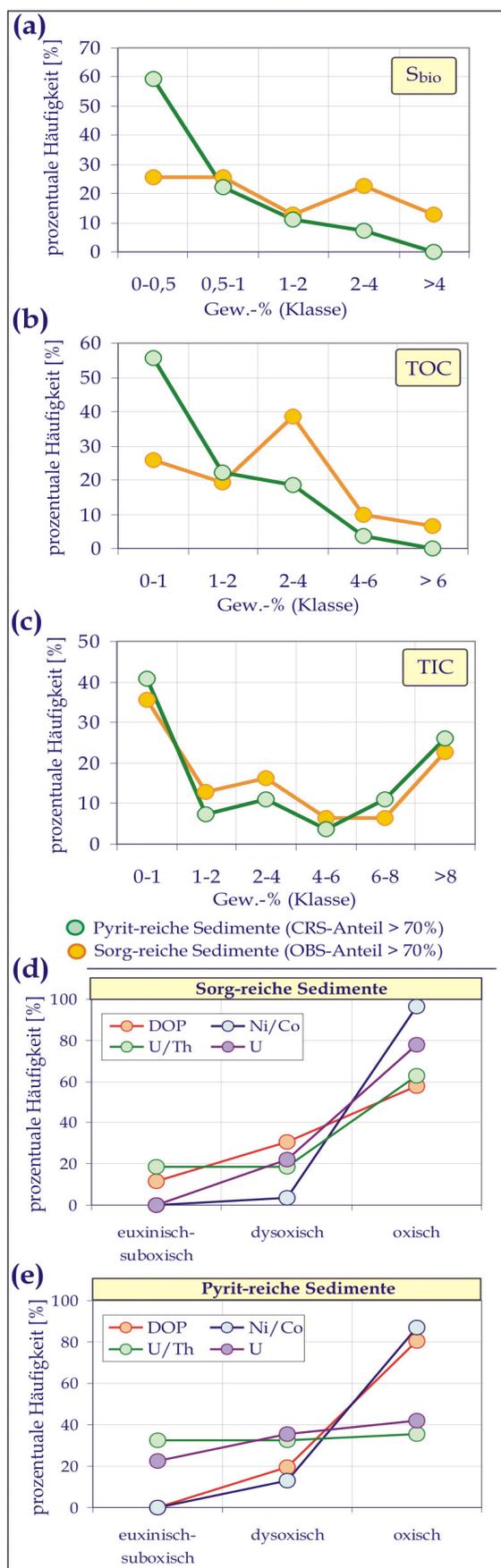


Abbildung 6.15: Element-Häufigkeiten und Paläoredox-Proxies in beiden kontrastierenden Sediment-Typen.

(Abb. 6.15d, e). Dabei dominieren innerhalb beider Sediment-Typen die Anzeiger für ein normal marines (also oxisches) Milieu. Interessant ist, dass im Falle der OBS-reichen Gesteine die Proxies ziemlich konsistente Resultate anzeigen (vgl. Abb. 6.15d, e) während bei den Pyrit-reichen Sedimenten einige Proxies unterschiedliche Paläoredox-Zuordnungen anzeigen. Das V/Cr-Verhältnis ist in Abb. 6.15d, e nicht aufgeführt, da Chrom in 90% der Proben nicht festgestellt werden konnte. Daraus folgt, dass bei geringsten Chrom-Konzentrationen das V/Cr-Verhältnis extrem niedrig ausfallen muss. Damit sind abermals oxische Verhältnisse der Wassersäule für beide Sediment-Typen angezeigt (Jones & Manning, 1994). Summa summarum kann die bevorzugte Bildung einer der Schwefelbindungsformen nicht zwingend mit dem herrschenden Redox-Milieu in Verbindung gebracht werden, da in beiden Fällen die Spurenelement-Verteilungen zu große Ähnlichkeiten aufweisen.

Sedimentgeologische Charakteristika (Korngröße, Schichtung etc.) zeigen ebenso keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Sediment-Typen. Bei gleichen Rahmenbedingungen hinsichtlich des Redoxmilieus scheinen sich nur Unterschiede in der der Reaktivität der Eisenphasen bzw. der organischen Materie zu ergeben. Auch die unterschiedliche Affinität der via BSR und Reoxidation/Disproportionierung entstandenen Sulfide (H_2S_i , H_2S_d) sowie der Schwefelintermediate eine Reaktion mit OM_r oder Fe_r einzugehen, hatte einen Einfluss auf die Isotopensignatur des pyritisch- bzw. organisch gebundenen Schwefel.

7 Der globale Schwefelkreislauf

Grundsätzliche Veränderungen im Prozess der Schwefeldiagenese, deren Schlüsselprozesse die bakterielle Sulfatreduktion und die bakterielle Oxidation und Disproportionierung darstellen,

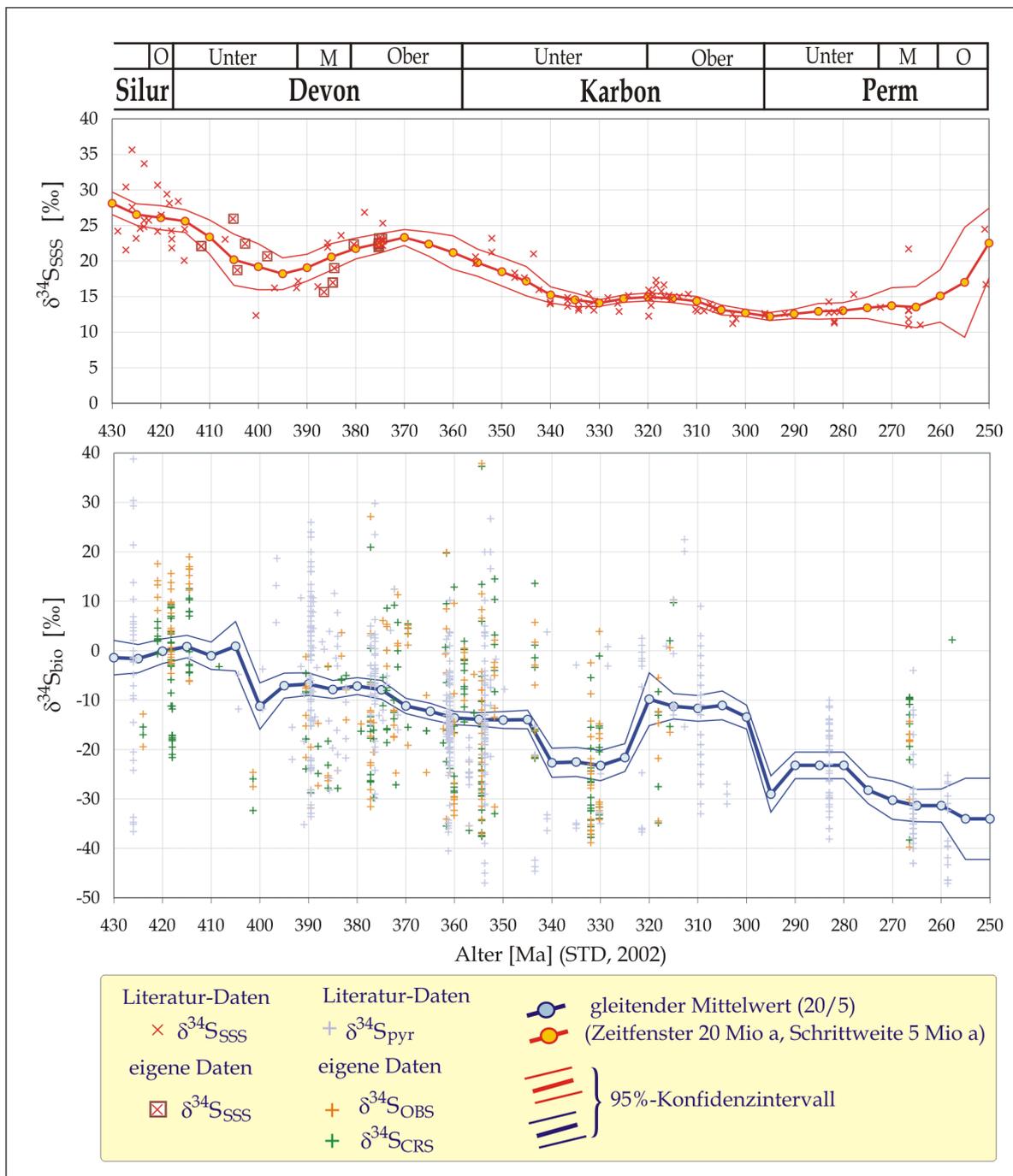


Abbildung 7.1: Datensätze der Isotopie des Meerwassersulfates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$) und des sedimentären, biologisch gebildeten Schwefels ($\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$). Dargestellt sind eigene Einzeldaten sowie kompilierte Daten aus der Literatur und jeweils eine resultierende Isotopenkurve, die nach einem gleitenden Mittelwert der Intervallgröße von 20 Mio. a und der Schrittweite von 5 Mio. a berechnet wurde. Weiteres, siehe Diskussion im Text.

sind, soweit das heute bekannt ist, im Phanerozoikum nicht mehr vollzogen worden (Canfield & Teske, 1996; Canfield, 2001a). Die in den Kap. 2.1/3.1 skizzierten Veränderungen, die den

Prozess der BSR und die zugrunde liegende Isotopengeochemie des Schwefels betreffen, sind bereits gegen Ende des Präkambriums abgeschlossen gewesen (Canfield & Teske, 1996). Jedoch hat sich über die Evolution der Landpflanzen und deren Besiedlung der Kontinente ein, auch für die Sulfatreduktion beträchtlicher Wandel vollzogen, der sich eventuell in der Isotopengeochemie des Schwefels niederschlägt. Gemäß numerischer Modelle ist ein Anstieg des pO_2 vor allem im Karbon zu verzeichnen, der auf den steigenden O_2 -Eintrag im Zuge der fortschreitenden Landpflanzenbesiedlung der Kontinente und die damit verknüpfte gesteigerte Deposition von terrestrischem OM zurückzuführen ist (u.a. Lasaga, 1989; Berner, 1999; Berner, 2001; Berner et al., 2003). Die Landpflanzenentwicklung bedeutet jedoch auch die erhöhte Zufuhr an schlecht metabolisierbarem, terrigenen Pflanzenmaterial in die Ozeane. Postulierte höhere pO_2 -Werte bedeuten möglicherweise auch einen erhöhten Einfluss auf die Durchlüftung der ozeanischen Wassersäule und der obersten Sedimentschichten (Berner, 2001). Globale Veränderungen haben daher auch Konsequenzen auf die lokalen Prozesse der Schwefeldiagenese, und diese wiederum beeinflusst den globalen exogenen Schwefelhaushalt, in dem ein Wandel der Schwefeleinbettung die relativen Reservoirgrößen im globalen Maßstab verändert. Somit sind die Prozesse der Schwefeldiagenese, die den mikrobiellen, reduktiven und oxidativen Sub-Kreislauf innerhalb der Sedimente betreffen, nicht von zeitlichen Variationen im Schwefelkreislauf zu trennen.

Die bisher betrachteten Ergebnisse befassen sich ausschließlich mit diagenetischen Prozessen, die zwar von bestimmenden globalen Größen des Schwefelkreislaufes - und auch anderer Stoffkreisläufe - mitbestimmt werden, aber doch ganz wesentlich von lokalen Milieubedingungen abhängig sind. Dieses Kapitel widmet sich nunmehr der Evaluierung von zeitlichen Veränderungen dieser globalen Größen, konkret den beiden beteiligten Hauptreservoirs: Meerwassersulfat und sedimentärer biologischer Schwefel (S_{bio} als Summenparameter der sedimentären Schwefelbindungsformen Pyrit und OBS). Zunächst kommen beschreibende Aspekte zum Tragen. Anhand der im Kapitel 5.4.2 diskutierten Mittelwertbildungen wurden die Rohdaten (i.e. $\delta^{34}S_{bio}$ und $\delta^{34}S_{SSS}$) in Isotopenkurven überführt und diskutiert. Weitere Betrachtungen, wie z.B. die Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}S_{bio}$) über die Zeit und die Sulfid-Einbettung ($f_{S(bio)}$) fußen dann auf den Ergebnissen dieser Kurven oder der Verteilung der eingehenden Werte innerhalb bestimmter Zeitabschnitte.

7.1 Isotopenkurven des Meerwassersulfates und des biogenen Schwefels

7.1.1 Signifikanz der Isotopenkurven

Hier sollen kurz gefasst die Isotopenkurven, die über die Anwendung verschiedener zeitlicher Mittelwertbildungen erstellt wurden, besprochen werden. Abb. 7.1 zeigt aber zunächst die Daten der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Proben sowie die Literaturwerte für den Sulfatschwefel ($\delta^{34}S_{SSS}$) und den biogenen Schwefel ($\delta^{34}S_{bio}$). Zu erkennen ist die geringe Streuung der $\delta^{34}S_{SSS}$ -Werte gegenüber den $\delta^{34}S_{bio}$ -Werten. Die erheblichen Variationen des

Isotopendatensatzes des biologischen Schwefels werfen die Frage ihrer sinnvollen Überführung in eine Zeitreihe auf (vgl. Ausführungen in Kap. 5.4.2). Die vorgestellten drei Mittelwert-Typen (vgl. Tab. 7.1 u. Abb. 7.2) lassen zwei Aspekte erkennen: Alle drei Mittelwert-Typen bilden den selben langzeitlichen Trend von positiven hin zu negativen Isotopenwerten ab, was als robustes Signal gewertet werden kann. Alle Mittelwert-Typen zeigen in vielen Fällen die selben kurzzeitigen Trends. Dennoch weisen die zeitliche Position und die Dauer einiger der relativen Minima und Maxima mehr oder weniger starke Abweichungen auf. Ebenfalls offenkundig ist, dass die Amplituden dieser Peaks je nach Mittelwert-Typus voneinander abweichen. Beide genannten Auffälligkeiten besagen prinzipiell, dass die Wahl des Mittelwertes wenig signifikante Änderungen im zeitlichen Kurvenverlauf bewirken. Im Detail jedoch, sind die Abweichungen weniger marginal. Es liegt auf der Hand, dass bei dem größeren Zeitintervall (20/5) die Amplituden der Peaks weit geringer ausfallen müssen, da über den verlängerten Zeitraum mehr Daten eingehen, die den Mittelwert abdämpfen. Problematisch ist, dass einige Peaks sogar gegenläufig auftreten. Beispielsweise tritt ein geringfügiges relatives Maximum bei 405 Ma im Mittelwert-Typ 20/5, bei einem zeitgleich auftretenden Minimum im Mittelwert-Typus 10/5 und 10 auf. Im Grundsatz bildet sich hier lediglich eine Phasenverschiebung von 5-10 Mio. Jahren ab, da der Nachbarwert im jeweiligen anderen Mittelwert-Typ das Pendant zum relativen Extremwert darstellt. Dies bedeutet, dass die Genauigkeit der zeitlichen Position von Mittelwerten dieser Größenordnung nur etwa 10 Mio. Jahre beträgt. Vorteil der Glättung ist aber auch, dass abnorme Extrema nicht auftauchen. Als Beispiel sei der extrem positive $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Wert bei 250 Mio. Jahren in der Isotopenkurve auf Basis 10/5 und 10 genannt. Dieser deutliche Peak verschwindet beim 20/5-Mittelwert. Ebenfalls z.T. recht drastisch fallen die Unterschiede der zeitlichen Lage der Punkte aus, wenn diese auf das Altersmittel des jeweiligen Intervalls geplottet werden. Die Unterschiede zum konstanten Plot auf der Zeitachse sind besonders

Tabelle 7.1: Charakterisierung der vorgestellten Mittelwertbildungen. Vergl. auch Abb. 7.2

MW-Typus	Zeitintervall	Schrittweite	Altersmittelung
10/5	10 Mio. a	5 Mio. a	mit
10/5	10 Mio. a	5 Mio. a	ohne
10	10 Mio. a	10 Mio. a	mit
10	10 Mio. a	10 Mio. a	ohne
20/5	20 Mio. a	5 Mio. a	mit
20/5	20 Mio. a	5 Mio. a	ohne

dann groß, wenn im betreffenden Zeitintervall nur wenige Daten vorliegen (Beispiel: 410 bis 390 Mio. Jahre sowie 310 bis 280 Mio. Jahre; Abb. 7.2c). Der Vorteil bei der Mittelung der Alter ist, dass der Mittelwert immer dort plottet, wo auch Daten vorhanden sind. Bei ungemittelten Altern entstehen unter Umständen „Geisterpeaks“, zu denen gar keine Daten vorhanden sind. Abschließend bleibt zu erwähnen, dass mit dem Mittelwert-Typ 20/5 der Bearbeitungszeitraum lückenlos geschlossen abgebildet werden kann.

Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Isotopenkurve ist aufgrund der guten zeitlichen Auflösung und der geringen Streuung der zugrunde liegenden Isotopenwerte weitgehend unempfindlich gegenüber

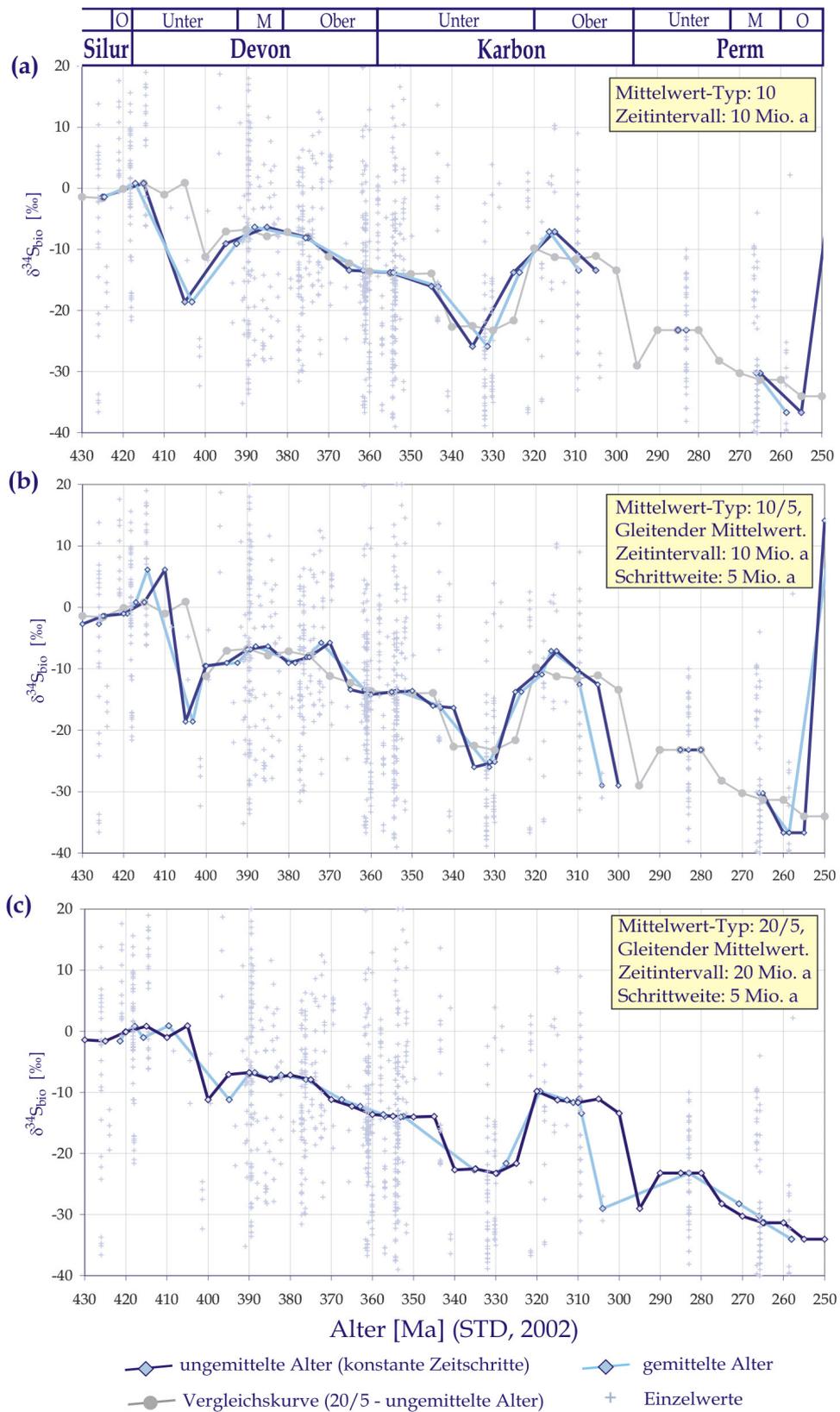


Abbildung 7.2: Gemeinsame Darstellung von Isotopenkurven ($\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$) auf Basis unterschiedlicher Mittelwert-Typen. Siehe auch Diskussion im Text.

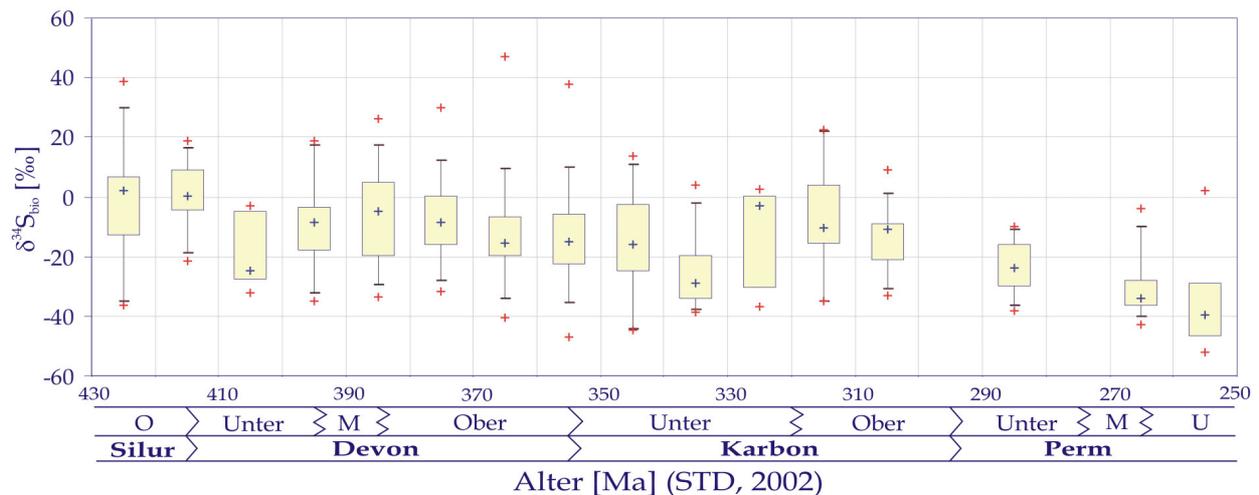


Abbildung 7.3: Box-Whisker-Plot der Schwefelisotopen-Daten des biologischen, sedimentären Schwefels. Die gelben Kästen markieren das 25% bzw. 75% Quartil und umfassen damit 50% der Daten des jeweiligen Zeitintervalls. Die Balken umfassen das 95% bzw. 5% Perzentil. Die roten Kreuze stellen die Maximal- bzw. Minimal-Werte der Verteilung dar. Die blauen Kreuze entsprechen dem Median. Die stratigraphischen Grenzen sind aufgrund der definierten Schrittweite nur als Anhaltspunkte zu verstehen.

unterschiedlichen Mittelungen. Sie wird hier im Typus 20/5 dargestellt (Abb. 7.1a). Die daraus resultierenden Mittelwerte bilden die Basis der Kalkulationen der derivativen Parameter, wie der Bruttofraktionierung und der anteiligen Einbettung des biologischen Schwefels ($f_{S(bio)}$) (s. Kap. 7.2 und 7.3.1).

Aufgrund der Streuung der $\delta^{34}S_{bio}$ -Daten stellt sich darüber hinaus die Frage inwieweit der Mittelwert die Mitte der Verteilung abbildet und diese somit hinreichend genau beschreibt. Mit Hilfe eines Box-Whisker Plots kann auf diese Frage eine Antwort gefunden werden (s. Abb. 7.3). Langzeit- und Kurzzeit-Trends aus den Mittelwert-Kurven werden auch von jeweils 50% der Daten in den jeweiligen Zeitintervallen abgebildet. Das 5/95%-Perzentil folgt diesen Änderungen nicht im selben Maße. Auch die jeweiligen Mediane (diese weichen nur geringfügig vom entsprechenden arithmetischen Mittel ab) liegen nicht in der Mitte der 50%-Boxen. Insgesamt lässt sich eine Schiefe Verteilung der $\delta^{34}S_{bio}$ -Werte in den jeweiligen Zeitfenstern postulieren. Die Anwendung des Mittelwertes für interpretatorische Zwecke muss daher mit einer gewissen Vorsicht erfolgen. Dies gilt folglich auch für die Bruttofraktionierung. Daher wird in Kapitel 7.2 auch explizit die *Verteilung* der Daten für definierte Zeitabschnitte ausgewertet.

7.1.2 Zeitliche Evolution der Schwefelisotopie des biologischen Schwefels und des Meerwassersulfates

Basis für die Diskussion der Isotopenkurven des $\delta^{34}S_{SSS}$ und $\delta^{34}S_{bio}$ bilden die gleitenden Mittelwerte des Types 20/5 (s. Abb. 7.1).

Der zeitliche Verlauf der Meerwassersulfat-Isotopie zeigt folgende Merkmale:

- (a) Ein genereller Trend von $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Werten um 28‰ im Silur hin zu Werten um 14‰ im Mittel-Perm. Danach, im Ober-Perm, folgt ein deutlicher Anstieg auf 22‰.
- (b) Ein Trendwechsel von einem relativen Minimum im unteren Mittel-Devon (18‰) zu einem breiten Maximum (um 23‰), das über das gesamte Ober-Devon andauert.
- (c) Ein auf das relative Maximum folgender stabiler Kurvenverlauf von etwa 13‰, der im Unter-Karbon beginnt und im Mittel-Perm endet.

Die Schwefelisotopie des Meerwassersulfates stellt eine Art Referenzlinie für den globalen Schwefelkreislauf dar, an der größere zeitliche Variationen in Zusammenhang mit Ein- und Austragseffekten der verschiedenen Schwefelreservoirs abgelesen werden können (Strauss, 1997, 1999). So ließe sich das erwähnte relative Minimum im Mittel-Devon als verringerter Austrag von isotopisch leichten Sulfiden im Zuge der BSR oder als verstärkter Eintrag solcher Sulfide über die Verwitterung deuten. Der stabile Isotopenkurvenverlauf des Meerwassersulfates ließe sich dagegen als ein ausbalanciertes System ohne zeitliche Variationen der Ein- und Austräge interpretieren. Ob derlei Deutungen die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegeln wird in den folgenden Kapiteln näher untersucht.

Der zeitliche Verlauf der Schwefelisotopie des biogenen sedimentären Schwefels zeigt die folgenden Merkmale:

- (a) Auch hier ist ein genereller Trend von Werten um 0‰ im Silur hin zu negativen Werten im Ober-Perm (-33‰) festzustellen. Insofern verlaufen die Isotopenkurven beider Schwefelspezies in etwa parallel.

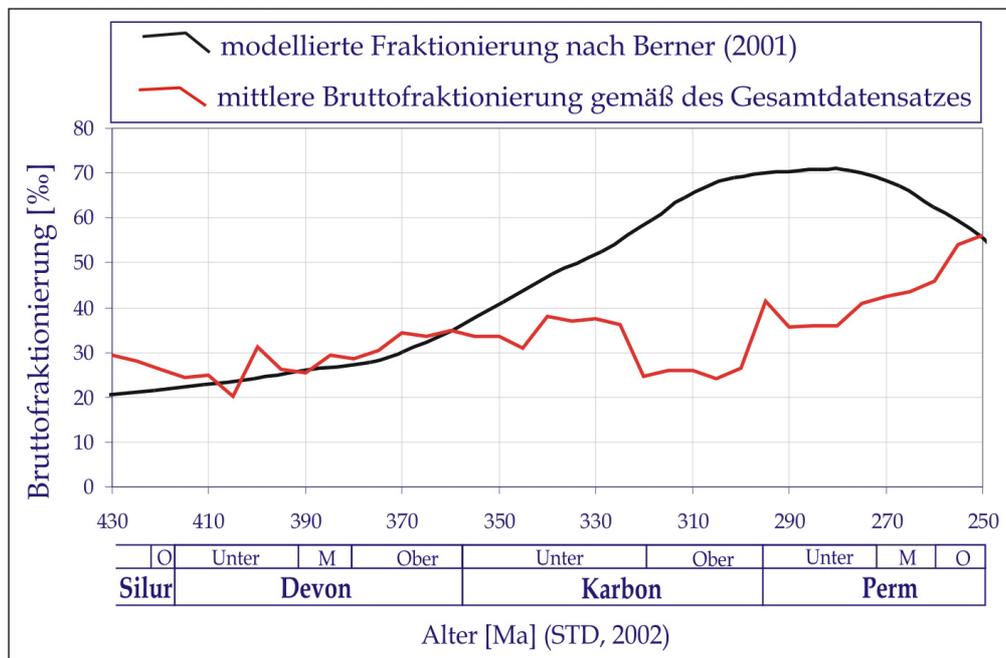


Abbildung 7.4: Zeitliche Änderung der Bruttofraktionierung im Bearbeitungszeitraum. Die eigenen und Literatur-Daten sind entlang eines gleitenden Mittelwertes (20/5) aufgetragen (rote Kurve). Die schwarze Kurve zeichnet eine von Berner (2001) modellierte Fraktionierungskurve nach, die vom (ebenfalls modellierten $p\text{O}_2$) beeinflusst wird, der im Permo-Karbon sein erdgeschichtliches Maximum hatte (Berner, 2001). Näheres siehe Text.

(b) Dem übergeordneten Langzeittrend sind einige relative Minima und Maxima aufgesetzt. So ist im Bereich des Unter-Devon ein kurzes relatives Minimum (-10‰) zu verzeichnen. Im Verlauf des Unter-Karbon sinkt die S_{bio} -Isotopie für einen längeren Zeitabschnitt auf -23‰ ab um im Ober-Karbon ebenfalls für einen längeren Zeitraum auf -10‰ anzusteigen. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Dauer dieser Extrema von anderen Mittelwert-Typen verkürzt abgebildet werden (Abb. 7.2). Fest steht jedoch, dass die zeitliche Position auf dem Niveau einer stratigraphischen Epoche konsistent ist, und somit ein robustes Signal repräsentiert.

7.2 Isotopenkurve der Bruttofraktionierung

Die auftretende Bruttofraktionierung zwischen der Isotopenzusammensetzung des kontemporären Meerwassersulfates und des biologisch gebildeten, im Sediment fixierten Schwefels (Bruttofraktionierung, $\Delta^{34}S_{\text{bio}}$, vgl. Gl. 5.3) zeigt einen annähernd komplementären Kurvenverlauf zu der $\delta^{34}S_{\text{bio}}$ -Kurve (vgl. Abb. 7.4 mit 7.2c). Hieraus ergibt sich ein zeitlich weitgehend unabhängiger Mittelwert für die Bruttofraktionierung. Zu beobachten ist ein sehr schwach ausgeprägter langzeitlich verlaufender positiver Trend, der von kurzzeitigen Fluktuationen unterbrochen wird (vgl. Abb. 7.4). Interessant ist darüber hinaus die Verteilung der Bruttofraktionierungswerte in unterschiedlichen Zeitintervallen (Abb. 7.5a). Auf Basis der hier vollzogenen Unterteilung nach Epochen, wird der Trend, der durch den Mittelwert angegeben wird, durchaus über die Modalwerte nachgezeichnet – auch die Verschiebung im Ober-Karbon und Unter-Devon bildet sich ab. Allerdings ist auch offenkundig, dass gerade im Unter- und Mittel-Devon die Verteilungen sehr breit sind, und sich ein relatives Maximum nur schwach herausbildet.

7.2.1 Zeitliche Unterschiede in der Fraktionierung während der BSR und Disproportionierung

Die Schwefelisotopenfraktionierung beim biologischen Umsatz des sedimentären Schwefels entsteht im Verlaufe der BSR und der Disproportionierung (u.a. Canfield & Teske, 1996; Canfield, 2001a). Beide Prozesse sind zwar genetisch von einander getrennt, wobei die Disproportionierung, die nur partiell reoxidierte Schwefelintermediate betrifft, zeitlich der BSR folgt. Das erste Auftreten der Disproportionierung im Neoproterozoikum wird mit einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre in Verbindung gebracht (Canfield & Teske, 1996). Der oxidative Teil des biologischen Schwefelkreislaufes, dessen isotopengeochemisch sichtbare Ausprägung am stärksten durch die Disproportionierung charakterisiert ist, könnte nun auch im Bearbeitungszeitraum eine Veränderung erfahren haben, die mit dem postulierten deutlichen Anstieg des pO_2 im Verlaufe des Permokarbon im zusammen hängt (Canfield & Teske, 1996; Berner, 1999; Berner, 2001). Intensive Redoxreaktionen des Schwefels in den obersten Sedimentschichten, begünstigt auch durch die Bioturbation, würden die Bruttofraktionierung besonders durch vielfache Zyklen der

Disproportionierung ansteigen lassen (vgl. Abb. 3.7) (Canfield & Teske, 1996; Berner, 2001). Hinsichtlich des pO_2 -Anstieges gibt es aber auch Ansichten, die von einem weitgehend konstanten Verlauf im Phanerozoikum ausgehen (s. Lenton & Watson, 2000). Im folgenden soll aufgezeigt werden, ob der zeitliche Verlauf der Fraktionierung im Zuge der Disproportionierung mit dem postulierten O_2 -Anstieg der Atmosphäre im Einklang steht.

Die Disproportionierung kann am einfachsten mit Hilfe der im Kap. 6.3.2 vorgestellten Gleichung 6.4 beschrieben werden. Der aus dieser Gleichung hervorgehende Parameter (Netto-BSR-Fraktionierung, $\Delta^{34}S_{BSR}$) kann von der Gesamtfraktionierung abgezogen werden und man erhält die Isotopenfraktionierung via Disproportionierung. Zwischen der Disproportionierung und der Gesamtfraktionierung besteht eine nicht-lineare Abhängigkeit (vgl. Abb. 6.5). Daher zeigt sich in Abb. 7.5a, b, dass die Verteilungen der Fraktionierungen via Disproportionierung nicht in selbem Maße variieren, wie die Gesamtfraktionierung. Letztere zeigt zwar den Trend zu erhöhten Werten im Permokarbon – zu erkennen an der stetigen Verschiebung der Maximalwerte der Häufigkeiten hin zu höheren Fraktionierungen zwischen den sieben Zeitintervallen (s.o.) – jedoch ist bei der Disproportionierungs-Fraktionierung kein analoger Trend ersichtlich. Mit Ausnahme der Daten aus dem Unter-Devon, treten die jeweiligen Häufigkeitsmaxima in der selben Klasse auf. Daraus folgt, dass die sich erhöhende Bruttofraktionierung wahrscheinlich nicht oder nur zu einem geringen Teil über die Disproportionierung erklärbar ist. Die aus der Disproportionierung hervorgehende Isotopenfraktionierung hat sich während des bearbeiteten Zeitraumes *nicht* wesentlich geändert. In Bezug zu der von Berner (2001) modellierten Fraktionierungskurve (Abb. 7.4), welche explizit auf einer Erhöhung der Isotopenfraktionierung durch den erhöhten pO_2 beruht, könnte der Schluss gezogen werden, dass der atmosphärische Sauerstoff-Anstieg entweder nicht die prognostizierten Auswirkungen auf das Redoxcycling des Schwefelkreislaufes hatte oder ein pO_2 -Anstieg im fraglichen Zeitraum tatsächlich nicht in dem Maße vorlag, wie von einigen Modellen prognostiziert (u.a. von Lasaga, 1989; Berner & Canfield 1989; Berner, 1999; Berner, 2001; Berner et al., 2003). Zumindest die hier errechnete Bruttofraktionierung zeichnet nicht annähernd die modellierten Fraktionierungen von Berner (2001) nach (vgl. Abb. 7.4). Ein abschließendes Urteil ist an dieser Stelle allerdings nicht möglich, da das System des Schwefels nicht allein vom direkten Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes abhängig ist.

Erheblich markanter verläuft die zeitliche Änderung der Netto-BSR-Fraktionierung (also der Fraktionierung, die nach der Korrektur einzig auf die BSR und Rayleigh-Destillation zurück geht). Ein kontinuierlicher Langzeittrend ist nicht erkennbar (s. Abb. 7.5c), jedenfalls keiner, der sich durch stetig verschiebende Modalwerte der Fraktionierungs-Klassen über die Zeit abbilden würde. Vielmehr werden Fluktuationen offenbar, die möglicherweise Veränderungen der Biogeochemie der Sulfatreduzierer reflektieren (Strauss, 1999), möglicherweise hervorgerufen durch den ab dem Ober-Silur stetig steigenden Eintrag terrigenen organischen Materials aufgrund fortschreitender Bewaldung der Kontinente (Raiswell & Berner, 1986; Retallack, 1997; Algeo & Scheckler, 1998), und dessen schwächere

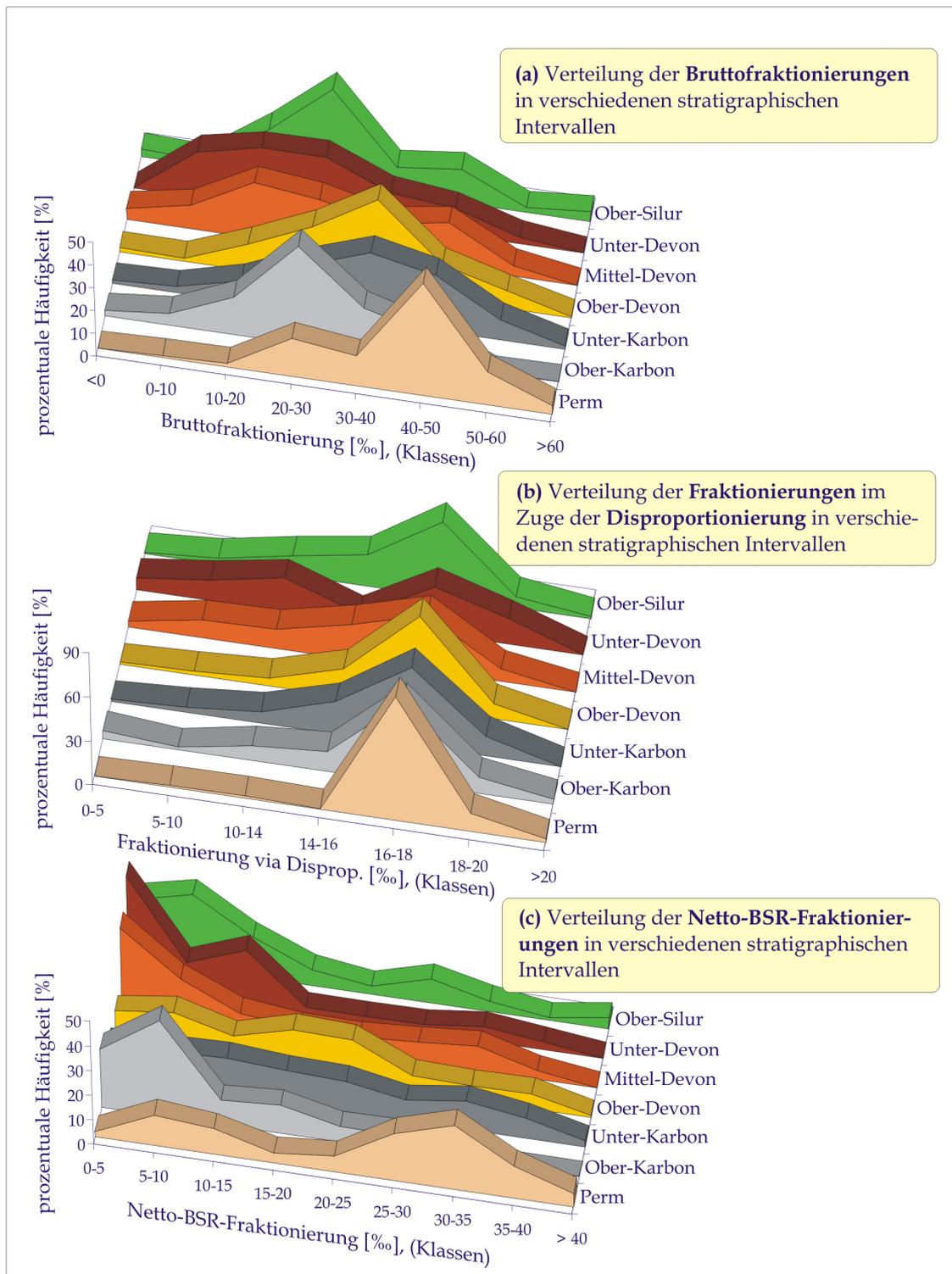


Abbildung 7.5: Häufigkeitsverteilungen der Schwefelisotopenfraktionierungen. Wichtig sind hier die verschiedenen Verteilungsformen (Breite, Schiefe und ggf. das Auftreten mehrerer Maxima) in den betrachteten stratigraphischen Intervallen. Interessant ist, dass weder die Netto-BSR-Fraktionierung noch die Fraktionierung via Disproportionierung ein simples abgeschwächtes oder verstärktes Signal der Gesamtfraktionierung wiedergeben.

Metabolisierbarkeit (Lyons & Gaudette, 1979; Kristensen & Holmer, 2001). Es gilt zu überlegen, welche Folgen der verstärkte Eintrag von OM diesen Types für die Biogeochemie des Schwefels hätte. Die Qualität (im Sinne der Metabolisierbarkeit) organischer Materie hat einen Einfluss auf die Sulfatumsatzrate während der BSR. Beide Faktoren sind positiv miteinander korreliert (u.a. Böttcher et al., 1999a; Schubert et al., 2000; Böttcher & Lepland, 2000). Gemäß älteren Studien an Laborkulturen (u.a. Kemp & Thode, 1968; Kaplan & Rittenberg, 1964) verringert sich sogar die Fraktionierung bei erhöhter Reduktionsrate. Brüchert et al. (2001) sehen dagegen keinen Zusammenhang zwischen Reduktionsrate und Fraktionierung. Dagegen ist der Aufbau der Bakterienkonsortien, der in erster Linie von der Umgebungstemperatur gesteuert wird maßgeblich, da unterschiedliche Bakterienarten durch unterschiedliche Physiologien charakterisiert sind, die den weitaus größten Einfluss auf die Fraktionierung besitzen (s. auch Detmers et al. 2001 sowie die Diskussion im Abschnitt 3.1.1). Der Einfluss der OM-Metabolisierbarkeit auf die Umsatzrate selber bleibt davon jedoch unberührt (s. obige Zitate).

Ein anderer Ansatz, den Einfluss der Qualität des OM_m abzuschätzen, wäre die Grundannahme, dass über die Menge an metabolisierbarem Material, die Fortdauer der Sulfatreduktion begrenzt ist. Ein Indiz wären niedrige Werte für die Netto-BSR-Fraktionierung, also die Einstellung sulfatlimitierender Bedingungen im Porenwasser. Hieraus ließe sich folgern, dass mehr metabolisierbares Material zur Verfügung gestanden haben muss um die Sulfatreduktion aufrecht zu erhalten. Eine solche Interpretation ist jedoch nur qualitativer Natur. Hinzu kommt auch noch, dass sulfatlimitierende Bedingungen nur dann überlieferbar sind, sofern nicht Eisen- oder OM_r -Limitierung eingetreten sind, bevor die Sulfatreduktion zum Erliegen kam. Da wir hier aber auf Basis relativ grober Zeitunterteilungen diskutieren, die durch hohe Datenzahlen unterfüttert sind, fallen eventuell eingehende Proben mit Eisen- oder OM_r -Limitierung nicht stark ins Gewicht. Im Übrigen zeigen die eigenen eingehenden Daten in den seltensten Fällen eine Eisenlimitierung (i.e. $DOP > 0,7$). Über die Verfügbarkeit des OM_r können keinerlei quantitative Angaben gemacht werden. Unter dem Blickwinkel von niedrigen Netto-BSR-Fraktionierungen, erweist sich das Intervall vom oberen Silur bis zum Mittel-Devon als besonders stark von sulfatlimitierenden Verhältnissen betroffen (vgl. Abb. 7.5c). Höhere Werte für die Isotopenfraktionierung, die ein Ende der BSR bereits weit vor der Sulfatlimitierung anzeigen würden, treten erheblich seltener auf. Die Verteilung der Netto-BSR-Fraktionierungen in der Zeit des Ober-Devon und Unter-Karbon zeigen bemerkenswert breite Verteilungen. Ausgeprägte Häufigkeitsmaxima einzelner Klassen sind nicht entwickelt. Diese Verteilung lässt sich als Ausdruck des gesteigerten Eintrages von schlecht metabolisierbarer OM im Sinne obiger Regel deuten. Vorstellbar wäre, dass Sulfatreduzierer, abhängig vom Ablagerungsmilieu in unterschiedlichen Ausmaß von der schlecht metabolisierbaren OM betroffen waren, in der Summe also sehr unterschiedlich hohe Fraktionierungen zu Stande gekommen sind. Für den Zeitraum des Perm, wäre dieses Szenario als graduell noch ausgeprägter zu deuten. Offenbar sind die hier auftretenden niedrigen Fraktionierungen auf eine extreme Limitierung an metabolisierbaren OM zurückzuführen.

Problematisch zu deuten sind dann allerdings die niedrigen Fraktionierungen, die im Ober-Karbon auftreten. Das Verteilungsmuster weicht nicht signifikant von denen des Silur bis Mittel-Devon ab. Die eingehende Datenzahl (66 von 79 Werten) stammt fast komplett aus einer Arbeit von Coveney & Shaffer (1988), die grobkörnige Pyrite mit Durchmessern zwischen 0,5-2mm beprobt haben. Tendenziell sind grobkörnige Pyrite Bildungen der späteren Diagenese deren Schwefelisotopie häufig durch entsprechend positive Isotopenwerte gekennzeichnet ist und damit sulfatlimitierende Bedingungen anzeigen (Strauss & Schieber, 1990). Diese selektive Probenbearbeitung könnte mit ein Grund dafür sein, dass ein zu großer Anteil isotopisch schwerer Pyrite die Häufigkeitsverteilung der Fraktionierung stark beeinflusst. Zudem verweisen Coveney & Shaffer (1988) im Zusammenhang mit den beprobten Profilen auf die Möglichkeit von kurzzeitigen Variationen der Meerwassersulfat-Isotopie. Die Folge wäre, dass der in die Berechnung der Fraktionierung eingehende $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Wert nicht anwendbar ist. Resümierend bleibt also festzuhalten, dass der Ober-Karbon Datensatz eventuell nicht repräsentativ ist für die globalen Verhältnisse zu dieser Zeit. Andernfalls wäre zu folgern, dass die Sulfatreduzierer in der fraglichen Zeit auf ein hohes Angebot gut metabolisierbarer organischer Materie zurückgreifen konnten.

7.2.2 Zusammenfassende Diskussion der zeitlichen Variationen in der Bruttofraktionierung

Insgesamt reflektiert die zeitliche Entwicklung der Fraktionierungsprozesse im globalen Maßstab ein uneinheitliches Bild. Zeitliche Änderungen der auftretenden Fraktionierung sind zwar offenkundig, jedoch beziehen sich diese insbesondere auf kürzere Zeitskalen. Der Versuch das veränderte oxidative Redoxmilieu der Disproportionierung in einen Zusammenhang mit dem möglichen Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes im Permokarbon zu bringen zeigt, dass sich die "geforderte" (u.a. Berner, 2001) Änderung nicht in diesem Maße abbildet. Auf der anderen Seite spiegelt die weitgehende Stabilität des Signals aus der Disproportionierung die Konstanz eben dieses oxidativen Partes wider. Stärkeres oder abgeschwächtes Redoxcycling wäre einzig eine Funktion des geochemischen Milieus in dem sich mehr oder weniger schnell anaerobe Verhältnisse und damit assoziierte Elektronenakzeptoren (Mangan- oder Eisenoxide sowie Sulfat) etablieren - gesteuert im wesentlichen über den OM-Eintrag und die Sedimentationsrate (Goldhaber & Kaplan, 1975; Berner, 1978; Stein, 1990). Somit ist die Reoxidation/Disproportionierung im globalen Maßstab scheinbar von den postulierten Variationen des O_2 -Gehalt der paläozoischen Atmosphäre entkoppelt.

Für die bakterielle Sulfatreduktion gelten andere Prinzipien. Hier ist, seit dem die Ozeane gelöstes Sulfat in ubiquitären Mengen führen (Canfield & Teske, 1996; Ohmoto et al., 1993; Shen et al., 2001) die Verfügbarkeit von metabolisierbarer organischer Materie der wichtigste limitierende Faktor (Goldhaber & Kaplan, 1975; Lyons & Gaudette, 1979; Jørgensen, 1982; Canfield 2001b). Für die sedimentäre Überlieferung der Prozesse der BSR kommen dann noch

Eisen- und OM_r-Verfügbarkeit hinzu. Unter der Annahme, diese Faktoren haben das überlieferbare BSR-Signal (in Gestalt der errechneten Netto-BSR-Fraktionierung) nicht verändert, sind zeitliche Variationen, die genetisch bedingt sind, offenkundig. Diese Änderungen beweiskräftig in einen Zusammenhang mit dem verstärkten Eintrag schlecht metabolisierbarer OM zu bringen ist in Unkenntnis der involvierten Bakterienkonsortien (gemäß der Argumentation von Brüchert et al., 2001 sowie Detmers et al., 2001) nicht möglich. Die Argumentation über die Koppelung der Qualität des metabolisierbaren Substrates mit der Fortdauer der Sulfatreduktion, passt allerdings durchaus in das von Strauss (1999) vorgeschlagene Szenario der sich global abbildenden Hemmung der BSR. Die oben diskutierte Diskontinuität für die Zeit des Ober-Karbon – immerhin eine Zeit in der die Karbon-Wälder weite Teile der Kontinente bedeckten – fügt sich jedoch nicht in das gezeichnete Bild. Ob sich darin eher lokale denn globale geochemische Bedingungen reflektieren, oder simple Beprobungseffekte (s. obige Diskussion), bleibt spekulativ.

7.3 Stoffflüsse und Schwefelreservoir über die Zeit ($f_{S(bio)}$)

Die Quantifizierung der zeitlichen Änderung der beiden Hauptreservoir innerhalb des exogenen Schwefelkreislaufes (Sulfat-Schwefel und S_{bio}) ist eine der Kernfragen im Hinblick auf den globalen Schwefelkreislauf. Maßgeblich bei der Herleitung und Interpretation solcher zeitlichen Änderungen ist die Klärung der einflussnehmenden Parameter. Bereits im Kapitel 3.3 wurde die Bedeutung des Eintrags aus der kontinentalen Verwitterung, die Oxidation des Sulfides sowie die Lösung evaporitischer Sulfate beschrieben. Diese Eintragsfunktionen beeinflussen ganz wesentlich die Schwefelisotopie des Meerwassersulfates, welche als Referenzlinie für unser Verständnis des sedimentären Schwefelkreislaufes angesehen wird. Auch der Eintrag von Nährstoffen wirkt sich auf den Schwefelkreislauf aus, da Nährstoffe die marine Bioproduktivität ankurbeln und damit metabolisierbares OM_m für die mikrobiell gesteuerten Prozesse in den Sedimenten zur Verfügung stellen (Petsch & Berner, 1998).

Zwei sehr unterschiedliche Ansätze zur Charakterisierung der Stoffflüsse und der daraus resultierenden Reservoirgrößen und deren Änderung über die Zeit sollen in den beiden kommenden Unterkapiteln beschrieben und diskutiert werden.

7.3.1 Einfache Isotopenmassenbilanz (Limitierung und Diskussion)

Über eine Isotopenmassenbilanz ist es möglich die Einbettung von biologisch gebildeten Sulfiden und OBS ($f_{S(bio)}$) zu quantifizieren (Strauss, 1997):

$$\delta^{34}\text{S}_{input} = (1 - f_{S(bio)}) \cdot \delta^{34}\text{S}_{Sulfat} + f_{S(bio)} \cdot \delta^{34}\text{S}_{bio} \quad [7.1]$$

$$f_{S(bio)} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{Sulfat} - \delta^{34}\text{S}_{input}}{\delta^{34}\text{S}_{Sulfat} - \delta^{34}\text{S}_{bio}} \quad [7.2]$$

Diese Massenbilanz (Abb. 7.6) geht im wesentlichen von drei Reservoiren aus: das oxidative Reservoir bestehend aus Meerwassersulfat und Evaporiten (Gips, Anhydrit), das sedimentäre Reservoir aus biogenem Schwefel (Pyrit und OBS) sowie dem "Input"-Reservoir, welches den Schwefeleintrag aus dem Krustenrecycling beinhaltet. Die stoffliche Menge und Interaktion ist bei diesem Modell als "steady state" aufzufassen. Dies bedeutet, dass die summierten Reservoirgrößen konstant sind, die Stoffflüsse und damit die einzelnen Kompartimente (Sulfat und S_{bio}) aber über die Zeit variieren können. Für diese global gültige Isotopenmassenbilanz wird der "Input"-Faktor mit einem $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 2‰ als konstant betrachtet (u.a. Holser et al., 1988).

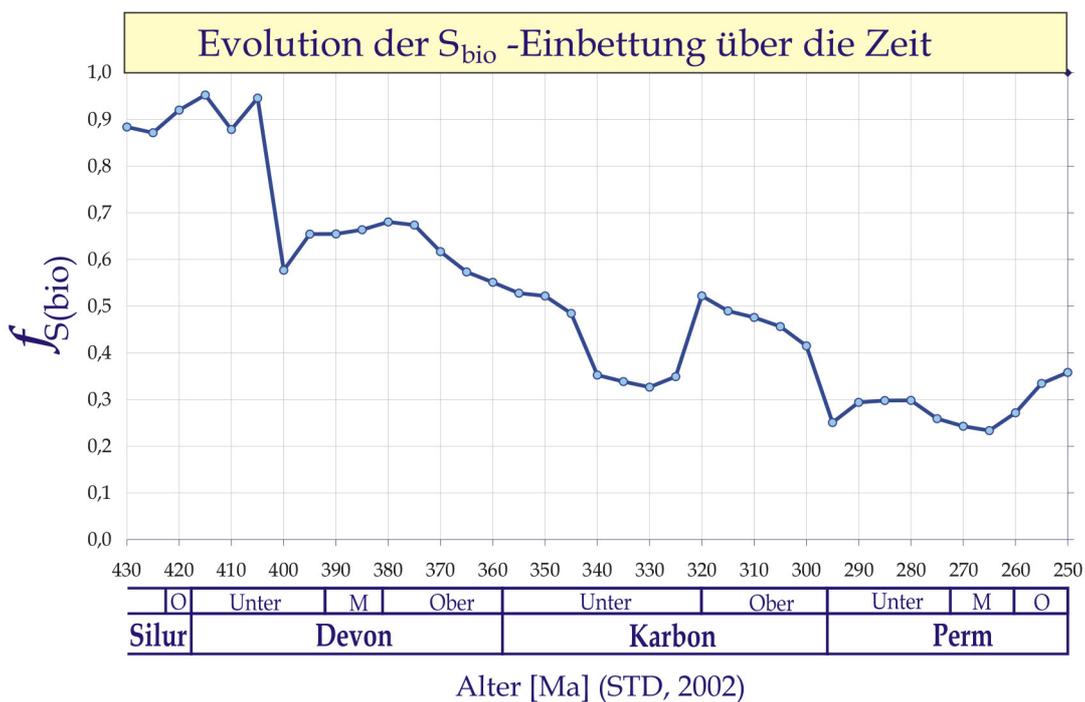


Abbildung 7.6: Zeitliche Variationen der S_{bio} -Einbettung ($f_{\text{S}(\text{bio})}$). Basis der Berechnung stellen die gleitenden Mittelwerte (20/5, konstante zeitliche Schrittweite) der Isotopie des Meerwassersulfates und des S_{bio} dar.

Aus mathematischen Gründen ist die Isotopenmassenbilanz (nach Gl. 7.1/2) in einigen Szenarien nicht geeignet die Kompartimente innerhalb des Schwefelkreislaufes korrekt darzustellen. Die Massenbilanz lässt konzeptionell ausschließlich Ergebnisse zwischen 0 und 1 zu. Jedoch ergibt sich rechnerisch zwingend, dass Werte >1 oder <0 auftreten können (vgl. Abb. 7.7). Konkret bedeutet dies, dass bei $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}} \geq 2\text{‰}$ der resultierende Wert für $f_{\text{S}(\text{bio})}$ größer als 1 wird. In Abb. 7.7 sind $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ und $f_{\text{S}(\text{bio})}$ gegeneinander aufgetragen. Berechnet wurde der Verlauf der resultierenden S_{bio} -Einbettung bei unterschiedlichen $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Werten (7.7a). Diese Werte beinhalten auch wahrscheinlich abnorme, d.h. im Phanerozoikum nicht auftretende $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Werte von $<5\text{‰}$ oder $>45\text{‰}$ (Kampschulte & Strauss, 2004). Doch offenkundig ergeben sich für $f_{\text{S}(\text{bio})}$ vor allem dann unnatürliche Werte von >1 , wenn die Isotopie des biologischen Schwefels Isotopien $>2\text{‰}$ annimmt. Auch negative Werte sind rechnerisch möglich, welche allerdings nur dann eintreten, wenn der $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Wert größer wird als $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$. Sehr wahrscheinlich

sind aber selbst $f_{S(bio)}$ -Werte von $>0,7$ oder $<0,3$ nicht als natürlich aufzufassen, woraus sich ergibt, dass der $f_{S(bio)}$ aus der Massenbilanz nur vernünftige Ausmaße annimmt, wenn $\delta^{34}S_{bio}$ kleiner als 0‰ und $\delta^{34}S_{SSS}$ etwa zwischen 5-45‰ liegt (Abb. 7.7b). Entscheidend ist nun, dass Isotopenwerte für S_{bio} dokumentiert sind, die deutlich größer sind als 2‰. Über 20% aller auftretenden $\delta^{34}S_{bio}$ -Werte sind positiver als 2‰. Die Isotopenmassenbilanz gilt ganz offensichtlich nur, wenn die $\delta^{34}S_{bio}$ -Signatur nicht in extremen Maße durch die Rayleigh-Fraktionierung zu positiven Werten verschoben ist.

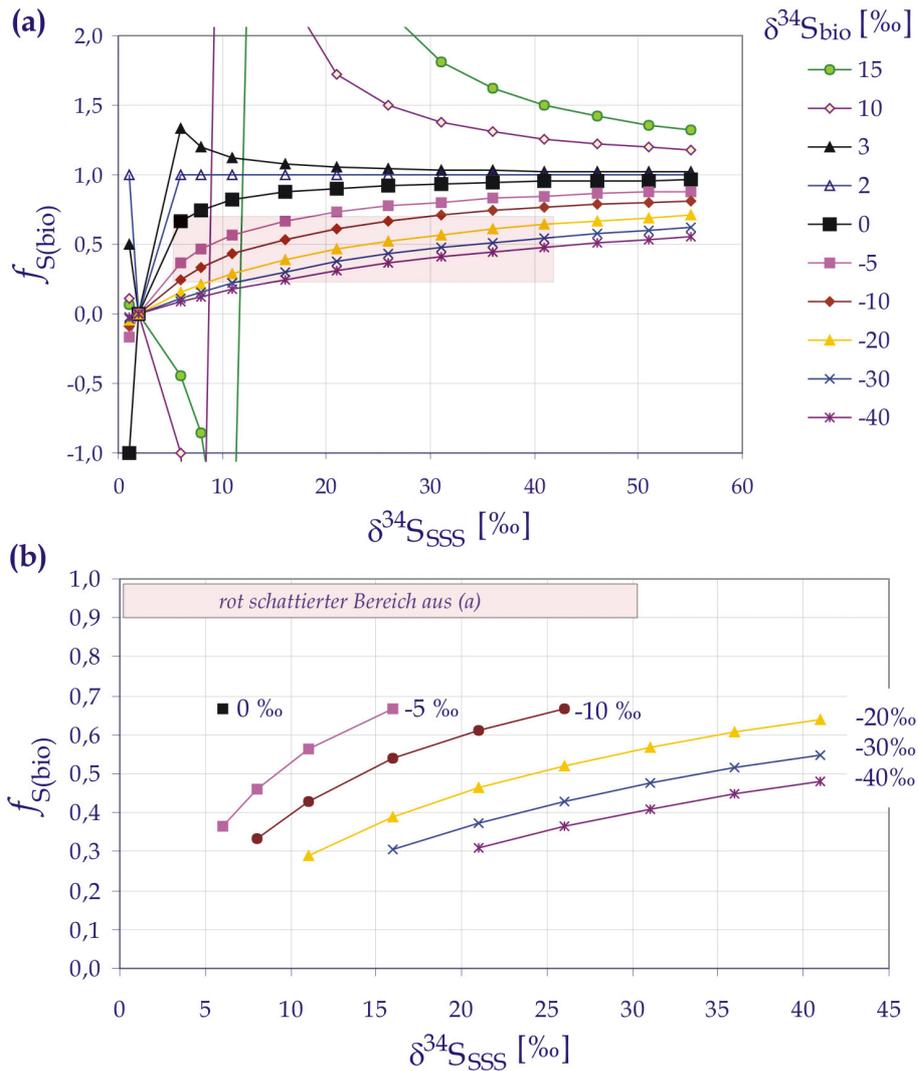


Abbildung 7.7: Auswirkungen unterschiedlicher $\delta^{34}S_{bio}$ - und $\delta^{34}S_{SSS}$ -Werte auf die S_{bio} -Einbettung ($f_{S(bio)}$).

Die hier errechnete Bilanzierung soll mit einer modellierten $f_{S(bio)}$ -Kurve verglichen werden. Diese geht auf ein numerisches Box-Modell nach Kampschulte (2001) bzw. Kampschulte & Strauss (2004) zurück. Das Modell beinhaltet zwei Aspekte (näheres s. Kampschulte & Strauss (2004): (a) Evaporitbildung, Mantelschwefel an Ozean-Rücken sowie die bakterielle Sulfatreduktion als Austragsvariablen; (b) Verwitterung von Evaporiten und Sulfiden sowie

Mantelschwefel als Eintragsfunktionen. Speziell die Evaporation oder der Eintrag evaporitischer Sulfate sind mit Hilfe der Isotopenmassenbilanzierung gar nicht fassbar. Das

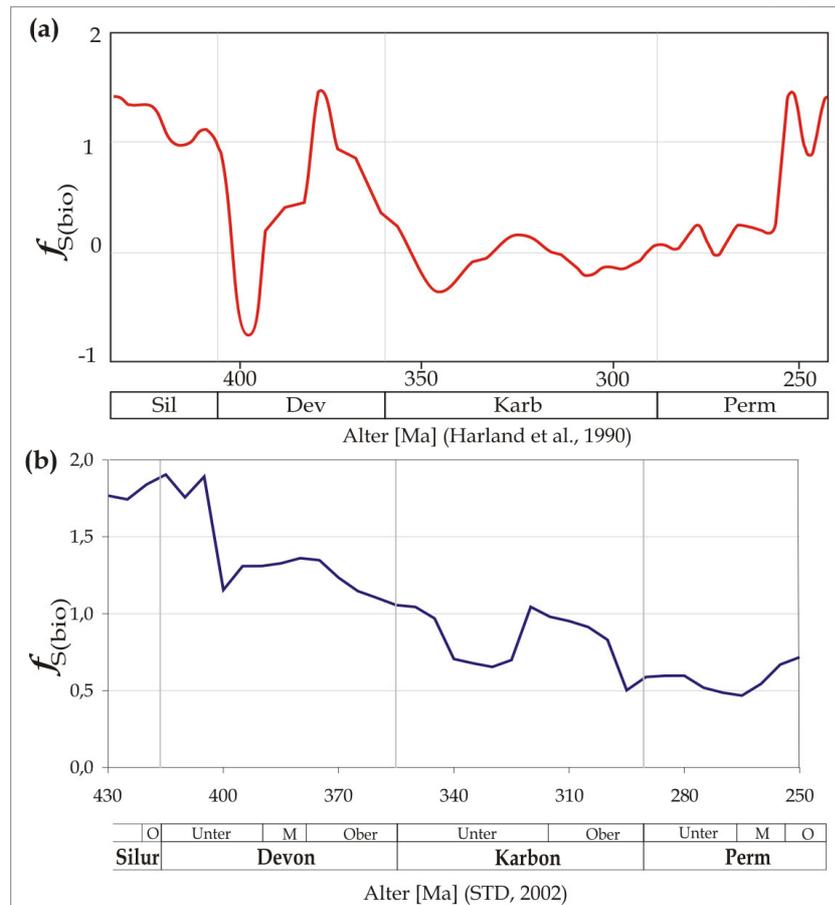


Abbildung 7.8: Auf rezenten $f_{S(bio)}$ -Wert ($\approx 0,5$) bezogene $f_{S(bio)}$ -Kurven im Untersuchungszeitraum. (a): Modellierte Kurve nach Kampschulte (2001) und Kampschulte & Strauss (2004). (b): Kurve auf Basis der Isotopenmassenbilanz (Gl. 7.2). Zu beachten sind die unterschiedlichen Zeitskalen.

liegt zum einen daran, dass im Zuge der Evaporitbildung keine nennenswerte Schwefelisotopenfraktionierung stattfindet (Ault und Kulp, 1959) und sich folglich kaum in einer Isotopenmassenbilanz abbildet. Zum zweiten ist die Bildung von Evaporiten in der Erdgeschichte ein episodischer und kein kontinuierlicher Prozess (Ault & Kulp, 1959; Raab & Spiro, 1991; Railsback, 1992; Eremein et al., 2002). Das Box-Modell nach Kampschulte & Strauss (2004) schließt allerdings nicht die zeitliche Variabilität der $\delta^{34}S$ -Werte des Sulfid-Schwefels mit ein, sondern geht von einem festen Wert für die Bruttofraktionierung ($\Delta^{34}S_{bio}$) aus. Die Bruttofraktionierung ist hingegen in der Isotopenmassenbilanzierung (s. Nenner in Gl. 7.2) einer der Hauptparameter. Biogeochemisch ist dies folgendermaßen zu begründen: eine hohe Bruttofraktionierung ist z.T. Resultat eines erhöhten $\delta^{34}S_{SSS}$ -Wertes, gegebenenfalls auch eines niedrigen $\delta^{34}S_{bio}$. Eine deutlich positive Meerwassersulfat-Isotopensignatur vergrößert den $f_{S(bio)}$ -Wert und spricht für eine gesteigerte relative Ablagerung von ^{32}S angereichertem Schwefel im sedimentären Reservoir des biologischen Schwefels.

Die Unterschiede zwischen beiden $f_{S(bio)}$ -Kurven sind auf kurzen Zeitskalen hinsichtlich der Amplituden der Ausschläge (relative Maxima und Minima) sehr verschieden (s. Abb. 7.8). Beide Ansätze zeigen aber gemeinsam eine abnehmende Tendenz bis in das Perm hinein. Die Kurven divergieren allerdings im Ober-Perm. Exkursionen auf kürzeren Zeitskalen, weisen hinsichtlich ihrer Amplitude zwar deutliche Unterschiede auf, allerdings sind sie hinsichtlich ihrer zeitlichen Position ungefähr äquivalent. Es muss berücksichtigt werden, dass beide Kurven auf unterschiedlichen Zeitskalen beruhen. Allerdings sind Vergleiche auf stratigraphischer Epochen-Basis (im Sinne von Unterteilungen in Unter-, Mittel-, Ober) im allgemeinen durchaus zulässig. Unterschiede in beiden Kurvenverläufen begründen sich möglicherweise auf der Wahl eines konstanten Bruttofraktionierungswertes im numerischen Modell von Kampschulte & Strauss (2004). Hinzu kommt auch noch der Glättungsfaktor und die zeitliche Position im Zusammenhang mit dem verwendeten Mittelwert-Typus, hier 20/5. Drei kurzzeitige Trendänderungen, resultierend in vier Isotopenexkursionen, werden von beiden Kurven angenähert abgebildet: (a) das relative Minimum im Unter-Devon. (b) das relative Maximum im Mittel- bis Ober-Devon. (c) das Minimum im Unter-Karbon sowie das darauf folgende Maximum im Mittel- bis Ober-Karbon. Letzteres bildet sich zeitlich am wenigsten äquivalent ab. Da beide Ansätze, die S_{bio} -Einbettung zu quantifizieren, in etwa die selben Trends aufzeigen, stützen sich beide Ansätze gegenseitig. Es sei nicht vergessen, dass $f_{S(bio)}$ auch auf $\delta^{34}S_{bio}$ zurück geht, welches bekanntlich extrem streut.

7.3.2 Abschätzung der Stoffflüsse über einen unabhängigen geochemischen Proxy

Im folgenden wird versucht, tektonische Prozesse als weiteren Einflussparameter für die zeitlichen Änderungen der Meerwassersulfat-Isotopie zu untersuchen. Hierzu wird das $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis als Proxy für den (tektonisch gesteuerten) kontinentalen Verwitterungseintrag angewendet. Der Eintrag des Krustenmaterials aus der Verwitterung über die Flüsse in die Ozeane ändert die Meerwasserchemie dahingehend, dass sich das $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis erhöht, da kontinentale Krustengesteine an radiogenem ^{87}Sr angereichert sind (u.a. Veizer & Compston, 1974). Das $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis des Meerwassers verringert sich auf der anderen Seite durch die Interaktion des Meerwassers mit der ozeanischen Kruste an den aktiven mittelozeanischen Rücken, da dort wenig-radiogenes ^{86}Sr eingetragen wird (Palmer, 1992). Das $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis ist im übrigen weitgehend resistent gegenüber diagenetischen Prozessen (Richter et al., 1992). Welche weiteren Voraussetzungen an eine Verwendung von $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Werten geknüpft sind, sind bei Veizer et al. (1999) nachzulesen, deren Daten hier Verwendung finden (s. Abb. 7.9).

Der hier verwendete $\delta^{34}S_{SSS}$ - und $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Datensatz besteht aus solchen Proben, an denen beide geochemischen Parameter gemessen worden sind. Er wurde zusammengestellt aus den Datensätzen von Veizer et al. (1999)^{*)} und Kampschulte (2001), erweitert durch die selbst gemessenen $\delta^{34}S_{SSS}$ -Werte. Eingang fanden zusätzlich solche Daten, bei der einer $\delta^{34}S_{SSS}$ -Probe

^{*)} Daten verfügbar unter www.science.uottawa.ca/geology/isotope_data/; (Stand: Mai 2004).

ein $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wert des selben oder eines um maximal $\pm 0,5$ Mio. a abweichenden Alters zugeordnet werden konnte. Letzteres erwies sich als notwendig, da der gemeinsame Datensatz ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in einigen stratigraphischen Intervallen zu lückenhaft war. Jedoch ergeben sich dennoch ab einem Alter von 275 Mio. a (nach STD 2002) erhebliche Datenlücken, so dass für die kommende Betrachtung ausschließlich der Zeitraum von 430 bis 275 Mio. Jahren in die Interpretation eingeht.

Der Ansatz lässt sich wie folgt beschreiben: Aufgrund der Korrelation zwischen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ und der daraus bestimmbaren Regressionslinie (vgl. Abb. 7.10a) ist es möglich auf Grundlage der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte auf den Verlauf der Meerwassersulfat-Isotopie zu schließen. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflektiert den steigenden oder sinkenden Verwitterungsinpuls von Schwefel als Sulfat über die Flüsse in die Ozeane (Veizer & Compston, 1974). Der Input in die Ozeane beinhaltet hauptsächlich dreierlei: der Eintrag von Nährstoffen, die einen positiven Einfluss auf die

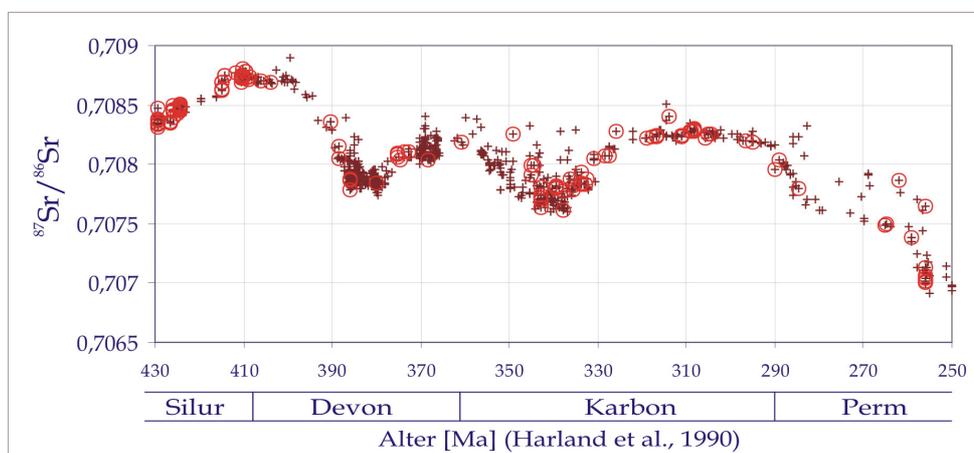


Abbildung 7.9: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Datensatz aus Veizer et al. (1999) für den Bearbeitungszeitraum. Die rot eingekreisten Datenpunkte beinhalten solche Daten, bei denen ein zeitlich (annähernd – s. Text) äquivalenter $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Wert vorlag. Beachte: Alter nach Harland et al. (1990).

marine Bioproduktivität (Algenwachstum) haben, des weiteren – mit dem Beginn des Silur/Devons – der ständig ansteigende Eintrag von Landpflanzendetritus als schlecht metabolisierbares OM (Retallack, 1997; Algeo & Scheckler, 1998), ferner ebenfalls isotopisch leichte, oxidierte Sulfide. Aufgrund der positiven Korrelation zwischen beiden geochemischen Parametern zeigt sich allerdings, dass der Eintrag der oxidierten Sulfide mit ihrer leichten Isotopensignatur keinen direkten beherrschenden Einfluss aufweist. Andernfalls wäre die Korrelation negativ oder würde ganz fehlen. Die positive Korrelation ist aufgrund der Anreicherung des ^{34}S im Sulfat als Ausdruck des über die gesteigerte Verwitterung eingetragenen Nährstoffangebotes zu verstehen. Durch die vermehrte Nährstoffzufuhr in das Oberflächenwasser der Ozeane steigert sich auch die marine Bioproduktivität (Algenwachstum) (Petsch & Berner, 1998). Diese Art des organischen Materials ist aber ein geeignetes Substrat für die Sulfatreduzierer. Hierdurch steigt auch die S_{bio} -Einbettung im Sediment an und ^{32}S wird dem System entzogen. Im Sinne der Isotopenmassenbilanz steigt die Schwefelisotopie des Meerwassersulfates folglich an. Die beiden weiteren o.a. Effekte der

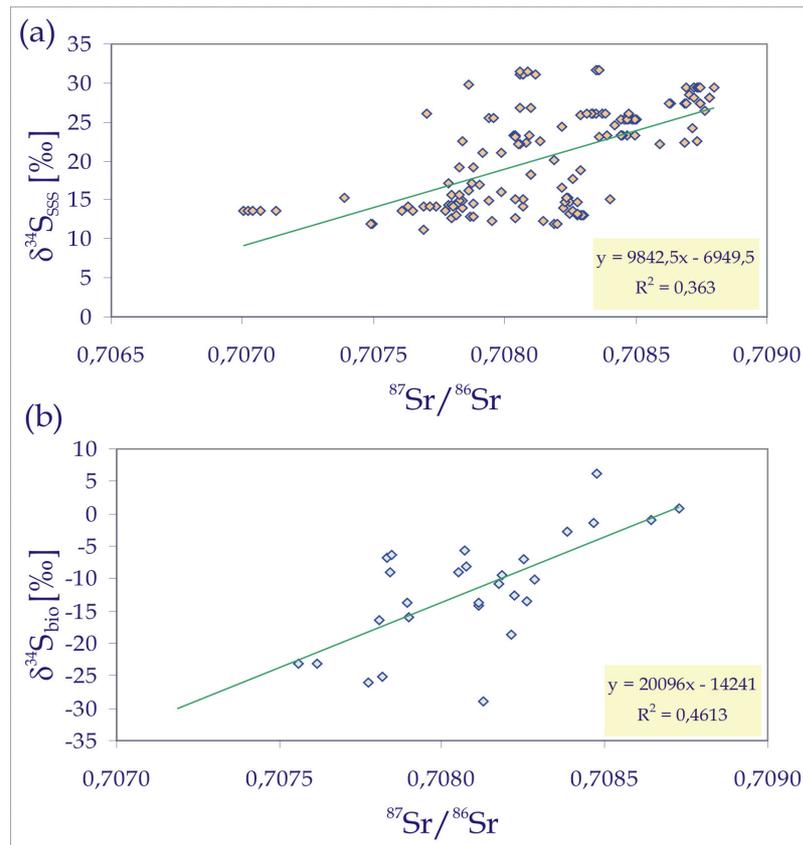


Abbildung 7.10: Korrelationen zwischen den Sr-Isotopen-Verhältnissen und der Schwefelisotopie des Meerwassersulfates sowie des S_{bio} . Es sind in (a) Einzeldaten aus dem Zeitraum 440 bis 280 Ma eingegangen, da der Korrelationskoeffizient aus den Einzeldaten größer ausfällt als auf Basis der Mittelwerte. Für die Korrelation mit S_{bio} wurden die Mittelwerte (10/5) benutzt, da eine Verwendung von $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Einzeldaten aufgrund deren Streuung nicht sinnvoll wäre, (Zeitraum: ebenfalls 440 bis 280 Mio. a). Beide Regressionslinien sind auf dem 95%-Niveau signifikant.

Verwitterung (der Eintrag des leichten oxidierten Schwefels und des terrestrischen Kohlenstoffs) sind prinzipiell nicht von der Hand zu weisen, bilden sich aber erheblich schwächer in der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Korrelation ab. Daraus ist zu schließen, dass die Austragsfunktion der bakteriellen Sulfatreduktion und der anschließenden S_{bio} -Einbettung zumindest zeitweise den Schwefelkreislauf bestimmt. Es wird aber später noch ersichtlich werden, wie die Effekte des schlecht metabolisierbaren terrestrischen Kohlenstoffs und der Einfluss der oxidierten Sulfide zu gewissen Zeiten der Erdgeschichte die BSR und damit die Reservoirgrößen des Schwefels beeinflussen.

Neben dem $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ ist das Strontiumisotopen-Verhältnis auch mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ positiv korreliert (s. Abb. 7.10b). Dies ist im biogeochemisch/mikrobiologischen Sinn nicht zu erklären. Zu erwarten wäre auch hier eine negative Korrelation im Sinne eines erhöhten Nährstoffeintrages, der für eine negative S_{bio} -Isotopensignatur sorgt, da bekannt ist, dass eine hohe OM_m -Verfügbarkeit mit negativen Isotopensignaturen im Sulfid verbunden ist (Berner, 1978; Maynard, 1980). Anknüpfend an die Diskussion um die Netto-BSR-Fraktionierung und deren mutmaßliche Abhängigkeit von der Qualität des OM_m (vgl. Kap. 7.2.1) könnte ein direkter

genetischer Zusammenhang existieren, der die Korrelation erklärt: Mit dem erhöhten Nährstoffangebot (angezeigt durch ein hohes Strontiumisotopen-Verhältnis) erreicht die Sulfatreduktion eher sulfatlimitierende Bedingungen, als bei einem geringen Nährstoffangebot. Allerdings erhöht sich ab dem Devon ebenfalls auch der Eintrag schlecht metabolisierbaren Materials, was dann die entsprechend negativeren Isotopensignaturen im Sulfid hervorrufen würde. Tatsächlich resultiert die positive Korrelation zwischen den Strontiumisotopen-Verhältnissen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ aus dem in etwa gleichen Abstand zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ (sprich, der in etwa konstanten Bruttofraktionierung) im fraglichen Zeitraum (440 bis 275 Mio. a). Diese Erkenntnis wiederum belegt einmal mehr, dass der globale Schwefelhaushalt durch die Schwefelisotopie des Meerwassersulfates beschreibbar ist.

7.3.2.1 Verwendung und Interpretation des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses als Proxy für $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$

Mit Hilfe der Koeffizienten der Regressionsgerade (Steigung, Achsenabschnitt - Abb. 7.10a) wird nun die Meerwassersulfat-Isotopie für jedes Alter berechnet. Resultat ist eine abgeleitete $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Isotopenkurve, die sich über den ausschließlichen Einfluss von tektonischen Prozessen und damit verbundenen Verwitterungseinträgen ergeben würde (vgl. Abb. 7.11a). Des weiteren gilt es nun die zeitlichen Änderungen des Strontiumisotopen-Verhältnisses sowie der Meerwassersulfat-Schwefelisotopie mit einander in Beziehung zu setzen. Dies geschieht, wie oben bereits erwähnt, auf Basis eines gleitenden Mittelwertes (Intervall 10 Mio. a; Schrittweite 5 Mio. a). Da alle Daten zeitgleich auftreten, erübrigt sich eine Mittelung der Zeiten und die Schrittweite kann konstant beibehalten werden. Um die zeitlichen Änderungen aufeinander beziehen zu können wurden sie auf den jeweiligen Maximalwert normiert (vgl. Abb. 7.11b). Auf diese Weise ist erkennbar, dass die zeitlichen Änderungen phasengleich erfolgen – besonders im Devon, leicht abgeschwächt im Karbon und im Perm überhaupt nicht. Der Gleichklang der Kurven impliziert nun, dass die Sulfat-Schwefelisotopie des Meerwassers im erstgenannten Zeitraum über die Austragsfunktion (BSR) gesteuert ist. Aufgrund der positiven Korrelation zwischen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ ist es evident, dass mit der sinkenden Sulfatschwefelisotopie auch der Austrag über die Sulfatreduktion abnimmt. Würde die Sulfatreduktion zunehmen und der Entzug leichten Schwefels aus dem System ansteigen, so würde auch $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ ansteigen. Aus dem negativen Trend beider Kurven (s. blau schattierter Bereich in Abb. 7.11a) ist daher auch abzulesen, dass eben dieser Austrag bis in das Mittel-Devon abnimmt. In den restlichen Zeiträumen werden die Änderungen zwar z.T. auch von beiden Kurven abgebildet (z.B. zwischen 340 und 315 Mio. a), allerdings mit einem erhöhten Abstand. In den Zeiträumen 430-415 sowie 380-355 Mio. ist die tatsächliche Isotopie des $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ geringfügig höher als die abgeleitete (s. Abb. 7.11c). Wenn wir also weiter davon ausgehen, dass die *abgeleitete* Sulfat-Isotopenkurve den über Verwitterung und Nährstoffeintrag gesteuerten Austrag abbildet, dann bedeutet dies, dass der *tatsächliche* Austrag dennoch erhöht ist oder aber, dass möglicherweise dem Sulfatschwefel durch einen zusätzlichen Prozess eine positivere Isotopensignatur verliehen wird. Evaporationsprozesse oder auch der Eintrag von isotopisch schweren Sulfaten sind eher unwahrscheinlich, denn

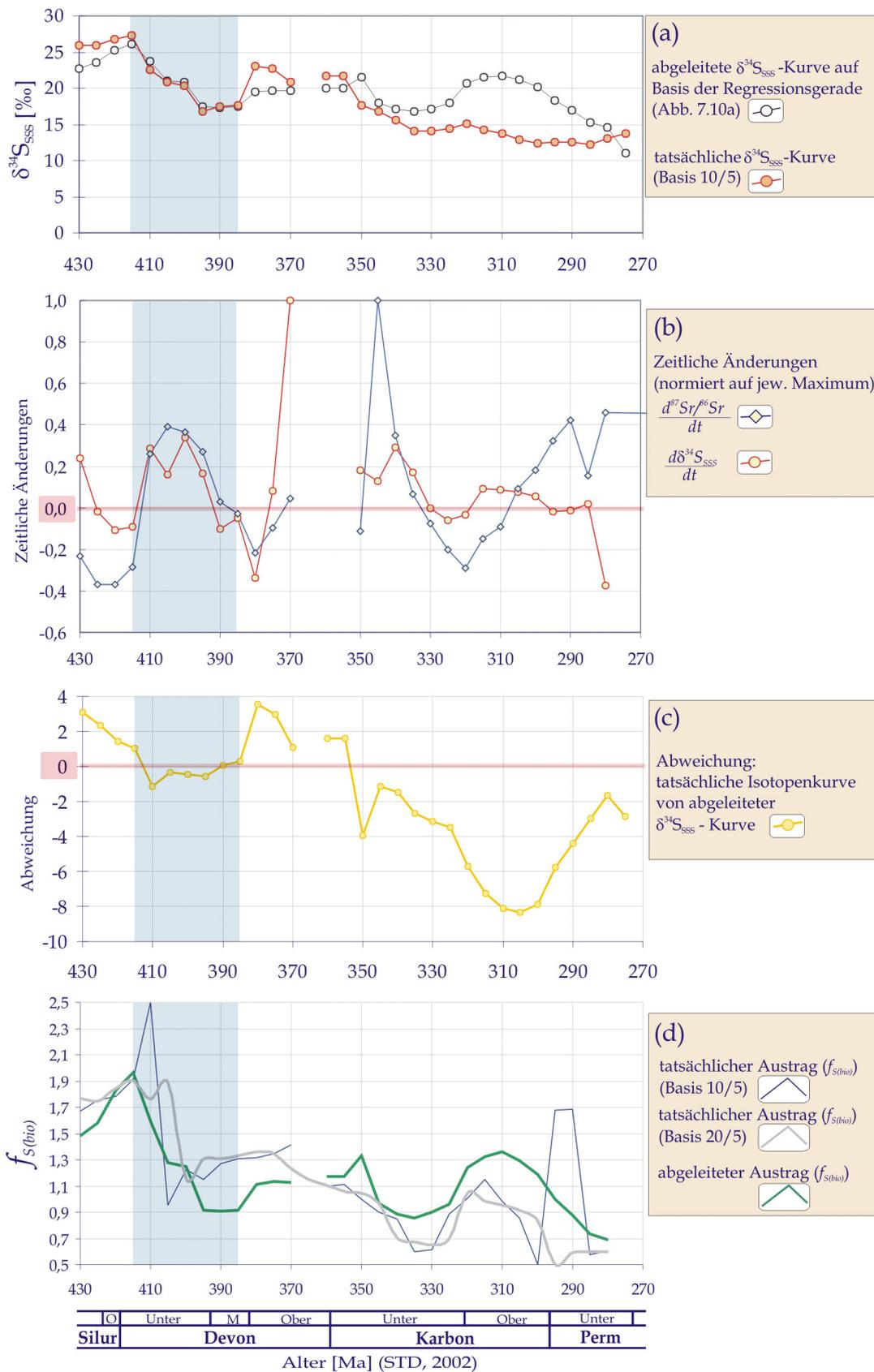


Abbildung 7.11: Tatsächliche und abgeleitete Isotopenkurven sowie $f_{\text{S}(\text{bio})}$ -Kalkulationen

Fraktionierungsprozesse während der Evaporation sind marginal (Ault & Kulp, 1959; Raab & Spiro, 1991). Ferner würde ein Eintrag ^{34}S angereicherten Schwefels sich nur dann abbilden, wenn die Eintragsmengen entsprechend hoch sind. Dennoch stellt der Input isotopisch schweren Schwefels die einzige in Frage kommende Quelle dar. Hier wären ausschließlich Sulfat-Gesteine des Unter-Kambrium als ergiebige Quelle des Verwitterungsinputs anzusehen, da zu dieser Zeit die Akkumulation von Evaporiten mit sehr positiven $\delta^{34}\text{S}$ -Werten erfolgte (u.a. Railsback, 1992; Strauss, 1993; 2003). Auf der anderen Seite sind die Abweichungen von der abgeleiteten Kurve im Altpaläozoikum aber nicht besonders hoch (maximal 3,8‰ - vgl. Abb. 7.11c). Mit Beginn des Unter-Karbons werden die Abweichungen erheblich größer (vgl. Abb. 7.11c, das Intervall von 350 bis ~280 Mio. a). Hier nun ergeben sich negative Abweichungen, womit Variationen in den Austragsfunktionen *keine* Rolle spielen können. Erstens fehlt die Korrelation zwischen dem Strontiumisotopen-Verhältnis und der Meerwassersulfatisotopie weitgehend und zweitens *verringert* letztere sich recht deutlich. Als Erklärung bieten sich zwei Szenarien an: (1) der extrem verminderte Austrag über die BSR verhindert eine positive Isotopensignatur des Sulfates, (2) die Schüttung oxidierter Sulfide bewirkt die Entwicklung der weniger positiven Isotopensignatur. Für den Beginn dieses Zeitraumes (etwa ab 350 bis 325 Mio. a) ist der Input, der durch das Strontiumisotopen-Verhältnis angezeigt wird, eher gering. Somit scheidet der verstärkte Eintrag einer negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopensignatur und erhöhter Mengen an Nährstoffen eher aus. Lösung (1) des verminderten Austrages über die BSR erscheint plausibler. Für die Folgezeit bis 305 Mio. Jahre steigt der Input an (also auch der Nährstoffe, die die BSR begünstigt). Die Schwefelisotopie des Sulfates bleibt aber niedrig - mehr noch, die Abweichung zwischen abgeleiteter und tatsächlicher Kurve erhöht sich. Daraus lässt sich schließen, dass ein Faktor existieren muss, der die tatsächliche Sulfat-Isotopensignatur negativer macht. Dabei kann es sich nur um den Eintrag oxidierter Sulfide handeln, die eine negative Schwefelisotopensignatur eintragen. Es ist im übrigen auffällig, dass ab 305 Mio. a die beiden Kurven der zeitlichen Änderungen (Kurven in Abb. 7.11b) divergieren. Das Strontiumisotopen-Verhältnis nimmt ab, woraus sich auch der Eintrag von oxidierten Sulfiden, Nährstoffen oder terrestrischem OM verringern sollte. Die Schwefelisotopie des Sulfates bleibt jedoch konstant oder nimmt mit weiterem Zeitverlauf zu (Abb. 7.11a). Dies ist somit als weiteres Indiz für eine *relative* Dominanz des Eintrages oxidierter Sulfide zu deuten. Zum Ende des betrachteten Zeitraumes, ab 290 Mio. a, verringert sich der Abstand zwischen abgeleiteter und tatsächlicher Meerwassersulfat-Isotopie erneut.

Am Ende bleibt hier noch zu bemerken, dass sich die oben skizzierten Szenarien hinsichtlich der Austragsfunktionen des S_{bio} mit dem über die Isotopenmassenbilanz entwickelten $f_{S(\text{bio})}$, decken. Lediglich das Maximum des über die Massenbilanz entwickelten Parameters $f_{S(\text{bio})}$ im Ober-Karbon passt nicht in das obige Erklärungsmuster, da in diesem Zeitraum $\delta^{34}\text{C}_{\text{SSS}}$ zu niedrig- und das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis zu hoch ist, woraus sich eher der Eintrag isotopisch leichten Schwefels über die Oxidation und Verwitterung von Sulfiden ergibt (vgl. auch Abb. 7.12).

Dennoch kann mit Hilfe der Kurve, die die Abweichung der abgeleiteten $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Kurve von der tatsächlichen bezeichnet, eine Aussage darüber getroffen werden, welche Funktion zu einem bestimmten Zeitpunkt im System des Schwefels dominiert (vgl. Abb. 7.12). Das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis ist offenbar ein Proxy, der Teile der steuernden Prozesse der Schwefelisotopensignatur des Sulfat-Schwefels im Meerwasser beschreiben kann. Der große Vorteil dieses Proxies ist zudem, dass er vollkommen unabhängig von den *biogeochemischen* Prozessen ist, die den Schwefelkreislauf mitbestimmen.

7.3.2.2 $f_{\text{S}(\text{bio})}$ abgeleitet aus dem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis

In analoger Weise, wie dies für $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ geschehen ist, kann auch $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ über das Strontiumisotopen-Verhältnis beschrieben werden. Von Interesse ist hierbei weniger der abgeleitete Kurvenverlauf, sondern der resultierende $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$ -Wert pro Zeitintervall. Mit beiden Zeitreihen von auf der Basis des Strontiumisotopen-Verhältnisses abgeleiteten Schwefelisotopenwerten (also $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ sowie $\delta^{34}\text{S}_{\text{bio}}$), kann nun die S_{bio} -Einbettung errechnet werden, die mit dem tatsächlichen, auf den wahren Isotopenwerten, beruhenden $f_{\text{S}(\text{bio})}$ verglichen werden kann. In Abb. 7.11d u. 7.12 ist das Ergebnis zu sehen. Zwei Eigenschaften der abgeleiteten $f_{\text{S}(\text{bio})}$ -Kurve werden offenbar: (a) der generelle Trend zu einer verringerten S_{bio} -Einbettung bildet sich weiterhin ab. Drei relative Minima und Maxima sind zwischen der tatsächlichen und der abgeleiteten Kurve äquivalent. Dies sind das Maximum im Unter-Devon, ein zeitversetztes Minimum im Unter- bzw. Mittel-Devon, ein Minimum im Unter-Karbon und das Maximum im Ober-Karbon. Der Peak der tatsächlichen Kurve im Unter-Perm ist ein statistisches Artefakt, der auf dem zu kleinen Zeitintervall beruht – es gehen hier nur drei Datenwerte ein. (b) auf Basis von längeren Zeitintervallen (auf Epochen-Basis) ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Wir besitzen also nun über einen unabhängigen Parameter eine Möglichkeit den globalen Schwefelkreislauf und dessen zeitliche Änderung zu beschreiben.

7.3.3 Zusammenfassende Interpretation des Schwefelkreislaufes im jüngeren Paläozoikum

Änderungen, die die Reservoirs innerhalb des sedimentären Schwefelkreislaufes betreffen, bilden sich am stärksten in der Schwefelisotopie des Meerwassersulfates ab. Die wesentlichen Änderungen im Schwefelkreislauf im Paläozoikum gehen auf den Einfluss von Verwitterungsprozessen zurück. Dabei ist der Eintrag von Nährstoffen, die den reduktiven, mikrobiellen Part des Schwefelkreislaufs bestimmen, maßgebend (Petsch & Berner, 1998). Das Wechselspiel des Types des terrigenen Inputs in Gestalt der Nährstoffe aber auch des schlecht metabolisierbaren organischen Materials bildet sich auf kleineren Zeitskalen ab. Der generelle Trend wird über die Konsequenz aus dem Eintrag des schlecht metabolisierbaren OM beschrieben, der eine deutliche Verringerung der S_{bio} -Einbettung bewirkt. Der im Ober-Karbon durch die $f_{\text{S}(\text{bio})}$ -Kurve angedeutete leichte Anstieg der S_{bio} -Einbettung bildet die tatsächlichen globalen Verhältnisse dieses Zeitabschnitts wahrscheinlich nicht korrekt ab. Vielmehr ist davon

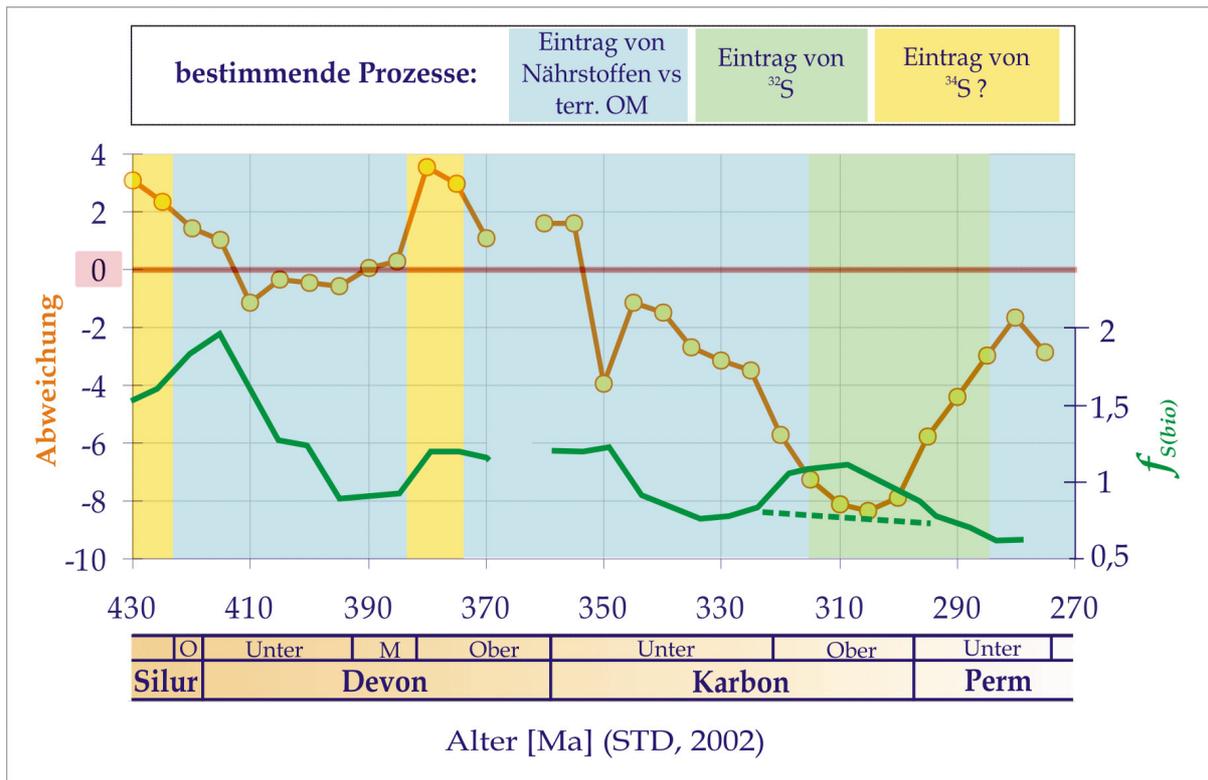


Abbildung 7.12: Zusammenfassende Darstellung der zeitlichen Entwicklung von $f_{S(bio)}$ und der steuernden geochemischen Prozesse des jüngeren Paläozoikums. Die orange Kurve gibt die Abweichungen der tatsächlichen Meerwassersulfat-Isotopenkurve von der aus den Strontiumisotopen-Daten abgeleiteten Kurve wieder (vgl. Abb.7.11c). Die grüne Kurve repräsentiert die sedimentäre S_{bio} -Einbettung (relativ zum Rezent-Wert von $\approx 0,5$), abgeleitet aus den Strontiumisotopen-Verhältnissen. Der gestrichelte Bereich entspricht vermutlich am ehesten den kontemporären Werten der S_{bio} -Einbettung.

auszugehen, dass sich der Verwitterungseintrag von isotopisch leichtem Schwefel überproportional auswirkt. Dieser Aspekt *könnte* im Zusammenhang mit dem über den von Berner (2001) und anderen Autoren prognostizierten Anstieg des atmosphärischen Sauerstoffs verknüpft sein, da dieser an der Karbon/Perm-Grenze seinen Höhepunkt erreicht hat (Berner, 2001). Mit einem erhöhten pO_2 wäre auch die tiefgreifende oxidative Verwitterung und der Transport isotopisch leichten Schwefels in den Ozean erklärbar; die weiterhin in die Ozeane gespülten Nährstoffe und das terrestrische OM, würden aber in ihrer Bedeutung in den Hintergrund treten. Im übrigen steht diese Aussage nicht im Widerspruch zu der im Kapitel 7.2.2 geäußerten Einschätzung, nach der das sedimentäre Redoxcycling in Gestalt der Reoxidation/Disproportionierung im Paläozoikum stabil geblieben sei. Die fraglichen Ergebnisse aus den Daten des Ober-Karbon reihen sich in die inkonsistenten Resultate bezüglich der Netto-BSR-Fraktionierung (s. Kap. 7.2.1) ein. Sehr wahrscheinlich sind diese Daten (im wesentlichen Literaturwerte) nicht repräsentativ für den globalen Schwefelkreislauf zu dieser Zeit.

8 Synopsis und Ausblick

Grundsätzlich konnten mit Hilfe der Isotopengeochemie des Schwefels eine Vielzahl von Fragen bezüglich der Schwefeldiagenese beantwortet werden. Insbesondere konnte unter

Verwendung einer erweiterten Isotopenmassenbilanz der Beitrag von Schwefelquellen aus der Disproportionierung herausgearbeitet werden. Die gewählten Isotopenproxies der beiden Schwefelspezies ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$) zeigen aufgrund der statistisch signifikanten, hohen Korrelation ($r > 0,9$ auf 95%-Niveau) ihren diagenetischen Ursprung. Eine zusätzliche Anreicherung an hydrothermal gebildeten Eisensulfiden, kann hiermit weitgehend ausgeschlossen werden. Der Zuschlag an nicht-diagenetischen, assimilierten Schwefelkomponenten in den Pool des OBS ist ebenfalls weitgehend zu vernachlässigen. Die Ergebnisse der Analysen der Pyrit-reichen Sedimente hat gezeigt, dass die Bildung des organischen Schwefels in diesen Sedimenten an die Eisenverfügbarkeit gekoppelt ist, wenn reaktive Eisenphasen eine höhere Reaktivität gegenüber organischen Molekülen aufweisen. In Sorg-reichen Sedimenten ist die bevorzugte Bildung des OBS an hoch reaktive organische Moleküle oder an ein simples Überangebot organischer Materie gekoppelt, so dass die Verfügbarkeit von Eisen als limitierender Faktor ausgeklammert werden kann. Weiteren Untersuchungen bleibt es vorbehalten zu klären, ob diese Faktoren die *Voraussetzungen* für die bevorzugte Bildung einer der beiden Schwefelbindungstypen im Sediment darstellen. Frühdiagenetische Prozesse wie die Reoxidation des H_2S zu Schwefelintermediaten sowie die Disproportionierung stellen Schlüsselprozesse dar, die die Schwefelisotopensignaturen des $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ stark, aber in unterschiedlichem Maße beeinflussen. Es liegt auf der Hand, dass die Variationen der Schwefelisotopie sedimentär fixierter Schwefelspezies polykausalen Prozessen unterliegen. Die hier vorgenommene Trennung der Fraktionierungsprozesse (BSR und Disproportionierung) bezieht sich auf ein ideales System. Dennoch, und das klingt auch im Kapitel der Pyrit-reichen Gesteine an, müssen sich tatsächlich auch noch weitere Fraktionierungsprozesse im Zuge der Reoxidation des H_2S zu Polysulfiden eingestellt haben, die bevorzugt die Schwefelisotopie des organisch gebundenen Schwefels beeinflusst haben.

Mit Hilfe des gewählten Ansatzes, Sorg- bzw. Pyritschwefel-reiche Sedimente aller stratigraphischen Epochen voneinander getrennt auf ihre schwefeldiagenetischen Eigenschaften zu untersuchen, lässt sich ein globaler Einfluss auf die Schwefeldiagenese nicht herausarbeiten. Umgekehrt liegen jedoch Hinweise aus der Interpretation des globalen Schwefelhaushaltes vor, die deutliche Änderungen aber auch Kontinuitäten in der Schwefeldiagenese belegen. Hier sei auf die Auswirkungen der sedimentären Redoxreaktionen verwiesen (Reoxidation/Disproportionierung), die sich im bearbeiteten Zeitraum nicht signifikant verändert haben – weder langfristig noch kurzzeitig. Ein wechselhaftes Bild ergibt sich aus der Fraktionierung im Zuge der BSR. Diese variiert über die Zeit beträchtlich. Ein Trend, hin zu höheren Gesamtfractionierungen ist erkennbar, wird aber durch stark erniedrigte Fraktionierungen im Ober-Karbon gestört. Mit dem abweichenden Ober-Karbon Datensatz wird die Frage nach der Abbildung globaler Signale aufgeworfen. Bezogen auf die globalen Zusammenhänge hinsichtlich der BSR-Fraktionierung ist der (unterbrochene) Trend zu niedrigen Fraktionierungen wahrscheinlich dem Eintrag des schlecht metabolisierbaren, terrestrischen OM zuzuschreiben. Dies ergibt sich aufgrund der Auswertung der Massenbilanz und die im Zuge dieser Arbeit eingeführte Nutzung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse als

unabhängiger Proxy für Hinweise auf eine tektonische Steuerung (Verwitterung) des exogenen Schwefelkreislaufes. Für künftige Untersuchungen sei aber auf zwei Forschungsziele verwiesen, die klare Indizien, wenn nicht sogar Beweise für die Hypothese des oben beschriebenen Einflusses der Landpflanzenbesiedlung liefern könnten. Gemeint sind Isotopenuntersuchungen des organischen Kohlenstoffs ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), da die Isotopensignatur terrestrischen organischen Kohlenstoffs von der des marinen Kohlenstoffs deutlich abweicht (u.a. Des Marais, 2001); zudem könnten Hinweise über Biomarker die beteiligten Sulfatreduzierer näher spezifizieren (Brüchert et al., 2001). Nach Brüchert et al. (2001) sowie Detmers et al. (2001) sind die unterschiedlichen Bakterienkonsortien und deren unterschiedliche physiologische Eigenschaften für die Höhe der Schwefelisotopenfraktionierung bei der BSR verantwortlich. Die Erkenntnisse hinsichtlich der Schwefeldiagenese könnten dadurch erweitert werden, indem auch hier über $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signaturen Aussagen über die Metabolisierbarkeit der beteiligten OM_m gemacht werden könnten.

Um statistisch mit einer erhöhten Trennschärfe argumentieren zu können, sollte der Datensatz für $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$ erhöht werden. Beispielsweise könnte der Probensatz, der durch hohe Sorg-Konzentrationen charakterisiert ist, nochmals nach weiteren geochemischen Parametern aufgesplittet werden (z.B. DOP). Ebenso wäre es von Interesse, den normal marinen Sedimenten euxinische Proben gegenüber zu stellen. Die verwendeten geochemischen Proxies (V/Cr, U/Th etc. - s. Jones & Manning, 1994) zeigten am bisherigen Datensatz aber für keine Probe ein einheitliches Bild. Der Versuch solche Daten zusammenzufassen, an denen wenigstens die Mehrheit der Proxies euxinische Bedingungen anzeigen, erbrachte im Zuge dieser Arbeit zu geringe Probenzahlen, was eine sinnvolle Interpretation ausschloss.

Welche Implikationen ergeben sich für künftige Modellierungen? Da einige Modellierungen der globalen Elementkreisläufe (u.a. Berner & Petsch, 1998; Kampschulte & Strauss, 2004) von konstanten Fraktionierungen zwischen dem Sulfat des Meerwassers und dem sedimentären Schwefel ausgehen, stellt sich die Frage, ob diese Vereinfachung zulässig ist. Dieses Problem ist nicht eindeutig zu lösen. Schaut man sich die reinen Mittelwerte der Bruttofraktionierung in den einzelnen Zeitscheiben an, so offenbart sich über weite Teile des Bearbeitungszeitraumes kein eindeutiger Trend. Erst ab dem Perm steigt die Bruttofraktionierung von 35 auf über 50‰ an. In den vorangegangenen Zeiten variiert das arithmetische Mittel der Fraktionierung um etwa 25 bis 35‰. In dieser Hinsicht ist die vereinfachte Annahme einer konstanten Bruttofraktionierung wohl tolerierbar. Andererseits ergeben sich zwei Blickpunkte, von denen aus die Fraktionierung aus betrachtet werden muss: Die maximalen Fraktionierungen, die über die Reoxidation/Disproportionierung erreicht werden, zeigen in der Tat ein stabiles Signal (ca. $54 \pm 3,6\%$). Die Fraktionierungsprozesse im Zuge der BSR sind erheblich variabler ($28 \pm 12\%$). Allerdings ist es gerade dieser Prozess, der am stärksten in den Kreislauf des Kohlenstoffes eingreift.

9 Literatur

- Adam, P., Philippe, E., Albrecht, P. (1998): Photochemical sulfurization of sedimentary organic matter: A widespread process occurring at early diagenesis in natural environments? - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, S. 265-271.
- Adam, P., Schneckenburger, P., Schaeffer, P., Albrecht, P. (2000): Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, S. 3485-3503.
- Aizenshtat, Z., Krein, E.B., Vairavamurthy, M.A., Goldstein, T.P. (1995): Role of sulfur in the transformations of sedimentary organic matter: A mechanistic overview. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Hrsg.) (1995): *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. - ACS Symposium Series, **612**, S. 16-37.
- Al-Asam, I.S., Morad, S., Durocher, S., Muir, I. (1996): Sedimentology, C-S-Fe relationships and stable isotopic compositions in Devonian black mudrocks, Mackenzie Mountains, Northwest Territories, Canada. - *Sed. Geol.*, **106**, S. 279-298.
- Algeo, T.J. & Scheckler, S.E. (1998): Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: links between the evolution of land plants, weathering process, and marine anoxic events. - *Phil. Trans. R. Soc. Lond., B*, **353**, S. 113-130.
- Aller, R. (1994): Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. - *Chem. Geol.*, **114**, S. 331-345.
- Anderson, T.F., Kruger, J., Raiswell, R. (1987): C-S-Fe relationships and isotopic composition of pyrite in the New Albany Shale of Illinois Basin; U.S.A.. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, S. 2795 - 2805.
- Anderson, T.F. & Pratt, L.M. (1995): Isotopic evidence for the origin of organic sulfur and elemental sulfur in marine sediments. - In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Hrsg.) (1995): *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. - ACS Symposium Series, **612**, S. 378-396.
- ASTM (1977): Standard test methods for total sulfur in the analysis sample of coal and coke. - *Ann. Book of ASTM Standards 05.05*, S. 333-336
- Ault, W.U. & Kulp, J.L. (1959): Isotopic geochemistry of sulphur. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **16**, S. 201-235.
- Bak, F. & Cypionka, H. (1987): A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds. - *Nature*, **326**, S. 891-892.
- Bak, F. & Pfennig, N. (1987): Chemolithotrophic growth of *Desulfovibrio sulfodismutans* sp. nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds. - *Arch. Microbiol.*, **147**, S. 184-189.

- Beier, J.A. & Hayes, J.M. (1989): Geochemical and isotopic evidence for paleoredox conditions during deposition of the Devonian-Mississippian New Albany Shale, southern Indiana. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, **101**, S. 774-782.
- Beier, J.A. & Feldman, H.R. (1991): Sulfur isotopes and paragenesis of sulfide minerals in the Silurian Waldron Shale, southern Indiana. - *Geology*, **19**, S. 389-392.
- Bein, A., Almogi-Labin, A., Sass, E. (1990): Sulfur sinks and organic carbon relationships in Cretaceous organic-rich carbonates: Implications for evaluation of oxygen-poor depositional environments. - *Am. J. Sci.*, **290**, S. 882-911.
- Bekker, A., Holland, H.D., Wang, P.-L., Rumble III., D., Stein, H.J., Hannah, J.L., Coetzee, L.L., Beukes, N.J. (2004): Dating the rise of atmospheric oxygen. - *Nature*, **427**, S. 117-120.
- Berner, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation. - *Am. J. Sci.*, **268**, S. 1-23.
- Berner, R.A. (1978): Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **37**, S. 492-498.
- Berner, R.A. (1980): Early diagenesis: a theoretical approach. - 241 S.; Princeton, New Jersey (Princeton Univ. Pr.)
- Berner, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. - *J. Sed. Petrol.*, **51**, S. 0359-0365.
- Berner, R.A. (1984): Sedimentary pyrite formation: An update. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, S. 605-615.
- Berner, R.A. (1985): Sulphate reduction, organic matter decomposition, and pyrite formation. - *Phil. Trans. R. Soc. London, A* **315**, S. 25-38.
- Berner, R.A. (1989): Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. - *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, **73**, S. 97-122.
- Berner, R.A. (1997): The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂ - *Science*, **276**, S. 544-546.
- Berner, R.A. (1999): Atmospheric oxygen over Phanerozoic time. - *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, S. 10955-10957.
- Berner, R.A. (2001): Modelling atmospheric O₂ over Phanerozoic time. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 685-694.
- Berner, R. A. & Raiswell, R. (1983): Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, S. 855-862.

- Berner, R.A. & Raiswell, R. (1984): C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. - *Geology*, **12**, S. 365-368.
- Berner R.A. & Canfield, D.E. (1989): A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. - *Am. J. Sci.*, **289**, S. 59-91.
- Berner, R.A. & Petsch, S.T. (1998): A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. - *Science*, **282**, S. 141-142.
- Berner, R.A., Beerling, D.J., Dudley, R., Robinson, J.M, Wildman, R.A. (2003): Phanerozoic atmospheric oxygen. - *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.*, **31**, S. 105-134.
- Bigeleisen, J. (1965): Chemistry of isotopes.- *Science*, **147**, S.463-471.
- Bigeleisen, J. & Mayer, M.G. (1947): Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions.- *J. Chem. Phys.*, **15**, S. 261-267.
- Boesen, C. & Postma, D. (1988): Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. - *Am. J. Sci.*, **288**, S. 575-603.
- Böttcher, M.E., Smock, A.M., Cypionka, H. (1998): Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron(II) and manganese(II) sulfide at room temperature. - *Chem. Geol.*, **146**, S. 127-134.
- Böttcher, M. E., Bernasconi, S. M., Brumsack, H.-J. (1999a): Carbon, sulfur, and oxygen isotope geochemistry of interstitial waters from the western Mediterranean. - In: Zahn, R., Comas, M.C., Klaus, A. (Hrsg.): *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **161**, S. 413-421.
- Böttcher, M.E., Sievert, S.M., Kuever, J. (1999b): Fractionation of sulfur isotopes during dissimilatory reduction of sulfate by a thermophilic gram-negative bacterium at 60 °C. - *Arch. Microbiol.*, **172**, S. 125-128.
- Böttcher, M.E. & Lepland, A. (2000): Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: Evidence from stable isotopes and pyrite textures. - *J. Mar. Sys.*, **25**, S. 299-312.
- Böttcher, M.E. & Thamdrup, B. (2001): Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation associated with bacterial sulfur disproportionation in the presence of MnO₂. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 1573-1581.
- Böttcher, M.E., Thamdrup, B., Vennemann, T.W. (2001): Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 1601-1609.
- Böttcher, M.E., Khim, B.-K., Suzuki, A., Gehre, M., Wortmann, U.G., Brumsack, H.-J. (2004): Microbial sulfate reduction in deep sediments of the Southwest Pacific (ODP Leg 181, Sites

- 1119-1125): evidence from stable sulfur isotope fractionation and pore water modelling. - *Mar. Geol.*, **205**, S. 249-260.
- Boon, M., Brasser, H.J., Hansford, G.S., Heijnen, J.J. (1999): Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* or *Leptospirillum ferrooxidans*. - *Hydrometallurgy*, **53**, S. 57-72.
- Bottrell, S.H., Parkes, R.J., Cragg, B.A., Raiswell, R. (2000): Isotopic evidence for anoxic pyrite oxidation and stimulation of bacterial sulphate reduction in marine sediments. - *J. Geol. Soc. Lond.*, **157**, S. 711-714.
- Bottrell, S.H. & Raiswell, R. (2000): Sulphur isotopes and microbial sulphur cycling in sediments. - In: Riding, R.E. & Awramik, S.M. (Hrsg.): *Microbial Sediments*. - Springer, Berlin [u.a.] , S. 96-104.
- Bowen, H.J.M. (1979): *Environmental Chemistry of the Elements*. - Acad. Pr., London, 333 S.
- Brimblecombe, P. (2004): The global sulfur cycle. - In: Holland, D. & Turekian, K.K. (Hrsg.) (2004): *Treatise on Geochemistry*. Vol. **8**. - Elsevier, Amsterdam, S. 645-682.
- Brothers, L.A., Engel, M.H., Elmore, R.D. (1996): The late diagenetic conversion of pyrite to magnetite by organically complexed ferric iron. - *Chem. Geol.*, **130**, S. 1-14.
- Brüchert, V. & Pratt, L.M. (1996): Contemporaneous early diagenetic formation of organic and inorganic sulfur in estuarine sediments from St. Andrew Bay, Florida, USA. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, S. 2325-2332.
- Brüchert, V., Knoblauch, C., Jørgensen, B.B. (2001): Controls on stable sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 763-776.
- Brüchert, V., Jørgensen, B.B., Neumann, K., Riechmann, D., Schlösser, M., Schulz, H. (2003): Regulation of bacterial reduction and hydrogen sulfide fluxes in the central Namibian coastal upwelling zone. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, S. 4505-4518.
- Butler, I., Böttcher, M., Rickard, D. (2000a): Sulphur isotope discrimination during experimental formation of pyrite. - *J. of Conference Abstracts*, **5**, S. 272-273; (10th annual V.M. Goldschmidt Conference, Oxford).
- Butler, I. Grimes, S., Rickard, D. (2000b): Pyrite formation in an anoxic chemostatic reaction system. - *J. of Conference Abstracts*, **5**, S. 274-275; (10th annual V.M. Goldschmidt Conference, Oxford).
- Butler, I.B. & Rickard, D. (2000): Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, S. 2665-2672.

- Calvert, S.E. & Pedersen, T.F. (1993): Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. - *Mar. Geol.*, **113**, S. 67-88.
- Canfield, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. - *Geochim Cosmochim Acta*, **53**, S. 619-632.
- Canfield, D.E. (2001a): Biogeochemistry of sulfur isotopes. - In: Valley, J.W & Cole, D.R. (2001): *Stable Isotope Geochemistry*. - *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **43**, S. 607-636.
- Canfield, D.E. (2001b): Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 1117-1124
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R.A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. - *Chem. Geol.*, **54**, S. 149-155.
- Canfield, D.E. & Berner, R.A. (1987): Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, S. 619-632.
- Canfield, D.E., Bottrell, S.B., Raiswell, R. (1992): The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. - *Am. J. Sci.*, **292**, S. 659-683.
- Canfield, D.E., Jørgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P., Hall, P.O.J. (1993): Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. - *Mar. Geol.*, **113**, S. 27-40.
- Canfield, D. E. & Thamdrup, B. (1994): The production of ³⁴S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. - *Science*, **266**, S. 1973-1975.
- Canfield, D.E. & Teske, A. (1996): Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentrations inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. - *Nature*, **382**, S. 127-132.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Fleisher, S., (1998a): Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria. - *Limnol. Oceanogr.*, **43**, S. 253-264.
- Canfield, D.E, Boudreau, B.P., Mucci, A., Gundersen, J.K. (1998b): The early diagenetic formation of organic sulfur in sediments of Mangrove Lake, Bermuda. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, S. 767-781.
- Canfield, D.E., Habicht, K.S., Thamdrup, B. (2000): The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. - *Science*, **288**, S. 658-661.
- Cleland, W. W., O'Leary, M.H., Northrop., D.B. (1977): *Isotope effects on enzyme-catalysed reactions*. - University Park Press, Baltimore, 303 S.

- Chambers, L.A. & Trudinger, P.A. (1979): Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique. - *Geomicrobiol. J.*, **1**, S. 249-293.
- Coveney, R.M. & Shaffer, N.R. (1988): Sulfur-isotope variations in Pennsylvanian shales of the midwestern United States. - *Geology*, **16**, S. 18-21.
- Crundwell, F. (1995): The formation of biofilms of iron-oxidising bacteria on pyrite. - *Minerals Engineering*, **9**, S. 1081-1089.
- Cypionka, H., Smock, A.M., Böttcher, M.E. (1998): A combined pathway of sulfur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans*. - *FEMS Microbiology Letters*, **166**, S. 181-186.
- Des Marais, D. J. (2001): Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian. - *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **43**, S. 555-578.
- Detmers, J., Brüchert, V., Habicht, K., Kuever, J. (2001): Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, S. 888-894.
- Deutsche Stratigraphische Kommission (Hrsg.) (2002): Stratigraphische Tabelle von Deutschland 2002. - Deutsche Stratigraphische Kommission, Potsdam.
- Devol, A.H. & Ahmed, S.I. (1981): Are high rates of sulfate reduction associated with anaerobic oxidation of methane? - *Nature*, **291**, S. 407-408
- Dinur, D., Spiro, B., Aizenshtat, Z. (1980): The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks. - *Chem. Geol.*, **31**, S. 37-61.
- Emeis, K.-C. & Morse, J.W. (1993): Zur Systematik der Kohlenstoff-Schwefel-Eisen-Verhältnisse in Auftriebssedimenten. - *Geol. Rundsch.*, **82**, S. 604-618.
- Eremin, N.L., Dergachev, A.L., Pozdnyakova, N.V., Sergeeva, N.E. (2002): Epochs of volcanic-hosted massive sulfide ore formation in Earth's history. - *Geol. Ore Dep.*, **44**(4), S. 227-241.
- Fowler, S.R., White, R.S., Loudon, K.E. (1985): Sediment dewatering in the Makran accretionary prism. - *E. Plan. Sci. Lett.*, **75**, S. 427-438.
- François, R. (1987): A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, S. 17-27.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, S. 1075-1090.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J.M. (1984): Isotope effects associated with the anaerobic oxidation of sulfide by the purple photosynthetic bacterium, *Chromatium vinosum*. - *FEMS Microbiol. Lett.*, **22**, S. 283-287.

- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., Hayes, J.M. (1988): Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O₂ in aqueous solution. - *Chem. Geol.*, **73**, S. 205-210.
- Geldsetzer, W.D., Goodfellow, W.D., McLaren, D.J., Orchard, M.J., (1987): Sulfur-isotope anomaly associated with the Frasnian-Famennian extinction, Medicine Lake, Alberta, Canada. - *Geology*, **15**, S. 393-396.
- Gibson, D.L. (1985): pyrite-organic matter relationships: Current Bush Limestone, Georgia Basin, Australia. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, S. 989-992.
- Goldhaber, M.B. & Kaplan, I.R. (1974): The sulfur cycle. - In: Goldberg, E.D. (Hrsg.): *The Sea*. Vol. **5**, Wiley, New York, S. 569-655.
- Goldhaber, M.B. & Kaplan, I.R. (1975): Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. - *Soil Science*, **119**, S. 42-55.
- Goldhaber, M.B. (2004): Sulfur rich sediments. - In: Holland, D. & Turekian, K.K. (Hrsg.) (2004): *Treatise on Geochemistry*. Vol. **7**, Elsevier, Amsterdam, S. 257-288.
- Habicht, K. & Canfield, D.E. (1996): Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle. - *Nature*, **382**, S. 342-343.
- Habicht, K. & Canfield, D. E. (1997): Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic rich sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, S. 5351-5361.
- Habicht, K., Canfield, D.E., Rethmeier, J. (1998): Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, S. 2585-2595.
- Habicht, K. & Canfield, D.E. (2001): Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. - *Geology*, **29**, S. 555-558.
- Halbach, P. Holzbecher, E., Reichel, Th., Moche, R. (2004): Migration of the sulphate-methane reaction zone in marine sediments of the Marmara – can this mechanism be tectonically induced? - *Chem. Geol.*, **205**, S. 73-82.
- Hall, G.E.M., Pelchat, J.-C., Loop, J. (1988): Separation and recovery of various sulfur species in sedimentary rocks for stable isotopic determination. - *Chem. Geol.*, **69**, S. 35-45.
- Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.E., Smith, A.G., Smith, D.G. (1990): *A geologic time scale 1989*. - Cambridge Univ. Pr., Cambridge [u.a.], 263 S
- Harrison, A.G. & Thode, H.G. (1958): Mechanism of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies. - *Trans. Faraday Soc.*, **54**, S. 84-92.

- Hartgers, W.A., Lòpez, J., Sinninghe Damsté, J.S., Reiss, C., Maxwell, J.R., Grimalt, J.O. (1997): Sulfur-binding in recent environments: II. Speciation of sulfur and iron and implications for the occurrence of organo-sulfur compounds. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, S. 4769-4788.
- Hartmann, M. & Nielsen, H., (1969): $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. - *Geol. Rundsch.*, **58**, S. 623-655.
- Hatch, J.R. & Leventhal, J.S. (1992): Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A.- *Chem. Geol.*, **99**, S. 65-82
- Hedges, J.I. (2002): sedimentary organic matter preservation and atmospheric O_2 regulation. - In: Ginaguzza, A. Pelizzetti, E., Sammartano, S. (Hrsg.) (2002): *Chemistry of Marine Waters and Sediments*. - Springer, Berlin [u.a.], S. 105-123.
- Hedges, J.I. & Keil, R.G. (1995): Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. - *Mar. Geochem.*, **49**, S. 81-115.
- Henneke, E., Luther III, G.W., de Lange, G.T., Hoefs, J. (1997): Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, S. 307-321.
- Holland, H.D. (1973): Systematics of the isotope composition of sulfur in the oceans during the Phanerozoic and its implications for atmospheric oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, S. 2605-2616.
- Holser, W.T., Schidlowski, M., Mackenzie, F.T., Maynard, J.B. (1988): Geochemical cycles of carbon and sulfur. - In: Gregor, C.B., et al. (Hrsg.) (1988): *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth*. - Wiley, New York, S. 105-173.
- Holser, W.T, Maynard, J.B., Cruikshank, K.M. (1989): Modelling the natural cycle of sulphur through Phanerozoic time. - In: Brimblecombe, P. & Lein, A.Y. (Hrsg.) (1989): *Evolution of the Global Biochemical Sulphur Cycle*. - Wiley, New York, S. 21-57.
- Hulthe, H., Hulth, S., Hall, P.O.J. (1998): Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin systems. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, S. 1319-1328.
- Iversen, N. & Jørgensen, B.B. (1985): Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from the Kattegat and Skagerrak (Denmark). - *Limn. Oceanogr.*, **30**, S. 944-955.

- Jerz, J.K. & Rimstidt, J.D. (2004): Pyrite oxidation in moist air. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, S. 701-714.
- Joachimski, M.M., Ostertag-Henning, C., Pancost, R.D., Strauss, H., Freeman, K.H., Littke, R., Sinninghe Damsté, J.S., Racki, G. (2001): Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala - Holy Cross Mountains/Poland). - *Chem. Geol.*, **175**, S. 109-133.
- Jørgensen, B.B. (1982): Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulphate reduction. - *Nature*, **296**, S. 643-645.
- Jørgensen, B.B. (1990): A thiosulfat shunt in the sulfur cycle of marine sediments. - *Science*, **249**, S. 152-154.
- Jørgensen, B.B. (2000): Bacteria and marine biogeochemistry. - In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Hrsg.) (2000): *Marine Geochemistry*. - Springer, Berlin [u.a.], S. 173-207.
- Jørgensen, B.B., Weber, A., Zopfi, J. (2001): Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. - *Deep-Sea Res. I*, **48**, S. 2097-2120.
- Jones, B. & Manning, D.A.C. (1994): Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. - *Chem. Geol.*, **111**, S. 111-129.
- Jowet, E.C., Roth, T., Rydzewski, A., Oszczepalski, S. (1991): "Background" $\delta^{34}\text{S}$ values of Kupferschiefer sulphides in Poland; pyrite-marcasite nodules. - *Min. Dep.*, **26** S. 89-98.
- Joyce, S.B., Boetius, A., Orcutt, B.N., Montoya, J.P., Schulz, H.N., Erickson, M., Lugo, S.K. (2004): The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. - *Chem. Geol.*, **205**, S. 219-238.
- Junge, F.W., Morgenstern, P., Böttger, T., Duckheim, W. (2002): Geochemische Indikatoren (C_{org} , S, Fe, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) zur Abschätzung von Fazies und Ablagerungsbedingungen in obereozän-unteroligozänen Sedimenten Mitteldeutschlands. - *Leip. Geowiss.*, **14**, S. 71-105.
- Kajiwara, Y., Yamakita, S., Ishida, K., Ishiga, H., Imai, A. (1994): Development of a largely anoxic stratified ocean and its temporary massive mixing at the Permian/Triassic boundary supported by the sulfur isotope record. - *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, **111**, S. 367-379.
- Kamei, G. & Ohmoto, H. (2000): The kinetics of reaction between pyrite and O_2 -bearing water revealed from in situ monitoring of DOP, Eh and ph in a closed system. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, S. 2585-2601.
- Kampschulte, A. (2001): Schwefelisotopenuntersuchungen an strukturell substituierten Sulfaten in marinen Karbonaten des Phanerozoikums - Implikationen für die geochemische Evolution des Meerwassers und die Korrelation verschiedener Stoffkreisläufe. - 142 S.; Dissertation (unveröff.).

- Kampschulte, A. & Strauss, H. (2004): The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. - *Chem. Geol.*, **204**, S. 255-286.
- Kaplan, I.R. & Rittenberg, S.C. (1964): Microbiological fractionation of sulfur isotopes. - *J. Gen. Microbiol.*, **34**, S. 195-212.
- Kasten, S. & Jørgensen, B.B. (2000): Sulfate reduction in marine sediments. - In: Schulz, H.D. & Zabel, M. (Hrsg.) (2000): *Marine Geochemistry*. - Springer, Berlin [u.a.], S. 263-281.
- Kemp, A.L.W. & Thode, H.G. (1968): The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphide from isotope fractionation studies. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, S. 71-91.
- Koch, H.-P. (1993): Sulfidgenese in Sedimenten des Rheinischen Schiefergebirges. - 76 S.; Dissertation (unveröff.).
- Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W. (1989): Early incorporation of polysulfides in sedimentary organic matter. - *Nature*, **341**, S. 640-641.
- Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., Ten Haven, H.L., Rullkötter, J., de Leeuw, J.W. (1990a): Origin and diagenetic transformation of C₂₅ and C₃₀ highly branched isoprenoid sulphur compounds: Further evidence for the formation of organically bound sulphur during early diagenesis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, S. 3053-3063.
- Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W. (1990b): Alkylthiophenes as sensitive indicators of paleoenvironmental changes: A study of a Cretaceous oil shale from Jordan. - In: Orr, W.L. & White, C.M. (Hrsg.) (1990): *Geochemistry of Fossil Fuels*. - ACS Symp. Ser., **429**, S. 444-485.
- Kohnen, M.E.T., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W. (1991a): Biases from natural sulphurization in paleoenvironmental reconstruction based on hydrocarbon biomarker distributions. - *Nature*, **349**, S. 775-778.
- Kohnen, M.E.T., Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W. (1991b): Di- or polysulphide biomarkers in sulphur-rich geomacromolecules as revealed by selective chemolysis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, S. 1375-1394.
- Krekeler, D. & Cypionka, H. (1995): The preferred electron acceptor of *Desulfovibrio desulfuricans* CSN. - *FEMS Microbiology Ecology*, **17**, S. 271-278.
- Kristensen, E., Ahmed, S.I., Devol, A.H. (1995): Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediments: Which is the fastest? - *Limn. Oceanogr.*, **40**, S. 1430-1437.
- Kristensen, E. & Holmer, M. (2001): Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors (O₂, NO₃⁻, and SO₄²⁻), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 419-433

- Kuhn, T. (1999): Decimetre-scale cyclic patterns in the system C-S-Fe and $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ in Upper Devonian - Lower Mississippian black shales of the Central Appalachian Basin (U.S.A.): a record of millennium-scale variations in depositional, early diagenetic, and biogeochemical conditions. - 130 S.; Diplomarbeit (unveröff.)
- Kvenvolden, K.A. (1993): Gas hydrates - geological perspective and global change. - *Rev. Geophys.*, **31**, S. 173-187.
- Lallier-Vergès, E., Bertrand, P., Desprairies, A. (1993): Organic matter composition and sulfate reduction intensity in Oman Margin sediments. - *Mar. Geol.*, **112**, S. 57-69.
- Lange, J. & Brumsack, H.-J. (1977): Total sulfur analysis in geological and biological materials by coulometric titration following combustion. - *Fres. Z. Anal. Chem.*, **286**, S. 361-366.
- Lasaga, A.C. (1989): A new approach to isotopic modelling of the variation of atmospheric oxygen through the Phanerozoic. - *Am. J. Sci.* **289**, S. 411-435.
- Lenton, T.M. & Watson, A.J. (2000): Redfield revisited. 2. What regulates the oxygen content of the atmosphere? - *Global Biogeochemical Cycles*, **14**, S. 249-268.
- Leventhal, J.S. (1983): An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, S. 133-137.
- Leventhal, J.S. (1995): Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, S. 1207-1211.
- Leventhal, J.S. & Taylor, C. (1990): Comparison methods to determine degree of pyritisation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, S. 2621-2625.
- Lin, S., Huang, K.-M., Chen, S.-K. (2002): Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in the southern East China Sea continental slope sediment. - *Deep-Sea Res. I*, **49**, S. 1837-1852.
- Longinelli, A. (1989): Oxygen-18 and sulphur-34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. In: Fritz, P. & Fontes, J.Ch. (Hrsg.) (1989): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. **3**. - Elsevier, Amsterdam, S. 219-255.
- Lückge, A., Ercegovac, M., Strauss, H., Littke, R. (1999): Early diagenetic alteration of organic matter by sulfate reduction in Quaternary sediments from the northeastern Arabian Sea. - *Mar. Geology*, **158**, S. 1-13.
- Luther, G.W., III (1991): Pyrite synthesis via polysulfide compounds. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, S. 2839-2849.
- Lyons, W.B. & Gaudette, M.E. (1979): Sulfate reduction and the nature of organic matter in estuarine sediments. - *Org. Geochem.*, **1**, S. 151-155.

- Lyons, T.W., Luepke, J.J., Schreiber, M.E., Zieg, G.A. (2000): Sulfur geochemical constraints on Mesoproterozoic restricted marine depositions: lower Belt Supergroup, north-western United States. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, S. 427-437.
- Lyons, T.W., Werne, J.P, Hollander, D.J., Murray, R.W. (2003): Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxidic-anoxic transition in the Cariaco basin, Venezuela. - *Chem. Geol.*, **195**, S. 131-157
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. (2003): Brock biology of microorganisms. - Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1019 S.
- Marowsky, G. (1969): Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. - *Beiträger zur Mineralogie und Petrologie*, **22**, S. 290-334.
- Maynard, J.B. (1980): Sulfur isotopes of iron sulfides in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin: Control by rate of sedimentation. - *Am. J. Sci.*, **283**, S. 772-786.
- McKay, J.L. & Longstaffe, F.J. (2003): Sulphur isotope geochemistry of pyrite from Upper Cretaceous Marshybank Formation, Western Interior Basin. - *Sed. Geol.*, **157**, S. 175-195.
- Megonigal, J.P., Hines, M.E., Visscher, P.T. (2004) Anaerobic metabolism: Linkages to trace gases and aerobic processes. - In: Holland, D. & Turekian, K.K. (Hrsg.) (2004): *Treatise on Geochemistry*. Vol. **8**, Elsevier, Amsterdam, S. 317-424.
- Melander, L. & Saunders, W.H. (1980): Reaction rates of isotopic molecules. - 331 S.;Wiley, New York.
- Middelburg, J.J. (1991): Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, S. 815-828.
- Morse, J.W. (1991): Oxidation kinetics of sedimentary pyrite in seawater. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, S. 3665-3667
- Mossmann, J.-R., Aplin, A.C., Curtis, C.D., Coleman, M.L. (1990): Sulfur geochemistry at sites 680 and 686 on the Peru Margin. - In: Suess et al., (Hrsg.) (1990): *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **112B**, S. 455-464.
- Mossmann, J.-R., Aplin, A.C., Curtis, C.D., Coleman, M.L. (1991): Geochemistry of inorganic and organic sulfur in organic-rich sediments from the Peru Margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, S. 3581-3595.
- Nakai, N. & Jensen, M.L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, S.1893-1912.

- Neretin, L. N., Böttcher, M.E., Jørgensen, B.B., Volkov, I., Lüschen, H., Hilgenfeldt, K. (2004): Pyritization process and greigite formation in the advancing sulfidization front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, S. 2081-2093.
- Nielsen, H. (1985): Sulfur isotope ratios in strata-bound mineralizations in Central Europe. - *Geol. Jb., D*, **70**, S. 225-262.
- Ohfuji, H. & Akai, J. (2002): Icosahedral domain structure of framboidal pyrite. - *Am. Mineralogist*, **87**, S. 176-180.
- Ohmoto, H., Kakegawa, T., Lowe, D.R. (1993): 3.4-billion-year-old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: Sulfur isotope evidence. - *Science*, **262**, S. 555-557.
- Ohmoto, H. & Goldhaber, M.B. (1997): Sulfur and carbon isotopes. - In: Barnes, H.L. (Hrsg.) (1997): *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. - Wiley, New York.
- Orcutt, B.N., Boetius, A., Lugo, S.K., MacDonald, I.R., Samarkin, V.A., Joyce, S.B. (2004): Life at the edge of methane ice: microbial cycling of carbon and sulfur in Gulf of Mexico gas hydrates. - *Chem. Geol.*, **205**, S. 239-251.
- Palmer, M.R. (1992): Controls over the chloride concentration of submarine hydrothermal vent fluids: evidence from Sr/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. - *Earth Planet. Lett.*, **109**, S. 37-46.
- Passier, H.F., Middelburg, J.J., van Os, B.J.H., de Lange, G.J. (1996): Diagenetic pyritisation under eastern Mediterranean sapropels caused by downward sulphide diffusion. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, S. 751-763.
- Passier, H.F., Luther III, G.W., de Lange, G.J. (1997): Early diagenesis and sulphur speciation in sediments of the Oman Margin, northwestern Arabian Sea. - *Deep-Sea Res. II*, **44**, S. 1361-1380.
- Passier, H. & de Lange, G.J. (1998): Sedimentary sulfur and iron chemistry in relation to the formation of eastern Mediterranean sapropels. - In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., Camerlenghi, A. (Hrsg.) (1998): *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **160**, S. 249-258.
- Passier, H., Middelburg, J.J., de Lange, G.J., Böttcher, M. (1999): Models of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties. - *Mar. Geol.*, **153**, S. 199-219.
- Peiffer, S. & Stubert, I. (1999): The oxidation of pyrite at pH 7 in the presence of reducing and nonreducing Fe(III)-chelators. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, S. 3171-3182.
- Petsch, S.T. & Berner, R.A. (1998): Coupling the geochemical cycles of C, P, Fe, and S: The effect on atmospheric O₂ and the isotopic records of carbon and sulfur. - *Am. J. Sci.*, **298**, S. 246-262.

- Postma, D. & Jakobsen, R. (1996): Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, S. 3169-3175.
- Potter, P.E., Maynard, J.B., Pryor, W.A. (1980): *Sedimentology of Shale*. - Springer, Berlin [u.a], 315 S.
- Putschew A., Scholz-Böttcher, B.M., Rullkötter, J. (1996): Early diagenesis of organic matter and related sulphur incorporation in surface sediments of meromictic Lake Cadagno in the Swiss Alps. - *Org. Geochem.*, **25**, S. 379-390.
- Raab, M. & Spiro, B. (1991): Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. - *Chem. Geol.*, **86**, S. 323-333.
- Railsback, L.B. (1992): A geological numerical-model for Paleozoic global evaporite deposition. - *J. Geol.*, **100**, S. 251-277.
- Raiswell, R. & Berner, R.A. (1985): Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. - *Am. J. Sci.*, **285**, S. 710-724.
- Raiswell, R. & Berner, R.A. (1986): Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, S. 1967-1976.
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R.A., Anderson, T.E. (1988): Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. - *J. Sed. Petrol.*, **58**, S. 812-819.
- Raiswell, R., Bottrell, S.H., Al-Biatty, H.J., Tan, M.M. (1993): The influence of bottom water oxygenation and reactive iron content on sulfur incorporation into bitumens from Jurassic marine shales. - *Am. J. Sci.*, **293**, S. 569-596.
- Raiswell, R., Canfield, D.E., Berner, R.A. (1994): A comparison of iron extractions methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. - *Chem. Geol.*, **111**, S.101-110.
- Raiswell, R. & Canfield, D.E. (1996): Rates of reaction between silicate iron and dissolved sulfide in Peru Margin sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, S. 2777-2787.
- Raiswell, R. & Canfield, D.E. (1998): Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. - *Am. J. Sci.*, **298**, S. 219-245.
- Rees, C.E. (1973): A steady-state model for sulphur isotopic fractionation in bacterial reduction processes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, S. 1141-1162.
- Rees, C.E., Jenkins, W.J., Monster, J. (1978): The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, S. 377-381
- Retallack, G.J. (1997): Early forest soils and their role in Devonian global change. - *Science*, **276**, S. 583-585.

- Richet, P., Bottinga, Y., Javoy, M. (1977): A review of H, C, N, O, S, and Cl stable isotope fractionation among gaseous molecules. - *Ann. Rev. of Earth and Plan. Sci.*, **5**, S. 65-110.
- Richter, D.K., Rowley, D.B., DePablo, D.J., (1992): Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, S. 11-23.
- Rickard, D. (1975): Kinetics and mechanisms of pyrite formation at low temperatures. - *Am. J. Sci.*, **275**, S. 636-652.
- Rickard, D. (1997): Kinetics of pyrite formation by the oxidation of iron (II) monosulphide in aqueous solutions between 25°C and 125°C: The rate equation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, S. 115-134.
- Rickard, D. (1999): A pyrite G.U.T. - Proc. 9th Annual V.M. Goldschmidt Conference. LPI Houston, S. 246.
- Ricke, W. (1963): Geochemie des Schwefels und ihre Anwendung auf Faziesprobleme. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **10**, S. 271-278.
- Rimstidt, J.D. & Vaughan, D.J. (2003): Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, S. 873-880.
- Roychoudhury, A.N., Kostka, J.E., Van Capellen, P. (2003): Pyritization: a paleoenvironmental and redox proxy re-evaluated. - *Est. Coast. Shelf Sci.*, **57**, S. 1183-1193.
- Sachs, L. (2002): *Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden.* - Springer, Berlin [u.a.], 889 S.
- Schippers, A. & Jørgensen, B.B. (2001): Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, S. 915-922
- Schippers, A. & Jørgensen, B.B. (2002): Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, S. 85-92.
- Schönwiese, C.D. (2000); *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler.* - Gebr. Bornträger, Berlin [u.a.], 298 S.
- Schoonen, MA.A. & Barnes, H.L. (1991): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 °C. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, S. 1505-1514.
- Schouten, S., van Driel, G.B., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., (1994): Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, S. 5111-5116.
- Schubert, C.J., Ferdelman, T.G., Strotmann, B. (2000): Organic matter composition and sulfate reduction rates in sediments off Chile. - *Org. Geochem.*, **31**, S. 351-361.

- Schultz, R.B. (2004): Geochemical relationships of Late Paleozoic carbon-rich shales of the Midcontinent, USA: a compendium of results advocating changeable geochemical conditions. - Chem. Geol., **206**, S. 347-372.
- Scotese, C.R. (2003): Paleomap Project. - <http://www.scotese.com> (17.01.2004).
- Shen, Y., Buick, R., Canfield, D.E. (2001): Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era. - Nature, **410**, S. 77-81.
- Shen, Y. & Buick, R. (2004): The antiquity of microbial sulfate reduction. - Earth Sci. Rev., **64**, S. 243-272.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A. (1989): Quenching of labile functionalized lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stage of diagenesis. - Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, S. 1343-1355.
- Smock, A.M., Böttcher, M.E., Cypionka, H. (1998): Fractionation of sulfur isotopes during thiosulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans*. - Arch. Microbiol., **169**, S. 460-463.
- Staudt, W.J. & Schoonen, M.A.A. (1995): Sulfate incorporation into sedimentary carbonates. - In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Hrsg.) (1995): Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. - ACS Symposium Series, **612**, S. 323-345.
- Stein, R. (1990): Organic carbon content/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. - Geo-Mar. Lett., **10**, S. 37-44.
- Sternbeck, J. & Sohlenius, G. (1997): Authigenic sulfide and carbonate mineral formation in Holocene sediments of the Baltic Sea. - Chem. Geol., **135**, S. 55-73.
- Strauss, H. (1993): The sulfur isotopic record of Precambrian sulfates: new data and a critical evaluation of the existing record. - Precamb. Res., **63**, S. 225-246.
- Strauss, H. (1997): The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. - Paleogeogr., Paleoclimat., Paleoecol., **132**, S. 97-118.
- Strauss, H. (1999): Geological evolution from isotope proxy signals – sulfur. - Chem. Geol., **161**, S. 89-101.
- Strauss, H. (2003): Sulphur isotopes and the early Archean sulphur cycle. - Precamb. Res., **126**, S. 349-361.
- Strauss, H. & Schieber, J. (1990): A sulfur isotope study of pyrite genesis: The Mid-Proterozoic -Newland Formation, Belt Supergroup, Montana. - Geochim. Cosmochim. Acta, **54**, S. 197-204.
- Strauss, H. & Peters-Kottig, W. (2003): The Paleozoic to Mesozoic carbon cycle revisited: the carbon isotopic composition of terrestrial organic matter. - Geochem. Geophys. Geosys., **4**, 15 S.

- Suess, E. (1980): Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. - *Nature*, **288**, S. 260-263.
- Suits, N.S. & Arthur, M.A. (2000): Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments. - *Chem. Geol.*, **163**, S. 219-234.
- Sweeney, R.E. & Kaplan, I.R. (1973): Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. - *Econ. Geol.*, **68**, S. 618-634.
- Takano, B. (1985): Geochemical implications of sulfate in sedimentary carbonates. - *Chem. Geol.*, **49**, S. 393-403.
- Taylor, K.G. & Macquaker, J.H.S. (2000): Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England. - *Sed. Geol.*, **131**, S. 77-86.
- Trust, B.A. & Fry, B. (1992): Stable sulphur isotopes in plants: a review. - *Plant, Cell and Environment*, **15**, S. 1105-1110.
- Urban, N.R., Ernst, K., Bernasconi, S. (1999): Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, S. 837-853.
- Vairavamurthy, M.A. & Mopper, K. (1987): Geochemical formation of organosulphur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter. - *Nature*, **329**, S. 623-625.
- Vairavamurthy, M.A., Wang, S., Khandelwal, B., Manowitz, B., Ferdelmann, T., Fossing, H. (1995): Sulfur transformations in early diagenetic sediments from the Bay of Conception, off Chile. - In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Hrsg.) (1995): *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. - ACS Symposium Series, **612**, S. 38-58.
- Veizer, J. & Compston, W. (1974): ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr composition of seawater during the Phanerozoic. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, S. 1461-1484.
- Veizer, J., Holser, W.T., Wilgus, C.K. (1980): Correlation of ¹³C/¹²C and ³⁴S/³²S secular variations. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, S. 579-587.
- Veizer, J., Buhl, D., Diener, A., Ebner, S., Podlaha, O.G., Bruckschen, P., Jasper, T., Korte, C., Schaaf, M., Ala, D., Azmy, K. (1997a): Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation. - *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, **132**, S. 65-77.
- Veizer, J., Bruckschen, P., Pawellek, F., Diener, S., Podlaha, O.G., Jasper, T., Korte, C., Carden, G.A.F., Strauss, H., Ala, D., Azmy, K. (1997b): Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. - *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, **132**, S. 159-172.

- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H. (1999): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. - *Chem. Geol.*, **161**, S. 59-88.
- Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., De Leeuw, J.W. (1995): Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, S. 521-533.
- Walker, J.C.G. & Brimblecombe, P. (1985): Iron and sulfur in the Prebiologic ocean. - *Precamb. Res.*, **28**, S. 205-222.
- Walliser, O.H. (1996): Global events in the Devonian and Carboniferous. In: Walliser, O.H. (Hrsg.) (1996): *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. - Springer, Berlin [u.a.], S. 225-249.
- Wang, Q., & Morse, J.W. (1996): Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments. I. Pathway and morphology. - *Mar. Chem.*, **52**, S. 99-121.
- Wang, K., Geldsetzer, H.H.J., Goodfellow, W.D., Krouse, H.R. (1996): Carbon and sulfur isotope anomalies across the Frasnian-Famennian extinction boundary, Alberta, Canada. - *Geology*, **24**, S. 187-191.
- Weddige, K. (Hrsg.) (1998a): Devon-Korrelationstabelle. - *Senckenbergiana lethaea*, **77**, S. 289-326.
- Weddige, K. (Hrsg.) (1998b): Devon-Korrelationstabelle. - *Senckenbergiana lethaea*, **78**, S. 243-265.
- Weddige, K. (Hrsg.) (2000): Devon correlation table. - *Senckenbergiana lethaea*, **80**, S. 691-726.
- Werne, J. P., Hollander, D.J., Behrens, A., Schaefer, P., Albrecht, P., Sinninghe Damsté, J.S. (2000): Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: A precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, S. 1741-1751.
- Werne, J.P., Sageman, B.B., Lyons, T.W., Hollander, D.J. (2002): An integrated assessment of a "type euxinic" deposit: Evidence for multiple controls on black shale deposition in the middle Devonian Oatka Creek Formation. - *Am. J. Sci.*, **302**, S. 110-143.
- Werne, J.P., Hollander, D.J., Lyons, T.W., Sinninghe Damsté, J.S. (2004): Organic sulfur biogeochemistry: Recent advances and future research directions. - In: Amend, J.P., Edwards, K.J., Lyons, T.W. (Hrsg.) (2004): *Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. - *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, Boulder, Colorado, S. 135-150.

- Wheat, C.G. & Mottl, M.J. (2000): Composition of pore and spring waters from Baby Bare: Global implications of geochemical fluxes from a ridge flank hydrothermal system. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, S. 629-642.
- Widdel, F. & Hansen, T.A. (1992): Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Bacteria. - In: Balowes, A. et al., (Hrsg.), (1992): *The Prokaryotes: A handbook on the Biology of Bacteria: Ecophysiology, Isolation, Identification, Applications. Vol. I*, Springer, New York [u.a.].
- Widdel, F. & Bak, F. (1992): Gram-Negative Mesophilic Sulfate-Reducing Bacteria. - In: Balowes A., et al., (Hrsg.), (1992): *The Prokaryotes: A Handbook on the Biology of Bacteria: Ecophysiology, Isolation, Identification, Applications. Vol. IV*, Springer, New York [u.a.].
- Wilkin, R.T. & Barnes, H.L. (1996): Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, S. 4167-4179.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Brantley, S.L. (1996): The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, S. 3897-3912.
- Wilkin, R.T. & Barnes, H.L. (1997): Formation process of framboidal pyrite. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, S. 323-339.
- Wortmann, U.G., Bernasconi, S.M., Böttcher, M.E. (2001): Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulfur isotope fractionation during single-step microbial sulfate reduction. - *Geology*, **29**, S. 647-550.
- Zaback, D.A. & Pratt, L.M. (1992): Isotopic composition and speciation of sulfur in the Miocene Monterey Formation: Re-evaluation of sulfur reactions during early diagenesis in marine environments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, S. 763-774.
- Zaback, D.A., Pratt, L.M., Hayes, J.M. (1993): Transport and reduction of sulfate and immobilization of sulfide in marine black shales. - *Geology*, **21**, S. 141-144.
- Zhang, J.-Z. & Millero, F.J. (1993): The products from the oxidation of H₂S in seawater. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, S. 1705-1718.

10 Abkürzungsverzeichnis und Glossar

AVS	Salzsäurelöslicher Schwefel (acid volatile sulfur). Operativer Parameter, der den im Sediment befindlichen Eisenmonosulfiden entspricht.
BSR	Bakterielle Sulfatreduktion. Mikrobiell katalysierter Prozess, der für die beteiligten Bakterien mit einem Energiegewinn verbunden ist. Im Zuge der BSR wird metabolisierbare organische Materie ($\rightarrow\text{OM}_m$) unter Aufbrauch von Sulfat ($\rightarrow\text{SO}_4^{2-}$) zersetzt und Schwefelwasserstoff ($\rightarrow\text{H}_2\text{S}$) freigesetzt. Die BSR beinhaltet zusammen mit der bakteriellen \rightarrow Disproportionierung den Kernprozess innerhalb des Schwefelkreislaufes. Isotopengeochemisch kennzeichnend ist die Anreicherung des leichten (^{32}S) Isotopes im H_2S .
CRS	Chromreduzierbarer Schwefel (chromic reducible sulfur) einer Probe. Dieser operative Parameter beinhaltet Eisensulfid und elementaren Schwefel. Hier wird der CRS als Pyrit-Schwefel aufgefasst, da Eisenmonosulfid bereits in einem vorherigen Extraktionsschritt entfernt worden ist und elementarer Schwefel in fossilen Sedimenten keine Rolle mehr spielt.
Disproportionierung	Bakterieller Redoxprozess, bei der intermediäre Schwefelbindungsformen, wie Sulfit, Thiosulfat und elementarer Schwefel zugleich oxidiert (meist Sulfat) <i>und</i> reduziert (zu $\rightarrow\text{H}_2\text{S}_i$) werden. Diese Reaktion ruft extreme Isotopenfraktionierungen hervor, so dass im Reaktionsprodukt das leichte Isotop angereichert wird.
ϵ	In einigen Abbildungen gebrauchtes Symbol für die Fraktionierung im Zuge der \rightarrow BSR.
Fe_{HCl}	Fraktion des salzsäurelöslichen Eisens. Dieser Begriff wird im Text nur im Methoden-Teil benutzt. Es handelt sich um einen operativen Parameter, der chemisch das überschüssige, also nicht für die Pyritisierung genutzte Eisen beinhaltet ($\rightarrow\text{Fe}_{r, \text{Exzess}}$)
Fe_r	Reaktives Eisen, das reaktiv ist im Hinblick auf die Reaktion mit im Zuge der \rightarrow BSR gebildeten Sulfiden. Fe _r stellt keinen operativen Parameter dar und ist nicht mit $\rightarrow\text{TFe}_r$ zu verwechseln.
Fe_{pyr}	Eisen, das pyritisch gebunden ist. Es ist ein teil des gesamten reaktiven Eisens einer Probe ($\rightarrow\text{TFe}_r$)
Fe_{r, Exzess}	Eisen, das zwar reaktiv ist (und damit salzsäurelöslich ist $\rightarrow\text{Fe}_{\text{HCl}}$), aber im Sediment im Überschuss auftritt, da es nicht für die Pyritbildung verwandt wurde.

- H₂S** Verallgemeinerte Bezeichnung des Schwefelwasserstoffs. H₂S stellt das Reaktionsprodukt der →BSR dar. Dieses kann mit →OM_r zu →OBS oder mit →Fe_r zu Eisensulfiden reagieren. Auch die Reoxidation ist ein weit verbreitetes Schicksal. Im Text wird weiterhin zwischen initialem (→H₂S_i) und aus der →Disproportionierung hervorgehendem (→H₂S_d) unterschieden.
- H₂S_i** Initiales, d.h. im Zuge der →BSR gebildetes H₂S. Dieses H₂S ist im Unterschied zum →H₂S_d nicht aus der →Disproportionierung hervorgegangen. H₂S_i trägt die primäre, aus den Fraktionierungsprozessen während der BSR hervorgehende Isotopie. H₂S_i kann mit →OM_r zu →OBS oder mit →Fe_r zu Eisensulfiden reagieren. Auch die Reoxidation ist ein weit verbreitetes Schicksal.
- H₂S_d** H₂S_d geht aus →Disproportionierungsprozessen hervor. Es ist somit als sekundär gebildetes H₂S aufzufassen, da es nicht im Zuge der →BSR gebildet wurde.
- OBS** Organisch gebundener Schwefel (organically bound sulfur) einer Probe. Operativ ist dieser Schwefel als restliche in der Probe befindliche Schwefelphase aufzufassen, der nach der Extraktion des →AVS und →CRS übrig bleibt. Geochemisch beinhaltet der organische Schwefel den Schwefel im Kerogen. Weitere Kurzbenennung: Sorg.
- OM** Verallgemeinerte Bezeichnung der organischen Materie. Im Text wird weiterhin zwischen metabolisierbarer (→OM_m) und reaktiver (→OM_r) unterschieden. Ferner gebräuchlich: Corg bzw. C-org. Messbar ist die im Sediment befindliche OM in Form des operativen Parameters →TOC.
- OM_m** Organische Materie, die für die Sulfatreduzierer im Zuge der →BSR nutzbar ("metabolisierbar") ist. Dieser OM-Typ wird im wesentlichen aus marinen Algen aufgebaut. Terrestrisches Pflanzenmaterial ist weniger für eine Metabolisierung im Zuge der BSR geeignet.
- OM_r** Organische Materie, die reaktiv ist im Hinblick auf die Reaktion mit im Zuge der →BSR gebildeten Sulfiden. Dieser OM-Typus nimmt an der Sulfurisierung der organischen Materie teil, da dessen Moleküle funktionelle Bindungen aufweisen, an denen Schwefelatome (meist Polysulfide, S_n) einzelne OM-Moleküle verbinden können.
- Gegenstück zur reaktiven OM_r bildet reaktives Eisen (→Fe_r).

- Reoxidation** Die Reoxidation beinhaltet im Sinne der Vorgänge des Schwefelkreislaufes die Überführung des $\rightarrow\text{H}_2\text{S}$ in ein Intermediat eines höheren Oxidationszustandes. z.B. Thiosulfat Sulfid oder Polysulfide. Die Oxidation zum höchst oxidierten Schwefelbindungstyp, dem Sulfat ($\rightarrow\text{SO}_4^{2-}$) ist ebenso möglich. Die entstandenen Schwefelintermediate sind hoch reaktive Phasen und stehen für die Sulfurisierung reaktiver organischer Materie ($\rightarrow\text{OM}_r$) und reaktives Eisen ($\rightarrow\text{Fe}_r$) zur Verfügung. Ein weiteres mögliches Schicksal ist die \rightarrow Disproportionierung.
- S_{bio}** Summe des gesamten, biologisch gebildeten Schwefels. Dieser beinhaltet somit $\rightarrow\text{OBS}$ und $\rightarrow\text{CRS}$. Die biologische Bildung besagt, dass diese Schwefelbindungstypen aus der chemischen Reaktion reaktiver Phasen ($\rightarrow\text{Fe}_r$ und $\rightarrow\text{OM}_r$) mit hoch reaktiven Sulfidformen ($\rightarrow\text{H}_2\text{S}$ und Schwefelintermediaten), welche während der $\rightarrow\text{BSR}$ und \rightarrow Disproportionierung gebildet wurden, hervorgehen.
- SO₄²⁻** Gelöstes Meerwassersulfat. Edukt der $\rightarrow\text{BSR}$. Dessen Isotopie ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{MWS}}$) ist in fossilen Sedimenten nicht mehr direkt festzustellen. Der Proxy für die Isotopie des kontemporären Meerwassersulfates in fossilen Sedimenten ist das sog. $\rightarrow\text{SSS}$ bzw. $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$.
- Sorg** Andere Kurzform für organischen Schwefel (s. $\rightarrow\text{OBS}$).
- SSS** Strukturell substituiertes Spurensulfat (structural substituted sulfate) im Kalzitgitter mariner Kalkschaler. Das im Kalzitgitter befindliche Sulfat weist die selbe Isotopie auf, wie das umgebende Sulfat des Meerwassers zur Zeit seines Einbaus. Somit dient diese Schwefelform als Proxy für die Meerwassersulfat-Isotopie ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$).
- TC** Gesamtkohlenstoff (total carbon) einer Probe.
- TFe_r** Gesamtes, in einer Probe befindliches reaktive Eisen. Dies versteht sich als die Summe des pyritisch gebundenen sowie überschüssigen im Sediment befindlichen Eisens, das nicht für die Pyritbildung genutzt wurde. Es ist somit eine Teilfraktion des HCl-löslichen Eisens ($\rightarrow\text{Fe}_{\text{HCl}}$).
- TIC** Gesamter anorganischer (d.h. karbonatischer) Kohlenstoff (total inorganic carbon) einer Probe.
- TOC** Gesamter in der Probe befindlicher organischer Kohlenstoff (total organic carbon, - in Gew.-%). Dieser berechnet sich aus dem Gesamtkohlenstoff ($\rightarrow\text{TC}$) und dem davon zu subtrahierenden Gehalt an karbonatisch gebundenen Kohlenstoff ($\rightarrow\text{TIC}$) in einer Probe.
- TS** Gesamtschwefel (total sulfur) einer Probe.

Anhang

Anhang 1a-c: Eigene Daten
Anhang 2a, b: Literaturdaten

Allgemeine Anmerkungen:

- Von den verfügbaren selbst bearbeiteten Proben sind im Anhang nur solche angegeben, bei denen mindestens 1 Parameter gemessen wurde.
- Leere Felder = keine Messung des betreffenden Parameters.
- TOC-Werte, die aufgrund $TIC > TC$ rechnerisch Werte $< 0\%$ ergeben müssten (vgl. Gl. 5.1), werden auf $0,0\%$ festgesetzt. In einigen Fällen lagen bereits TOC-Werte ohne Kenntnis des TC/TIC-Wertes vor.
- Zu der **lithologischen Ansprache**: Es handelt sich um eine grobe makroskopische Ansprache. Die Färbung des Gesteins ist dann näher spezifiziert (du. = dunkel), wenn es sich um ein sehr dunkles bis schwarzes Gestein handelt. Weitere Auffälligkeiten (Karbonatführung oder Korngröße) sind ebenfalls vermerkt; dabei gilt: karbon. = karbonatisch, silt. = siltig, ton. = tonig). Einige Gesteine lagen lediglich in Pulverform vor, wobei die lithologische Ansprache dann aufgrund der Angaben der Personen erstellt wurde, die die Proben zur Verfügung gestellt haben. Solche Proben sind mit Fußnote 4 gekennzeichnet (s.u.)
- Zur **Alterseinstufung**: Absolute Alter und Altersfehler sind bis auf eine Stelle nach dem Komma angegeben. Eine höhere Genauigkeit kann ohnehin nicht erzielt werden, da in der STD (2000) *Stufen*-Alter angegeben sind, denen teilweise Altersfehler von 0,5 bis 1,0 Ma innewohnen. Auch die absoluten Alter der *Systeme* sind mit z.T. extremen Unsicherheiten behaftet, so weist beispielsweise das Alter der Devon-Karbon-Grenze einen Fehler von ± 4 Ma auf (STD, 2002). Die Altersfehler sind in diesem Anhang nur dann numerisch angegeben, wenn diese über 1 Ma liegen, was dann der Fall ist, wenn keine Biozonierung zu der betreffenden Probe bekannt war. Die weitaus meisten Biozonen, die auf Conodonten-Zonen beruhen, weisen rechnerisch Altersfehler von weit unter 1 Ma auf.
Ein weiterer Fehler ergibt sich bei der Übertragung von „Harland-Altern“ (Harland, et al., 1990) in die STD (2002), die mit Hilfe einer linearen Interpolation erfolgte. Dies betrifft insbesondere die $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Daten aus der Literatur (Kampschulte, 2001 und Kampschulte & Strauss, 2004).

Fußnoten in den Tabellen:

- ¹⁾ Nur bei Bohrkernproben und sofern bekannt.
- ²⁾ Angabe der stratigraphischen Einheit auf der das absolute Alter beruht (weiteres s. o).
- ³⁾ Für jedes Alter via linearer Interpolation aus dem gleitenden Mittelwert (20/5) der $\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ -Kurve errechnet. Angegeben nur für Proben mit bekanntem $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ - oder $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$.
- ⁴⁾ Probe lag ausschließlich in Pulverform vor.

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
Aba 81	Zentral -Iran	Abadeh		Trias, Elikah-FM	Indusium	250,0	1,0	Kalkstein		
Aba 93	Zentral -Iran	Abadeh		Trias, Elikah-FM	Indusium	250,0	1,0	Kalkstein		
Aba 73	Zentral -Iran	Abadeh		Perm, Hambast-FM	Dorashamium	253,0	2,0	Kalkstein	0,0	0,4
Aba 10	Zentral -Iran	Abadeh		Perm, Hambast-FM	Dzhulfium	257,5	2,8	Kalkstein	0,0	0,0
Aba 15	Zentral -Iran	Abadeh		Perm, Hambast-FM	Dzhulfium	257,5	2,8	Kalkstein	0,0	0,0
Aba 22	Zentral -Iran	Abadeh		Perm, Hambast-FM	Dzhulfium	257,5	2,8	Kalkstein		
AF 100	Rhein. Masse	Affeln	100	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Kalkstein		
AF 112	Rhein. Masse	Affeln	112	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Kalkstein		
AF 134,5	Rhein. Masse	Affeln	134,5	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Tonstein		
AF 149	Rhein. Masse	Affeln	149	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Tonstein		
AF 153	Rhein. Masse	Affeln	153	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Tonstein		
AF 162	Rhein. Masse	Affeln	162	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Tonstein		
AF 166	Rhein. Masse	Affeln	166	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Tonstein		
AF 170	Rhein. Masse	Affeln	170	Givet, Selberg-Sch.	<i>hemiansatus</i>	385,8	1,2	Tonstein		
AG 0.1	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Givet, Cebezo Agudo-FM	<i>mi. varcus</i>	383,2	< 1 Ma	Tonstein	0,5	0,1
AG 0.2	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Givet, Cebezo Agudo-FM	<i>mi. varcus</i>	383,2	< 1 Ma	du. Kalkstein	0,7	0,3
AG 04	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Eifel, Recutanda-FM	<i>kockelianus</i>	387,9	< 1 Ma	Kalkstein		
AG 7,5	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Eifel, Recutanda-FM	<i>kockelianus</i>	387,9	< 1 Ma	Kalkstein		
AG 09	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Eifel, Moyuela-FM	<i>kockelianus-australis</i>	388,4	1,4	Kalkstein		
AG 28	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Ems, Mariposas-FM	<i>nothoperbonus</i>	401,4	< 1 Ma	Kalkstein	0,1	0,0
AG 36	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Ems, Mariposas-FM	<i>nothoperbonus</i>	401,4	< 1 Ma	Kalkstein	0,2	0,1
AG 42,1	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Ems, Mariposas-FM	<i>excavatus</i>	403,8	< 1 Ma	Kalkstein		
AG 68	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Ems, Mariposas-FM	<i>excavatus</i>	403,8	< 1 Ma	Tonstein	0,0	1,6
AG 84	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Prag, Noguerras-FM	<i>kindlei-pirinae</i>	408,5	1,4	Kalkstein	0,1	0,0
AG 100	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Pridoli, Luesma-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	Kalkstein	0,0	1,0
AG 99	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Pridoli, Luesma-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	Tonstein	0,2	0,1
AG 102	Spanien	Östl. Iberische Ketten		Ludlow, Badenas-FM	Ludlow	421,0	2,0	Tonstein	0,3	0,1
BE 01	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	Tonstein	0,5	0,2
BE 02	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	Tonstein	0,1	0,4
BE 03	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	Tonstein	0,4	0,2
BE 04	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	Tonstein	0,2	0,2
BE 07	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	du. Tonstein	2,1	0,2
BE 09	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	du. Tonstein	2,0	0,1
BE 12	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Berleburg-Schichten	+/- <i>costatus</i>	390,6	< 1 Ma	Tonstein	0,3	0,1
BE 16	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Eifel	<i>australis</i>	389,3	< 1 Ma	Tonstein	0,0	0,0

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
Aba 81			0,0	0,0	11,2			0,5								
Aba 93			0,0	0,0	11,6	10,8	0,8	0,5								
Aba 73	0,4	1,0	0,0	0,0	11,4	11,2	0,1	0,5	0,0	22,1	7,9		14,1			
Aba 10			0,0	0,0	11,8	11,4	0,4	0,3		17,0	14,8		2,2			
Aba 15	0,0	0,8	0,0	0,0	11,7	11,6	0,1	0,3	0,0							
Aba 22			0,0		11,9	11,3	0,6	0,4								
AF 100			0,0			8,7		0,5								
AF 112			0,0		11,3											
AF 134,5			0,1		1,1	2,3	0,0									
AF 149			0,1													
AF 153			0,1		2,3	2,1	0,2									
AF 162			0,1	0,2												
AF 166			0,2	0,2												
AF 170			0,1		1,0											
AG 0.1	0,5	0,2	0,3		0,6	0,0	0,9	4,6	0,1	21,8	25,1	24,9	-3,2	-3,1	0,2	
AG 0.2	1,0	0,3	0,2	0,3	9,7	9,3	0,4	2,2	0,2	21,2	44,4	46,5	-23,2	-25,3	-2,1	18,6
AG 04			0,0		10,8	10,2	0,6									
AG 7,5			0,0			10,5										
AG 09			0,1		11,4											
AG 28	0,1	0,3	0,0	0,0	10,2	9,5	0,8			17,8	50,2	45,3	-32,3	-27,5	4,8	
AG 36	0,2	0,3	0,0	0,1	10,2	9,5	0,8	1,2	0,1	19,2	45,2	43,8	-25,9	-24,6	1,3	
AG 42,1			0,0	0,0	11,1											
AG 68	1,6	1,0	0,0	0,0		0,0		3,2	0,0							
AG 84	0,1	0,0	0,0	0,0	11,4	10,6	0,7	0,6	0,2	23,4	26,6		-3,2			
AG 100	1,0	1,0	0,0	0,0		0,0		2,2	0,0							
AG 99	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	5,0	0,0							
AG 102	0,3	0,2	0,4	0,5	0,6	0,0	0,6			25,9	17,2	16,3	8,7	9,6	0,9	
BE 01	0,7	0,2	0,2	0,3	1,1	0,5	0,5	1,8	0,2	18,7	23,3	19,9	-4,6	-1,2	3,4	
BE 02	0,5	0,8	0,4		0,9	0,5	0,5									
BE 03	0,6	0,4	0,4	0,6	1,1	0,4	0,8	0,6	0,4	18,7	27,2	26,2	-8,5	-7,6	0,9	
BE 04	0,4	0,5	0,0	0,5	0,7	0,1	0,6	0,7	0,2	18,7	26,9	25,9	-8,2	-7,2	1,0	
BE 07	2,3	0,1	0,7	0,9	1,2	0,2	1,0	0,7	0,7	18,7	42,6	40,3	-23,9	-21,6	2,3	
BE 09	2,1	0,0	0,4	0,6	1,3	0,3	0,9	0,9	0,7	18,7	36,5	31,8	-17,9	-13,1	4,8	
BE 12	0,5	0,3	0,2	0,3	0,9	0,1	0,8	0,7	0,3	18,7	36,6	33,9	-17,9	-15,2	2,7	
BE 16	0,1	0,4	0,0		1,5	1,0	0,5	0,7	0,1	18,7	47,4	46,9	-28,7	-28,2	0,5	

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
BE 19	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Givet	mi. <i>varcus</i>	383,2	< 1 Ma	du. Karbonat	0,6	0,1
BE 20	Rhein. Masse	Bad Berleburg		Givet	mi. <i>varcus</i>	383,2	< 1 Ma	du. Karbonat	0,2	0,1
BE 23	Rhein. Masse	Bad Berleburg		U-Karbon	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein	0,2	0,0
Garnitz 10	BRD	Rügen		O-Perm	Changhsingium	253,0	2,0	Kalkstein	0,0	
Garnitz 2	BRD	Rügen		O-Perm	Changhsingium	253,0	2,0	Tonstein	0,2	0,0
GL-LC-181	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,5	0,5
GL-LC-182	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,5	0,3
GL-LC-183	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein		
GL-LC-184	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,6	
GL-LC-184	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein		
GL-LC-185	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,2	0,6
GL-LC-186	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,3	1,1
GL-LC-187	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,2	0,4
GL-LC-188	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,8	0,2
GL-LC-189	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,2	1,0
GL-LC-190	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,2	0,8
GL-LC-191	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,2	1,0
GL-LC-192	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein		
GL-LC-193	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,0	
GL-LK-192	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,2	0,5
GL-LK-193	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein	0,1	0,6
GL-LK-194	Grönland	k. Ang.		O-Perm	Ravnefeld-FM	256,5	1,5	Kalkstein		
GM 28	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>J. postserrata</i>	262,0	< 1 Ma	Kalkstein		
GM 25	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>J. postserrata</i>	262,0	< 1 Ma	Kalkstein		
GM 24	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>J. postserrata</i>	262,0	< 1 Ma	Kalkstein		
GM 37	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>J. postserrata</i>	262,0	< 1 Ma	Kalkstein		
GM 16	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>M. shannoni</i>	264,2	< 1 Ma	Kalkstein		
GM 8	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>J. postserrata</i>	262,0	< 1 Ma	Kalkstein		
GMN 35	USA	Guadalupian Mnts.		Perm	<i>M. asterata</i>	267,9	< 1 Ma	Kalkstein		
HT 4,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	4,2	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Kalkstein		
HT 4,4	Rhein. Masse	Hasselbachtal	4,4	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonschiefer		
HT 4,8	Rhein. Masse	Hasselbachtal	4,8	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	karb. Tonstein	0,0	0,0
HT 5,5	Rhein. Masse	Hasselbachtal	5,5	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Kieselschiefer		
HT 6,5	Rhein. Masse	Hasselbachtal	6,5	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Kalkstein	0,0	
HT 8,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	8,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Kalkstein	0,0	0,1

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
BE 19	0,7	0,2	0,2	0,4	8,6	8,0	0,5	1,4	0,3	21,8	27,6	22,9	-5,7	-1,1	4,7	
BE 20	0,3	0,3	0,0		8,0	7,6	0,4	1,9	0,1	21,8	27,8	18,2	-6,0	3,7	9,6	
BE 23	0,2	0,1	0,1		2,7	0,7	2,0	0,2	0,5	20,1	32,7	24,8	-12,6	-4,8	7,8	
Garnitz 10			0,0		12,6	11,6	1,1	0,4	0,1				-18,5			
Garnitz 2	0,3	0,1	0,1		2,7	1,5	1,2	0,9	0,2				-21,6	-4,8	16,9	
GL-LC-181	1,1	0,5	0,1	0,9	10,4	8,1	2,3	0,2								
GL-LC-182	0,8	0,4	0,1		9,0	7,7	1,3	0,2	0,7	12,7	34,7		-22,1			
GL-LC-183			0,2	1,0	8,3	5,7	1,9	0,1								
GL-LC-184			0,1	0,8	9,5	6,6	2,9	1,5	0,2							
GL-LC-184			0,1	0,8	9,5	6,6	2,9									
GL-LC-185	0,8	0,7	0,1		12,3	9,6	2,8	0,1	0,6	12,7	22,5	29,5	-9,9	-16,9	-7,0	
GL-LC-186	1,5	0,8	0,1	1,1	11,1	7,8	3,3	0,3	0,5	12,7	27,5	42,8	-14,8	-30,1	-15,3	
GL-LC-187	0,6	0,7	0,0		10,8	8,0	2,8	0,4	0,3	12,2	23,1	26,5	-10,8	-14,3	-3,5	
GL-LC-188	1,0	0,2		0,1	9,9	7,2	2,7	0,2	0,7	12,7	32,0	30,9	-19,4	-18,2	1,2	
GL-LC-189	1,2	0,8	0,1		11,4	8,0	3,4	0,6	0,2	12,7	22,5	31,1	-9,9	-18,4	-8,5	
GL-LC-190	1,0	0,8	0,1		10,0			0,2	0,5	12,7	22,1	30,7	-9,4	-18,1	-8,6	
GL-LC-191	1,3	0,8	0,1		9,0			0,2	0,5	12,7	22,3	29,6	-9,7	-16,9	-7,3	
GL-LC-192								0,2								
GL-LC-193			0,2		9,3	7,9	1,4									
GL-LK-192	0,7	0,8	0,2	0,7	9,6	8,8	0,8	1,6	0,1	12,7	51,0	53,8	-38,3	-41,1	-2,8	
GL-LK-193	0,8	0,8	0,2	0,5	8,4	7,9	0,5	0,6	0,2	12,7		52,4		-39,7		
GL-LK-194			0,0	0,4	10,6	10,1	0,5	1,6								
GM 28				0,0	11,8											
GM 25				0,0	9,6											
GM 24				0,0		11,4										
GM 37				0,0	11,8			1,9								
GM 16				0,0	9,6	9,5										
GM 8				0,4												
GMN 35				0,0		9,6										
HT 4,2			0,0	0,0	11,7	11,1	0,6	0,2								
HT 4,4			0,0	0,0	6,2	0,7	5,5	0,7		19,7		11,4		8,3		
HT 4,8	0,0	1,0	0,0	0,0	7,3	7,5	0,0	1,4	0,0	19,7	6,3	13,1	13,4	6,6	-6,8	
HT 5,5			0,0	0,0	1,8	1,6	0,1	0,9								
HT 6,5			0,0	0,0	7,6	7,0	0,6	0,9	0,0	19,7	13,8	8,2	6,0	11,5	5,5	
HT 8,3	0,1	1,0	0,0	0,1	6,6	6,2	0,4	1,4	0,0	19,7		24,0		-4,3		15,9

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
HT 9,1	Rhein. Masse	Hasselbachtal	9,1	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,6	0,0
HT 10,9	Rhein. Masse	Hasselbachtal	10,9	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,3	0,1
HT 11,4	Rhein. Masse	Hasselbachtal	11,4	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	karb. Tonstein	0,2	0,1
HT 12,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	12,2	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	silt. Tonstein	0,1	0,4
HT 12,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	12,7	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,3	0,1
HT 13,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	13,2	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,4	0,1
HT 14,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	14,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,5	0,0
HT 14,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	14,7	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Kieselschiefer	0,4	0,0
HT 15,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	15,2	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,7	
HT 15,8	Rhein. Masse	Hasselbachtal	15,8	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Kieselschiefer	0,1	0,0
HT 16.4.1k	Rhein. Masse	Hasselbachtal	16,4	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. karb. Tonstein	0,3	0,0
HT 16.4.2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	16,4	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	0,2	0,0
HT 17,9	Rhein. Masse	Hasselbachtal	17,9	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein	1,5	0,1
HT 18,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	18,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	siltiger Tonstein	1,6	
HT 18,8	Rhein. Masse	Hasselbachtal	18,8	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	0,9	0,0
HT 19,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	19,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	1,7	
HT 20,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	20,2	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	0,1	0,6
HT 21,8	Rhein. Masse	Hasselbachtal	21,8	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	1,2	0,7
HT 22,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	22,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	0,2	4,6
HT 22,8	Rhein. Masse	Hasselbachtal	22,8	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	0,2	0,6
HT 23,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	23,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	0,6	
HT 24,6d	Rhein. Masse	Hasselbachtal	24,6	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	du. Tonstein		
HT 24,6h	Rhein. Masse	Hasselbachtal	24,6	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	karb. Tonstein		
HT 25,0	Rhein. Masse	Hasselbachtal	25,0	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	karb. Tonstein	0,1	0,1
HT 26	Rhein. Masse	Hasselbachtal	26,0	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein		
HT 26,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	26,3	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	Tonstein	0,0	
HT 26,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	26,7	U-Karbon	Tn1 u. Tn2	354,8	3,3	karb. Tonstein	0,1	
HT 27,6	Rhein. Masse	Hasselbachtal	27,6	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	karb. Tonstein	0,0	0,0
HT 28,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	28,3	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	karb. Tonstein	1,1	
HT 28,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	28,7	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	karb. Tonstein	0,1	0,0
HT 29,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	29,3	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	karb. Tonstein	0,0	0,0
HT 29,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	29,7	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Tonstein	0,0	0,0
HT 30,3	Rhein. Masse	Hasselbachtal	30,3	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	karb. silt. Tonstein		
HT 30,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	30,7	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Tonstein		
HT 31,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	31,2	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	karb. Tonstein	0,4	0,3

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
HT 9,1	0,6	0,1	0,3	0,4	3,9	0,1	3,9	0,4	0,5	19,7	56,6	53,8	-36,8	-34,1	2,7	
HT 10,9	0,4	0,2	0,2	0,3	2,7	0,6	2,1	0,2	0,5	19,7	57,3		-37,6			
HT 11,4	0,3	0,3	0,2	0,4	1,5	1,0	0,6	0,4	0,3	19,7	57,1	56,8	-37,4	-37,0	0,4	
HT 12,2	0,5	0,7	0,4	0,8	1,6	1,3	0,3	0,7	0,1	19,7	46,7	49,8	-27,0	-30,1	-3,1	
HT 12,7	0,5	0,3	0,3	0,7	3,5	0,3	3,2	1,1	0,2	19,7	54,1		-34,4			
HT 13,2	0,5	0,2		0,6	6,6	0,7	5,9	0,5	0,4	19,7	52,0	51,2	-32,2	-31,5	0,8	
HT 14,3	0,5	0,1	0,3	0,4	6,0	0,0	5,9	0,2	0,7	19,7	49,1	42,3	-29,3	-22,6	6,8	
HT 14,7	0,4	0,1	0,0	0,3	4,5			1,2	0,2	19,7	41,4	36,4	-21,7	-16,7	5,0	
HT 15,2			0,5	0,6	6,6	0,0	6,6	0,3	0,7	19,7	48,5	44,0	-28,8	-24,3	4,5	
HT 15,8	0,1	0,2	0,2	0,4	3,7	0,9	2,8	0,5	0,1	19,7	34,6	29,7	-14,9	-10,0	4,9	
HT 16.4.1k	0,3	0,1		0,3						19,7		27,7		-8,0		
HT 16.4.2	0,3	0,1	0,3		5,1	0,0	5,0	0,3	0,4	19,7	30,0		-10,3			
HT 17,9	1,7	0,1	1,5	1,9	2,5	0,0	2,5	5,3	0,2	19,7	46,2	46,5	-26,5	-26,7	-0,2	
HT 18,3				2,7	5,8	0,0	5,8	1,0	0,6	19,7	49,2	27,7	-29,4	-8,0	21,5	
HT 18,8	0,9	0,0	0,7	0,8	6,4	0,2	6,3	0,4	0,7	19,7	43,9	40,7	-24,1	-21,0	3,1	
HT 19,3			1,3	2,1	4,9	0,0	4,8	1,3	0,5	19,7	47,7	34,6	-28,0	-14,8	13,2	
HT 20,2	0,8	0,8	0,7	0,8	0,5			0,7	0,2	19,7	39,6	48,0	-19,9	-28,3	-8,4	
HT 21,8	2,0	0,4		1,0	0,5	0,4	0,2	0,5	0,7	19,7	49,1	38,7	-29,3	-18,9	10,4	
HT 22,3	4,8	1,0		4,6	0,4	0,3	0,1	0,6	0,5	19,7	24,9	25,8	-5,2	-6,1	-0,9	
HT 22,8	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,5	0,3	0,7	0,2	19,7	44,1	45,1	-24,4	-25,4	-1,0	
HT 23,3			0,7	0,9	0,4	0,2	0,2	0,6	0,5	19,7	42,7	31,7	-23,0	-12,0	11,0	
HT 24,6d			0,0		9,0	1,6	7,4									
HT 24,6h			0,0													
HT 25,0	0,2	0,5	0,1	0,2	2,5	2,1	0,4	0,8	0,1	19,7	-17,6	-18,2	37,3	37,9	0,6	
HT 26						0,6										
HT 26,3			0,0	0,0	1,1	0,6	0,5	1,2	0,0							
HT 26,7				0,1	1,5	1,0	0,5	1,5	0,0	19,7	35,2		-15,5			
HT 27,6	0,0	0,1	0,0	0,0	3,5	0,0	3,5	1,1	0,0	21,2	27,6	12,7	-6,5	8,5	14,9	
HT 28,3			1,0	2,8	4,6	3,9	0,7	1,3	0,4	21,2	43,6		-22,4			
HT 28,7	0,1	0,0	0,0	0,0	1,5	1,2	0,3	0,8	0,1	21,2	31,3		-10,2			
HT 29,3	0,0	0,1	0,0	0,0	1,8	1,3	0,4	0,9	0,0	21,2	37,3	25,7	-16,1	-4,5	11,6	
HT 29,7	0,0	0,3		0,0	0,0	0,0	0,3	0,9	0,0	21,2	11,7	16,7	9,5	4,4	-5,1	
HT 30,3				0,0	1,7	1,3	0,4	1,1								
HT 30,7			0,0													
HT 31,2	0,7	0,4	0,4		4,6	1,1	3,5	1,0	0,3	21,2	56,7	55,2	-35,5	-34,1	1,4	

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
HT 32,6	Rhein. Masse	Hasselbachtal	32,6	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Tonstein	0,1	0,0
HT 33,2	Rhein. Masse	Hasselbachtal	33,2	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Karbonat		
HT 33,3 h	Rhein. Masse	Hasselbachtal	33,3	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Karbonat		
HT 33,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	33,7	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Tonstein	0,5	0,2
HT 35,7	Rhein. Masse	Hasselbachtal	35,7	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Karbonat		
HT 36,5 d	Rhein. Masse	Hasselbachtal	36,5	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Tonstein		
HT 36,5 h	Rhein. Masse	Hasselbachtal	36,5	O-Devon	<i>praesulcata</i>	358,9	< 1 Ma	Karbonat		
JC 1	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 13. II	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 14	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 15	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 21	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 27	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 32	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 38.II	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
JC 43	Nord-Amerika	Jason Creek	k. Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
KH 16.1	Rhein. Masse	Kraftsholz	16,1	O-Devon	Nehden-Sch. - Adorf-Sch.	374,3	6,3	Tonstein	0,0	0,3
KH 17.1	Rhein. Masse	Kraftsholz	17,1	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 18.1	Rhein. Masse	Kraftsholz	18,1	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 22.9	Rhein. Masse	Kraftsholz	22,9	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 27.8 h	Rhein. Masse	Kraftsholz	27,8	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 27.8D	Rhein. Masse	Kraftsholz	27,8	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein	0,0	0,0
KH 27.8M	Rhein. Masse	Kraftsholz	27,8	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein	0,0	0,0
KH 32.0	Rhein. Masse	Kraftsholz	32,0	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 37.4	Rhein. Masse	Kraftsholz	37,4	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 44.2	Rhein. Masse	Kraftsholz	44,2	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein		
KH 51,2	Rhein. Masse	Kraftsholz	51,2	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein	0,0	0,0
KH 61.2	Rhein. Masse	Kraftsholz	61,2	O-Devon	Nehden-Adorf	374,3	6,3	Tonstein	0,0	0,0
KL 01 N	Prager Becken	Klonk	57,00	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Tonstein	0,5	3,0
KL 02	Prager Becken	Klonk	56,40	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Tonstein		
KL 03	Prager Becken	Klonk	55,80	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein		
KL 04	Prager Becken	Klonk	55,40	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Tonstein	2,3	
KL 05	Prager Becken	Klonk	54,99	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Kalkstein		
KL 06	Prager Becken	Klonk	54,60	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein	2,3	
KL 07	Prager Becken	Klonk	54,30	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Kalkstein		

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
HT 32,6	0,1	0,3	0,1	0,2	1,4	1,2	0,2	0,9	0,1	21,2	1,4	1,3	19,8	19,9	0,1	
HT 33,2					9,3											
HT 33,3 h			0,0	0,0	9,3	9,1	0,2									
HT 33,7	0,7	0,3	0,5	0,7	1,0	0,8	0,1	1,7	0,2	21,2	-25,7	-24,6	46,9	45,8	-1,1	
HT 35,7				0,0	9,2	8,9	0,3	0,6	0,0							
HT 36,5 d				0,1	1,2	0,9	0,3	2,0								
HT 36,5 h				0,0	9,2	8,6	0,5	0,9								
JC 1																
JC 13. II			0,9	3,1	7,5	3,9	3,6	0,3		20,6	29,4	26,5	-8,8	-5,9	2,9	
JC 14			1,8	2,3	5,0			0,1		20,6	22,4		-1,8			
JC 15			1,7	2,4	4,9	3,1	1,8	0,3		20,6	24,6		-4,0			
JC 21			1,4	1,8	3,5			0,1		20,6	32,0	30,7	-11,4	-10,1	1,3	
JC 27			1,0	1,0	4,7	0,1	4,7	0,2		20,6	27,9		-7,3			
JC 32			1,0	2,3	4,6	0,9	3,7	0,4								
JC 38.II			0,0	2,2	7,1	4,3	2,8	0,3		20,6	20,4	20,1	0,2	0,5	0,3	
JC 43			0,6	2,7	4,0	3,2	0,7	0,4								
KH 16.1	0,3	1,0	0,2		0,3	0,2	0,2	1,2	0,0	23,4	38,9	42,5	-15,5	-19,1	-3,6	
KH 17.1			0,0					1,3								
KH 18.1			0,0	0,0												
KH 22.9				0,0												
KH 27.8 h			0,0	0,0		0,0				23,4		20,0		3,4		
KH 27.8D	0,0	0,5	0,0		0,2	0,0	0,2	1,5	0,0	23,4	17,9	18,2	5,4	5,1	-0,3	
KH 27.8M	0,0	0,7	0,0	0,0	0,3	0,1	0,2	1,1	0,0	23,4	18,8		4,6			
KH 32.0			0,0		0,3											
KH 37.4			0,0													
KH 44.2			0,0		0,3											
KH 51,2	0,0	0,3		0,0						23,4	19,9	18,9	3,5	4,5	1,0	
KH 61.2	0,0	0,2	0,0		0,6	0,3	0,3	3,0	0,0	23,4		22,2		1,2		
KL 01 N	3,6	0,8	3,0	4,1	3,1	1,6	1,5	0,4	0,6	26,3	26,9	15,4	-0,7	10,8	11,5	
KL 02			1,5	2,4	3,0	1,7	1,3	0,4								
KL 03			1,7	2,6	3,7	2,5	1,2	0,5								
KL 04			2,3	3,1	2,2	0,9	1,2	0,5	0,8	26,3	23,3		2,9			
KL 05			1,2	1,6	8,1	7,7	0,4	0,2								
KL 06			1,5	2,5	4,1	2,6	1,5	0,8	0,7	26,3	23,8	18,1	2,4	8,2	5,7	
KL 07			0,1	0,0	11,0	10,5	0,5	0,7								

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
KL 08	Prager Becken	Klonk	54,05	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein	2,2	
KL 09	Prager Becken	Klonk	53,70	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein		
KL 10	Prager Becken	Klonk	53,03	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Kalkstein		
KL 11	Prager Becken	Klonk	52,55	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein	2,3	
KL 12	Prager Becken	Klonk	51,60	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein	1,0	0,1
KL 13	Prager Becken	Klonk	51,15	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein		
KL 14	Prager Becken	Klonk	50,60	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. Kalkstein		
KL 15	Prager Becken	Klonk	49,70	O-Silur, Pozáry-FM	Ludlow	421,0	2,0	du. karb. Tonstein	3,0	0,2
KL 16	Prager Becken	Klonk	43,50	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	0,4	
KL 17	Prager Becken	Klonk	47,30	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	1,8	
KL 17.5	Prager Becken	Klonk	46,50	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein		
KL 18	Prager Becken	Klonk	45,90	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein		
KL 19	Prager Becken	Klonk	45,30	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	1,5	0,4
KL 20	Prager Becken	Klonk	44,65	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	1,5	0,2
KL 21	Prager Becken	Klonk	42,90	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein		
KL 22	Prager Becken	Klonk	42,40	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein		
KL 23	Prager Becken	Klonk	41,85	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Tonstein	0,9	0,0
KL 24	Prager Becken	Klonk	41,42	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Tonstein		
KL 25	Prager Becken	Klonk	40,90	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	0,8	0,3
KL 26	Prager Becken	Klonk	40,55	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	0,4	0,6
KL 27	Prager Becken	Klonk	39,60	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	1,2	
KL 28	Prager Becken	Klonk	38,02	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	0,0	
KL 29	Prager Becken	Klonk	37,69	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein		
KL 30	Prager Becken	Klonk	36,53	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Tonstein	0,8	0,1
KL 31	Prager Becken	Klonk	36,25	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	1,6	0,1
KL 32	Prager Becken	Klonk	35,25	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein		
KL 33	Prager Becken	Klonk	34,75	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Tonstein	0,8	0,0
KL 34	Prager Becken	Klonk	33,75	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	0,4	0,4
KL 35	Prager Becken	Klonk	33,48	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein		
KL 36	Prager Becken	Klonk	33,08	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. karb. Tonstein	0,1	0,4
KL 37	Prager Becken	Klonk	32,30	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Tonstein	0,4	0,6
KL 38	Prager Becken	Klonk	30,10	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Tonstein	0,3	0,4
KL 39	Prager Becken	Klonk	29,70	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein		
KL 40	Prager Becken	Klonk	28,20	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	1,4	0,1
KL 41	Prager Becken	Klonk	27,58	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein		

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
KL 08			1,9	3,2	3,7	2,1	1,6	0,5	0,8	26,3	24,1		2,2			
KL 09			1,6	2,7	4,0	2,7	1,3	0,5								
KL 10			0,2	0,4	10,8	10,4	0,3	0,7								
KL 11			1,5	2,8	3,7	2,1	1,5	0,5	0,8	26,3	24,4	12,9	1,9	13,3	11,4	
KL 12	1,1	0,1	0,7	1,3	6,3	4,4	1,9	1,0	0,5	26,3	21,7	12,1	4,6	14,2	9,6	
KL 13			0,3	0,8	5,9	4,8	1,1	0,2								
KL 14			0,6	1,3	7,5	7,1	0,4	0,6								
KL 15	3,2	0,1	0,7	1,6	6,6	4,7	1,9	0,5	0,8	26,3	20,3	8,7	5,9	17,6	11,7	
KL 16			0,2	0,4	3,8	2,6	1,1	0,6	0,3	25,9	16,9		9,0			
KL 17			0,7	0,8	10,1	9,7	0,4	1,6	0,5	25,9	16,5	13,4	9,3	12,5	3,1	
KL 17.5				1,5	4,0	2,0	2,0	0,3								
KL 18			0,5	1,3	4,8	2,6	2,2	0,5								
KL 19	1,8	0,2	0,7	2,7	8,0	6,5	1,5	0,7	0,7	25,9	19,4	12,1	6,5	13,8	7,3	
KL 20	1,7	0,1	0,6	1,2	5,0	2,9	2,0	0,6	0,7	25,9	31,7	27,2	-5,9	-1,3	4,6	
KL 21			0,1	0,3	9,1	10,0	0,8	0,4								
KL 22			0,5	1,2	4,6	2,3	2,3	0,4								
KL 23	0,9	0,0	0,6	1,4	4,5	2,8	1,6	0,9	0,5	25,9	29,1	21,8	-3,2	4,1	7,3	
KL 24			0,5	0,9	3,6	1,9	1,7	0,6								
KL 25	1,1	0,3	0,3	0,8	10,2	9,6	0,6	1,6	0,3	25,9	25,8		0,1			
KL 26	1,1	0,6	0,4	1,0	5,4	3,3	2,1	0,6	0,4	25,9	18,9	28,4	7,0	-2,5	-9,5	
KL 27			0,8	1,8	8,9	7,9	1,0	1,4	0,4	25,9	22,5	18,3	3,4	7,6	4,2	
KL 28			0,4		7,2	6,0	1,3	0,4								
KL 29			0,5	0,9	5,0	3,0	2,0	0,6								
KL 30	0,8	0,1	0,2	0,5	4,7	3,0	1,6	0,4	0,6	25,9	24,2	28,1	1,7	-2,2	-3,9	
KL 31	1,7	0,0	0,8	1,5	4,9	2,4	2,5	0,6	0,7	25,9	18,9	10,3	6,9	15,6	8,7	
KL 32			0,5	1,0	5,1	3,1	1,9	0,7								
KL 33	0,8	0,1	0,5	0,9	4,3			0,7	0,5	25,9	26,1	26,7	-0,2	-0,8	-0,6	
KL 34	0,8	0,5	0,5	0,8	4,4	2,2	2,1	0,7	0,3	25,9	28,9		-3,0			
KL 35			0,2	0,1	10,4	9,8	0,7	0,2								
KL 36	0,5	0,7	0,5	1,0	5,3	2,8	2,5	0,9	0,1	25,9	27,7	21,3	-1,8	4,5	6,4	
KL 37	0,9	0,6	0,5	1,1	4,6	2,0	2,6	0,6	0,4	25,9	34,4	30,5	-8,6	-4,6	4,0	
KL 38	0,6	0,6	1,9	2,9	3,8	0,8	2,9	0,4	0,4	25,9	37,1		-11,2			
KL 39			0,5	2,1	9,7	8,4	1,3	0,3								
KL 40	1,5	0,1	0,9	2,4	8,8	8,1	0,7	1,6	0,4	25,9	22,0	16,1	3,9	9,8	6,0	
KL 41			0,1	0,0	10,5	10,9	0,3	0,7								

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
KL 42	Prager Becken	Klonk	26,65	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein		
KL 43	Prager Becken	Klonk	26,45	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	0,8	0,3
KL 45	Prager Becken	Klonk	25,64	O-Silur, Pozáry-FM	Pridoli	418,3	< 1 Ma	du. Kalkstein	0,4	0,1
KL 46	Prager Becken	Klonk	24,50	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. karb. Tonstein	4,6	
KL 47	Prager Becken	Klonk	24,25	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Kalkstein		
KL 48	Prager Becken	Klonk	21,30	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Kalkstein	0,4	0,5
KL 49	Prager Becken	Klonk	20,93	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. karb. Tonstein	3,7	0,6
KL 50	Prager Becken	Klonk	19,97	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Tonstein	0,6	1,0
KL 51	Prager Becken	Klonk	19,25	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. karb. Tonstein	1,6	0,0
KL 52	Prager Becken	Klonk	17,80	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. karb. Tonstein	1,4	
KL 53	Prager Becken	Klonk	16,75	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Kalkstein	0,3	0,1
KL 54	Prager Becken	Klonk	16,50	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Kalkstein	0,3	0,3
KL 55	Prager Becken	Klonk	14,32	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Kalkstein	0,2	0,0
KL 56	Prager Becken	Klonk	13,20	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. karb. Tonstein	0,6	0,1
KL 57	Prager Becken	Klonk	12,60	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. Kalkstein		
KL 58	Prager Becken	Klonk	10,02	U-Devon, Lochkov-FM	Lochkov	414,5	3,0	du. karb. Tonstein	0,0	0,0
MR16.II	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR26	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR32	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR41	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR42	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR58	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR59	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR63	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
MR67	Nord-Amerika	Mount Rundle	k.Ang.	O-Devon, Exshaw-FM	<i>expansa</i>	360,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
NA-9453-19	Nord-Amerika	New York State	k.Ang.	U-Givet, Hamilton Group	<i>hemiansatus</i>	385,8	< 1 Ma	Tonstein	0,2	0,6
NA-9453-20	Nord-Amerika	New York State	k.Ang.	U-Givet, Hamilton Group	<i>hemiansatus</i>	386,8	< 1 Ma	Tonstein	0,5	0,4
NA-9453-22	Nord-Amerika	New York State	k.Ang.	O-Eifel, Hamilton Group	<i>kockellianus</i>	387,9	< 1 Ma	Tonstein	0,1	6,1
NA-9453-23	Nord-Amerika	New York State	k.Ang.	O-Eifel, Hamilton Group	<i>kockellianus</i>	388,9	< 1 Ma	Tonstein	0,2	2,0
NA-9453-24	Nord-Amerika	New York State	k.Ang.	U-Givet, Hamilton Group	<i>hemiansatus</i>	385,8	< 1 Ma	Tonstein	0,4	
OHRS 5/10. II	Nord-Amerika	Ohio	482	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/15	Nord-Amerika	Ohio	463	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/22	Nord-Amerika	Ohio	433	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/25. II	Nord-Amerika	Ohio	421	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/29	Nord-Amerika	Ohio	369	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
KL 42			0,6	0,9	6,9		0,5									
KL 43	1,0	0,2	0,5	0,2	10,1		1,6	0,3	25,9	24,3	22,3	1,6	3,6	2,1		
KL 45	0,5	0,1	0,1	0,2	11,3	10,5	0,8	0,7	0,3	25,9	28,0	26,0	-2,2	-0,1	2,1	
KL 46			0,7	3,0	7,1	4,7	2,4	0,4	0,9	25,2	27,9		-2,7			
KL 47			0,4	1,0	8,4	7,1	1,3	1,5								
KL 48	0,8	0,6	0,2	0,5	9,5	8,4	1,1	1,6	0,2	25,2	29,5	31,4	-4,3	-6,2	-1,9	
KL 49	4,4	0,1	1,1	5,2	6,2	5,0	1,2	0,6	0,8	25,2	17,4	13,0	7,9	12,2	4,4	
KL 50	1,6	0,6	1,0	1,9	5,3			0,3	0,7	25,2	29,7	31,2	-4,5	-6,0	-1,6	
KL 51	1,6	0,0	0,5	1,0	7,5	5,8	1,7	1,2	0,5	25,2	28,2		-3,0			
KL 52			0,4	0,8	7,6	5,0	2,5	0,7	0,6	25,5	17,5	8,5	8,0	17,0	9,1	
KL 53	0,4	0,2	0,1	0,1	10,4	10,0	0,4	1,2	0,2	25,2	18,2	8,6	7,0	16,6	9,6	
KL 54	0,5	0,5	0,3	0,5	8,2	7,5	0,7	1,4	0,1	25,2	14,6	10,0	10,6	15,2	4,6	
KL 55	0,3	0,1	0,0	0,1	11,1	10,8	0,4	1,8	0,1	25,2	12,6	6,2	12,6	19,0	6,4	
KL 56	0,7	0,1	0,6	0,7	6,1	3,9	2,2	0,8	0,4	25,2	14,9	11,7	10,3	13,5	3,2	
KL 57			0,2	0,1	10,7	10,7	0,0	0,1								
KL 58	0,0	0,3	0,0	0,0	4,8	3,6	1,2	1,3	0,0	25,2	25,4	8,7	-0,2	16,5	16,7	-17,6
MR16.II			0,3	0,6	4,5			0,5		20,6	22,6	21,0	-2,0	-0,4	1,6	
MR26			0,4	0,4	3,9	0,0	3,9	0,2		20,6	23,2		-2,6			
MR32			0,0	0,1	2,6			0,4		20,6	35,0		-14,4			
MR41			0,1	0,2	5,1	10,3	5,1	0,3								
MR42			0,2	0,2	8,0			0,4		20,6		22,3		-1,7		
MR58																
MR59			0,1	0,2	4,0			1,3		20,6	18,7		1,9			
MR63			0,0	0,0	4,8	3,2	1,6	1,7		20,6	28,3		-7,7			
MR67			0,0	0,1	2,1			1,1								
NA-9453-19	0,7	0,8	0,1		6,5	4,1	2,4	0,3	0,3	21,2	39,5	46,9	-18,3	-25,7	-7,4	
NA-9453-20	0,9	0,4	0,1	1,1	6,5	3,4	3,1	0,2	0,7	21,2	49,0	47,5	-27,8	-26,3	1,5	
NA-9453-22	6,1	1,0	6,3		12,6	0,4	12,1	0,4	0,1	18,9	34,2	50,8	-15,2	-31,8	-16,6	
NA-9453-23	2,2	0,9	0,7		6,6	1,7	5,0	0,2	0,4	18,9	19,7	38,5	-0,8	-19,5	-18,7	
NA-9453-24			0,4	1,5	5,4	2,1	3,3	0,1	0,7							
OHRS 5/10. II			3,2	3,6	7,6	0,2	7,4	0,8		23,2	35,7	40,7	-12,5	-17,5	-5,0	
OHRS 5/15			3,0	3,6	6,8			0,8								
OHRS 5/22			3,2	3,5	4,3	0,0	4,3	0,8								
OHRS 5/25. II			1,6	2,0	7,7	0,3	7,4			23,2	33,2	35,3	-10,0	-12,1	-2,1	
OHRS 5/29			2,3	2,5	3,5	0,2	3,3	1,3								

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
OHRS 5/30	Nord-Amerika	Ohio	350	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/34	Nord-Amerika	Ohio	323	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/35	Nord-Amerika	Ohio	309	O-Devon, Three Lick Bed	<i>ob. postera</i>	362,3	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/36	Nord-Amerika	Ohio	303	O-Devon, Three Lick Bed	<i>ob. postera</i>	362,3	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/38	Nord-Amerika	Ohio	287,0	O-Devon, Cleveland-MB	<i>u. - mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/43	Nord-Amerika	Ohio	256,0	O-Devon, Cleveland-MB	<i>u. - mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/47	Nord-Amerika	Ohio	242,0	O-Devon, Cleveland-MB	<i>u. - mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/5	Nord-Amerika	Ohio	499	O-Devon, Huron-FM	<i>trachytera - marginifera</i>	364,5	2,5	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/50. II	Nord-Amerika	Ohio	229,0	O-Devon, Cleveland-MB	<i>u. - mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/54	Nord-Amerika	Ohio	99	U-Karbon, Sunbury Shale	<i>u. sulcata</i> , Tn1	356,3	1,8	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/56. II	Nord-Amerika	Ohio	94	U-Karbon, Sunbury Shale	<i>u. sulcata</i> , Tn1	356,3	1,8	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/58	Nord-Amerika	Ohio	89	U-Karbon, Sunbury Shale	<i>u. sulcata</i> , Tn1	356,3	1,8	du. Tonstein ⁴⁾		
OHRS 5/59	Nord-Amerika	Ohio	87	U-Karbon, Sunbury Shale	<i>u. sulcata</i> , Tn1	356,3	1,8	du. Tonstein ⁴⁾		
PAF 02	Rhein. Masse	Paffrath	520	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. karb. Tonstein	0,2	0,4
PAF 04	Rhein. Masse	Paffrath	509	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein		
PAF 09	Rhein. Masse	Paffrath	486	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,3	0,1
PAF 10	Rhein. Masse	Paffrath	481	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein		
PAF 13	Rhein. Masse	Paffrath	468	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein		
PAF 20	Rhein. Masse	Paffrath	442	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	1,3	0,5
PAF 25	Rhein. Masse	Paffrath	429	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,0	0,3
PAF 28	Rhein. Masse	Paffrath	407	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. karb. Tonstein	0,3	0,2
PAF 32	Rhein. Masse	Paffrath	391	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,3	0,5
PAF 35	Rhein. Masse	Paffrath	382	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. silt. Tonstein	0,6	0,2
PAF 39	Rhein. Masse	Paffrath	365	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,4	3,9
PAF 40	Rhein. Masse	Paffrath	362	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,1	0,9
PAF 46	Rhein. Masse	Paffrath	330	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,6	0,5
PAF 48	Rhein. Masse	Paffrath	320	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,3	0,4
PAF 50	Rhein. Masse	Paffrath	307	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,7	0,3
PAF 53	Rhein. Masse	Paffrath	294	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	du. Tonstein	0,7	0,4
PL 135.17	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. Kakstein	0,2	0,1
PL 135.225	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	Kalkstein	0,1	0,1
PL 144.53	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. Kalkstein		
PL 144.87	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. Kalkstein	0,5	0,4
PL 145.43	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. Kalkstein	0,3	0,1
PL 146.24	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. Kalkstein		

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
OHRS 5/30																
OHRS 5/34			1,1	1,7	4,8	0,4	4,4	1,1								
OHRS 5/35			1,3	1,6	3,8	0,2	3,6	1,1								
OHRS 5/36			1,1	1,8	5,2	0,1	5,0	0,8		21,2	39,8	37,0	-18,7	-15,8	2,9	
OHRS 5/38			1,5	2,1	8,3	0,1	8,2	0,7		21,2	40,7	36,6	-19,5	-15,4	4,1	
OHRS 5/43			1,3	1,4	7,3	0,0	7,4	0,5								
OHRS 5/47			2,6	2,8	9,7	0,0	10,1	0,7		21,2	45,0	45,9	-23,8	-24,7	-0,9	
OHRS 5/5			4,3	4,7	8,7			0,6								
OHRS 5/50. II			5,6	5,7	11,4					21,2	37,5		-16,3			
OHRS 5/54			1,9	2,0	10,4			1,0								
OHRS 5/56. II			2,4	2,5	7,6					20,3	44,9	42,8	-24,6	-22,5	2,1	
OHRS 5/58			3,3	3,5	9,4	0,0	9,5	0,9								
OHRS 5/59			3,2	3,6	5,8	0,0	6,0	1,3		20,3	56,7	55,8	-36,4	-35,4	0,9	
PAF 02	0,6	0,7	0,1		7,1	4,6	2,6	0,7	0,2	22,3	21,9	18,9	0,5	3,5	3,0	
PAF 04			0,1		7,5	2,0	5,5	0,5								
PAF 09	0,4	0,3	0,3		4,7	3,3	1,4	0,6	0,3	22,3	37,5	36,6	-15,2	-14,3	0,9	
PAF 10			0,2		4,2	1,9	2,3	0,8								
PAF 13			0,4		4,4	2,8	1,6	0,4								
PAF 20	1,9	0,3	1,0	2,3			0,2	0,5	0,7	22,3	1,4	-4,8	20,9	27,1	6,2	
PAF 25	0,3	0,9	0,2	0,4			0,9	0,9	0,0	22,3	40,0	50,4	-17,7	-28,1	-10,4	
PAF 28	0,4	0,4	0,1		6,4	4,1	2,3	1,5	0,1	22,3	38,7	39,7	-16,4	-17,3	-1,0	
PAF 32	0,7	0,6	0,6		4,2	1,9	2,2	2,6	0,1	22,9	49,5	45,6	-26,6	-22,7	3,9	
PAF 35	0,8	0,3	0,5	0,9			1,4	0,7	0,4	22,3	47,4	45,5	-25,1	-23,2	1,9	
PAF 39	4,3	0,9	2,3	6,6			3,0	1,9	0,2	22,3	48,8	53,9	-26,5	-31,6	-5,1	
PAF 40	0,9	0,9	0,5		5,2	3,0	2,2	2,2	0,0	22,9	49,2	53,0	-26,3	-30,0	-3,8	
PAF 46	1,1	0,5	0,8	1,2			1,1	1,4	0,3	22,3	35,7	34,4	-13,4	-12,1	1,2	
PAF 48	0,8	0,6	0,4		3,8	2,8	1,0	2,0	0,1	22,3	37,6	36,5	-15,2	-14,2	1,1	
PAF 50	1,0	0,3	0,4				2,5	1,0	0,4	22,3	28,7	29,1	-6,4	-6,8	-0,4	
PAF 53	1,1	0,3	0,5					0,7	0,5	22,3	36,8	34,8	-14,4	-12,5	2,0	
PL 135.17	0,3	0,3	0,0		9,4	8,7	0,7	1,5	0,1	22,8	33,9	16,7	-11,2	6,1	17,3	
PL 135.225	0,2	0,4	0,0		9,7	8,9	0,8	0,1	0,5	23,5	29,0		-5,4			
PL 144.53			0,0	0,0												
PL 144.87	0,9	0,5	0,3	0,9	10,3	10,0	0,3	1,7	0,2	22,9	38,9	22,9	-16,0	0,1	16,1	
PL 145.43	0,4	0,3	0,1	0,1	10,7	10,2	0,5	1,5	0,1	22,9	30,4	26,1	-7,5	-3,1	4,3	
PL 146.24			0,0	0,4	11,9			1,5								

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
PL 146.42	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. Kalkstein	0,2	0,1
PL 179.2	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. karb. Tonstein	0,3	0,1
PL 180	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>o. rhenana - m. triangularis</i>	373,5	1,5	du. karb. Tonstein	0,6	0,2
PL 221	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>expansa - praesulcata</i>	360,0	2,0	Kalkstein	0,1	0,0
PL 222	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>expansa - praesulcata</i>	360,0	2,0	du. Kalkstein	0,5	0,1
PL 224	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>expansa - praesulcata</i>	360,0	2,0	du. Kalkstein	0,2	0,1
PL 226	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>expansa - praesulcata</i>	360,0	2,0	du. Plattenkalk	0,1	0,3
PL 242 1.1	Malopolska Massiv	Kowala		O-Devon	<i>expansa - praesulcata</i>	360,0	2,0	du. karb. Tonstein	0,1	0,0
PL 404	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein	0,0	0,0
PL 406	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein	0,0	0,0
PL 407	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein	0,0	0,0
PL 408	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein	0,0	0,0
PL 408 P	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	Tonst. m. Phosph.-Konkret.		
PL 413	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein	0,0	0,1
PL 414	Malopolska Massiv	Kowala		U-Karb on	Lieg. Alaunschiefer	352,3	3,3	du. Tonstein		
PL 703	Malopolska Massiv	Kielce		O-Silur	Pridoli	418,3	< 1 Ma	Tonstein	0,0	0,0
PL 804	Malopolska Massiv	Pragowiec		O-Silur	Ludlow	421,0	2,0	du. Tonstein	0,3	0,7
PL 805	Malopolska Massiv	Pragowiec		O-Silur	Ludlow	421,0	2,0	du. Tonstein		
PL 806	Malopolska Massiv	Pragowiec		O-Silur	Ludlow	421,0	2,0	du. Tonstein	0,1	0,8
PL-ZD0	Sudeten	Zdanow	96,4	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD1	Sudeten	Zdanow	96,6	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD10	Sudeten	Zdanow	99,0	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD11	Sudeten	Zdanow	99,5	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD12	Sudeten	Zdanow	100,6	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD2	Sudeten	Zdanow	96,8	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD3	Sudeten	Zdanow	97,4	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD4	Sudeten	Zdanow	98,1	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD5	Sudeten	Zdanow	98,3	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD6	Sudeten	Zdanow	98,5	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD7	Sudeten	Zdanow	98,6	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD8	Sudeten	Zdanow	98,7	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
PL-ZD9	Sudeten	Zdanow	98,8	S/D-Grenze	S/D-Grenze	417,5	< 1 Ma	k.A.		
SC 47	USA	Guadalupian Mnts.		Kungurian	<i>M. idahoensis</i>	272,6	< 1 Ma	Kalkstein	0,2	0,1
SC 54	USA	Guadalupian Mnts.		Roadian	<i>J. nankingensis</i>	272,4	< 1 Ma	Kalkstein		
SC 60	USA	Guadalupian Mnts.		Roadian	<i>J. nankingensis</i>	271,9	< 1 Ma	Kalkstein		

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
PL 146.42	0,4	0,4	0,0		13,2	7,9	5,3	0,2	0,5	23,6	23,6	18,3	0,1	5,3	5,3	
PL 179.2	0,4	0,3	0,1		7,9	6,3	1,6	2,6	0,1	22,9	41,5		-18,6			
PL 180	0,9	0,2	0,9		7,9	5,2	2,7	0,6	0,5	22,9	31,0	18,0	-8,1	4,9	13,0	
PL 221	0,1	0,3	0,0	0,0	11,6	10,7	0,9	0,3	0,1	23,2	14,0	10,7	9,2	12,5	3,3	
PL 222	0,6	0,2	0,1	0,4	9,5	6,0	3,8	1,2	0,3	23,2	17,5	11,9	5,7	11,3	5,6	
PL 224	0,3	0,2	0,1		9,2	7,1	2,2	0,2	0,5	23,2	23,2	21,7	0,0	1,5	1,5	
PL 226	0,4	0,7	0,2		9,0	6,6	2,4	1,1	0,1	23,2	26,5	22,2	-3,3	1,0	4,3	
PL 242 1.1	0,1	0,2			5,9			1,3	0,1	21,6	37,8	30,6	-16,2	-9,0	7,2	
PL 404	0,0	1,0	0,1		3,9					19,6		33,0		-13,4		
PL 406	0,0	1,0	0,0	0,0	2,5	0,7	1,8	0,9	0,0	19,6		23,0		-3,4		
PL 407	0,0	0,9	0,0			0,0		0,3	0,0	19,6		22,9		-3,4		
PL 408	0,0	0,9	0,0	0,1	2,5	0,0	2,5	1,0	0,0	19,6	23,6	24,6	-4,0	-5,0	-1,0	
PL 408 P			0,3		2,3	0,0	2,2	1,0								
PL 413	0,1	0,9	0,1		3,7			0,1	0,1	19,6	18,3	22,0	1,3	-2,4	-3,6	
PL 414			0,3													
PL 703	0,0	0,1	0,0		0,1	0,0	0,1	2,5	0,0	25,9	28,5	25,2	-2,6	0,7	3,3	
PL 804	0,9	0,7			3,1	1,5	2,5	0,8	0,2	26,4	43,4	45,8	-17,0	-19,4	-2,4	
PL 805						1,2		1,2								
PL 806	0,9	0,9	0,6		2,4	0,7	1,7	0,5	0,2	26,4	41,9	39,2	-15,4	-12,8	2,6	
PL-ZD0			0,2													
PL-ZD1			0,5													
PL-ZD10			0,2													
PL-ZD11			0,2													
PL-ZD12			0,1							25,8	47,4		-21,6			
PL-ZD2			0,8							25,8	46,8		-21,0			
PL-ZD3			0,2							25,8	37,0		-11,2			
PL-ZD4			0,2							25,8	45,3		-19,5			
PL-ZD5			0,2							25,8	37,6		-11,8			
PL-ZD6			0,1							25,8	44,0		-18,2			
PL-ZD7			0,2							25,8	42,9		-17,1			
PL-ZD8			0,2							25,8	43,7		-17,9			
PL-ZD9			0,1							25,8	43,0		-17,2			
SC 47	0,3	0,3		0,2		8,2				12,5	35,1	28,7	-22,6	-16,2	6,4	
SC 54				0,0		10,3										
SC 60						11,2										

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
SP-Finefrau	Rhein. Masse	Siepen	k. Ang.	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	du. Tonstein	1,1	3,0
SP-Finefrau 2.1	Rhein. Masse	Siepen	k. Ang.	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	du. Tonstein	0,4	
SP-Finefrau 2.2	Rhein. Masse	Siepen	k. Ang.	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	du. Tonstein	0,3	2,9
SP-Plaßhof	Rhein. Masse	Siepen	k. Ang.	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	du. Tonstein	0,1	0,0
SP-Sarnsbank N	Rhein. Masse	Siepen	k. Ang.	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	du. Tonstein	0,8	3,1
ST 1505	Rhein. Masse	Schwalmtal	1505	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	du. Tonstein	0,0	2,0
ST 1514	Rhein. Masse	Schwalmtal	1514	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	du. Tonstein	0,6	3,2
ST 1515	Rhein. Masse	Schwalmtal	1515	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	du. Tonstein	0,1	0,0
ST 1519	Rhein. Masse	Schwalmtal	1519	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	du. Tonstein	0,3	0,0
ST 1525	Rhein. Masse	Schwalmtal	1525	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	du. Tonstein	0,0	0,0
ST 1560	Rhein. Masse	Schwalmtal	1560	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,8	2,0
ST 1568.1	Rhein. Masse	Schwalmtal	1568	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,5	2,6
ST 1568.2	Rhein. Masse	Schwalmtal	1568	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,1	2,2
ST 1569	Rhein. Masse	Schwalmtal	1569	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,7	2,0
ST 1570	Rhein. Masse	Schwalmtal	1570	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,1	1,9
ST 1573	Rhein. Masse	Schwalmtal	1573	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,2	2,7
ST 1578	Rhein. Masse	Schwalmtal	1578	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. karb. Tonstein	0,5	1,0
ST 1584	Rhein. Masse	Schwalmtal	1584	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,4	1,2
ST 1589	Rhein. Masse	Schwalmtal	1589	O-Karbon	Namur A	322,3	3,3	du. Tonstein	0,2	3,2
ST 1616	Rhein. Masse	Schwalmtal	1616	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,1	4,8
ST 1624	Rhein. Masse	Schwalmtal	1624	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,5	0,2
ST 1625	Rhein. Masse	Schwalmtal	1625	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,3	5,7
ST 1626	Rhein. Masse	Schwalmtal	1626	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein		
ST 1630	Rhein. Masse	Schwalmtal	1630	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,3	3,1
ST 1636	Rhein. Masse	Schwalmtal	1636	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,6	1,3
ST 1640	Rhein. Masse	Schwalmtal	1640	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,6	0,6
ST 1642	Rhein. Masse	Schwalmtal	1642	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,5	0,7
ST 1646	Rhein. Masse	Schwalmtal	1646	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,4	2,0
ST 1651	Rhein. Masse	Schwalmtal	1651	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,1	5,3
St 1656	Rhein. Masse	Schwalmtal	1656	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,1	0,5
ST 1661	Rhein. Masse	Schwalmtal	1661	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. karb. Tonstein	1,5	
ST 1670.A	Rhein. Masse	Schwalmtal	1670	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. karb. Tonstein	0,1	
ST 1670.B	Rhein. Masse	Schwalmtal	1670	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,2	3,9
ST 1674	Rhein. Masse	Schwalmtal	1674	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Tonstein	0,6	0,4
ST 1681	Rhein. Masse	Schwalmtal	1681	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. karb. Tonstein	0,6	0,4

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
SP-Finefrau	4,1	0,7	5,4	4,9	8,5	0,1	8,4	0,5	0,6	14,7	12,7	14,1	2,0	0,6	-1,4	
SP-Finefrau 2.1			4,1	3,8	3,7	1,0	2,7	0,7	0,3	14,8	30,1	31,3	-15,3	-16,5	-1,2	
SP-Finefrau 2.2	3,2	0,9	2,7	3,1	3,5	1,6	2,0	1,8	0,1	0,0						
SP-Plaßhof	0,1	0,4	0,1	0,1	1,5	0,1	1,4	0,9	0,1	14,7	5,0	4,4	9,7	10,3	0,6	
SP-Sarnsbank N	3,8	0,8	4,5	5,6	2,1	0,1	2,1	1,2	0,4	14,8	49,7	49,3	-34,9	-34,5	0,4	
ST 1505	2,0	1,0	0,0	0,1	0,9	0,1	0,8	1,0	0,0	14,8	27,2	29,5	-12,4	-14,7	-2,3	
ST 1514	3,8	0,8	4,9					0,9	0,4	14,8	42,3	36,6	-27,5	-21,8	5,7	
ST 1515	0,1	0,0	0,0	0,0	1,0	0,1	0,9	0,5	0,2	14,8	23,1	27,1	-8,3	-12,3	-4,0	
ST 1519	0,3	0,0	0,0		1,3	0,0	1,2	1,7	0,1	14,8		20,3		-5,5		
ST 1525	0,1	0,4	0,0		1,0	0,1	0,9	0,5	0,1	14,8	27,9		-13,1			
ST 1560	2,8	0,7	3,4	4,1	0,9	0,0	0,9	1,1	0,4	14,3	34,7	32,0	-20,4	-17,8	2,7	
ST 1568.1	3,1	0,8								14,3	47,1	48,4	-32,9	-34,2	-1,3	
ST 1568.2	2,4	0,9	2,1							14,3	29,5	29,0	-15,2	-14,8	0,5	
ST 1569	2,7	0,7	0,0		1,9	0,1	1,8	0,9	0,4	14,3	45,9	46,0	-31,6	-31,7	-0,1	
ST 1570	2,0	1,0	1,6	3,5	4,4	0,9	3,5	1,1	0,1	14,3	33,8	44,9	-19,6	-30,6	-11,0	
ST 1573	2,9	0,9	2,4		5,1	0,9	4,2	1,7	0,1	14,3	48,2	45,3	-33,9	-31,0	2,9	
ST 1578	1,6	0,7	1,3	2,4	10,4	4,1	6,3	4,7	0,1	14,3	47,5	46,6	-33,2	-32,4	0,8	
ST 1584	1,6	0,8	2,2	4,7	3,2	0,8	2,5	1,7	0,2	14,3	29,9	31,0	-15,6	-16,8	-1,1	
ST 1589	3,4	0,9	4,2					1,0	0,1	14,3	15,3	10,4	-1,1	3,9	5,0	
ST 1616	4,9	1,0	4,6	6,4	4,7	1,1	3,6	3,4	0,0	14,4	19,8	23,1	-5,5	-8,7	-3,3	
ST 1624	0,7	0,3	0,1	0,8	5,6	2,0	3,6	0,3	0,6	14,4	40,8	36,2	-26,5	-21,8	4,6	
ST 1625	6,0	1,0	5,3	8,7	4,7	1,6	3,1	0,8	0,2	14,4	29,9	28,6	-15,5	-14,2	1,3	
ST 1626				3,0	6,2					0,0						
ST 1630	3,4	0,9	2,0	5,2	5,8	1,7	4,0	1,1	0,2	14,4	46,7	49,5	-32,3	-35,2	-2,8	
ST 1636	1,9	0,7	1,0	2,9	6,9	3,0	3,9	1,1	0,3	14,4	51,5	48,4	-37,1	-34,1	3,1	
ST 1640	1,2	0,5	0,5	1,5	3,4	1,6	1,8	0,2	0,7	14,4	50,0		-35,6			
ST 1642	1,2	0,6	0,7	1,7	4,7	3,2	1,5	0,2	0,7	14,4	52,1	50,8	-37,8	-36,5	1,3	
ST 1646	2,4	0,8	1,8	3,3	3,9	1,7	2,2	0,2	0,7	14,4	45,6	42,2	-31,2	-27,8	3,4	
ST 1651	5,3	1,0	4,7		4,6	1,3	3,3	0,1	0,3	14,4	38,7	39,3	-24,4	-24,9	-0,5	
St 1656	0,6	0,9	0,8	1,5	4,5	2,5	2,0	0,5	0,1	14,4	40,4	41,6	-26,0	-27,2	-1,2	
ST 1661			0,1		5,9	3,1	2,8	0,7	0,6	14,4	44,1	38,6	-29,7	-24,3	5,4	
ST 1670.A				3,7	6,3	2,1	4,1									
ST 1670.B	4,1	0,9			10,4	1,6	8,8	0,3	0,3	14,4	46,8	51,6	-32,4	-37,2	-4,8	
ST 1674	1,0	0,4	0,1		8,2	1,9	6,2	0,2	0,7	14,4	38,1	31,8	-23,7	-17,4	6,3	
ST 1681	0,9	0,4	0,4	1,1	4,3	2,7	1,7	0,5	0,5	14,4	41,0	37,3	-26,7	-23,0	3,7	

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
ST 1686	Rhein. Masse	Schwalmtal	186	U-Karbon	O-Visé 3c	329,3	2,8	du. Kalkstein	0,1	0,9
ST 1690	Rhein. Masse	Schwalmtal	1690	U-Karbon	O-Visé 3b	334,3	2,3	Kalkstein	0,0	
ST 1694	Rhein. Masse	Schwalmtal	1694	U-Karbon	O-Visé 3b	334,3	2,3	Kalkstein	0,0	0,0
ST 1695	Rhein. Masse	Schwalmtal	1695	U-Karbon	O-Visé 3b	334,3	2,3	du. Tonstein	0,7	0,0
ST 1713	Rhein. Masse	Schwalmtal	1713	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. Tonstein		
ST 1718	Rhein. Masse	Schwalmtal	1718	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. Tonstein	0,1	3,3
ST 1741	Rhein. Masse	Schwalmtal	1741	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	Kalkstein	0,0	0,0
ST 1744	Rhein. Masse	Schwalmtal	1744	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. Kalkstein	0,1	
ST 1748	Rhein. Masse	Schwalmtal	1748	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. Kakstein	0,0	0,2
ST 1752	Rhein. Masse	Schwalmtal	1752	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. ton. Kalkstein	0,1	0,5
ST 1758 G	Rhein. Masse	Schwalmtal	1758	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. ton. Kalkstein	0,1	0,4
ST 1762	Rhein. Masse	Schwalmtal	1762	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	Kalkstein	0,0	0,1
ST 1766	Rhein. Masse	Schwalmtal	1766	U-Karbon	U-Visé 1b	342,5	1,0	du. Tonstein	0,3	1,2
SüSi 263.6	Rhein. Masse	Süchtein-Sittard	263,6	O-Devon	O-Famenne (praesulcata?)	358,9	< 1 Ma	Tonstein	0,1	0,0
VB 13	Rhein. Masse	Velbert 1	13	U-Karbon	U-Visé	343,5	2,0	Kalkstein	0,0	0,0
VB 24	Rhein. Masse	Velbert 1	24	U-Karbon	U-Visé	343,5	2,0	Tonstein		
VB 32	Rhein. Masse	Velbert 1	32	U-Karbon	U-Visé	343,5	2,0	Tonstein	0,0	0,0
VB 38	Rhein. Masse	Velbert 1	38	U-Karbon	Tournai	354,3	6,3	du. kalkstein	0,0	0,0
VB 50	Rhein. Masse	Velbert 1	50	U-Karbon	Tournai	354,3	6,3	du. kalkstein		
VB 59	Rhein. Masse	Velbert 1	59	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. kalkstein	0,0	
VB 66	Rhein. Masse	Velbert 1	66	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. kalkstein		
VB 74	Rhein. Masse	Velbert 1	74	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Tonstein	0,0	0,0
VB 78	Rhein. Masse	Velbert 1	78	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Tonstein	0,1	0,1
VB 84	Rhein. Masse	Velbert 1	84	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Kalkstein	0,0	0,0
VB 90	Rhein. Masse	Velbert 1	90	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Kalkstein	0,1	0,1
VB 94	Rhein. Masse	Velbert 1	94	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Kalkstein	0,1	0,0
VB 100	Rhein. Masse	Velbert 1	100	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Tonstein		
VB 104	Rhein. Masse	Velbert 1	104	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,1	0,1
VB 108	Rhein. Masse	Velbert 1	108	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	Kalkstein	0,1	1,1
VB 114	Rhein. Masse	Velbert 1	114	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Tonstein	0,1	0,1
VB 118	Rhein. Masse	Velbert 1	118	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	Tonstein	0,0	0,3
VB 122	Rhein. Masse	Velbert 1	122	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,1	3,4
VB 128	Rhein. Masse	Velbert 1	128	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,3	0,5
VB 134	Rhein. Masse	Velbert 1	134	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	du. Tonstein	0,2	0,2
VB 136	Rhein. Masse	Velbert 1	136	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,1	0,3

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
ST 1686	1,0	0,9	0,2		9,9	9,1	0,8	1,7	0,0	14,4	48,7	53,2	-34,3	-38,9	-4,5	
ST 1690			0,0	0,0	11,8	11,3	0,5	0,3	0,1							
ST 1694	0,0	0,1	0,0	0,0	12,6	11,4	1,1	1,6	0,0	14,4	46,2	16,8	-31,9	-2,5	29,4	
ST 1695	0,7	0,0	2,6			0,0		1,4	0,3	14,4	51,5	50,7	-37,2	-36,3	0,9	
ST 1713			1,6	2,6	4,8	0,5	4,3	0,2								
ST 1718	3,4	1,0	1,9	4,3	6,3	1,6	4,6	0,9	0,1	16,5	37,6	31,9	-21,1	-15,4	5,8	
ST 1741	0,0	0,4	0,1	0,0	2,1	2,1	0,0	0,4	0,0	16,5	38,1	37,9	-21,6	-21,4	0,2	
ST 1744			0,0	0,1	10,9	10,0	0,9	1,5	0,1	16,5	15,4		1,1			
ST 1748	0,2	1,0	0,0	0,0	12,0	11,6	0,3	0,2	0,0	16,5	2,9	10,8	13,6	5,7	-7,9	
ST 1752	0,7	0,8	0,0		5,8	5,1	0,7	0,2	0,4	16,5	19,9	14,8	-3,4	1,7	5,1	
ST 1758 G	0,5	0,9	0,0	0,2	10,9	8,4	2,5	1,6	0,0	16,5	32,8	23,5	-16,3	-6,9	9,4	8,5
ST 1762	0,1	0,8	0,0		12,8	11,6	1,2	0,4	0,0	16,5	17,9	19,4	-1,4	-2,9	-1,5	
ST 1766	1,6	0,8	1,5	2,1	5,6	0,2	5,5	0,2	0,6	16,5	38,3	32,7	-21,8	-16,2	5,6	
SüSi 263.6	0,1	0,2	0,0	0,0	1,5	0,8	0,6	1,2	0,0	21,2	20,5	21,9	0,7	-0,7	-1,4	
VB 13	0,0	0,2	0,0	0,0	11,5	11,3	0,1	0,5	0,0	14,4	34,1		-19,7			
VB 24			0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,5								
VB 32	0,0	0,4	0,0	0,0	11,5	0,2	11,3	2,1		16,5	32,4		-15,9			
VB 38	0,0	0,0	0,0	0,0		11,3		2,1	0,0	19,6	5,1		14,5			
VB 50			0,0		10,6	11,1	0,0	0,4								
VB 59			0,0	0,0	12,7	11,4	1,3	0,9	0,0	19,6	16,4		3,2			
VB 66			0,0	0,0	11,4	11,8	0,0	2,2								
VB 74	0,0	0,9	0,0	0,0				2,1	0,0	19,6	9,2	17,4	10,4	2,2	-8,2	
VB 78	0,1	0,6	0,8		1,7	0,9	0,8	0,4	0,1	19,6	52,6	51,2	-33,0	-31,6	1,3	
VB 84	0,0	0,1	0,0	0,0	12,5	11,4	1,1	2,1	0,0							
VB 90	0,1	0,6	0,0		1,7	0,8	0,9	0,8	0,1	19,6	27,9	31,2	-8,3	-11,6	-3,3	
VB 94	0,1	0,0														
VB 100					2,1	0,8	1,4									
VB 104	0,2	0,7			5,4	4,1	1,3	0,6	0,1	21,2	37,8	35,6	-16,6	-14,4	2,2	
VB 108	1,2	0,9	0,6		10,9	10,4	0,5	2,4	0,0	21,2	48,1	52,2	-26,9	-31,0	-4,1	
VB 114	0,2	0,7	0,1	0,1	3,2	2,2	0,9	0,8	0,1	21,2	36,4	37,9	-15,2	-16,7	-1,5	
VB 118	0,3	0,9	0,2	0,4	2,8	2,2	0,6	1,1	0,0	21,2	8,3	11,6	12,9	9,6	-3,3	
VB 122	3,5	1,0		4,8	4,6	3,9	0,7	1,4	0,1	21,2		29,9		-8,7		11,0
VB 128	0,8	0,7	0,5	0,9	6,1	4,8	1,3	1,6	0,1	21,2	49,9	50,7	-28,7	-29,5	-0,8	
VB 134	0,4	0,6				1,5		0,8	0,2	21,2		51,3		-30,1		
VB 136	0,4	0,8			4,3	3,4	1,0	1,2	0,0	21,2	48,8	54,5	-27,6	-33,3	-5,7	

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	Großreg. Herkunft	Lokalität/ Bohrung	Teufe [m] ¹⁾	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	Lithologie	CRS [Gew.-%]	OBS [Gew.-%]
VB 146	Rhein. Masse	Velbert 1	146	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,2	0,5
VB 150	Rhein. Masse	Velbert 1	150	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,0	0,7
VB 174	Rhein. Masse	Velbert 1	174	U-Karbon	Wocklum - Dasberg	360,0	2,0	karb. Tonstein	0,1	0,2
WV 5/1	Nord-Amerika	West-Virginia	3371	O-Devon, Rhinestreet-Hor.	<i>hassi - jamaiae</i>	377,0	1,1	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/10	Nord-Amerika	West-Virginia	k. Ang.	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/12	Nord-Amerika	West-Virginia	2940	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/16	Nord-Amerika	West-Virginia	2735	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/17	Nord-Amerika	West-Virginia	k. Ang.	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/18	Nord-Amerika	West-Virginia	2674	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/2	Nord-Amerika	West-Virginia	3334	O-Devon, Rhinestreet-Hor.	<i>hassi - jamaiae</i>	377,0	1,1	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/25	Nord-Amerika	West-Virginia	k. Ang.	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/3	Nord-Amerika	West-Virginia	3335	O-Devon, Rhinestreet-Hor.	<i>hassi - jamaiae</i>	377,0	1,1	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/38	Nord-Amerika	West-Virginia	k. Ang.	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/4	Nord-Amerika	West-Virginia	3938	O-Devon, Pipe Creek-Hor.	<i>linguiformis</i>	373,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/5	Nord-Amerika	West-Virginia	3139	O-Devon, Pipe Creek-Hor.	<i>linguiformis</i>	373,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/6	Nord-Amerika	West-Virginia	3140	O-Devon, Pipe Creek-Hor.	<i>linguiformis</i>	373,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/7	Nord-Amerika	West-Virginia	3085	O-Devon, Hanover-Hor.	<i>linguiformis</i>	373,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/8	Nord-Amerika	West-Virginia	3086	O-Devon, Hanover-Hor.	<i>linguiformis</i>	373,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 5/9	Nord-Amerika	West-Virginia	3039	O-Devon, Huron-Hor.	<i>triangularis</i>	372,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 6/7	Nord-Amerika	West-Virginia	7428	Mi-Devon, Marcellus-Hor.	<i>kockeelianus</i>	387,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/1	Nord-Amerika	West-Virginia	6622	Mi-Devon, Marcellus-Hor.	<i>kockeelianus</i>	387,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/12	Nord-Amerika	West-Virginia	6532	Mi-Devon, Mohantango	<i>u. varcus</i>	384,3	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/16	Nord-Amerika	West-Virginia	6501	Mi-Devon, Geneso	<i>disparilis</i>	381,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/19	Nord-Amerika	West-Virginia	6493	Mi-Devon, Geneso	<i>disparilis</i>	381,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/22	Nord-Amerika	West-Virginia	6486	Mi-Devon, Geneso	<i>disparilis</i>	381,4	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/26	Nord-Amerika	West-Virginia	6431	O-Devon, Middlesex-FM	<i>transistans</i>	379,3	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/29	Nord-Amerika	West-Virginia	6420	O-Devon, Middlesex-FM	<i>transistans</i>	379,3	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/33	Nord-Amerika	West-Virginia	6413	O-Devon, Middlesex-FM	<i>transistans</i>	379,3	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/34	Nord-Amerika	West-Virginia	6309	O-Devon, Rhinestreet-Hor.	<i>hassi - jamaiae</i>	377,0	1,1	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/5	Nord-Amerika	West-Virginia	6591	Mi-Devon, Marcellus-Hor.	<i>kockeelianus</i>	387,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		
WV 7/9	Nord-Amerika	West-Virginia	6572	Mi-Devon, Marcellus-Hor.	<i>kockeelianus</i>	387,9	< 1 Ma	du. Tonstein ⁴⁾		

Anhang 1a: Eigene Daten. Probencharakteristika, Gesteinsanalysen (S, TC, TIC, TOC, S, Fe, Schwefelisotopie)

Proben- bezeichnung	TS (CRS+OBS) [Gew.-%]	OBS- Anteil	S _{bio} (1000°C) [Gew.-%]	TS (1350°C) [Gew.-%]	TC [Gew.-%]	TIC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%] - berechnet n. Gl. 5.1	Fe _{HCl} [Gew.-%]	DOP - berechnet n. Gl. 5.6	δ ³⁴ S _{SSS} [‰] ³⁾	Δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	Δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	δ ³⁴ S _{CRS} [‰]	δ ³⁴ S _{OBS} [‰]	Δ _{Diag} [‰]	δ ³⁴ S _{AVS} [‰]
VB 146	0,6	0,7	0,3		3,9	2,9	1,0	0,8	0,1	21,2	49,5	47,9	-28,4	-26,8	1,6	
VB 150	0,7	0,9	0,6	1,0	3,9	3,4	0,4	1,0	0,0	21,2	46,6	53,5	-25,4	-32,3	-6,9	
VB 174	0,3	0,7	0,3		2,1	1,0	1,1	0,8	0,1	21,2		50,9		-29,7		
WV 5/1			2,9	3,0	12,5		12,7	0,6		22,4	52,2		-29,8			-29,8
WV 5/10							7,6			23,2		40,5		-17,3		-30,8
WV 5/12			2,6	2,8	6,1		6,8	0,8								-30,0
WV 5/16			2,6	2,8	5,4		5,2	0,8		23,2	37,0		-13,8			-30,1
WV 5/17							0,6									
WV 5/18			2,7	3,0	2,6		3,7	1,8								-29,9
WV 5/2			2,0	2,1	6,7		1,5	0,7		22,5	40,4	43,1	-17,8	-20,5	-2,7	-30,6
WV 5/25										23,2		35,2		-12,0		
WV 5/3			1,3	1,5	5,1		7,4	0,5								-30,9
WV 5/38										23,2		38,3		-15,1		
WV 5/4			3,9	4,8	4,8		0,4	1,8								-26,7
WV 5/5			0,8	1,4	1,0		1,1	1,6		22,9	14,3		8,6			-25,9
WV 5/6			1,3	1,6	1,6		1,5	1,5								-25,9
WV 5/7			0,0	0,0	2,3		0,1	2,5								
WV 5/8			0,0	0,0	0,7		0,2	3,5		22,9	38,7		-15,8			
WV 5/9			1,0	1,3	11,3		10,9	1,1								-26,7
WV 6/7			1,6	2,2	3,4			0,8		19,9	44,8	47,2	-24,9	-27,3	-2,5	
WV 7/1			2,5	4,5	12,6	0,0	14,2	0,1								-25,1
WV 7/12			0,2	0,4	4,3	3,1	1,2	1,1		21,8	49,7	46,1	-27,8	-24,3	3,6	-27,9
WV 7/16			3,5	4,0	4,9		4,4	1,2		21,8		35,8		-14,0		-28,1
WV 7/19			0,6	1,3	3,9		3,6	1,1		21,8	26,8	29,8	-5,0	-7,9	-2,9	-26,7
WV 7/22			0,5	1,0	3,3		3,2	1,0								
WV 7/26			2,0	2,2	2,8		2,7									
WV 7/29			3,0	3,4	2,3		2,8	1,5		22,0	38,3	36,8	-16,3	-14,8	1,5	
WV 7/33			2,1	2,3	3,4		5,0	1,1								-29,4
WV 7/34			1,4	1,7	2,1		2,0	1,0		22,4	38,5	37,0	-16,1	-14,6	1,5	
WV 7/5			3,7	4,0	8,5		8,3	0,2		19,9	39,3	34,6	-19,4	-14,7	4,7	-29,5
WV 7/9			0,4	0,8	3,3	2,4	0,9	1,0								

Anhang 1b: Eigene Daten. Gesteinsanalysen der Haupt- und Nebenelemente. Elemente in ppm, Oxyde in %.

Proben- bezeichnung	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Aba 10	1,1	0,2	0,5	0,5	1,2	6,4	1	1443	0,1	0,1	1,7	22	0,1	7,3	3,8	5,0	7,5	1,0	3,5	0,6	0,3	0,7	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,4
Aba 15	1,1	0,3	0,5	0,5	0,6	3,9	1	1538	0,1	0,5	1,4	10	0,1	6,0	2,2	2,9	3,6	0,6	1,8	0,4	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2
Aba 73	1,6	0,3	1,8	0,5	0,7	7,4	1	1278	0,1	1,3	0,3	6	0,1	9,2	4,6	4,5	8,7	1,2	5,1	1,0	0,3	0,9	0,1	0,6	0,2	0,3	0,1	0,3
Aba 93	1,9	0,5	2,0	0,5	1,3	11,1	1	839	0,1	1,0	0,4	10	0,1	14,6	4,9	5,2	10,6	1,4	5,7	1,2	0,3	1,1	0,2	0,7	0,2	0,4	0,1	0,5
AG 0,2	13,2	2,6	5,4	1,4	5,3	28,4	4	528	0,3	2,9	1,2	27	39,9	40,3	21,5	19,3	34,5	4,5	20,4	4,2	1,3	4,1	0,6	3,4	0,6	1,5	0,2	1,5
AG 28	22,6	3,1	5,5	0,8	3,8	24,3	1	523	0,1	2,4	1,9	49	19,5	27,9	19,7	17,4	29,7	3,8	15,0	3,0	0,7	2,8	0,5	3,2	0,6	1,6	0,2	1,6
AG 36	7,5	3,4	5,1	1,1	3,7	27,2	1	429	0,3	2,9	1,5	38	23,4	32,4	22,3	17,7	33,4	4,3	18,6	4,0	0,7	3,8	0,8	3,7	0,8	1,7	0,3	1,6
AG 84	5,2	0,3	2,4	0,5	2,7	12,2	1	706	0,2	1,8	2,0	11	37,4	23,4	16,3	11,3	21,4	3,1	13,8	3,3	0,7	3,1	0,5	2,4	0,5	1,4	0,2	1,1
BE 01	25,0	7,8	23,1	4,3	16,4	177,6	3	156	1,1	11,4	2,7	129	32,8	150,1	28,4	41,3	79,9	9,3	37,7	6,3	1,1	5,2	0,9	4,8	1,0	2,8	0,5	2,7
BE 07	28,8	7,0	21,5	4,1	14,1	165,7	2	60	0,9	10,0	2,6	129	32,0	147,7	28,4	39,7	69,3	9,0	35,4	6,4	1,2	5,2	0,9	4,8	0,9	2,7	0,5	2,9
BE 09	22,1	8,4	20,1	4,3	13,7	160,4	2	63	1,0	10,1	2,9	115	38,1	146,4	26,5	38,1	67,2	8,2	35,3	5,4	1,1	4,2	0,9	4,2	0,9	2,6	0,4	2,6
BE 12	25,7	15,1	35,1	7,1	23,7	256,3	3	48	1,5	16,9	4,0	164	14,6	225,4	38,7	62,1	110,9	12,7	47,8	8,1	1,4	6,0	1,1	6,9	1,4	3,9	0,7	3,8
BE 16	17,0	7,6	21,1	4,3	14,8	167,0	3	171	1,1	10,4	2,7	108	37,4	146,1	26,3	37,2	69,5	8,3	32,9	6,2	1,1	4,7	0,9	4,6	0,9	2,4	0,4	2,7
BE 19	17,6	1,1	4,6	1,7	3,9	26,7	1	659	0,2	2,2	0,8	19	94,6	66,5	18,9	14,2	26,8	3,4	15,7	3,7	0,9	3,5	0,5	3,1	0,6	1,6	0,2	1,5
BE 20	12,0	1,4	5,2	3,1	5,3	32,6	1	490	0,3	4,4	1,3	27	67,3	101,1	32,0	21,3	41,4	5,3	23,6	6,0	1,4	5,3	0,9	5,0	1,0	2,5	0,4	2,2
BE 23	29,0	7,8	23,2	5,0	16,2	176,1	3	155	1,1	13,2	2,5	122	53,2	160,6	28,3	40,7	76,0	9,1	35,4	6,4	1,2	5,1	1,0	4,9	0,9	2,5	0,4	2,7
Garnitz 10	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	6,8	1	795	0,1	0,3	1,6	8	0,1	3,0	3,3	2,7	4,2	0,6	2,4	0,4	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2
Garnitz 2	4,1	3,0	10,7	2,2	6,2	60,2	2	76	0,4	4,9	2,9	31	1,1	74,7	7,3	10,5	18,7	2,3	8,2	1,7	0,4	1,1	0,2	1,4	0,3	0,7	0,1	0,6
GL-LC-181	7,2	3,6	7,7	3,8	6,3	59,5	1	844	0,3	6,7	11,5	69	24,4	127,9	17,6	24,8	48,8	5,8	23,3	4,6	0,9	3,6	0,5	2,6	0,6	1,4	0,2	1,6
GL-LC-184	6,9	2,6	6,4	2,9	5,2	52,0	2	516	0,3	4,8	4,4	42	29,0	104,2	13,4	20,4	40,3	4,7	18,8	3,8	0,7	2,6	0,4	2,1	0,4	1,1	0,2	1,1
GL-LC-185	6,7	1,7	2,9	1,2	3,3	25,9	1	742	0,2	2,9	6,5	43	24,8	48,0	9,3	11,4	21,7	2,6	11,5	1,9	0,4	1,7	0,2	1,4	0,3	0,7	0,1	0,7
GL-LC-186	8,0	3,7	6,8	2,9	6,7	56,6	1	757	0,3	6,2	9,7	79	24,3	101,7	13,1	18,9	36,6	4,5	17,7	3,3	0,6	2,8	0,4	2,0	0,4	1,1	0,2	1,0
GL-LC-187	6,8	1,0	2,4	1,5	2,5	22,5	1	506	0,2	3,2	2,9	27	34,8	56,1	10,7	13,8	29,3	3,6	15,2	2,9	0,5	2,2	0,3	1,6	0,4	0,8	0,1	0,7
GL-LC-188	7,7	2,8	5,6	2,5	5,6	47,0	1	536	0,3	4,7	6,3	64	34,8	84,8	13,3	18,4	37,4	4,5	17,7	3,1	0,6	3,0	0,4	2,0	0,4	1,0	0,2	1,3
GL-LC-189	7,1	2,5	6,1	3,1	6,5	47,0	1	734	0,2	5,7	7,9	64	33,0	99,6	13,6	20,9	41,1	5,0	20,4	3,5	0,7	3,0	0,4	2,1	0,4	1,1	0,2	1,2
GL-LC-193	14,1	4,3	6,1	1,8	6,2	42,0	1	248	0,3	4,4	5,3	53	51,7	70,5	14,0	21,6	39,7	5,0	19,7	3,6	0,7	3,2	0,5	2,2	0,5	1,1	0,2	1,1
GL-LK-192	8,8	2,8	5,9	2,6	5,6	34,0	1	187	0,3	4,2	4,9	45	27,7	83,5	12,7	20,2	40,0	4,8	19,5	3,1	0,7	2,8	0,4	2,0	0,4	1,0	0,2	1,0
GL-LK-194	6,0	2,1	3,0	0,7	2,6	20,9	1	275	0,1	2,1	3,2	29	45,5	29,9	9,0	14,0	24,3	3,2	13,2	2,2	0,4	2,1	0,3	1,4	0,3	0,7	0,1	0,7
HAT 16,4 t	13,3	5,8	10,2	2,8	17,2	71,5	1	51	1,0	6,6	4,5	170	62,1	99,1	10,2	11,6	17,2	1,9	8,0	1,5	0,3	1,4	0,2	1,2	0,3	1,0	0,2	1,5
HT 10,9	26,8	3,6	7,8	3,1	12,2	49,2	2	103	0,7	5,4	1,1	41	112,3	105,9	14,3	23,3	44,7	5,1	20,7	3,5	0,7	3,2	0,4	2,4	0,5	1,3	0,3	1,5
HT 11,4	17,2	3,3	6,9	3,1	13,3	44,0	1	155	0,8	4,4	1,1	37	75,9	96,8	16,8	28,0	59,4	6,9	28,5	5,1	1,0	4,2	0,7	3,1	0,6	1,4	0,2	1,5
HT 13,2	14,9	6,6	13,5	4,7	33,3	77,9	1	121	1,3	9,3	8,1	74	49,8	229,4	36,1	33,4	69,6	9,3	40,9	7,8	1,4	6,8	1,0	5,3	1,1	2,8	0,5	3,0
HT 22,3	26,0	14,8	23,4	3,9	17,4	190,6	1	94	1,1	12,7	1,9	115	41,4	131,5	20,1	31,6	66,3	7,6	32,5	4,9	0,9	4,2	0,6	3,3	0,8	1,9	0,4	2,1
HT 22,8	23,2	16,3	25,5	4,8	20,9	204,9	2	126	1,3	13,3	1,9	128	19,7	161,0	24,8	37,0	72,3	8,6	33,9	5,3	1,2	4,5	0,9	3,9	0,9	2,5	0,5	2,9
HT 25,0	72,4	12,3	24,5	13,8	70,2	157,4	5	180	3,7	21,2	2,6	109	36,8	418,2	39,3	53,5	109,9	12,9	53,7	10,3	2,0	8,1	1,5	7,6	1,5	3,6	0,6	4,0
HT 26,7	18,7	10,2	23,0	8,6	31,9	140,3	3	164	1,8	14,5	2,3	81	46,7	291,5	29,2	40,9	85,1	9,7	40,4	7,0	1,4	5,6	0,9	4,6	1,0	2,6	0,5	3,1

Anhang 1b: Eigene Daten. Gesteinsanalysen der Haupt- und Nebenelemente. Elemente in ppm, Oxyde in %.

Proben- bezeichnung	Lu	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ba	Sc
Aba 10	0,1	0,2	0,7	0,5	5	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	2,9	0,7	0,4	0,6	53,9	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0	24	1
Aba 15	0,1	0,6	0,5	1,3	2	1,8	0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	1,7	0,4	0,2	0,6	54,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0	15	1
Aba 73	0,1	0,1	1,6	1,5	3	1,2	0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	3,2	0,9	0,6	0,7	53,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0	14	1
Aba 93	0,1	0,1	2,9	1,4	5	2,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	5,1	1,5	0,8	1,3	51,0	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0	33	2
AG 0,2	0,2	0,9	10,0	15,1	10	13,2	7,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	2,1	0,1	0,5	14,2	3,7	2,5	0,9	43,9	0,1	0,5	0,2	0,0	0,1	0	190	4
AG 28	0,2	0,2	7,6	3,9	74	11,2	3,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,5	10,7	4,5	2,7	1,1	44,8	0,1	0,5	0,2	0,0	0,1	0	64	5
AG 36	0,2	0,1	2,3	3,7	17	10,8	4,7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,5	11,7	4,8	2,8	1,2	44,8	0,1	0,6	0,2	0,1	0,1	0	73	5
AG 84	0,2	0,2	1,9	1,9	4	1,4	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	7,9	2,1	0,8	0,5	50,2	0,1	0,3	0,1	0,0	0,1	0	35	1
BE 01	0,5	0,2	38,7	15,5	106	76,3	5,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	56,7	18,1	7,0	3,5	2,5	1,0	3,9	0,8	0,1	0,2	0	460	17
BE 07	0,4	0,1	46,7	59,3	169	67,5	9,4	0,2	0,6	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	1,3	57,6	17,3	7,5	3,7	1,0	1,1	3,6	0,8	0,1	0,1	0	467	17
BE 09	0,4	0,2	43,4	72,0	118	64,8	7,9	0,2	0,4	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1	0,8	58,7	16,9	6,8	4,0	1,5	1,0	3,6	0,8	0,1	0,1	0	495	16
BE 12	0,6	0,3	41,9	28,8	132	77,2	8,8	0,1	0,3	0,4	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	49,3	23,0	7,9	4,5	0,5	0,5	5,4	1,2	0,1	0,1	0	694	24
BE 16	0,4	0,2	35,7	9,7	92	73,5	1,8	0,1	0,2	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	55,0	16,4	6,3	4,0	4,5	0,9	3,6	0,8	0,1	0,2	0	459	16
BE 19	0,2	0,1	4,3	5,7	19	15,4	7,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,0	0,1	0,5	23,8	3,6	2,8	0,9	38,0	0,5	0,6	0,2	0,1	0,2	0	105	4
BE 20	0,3	0,2	8,7	8,3	30	18,5	5,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	27,1	4,3	2,2	0,8	35,7	0,5	0,8	0,3	0,1	0,3	0	117	6
BE 23	0,5	0,5	33,5	14,8	86	81,9	5,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,6	56,2	17,5	7,0	3,5	3,2	1,1	3,6	0,8	0,1	0,3	0	473	17
Garnitz 10	0,0	0,5	0,7	12,1	17	0,1	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	2,7	0,9	0,6	0,9	54,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0	27	1
Garnitz 2	0,1	2,4	3,8	67,8	26	17,9	16,4	0,5	0,3	0,1	0,1	0,5	0,0	0,2	1,9	65,4	10,4	1,2	2,5	7,1	0,1	2,6	0,3	0,0	0,0	0	123	5
GL-LC-181	0,2	10,1	9,0	48,2	10	34,7	3,7	0,3	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	7,1	21,8	5,2	1,8	1,2	38,4	0,2	1,4	0,3	0,1	0,0	0	97	5
GL-LC-184	0,2	5,0	6,5	40,0	8	20,0	3,6	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	0,0	0,1	2,9	25,3	4,2	1,8	4,8	31,2	0,0	1,2	0,3	0,1	0,1	0	60	5
GL-LC-185	0,1	4,4	4,8	37,7	7	32,4	4,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	0,0	0,1	4,8	11,2	2,1	1,4	1,1	45,2	0,1	0,6	0,2	0,1	0,0	0	29	3
GL-LC-186	0,2	7,7	10,3	57,9	15	54,5	5,0	0,3	0,1	0,1	0,2	0,5	0,0	0,1	8,2	21,0	4,5	1,8	1,0	36,8	0,0	1,2	0,3	0,1	0,0	0	69	5
GL-LC-187	0,1	2,3	3,1	24,1	6	12,1	4,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	1,4	17,1	2,0	1,4	5,4	37,7	0,0	0,5	0,1	0,1	0,1	0	1814	2
GL-LC-188	0,2	6,0	8,0	47,9	9	43,2	3,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	4,2	24,8	3,9	1,7	2,8	34,1	0,0	1,1	0,3	0,1	0,0	0	61	5
GL-LC-189	0,2	7,6	8,7	51,6	13	39,3	4,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	5,9	21,6	4,1	1,7	1,3	37,8	0,0	1,1	0,3	0,1	0,0	0	71	4
GL-LC-193	0,2	4,7	11,8	8,7	31	20,8	3,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,7	0,0	0,4	2,4	24,1	4,4	1,6	0,8	37,1	0,1	0,7	0,3	0,2	0,1	0	77	5
GL-LK-192	0,2	3,7	8,0	7,4	8	13,7	5,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,6	0,0	0,5	1,6	17,9	4,3	1,6	0,8	41,6	0,0	0,7	0,3	0,1	0,1	0	70	5
GL-LK-194	0,1	4,0	6,1	4,7	27	10,6	2,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,2	1,6	12,7	2,1	0,9	0,9	47,8	0,0	0,3	0,1	0,1	0,1	0	48	2
HAT 16,4 t	0,3	1,3	39,6	16,7	145	52,6	1,5	1,2	0,4	0,2	0,5	0,5	0,1	0,1	8,9	77,3	7,4	1,9	1,2	0,5	0,3	1,6	0,4	0,2	0,0	0	192	7
HT 10,9	0,2	0,3	50,3	22,0	48	36,2	0,7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1	1,6	79,5	5,3	1,8	1,1	3,0	0,2	1,1	0,3	0,1	0,0	0	164	6
HT 11,4	0,3	0,1	24,9	10,8	81	31,8	0,9	0,1	0,2	0,2	0,1	1,6	0,0	0,1	0,6	80,1	4,9	2,2	1,3	4,6	0,2	0,9	0,3	0,0	0,1	0	153	6
HT 13,2	0,4	1,9	60,3	22,6	617	63,2	2,4	1,7	0,7	0,2	0,6	0,5	0,2	0,1	9,0	69,3	8,4	2,3	1,4	3,4	0,4	1,9	0,5	1,9	0,0	0	185	9
HT 22,3	0,3	0,6	28,6	10,1	157	88,3	24,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	51,6	17,2	11,4	2,5	1,4	0,4	4,0	0,7	0,0	0,0	0	314	17
HT 22,8	0,4	0,7	25,1	15,6	79	80,0	20,6	0,1	0,2	0,3	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	55,5	18,6	6,4	2,9	2,2	0,5	4,4	0,8	0,0	0,0	0	342	19
HT 25,0	0,5	0,1	51,6	18,4	52	145,8	9,6	0,1	0,1	0,4	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	47,6	15,2	5,4	2,9	10,1	0,5	3,5	0,7	0,0	0,2	0	235	14
HT 26,7	0,4	0,1	8,6	2,0	75	42,3	2,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	54,0	15,2	7,4	3,7	4,7	0,6	3,1	0,9	0,1	0,1	0	205	15

Anhang 1b: Eigene Daten. Gesteinsanalysen der Haupt- und Nebenelemente. Elemente in ppm, Oxyde in %.

Proben- bezeichnung	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
HT 28,3	42,7	6,5	13,9	2,3	9,0	99,1	1	433	0,6	7,4	12,2	67	45,5	73,5	32,2	31,2	60,9	7,7	33,5	6,8	1,5	6,1	1,0	5,0	1,0	2,4	0,4	2,8
HT 29,3	20,5	10,6	21,0	6,2	21,2	150,5	3	160	1,7	11,6	2,4	94	40,2	191,4	34,5	47,6	107,0	12,5	52,2	9,6	1,8	7,7	1,2	5,7	1,1	3,0	0,5	3,5
HT 31,2	29,5	13,1	24,8	3,3	14,7	169,5	2	200	1,1	11,3	7,3	136	14,1	113,1	21,9	27,6	51,7	6,8	25,7	5,1	1,0	4,1	0,7	3,7	0,7	1,9	0,3	2,1
HT 35,7	9,5	2,4	5,1	4,5	49,8	31,8	1	903	3,6	9,2	5,8	80	25,8	128,2	56,0	90,1	186,7	25,2	111,3	20,2	3,4	14,0	2,1	9,5	1,9	4,4	0,7	4,7
HT 6,5	7,7	3,6	6,4	1,9	7,8	42,6	1	336	0,4	4,3	0,8	34	28,7	61,9	32,9	27,4	40,2	6,3	27,5	5,6	1,2	5,5	0,9	4,2	1,0	2,4	0,3	2,3
KH 27,8M	38,2	14,9	30,0	4,0	15,3	251,3	7	91	1,1	13,2	3,5	141	45,5	128,2	25,4	45,2	83,1	10,2	36,0	5,6	1,4	4,5	0,7	4,5	0,9	2,6	0,4	3,1
KH 61,2	39,6	11,3	24,5	6,2	24,3	187,7	6	109	1,7	15,2	2,3	99	67,3	196,8	34,3	42,7	90,0	10,6	40,1	8,0	1,5	6,4	1,1	6,1	1,3	3,6	0,6	3,8
KL 12	16,3	2,2	10,6	2,5	8,8	53,8	1	636	0,7	6,5	5,3	477	49,5	75,4	38,5	34,2	61,7	8,3	34,7	7,5	1,5	6,4	1,1	5,9	1,2	3,2	0,5	2,8
KL 19	17,3	1,2	5,3	1,3	5,0	36,4	1	517	0,2	3,4	5,8	296	100,9	45,0	19,1	19,9	35,3	4,3	17,8	3,4	0,7	3,1	0,5	2,8	0,6	1,7	0,2	1,5
KL 31	36,6	2,7	11,6	2,0	8,8	72,4	1	326	0,8	6,5	4,9	481	105,1	87,0	19,3	21,4	39,4	4,6	19,4	3,6	0,7	2,9	0,6	3,3	0,6	1,8	0,4	1,7
KL 36	22,7	2,9	11,1	2,2	8,1	71,0	1	441	0,5	7,1	6,8	371	61,9	86,3	41,3	34,1	64,4	8,4	34,7	7,2	1,6	5,8	1,1	6,0	1,2	3,4	0,5	2,8
KL 45	15,4	0,7	2,3	0,6	2,4	17,2	1	717	0,1	1,4	0,8	15	61,1	20,9	8,8	8,8	15,5	1,9	7,4	1,8	0,3	1,7	0,3	1,2	0,2	0,7	0,1	0,4
KL 52	27,6	3,2	7,5	1,8	7,6	52,7	3	585	0,5	4,4	3,6	57	65,7	62,9	18,2	21,0	39,3	4,7	18,8	4,0	0,9	3,6	0,6	3,2	0,6	1,6	0,3	1,3
KL 55	15,1	0,7	2,6	0,5	1,9	15,7	1	1171	0,1	1,9	0,7	15	76,3	17,2	10,3	8,6	14,0	1,9	7,9	1,7	0,3	1,7	0,3	1,4	0,3	0,8	0,1	0,6
KL 56	155,1	5,0	10,3	2,1	10,0	74,8	2	481	0,6	7,0	2,3	75	415,3	84,4	25,9	28,4	49,2	6,5	26,3	5,8	1,1	4,9	0,9	4,1	0,9	2,1	0,4	2,3
NA-9453-19	17,3	8,1	15,8	2,3	7,4	129,3	5	448	0,5	8,8	3,4	107	19,4	67,7	38,8	29,8	57,2	7,7	32,0	6,6	1,5	6,1	1,0	6,3	1,2	3,5	0,4	3,2
NA-9453-20	17,0	9,0	19,1	2,7	8,4	147,8	7	305	0,6	8,2	6,9	130	15,8	81,6	47,7	38,3	69,2	9,9	38,5	9,1	2,1	9,4	1,4	8,9	1,6	4,7	0,7	4,6
NA-9453-22	47,4	9,1	20,7	4,9	12,3	141,8	5	78	0,7	10,1	42,6	346	35,2	164,6	28,8	29,9	53,8	7,1	29,3	6,1	1,2	5,4	0,9	5,0	1,0	2,8	0,4	2,8
NA-9453-23	23,9	10,1	22,6	3,0	9,3	167,0	6	220	0,6	8,5	9,0	205	19,0	100,2	21,5	30,9	56,0	7,1	25,9	4,5	0,8	3,6	0,6	3,7	0,7	2,2	0,3	2,1
NA-9453-24	16,4	12,8	20,5	3,9	11,8	187,9	6	227	0,8	10,1	7,3	237	16,2	105,3	30,4	37,3	66,3	9,3	37,6	7,0	1,3	5,2	0,8	4,4	1,1	2,5	0,4	2,7
PAF 32	24,1	8,2	20,1	5,6	15,4	142,2	2	284	1,1	9,9	5,4	351	44,3	184,1	33,1	41,3	72,8	8,7	36,6	7,2	1,2	5,4	0,9	6,3	1,2	2,9	0,4	3,4
PAF 40	54,0	10,0	20,0	3,6	12,6	155,0	2	401	1,0	8,4	5,9	545	35,1	123,6	32,5	37,5	69,1	8,7	37,7	7,3	1,5	6,3	0,9	5,9	1,0	2,6	0,4	2,8
PL 135.225	7,1	4,1	5,9	1,4	4,7	48,8	1	400	0,3	3,3	2,6	42	17,7	43,7	22,4	18,7	28,7	4,5	18,6	3,8	0,9	3,7	0,7	3,1	0,7	1,8	0,3	1,8
PL 146.42	14,7	4,4	5,5	1,1	3,9	46,9	1	496	0,2	3,7	4,2	47	22,6	39,3	17,7	16,5	28,6	4,0	17,4	3,3	0,8	3,3	0,6	2,6	0,5	1,4	0,2	1,3
PL 221	5,5	1,2	1,0	0,5	1,3	11,8	1	890	0,1	0,7	1,3	27	28,1	12,0	10,2	8,3	10,2	1,6	6,5	1,3	0,3	1,6	0,2	1,1	0,3	0,7	0,1	0,7
PL 226	13,4	10,3	9,5	1,9	7,8	89,5	1	460	0,5	5,2	3,4	164	27,6	62,4	27,6	23,5	38,4	5,4	22,5	4,3	1,0	4,3	0,7	4,2	0,8	2,1	0,3	1,8
PL 406	6,4	3,1	11,8	4,2	36,4	76,0	1	124	1,8	9,2	7,4	437	41,1	192,1	32,1	48,5	86,5	10,8	38,7	6,4	1,2	6,1	0,8	4,8	0,9	2,8	0,4	2,2
SP-Finefrau	18,4	13,9	26,0	3,6	13,4	154,0	2	100	1,2	13,5	7,8	154	10,4	124,7	23,1	41,5	72,1	8,4	34,2	6,0	1,0	3,5	0,6	3,8	0,8	2,0	0,4	2,8
SP-Finefrau 2.1	35,7	13,9	27,4	2,7	12,9	166,8	3	126	1,1	12,9	7,1	170	13,4	101,1	42,4	47,9	91,5	10,6	43,2	9,3	2,0	7,8	1,3	7,2	1,3	3,6	0,5	3,4
SP-Plathof	28,9	20,8	32,9	4,0	16,4	242,9	4	178	1,2	15,7	4,8	196	7,5	134,3	35,5	53,2	102,6	12,0	49,2	9,2	1,9	7,6	1,2	6,2	1,2	3,2	0,5	3,5
SP-Sarnsbank N	23,5	16,8	28,8	3,2	13,5	202,6	3	105	1,0	12,2	14,7	195	5,7	112,1	34,2	47,7	90,2	10,5	41,6	8,5	1,7	6,4	1,1	6,1	1,2	3,2	0,5	3,3
ST 1505	29,6	10,9	32,0	5,1	20,3	182,5	4	90	1,4	16,5	3,8	185	47,1	171,9	36,5	52,0	103,5	11,9	45,8	8,6	1,8	7,3	1,1	6,4	1,3	3,6	0,5	3,8
ST 1515	19,7	12,2	29,6	5,1	19,0	191,8	4	88	1,4	17,0	3,8	180	35,2	169,0	32,5	51,5	104,0	11,8	46,3	8,5	1,6	6,2	1,0	5,7	1,1	3,5	0,5	3,6
St 1519	18,9	13,3	34,3	4,1	17,4	192,6	4	93	1,2	17,6	5,2	196	13,8	137,7	37,9	52,3	107,8	12,3	48,9	8,8	1,7	6,4	1,0	6,6	1,3	3,9	0,6	3,9
ST 1525	11,2	7,5	24,3	5,9	17,5	126,2	2	67	1,2	12,9	3,8	138	38,9	208,6	38,1	40,2	83,2	9,4	38,1	7,1	1,5	5,8	1,0	6,2	1,3	3,8	0,5	3,5

Anhang 1b: Eigene Daten. Gesteinsanalysen der Haupt- und Nebenelemente. Elemente in ppm, Oxyde in %.

Proben- bezeichnung	Lu	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ba	Sc
HT 28,3	0,4	1,0	9,2	45,9	44	69,6	42,2	0,1	0,8	0,2	0,1	1,0	0,1	0,1	0,6	38,9	10,9	7,4	2,5	18,5	0,4	2,2	0,5	0,1	0,1	0	254	11
HT 29,3	0,5	0,1	34,1	21,0	81	53,4	8,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	52,4	15,9	5,8	3,2	6,2	0,7	3,4	0,8	0,1	0,1	0	209	17
HT 31,2	0,3	6,7	28,1	40,5	106	86,6	54,9	0,2	1,1	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,5	47,9	18,0	6,5	3,5	5,2	0,5	4,0	0,8	0,1	0,1	0	223	17
HT 35,7	0,6	0,1	14,3	2,6	39	26,9	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	0,0	0,1	0,5	12,0	5,3	3,8	1,5	41,9	0,1	0,8	0,3	0,1	0,3	0	144	17
HT 6,5	0,3	0,1	18,9	14,8	27	23,9	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	28,5	4,4	1,9	1,4	33,2	0,2	0,9	0,2	0,1	0,2	0	117	7
KH 27,8M	0,4	0,2	9,0	4,0	51	60,4	13,9	0,1	0,1	1,7	0,1	2,7	0,0	0,1	0,5	55,9	21,3	5,8	3,7	0,5	0,7	5,2	0,9	0,1	0,1	0	954	23
KH 61,2	0,6	0,1	22,1	12,7	94	68,6	0,5	0,1	0,1	0,3	0,1	0,7	0,0	0,1	0,5	57,4	17,3	8,1	3,4	1,4	1,0	3,9	0,9	0,1	0,5	0	617	18
KL 12	0,4	5,3	42,9	19,8	187	50,9	10,2	6,1	4,6	0,1	1,5	0,5	0,1	0,1	5,1	44,6	7,2	3,1	2,2	20,8	0,8	1,5	0,5	0,2	0,0	0	221	9
KL 19	0,2	10,3	23,9	9,8	106	30,9	5,9	3,2	3,2	0,1	0,4	0,5	0,0	0,1	2,3	32,0	4,4	4,6	2,6	30,5	0,4	1,0	0,3	0,1	0,0	0	131	6
KL 31	0,3	5,8	54,1	18,5	175	58,1	5,8	7,7	3,1	0,2	1,9	0,7	0,1	0,1	5,0	55,4	8,5	3,9	3,4	11,5	0,7	2,0	0,6	0,1	0,0	0	252	9
KL 36	0,4	4,3	62,0	18,8	138	59,1	6,6	3,3	2,5	0,2	1,0	0,5	0,1	0,1	4,9	52,5	8,6	3,4	2,8	13,4	0,7	2,0	0,6	0,5	0,0	0	248	9
KL 45	0,1	1,6	6,6	2,9	5	5,9	2,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	0,0	0,1	0,5	8,0	1,9	1,0	1,1	49,8	0,2	0,4	0,1	0,1	0,0	0	90	2
KL 52	0,2	1,8	23,5	7,5	31	30,5	4,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	37,6	6,1	2,7	3,6	23,8	0,5	1,5	0,5	0,1	0,0	0	126	7
KL 55	0,1	0,3	4,6	1,8	4	4,0	1,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	9,2	1,6	0,9	1,0	50,9	0,1	0,4	0,1	0,0	0,0	0	75	2
KL 56	0,3	0,9	30,8	12,6	48	48,7	3,6	0,1	0,4	0,1	0,1	1,6	0,0	0,1	1,1	42,2	8,7	3,2	4,9	18,3	0,4	2,1	0,6	0,2	0,0	0	169	11
NA-9453-19	0,5	4,2	57,4	13,6	17	34,5	7,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,6	39,1	12,1	3,7	1,7	19,3	0,3	2,7	0,4	0,1	0,0	0	1542	15
NA-9453-20	0,7	11,1	89,4	19,5	19	48,7	8,9	0,1	0,3	0,3	0,2	0,5	0,1	0,1	1,0	42,2	13,0	4,1	1,7	15,9	0,4	2,9	0,5	0,1	0,0	0	356	17
NA-9453-22	0,4	297,9	253,8	36,6	769	330,1	35,9	8,0	4,0	0,5	0,9	1,4	0,2	2,5	23,9	47,6	12,8	8,9	1,8	2,0	0,6	3,3	0,6	0,1	0,0	0	331	16
NA-9453-23	0,4	50,7	175,6	30,3	18	127,4	16,1	0,1	1,4	0,3	0,5	1,3	0,1	1,4	5,8	49,1	15,7	5,2	2,0	7,8	0,5	4,0	0,6	0,1	0,0	0	372	17
NA-9453-24	0,4	7,4	56,8	12,5	14	65,7	3,9	0,1	0,7	0,2	0,2	0,5	0,0	0,1	3,0	47,4	16,0	4,2	1,9	10,1	0,5	4,1	0,7	0,1	0,0	0	360	19
PAF 32	0,5	3,5	58,8	15,6	128	65,6	5,8	2,0	1,4	0,3	0,4	0,7	0,1	0,1	2,5	51,5	13,3	4,8	3,0	9,2	0,9	3,2	0,7	0,2	0,0	0	351	16
PAF 40	0,4	1,4	45,0	33,8	168	66,9	11,0	3,7	1,0	0,2	0,4	0,5	0,0	0,1	6,2	40,2	14,3	6,3	2,9	14,1	0,7	3,2	0,6	0,2	0,1	0	344	15
PL 135.225	0,2	0,4	4,6	17,9	20	13,9	1,6	0,4	0,1	0,1	0,1	1,0	0,0	0,1	3,0	16,3	4,3	1,3	1,0	42,2	0,0	1,2	0,2	0,0	0,1	0	84	6
PL 146.42	0,2	4,0	10,5	181,9	97	18,1	16,7	0,5	0,4	0,1	0,2	1,0	0,0	0,1	0,9	16,4	4,1	1,1	3,9	37,4	0,0	1,1	0,2	0,1	0,0	0	86	4
PL 221	0,1	0,4	2,8	6,1	12	3,8	2,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	7,3	0,9	0,4	0,6	50,5	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0	12	1
PL 226	0,3	1,1	36,1	105,4	216	36,7	21,9	2,1	0,4	0,2	0,5	0,5	0,1	0,2	4,5	25,5	7,2	3,0	2,3	31,3	0,1	2,2	0,3	0,3	0,0	0	146	7
PL 406	0,3	4,1	58,0	111,1	493	31,9	7,2	3,3	1,1	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1	1,0	72,0	7,0	2,8	1,7	3,5	0,1	1,5	0,3	2,2	0,0	0	122	5
SP-Finefrau	0,4	3,5	70,0	79,7	118	68,1	28,4	0,1	0,4	0,8	0,1	0,5	1,4	0,1	1,9	47,0	19,4	9,3	1,4	0,2	1,0	2,9	0,8	0,1	0,3	0	531	17
SP-Finefrau 2.1	0,5	4,3	93,3	41,3	120	84,3	15,7	0,4	0,7	0,9	0,1	0,5	0,9	0,1	1,7	45,5	18,6	9,0	2,4	4,7	1,0	3,0	0,6	0,2	1,2	0	567	23
SP-Plathof	0,6	0,7	69,9	27,3	120	74,0	6,1	0,4	0,2	0,7	0,1	0,5	0,1	0,1	0,5	52,5	23,6	5,7	2,2	0,5	0,6	4,4	0,9	0,3	0,1	0	766	22
SP-Sarnsbank N	0,5	72,2	80,0	173,2	122	71,8	65,4	1,4	2,0	1,1	0,2	0,5	2,1	0,2	4,5	47,1	21,1	10,2	1,8	0,2	0,9	3,8	0,8	0,1	0,1	0	713	21
ST 1505	0,6	0,4	37,7	1,7	107	68,9	1,9	0,3	0,1	0,4	0,1	0,7	0,0	0,1	0,5	56,1	20,7	7,9	2,6	0,6	0,7	3,6	1,0	0,2	0,1	0	596	22
ST 1515	0,5	0,3	44,7	2,1	110	57,0	0,9	0,5	0,1	0,3	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	57,9	21,5	6,4	2,3	0,3	0,7	4,1	1,0	0,1	0,0	0	662	20
St 1519	0,5	0,5	46,5	1,8	120	42,5	0,5	1,4	0,1	0,4	0,1	0,6	0,0	0,1	0,5	56,6	21,5	6,5	2,4	0,2	0,7	3,8	0,9	0,1	0,0	0	641	23
ST 1525	0,5	0,2	23,2	1,3	89	35,5	1,3	0,8	0,1	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	65,0	16,2	6,4	2,2	0,3	0,7	2,6	0,9	0,1	0,1	0	453	16

Anhang 1b: Eigene Daten. Gesteinsanalysen der Haupt- und Nebenelemente. Elemente in ppm, Oxyde in %.

Proben- bezeichnung	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
ST 1569	38,5	11,1	28,9	3,4	16,3	164,0	2	108	1,2	15,8	5,4	207	15,9	121,5	40,0	69,8	151,0	16,6	65,2	11,4	1,9	7,9	1,2	7,0	1,5	4,1	0,5	3,7
ST 1570	36,7	10,7	25,9	3,9	15,6	156,8	1	141	0,9	11,5	12,5	164	30,6	115,1	34,3	41,1	85,7	9,6	37,9	8,8	1,8	6,9	1,1	6,1	1,2	3,3	0,5	3,4
ST 1573	30,5	12,6	25,8	2,9	12,9	155,0	2	133	1,0	14,2	14,6	189	9,6	103,9	40,5	54,2	116,9	13,3	55,1	11,7	2,5	9,4	1,4	7,7	1,5	4,3	0,6	3,9
ST 1578	19,7	3,9	11,0	1,2	4,9	55,1	1	264	0,3	5,1	19,5	152	22,4	44,9	39,6	24,2	48,3	5,6	24,1	7,8	2,4	9,0	1,3	6,8	1,3	3,6	0,5	3,3
ST 1584	38,5	9,3	25,4	3,3	12,7	131,2	3	124	0,8	12,9	10,2	231	17,3	102,5	80,4	61,3	125,1	14,5	58,7	12,4	2,4	13,5	2,5	13,8	2,8	7,3	1,0	5,8
ST 1624	10,3	2,3	6,2	0,6	2,6	33,3	2	209	0,2	2,2	10,1	430	39,3	22,2	14,3	12,4	24,6	3,2	13,0	3,0	0,8	2,9	0,4	2,5	0,5	1,3	0,2	1,3
ST 1630	37,8	3,8	8,7	1,0	4,4	44,5	1	199	0,3	4,1	27,5	351	65,1	36,9	59,8	37,2	73,5	8,7	35,8	8,8	2,1	8,8	1,4	8,8	1,9	5,2	0,7	3,9
ST 1636	18,9	3,5	8,1	1,0	5,0	43,2	1	209	0,2	4,9	10,5	398	61,4	36,1	14,9	17,7	32,9	4,0	14,7	3,1	0,6	2,6	0,4	2,1	0,5	1,4	0,2	1,5
ST 1640	29,6	0,9	2,9	0,5	1,3	14,1	1	223	0,1	1,4	6,4	103	219,1	13,0	9,3	6,2	12,4	1,7	7,0	1,7	0,5	1,6	0,3	1,5	0,3	0,8	0,1	0,8
ST 1646	37,9	3,4	10,4	1,3	3,9	48,4	1	237	0,3	5,2	14,7	187	73,5	32,8	41,6	33,6	69,3	8,6	36,3	8,2	1,9	7,9	1,2	6,9	1,3	3,5	0,5	3,0
ST 1651	77,3	5,8	15,5	1,3	5,9	63,2	2	162	0,5	6,3	5,4	149	83,1	46,8	25,8	29,7	62,9	6,2	25,1	5,2	1,2	4,9	0,7	3,7	0,8	2,4	0,3	2,2
St 1656	31,9	1,1	3,5	0,5	1,5	11,6	1	663	0,1	1,1	16,9	85	139,3	12,3	28,7	24,9	49,3	6,6	27,9	6,5	1,4	5,6	0,9	4,6	0,9	2,2	0,3	1,5
ST 1661	22,2	2,9	6,8	0,6	2,7	30,4	1	727	0,2	2,6	10,1	78	101,5	23,6	16,0	13,2	26,6	3,3	13,7	3,2	0,8	3,1	0,5	2,7	0,5	1,4	0,2	1,3
ST 1694	2,3	0,1	0,5	0,5	0,5	0,8	1	595	0,1	0,1	2,6	13	27,8	1,5	7,6	3,9	4,0	0,7	3,2	0,7	0,2	0,8	0,1	0,7	0,2	0,5	0,1	0,6
ST 1713	47,1	6,5	10,8	1,5	6,0	74,2	1	66	0,4	5,8	12,1	402	53,6	56,8	12,5	30,4	71,4	7,6	28,0	5,2	0,7	3,3	0,5	2,5	0,4	1,4	0,2	1,4
ST 1744	5,6	1,3	3,3	0,5	2,6	17,0	1	256	0,1	1,2	0,4	13	39,1	21,9	19,3	18,0	21,6	3,7	16,0	2,9	0,7	2,7	0,5	2,3	0,5	1,5	0,2	1,4
ST 1748	4,0	0,1	0,5	0,5	0,5	1,4	1	256	0,1	0,2	0,3	5	31,8	3,0	15,9	11,5	14,3	2,6	10,4	2,4	0,6	2,4	0,4	1,9	0,5	1,2	0,2	1,1
ST 1758 G	10,6	4,4	6,8	1,2	4,0	41,4	1	331	0,4	4,0	1,0	38	52,9	37,9	26,6	23,2	25,6	4,7	19,0	3,9	0,8	3,6	0,6	3,4	0,8	2,1	0,3	2,1
ST 1762	5,3	0,1	0,7	0,5	0,5	2,8	1	343	0,1	0,4	0,8	5	23,1	1,3	19,0	12,0	14,8	3,1	13,6	3,1	0,6	2,9	0,5	2,5	0,5	1,4	0,2	1,2
VB 104	12,2	6,4	19,0	3,3	13,4	178,2	2	625	0,9	9,8	4,9	115	36,8	100,8	14,2	27,1	38,2	5,2	19,8	3,4	0,7	2,6	0,4	2,5	0,5	1,4	0,2	1,6
VB 114	18,3	10,1	24,7	3,2	14,3	219,9	2	319	0,9	11,1	3,3	131	27,8	105,0	19,2	34,6	67,1	7,9	30,4	4,5	0,8	3,9	0,6	3,6	0,7	2,2	0,3	2,2
VB 128	16,5	4,9	17,7	2,6	11,7	150,5	1	668	0,8	8,2	2,7	86	22,6	84,8	15,9	26,9	42,1	5,9	22,4	4,3	0,7	3,4	0,5	2,8	0,5	1,6	0,3	1,8
VB 136	18,0	5,8	20,2	2,9	13,0	146,2	1	431	0,8	10,9	2,4	98	36,0	102,8	19,1	29,4	55,8	6,8	26,5	5,0	0,9	4,2	0,7	3,4	0,6	1,9	0,3	1,9
VB 146	22,0	8,8	22,0	2,8	13,0	181,1	2	367	1,0	11,6	2,1	117	41,6	100,8	18,4	29,4	55,7	6,8	26,7	4,8	0,9	3,8	0,5	3,1	0,6	1,9	0,3	2,1
VB 59	4,0	0,4	0,5	0,5	1,9	0,9	1	582	0,1	0,1	2,6	9	50,2	5,8	11,9	6,6	5,7	1,3	5,6	1,1	0,3	1,4	0,2	1,2	0,3	0,7	0,1	0,7
VB 78	22,7	15,9	26,1	4,4	16,6	228,0	2	77	1,1	13,2	4,9	223	14,7	155,4	19,5	36,2	63,5	7,3	26,4	4,8	0,9	3,7	0,6	3,4	0,7	1,9	0,3	2,4
VB 84	3,8	0,1	0,5	0,5	0,5	2,1	1	460	0,1	0,5	1,0	7	30,1	17,1	3,7	3,6	6,1	0,8	3,0	0,5	0,2	0,6	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1	0,4

Anhang 1b: Eigene Daten. Gesteinsanalysen der Haupt- und Nebenelemente. Elemente in ppm, Oxyde in %.

Proben- bezeichnung	Lu	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ba	Sc
ST 1569	0,5	6,4	93,3	28,3	95	75,5	60,0	1,0	0,7	0,5	0,1	0,5	0,2	0,1	2,6	51,0	19,2	8,3	2,0	0,5	0,8	3,6	0,8	0,1	0,2	0	720	21
ST 1570	0,5	40,5	118,4	24,9	167	70,3	33,8	1,9	0,6	0,3	0,2	0,5	0,2	0,1	2,7	52,7	16,3	6,8	2,0	4,1	0,7	3,1	0,7	0,1	0,1	0	671	19
ST 1573	0,5	33,3	168,1	26,3	199	86,1	40,0	2,6	1,1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,3	5,5	47,5	17,5	8,9	2,9	4,4	0,8	3,3	0,7	0,2	0,2	0	694	21
ST 1578	0,5	57,0	81,4	11,2	56	65,9	17,0	0,9	0,8	0,2	0,1	0,5	0,1	0,6	8,6	18,6	7,1	9,8	7,6	19,4	0,2	1,2	0,3	0,4	0,5	0	329	11
ST 1584	0,7	5,3	132,1	25,7	126	83,1	58,8	1,8	1,0	0,5	0,3	0,6	0,2	0,1	5,2	51,4	15,4	7,1	1,3	3,6	0,8	2,9	0,6	0,2	0,1	0	750	21
ST 1624	0,2	24,4	33,4	6,7	95	36,6	9,1	6,1	1,7	0,2	0,1	0,5	0,0	0,3	16,0	71,6	4,4	1,3	0,3	9,6	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0	314	5
ST 1630	0,5	74,1	107,2	21,6	114	115,0	30,1	5,1	4,1	0,4	0,2	0,5	0,2	0,6	31,1	62,8	5,9	6,3	1,1	8,2	0,4	0,9	0,2	0,6	0,0	0	307	9
ST 1636	0,2	46,2	109,2	25,9	67	67,4	35,9	5,1	4,7	0,3	0,3	0,5	0,1	0,8	18,4	59,9	5,4	4,2	0,5	14,1	0,1	1,0	0,2	0,1	0,0	0	239	8
ST 1640	0,1	16,6	29,8	5,5	47	28,8	13,6	1,8	2,9	0,1	0,1	0,9	0,2	0,6	9,0	78,8	2,2	1,8	0,8	7,4	0,2	0,3	0,1	0,1	0,0	0	130	4
ST 1646	0,4	6,7	58,9	10,8	176	80,8	13,7	5,5	4,7	0,2	0,2	0,5	0,1	0,2	17,6	66,9	6,5	4,1	0,8	8,2	0,4	1,4	0,2	1,1	0,1	0	239	10
ST 1651	0,3	1,6	110,8	19,7	217	169,6	11,6	6,1	6,7	0,3	0,3	0,9	0,1	0,1	25,3	57,9	7,9	8,6	1,9	6,2	0,2	1,5	0,3	0,3	0,9	0	243	12
St 1656	0,2	5,8	30,8	8,1	79	32,8	12,5	1,9	5,9	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1	9,9	70,3	2,2	1,9	1,1	11,9	0,4	0,3	0,1	1,2	0,1	0	108	4
ST 1661	0,2	2,1	53,9	6,5	120	77,3	3,5	1,8	1,1	0,1	0,1	0,6	0,0	0,1	3,9	57,3	4,4	1,6	2,6	14,5	0,1	0,8	0,1	0,7	1,2	0	234	6
ST 1694	0,1	0,4	2,0	1,5	5	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	3,8	0,1	0,1	0,6	54,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0	13	1
ST 1713	0,2	33,7	87,9	70,3	21	82,9	61,6	0,3	3,7	0,3	0,7	0,5	0,2	0,3	23,5	73,7	7,3	3,3	0,7	2,3	0,1	1,7	0,3	0,0	0,0	0	508	9
ST 1744	0,2	0,1	18,4	3,2	8	5,0	1,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	12,1	1,5	0,5	0,8	47,3	0,0	0,4	0,1	0,1	0,1	0	483	5
ST 1748	0,2	0,1	3,3	3,0	7	0,8	1,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	3,8	0,2	0,3	0,6	55,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0	520	1
ST 1758 G	0,3	1,6	43,9	20,4	10	16,3	3,2	0,1	0,3	0,3	0,1	1,5	0,0	0,1	0,5	11,8	3,6	1,4	5,2	39,8	0,1	0,9	0,2	0,1	0,2	0	5363	6
ST 1762	0,2	0,4	15,1	2,6	33	3,5	1,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,6	0,0	0,1	0,5	0,4	0,2	0,2	0,7	54,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0	142	3
VB 104	0,2	2,2	8,6	7,2	5	8,7	3,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,7	0,0	0,1	0,5	40,2	13,6	1,5	1,4	19,2	0,1	3,8	0,6	0,0	0,1	0	326	13
VB 114	0,3	0,2	22,2	9,2	31	40,3	12,6	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	49,5	16,9	3,7	2,3	10,5	0,1	4,1	0,7	0,0	0,0	0	380	17
VB 128	0,2	0,4	17,7	33,5	225	58,7	12,5	0,6	0,3	0,1	0,1	0,9	0,0	0,2	0,8	30,8	12,4	5,7	3,3	22,7	0,1	2,8	0,6	0,0	0,0	0	245	14
VB 136	0,3	0,8	16,4	15,5	139	48,4	20,7	0,3	0,3	0,2	0,1	0,9	0,0	0,1	0,5	40,9	13,8	5,8	3,2	15,9	0,1	3,1	0,7	0,0	0,1	0	282	13
VB 146	0,3	1,4	18,6	16,1	79	53,7	18,9	0,2	0,3	0,2	0,1	0,8	0,0	0,1	0,5	42,7	15,2	5,6	3,4	13,6	0,1	3,5	0,7	0,0	0,1	0	314	16
VB 59	0,1	0,1	0,3	0,7	6	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	1,5	0,1	0,3	1,1	54,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0	5	1
VB 78	0,3	3,2	26,3	22,4	7	37,2	17,7	0,1	0,7	0,3	1,0	0,5	0,4	0,3	1,3	56,7	18,4	3,3	2,0	4,4	0,1	5,2	0,8	0,0	0,0	0	398	18
VB 84	0,1	0,1	0,2	0,7	3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,1	0,5	3,4	0,4	0,1	0,5	53,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0	7	1

Anhang 1c: Eigene Daten. Isotopie des strukturell substituierten Spurensulfates in Brachiopodenschalen.

Proben- bezeichnung	Lokalität	Profil	Formation	Stufe	Biozone	Alter [Ma]	Abw. +/- [Ma] 4)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ [‰]
SSS 15	China, Hunan Prov.	Shetianqiao	-	Frasnium	<i>rhenana</i>	374,6	< 1 Ma	23,1
SSS 12	USA, Iowa	Bird Hill	Cerro Gordo Mb., Lime Creek Fm.	Frasnium	<i>Frühe rhenana</i>	375,2	< 1 Ma	23,2
SSS 11	USA, Iowa	Bird Hill	Cerro Gordo Mb., Lime Creek Fm.	Frasnium	<i>Frühe rhenana</i>	375,2	< 1 Ma	22,5
SSS 28	USA, Iowa	Hackberry Grove	Cerro Gordo Mb., Lime Creek Fm.	Frasnium	<i>Frühe rhenana</i>	375,3	< 1 Ma	21,9
SSS 27	USA, Iowa	Hackberry Grove	Cerro Gordo Mb., Lime Creek Fm.	Frasnium	<i>Frühe rhenana</i>	375,75	< 1 Ma	22,3
SSS 16	USA, Iowa	Bufallo Quarry	Andalusia Mb., Lithograph City Fm.	Frasnium	<i>Frühe / Späte falsovalis</i>	380,4	< 1 Ma	22,3
SSS 2	Marokko, Anti-Atlas	Jebel Abiir	-	Givetium	<i>Frühe varcus</i>	384,4	< 1 Ma	19,0
SSS 4b	Marokko, Anti-Atlas	Madène el Mrakib	-	Givetium	<i>hemiansatus / varcus</i>	384,7	< 1 Ma	17,0
SSS 5	Marokko, Anti-Atlas	Madène el Mrakib	-	Givetium	<i>hemiansatus</i>	386,5	< 1 Ma	15,6
SSS 25	Marokko, Anti-Atlas	Jebel el Maharch	-	Emsium	<i>serotinus</i>	398,15	< 1 Ma	20,7
SSS 17.2	China, Guanxi	Liujiang	Liujiang Mb., Yujiang Fm.	Emsium	<i>excavatus</i>	402,7	< 1 Ma	22,4
SSS 18.1	China, Guanxi	Liujiang	Shizhou Mb., Yujiang Fm.	Emsium	<i>excavatus</i>	404,3	< 1 Ma	18,7
SSS 18.2	Spanien, Kantabrisches Gebirge	Caldas de Luna	Millaró Limestone Mb., Abelgas Fm., La Vid Gr.	Emsium	<i>excavatus</i>	405,2	< 1 Ma	25,9
SSS 24	Spanien, Kantabrisches Gebirge	Viñayo	Lumajo Mb., Abelgas Fm., La Vid Gr.	Lochkovium	<i>pesavis</i>	411,7	< 1 Ma	22,1

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Al-Asam -1	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	2,3	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -2	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	5,3	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -3	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	-11,1	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -4	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	-8,6	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -5	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	-3,4	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -6	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	-20,9	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -7	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	-20,9	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -8	NW-Territories, Kanada	O-Devon, Canol-FM	Frasne-Famenne	369,5	11,5	-23,0	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -9	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-26,4	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -10	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-22,6	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -11	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-13,9	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -12	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-18,8	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -13	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-22,7	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -14	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-23,7	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -15	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-32,4	Al-Asam et al. (1996)
Al-Asam -16	NW-Territories, Kanada	M-Devon, Bluefish-MB	Givet	384,0	3,0	-25,2	Al-Asam et al. (1996)
ANDE872795 - 1	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-31,3	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 2	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-24,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 3	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 4	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-20,7	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 5	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-18,4	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 6	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-18,3	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 7	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-18,3	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 8	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,9	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 9	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,8	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 10	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 11	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-16,5	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 12	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-16,0	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 13	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-16,0	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 14	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,7	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 15	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,5	Anderson et al. (1987)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
ANDE872795 - 16	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,2	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 17	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-14,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 18	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-14,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 19	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-14,1	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 20	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 21	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-11,1	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 22	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-6,9	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 23	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-6,9	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 24	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-6,5	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 25	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,8	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 26	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,1	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 27	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-4,1	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 28	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-2,1	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 29	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	1,0	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 30	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	3,6	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 31	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	3,8	Anderson et al. (1987)
ANDE872795 - 32	Illinois	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	10,2	Anderson et al. (1987)
BEIE91.389 -1	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-36,6	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -2	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-35,1	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -3	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-34,7	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -4	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-33,7	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -5	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-24,2	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -6	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-22,2	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -7	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-20,5	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -8	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-14,5	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -9	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-9,7	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -10	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-9,1	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -11	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-7,1	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -12	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-4,8	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -13	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-2,3	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -14	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-2,1	Beier & Feldmann (1991)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
BEIE91.389 -15	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-1,5	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -16	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-1,5	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -17	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	-1,4	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -18	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	0,0	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -19	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	2,1	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -20	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	3,2	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -21	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	4,0	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -22	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	4,7	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -23	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	5,4	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -24	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	5,9	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -25	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	6,9	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -26	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	10,4	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -27	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	13,8	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -28	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	21,4	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -29	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	29,3	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -30	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	30,4	Beier & Feldmann (1991)
BEIE91.389 -31	Indiana	Silur, Waldron Shale	Wenlock	425,5	2,5	38,8	Beier & Feldmann (1991)
BEIE89.774 - 1	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-47,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 2	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-45,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 3	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-43,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 4	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-39,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 5	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-31,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 6	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-29,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 7	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-29,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 8	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-27,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 9	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-27,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 10	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-25,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 11	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-25,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 12	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-23,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 13	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-23,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 14	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-23,0	Beier & Hayes (1989)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
BEIE89.774 - 15	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-23,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 16	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-23,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 17	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 18	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 19	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 20	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 21	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 22	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 23	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 24	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-21,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 25	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-19,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 26	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-19,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 27	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-19,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 28	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 29	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 30	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 31	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 32	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 33	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 34	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 35	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 36	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 37	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 38	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-17,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 39	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 40	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 41	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 42	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 43	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 44	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 45	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
BEIE89.774 - 46	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 47	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 48	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 49	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-15,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 50	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 51	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 52	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 53	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 54	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 55	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 56	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 57	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 58	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-11,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 59	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-11,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 60	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-11,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 61	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-11,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 62	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-9,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 63	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-9,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 64	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-9,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 65	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-9,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 66	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-7,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 67	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 68	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 69	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 70	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 71	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 72	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
BEIE89.774 - 73	Indiana	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,0	Beier & Hayes (1989)
COVE88..18 - 1	Midwest US	O-Karbon	Missourian	303,0	1,0	-31,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 2	Midwest US	O-Karbon	Missourian	303,0	1,0	-29,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 3	Midwest US	O-Karbon	Missourian	303,0	1,0	-27,0	Coveney & Shaffer (1988)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
COVE88..18 - 4	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-33,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 5	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-31,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 6	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-27,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 7	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-27,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 8	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-27,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 9	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-25,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 10	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-23,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 11	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-23,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 12	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-21,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 13	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-21,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 14	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-21,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 15	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-21,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 16	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-19,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 17	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-19,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 18	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-17,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 19	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-17,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 20	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-17,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 21	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-13,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 22	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-13,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 23	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-13,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 24	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-13,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 25	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 26	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 27	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 28	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 29	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 30	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 31	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 32	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 33	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 34	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
COVE88..18 - 35	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 36	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-11,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 37	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 38	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 39	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 40	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 41	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 42	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 43	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 44	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-9,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 45	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-7,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 46	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-7,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 47	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-7,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 48	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-5,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 49	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-5,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 50	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-5,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 51	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-5,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 52	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-3,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 53	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-1,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 54	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	-1,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 55	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	1,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 56	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	3,0	Coveney & Shaffer (1988)
COVE88..18 - 57	Midwest US	O-Karbon	Desmoine	307,5	3,5	9,0	Coveney & Shaffer (1988)
GELD87.393 -1	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	-13,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -2	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	-11,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -3	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	-9,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -4	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	-7,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -5	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	-5,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -6	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -7	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -8	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	3,0	Geldsetzer et al. (1987)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
GELD87.393 -9	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -10	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	5,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -11	Alberta	Famenne	Sassenach FM	369,2	4,3	20,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -12	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-15,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -13	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-13,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -14	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-9,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -15	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-7,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -16	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-5,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -17	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-5,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -18	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -19	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	-3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -20	Alberta	Frasne	Ronde Formation	377,3	3,8	1,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -21	Alberta	Frasne	Mt. Hawk Formation	377,3	3,8	1,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -22	Alberta	Frasne	Mt. Hawk Formation	377,3	3,8	3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -23	Alberta	Frasne	Mt. Hawk Formation	377,3	3,8	3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -24	Alberta	Frasne	Mt. Hawk Formation	377,3	3,8	3,0	Geldsetzer et al. (1987)
GELD87.393 -25	Alberta	Frasne	Mt. Hawk Formation	377,3	3,8	5,0	Geldsetzer et al. (1987)
KOW- Joa 1	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	ob triaangularis	371,7	< 1 Ma	-16,0	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 2	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	ob triaangularis	371,7	< 1 Ma	-13,0	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 3	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	mi. triangularis	372,4	< 1 Ma	12,5	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 4	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	u. triangularis	373,1	< 1 Ma	4,1	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 5	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	linguiformis	373,9	< 1 Ma	-5,1	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 6	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	linguiformis	373,9	< 1 Ma	-6,8	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 7	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	ob. rhenana	374,7	< 1 Ma	-12,0	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 8	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	ob. rhenana	374,7	< 1 Ma	-14,1	Joachimski et al. (2001)
KOW- Joa 9	Polen, Kowala	Frasne-Famenne	u. rhenana	375,5	< 1 Ma	-13,1	Joachimski et al. (2001)
JOWE91..89 -1	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-26,5	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -2	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-41,9	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -3	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-39,5	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -4	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-46,4	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -5	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-30,9	Jowet et al. (1991)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
JOWE91..89 -6	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-46,4	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -7	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-26,9	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -8	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,5	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -9	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-32,3	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -10	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-47,1	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -11	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-39,7	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -12	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-43,3	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -13	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-46,4	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -14	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-29,4	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -15	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-25,2	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -16	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-51,9	Jowet et al. (1991)
JOWE91..89 -17	Polen	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-50,3	Jowet et al. (1991)
Kajiwara et al. 94-1	Japan		Perm	273,5	22,5	-24,8	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-2	Japan		Perm	273,5	22,5	-24,3	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-3	Japan		Perm	273,5	22,5	-19,2	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-4	Japan		Perm	273,5	22,5	-16,3	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-5	Japan		Perm	273,5	22,5	-20,7	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-6	Japan		Perm	273,5	22,5	-11,2	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-7	Japan		Perm	273,5	22,5	-10,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-8	Japan		Perm	273,5	22,5	-14,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-9	Japan		Perm	273,5	22,5	-14,9	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-10	Japan		Perm	273,5	22,5	-20,2	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-11	Japan		Perm	273,5	22,5	-17,4	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-12	Japan		Perm	273,5	22,5	-16,1	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-13	Japan		Perm	273,5	22,5	-13,8	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-14	Japan		Perm	273,5	22,5	-14,6	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-15	Japan		Perm	273,5	22,5	-17,1	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-16	Japan		Perm	273,5	22,5	-11,5	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-17	Japan		Perm	273,5	22,5	-14,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-18	Japan		Perm	273,5	22,5	-17,8	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-19	Japan		Perm	273,5	22,5	-20,0	Kajiwara et al. (1994)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Kajiwara et al. 94-20	Japan		Perm	273,5	22,5	-23,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-21	Japan		Perm	273,5	22,5	-26,1	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-22	Japan		Perm	273,5	22,5	-33,7	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-23	Japan		Perm	273,5	22,5	-28,7	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-24	Japan		Perm	273,5	22,5	-36,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-25	Japan		Perm	273,5	22,5	-31,1	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-26	Japan		Perm	273,5	22,5	-30,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-27	Japan		Perm	273,5	22,5	-38,1	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-28	Japan		Perm	273,5	22,5	-31,6	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-29	Japan		Perm	273,5	22,5	-29,3	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-30	Japan		Perm	273,5	22,5	-29,9	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-31	Japan		Perm	273,5	22,5	-36,0	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-32	Japan		Perm	273,5	22,5	-32,5	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-33	Japan		Perm	273,5	22,5	-28,8	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-34	Japan		Perm	273,5	22,5	-29,7	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-35	Japan		Perm	273,5	22,5	-26,3	Kajiwara et al. (1994)
Kajiwara et al. 94-36	Japan		Perm	273,5	22,5	-26,4	Kajiwara et al. (1994)
8.081.300	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal B	312,3	1,3	20,1	Koch (1993)
8.081.400	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal B	312,3	1,3	-15,4	Koch (1993)
8.081.500	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal B	312,3	1,3	22,5	Koch (1993)
506.600	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	-0,6	Koch (1993)
8.081.100	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	10,3	Koch (1993)
1.001.502	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur C	317,0	< 1 Ma	0,9	Koch (1993)
1.000.501	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	2,5	Koch (1993)
1.000.701	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-7,3	Koch (1993)
1.001.201	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-2,1	Koch (1993)
1.001.301	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-35,9	Koch (1993)
3169.01	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-24,7	Koch (1993)
3169.02	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-36,7	Koch (1993)
3169.03	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-36,2	Koch (1993)
3169.04	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	1,1	Koch (1993)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
3169.05	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-1,6	Koch (1993)
3169.06	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-0,3	Koch (1993)
3169.07	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur B	318,2	< 1 Ma	-3,1	Koch (1993)
1.000.101	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Grauwacken	328,8	1,8	-3,1	Koch (1993)
1.000.102	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Grauwacken	328,8	1,8	0,8	Koch (1993)
502.600	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Tonschiefer	329,3	2,8	-35,0	Koch (1993)
3170.02	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Tonschiefer	329,3	2,8	-24,9	Koch (1993)
1.000.301	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Hangende Alaunsch.	323,1	4,6	-32,9	Koch (1993)
501.600	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Kieselschiefer	344,3	4,3	3,8	Koch (1993)
3170.01	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Tonschiefer	329,3	2,8	-34,0	Koch (1993)
3170.03	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Kieselschiefer	344,3	4,3	-36,4	Koch (1993)
3170.04	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Kieselschiefer	344,3	4,3	-33,2	Koch (1993)
308.000	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Cu3	331,8	5,3	-42,4	Koch (1993)
501.000	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kulm-Tonschiefer	329,3	2,8	-21,1	Koch (1993)
504.500	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kieselige Übergangsschichten	332,8	< 1 Ma	-44,6	Koch (1993)
504.600	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Kieselige Übergangsschichten	332,8	< 1 Ma	-43,7	Koch (1993)
602.000	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Cu2	339,5	2,0	-15,4	Koch (1993)
504.200	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Cu3	339,5	2,0	-7,8	Koch (1993)
501.500	Rh. Sch.-Gebirge	U-Karbon	Liegende Alaunschiefer	351,5	3,0	-1,7	Koch (1993)
308.300	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Nuttlarer Schiefer	384,2	3,0	-21,7	Koch (1993)
3150.02	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Nuttlarer Schiefer	384,2	3,0	-7,8	Koch (1993)
3151.01	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Nuttlarer Schiefer	384,2	3,0	-10,4	Koch (1993)
3151.02	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Nuttlarer Schiefer	384,2	3,0	-7,5	Koch (1993)
3151.03	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Nuttlarer Schiefer	384,2	3,0	-17,8	Koch (1993)
309.700	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Nuttlarer Schiefer	384,0	1,5	2,9	Koch (1993)
731.900	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Flinz Schiefer	384,0	1,5	-24,3	Koch (1993)
8.050.400	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Flinz Schiefer	384,0	1,5	-21,0	Koch (1993)
305.600	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	-3,1	Koch (1993)
402.600	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	0,9	Koch (1993)
402.700	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	7,7	Koch (1993)
321.700	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Honsel-Schichten	385,8	1,3	-16,1	Koch (1993)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
309.000	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	-1,5	Koch (1993)
3154.01	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	11,6	Koch (1993)
309.300	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Rensselandia-Schichten	385,3	0,8	-19,7	Koch (1993)
308.900	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	3,9	Koch (1993)
3153.01	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	-28,2	Koch (1993)
3153.03	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	-25,8	Koch (1993)
302.100	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Honsel-Schichten	385,8	1,3	-14,2	Koch (1993)
304.900	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	0,3	Koch (1993)
308.700	Rh. Sch.-Gebirge	Givet	Givet	384,0	3,0	1,8	Koch (1993)
305.200	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Selscheid-Schichten	388,8	0,8	-3,4	Koch (1993)
600.200	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Brandenberg-Schichten	388,3	1,3	-13,4	Koch (1993)
308.400	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	4,5	Koch (1993)
313.700	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	9,9	Koch (1993)
313.800	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-14,3	Koch (1993)
313.400	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	0,6	Koch (1993)
313.500	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	7,8	Koch (1993)
313.900	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-8,3	Koch (1993)
314.000	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	10,7	Koch (1993)
308.200	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-0,8	Koch (1993)
330.600	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-8,7	Koch (1993)
402.800	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-31,9	Koch (1993)
402.900	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-5,0	Koch (1993)
403.300	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-10,3	Koch (1993)
403.700	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-12,1	Koch (1993)
403.800	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-28,2	Koch (1993)
403.900	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	4,7	Koch (1993)
404.000	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	3,8	Koch (1993)
404.100	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	3,8	Koch (1993)
404.200	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-9,8	Koch (1993)
404.800	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-24,3	Koch (1993)
404.900	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-13,6	Koch (1993)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
503.500	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-15,2	Koch (1993)
314.100	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-5,6	Koch (1993)
303.900	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-35,2	Koch (1993)
318.500	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-8,8	Koch (1993)
344.400	Rh. Sch.-Gebirge	Eifel	Eifel	389,5	2,5	-18,3	Koch (1993)
311.800	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Schmallenberg-Schichten	391,5	1,5	-3,2	Koch (1993)
313.600	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Schmallenberg-Schichten	391,5	1,5	10,7	Koch (1993)
311.500	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Ems	399,5	7,5	-15,5	Koch (1993)
324.700	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Ems	399,5	7,5	-22,0	Koch (1993)
324.100	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Dalmaninaer-Schichten	396,5	3,8	18,7	Koch (1993)
323.600	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Ems	399,5	7,5	5,7	Koch (1993)
403.900	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Ems	399,5	7,5	13,2	Koch (1993)
331.600	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Ems	399,5	7,5	-11,8	Koch (1993)
331.701	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Ems	399,5	7,5	-3,7	Koch (1993)
307.700	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Hunsrück-Schiefer	403,3	1,3	-4,8	Koch (1993)
308.600	Rh. Sch.-Gebirge	Ems	Hunsrück-Schiefer	403,3	1,3	-11,8	Koch (1993)
8.010.500	Rh. Sch.-Gebirge	Gedinne	Gedinne	414,5	3,0	-1,3	Koch (1993)
Kuhn -29	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn1	356,3	1,8	-24,8	Kuhn (1999)
Kuhn -30	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn2	356,3	1,8	-19,6	Kuhn (1999)
Kuhn -31	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn3	356,3	1,8	-35,4	Kuhn (1999)
Kuhn -32	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn4	356,3	1,8	-25,5	Kuhn (1999)
Kuhn -33	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn5	356,3	1,8	-22,5	Kuhn (1999)
Kuhn -34	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn6	356,3	1,8	-22,1	Kuhn (1999)
Kuhn -35	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn7	356,3	1,8	-25,5	Kuhn (1999)
Kuhn -36	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn8	356,3	1,8	-27,1	Kuhn (1999)
Kuhn -37	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn9	356,3	1,8	-25,7	Kuhn (1999)
Kuhn -38	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn10	356,3	1,8	-17,6	Kuhn (1999)
Kuhn -39	Ohio	U-Karbon, Sunbury Shale	u. <i>sulcata</i> , Tn11	356,3	1,8	-24,6	Kuhn (1999)
Kuhn -13	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - <i>mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	-23,2	Kuhn (1999)
Kuhn -14	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - <i>mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	-19,6	Kuhn (1999)
Kuhn -15	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - <i>mi. expansa</i>	361,4	< 1 Ma	-19,8	Kuhn (1999)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Kuhn -16	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-25,2	Kuhn (1999)
Kuhn -17	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-17,0	Kuhn (1999)
Kuhn -18	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-18,0	Kuhn (1999)
Kuhn -19	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-14,8	Kuhn (1999)
Kuhn -20	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-34,9	Kuhn (1999)
Kuhn -21	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-36,7	Kuhn (1999)
Kuhn -22	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-35,4	Kuhn (1999)
Kuhn -23	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-40,5	Kuhn (1999)
Kuhn -24	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-34,3	Kuhn (1999)
Kuhn -25	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	3,0	Kuhn (1999)
Kuhn -26	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-6,7	Kuhn (1999)
Kuhn -27	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-34,8	Kuhn (1999)
Kuhn -28	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-35,9	Kuhn (1999)
Kuhn -01	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-9,0	Kuhn (1999)
Kuhn -02	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-10,1	Kuhn (1999)
Kuhn -03	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-12,3	Kuhn (1999)
Kuhn -04	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-14,9	Kuhn (1999)
Kuhn -05	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-13,1	Kuhn (1999)
Kuhn -06	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-0,4	Kuhn (1999)
Kuhn -07	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	2,3	Kuhn (1999)
Kuhn -08	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-14,4	Kuhn (1999)
Kuhn -09	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-10,1	Kuhn (1999)
Kuhn -10	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-4,8	Kuhn (1999)
Kuhn -11	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-16,8	Kuhn (1999)
Kuhn -12	Ohio	O-Devon, Cleveland-MB	u. - mi. <i>expansail</i>	361,4	< 1 Ma	-17,4	Kuhn (1999)
Marowski 69 -1	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-4,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -2	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-12,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -3	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-13,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -4	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-17,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -5	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-21,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -6	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-23,0	Marowsky (1969)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Marowski 69 -7	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-28,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -8	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-28,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -9	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-29,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -10	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-29,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -11	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-29,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -12	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-30,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -13	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-30,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -14	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-30,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -15	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-31,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -16	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-31,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -17	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-32,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -18	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-32,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -19	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-32,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -20	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-32,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -21	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-32,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -22	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-33,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -23	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-33,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -24	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-33,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -25	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-33,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -26	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-34,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -27	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-34,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -28	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-34,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -29	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-34,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -30	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-34,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -31	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-34,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -32	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -33	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -34	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -35	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -36	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -37	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Marowski 69 -38	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -39	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -40	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -41	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -42	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -43	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -44	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-35,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -45	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -46	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -47	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -48	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -49	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -50	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -51	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-36,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -52	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -53	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -54	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -55	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -56	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -57	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -58	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-37,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -59	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -60	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -61	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -62	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -63	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -64	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-38,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -65	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-39,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -66	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-40,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -67	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-40,0	Marowsky (1969)
Marowski 69 -68	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-43,0	Marowsky (1969)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Marowski 69 -69	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-43,0	Marowski (1969)
Marowski 69 -70	BRD	O-Perm	Kupferschiefer	254,0	3,0	-43,0	Marowski (1969)
MAYN80.772 -1	Appalachen-Becken	U-Karbon, Borden-FM	Tournai	351,8	6,3	-21,4	Maynard (1980)
MAYN80.772 -2	Appalachen-Becken	U-Karbon, Borden-FM	Tournai	351,8	6,3	-11,1	Maynard (1980)
MAYN80.772 -3	Appalachen-Becken	U-Karbon, Borden-FM	Tournai	351,8	6,3	-11,1	Maynard (1980)
MAYN80.772 -4	Appalachen-Becken	U-Karbon, Bedford-Shale	Tournai	351,8	6,3	-7,5	Maynard (1980)
MAYN80.772 -5	Appalachen-Becken	U-Karbon, Sunbury Shale	Tournai	351,8	6,3	-7,4	Maynard (1980)
MAYN80.772 -6	Appalachen-Becken	U-Karbon, Sunbury Shale	Tournai	351,8	6,3	-5,9	Maynard (1980)
MAYN80.772 -7	Appalachen-Becken	U-Karbon, Bedford-Shale	Tournai	351,8	6,3	16,6	Maynard (1980)
MAYN80.772 -8	Appalachen-Becken	U-Karbon, Bedford-Shale	Tournai	351,8	6,3	20,0	Maynard (1980)
MAYN80.772 -9	Appalachen-Becken	U-Karbon, Bedford-Shale	Tournai	351,8	6,3	26,7	Maynard (1980)
MAYN80.772 -10	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-29,9	Maynard (1980)
MAYN80.772 -11	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-29,0	Maynard (1980)
MAYN80.772 -12	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-24,2	Maynard (1980)
MAYN80.772 -13	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-20,5	Maynard (1980)
MAYN80.772 -14	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-19,5	Maynard (1980)
MAYN80.772 -15	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-18,3	Maynard (1980)
MAYN80.772 -16	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-10,8	Maynard (1980)
MAYN80.772 -17	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-10,1	Maynard (1980)
MAYN80.772 -18	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-9,2	Maynard (1980)
MAYN80.772 -19	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-8,7	Maynard (1980)
MAYN80.772 -20	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-7,1	Maynard (1980)
MAYN80.772 -21	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-6,7	Maynard (1980)
MAYN80.772 -22	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-6,5	Maynard (1980)
MAYN80.772 -23	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-5,2	Maynard (1980)
MAYN80.772 -24	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-4,6	Maynard (1980)
MAYN80.772 -25	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-4,2	Maynard (1980)
MAYN80.772 -26	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-3,8	Maynard (1980)
MAYN80.772 -27	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-3,6	Maynard (1980)
MAYN80.772 -28	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-3,6	Maynard (1980)
MAYN80.772 -29	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-2,9	Maynard (1980)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
MAYN80.772 -30	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-0,9	Maynard (1980)
MAYN80.772 -31	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	-0,6	Maynard (1980)
MAYN80.772 -32	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	0,4	Maynard (1980)
MAYN80.772 -33	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	1,9	Maynard (1980)
MAYN80.772 -34	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	2,6	Maynard (1980)
MAYN80.772 -35	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	3,3	Maynard (1980)
MAYN80.772 -36	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	6,3	Maynard (1980)
MAYN80.772 -37	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	23,5	Maynard (1980)
MAYN80.772 -38	Appalachen-Becken	O-Devon	Ohio-Shale	366,0	5,4	29,8	Maynard (1980)
NIEL85.225 -1	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	-6,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -2	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	-1,9	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -3	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	-1,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -4	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	-1,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -5	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	0,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -6	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	0,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -7	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	1,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -8	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	2,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -9	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	2,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -10	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	2,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -11	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	3,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -12	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	3,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -13	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	3,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -14	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	4,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -15	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	5,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -16	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	5,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -17	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	5,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -18	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	5,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -19	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	6,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -20	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	7,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -21	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	7,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -22	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	7,0	Nielsen (1985)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
NIEL85.225 -23	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	7,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -24	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	8,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -25	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	8,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -26	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	9,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -27	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	9,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -28	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	10,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -29	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	10,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -30	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	11,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -31	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	11,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -32	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	12,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -33	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	13,4	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -34	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	16,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -35	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	16,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -36	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	16,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -37	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	17,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -38	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	18,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -39	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	20,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -40	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	23,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -41	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	24,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -42	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	24,0	Nielsen (1985)
NIEL85.225 -43	BRD, Harz	Mi-Devon	Eifel	389,5	2,5	26,0	Nielsen (1985)
Ricke 1963 -1	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	-11,5	Ricke (1963)
Ricke 1963 -2	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	-11,4	Ricke (1963)
Ricke 1963 -3	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	-11,0	Ricke (1963)
Ricke 1963 -4	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	-11,9	Ricke (1963)
Ricke 1963 -5	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Westfal A	315,0	1,5	-13,0	Ricke (1963)
Ricke 1963 -6	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur C	317,0	0,9	-2,9	Ricke (1963)
Ricke 1963 -7	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur C	317,0	0,9	-34,9	Ricke (1963)
Ricke 1963 -8	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur C	317,0	0,9	-35,9	Ricke (1963)
Ricke 1963 -9	Rh. Sch.-Gebirge	O-Karbon	Namur C	317,0	0,9	-35,2	Ricke (1963)
Wang et al 96 -1	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	-4,0	Wang et al. (1996)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Wang et al 96 -2	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	4,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -3	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	-7,5	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -4	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	2,5	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -5	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	1,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -6	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	4,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -7	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	5,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -8	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	3,5	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -9	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	2,5	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -10	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	3,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -11	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	3,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -12	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	-9,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -13	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	0,5	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -14	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	-10,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -15	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	-12,5	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -16	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	5,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -17	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	2,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -18	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	6,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -19	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	-4,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -20	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	13,0	Wang et al. (1996)
Wang et al 96 -21	Alberta	O-Devon	Famenne	365,8	7,8	20,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -22	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	11,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -23	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	8,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -24	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	7,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -25	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	6,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -26	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	4,5	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -27	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	4,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -28	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	3,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -29	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	-4,5	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -30	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	6,5	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -31	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	7,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -32	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	12,0	Wang et al. (1996)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Alters- fehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Wang et al. 96 -33	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	-1,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -34	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	2,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -35	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	20,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -36	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	13,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -37	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	6,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -38	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	4,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -39	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	15,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -40	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	5,0	Wang et al. (1996)
Wang et al. 96 -41	Alberta	O-Devon	Frasne	377,3	3,8	-12,0	Wang et al. (1996)
Werne et al. 02 -1	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-33,6	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -2	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-32,9	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -3	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-32,9	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -4	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-31,2	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -5	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-28,9	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -6	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-28,2	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -7	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-24,0	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -8	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-23,7	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -9	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-23,6	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -10	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-23,2	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -11	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-22,3	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -12	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-22,1	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -13	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-21,7	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -14	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-14,1	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -15	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-14,0	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -16	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-12,0	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -17	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-9,9	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -18	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-8,1	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -19	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-7,8	Werne et al. (2002)
Werne et al. 02 -20	Appalachen-Becken	Eifel, Oatka Ceek-FM	Eifel	389,5	2,5	-6,7	Werne et al. (2002)
Zaback et al 93 - 1	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-10,0	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 2	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-5,3	Zaback et al. (1993)

Anhang 2a: Literaturdaten. Probencharakteristika und Isotopenwerte des Sulfidschwefels.

Probenbezeichnung	Großreg. Herkunft	Stratigraphie	Stratigraphie ²⁾	Alter [Ma]	Altersfehler +/- [Ma]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Zitat
Zaback et al 93 - 3	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,1	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 4	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-12,7	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 5	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-20,0	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 6	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-13,9	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 7	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-14,5	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 8	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-18,3	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 9	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-36,5	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 10	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-33,5	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 11	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-34,5	Zaback et al. (1993)
Zaback et al 93 - 12	USA	New Albany Shale	O-Devon - U-Karbon	353,8	4,0	-39,7	Zaback et al. (1993)

Anhang 2b: Literaturdaten. Probencharakt. und Isotopenwerte des strukturell substituierten Spurensulfates in biogenen Karbonaten u. Brachiopodenschalen (aus Kampschulte, 2001 und Kampschulte u. Strauss, 2004)

Probenbezeichnung	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie	Alter [Ma]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ [‰]
PTJ Productus Z1	Zec	Cap	264,1	11,02
P2KZ1/1	Zec	Wor	266,5	13,11
P4aP2KZ1/2	Zec	Wor	266,5	13,08
P5	Zec	Wor	266,5	11,81
P176	Zec	Wor	266,5	21,71
P22a	Zec	Wor	266,5	13,01
P273	Zec	Wor	266,5	10,94
PCh17	Rot	Kun	272,3	13,5
P47-5-11	Rot	Kun	277,8	15,3
PM-134	Rot	Art	280,6	12,87
P10/Br-66	Rot	Art	281,8	12,8
P14-8/HK79	Rot	Art	281,8	11,28
P8-2/Br-66	Rot	Art	281,8	11,52
P26-7-1	Rot	Art	282,9	14,26
PUnt.Artinsk	Rot	Art	282,9	12,74
P-TG2	Rot	Ass	292,0	12,61
K 277C	Gze	Nog	296,0	12,63
KC10	Gze	Nog	296,0	12,37
K PB 275	Gze	Kla	301,9	11,87
K PB 252/273/2	Kas	Dor	302,6	12,51
K PB 252/273/2	Kas	Dor	302,6	11,2
K PB 335/ GR 5	Mos	Mya	306,1	13,16
K E-57-NL-1	Mos	Pod	306,7	13,5
KTXD009/034	Mos	Pod	307,3	13,94
K E-246B-NL-1	Mos	Ksk	308,5	13
K St5-1/PB331	Mos	Ksk	309,9	12,96
K GSC 001/003	Mos	Ksk	310,2	13,17
K PB 935	Mos	Vrk	311,7	15,34
K PB 923	Bsh	Che	313,6	15,02
K PB 922	Bsh	Che	315,3	14,63
K E-166-NL-1	Bsh	Che	315,7	15,2
K PB 917/916	Bsh	Yea	316,6	15
K PB112	Bsh	Yea	316,7	16,65
K PB 913	Bsh	Mrd	317,3	15,73
K OK001/047	Bsh	Mrd	318,3	17,31
K OK001/047	Bsh	Mrd	318,3	16,59
K III001/020	Spk	Alp	319,1	15,56
K III001/020	Spk	Alp	319,1	15,07
K III035/045	Spk	Alp	319,4	13,75
K PB 903/907	Spk	Alp	319,5	14,74
K PB163	Spk	Cho	319,9	12,25
K PB163	Spk	Cho	319,9	15,92
K PB122/162	Spk	Cho	320,0	15,02
K PB 161	Spk	Arn	324,0	15,15
K PB 152	Spk	Pnd	325,9	12,91
K PB 248B	Spk	Pnd	326,2	14,05
K PB317/ RU 065	Vis	Bri	328,2	14,85
K PB 292B	Vis	Bri	330,9	14,36

Anhang 2b: Literaturdaten. Probencharakt. und Isotopenwerte des strukturell substituierten Spurensulfates in biogenen Karbonaten u. Brachiopodenschalen (aus Kampschulte, 2001 und Kampschulte u. Strauss, 2004)

Probenbezeichnung	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie	Alter [Ma]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ [‰]
K PB 291	Vis	Bri	331,1	13,08
K PB309/RU 237	Vis	Asb	332,2	13,72
K GB-236B-NL-1	Vis	Asb	332,2	15,4
K B-14B-NL-1	Vis	Asb	334,3	13,4
K B-14-WB	Vis	Asb	334,3	14,3
K B-15-WB	Vis	Asb	334,3	13,1
K PB 289	Vis	Asb	336,5	13,64
K PB 287	Vis	Asb	336,5	14,38
K PB Iz4-4-98	Vis	Asb	336,5	14,88
K III082/105	Vis	Hlk	340,1	13,97
K III082/105	Vis	Hlk	340,1	14,2
K MO001/044	Vis	Aru	342,4	15,96
K PB 99B	Vis	Aru	343,5	21,01
K PB111	Vis	Chd	345,4	17,64
K MO070/071	Tou	Ivo	347,4	18,31
K MO070/071	Tou	Ivo	347,4	17,7
K IA110/200	Tou	Has	352,1	23,2
K IA110/200	Tou	Has	352,1	21,25
K III124	Tou	Has	355,4	20,59
K III124	Tou	Has	355,4	19,7
Dev HG 8,12	D3	Frs	374,4	22,18
Dev HG 32	D3	Frs	374,4	22,93
Dev HG 43.44	D3	Frs	374,4	25,33
Dev BH 1	D3	Frs	374,4	22,76
Dev WQ 8	D3	Frs	378,2	26,85
Dev SQ 4	D2	Giv	383,0	23,6
Dev 1	D1	Giv	385,8	21,93
Dev 1	D2	Giv	385,8	22,56
Dev 2	D2	Eif	387,8	16,4
Dev 3	D2	Eif	391,8	17,17
Dev SL-8	D1	Ems	392,1	16,23
Dev SL-9-5	D1	Ems	396,7	16,22
Dev SA-SL---4-2-Br	D1	Ems	400,5	12,34
Dev LV2-4	D1	Ems	406,8	23,06
Dev UA-9	D1	Lok	415,1	24,47
Dev UA-11	D1	Lok	415,2	20,08
Dev UA-26	D1	Lok	416,4	28,4
Silur Kaljo 21	Prd	Prd	417,8	21,84
Silur Kaljo 22	Prd	Prd	417,8	23,1
Silur PK22	Prd	Prd	417,8	24,24
Silur Kaljo 20	Prd	Prd	418,3	28,13
Silur Kaljo 19	Prd	Prd	418,8	29,41
Silur 14+15	Lud	Ldf	419,9	26,47
Silur Kaljo 15+16	Lud	Ldf	420,7	24,17
Silur Kaljo 14	Lud	Ldf	420,7	30,68
Silur 13	Lud	Gor	422,5	25,74
Silur 11	Wen	Gle	423,4	25,72
Silur Kaljo 13	Wen	Gle	423,4	33,7
Silur B15/B22	Wen	Gle	423,5	24,83

Anhang 2b: Literaturdaten. Probencharakt. und Isotopenwerte des strukturell substituierten Spurensulfates in biogenen Karbonaten u. Brachiopodenschalen (aus Kampschulte, 2001 und Kampschulte u. Strauss, 2004)

Probenbezeichnung	Stratigraphie	Fein-Stratigraphie	Alter [Ma]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SSS}}$ [‰]
Silur 10	Wen	Hom	424,3	24,57
Silur 9	Wen	Whi	425,1	23,18
Silur 5	Wen	She	425,9	27,59
Silur Kaljo 11	Wen	She	425,9	35,64
Silur Kaljo 10	Wen	She	427,2	21,54
Silur Kaljo 9	Wen	She	427,2	30,42
Silur 1+2	Lly	Tel	428,8	24,2

Lebenslauf

Erasmus Alexander Westphal

geboren am 14.04.1971

Familienstand: ledig

Name des Vaters: Karl-Heinz Westphal, geb. Bödecker

Name der Mutter: Barbara Westphal

Schulbildung	Grundschule: von 1976 bis 1980 in Bielefeld Hauptschule: von 1980 bis 1987 in Bielefeld und Bünde Gymnas. Oberstufe: von 1987-1991 in Bielefeld
Hochschulreife	am 28.06.1991 in Bielefeld
Zivildienst	vom 01.08.1991 - 31.10.1992 in Minden (Klinikum)
Studium	Geologie/Paläontologie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster von WS 93/94 bis SS 1999
Prüfungen	Diplom im Fach Geologie/Paläontologie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster im SS 1999 (23.06.1999)
Tätigkeiten	wissenschaftlicher Mitarbeiter vom 01.03.2000 bis 29.02.2004 an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster am Lehrstuhl der Historischen- u. Regionalen Geologie
Beginn der Dissertation	01.03.2000 im Geologisch/Paläontologischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (Fachbereich Geowissenschaften) Betreuer: Prof. Dr. H. Strauß