

Geologie

**Rekonstruktion der Evolution des
marinen Nährstoffangebots im Verlauf des
Jungpaläozoikums unter besonderer
Berücksichtigung der
Stickstoffisotopenzusammensetzung**

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

vorgelegt von Evelyn Christine Suchi
aus Großburgwedel

2005

Dekan:

Erster Gutachter

Zweiter Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Prof. Dr. H. Kerp

Prof. Dr. H. Strauß

Priv.-Doz. Dr. M. Joachimski

27.06.2005

27.06.2005

Liste der verwendeten Abkürzungen

AS:	Autosampler
CAI :	Conodont Color Alteration Index
CAP:	Cycloalkanoporphyrin
CFA :	Carbonate Fluorapatite (Kalziumfluorapatit)
CDB:	Citrat-Dithionit-Bikarbonat
DAD:	Diode Array Detector
DPEP:	Desoxophylloerythroetioporphyrin
EA:	Elementaranalysator
EDTA:	Ethylendiamintetraessigsäure
ETIO:	Etioporphyrin
HPLC:	High Pressure Liquid Chromatography (Hochdruckflüssigkeitschromatographie)
IP:	Inorganic Phosphorus (anorganischer Phosphor)
IR-MS:	Isotope Ratio Mass Spectrometer
KW:	Kohlenwasserstoffe
LC-MS:	Liquid Chromatography Mass Spectrometer
MeOH:	Methanol
MS:	Massenspektrometer
MSA:	Methansulfonsäure
NP:	Normal Phase
OEP:	Octaethylporphyrin
ON:	Organic Nitrogen (organischer Stickstoff)
OP:	Organic Phosphorus (organischer Phosphor)
R _f -Wert:	Retention Factor (Retentionsfaktor)
RP:	Reversed Phase
rpm:	rounds per minute
TC:	Total Carbon (Gesamtgehalt an Kohlenstoff)
TIC:	Total Inorganic Carbon (Gesamtgehalt an anorganischem Kohlenstoff)
TLC:	Thin Layer Chromatography (Dünnschichtchromatographie)
TN:	Total Nitrogen
TOC:	Total Organic Carbon (Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff)
TP:	Total Phosphorus (Gesamtgehalt an Phosphor)

1	Einleitung	1
1.1	Jungpaläozoische Ozeane	1
1.2	Stickstoffkreislauf/Stickstoffisotopenzusammensetzung	2
1.3	Zielsetzung	4
2	Probenmaterial	6
2.1	Obersilur bis Mitteldevon	9
2.1.1	Klonk, Suchomasty/Tschechien	9
2.1.2	Aragon/Spanien	10
2.1.3	Bad Berleburg, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland	10
2.1.4	Union Springs Formation, Oatka Creek Formation, New York State/USA	11
2.1.5	Lower Keg River Member, NE-Alberta/Kanada	11
2.1.6	Wanakah Shale, New York State/USA	12
2.1.7	Affeln, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland	12
2.2	Mitteldevon bis Unterkarbon	12
2.2.1	Schwarzschiefer des östlichen Nordamerikas: West-Virginia, New York State, Ohio/USA	13
2.2.2	Velberter Sattel, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland	15
2.2.3	Büdesheimer Bach, Büdesheimer Goniatitenschiefer, Neu-Oos Cypridinenschiefer, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland	15
2.2.4	Kowala, Heilig Kreuz Gebirge/Polen	16
2.2.5	Paffrather Mulde, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland	16
2.2.6	Hasselbachtal, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland	16
2.2.7	Schwalmtal, Niederrheinische Bucht/Deutschland	17
2.2.8	Jura Creek, Mt. Rundle (Exshaw-Fm.), SW-Alberta/Kanada	17
2.2.9	Huron Shale, Three Lick Bed, Cleveland Member, Sunbury Shale, Ohio/USA	18
2.2.10	Zareby Beds, Heilig Kreuz Gebirge/Polen	18
2.3	Oberkarbon bis Unterperm	19
2.3.1	Permo-karbonische Zykloteme/Nordamerika	19
2.4	Mittelperm	20
2.4.1	Ravnefjeld Formation/Ostgrönland	21

3	Methoden und Materialien	22
3.1	Flussdiagramm der Arbeitsschritte	22
3.2	Extraktion des Bitumens mittels warmer Soxhlet-Extraktion	23
3.3	Abtrennung der Phospholipide	23
3.4	Fraktionierung.....	23
3.4.1	Langsäulenfraktionierung	23
3.4.2	Kurzsäulenfraktionierung	24
3.5	Demetallierung.....	25
3.6	Spektralphotometrische Identifizierung und Quantifizierung.....	25
3.7	TLC.....	30
3.8	HPLC	30
3.8.1	Umkehr-Phasen-Trennung.....	30
3.8.2	Normal-Phasen-Trennung.....	32
3.9	LC-MS/Identifizierung verschiedener Porphyrinspezies	32
3.10	Coulomat/Bestimmung von TC, TIC, TOC	33
3.10.1	Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts	33
3.10.2	Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs	33
3.11	Massenspektrometer, Elementaranalysator, Conflo-Einheit/ Bestimmung der Stickstoffgehalte und der Stickstoffisotopenzusammensetzung.....	33
3.12	Spektralphotometer/Bestimmung der Phosphatgehalte	36
3.12.1	Bestimmung von TP, IP und OP.....	36
3.12.2	Sequentielle Phosphorextraktion (SEDEX-Methode)	39
3.12.3	Erweiterte sequentielle Phosphorextraktion	40
3.13	Statistische Abschätzungen.....	41
4	Ergebnisse.....	42
4.1	Kohlenstoffdaten.....	42
4.2	Stickstoffdaten	42
4.2.1	Stickstoffgehalte	43
4.2.2	Stickstoffisotopendaten des Gesamtgesteins und extrahierter und separierter Fraktionen	43
4.3	Phosphordaten	46

4.3.1	Gehalte an TP, IP und OP (ermittelt nach der Aspila-Methode).....	46
4.3.2	Sequentielle Phosphorextraktion	49
4.3.3	Vergleich Aspila-Methode/sequentielle Phosphorextraktion	53
4.3.4	Erweiterte SEDEX-Methode	55
4.4	C/N/P-Verhältnisse.....	59
4.5	Profilserien.....	62
4.5.1	Profil Budesheimer Bach.....	62
4.5.2	Profil Kowala.....	66
4.5.3	Abschätzung des detritischen bzw. nicht organisch gebundenen Stickstoffs der Profilserien Budesheimer Bach und Kowala	70
4.6	HPLC/LC-MS Untersuchungen.....	71
5	Diskussion.....	76
5.1	Umbildung der Phosphorphasen über geologische Zeiträume am Beispiel von ODP Leg 167 Site 1014 (Kalifornienstromsystem).....	76
5.2	Konsequenzen für die Bildung der C/P-Verhältnisse bei Anwendung verschiedener Phosphorextraktionsmethoden.....	81
5.3	Kurzzeitvariationen der Stickstoffisotopenwerte an der Frasnium/Famennium-Grenze.....	84
5.3.1	Limitierende Faktoren (Stickstoff- /Phosphorverfügbarkeit)	84
5.3.2	Einfluss der Nährstoffverfügbarkeiten auf Produktivität und Isotopenzusammensetzung	86
5.3.3	Klimatischer Einfluss auf Produktivität und Isotopenzusammensetzung.....	95
5.4	Langfristige Entwicklungen der Nährstoffsituation im Paläozoikum.....	96
6	Zusammenfassung	116
7	Ausblick	118
8	Literaturverzeichnis	121
9	Abbildungsverzeichnis	146
10	Tabellenverzeichnis	151
Anhang		

1 Einleitung

Die vorliegende Dissertation ist in das Schwerpunktprogramm der DFG „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sediment-Geochemie (SPP 1054)“ eingebunden. Das Programm wurde initiiert, um Fragestellungen zu globalen Klimavariationen und den damit verbundenen Wechselwirkungen geologischer und biologischer Prozesse zu erforschen.

Veränderungen in den Elementflüssen zwischen der Biosphäre und der Geosphäre können durch den Wechsel in der trophischen Struktur von Ökosystemen fundamentelle ökologische und evolutionäre Ereignisse hervorrufen (MURPHY et al., 2000a).

Besonders marine Sedimente können als Archiv genutzt werden, da sie eine Verbindung zwischen der Primärproduktion im Oberflächenwasser und der geologischen Aufzeichnung darstellen (MEYERS, 1994; LOHSE et al., 2000).

1.1 Jungpaläozoische Ozeane

In der Gegenwart führen Veränderungen der Nährstoffflüsse, z. B. der durch Flüsse ins Meer eingetragenen Mengen an gelöstem Nitrat, Phosphat und Silikat, die von veränderten landwirtschaftlichen Nutzungsbedingungen und anthropogenen Emissionen herrühren, zu Eutrophierungen, erhöhter Phytoplanktonproduktion und weiteren schwerwiegenden hypoxischen Ereignissen (SMAYDA, 1990; OFFICER & RYTHER, 1980).

Ähnlich wie in der Gegenwart muss auch im Verlauf des Jungpaläozoikums die Besiedlung weiter festländischer Areale mit kohlenstofffixierenden Landpflanzen einen großen Umbruch dargestellt haben, die durch Beeinflussung des O₂- bzw. CO₂-Haushalts das Redoxpotential veränderte und somit Einfluss auf die festländische Verwitterung und Abtragung nahm. Dabei stellt die kontinentale Verwitterung und der Eintrag über Flüsse (DELANEY & ANDERSON, 1997) die wichtigste präanthropogene Phosphorquelle dar (BROECKER, 1982; CODISPOTI, 1989; TYRRELL, 1999), da submarine Verwitterung von Basalt und hydrothermale Aktivität nur einen vernachlässigbaren Anteil liefern und eine signifikante volatile Phosphorphase in der Atmosphäre fehlt (FROELICH et al., 1982; MACKENZIE et al., 1993).

Neben der physikalischen Verwitterung, die durch mechanische Faktoren hervorgerufen wird, kann in zunehmendem Maße eine durch Gefäßpflanzenbewuchs induzierte chemische Verwitterung angenommen werden, wie ein Vergleich bewachsener und vegetationsloser Gesteinsoberflächen zeigt (COCHRAN & BERNER, 1996; MOULTON et al., 2000). Die wichtigsten paläobotanischen Neuerungen waren nach ALGEO et al. (1998) eine tiefere Durchwurzelung und die Ausbildung von Samenkapseln, welche die Möglichkeit der Besiedlung trockenerer Standorte boten.

Diese Entwicklung, die vor ungefähr 420 Ma begann, erhöhte progressiv die Rate der Verwitterung (LENTON, 2001), was zu veränderten Nährstoffabflüssen und damit auch zu einer Veränderung des marinen Nährstoffangebots führte. Grundsätzliche Unterschiede bestehen aber in der Interpretation der fossilen Überlieferung.

Nach TAPPAN (1986) kam es durch die Landpflanzenentwicklung zu einer verstärkten Retention von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor an Land aufgrund der Eigennutzung der freiwerdenden Nährstoffe durch die neu gebildete terrestrische Biomasse. Der Anteil an Nährstoffen, der mittels Flüssen ins Meer transportiert wurde und dort für die marine Produktivität zur Verfügung stand, verringerte sich nach dieser Theorie.

BAMBACH (1993) dagegen folgert aus einer gesteigerten marinen Produktivität im Verlauf des Phanerozoikums, dass es zu einer Erhöhung an bioverfügbarem Stickstoff und Phosphor gekommen sein muss. Zusätzlich zu der kontinuierlichen Steigerung der Produktivität, die mit einer verlängerten Nahrungskette einherging, sehen WORSLEY et al. (1986) und ALGEO et al. (1998) ein zeitweiliges Überangebot an Nährstoffen, das sich in Episoden starker Eutrophierung widerspiegelt.

Die Ablagerung bituminöser Sedimente, die in der erdgeschichtlichen Vergangenheit weit verbreitet war, wird im marinen Bereich häufig mit dem Auftreten von sogenannten ozeanischen anoxischen Ereignissen verbunden (z. B. JENKYNs et al., 2001). Neuere Studien lassen darauf schließen, dass während solcher Episoden anoxische Photosynthese stattgefunden haben könnte (GIBBISON et al., 1995). Die Charakterisierung fossiler molekularer Marker, die als diagenetische Produkte verschiedener Organismengruppen überliefert wurden, können Hinweise auf damalige Lebensbedingungen geben, da sie die unterschiedlichen Ansprüche, welche die Biota an die Umwelt stellten, archivieren (CALLOT et al., 1990; CALLOT, 1991).

1.2 Stickstoffkreislauf/Stickstoffisotopenzusammensetzung

Stickstoff ist ein Schlüsselement im Ökosystem, das nach KARL et al. (2002) nahezu 10% des Trockengewichts der meisten mikrobiellen Zellen im marinen Habitat ausmacht. Das Element besitzt zwei stabile Isotope ^{14}N und ^{15}N , wobei ^{14}N mit einem Anteil von 99,63% am atmosphärischen Stickstoff das Häufigere ist (NIER, 1950). In der Atmosphäre ist dieser Wert relativ konstant (DOLE et al., 1954), variiert jedoch signifikant in anderen Stickstoffverbindungen, insbesondere in biologischen Systemen. Physikalische, chemische und vor allem biologische Prozesse (CLINE & KAPLAN, 1975) diskriminieren das schwere Isotop, was zu messbaren Unterschieden in der Stickstoffisotopenzusammensetzung zwischen den verschiedenen Stickstoffformen führt (HOEFS, 1997).

Die Variationen des $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnisses, die in der Biosphäre beobachtet werden, können nach HOEFS (1997) durch kinetische Isotopenfraktionierung bei biochemischen Reaktionen wie der

Assimilation von anorganischem Stickstoff, Stickstofffixierung, Nitrifikation, Denitrifikation, Ammonifikation und weiteren Prozessen des Stickstoffmetabolismus erklärt werden. Die Stickstofffixierung ist der Hauptweg, durch den atmosphärischer Stickstoff in biologische Prozesse eingebunden wird; eine Isotopenfraktionierung tritt hierbei jedoch nicht auf (HOERING & FORD, 1960) oder ist als sehr gering zu bezeichnen (DELWICHE & STEYN, 1970; WADA & HATTORI, 1978; MACKO et al., 1987; BEAUMONT et al., 2000). Rezente Primärproduzenten zeigen einen durchschnittlichen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 5‰ (MINAGAWA & WADA, 1984). Jeder folgende Schritt in der Nahrungskette, d. h. jede trophische Stufe, bringt eine Anreicherung um ca. 3‰ (SCHOENINGER & DENIRO, 1984; THOMAN et al. 2001). Nach MIYAKE & WADA (1971) ist während der Nitrifikation ein Fraktionierungsfaktor bis zu 20‰ zu beobachten; während der Denitrifikation kann er sogar bis zu 30‰ betragen (WADA et al., 1975; MARIOTTI et al., 1982).

Die in der euphotischen Zone generierten Isotopeneffekte werden in der stratigraphischen Schichtenfolge aufgezeichnet, woraus geschlossen werden kann, dass Stickstoffisotopendaten zur Abschätzung der Quelle organischer Materie in Sedimenten und zur Aufklärung vergangener Prozesse biochemischer Kreisläufe und Ereignisse genutzt werden können (CALVERT et al., 1992a; MEYERS, 1997) (Abb. 1).

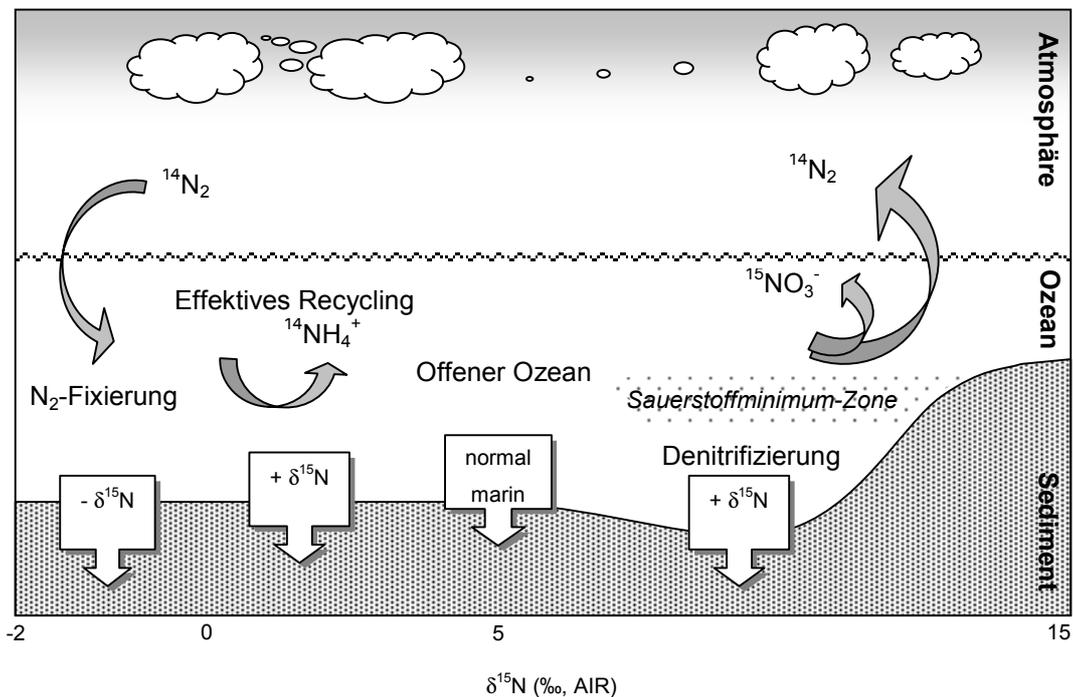


Abb. 1: Fraktionierungsprozesse und resultierende Isotopenverhältnisse im rezenten marinen Milieu, zusammengestellt nach Angaben von CLINE & KAPLAN (1975), WADA & HATTORI (1976), MINAGAWA & WADA (1984, 1986), ALTABET & DEUSER (1985), ALTABET et al. (1995) und HAUG et al. (1998).

1.3 Zielsetzung

Die Annahme, dass es im Zuge der Besiedlung des Festlands mit höheren Pflanzen und der dadurch bedingten Bodenbildung zu gesteigerten fluviatilen Nährstoffeinträgen ins Meer kam, soll verifiziert werden. Die Nährstoffzufuhr kontrolliert neben Licht und physikalischen Faktoren den Umfang der marinen Produktivität (MINOURA et al. 1997; FILIPPELLI, 2001), was sich nach ALTABET & FRANÇOIS (1994a, 1994b) unter anderem auch in veränderten $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des sich bildenden Sediments widerspiegelt.

Als Voraussetzung für eine sinnvolle Untersuchung des Gesamtgesteins muss sichergestellt sein, dass der in den Sedimenten enthaltene Stickstoff aus organischem Material mariner Herkunft stammt, wobei der Anteil von Primärproduzenten überwiegen muss, da der Einfluss des Zooplanktons sowie dessen Metabolismus die Isotopenzusammensetzung der zur Ablagerung kommenden Partikel entscheidend mitbestimmt (ALTABET & SMALL, 1990).

Eine hohe Maturität, die nach STIEHL & LEHMANN (1980), HAENDEL et al. (1986), FOGEL & CIFUENTES (1993), BAKEL & PHILP (1990) und LEHMANN et al. (2002) das ursprüngliche Isotopensignal verändert, darf dieses Material ebenfalls nicht aufweisen.

Erschwert wird die Rekonstruktion vergangener Nährstoffverhältnisse anhand sedimentärer Aufzeichnungen durch eine sich verändernde Isotopenzusammensetzung des absinkenden Materials beim Passieren der Nahrungskette, durch gröbenselektiertes Absetzen oder während der Diagenese des Sediments (MONTROYA, 1994). Untersuchungen von MACKO & ESTEP (1984) zeigen weiterhin, dass Mikroorganismen, in Abhängigkeit von dem C/N-Verhältnis des Substrats oder den biosynthetischen und metabolischen Pfaden der synthetisierten Substanzen, das Potential besitzen, in hohem Umfang die Isotopenzusammensetzung der organischen Materie, die in die sedimentäre Aufzeichnung eintritt, zu verändern.

Einige dieser Probleme können umgangen werden, indem für die Studie die Stickstoffisotopenzusammensetzungen von Biomarkern herangezogen werden, welche nach WAKEHAM & CANUEL (1988), HARE et al. (1991) und BIDIGARE et al. (1991) eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Quellen des organischen Materials bzw. dessen Bildungsbedingungen ermöglichen (HAYES et al., 1990; SACHS & REPETA, 1999).

Die Auflösung der Isotopenvariationen auf molekularer Ebene, wie sie für Kohlenstoffisotope bereits durchgeführt wird (vergleiche FREEMAN et al., 1990b) bietet ein neues Mittel, um die unterschiedliche Herkunft sedimentärer organischer Verbindungen aufklären zu können.

Anstatt die Isotopensignatur des gesamten Sedimentes zu nutzen, verspricht die Analyse spezifischer stickstoffhaltiger Verbindungen einen geeigneteren Ansatz, um die aufgezeichneten Bedingungen während der Bildung zu entschlüsseln (STRUCK et al., 1998).

Neben der Untersuchung des Gesamtgesteins sollen in dieser Studie vor allem spezifische extrahierbare organische Komponenten, hauptsächlich die Gruppe der von Pigmenten abgeleiteten Porphyrinen, hinsichtlich ihrer Stickstoffisotopenzusammensetzung beprobt werden, da hier die oben geforderten Voraussetzungen gegeben sind, um an das im Sedimentgestein noch überlieferte ursprüngliche Isotopensignal zu gelangen (CHICARELLI et al., 1993).

Für eine sinnvolle Interpretation der gewonnenen Stickstoffisotopendaten muss weiterhin gelten, dass der als Bezugswert dienende $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Atmosphäre über die Zeit konstant geblieben ist, d. h., dass sich die Prozesse der Denitrifizierung und Stickstofffixierung langfristig ausgeglichen haben.

Phosphor stellt ebenfalls ein essentielles Element dar, das von allen lebenden Organismen benötigt wird (BENITEZ-NELSON et al., 2004). Zusätzlich zu Kohlenstoff und Stickstoffdaten ist daher für eine Abschätzung des Nährstoffangebots die Erhebung und Betrachtung von Phosphordaten nötig, da Phosphor vermutlich die ozeanische Produktivität über geologische Zeiträume limitiert (BROECKER, 1982; CODISPOTI, 1989; TYRRELL, 1999).

2 Probenmaterial

Um Aussagen über globale Phänomene treffen zu können, ist die Nutzung eines gut durchmischten und damit homogenen Probenpools Voraussetzung, wie es ausschließlich bei Sedimenten mariner Herkunft erwartet werden kann. Wie in SUCHI & OSTERTAG-HENNING (2002) bewiesen werden konnte, ist die Verwendung von möglichst unreifem Probenmaterial ein weiteres wichtiges Kriterium, da hier noch keine diagenetischen Veränderungen bzw. Überprägungen des ursprünglichen Isotopensignals stattgefunden haben, was zu einer bevorzugten Freisetzung von ^{14}N führt (vergleiche WILLIAMS et al., 1995).

Probenserien, von denen keine eindeutigen Reifedaten vorlagen, sind in den Übersichtgraphiken (Abb. 2; Abb. 3) grau unterlegt. Beprobt wurden Sedimente 24 verschiedener Lokalitäten, die besonders reich an organischem Kohlenstoff waren – in der Regel Schwarzschiefer.

Der betrachtete Zeitraum erstreckte sich vom Oberen Silur (480,80 Ma) bis in das Mittlere Perm (262,50 Ma), wobei der Zeitabschnitt der Frasnium/Famennium-Grenze des Oberdevons durch die Profilserien „Büdesheimer Bach“ und „Kowala“ aufgrund einer höheren Probenichte und damit einhergehender höherer zeitlicher Auflösung zur Identifizierung von Kurzzeittrends detaillierter charakterisiert werden konnte.

Die Alterszuordnung auf der Grundlage der STD (2002) erfolgte mithilfe der biostratigraphischen Zonierung anhand von Conodonten, wobei innerhalb von Profilserien zur Altersabschätzung eine lineare Interpolation durchgeführt wurde.

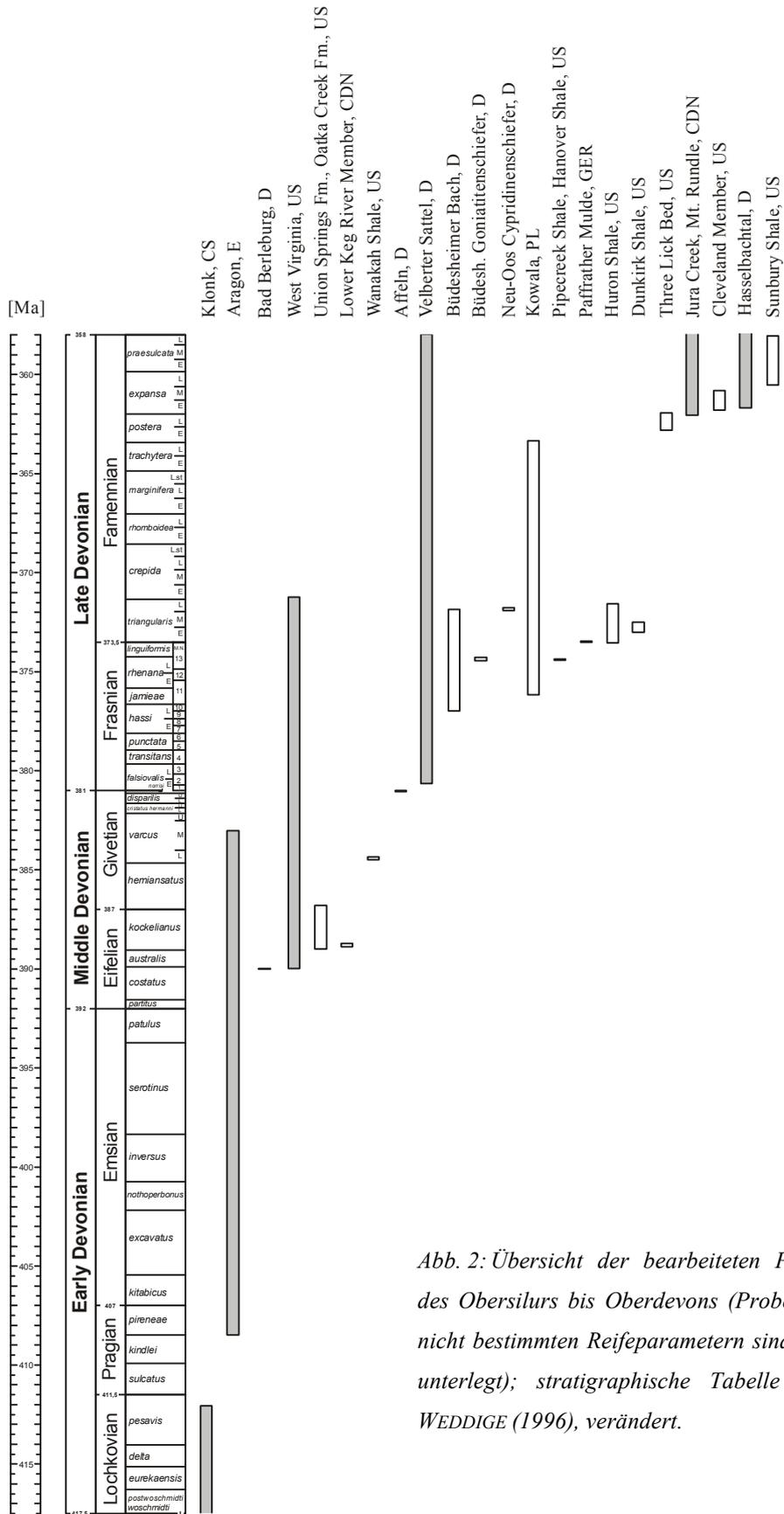


Abb. 2: Übersicht der bearbeiteten Proben des Obersilurs bis Oberdevons (Proben mit nicht bestimmten Reifeparametern sind grau unterlegt); stratigraphische Tabelle nach WEDDIGE (1996), verändert.

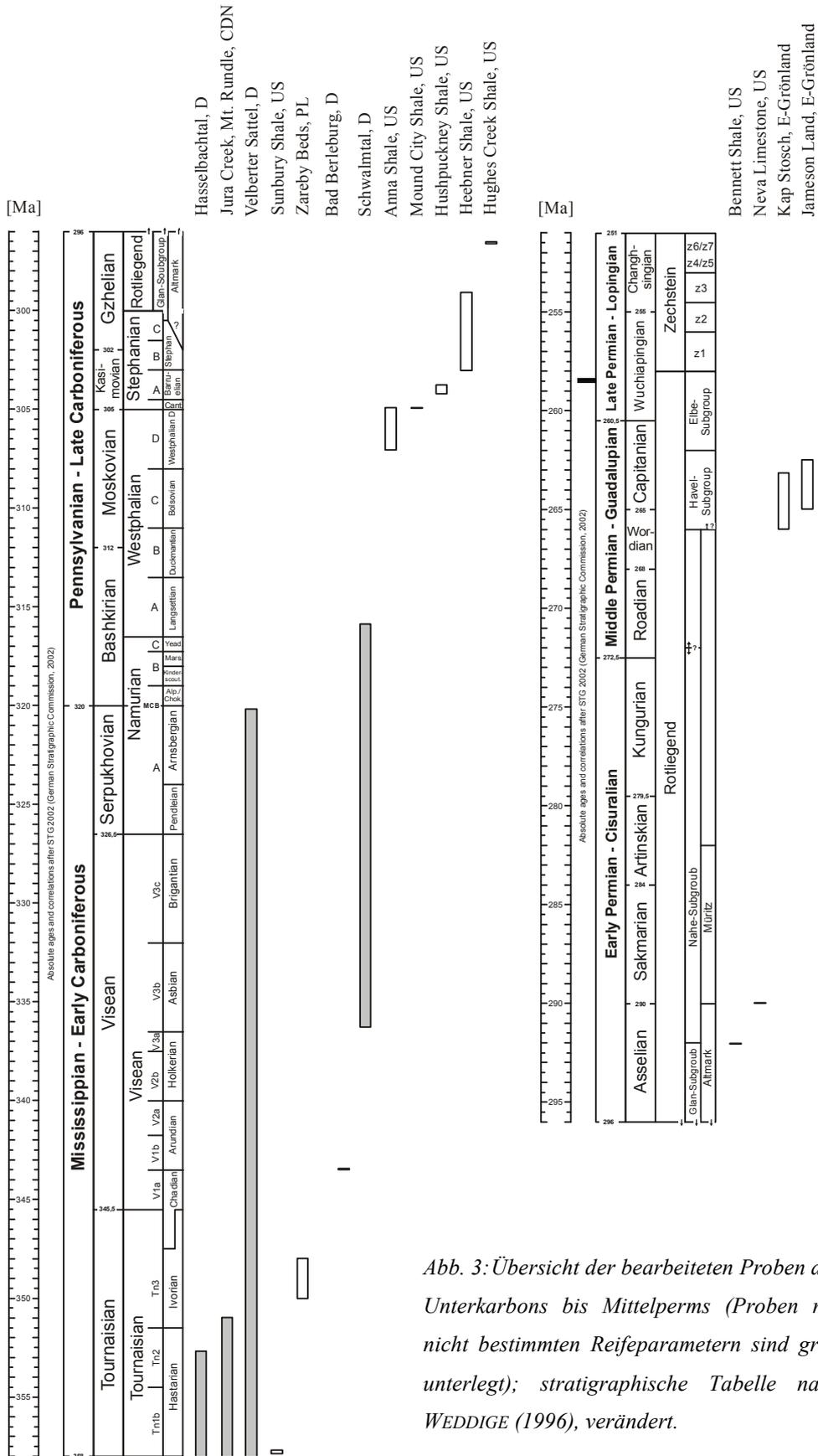


Abb. 3: Übersicht der bearbeiteten Proben des Unterkarbons bis Mittelperms (Proben mit nicht bestimmten Reifeparametern sind grau unterlegt); stratigraphische Tabelle nach WEDDIGE (1996), verändert.

2.1 Obersilur bis Mitteldevon

Im Verlauf des Silurs schloss sich der Protoatlantik (Iapetus). Zu Beginn des Devons wurden Nordamerika und Europa durch die Auffaltung der Kaledoniden zu einer großen Festlandsmasse (Euramerika bzw. Laurussia) vereinigt. Zwischen dieser und die Südkontinente umfassendem Gondwana befand sich der Rheische Ozean (SCHMIDT & WALTER, 1990). Aus der folgenden Abbildung (Abb. 4), welche die Kontinentverteilung im frühen Devon zeigt (ca. 390 Ma), kann die paläogeographische Position der obersilurischen bis mitteldevonischen Proben ersehen werden.

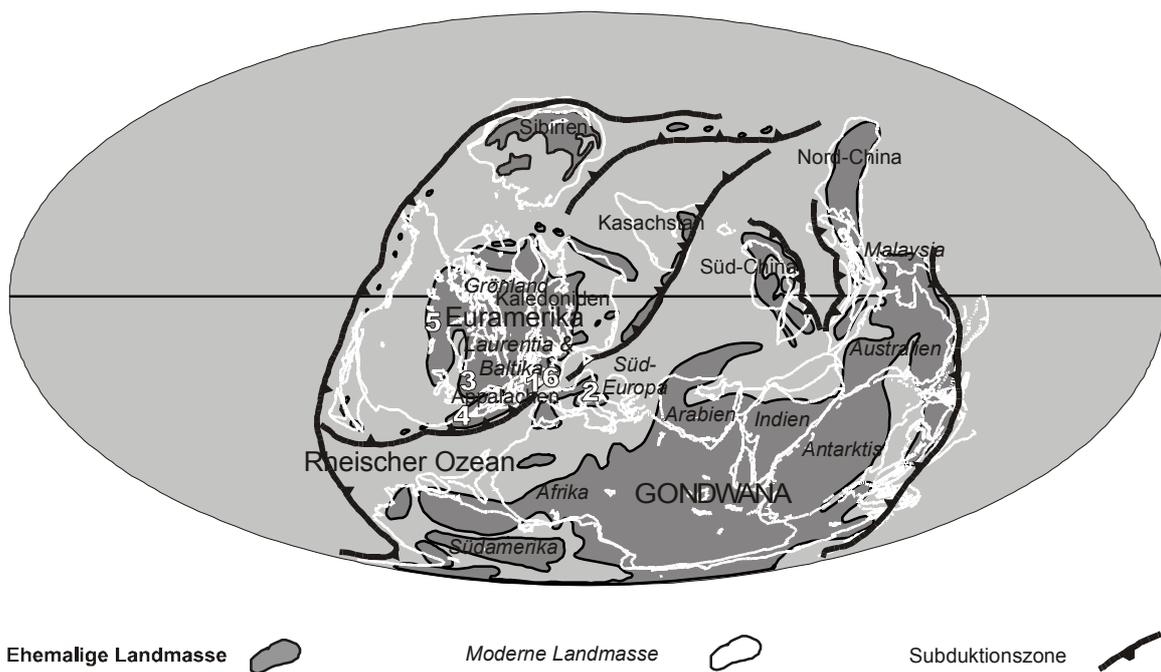


Abb. 4: Paläogeographische Position der obersilurischen bis mitteldevonischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTESE, 1997): 1 Klonk (Tschechien); 2 Aragon (Spanien); 3 West-Virginia (USA); 4 Union Springs Fm., Oatka Creek Fm., Wanakah Shale (USA); 5 Lower Keg River Member (Kanada); 6 Bad Berleburg, Affeln (Rheinisches Schiefergebirge, Deutschland).

2.1.1 Klonk, Suchomasty/Tschechien

Der Profilanschnitt Klonk befindet sich im Barrandium von Böhmen und greift mit seiner kontinuierlichen marinen Karbonatsedimentation über die Silur/Devon-Grenze hinweg (CHLUPAC, 1988; CHLUPAC & KUKAL, 1977; CHLUPAC, 2000). Die Ablagerungen bestehen aus fein- bis mittelkörnigen bioklastischen und bituminösen Kalksteinen von grauer bis dunkelgrauer Farbe. Die meist ebenen Schichtflächen werden durch sehr dünne wenige Millimeter oder Zentimeter mächtige Zwischenschaltungen dunkler kalkhaltiger Tonsteine voneinander getrennt; die

Kalksteine weisen gewöhnlich eine Lamination auf (CHLUPAC, 2000; CRICK et al., 2001). Nach CHLUPAC et al. (1972) kontrollierten hemipelagische Bedingungen mit einer starken periodischen Bodenströmung und terrigenem Eintrag die Ablagerungsbedingungen. DAVIES & MACQUEEN (1977) interpretieren die karbonatreicheren Lagen dagegen als Turbiditeinschaltungen in die tonhaltigen Sedimente des offenen Meeres. Beide Quellen nehmen jedoch eine Ablagerung im Tiefenwasser an. Häufig treten Hartgründe und korrodierte bzw. zerbrochene, halbverfestigte Oberflächen auf. Eine rhythmische Lamination, die gestört, verwirbelt oder auf andere Weise wie durch Bodenströmungen oder Rutschungen modifiziert sein kann, stellt nach HLADIL (1992) ein signifikantes Merkmal des Klonk Profils dar.

2.1.2 Aragon/Spanien

Die Proben dieser Lokalität waren stark verwittert (frdl. mdl. Mitt. WESTPHAL, 2004) und wurden daher nur unter Vorbehalt in die Messreihe aufgenommen. Bei der insgesamt fast 4000m mächtigen devonischen Abfolge handelt es sich um ausschließlich marines Material mit nahezu 95% siliziklastischen Bestandteilen. Die Ablagerungen bildeten sich unter sehr variablen Bedingungen, die von intertidal bis zu pelagisch reichten; meistens handelt es sich aber um flache Schelfsedimente. Intertidale Sandsteine und Schiefer der Santa Cruz Formation, die lokal Eisenoolithe aufweisen können und mit Quarziten abschließen, gehen in dunkle Kalksteine der Mariposa Formation über. Diese Formation schließt mit schwarzen mergeligen Schiefen ab und geht in die sich durch einen kontinuierlich ansteigenden Gehalt an Silt und Glimmer auszeichnenden Castellar Formation über. Darüber folgen Kalksteine der Ramblar Formation und Kalksteine, mergelige bis tonige Schiefer und Silt- bzw. Sandsteinlagen der Monforte Formation. Transgressive Tendenzen zeigen die im Hangenden anschließenden Moyuela und Recutanda Formationen. Die jüngste Einheit der Abfolgen stellt die aus Schwarzschiefern und Kalksteinlagen bestehende Cabezo Agudo Formation des Givetiums dar (CARLS, 1988).

2.1.3 Bad Berleburg, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland

Bei den mitteldevonischen Schwarzschiefern handelt es sich um dickschiefrige, z. T. scherbilig zerfallende dunkelgraue bis schwarze Tonschiefer, die schwach sandig oder sandstreifig ausgebildet sein können. Die Tonsteine zeigen eine feine Schichtung im Bereich von 1–5mm, die durch den Wechsel von schwarzen und grauen Lagen zustande kommt und durch unterschiedliche Gehalte an Pyrit und organischem Material verursacht wird. Sehr selten sind dünne schwarze Kalksteinbändchen in die mit grauen Farben verwitternden Schwarzschiefer eingeschaltet (SCHÖLLMANN, 1987).

2.1.4 Union Springs Formation, Oatka Creek Formation, New York State/USA

Während des Mitteldevons wurden nach BAIRD & LASH (1990) weite Bereiche des Staates New York von einem subtropischen epeirischen Meer bedeckt, das eine Dichteschichtung aufwies, was von randlich oxischen zu benthisch dysoxischen Bedingungen in größeren Wassertiefen führte. Die Union Springs Formation und die Oatka Creek Formation gehören zur Marcellus Untergruppe der Hamilton Gruppe und stellen mit ihren bituminösen Sedimenten einen Teil der devonisch/unterkarbonischen Schwarzschieferabfolge des Appalachenbeckens dar. Während des Mitteldevons bis in das Mittlere Unterkarbon fungierte das Appalachenbecken als Vorlandbecken des Acadischen Orogens, welches das Becken im Nordosten, Osten und Südosten säumte (ETTENSCHN, 1987, 1997, 1998). Die ältesten untersuchten Proben der Marcellus Untergruppe stammen aus dem unteren Teil des Bakoven Shale Members der Union Springs Gruppe und sind nach KLAPPER (1981) als pelagische, braunschwarze, bituminöse, leicht kalkige Tonsteine, die unter dysoxischen bis anoxischen Tiefenwässern abgelagert wurden, zu bezeichnen.

Weitere Proben wurden am Kontakt des Bakoven Shale Members der Union Springs Gruppe mit dem im Hangenden anschließenden Cherry Valley Kalkstein der Oatka Creek Formation genommen. Nach der Nomenklatur von DUNHAM (1962) handelt es sich hier um braunschwarze Grain- bis Packstones (KLAPPER, 1981). Die jüngsten Proben der Marcellus Untergruppe stammen aus dem mittleren Bereich des Oatka Creek Shale Members der Oatka Creek Formation und bestehen aus einem pelagischen pyrithaltigen Schwarzschiefer, der, wie von BRETT & BAIRD (1996) beschrieben, weder kalkhaltig noch fossilführend ist und im Tiefenwasser unter anoxischen Bedingungen abgelagert wurde.

2.1.5 Lower Keg River Member, NE-Alberta/Kanada

Das mitteldevonische Lower Keg River Member, das den unteren Teil der Upper Elk Untergruppe umfasst, wurde nach CHOW et al. (1995) als eine bis zu 40m mächtige Abfolge flach mariner Karbonatplattformsedimente im La Crête Teilbecken des Elk Point Beckens im nordöstlichen Alberta während des späten Eifeliums abgelagert. Es handelt sich bei dem beprobten Material um fein laminierte bituminöse dunkelgraue bis dunkelbraune schiefrige Wackstones (vergleiche DUNHAM, 1962) und Grauwacken mit Karbonatpeloiden (CLEGG et al., 1997). Der bituminöse Markerhorizont innerhalb dieser Abfolge wurde in Wassertiefen von maximal 40m unter anoxischen Bedingungen gebildet, die sich nach CHOW et al. (1995) zeitweise auf die gesamte Wassersäule ausdehnten und auf hohe planktonische Produktivitätsraten zurückgeführt werden können.

2.1.6 Wanakah Shale, New York State/USA

Nach BATT (1995) gehört der mitteldevonische Wanakah Shale zur Ludlowville Formation der Hamilton Gruppe. Die Abfolge besteht aus grauen kalkigen Schiefen, die mehrere dünne tonige Kalksteinlagen und Horizonte mit Kalkkonkretionen aufweisen. Fossilien treten an der Basis und am Top der Einheit auf; die dazwischen befindlichen dunkelgrauen Schiefer sind dagegen relativ fossilarm (KLOC, 1983). Das Alternieren von Lagen, die Schalenbruchstücke enthalten mit fossilfreien Tonsteinlagen, kann die gesamten Hamilton Gruppe hindurch beobachtet werden. Die fossilreichen Lagen werden als Phasen geringer oder fehlender Sedimentation gedeutet, in denen eine Besiedlung des Substrats stattfinden konnte. Fossilarme Tonsteine werden dagegen als Lagen schnell resedimentierten Tonschlamm nach Aufwirbelung großer Areale durch Stürme gedeutet (BRETT et al., 1986, 1990) und daher nach AIGNER & REINECK (1982) auch als Schlammsturmflutsedimente bezeichnet.

2.1.7 Affeln, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland

Die 1978 durch mitteldevonische Schichten abgeteufte Bohrung Affeln wird lediglich durch eine Probe repräsentiert. Sie wurde der Fazies der Oberen Honseler Schichten entnommen, die dem Oberen Givetium zugerechnet werden. Ihre neritischen Ablagerungen weisen nach WERNER (1989) auf marine Flachwasserbedingungen hin. Generell spiegeln sich in den Honseler Schichten sehr unterschiedliche Faziesbereiche wider (CINAR, 1978) die, wie von MAY (1986) neu definiert, überwiegend aus grauen Feinsandsteinen, in die siltig-tonige Lagen sowie Korallenkalke eingeschaltet sind, bestehen. Im Gegensatz zu den Unteren Honseler Schichten enthalten die Oberen Honseler Schichten keine Rotschieferinlagerungen (KOCH & LEMKE, 2003).

2.2 Mitteldevon bis Unterkarbon

Im Verlauf des Unterkarbons rückten die Festlandmassen Laurussias, Sibiriens und Gondwanas näher zusammen, so dass es zur Bildung der Varisziden kam. Zwischen Eurasien und Gondwana blieb ein nach Osten geöffnetes ozeanisches Becken, die Paläothetys, bestehen (SCHMIDT & WALTER, 1990). Aus der folgenden Abbildung (Abb. 5), welche die Verteilung der Kontinente im frühen Karbon zeigt (ca. 356 Ma), kann die paläogeographische Position der oberdevonischen bis unterkarbonischen Proben ersehen werden.

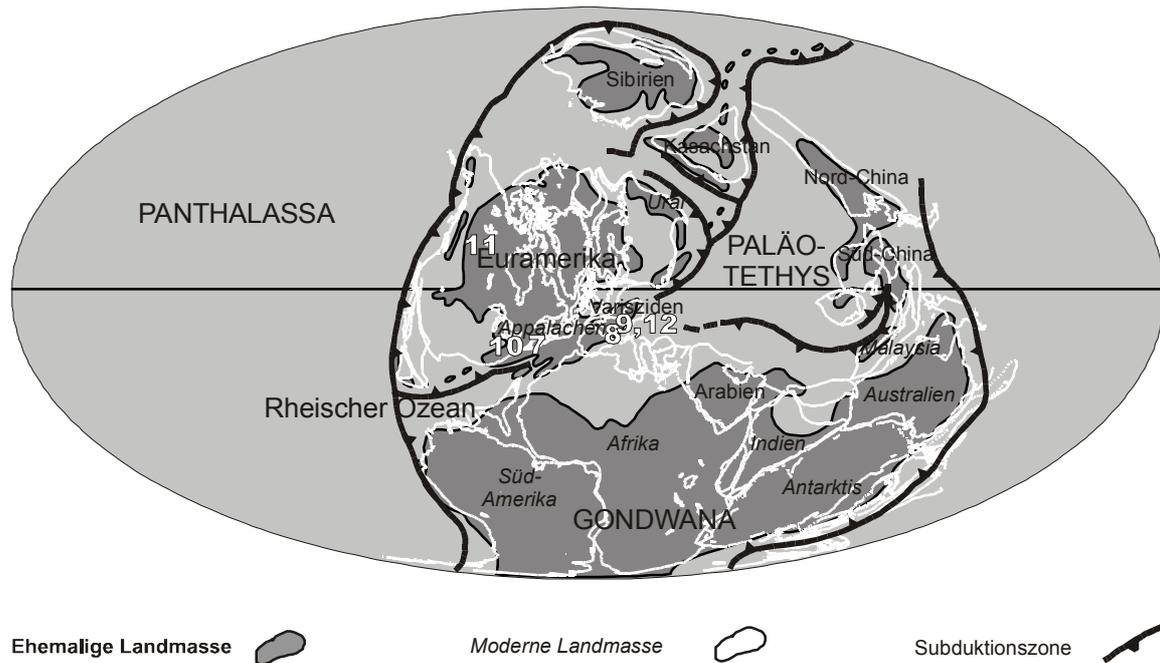


Abb. 5: Paläogeographische Position der mitteldevonischen bis unterkarbonischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTSE, 1997): 7 Pipe Creek Shale, Hanover Shale, Dunkirk Shale (USA); 8 Velberter Sattel, Büdesheimer Bach, Paffrather Mulde, Hasselbachtal (Rheinisches Schiefergebirge, Deutschland), Schwalmatal (Niederrheinische Bucht, Deutschland); 9 Kowala (Heilig Kreuz Gebirge, Polen); 10 Huron Shale, Sunbury Shale, Three Lick Bed, Cleveland Member (Ohio, USA); 11 Jura Creek, Mt. Rundle, (Kanada); 12 Zareby Beds, (Heilig Kreuz Gebirge, Polen).

2.2.1 Schwarzschiefer des östlichen Nordamerikas: West-Virginia, New York State, Ohio/USA

Die devonischen Schwarzschiefer des Appalachenbeckens stellen eine einheitliche Sequenz dar. Nach ROEN (1984) lässt sich eine Korrelation der klassischen Schwarzschiefersequenz von New York mit dem Ohio Shale von Ohio und Kentucky und dem Chattanooga Shale von Tennessee und Südwest-Virginia feststellen.

Die mitteldevonische Marcellus Formation, die nach RUSSEL (1990) und DEWITT & ROEN (1990) zu dieser im östlichen Nordamerika weit verbreiteten Schwarzschieferfolge gehört, besteht aus zwei Schwarzschieferhorizonten, die durch unreine Karbonatlagen voneinander getrennt werden (JOHNSON et al., 1989). Diese Schichten wurden während der initialen Phase der acadischen Orogenese abgelagert und repräsentieren eine distale Fazies der mächtigeren Schwarzschieferabfolge des Appalachen Beckens (OBERMAJER et al., 1996). Nach JOHNSON et al., 1989) erreichten die Schiefer der Marcellus Formation nur eine geringe Stufe thermischer Reife.

Die Ablagerungen der Geneseo Formation enthalten eine nach Osten wechselnde Fazies von reinen Schwarzschiefern bis hin zu deltaisichen Hang- und Grundablagerungen, die sich durch zahlreiche Turbidite und küstennahe Sand- und fossilhaltige Siltsteine auszeichnen (THAYER, 1974). Die laminierten Geneseo Schwarzschiefer werden von BAIRD & BRETT (1986) als Ablagerungen des äußeren Sublitorals oder tieferen Wasserbereichs in einem dysoxischen bis anoxischen Becken mit variabel stratifizierter Wassersäule gedeutet.

Die Middlesex Formation ist nach RICKARD (1975) ein ungefähr 5m mächtiges Intervall bestehend aus laminierten dunkelgrauen und braunschwarzen, nicht kalkhaltigen Tonsteinen. Diese Einheit weist einen etwas geringeren Anteil an organischem Material auf als die oben beschriebenen Formationen. Nach HOUSE & KIRCHGASSER (1993) wurde die Einheit während eines Meeresspiegelanstiegs gebildet, da es sich um Ablagerungen tieferen Wassers handelt als die unter- und überlagernden Abfolgen.

Der oberdevonische Rhinestreet Shale des Staats New York besteht aus 60-80m dunkelgrauem bis schwarzem dünn laminiertem pyritischem Schiefer, der eine gute Spaltbarkeit aufweist. Es treten gelegentlich auch geringmächtige Siltsteinlagen und Karbonatkonkretionen auf. Aus der Lamination, dem häufigen Auftreten von Pyrit und einem hohen Gehalt an organischem Material lässt sich, zumindest unterhalb der Sediment/Wasser-Grenzfläche, auf anoxische Ablagerungsbedingungen schließen (LASH & BLOOD, 2004). Der Meeresspiegelstand war nach ETTENSOHN (1985a, b) jedoch geringer als zur Zeit der Ablagerung der Geneseo und Middlesex Schwarzschiefer. Nach LANGFORT & BLANC-VALLERON (1990) handelt es sich bei dem organischen Material des Rhinestreet Shales hauptsächlich um Typ II Kerogen marinen Ursprungs. Seine thermische Reife entspricht nach TISSOT & WELTE (1984) und ESPITALIE (1986) dem ölgenerierenden Fenster.

Der Pipe Creek Shale ist ein laminiertes schwarzer Tonstein und beinhaltet wie der siltige grüngraue Tonstein der Untersten Hanover Formation den Unteren Kellwasserhorizont. Der Obere Kellwasserhorizont wird durch den lithologischen Übergang von siltig grüngrauem Tonstein zu laminiertem schwarzem Tonstein der Oberen Hanover Formation repräsentiert (OVER, 2002; SAGEMAN et al., 2003). MURPHY et al. (2000b) etablierte das Pipe Creek Intervall und das Obere Hanover Intervall als nordamerikanische Äquivalente der europäischen Kellwasserhorizonte, die mit dem Massensterben an der Frasnium/Famennium-Grenze in Verbindung gebracht werden.

Der nach LASH (2002) 12,5m mächtige oberdevonische Dunkirk Shale wird als das New Yorker Äquivalent des Huron Shale Members des Ohio Shales betrachtet (OVER, 2002), dessen Akkumulation von grüngrauen siltigen Schiefen und Schwarzschiefern unter relativ variablen Ablagerungsbedingungen stattgefunden hat, die von anoxisch bis dysoxisch, untergeordnet auch oxisch reichten. Nach RIMMER (2004) waren sie möglicherweise gelegentlich sogar normalmarin.

2.2.2 Velberter Sattel, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland

Der Velberter Sattel stellt die nordwestlichste Struktur des Rheinischen Schiefergebirges dar, in dem die devonisch/karbonischen Grenzschichten, die sich durch einen häufigen Fazieswechsel auszeichnen, aufgeschlossen sind. Generell bestehen die meisten Profilabfolgen in dieser Region aus siliziklastischem Material mit untergeordnetem Auftreten von Kalksteinen. Der Beginn der Abfolge wird durch eine mehr als 12m mächtige hellbraune kalkhaltige Schieferbank angezeigt, die Oolithe bis zu 6mm Durchmesser enthalten kann; darüber folgen ca. 20cm graue kalkhaltige Schiefer, die mit dolomitischen Mergelsteinlagen und Lagen tonhaltiger Kalksteine in Wechselfolge treten können und als „Liegende Alaunschiefer“ bezeichnet werden. In dieser Abfolge können auch bis zu 15cm großen Kalksteinlinsen auftreten. Die abschließende Einheit besteht aus Mergeln und kalkhaltigen Schiefen mit eingeschalteten Kalksteinlagen (FRANKE et al., 1975; KORN & THOMAS, 1988). Die Sedimente des westlichen Bereichs des Velberter Sattels weisen eine reichhaltige benthische Fauna auf und zeichnen sich durch eine größere Mächtigkeit der sandigen Einschaltungen aus, was nach FRANKE et al. (1975) auf einen Flachwasserbereich mit klastischem Eintrag schließen lässt. Demgegenüber zeigt die Südflanke eine reduzierte Bodenfauna, und die vorherrschend schiefrigen Ablagerungen weisen auf Sedimentationsbedingungen unter größerer Wassertiefe hin.

2.2.3 Budesheimer Bach, Budesheimer Goniatitenschiefer, Neu-Oos Cypridinenschiefer, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland

Diese Abfolge beinhaltet die Profilschere Budesheimer Bach, wobei die Einheiten des Budesheimer Goniatitenschiefers und des Neu-Oos Cypridinenschiefers detaillierter beprobt wurden. Die Ablagerung dieser kontinuierlich vom Frasnium bis in das Famennium sedimentierten Einheit erfolgte in einem epikontinentalen Becken am nordwestlichen Rand des Rhenoherynischen Beckens, d. h. auf dem südöstlichen Schelf Laurussias. Die Bohrung Budesheimer Bach wurde in der Prümer Mulde der Eifel abgeteuft und setzt sich aus kalkhaltigen grauen bis schwarzen Schiefen zusammen, in die turbiditische Kalksteinbänder eingeschoben sind (JOACHIMSKI & BUGGISCH, 2002). Der Budesheimer Goniatitenschiefer, der den Unteren Kellwasserhorizont repräsentiert, zeichnet sich nach MEYER (1994) und PIECHA (1994) durch dunkelgraue bis schwarze Schiefer und bituminöse Kalksteine aus, welche den Eventhorizont der Extinktion an der Frasnium/Famennium-Grenze markieren.

Der Neu-Oos Cypridinenschiefer wird in das frühe Famennium gestellt (JOACHIMSKI & BUGGISCH, 2002). Bei beiden Einheiten handelt es sich nach PIECHA (1994) um fossilführende hellgraue bis schwarze, teilweise auch grün- bis blaugraue mergelige Schiefer, die gelegentlich Karbonatbänder oder -linsen aufweisen. Aus dem fossilen Inhalt kann geschlossen werden, dass dysoxische

und/oder anoxische Bedingungen nicht permanent vorgelegen haben können und sie sich auch nicht in das Oberflächenwasser ausdehnten (MEYER, 1994).

2.2.4 Kowala, Heilig Kreuz Gebirge/Polen

Die spätdevonischen Sedimente des Heilig Kreuz Gebirges wurden auf einem ausgedehnten Karbonatschelf abgelagert, der nach JOACHIMSKI et al. (2001) als Folge einer perikratonischen Beckendehnung entlang des südlichen Rands des Old Red Kontinents entstand. Die im Frasnium einsetzende Fragmentierung ließ isolierte Blöcke entstehen, die absanken und eine topographische Depression bildeten. Die fortschreitende Zunahme der Wassertiefe - von peritidal über ein lagunales Umfeld hin zu einem Tiefenwasserbecken mit anoxischen Bedingungen - spiegelt sich in der beprobten Abfolge des Kowala Steinbruchs wider (SZULCZEWSKI, 1996). Es handelt sich um schwarze Mergel mit eingeschalteten feinkörnigen detritischen Kalksteinen, die als Turbiditablagerungen interpretiert werden, die von der Flachwasserplattform nach Norden geschüttet wurden. Relativ mächtige turbiditische Karbonatbänke mit nur geringen Mergelsteineinschaltungen entwickelten sich im späten Frasnium und frühen Famennium. Darüber folgen im Hangenden erneut schwarze Mergelsteine mit untergeordnet eingeschalteten turbiditischen Kalksteinlagen. Im Vergleich zu Frasnium/Famennium-Grenzprofilen Zentraleuropas wird das Profil nicht durch das Auftreten zweier deutlich ausgeprägter bituminöser schwarzer Horizonte, der Kellwasserhorizonte, geprägt (JOACHIMSKI et al. 2001).

2.2.5 Paffrather Mulde, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland

Die oberdevonischen Schichten der Paffrather Mulde bestehen größtenteils aus detritischen biogenen Kalksteinen, die sich von ehemaligen Lagunenbewohnern und Riffbildnern ableiten lassen. Die Schichtenfolge setzt sich vor allem aus Tonsteinen, Mergelschiefern und plattigen Kalksteinen zusammen, wobei im Schichtenverband dunkle, fossilarme Laminite sowie Lagen mit feinen Flaserschichtungen und Hartgrund-Gefügen überwiegen. Bei relativ niedriger Sedimentationsrate und schwachen Bodenwasserbewegungen wurden die Reste der im Ablagerungsraum verbreiteten Tiere und Pflanzen unvollständig abgebaut (JUX & ZYGOJANNIS, 1983). Das beprobte Material stammt aus der im Jahr 2000 abgeteufte Kernbohrung bei Refrath.

2.2.6 Hasselbachtal, Rheinisches Schiefergebirge/Deutschland

Die Bohrung Hasselbachtal wurde 1987 von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover durch devonische und karbonische Schichten abgeteuft. Es handelt sich bei der Abfolge um alternierende Lagen von grünen, gelegentlich kalkhaltigen Schiefen und Schichten von mergeligen gelbgrauen Kalksteinknollen oder massigen knolligen Kalksteinbänken, wobei die gesamte Abfolge eine stark zyklische Sedimentation aufweist (BECKER, 1988). Vom Liegenden zum Hangenden besteht das Profil der Bohrung aus Tonsteinen und Tonmergelsteinen mit Lagen

und Knollen von grauen und grünlichgrauen, vereinzelt auch rötlichgrauen Kalksteinen, grauen Tonsteinen, Tonmergelsteinen mit Kalksteinknollen, hellgrünlichgrauen Kalksteinen, hell- bis dunkelgrauen Ton- und Alaunschiefern und abschließend Kieselschiefern bzw. kieseligen Schiefern und Alaunschiefern (LUPPOLD, 1994). BECKER et al. (1984) leiten aus der Analyse der Kalksteinlagen ein offenes marines Schelfmilieu unterhalb der Wellenbasis ab; zum Hangenden zeigt die enthaltene Fauna eine zunehmende Verarmung.

2.2.7 Schwalmthal, Niederrheinische Bucht/Deutschland

Die Bohrung Schwalmthal wurde 1985 durch Ablagerungen des Karbons abgeteuft. Vom Liegenden zum Hangenden wird die Schichtenfolge des Viséums durch einen abnehmenden Karbonatgehalt charakterisiert. Massige Kalksteine wechsellagern mit zentimeter- bis dezimetermächtigen kalkigen Schluffsteinen, wobei Dolomitisierung und Silifizierung häufig sind. Die Schichtenfolge des Namuriums besteht aus Tonsteinen und tonigen Schluffsteinen. Pyrit tritt feinverteilt oder in knolligen Aggregaten diagenetisch angereichert bevorzugt in Mudstones (vergleiche DUNHAM, 1962) und Tonsteinen im gesamten Kernabschnitt auf. Ein besonders hoher Gehalt an Pyrit ab 1725m Teufe weist auf euxinische Verhältnisse hin. Die zum Hangenden zunehmende Schwarzfärbung der Ablagerungen wird durch einen steigenden Anteil an organischem Material hervorgerufen (MATHES-SCHMIDT & ELFERS, 1998).

2.2.8 Jura Creek, Mt. Rundle (Exshaw-Fm.), SW-Alberta/Kanada

Die das nach RICHARDS et al. (1991) höhere Famennium bis Untere Mittelkarbon umfassende Exshaw Formation kann in eine untere und obere Einheit unterteilt werden (RICHARDS & HIGGINS, 1988; SMITH & BUSTIN, 2000). An ihrer Typuslokalität Jura Creek ist die untere Einheit, die aus einem schwarzen, bituminösen, laminierten, gering phosphathaltigen und gelegentlich kalkhaltigen Tonschiefer aufgebaut wird ungefähr 10m mächtig. Der Gehalt an Pyrit nimmt in stratigraphisch jüngeren Schichten ab. Gelblichgraue Benthonitlagen können ebenfalls in dieser Abfolge auftreten. Die obere Einheit besteht aus bankigen gelbgrauen Siltsteinen bis siltigen Kalksteinen und weist Bioturbation auf. Sie ist an ihrer Typuslokalität Jura Creek über 34m mächtig. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff sind in dieser oberen Einheit deutlich geringer (EHLERS & RIEDIGER, 2000). Der Schwarzschiefer der Exshaw Formation repräsentiert nach PARRISH (1982) eine marine, transgressive euxinische Ablagerung, wobei das laminierte Sediment vermutlich in einem epikontinentalen Auftriebsgebiet unterhalb der Wellenbasis abgelagert wurde.

Die am nördlichen Ende des Mount Rundle bei Banff gelegene Typuslokalität der unterkarbonischen Rundle Formation besteht aus bankigen bis massigen hell- bis dunkelgrauen groben Kalksteinen, die mit Lagen aus dunkelgrauen bis schwarzen feinkörnigen Kalksteinen alternieren. Es können Kieselschieferknollen auftreten, wobei diese charakteristischer in den

feinkörnigen Bereichen sind und häufiger im unteren Teil der Formation auftreten. Einige der helleren Lagen sind sehr grobkörnig, enthalten viele Schalenbruchstücke und repräsentieren damit möglicherweise flachere Ablagerungsbedingungen (LEBLANC, 2000).

2.2.9 Huron Shale, Three Lick Bed, Cleveland Member, Sunbury Shale, Ohio/USA

Die Abfolgen des Huron Shale Members und des Cleveland Members, die nach RIMMER (2004) durch das aus Siltsteinen und Schiefen bestehende Three Lick Bed voneinander getrennt werden, und der Sunbury Shale gehören zu der gleichen Schwarzschiefersequenz des Appalachenbeckens wie die Schiefer der Marcellus Untergruppe (Kap. 2.1.4 und 2.1.6) bzw. die Schwarzschiefer des östlichen Nordamerikas (Kap. 2.2.1). Die bituminösen Gesteine des Huron Shale Members zeichnen sich nach OVER & RHODES (2000) durch große kalkige Konkretionen aus. Das Cleveland Member und der Sunbury Shale repräsentieren nach ETTENSOHN (1987, 1998) transgressive Schwarzschieferseinheiten, die im Verlauf der acadischen Orogenese während der initialen Phasen zweier kompressiver Vorgänge und damit schneller Beckensubsidenz und relativem Meeresspiegelanstiegs abgelagert wurden. Aus dem rapiden Absinken des Meeresbodens entwickelten sich abgeschlossene Meeresbecken, die stratifizierte Wassersäulen mit anoxischen Bodenwässern ausbildeten; zur Zeit der Ablagerung des Sunbury Shales herrschte nach RIMMER (2004) möglicherweise sogar ein euxinisches Milieu. Es gibt jedoch keinen Hinweis, ob diese Bedingungen bis in die photische Zone reichten (JAMINSKI, 1997).

2.2.10 Zareby Beds, Heilig Kreuz Gebirge/Polen

Die devonische Karbonatplattform des Heilig Kreuz Gebirges, die am südwestlichen Rand der osteuropäischen Plattform lag, begann während des Mittleren Devons abzusinken. Dieser Vorgang setzte sich während des Unterkarbons fort und fand im Viséum seinen Abschluss (SZULCZEWSKI, 1996). Nach ZAKOWA (1981) und ZAKOWA & PASZKOWSKI (1989) stellt die beprobte Einheit der Zareby Beds des Unterkarbons eine im Heilig Kreuz Gebirge weit verbreitete Abfolge dar. Sie repräsentiert Sedimente eines subsidierenden Beckens, die während des Endstadiums des Absinkens zur Ablagerung kamen. Hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff, das Fehlen einer benthischen Fauna, Bioturbation und Erosionsmerkmalen sowie die Lamination der blättrigen bis dünnplattigen Schwarzschiefer weisen dabei auf die Ablagerung in größerer Wassertiefe unter anoxischen Bedingungen hin. Einen Hinweis darauf, dass sich diese Bedingungen bis in die photische Zone fortsetzten, lässt sich jedoch nicht finden. Die Korrelation der Zareby Beds mit dem Unteren Alaunschiefer des herzynischen Gebirges verdeutlicht das Auftreten eines global bedeutenden anoxischen Ereignisses (RACKI et al., 1993).

2.3 Oberkarbon bis Unterperm

Während des Oberkarbons waren Nordamerika und Europa (Laurussia) durch die appalachisch-herzynische Orogenese mit Gondwana verbunden und stellten den nördlichen Teil des sich bildenden Superkontinents Pangäa dar (SCHMIDT & WALTER, 1990). Aus der folgenden Abbildung (Abb. 6), welche die Kontinentverteilung des späten Karbons zeigt (ca. 306 Ma), kann die paläogeographische Position der oberkarbonischen bis unterpermischen Proben ersehen werden.

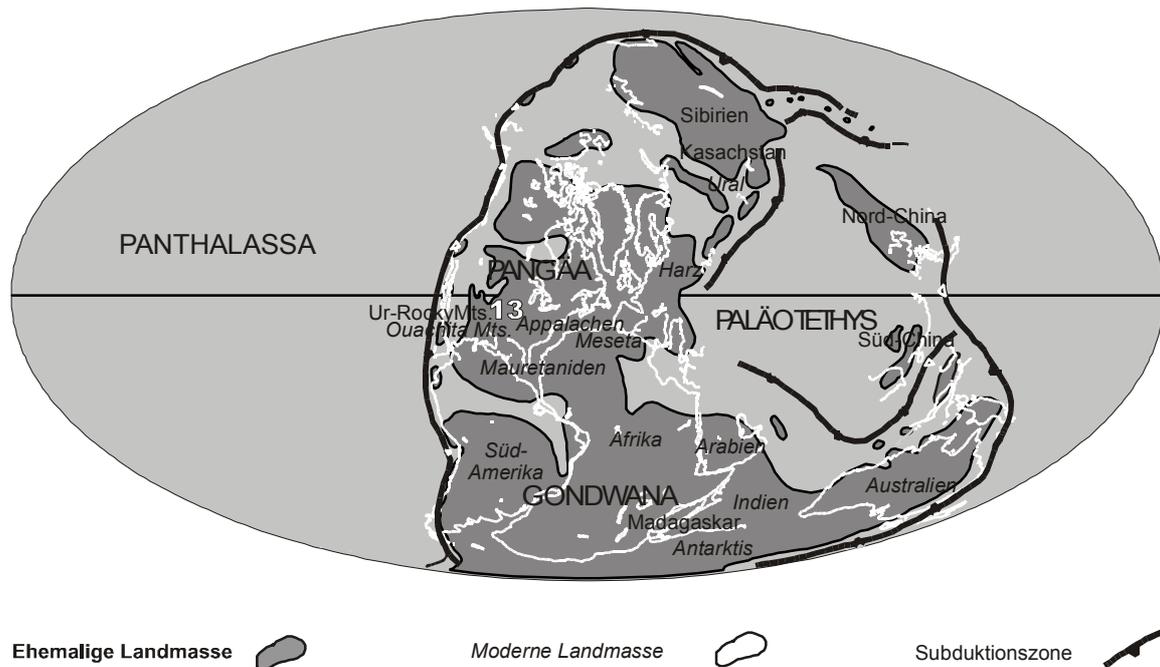


Abb. 6: Paläogeographische Position der oberkarbonischen bis unterpermischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTSE, 1997): 13 Anna Shale, Mound City Shale, Hushpuckney Shale, Heebner Shale, Hughes Creek Shale, Bennett Shale, Neva Limestone (Zyklotheme Kansas, Missouri, Oklahoma, USA).

2.3.1 Permo-karbonische Zyklotheme/Nordamerika

Die nordamerikanischen Zyklothem-Abfolgen stellen eine kontinuierliche Serie von transgressiv-regressiven Sedimenten dar, die in mehreren flachen weiten Becken des Kontinents durch glazialeustatische Meeresspiegelschwankungen gebildet wurden (HECKEL, 1980, 1986, 1994; BOARDMAN & HECKEL, 1989). Die untersuchten Proben (Anna Shale, Mound City Shale, Hushpuckney Shale, Heebner Shale, Hughes Creek Shale) stammen aus Ablagerungen des Midcontinent Beckens, das sich auf dem westlichen Shelf Laurussias befand und heute den gesamten Staat Kansas und Teile von Nebraska, Iowa, Missouri, Oklahoma, Arkansas und Colorado umfasst. Die typische Schelfablagerung besteht aus 0,3-0,9m mächtigen transgressiven marinen Kalksteinlagen, über denen 0,1-0,9m mächtige nichtsandige, marine graue bis schwarze phosphatische Schieferlagen

folgen, die sogenannten Kernschiefer, die nach MALINKY & HECKEL (1998) als kondensierte Schicht bei geringer Sedimentationsrate unterhalb der photischen Zone zur Ablagerung kamen. Die Wassertiefe war für die Ausbildung einer Pyknokline ausreichend, die eine vertikale Durchmischung des Wasserkörpers verhinderte. Benthische Organismen wurden eliminiert, und ein hoher Anteil organischen Materials konnte sich anhäufen und wurde konserviert (HECKEL, 1999). Die im Hangenden folgenden regressiven marinen Kalksteinlagen sind 1,5–9m mächtig und zeigen deutlich eine zunehmende Verflachung der Sedimentationsbedingungen an. Abschließend folgen sehr variabel ausgebildete, nichtmarine Schieferlagen, die lokal auch von Sandsteinen dominiert werden können und die trennende Formation zum nächsten Sedimentationszyklus darstellen (HECKEL, 1994, 1999). Beprobte wurde die Abfolge der grauen bis schwarzen Schiefer von sieben verschiedenen Zyklotemen, die stratigraphisch vom späten Desmoinesium (Oberkarbon) bis in das Mittlere Asselium (Unterperm) reichen.

2.4 Mittelperm

Gegenüber dem Karbon änderte sich die Verteilung der Kontinente nur wenig; der tektonische Zerfall des Gondwana-Kontinents deutete sich jedoch an (SCHMIDT & WALTER, 1990). Aus der folgenden Abbildung (Abb. 7), welche die Verteilung der Kontinente im späten Perm zeigt (ca. 255 Ma), kann die paläogeographische Position der mittelpermischen Proben ersehen werden.

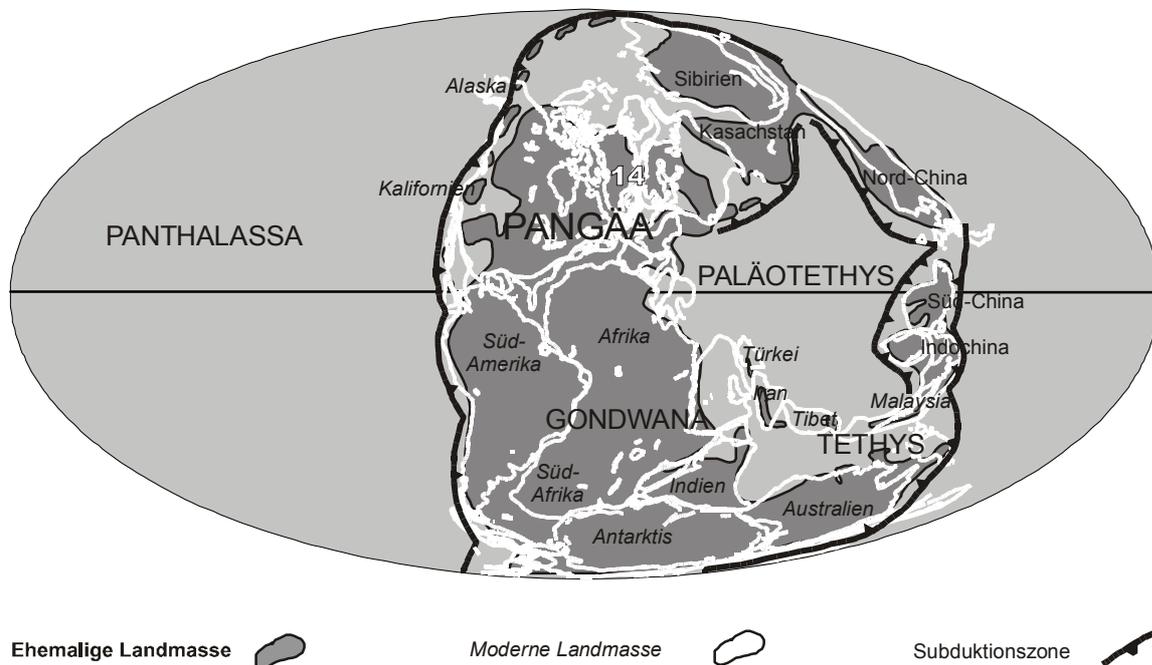


Abb. 7: Paläogeographische Position der mittelpermischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTSESE, 1997): 14 Kap Stosch, Jameson Land (Ravnfeld Formation, Ostgrönland).

2.4.1 Ravnefjeld Formation/Ostgrönland

Die Ravnefjeld Formation stellt einen Teil der oberpermischen Foldvik Creek Gruppe dar, welche die erste Transgression in Ostgrönland nach der kaledonischen Orogenese markiert. Sie zeichnet sich durch bituminöse Schiefer aus, die während des Oberen Perms im absinkenden Ostgrönlandbecken zur Ablagerung kamen (NIELSEN & PEDERSEN, 1998) und kann mit dem späten Wordium bis frühen Capitanium Nordamerikas und dem Zechstein 1 Nordwesteuropas zeitlich korreliert werden (PIASECKI, 1984; RASMUSSEN et al., 1990; SCHOLLE et al., 1991; PIASECKI & STEMMERIK, 1991; UTING & PIASECKI, 1995). Nach SURLYK et al. (1986) bildete sich das Ostgrönlandbecken durch eine Kombination spätkarbonischen Riftings und frühpermischer Subsidenz bedingt durch die thermische Beanspruchung der Kruste. Die Haupttransgression im Oberen Perm brachte einen Wechsel von kontinentalen zu marinen Ablagerungen, die durch fluvio-marine Konglomerate, hypersaline, durch Algen gebildete, laminierte Karbonate und Evaporite charakterisiert sind. Nach einer erneuten regressiven Phase mit der Entwicklung verkarsteter Paläooberflächen (SURLYK et al., 1984, 1986) etablierte ein eustatischer Meeresspiegelanstieg marine Bedingungen, unter denen die feinkörnigen Sedimente der Ravnefjeld Formation in einem teilweise abgeschlossenen Becken mit euxinischem Bodenwasser abgelagert wurden (PIASECKI & STEMMERICK, 1991; NIELSEN, 2001). Die Proben dieser bis zu 60m mächtigen Formation, bestehend aus zwei laminierten, bituminösen, siltigen Tonschieferbänken, eingeschoben in drei bioturbate Siltsteinbänke (NIELSEN & HANKEN, 2002; PIASECKI & STEMMERICK, 1991), stammen von unterschiedlichen, ca. 300km voneinander entfernten Lokalitäten. Nach PIASECKI (1990) und PIASECKI & STEMMERICK (1991) kann eine ähnliche Zweiteilung aber im gesamten 80km breiten und mindestens 400km langen, der Küste folgenden Becken beobachtet werden. Das Gebiet um Kap Stosch ist durch Aufschlussproben vertreten; Kernproben stammen aus der Nähe von Schuchert Dal, Jameson Land. HARPØTH et al. (1986) und PEDERSEN & STENDAL (2000) nehmen lokale Mineralisationen, SURLYK et al. (1986) und STEMMERIK et al. (1998) ein Muttergesteinspotential für Kohlenwasserstoffe innerhalb dieser Formation an.

3 Methoden und Materialien

3.1 Flussdiagramm der Arbeitsschritte (Abb. 8)

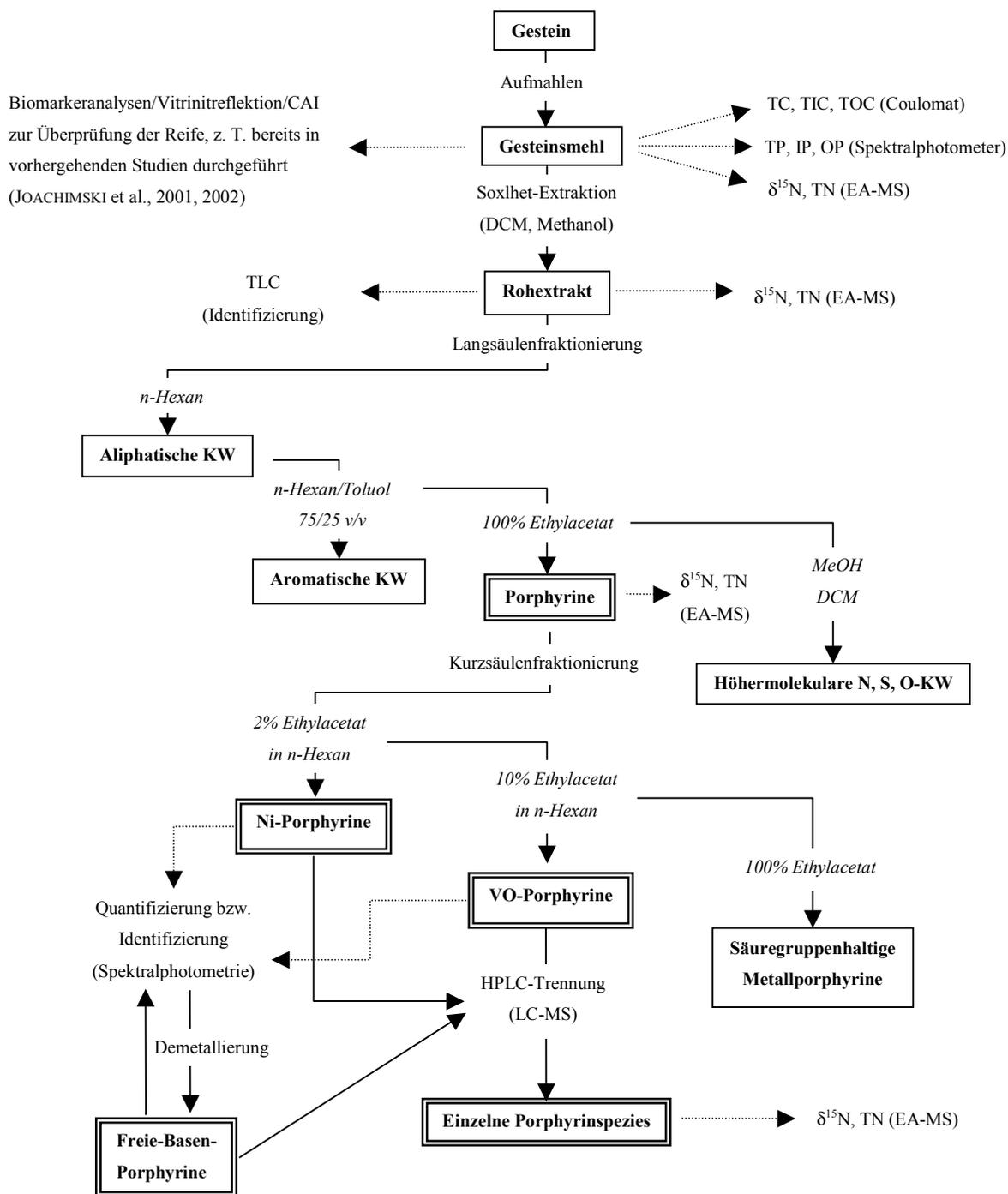


Abb. 8: Aufbereitungsschema: durchgehende Linien zeigen den generellen Verlauf der einzelnen Arbeitsschritte; unterbrochene Linien weisen auf Aliquote hin, die für weitere Untersuchungen entnommen wurden; doppelrandige Rahmen markieren die im Fokus stehenden Verbindungen.

3.2 Extraktion des Bitumens mittels warmer Soxhlet-Extraktion

Für die Extraktion des Bitumens kamen Soxhlet-Apparate mit einem Füllvolumen von 250ml bzw. 100ml zur Anwendung. Je nach Verfügbarkeit und zu erwartendem Gehalt an organischem Kohlenstoff erfolgte eine Einwaage von 20g bis maximal 100g fein gemahlenem Probenmaterial in 33x205mm Extraktionshülsen (Schleicher & Schuell). Es wurden jeweils vier Proben parallel extrahiert, wobei zunächst reines Dichlormethan verwendet wurde. Nachdem keine sichtbare Färbung des bei 10°C Kühlkreislauf rückdestillierten Lösungsmittels mehr auftrat, maximal aber nach 12h, schloss sich nach der Trocknung des Probenmaterials eine 12-stündige Extraktion mit Methanol an, was auch die Herauslösung polarerer Komponenten sicherstellte. Für einen dritten Extraktionsschritt fand ein Lösungsmittelgemisch aus DCM und Methanol im Verhältnis 5:1 Verwendung, ebenfalls für 12h.

3.3 Abtrennung der Phospholipide

Die durch Methanol gelösten und für die weitere Bearbeitung störenden Verbindungen wie Salze oder Phospholipide wurden vor der eigentlichen Fraktionierung abgetrennt (vergleiche SUZUMURA & INGALL, 2004). Dazu wurden dem Rohextrakt im Scheidetrichter 40ml einer 0,88%igen Kaliumchloridlösung zugegeben. Nach kräftigem Schütteln wurde die Emulsion für ca. 30min stehengelassen, damit es zu einer vollständigen Phasentrennung kommen konnte. Aufgrund der höheren Dichte sammelte sich die DCM-Phase am Boden des Trichters und wurde über einen mit wasserfreiem Natriumsulfat präparierten Filter abgelassen, um noch eventuell anhaftende wässrige Bestandteile zu entfernen. Es erfolgte ein zweimaliges Nachspülen des Scheidetrichters mit Dichlormethan.

3.4 Fraktionierung

Die mit dem Soxhlet-Verfahren gewonnenen Rohextrakte wurden vereinigt und im Rotationsevaporator (LABO-ROTA SE-320, Resona Technics - gekoppelt mit einer Vakuumkontrollereinheit von MLT AG Labor Technik) bis max. 350mbar Vakuum bei 45°C Wasserbadtemperatur bis zur Trocknung eingeeengt. Das Rohextrakt wurde anschließend entweder in DCM aufgenommen und in gelöster Form auf die Säulen aufgebracht oder an 1g Kieselgel gebunden (Kieselgel 60; 0,05-0,1mm/270-140mesh ASTM für die Säulenchromatographie, Machery-Nagel) und in trockener oder mit n-Hexan aufgeschlammter Form auf die Säule gegeben.

3.4.1 Langsäulenfraktionierung

Die Langsäulen, die einen Durchmesser von 18mm aufwiesen, wurden trocken gepackt, wobei jeweils 13g bei 110°C getrocknetem Kieselgel verwendet wurden. Direkt vor der Präparation der Säule wurde das Kieselgel zur Erniedrigung der Polarität mit 300µl destilliertem Wasser aktiviert. Um noch die eventuell im Extrakt vorhandenen wässrigen Phasen zu binden, wurde über die

Kieselgelpackung eine ca. 1cm mächtige Lage aus wasserfreiem Natriumsulfat geschichtet. Nach dem Spülen der Säule mit n-Hexan erfolgte die Aufgabe der Probe (Tab. 1).

Tab. 1: Elutionsschema der Langsäulenfraktionierung

Fraktion	Eluent	Volumen [ml]	Eluierte Verbindungen
Spülen	n-Hexan	20	-
1	n-Hexan	40	Aliphaten (n-Alkane, einfach ungesättigte KW)
2	n-Hexan/Toluol (75/25)	40	Polyzyklische Aromaten
3	Ethylacetat	40	Porphyrine
4	Methanol	30	N, S, O-Verbindungen
5	Dichlormethan	30	N, S, O-Verbindungen

3.4.2 Kurzsäulenfraktionierung

Die Kurzsäulenfraktionierung diente der weiteren Auftrennung der mithilfe der Langsäulenfraktionierung gewonnenen Porphyrinfraktion. Die hierfür verwendeten Pasteurpipetten mit einem Durchmesser von 6mm trugen der meist geringen Menge des Probenmaterials bei einem maximalen Aufgabevolumen von 150µl Rechnung. Die Trennung der einzelnen Metallporphyrinfraktionen erfolgte nach dem Schema von SUNDARARAMAN & BOREHAM (1993) bzw. SUNDARARAMAN et al. (1993). Nach der Spülung der Pipetten mit n-Hexan erfolgte die Probenaufgabe. Als erste Fraktion wurden Ni-Porphyrine mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 2% Ethylacetat in n-Hexan, von der Säule eluiert. Sie wandern als klar definierte rötliche Bande durch die Säule. Für die darauf folgende Fraktion der VO-Porphyrine wurde ein Gemisch aus 10% Ethylacetat in n-Hexan verwendet, da nach BAKER (1969) die VO-Porphyrine polarer als ihre Ni-Porphyrin-Entsprechungen sind. Diese Gruppe zeigt beim Passieren der Säule eine stärkere Streuung, was zu einer Verbreiterung der ebenfalls rötlichen Bande führt. Die anschließende Eluierung mit reinem Ethylacetat ergab die Fraktion der noch polareren säuregruppenhaltigen gemischten Metallporphyrine (FREEMAN & O'HAVER, 1990; HUSEBY et al. 1996b; HUSEBY & OCAMPO, 1997).

3.5 Demetallierung

Ausgesuchte Proben mit besonders hohen Porphyringehalten wurden demetalliert, um die Auftrennung der enthaltenen Porphyrine als Freie-Basen-Porphyrine mittels Normalphasen-HPLC zu ermöglichen, was nach ROSELL-MELÉ et al. (1999) analytische Vorteile bietet.

Die Demetallierung der bereits durch die Kurzsäulenfraktionierung in Ni- oder VO-Porphyrine getrennten Fraktionen erfolgte durch Zugabe von 0,1ml Methansulfonsäure pro mg enthaltenem Porphyrin (zur Quantifizierung siehe folgendes Kapitel). Für die Ni-Porphyrinfraktion betrug die Reaktionszeit eine Stunde bei einer Temperatur von 80°C; VO-Porphyrine liess man nach KEELY & MAXWELL (1993) bei 100°C ebenfalls für 1h reagieren. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer 20%igen MSA-Lösung unterbrochen. Anschließend erfolgte die Filterung der in der wässrigen Phase vorliegenden und sich durch ihre violette Färbung anzeigenden Porphyrine. Zur anschließenden Extraktion der Porphyrine wurde Dichlormethan verwendet. Durch Zugabe einer gesättigten Ammoniumhydrogenkarbonatlösung wurde die Emulsion neutralisiert, wobei ein Farbwechsel von violett zur bräunlich rot die Neutralisation der porphyrinhaltigen Phase anzeigte. Um die Vollständigkeit der Reaktion sicherzustellen, wurde die organische Phase mit Lackmuspapier auf ihren pH-Wert überprüft.

3.6 Spektralphotometrische Identifizierung und Quantifizierung

Für die Aufnahme verschiedener Porphyrinspektren und zur Konzentrationsbestimmung der Porphyrinfraktionen wurden ein Zweistrahlenspektralphotometer U3000 von Hitachi und ein Spektrophotometer 550S UV/Vis von Perkin-Elmer verwendet. Die Messungen erfolgten jeweils in 10mm Quarzglas-Küvetten Suprasil 101-QS, HELLMA.

Für die spektralphotometrische Bestimmung der Absorptionsbanden der Porphyrine war eine vorangehende Auftrennung in Nickel- und Vanadyl-Porphyrine unbedingt notwendig, da die Matrix des Probenmaterials andernfalls die Absorption maskiert hätte (ALI et al., 1993).

Metallporphyrine zeigen bei der Aufnahme mit dem Spektralphotometer ein charakteristisches Zwei-Banden-Spektrum, wogegen Freie-Basen-Porphyrine ein Vier-Banden-Spektrum aufweisen (KEELY et al., 1995). Mithilfe der Demetallierung (Kap. 3.5) konnte dieser metallfreie Zustand künstlich hergestellt werden (Abb. 9).

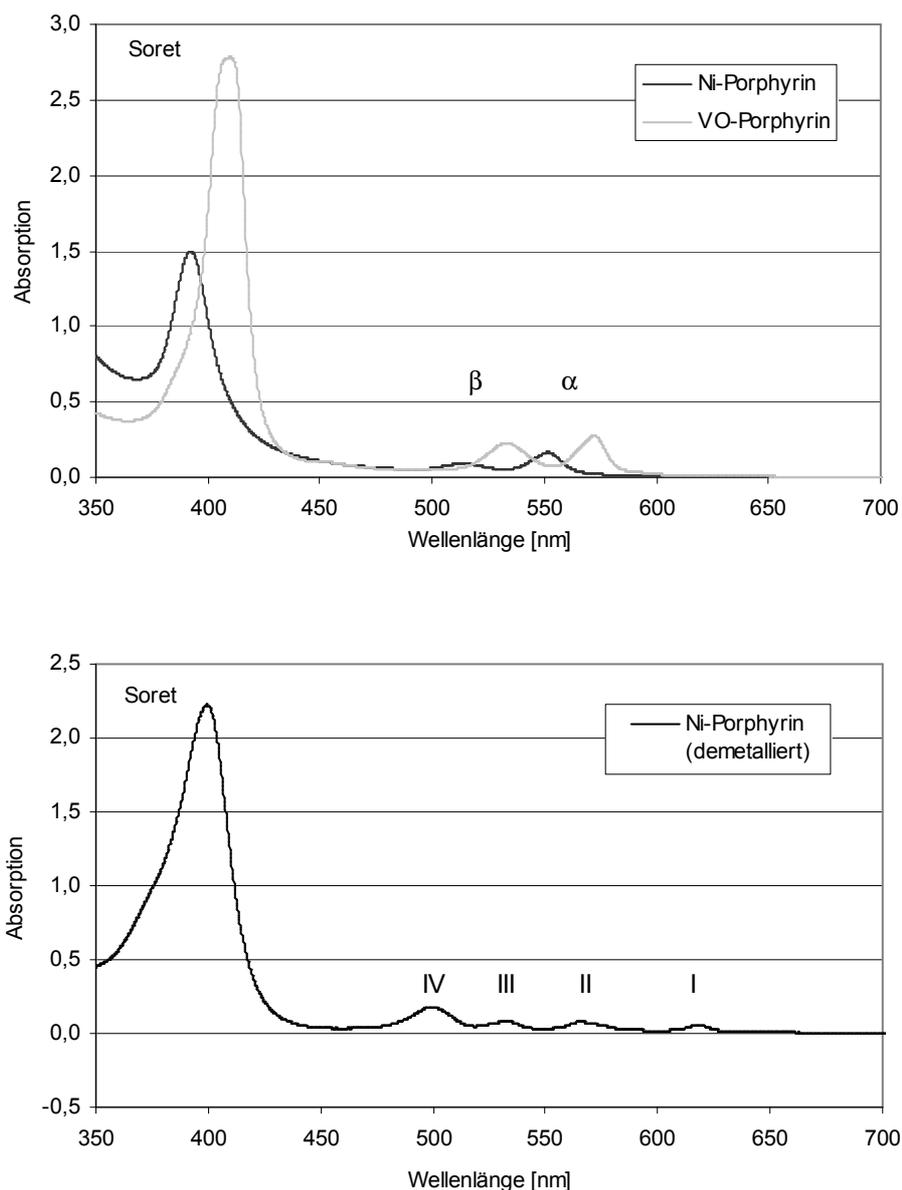


Abb. 9: Spektralphotometrische Aufnahme der VO-Porphyrinfraktion der Probe E42554 und der Ni-Porphyrinfraktion der Probe A2(II) vor erfolgter Demetallierung (oben) und danach (unten). In der unteren Graphik weisen die Verhältnisse der Peakhöhen zueinander auf einen überwiegenden Anteil an Etioporphyrinen hin.

Da in geologischen Proben die Soret-Bande, die das Absorptionsmaximum liefert, von einer starken Hintergrundabsorption begleitet wird, die nicht auf Porphyrine zurückgeführt werden kann, wurde für die Konzentrationsbestimmung die α -Bande verwendet (vergleiche FREEMAN et al., 1990a; PEARSON & GREEN, 1993). Die jeweiligen molaren Extinktionskoeffizienten wurden durch Absorptionmessungen von Standardverbindungen bekannter Konzentration mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes ermittelt (FREEMAN et al., 1990a; POPP et al. (1993) (Gl. 1), wobei E =

Extinktion bzw. Absorption [dimensionslos]; ϵ = molarer Extinktionskoeffizient [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]; c = Konzentration [$mol \cdot l^{-1}$]; l = Pfadlänge [cm].

$$E = \epsilon \cdot c \cdot l \quad [Gl. 1]$$

Für die Quantifizierung der jeweiligen Porphyrinfraktion erfolgte die Aufnahmen in Dichlormethan und Verdünnung zu einem Standardvolumen (GROSJEAN et al., 2004).

Bei bekanntem Extinktionskoeffizienten konnte nun durch Umstellung der Gleichung 1 mithilfe der gemessenen Absorption die Konzentration berechnet werden; aus den gemittelten molaren Massen der entsprechenden Verbindungen ergab sich dann die Masse an enthaltenen Porphyrinen.

Wie aus der folgenden Tabelle (Tab. 2) ersichtlich, verwenden verschiedene Bearbeiter unterschiedliche Extinktionskoeffizienten; hieraus ergeben sich voneinander abweichende Wiederfindungsraten bei einer erneuten Konzentrationsbestimmung nach erfolgter Demetallierung (vergleiche GRIGSBY & GREEN, 1997). Generell ist die Wiederfindungsrate nach erfolgter Demetallierung, speziell im Fall der Vanadylporphyrine, aber nicht höher als 75% (SUNDARARAMAN, 1985).

Nach POPP et al. (1993) gibt es keinen signifikanten Unterschied zwischen den molaren Extinktionskoeffizienten von Ni-DPEP, zyklischen Ni-Porphyrinen und Ni-diDPEP.

Tab. 2: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten verschiedener Porphyrinfraktionen

Verbindung	Wellenlänge [nm]	Extinktionskoeff. [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Lösungs- mittel	Autor	Molmasse [g/mol]
Freie-Basen- Porphyrine	498	15600	DCM	BAKER et al. (1968); CHICARELLI (1985)	Ø 477
VO- Porphyrine	570	17600	DCM	CHICARELLI (1985)	Ø 542
VO- Porphyrine	572	26140	-	FALK (1964); SUNDARARAMAN (1993)	-
VO- Porphyrine	574	31600	DCM	BUCHLER et al. (1971)	-

Verbindung	Wellenlänge [nm]	Extinktionskoeff. [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	Lösungs- mittel	Autor	Molmasse [g/mol]
VO-ETIO	568-574	28300	DCM	FREEMAN et al. (1990a)	-
VO-ETIO	570-575	29000	DCM	QUIRKE et al. (1990)	-
VO-ETIO	568-574	31000	Ethyl- acetat	FREEMAN et al. (1990a)	-
VO-OEP	568-575	29600	DCM	FREEMAN et al. (1990a)	-
VO-OEP	570	25000	DCM	GRIGSBY & GREEN (1997)	-
VO-OEP	568-575	32600	Ethyl- acetat	FREEMAN et al. (1990a)	-
Ni- Porphyrine	550	22000	DCM	CHICARELLI (1985)	Ø 535
Ni- Porphyrine	552	33100	DCM	BUCHLER & PUPPE (1970)	-
Ni- Porphyrine	552	34820	-	FALK (1964); SUNDARARAMAN (1993)	-
Ni-DPEP	550	22400	DCM	POPP et al. (1993)	-
Ni-ETIO	550	31100	DCM	POPP et al. (1993)	-
Ni-ETIO	550-554	30400	DCM	FREEMAN et al. (1990a)	-
Ni-ETIO	550-554	32800	Ethyl- acetat	FREEMAN et al. (1990a)	-
Ni-OEP	550-555	30900	DCM	FREEMAN et al. (1990a)	-
Ni-OEP	550-555	33400	Ethyl- acetat	FREEMAN et al. (1990a)	-

Bei Freien-Basen-Porphyrinen weisen weiterhin die Verhältnisse der Peakhöhen zueinander auf die jeweilig enthaltene Porphyrinklasse hin (BAKER, 1969; DIDYK et al., 1975), was ergänzende Informationen liefert (Abb. 10).

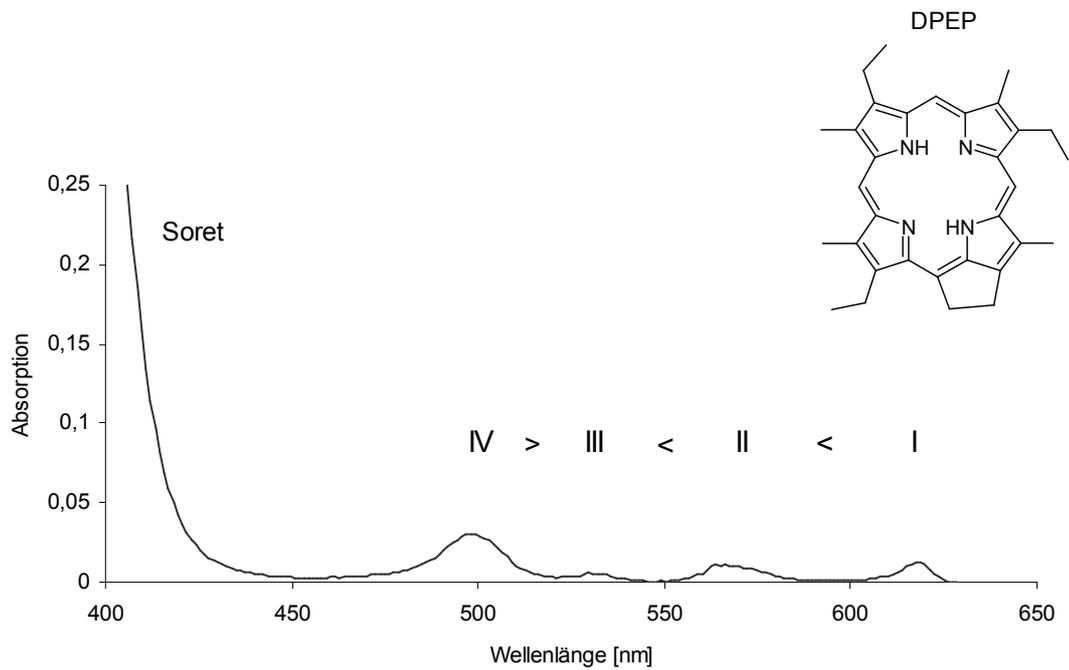
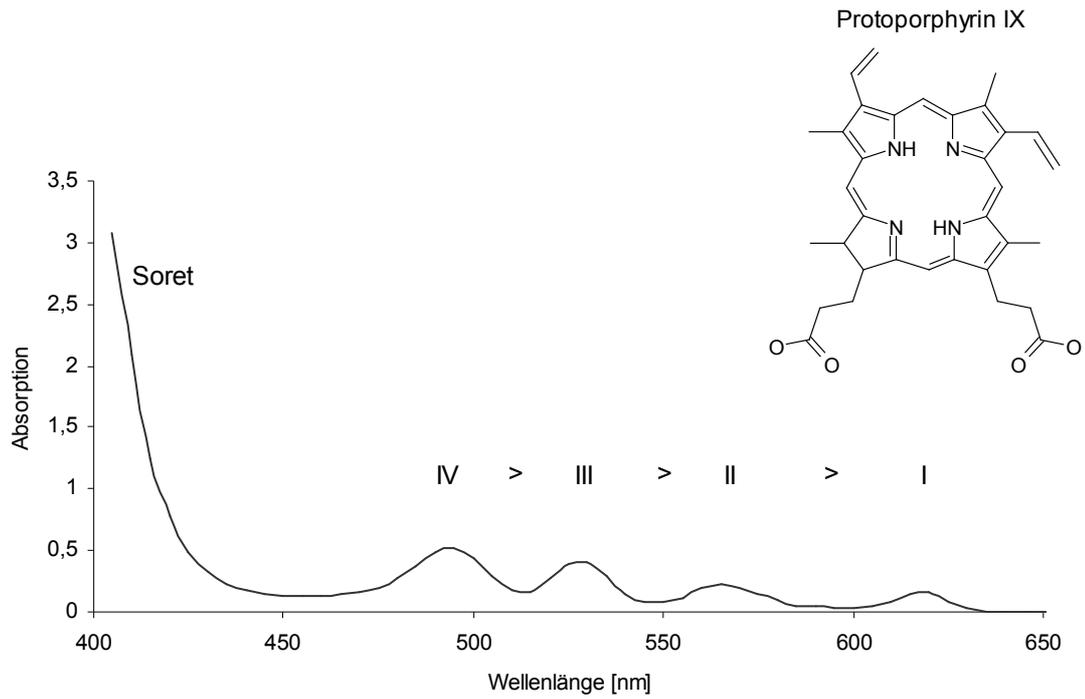


Abb. 10: Strukturformeln und aufgenommene Spektren des Etio-Porphyrins „Protoporphyrin IX“ (oben) und des Cycloalkanoporphyrins „Desoxophylloerithroetioporphyrin“ (unten).

3.7 TLC

Eine zusätzliche Identifizierungsmöglichkeit der Metallporphyrinfraktionen bot die Dünnschichtchromatographie auf DC-Fertigplatten 5x20cm, Durasil-25, Kieselgel 60, Schichtdicke 0,25mm auf Glas von Machery-Nagel bzw. DC-Fertigplatten 5x20cm auf Aluminiumfolie über ihre R_f -Werte (Gl. 2), wobei P = Strecke Probe; L = Strecke Laufmittel. Als Laufmittel diente nach HAYES et al. (1989) ein Gemisch aus n-Hexan/Toluol/Ethylacetat im Volumenverhältnis 14/10/1.

$$R_f = P/L \quad [Gl. 2]$$

Ni-Porphyrine weisen bei diesem Eluentengemisch einen R_f -Wert von $\sim 0,84$ auf; VO-Porphyrine zeigen einen R_f -Wert von $\sim 0,16$ (HAYES et al., 1989).

3.8 HPLC

Für die Flüssigkeitschromatographie der Porphyrine wurde ein HPLC-System der Firma Merck Hitachi, Darmstadt, Deutschland mit L-6200 A Pumpe, AS-4000 A Autosampler, L-4500 Diodenarray Detektor, D-6000 Interface Unit und Auswertungssoftware von Merck Hitachi Model D-6500 Chromatography Data Station Software – DAD System Manager sowie ein Waters System, Milford, MA, USA mit 717 Autosampler, 966 Photodiodenarray Detektor, 600MS Systemkontrolleinheit und Waters Millennium 32 Software verwendet. Alle für die HPLC verwendeten Lösungsmittel besaßen einen Reinheitsgrad von 99,9% und waren speziell für die Flüssigkeitschromatographie hergestellt. Direkt vor den Läufen, die bei Raumtemperatur stattfanden, wurden die Eluenten mit einem Heliumstrom entgast.

3.8.1 Umkehr-Phasen-Trennung

Die Metallporphyrinfraktionen wurden mit Umkehr-Phasen-Säulen aufgetrennt, wobei zwei hintereinander gekoppelte Säulen der folgenden Auswahl die beste Trennleistung aufwiesen.

- Nucleosil C18 100C; 250x4mm; 5 μ m (Knauer)
- Nucleosil C18 AB; 250x4mm; 5 μ m (Machery-Nagel)
- Nucleosil C8 HD; 250x4mm; 3 μ m (Machery-Nagel)
- Hypersil ODS; 250x4mm; 3 μ m (Machery-Nagel)

Als Eluenten der isokratischen Läufe dienten Lösungsmittelgemische aus Aceton, Methanol und destilliertem Wasser unterschiedlicher Volumenanteile - optimiert für die jeweilige Probe bei einer Flussrate von 1ml/min. Mit steigender Polarität des Eluentengemisches, d. h. mit geringer werdender Elutionsstärke, kam es zu einer stärkeren Retardierung auf den Säulen und damit zu einer besseren Auftrennung (vergleiche FLYNN & FREEMAN, 1987). Allerdings war eine damit einhergehende Abnahme der Absorption festzustellen (Abb. 11).

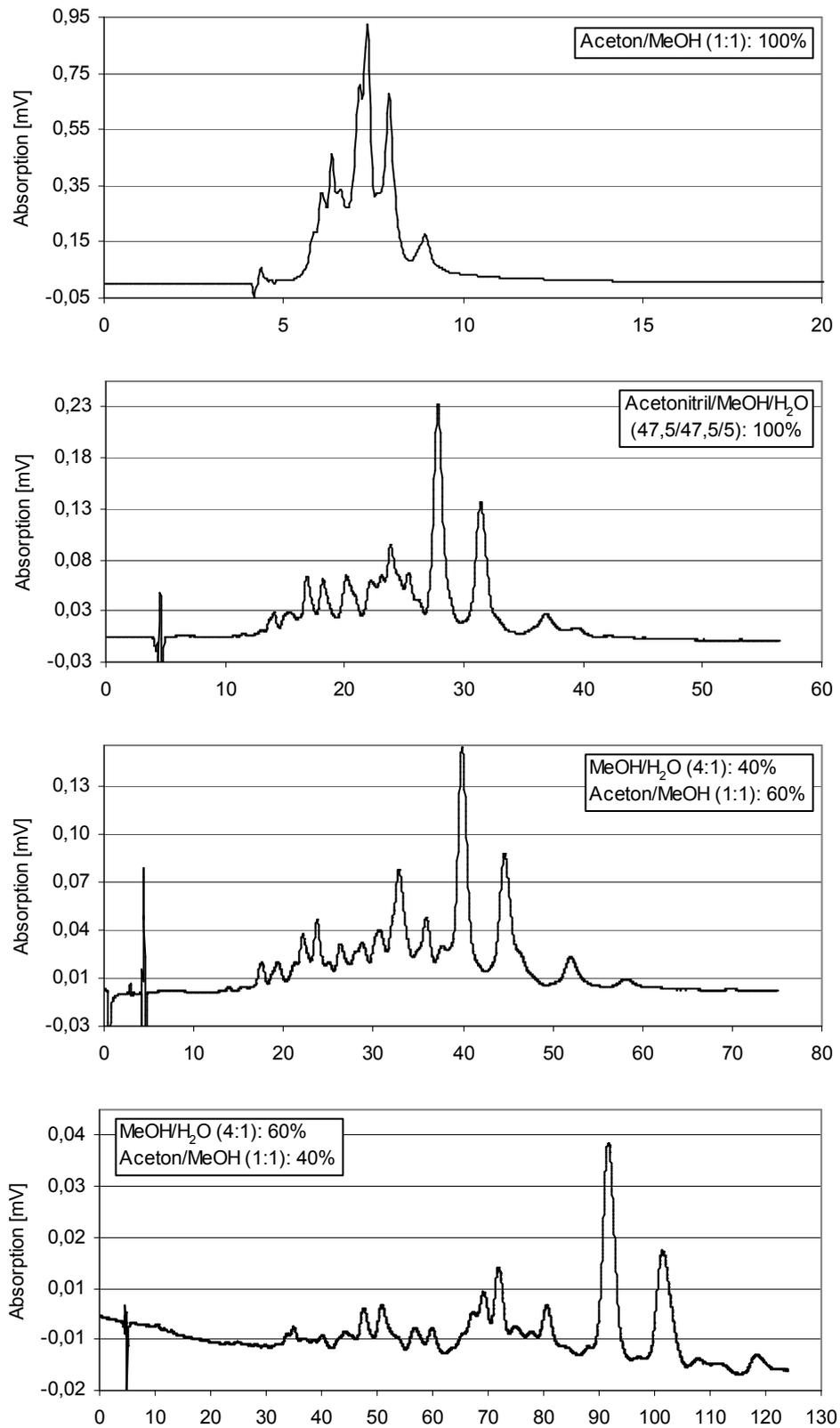


Abb. 11: Verbesserung der Trennleistung durch Variation der Polarität der Eluentengemische am Beispiel von E42554 VO-Porphyrin unter Nutzung zweier gekoppelter RP-Säulen (Nucleosil C18 AB/C18 100C; jeweils isokratische Läufe).

3.8.2 Normal-Phasen-Trennung

Freie-Basen-Porphyrine wurden mit drei hintereinander gekoppelten Normal-Phasen-Säulen getrennt (Spherisorb S3W; 150x4, 6mm; 3 μ m). Als Eluenten der Gradiententrennung dienten nach BARWISE et al. (1986) und KEELY et al. (1995) verändert A: Aceton; B: DCM; C: 1% Pyridin in n-Hexan; D: 1% Essigsäure in n-Hexan (Tab. 3) bei einer Flussrate von 1ml/min.

Tab. 3: Gradient der Normal-Phasen-Trennung

Zeit [min]	% A	% B	% C	% D
0	1	4	5	90
5	1	4	5	90
20	3	12	7	78
35	6	24	30	40
45	6	24	30	40
50	1	4	5	90
70	1	4	5	90

3.9 LC-MS/Identifizierung verschiedener Porphyrinspezies

Für die LC-Massenspektrometrie wurde ein Finnigan LCQ System, San Jose, CA, USA mit P4000 Gradientenpumpe, Thermo Separations AS3000 Autosampler, UV2000 UV/Vis Detektor und Finnigan MAT LCQ Ionenfalle Massenspektrometer mit APCI Quelle mit folgenden Bedingungen verwendet: Zerstäuber 450°C, Kapillare 150°C, Entladungsstrom 5 μ A, Schutzgasstrom 40 (dimensionslos), Hilfsgasstrom 10 (dimensionslos), Trennweite 1Th, Kollisionsenergie 40% (MAWSON et al., 2004; im Druck).

Die Parameter für die Untersuchung mit dem LC-MS sind nahezu identisch mit den Parametern, die auch für die Normalphasentrennung mit der HPLC genutzt werden. Eine Verlängerung der isokratischen Phase des Eluentengemisches mit der größten Polarität um 10min ist notwendig, um die Verzögerung, die zwischen dem UV/Vis Detektor und der Ionenquelle auftritt, zu kompensieren und die Eluierung und Analyse aller Porphyrine sicherzustellen (frdl. mdl. Mitt. MAWSON, 2004).

3.10 Coulomat/Bestimmung von TC, TIC, TOC

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts (TC) und des Gehalts an anorganischem Kohlenstoff (TIC) wurde ein Elementaranalysator CS-MAT 5500, Ströhlein GmbH & Co, Kaarst, Deutschland mit Infrarotdetektor verwendet. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde rechnerisch aus der Differenz von TC und TIC ermittelt (Gl. 3). Soweit nicht anders gekennzeichnet erfolgt die Angabe aller Kohlenstoffgehalte in Gewichtsprozent.

$$\text{TOC [\%]} = \text{TC [\%]} - \text{TIC [\%]} \quad [\text{Gl. 3}]$$

3.10.1 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts wurden ca. 60mg gemörstertes Probenmaterial in ein ausgeglühtes Einmal-Porzellanschiffchen eingewogen und bei 1350°C im internen Verbrennungsofen des Geräts im Sauerstoffstrom verbrannt. Das entstandene Kohlenstoffdioxid wurde gegen einen Standard, bestehend aus reinem Kalziumkarbonat mit einem Massenanteil w von 12% Kohlenstoff, gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Messung von TC war besser als 2%rel.

3.10.2 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs

Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts (Karbonatkohlenstoff) erfolgte mittels Säureaufschluss. Dazu liess man eine 10%ige Salzsäurelösung mit ca. 80mg gemörstertem Probenmaterial reagieren und maß das sich bildende Kohlenstoffdioxid ebenfalls gegen den unter Kap. 3.10.1 beschriebenen Standard. Auch hier war die Reproduzierbarkeit besser als 2%rel.

3.11 Massenspektrometer, Elementaranalysator, ConFlo-Einheit/

Bestimmung der Stickstoffgehalte und der Stickstoffisotopenzusammensetzung

Für die Bestimmung der Stickstoffgehalte und Stickstoffisotopenverhältnisse kamen ein Finnigan DELTA^{plus} und ein Finnigan DELTA^{plus} XL Massenspektrometer zum Einsatz. Diese wurden mit einem Finnigan MAT CN Elementaranalysator und einer Finnigan MAT ConFlo II Einheit gekoppelt. Feststoffe wurden gemörstert und in Zinnkapseln eingewogen; das in Lösungsmittel (DCM) aufgenommene flüssige Probenmaterial wurde mithilfe einer Mikropipette in Silberkapseln überführt, getrocknet und danach wie der Feststoff behandelt. Die Probenaufgabe erfolgte automatisch über einen 32 Plätze fassenden Probensteller. Während der Verbrennung bei 1000°C unter Zugabe von Sauerstoff im mit Chromoxid und versilbertem Kobaltoxid gepackten Oxidationsreaktor gingen die enthaltenen Stickstoffverbindungen als Stickoxide (NO_x) in die Gasphase über. Ein Helium-Trägergasstrom leitete das gebildete Probengas anschließend in den mit Kupferoxid und elementarem Kupfer gepackten Reduktionsreaktor, wo eine katalytische Reduktion zu N₂ bei 750°C stattfand. Durch den Einsatz einer Wasser- und einer CO₂-Falle,

bestehend aus Phosphorpentoxid bzw. Natriumhydroxid, erfolgte eine Trocknung bzw. Aufreinigung, so dass nur N₂ ohne CO₂ in die Transferkapillare des MS gelangen konnte. Hier wurden die N₂-Moleküle ionisiert, im Hochvakuum beschleunigt und entsprechend ihrer Massen abgelenkt. Es wurden die Massen 28 (¹⁴N₂), 29 (¹⁴N¹⁵N) und 30 (¹⁵N₂) in den sogenannten Faraday-Cups aufgefangen. Mithilfe der angeschlossenen Software ISODAT (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland) wurden die detektierten Spannungen in Gew.-% der aufgegebenen Probenmasse sowie in Atom-% ¹⁵N und ¹⁵N versus AIR umgerechnet. ¹⁵N versus AIR gab die Abweichung des Isotopenverhältnisses 29/28 der Probe zu dem Standardgas an - hier atmosphärischer Stickstoff N₂ mit 0,3663 Atom-% ¹⁵N (MARIOTTI, 1983). Die Isotopenwerte werden in der konventionellen δ-Notierung angegeben (Gl. 4).

$$\delta^{15}\text{N} = \left(\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} \text{ Sample}}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} \text{ Standard}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad [\text{Gl. 4}]$$

Das Alkaloid Atropin diente als Quantifizierungsstandard. Die Abbildung zeigt eine sehr gute Korrelation von Einwaage und Peakfläche ($R^2 = 0,9998$), so dass eine nachträgliche Korrektur der ermittelten Stickstoffgehalte nicht erforderlich war (Abb. 12). Soweit nicht anders gekennzeichnet erfolgt die Angabe aller Stickstoffgehalte in Gewichtsprozent.

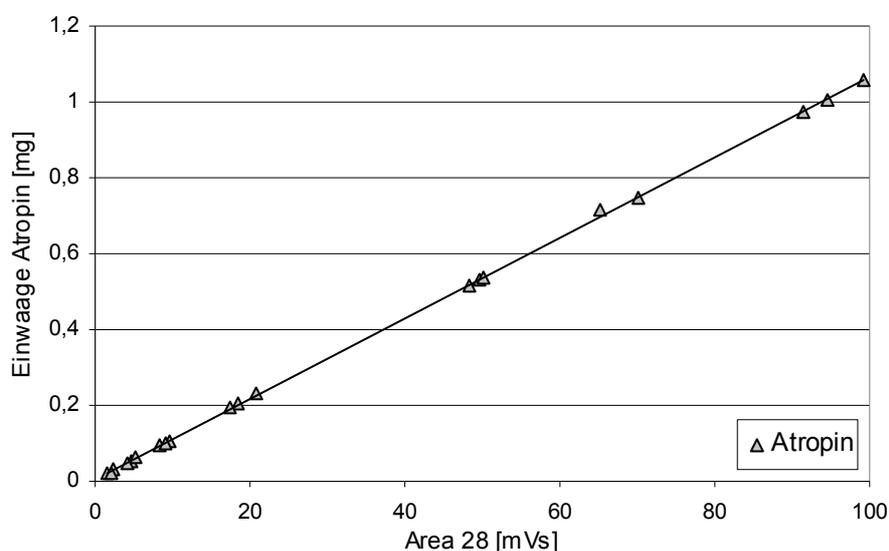


Abb. 12: Korrelation von Einwaage und Peakfläche des Quantifizierungsstandards Atropin.

Anhand der folgenden Abbildung wird deutlich, dass auch eine weitgehende Unabhängigkeit des Isotopensignals des Atropins von der Höhe der Einwaage bestand (Abb. 13).

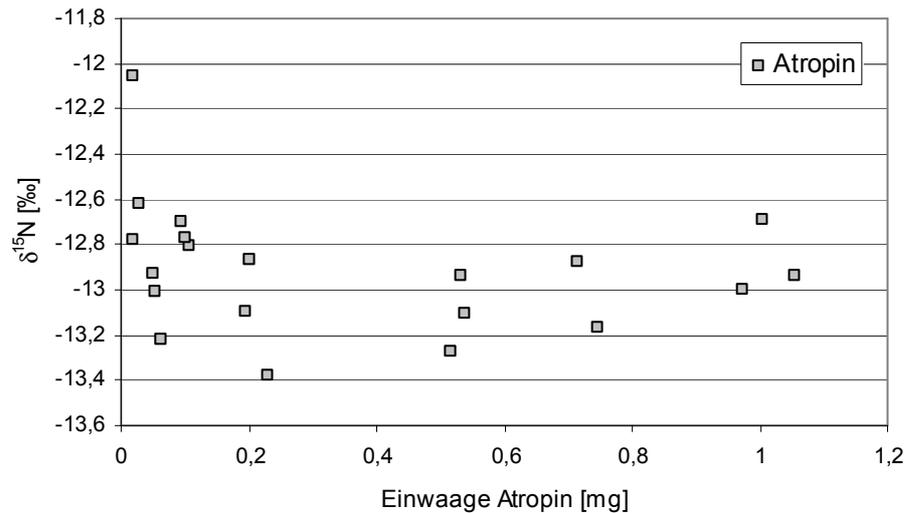
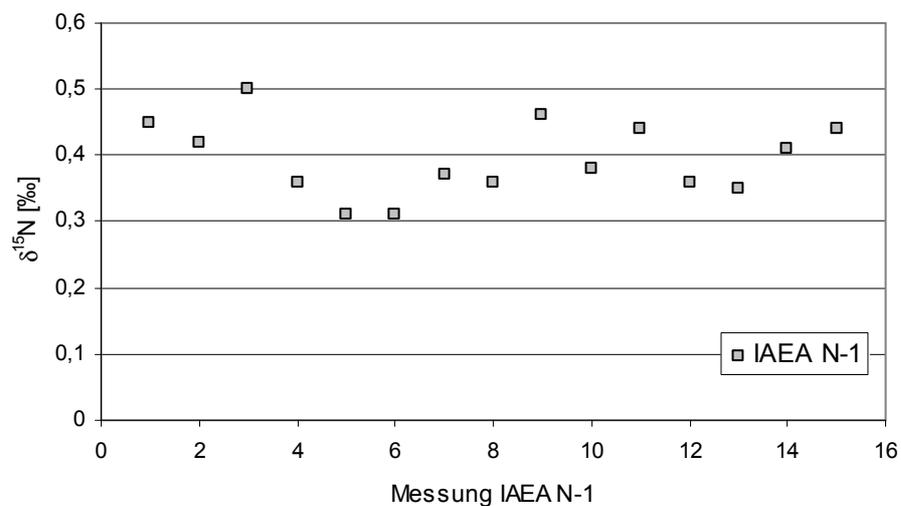


Abb. 13: Unabhängigkeit des Isotopensignals des Atropins von der Höhe der Einwaage.

Zwei Ammoniumsulfatstandards (IAEA N-1; IAEA N-2) der Internationalen Atom Energie Agentur (Analytical Quality Control Services, Seibersdorf, Österreich) mit einer Stickstoffisotopenzusammensetzung von 0,4‰ bzw. 20,3‰, deren Messung nach jeder zehnten Probe erfolgte, wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Verifizierung der ermittelten Isotopenwerte genutzt. Die Reproduzierbarkeit von IAEA N-1 betrug $0,39 \pm 0,06\text{‰}$, wobei diesem Standard eine größere Bedeutung zugemessen wurde, da er näher an den zu erwartenden Isotopenwerten der untersuchten Proben lag. Die Reproduzierbarkeit von IAEA N-2 betrug $20,30 \pm 0,09\text{‰}$ (Abb. 14).



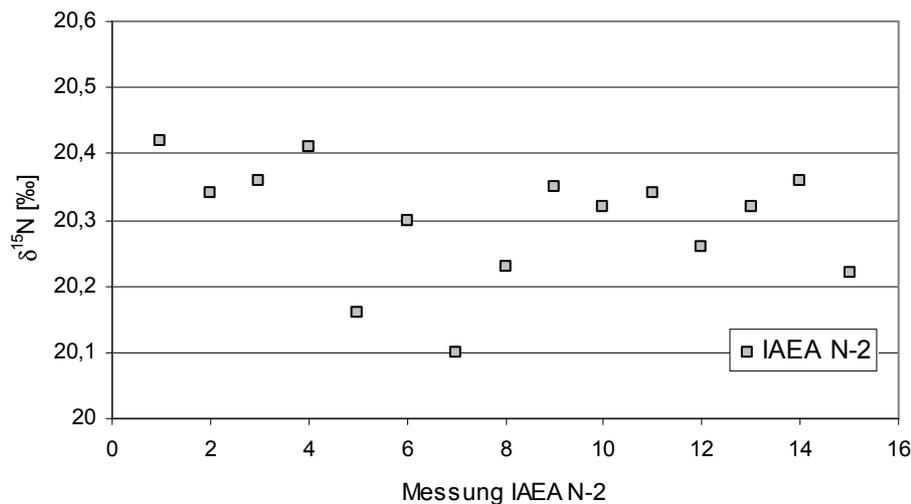


Abb. 14: Nachweis der Reproduzierbarkeit der Isotopenmessungen durch Mehrfachmessungen der Ammoniumsulfatstandards IAEA N-1 (oben) und IAEA N-2 (unten).

3.12 Spektralphotometer/Bestimmung der Phosphatgehalte

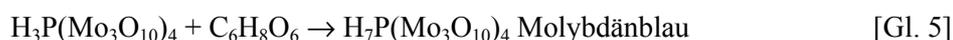
Für die Bestimmung der Phosphatgehalte wurde ein Einstrahlspektralphotometer Lambda 10 von Perkin-Elmer genutzt, wobei 10mm Einmal-Polystyrol-Küvetten verwendet wurden.

Die Nachweisgrenze, die mit dem dreifachen Wert der Standardabweichung einer Blindprobe ermittelt wurde, betrug 0,006µg Phosphor/ml. Soweit nicht anders gekennzeichnet erfolgt die Angabe aller Phosphorgehalte in Gewichtsprozent.

3.12.1 Bestimmung von TP, IP und OP

In Anlehnung an ASPILA et al. (1976) wurden die Gesamtphosphorgehalte und die Gehalte an anorganischem Phosphor von ausgewählten Proben mithilfe der Molybdänblau-Methode (STRICKLAND & PARSONS, 1972; KOROLEFF, 1976) spektralphotometrisch bestimmt.

Phosphat-Ionen bilden in saurem Milieu mit Ammoniumheptamolybdat gelbe Phosphomolybdänsäure $H_3P(Mo_3O_{10})_4$, die anschließend durch Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert wird (RILEY und KÖSTER, 1958) (Gl. 5). Unter Molybdänblau versteht man Molybdän-Mischoxide der Wertigkeit Mo(IV) und Mo(VI) (HOLLEMANN & WIBERG, 1985).



Eine lineare Abhängigkeit der Farbintensität von der Konzentration nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 1, Kap. 3.6) bestand für einen Konzentrationsbereich bis $2\mu\text{g}$ Phosphat/ml Messlösung. Die Messung erfolgte bei dem Absorptionsmaximum des Farbkomplexes von 828nm bei einer Schlitzbreite von 2nm . Um eine messbare Konzentration zu erreichen, wurden je nach zu erwartendem Phosphorgehalt in der Probe 100mg bis maximal 600mg gemörsertes und homogenisiertes Probenmaterial in 20ml Rollrandgläschen eingewogen.

Für die Bestimmung des Gesamtgehalts an Phosphor wurden die Proben bei 550°C im Muffelofen (Heraeus) verascht; alle weiteren Schritte zur Bestimmung von TP und IP waren identisch. Die Proben wurden mit 10ml 1M Salzsäure versetzt. Der Anteil an Säure, der bei der Lösung des jeweils in den Proben enthaltenen Karbonatanteils neutralisiert wurde, wurde in Form von 6M Salzsäure hinzugegeben, um für alle Proben die gleiche Säure-Konzentration zu gewährleisten. Die Proben wurden für 12h auf einem Schüttler (CERTOMAT[®] SII, B. Braun Biotech International) mit 150rpm bewegt; eine anschließende Absetzzeit von 4h stellte die Klärung des Überstands sicher. Von diesem Überstand wurden je nach zu erwartender Konzentration $250\mu\text{l}$ bis maximal 2ml - im Normalfall aber 1ml ungetrübte Flüssigkeit – mithilfe einer Eppendorfpipette abgezogen und in 100ml Polyethylen-Gefäße verbracht. Anschließend erfolgte eine Verdünnung mit destilliertem Wasser auf insgesamt 40ml . Direkt vor der eigentlichen Bestimmung erfolgte die Zugabe der Reagenzlösung, bestehend aus einer $0,02\text{M}$ Ammoniumheptamolybdatlösung, einer $2,5\text{M}$ Schwefelsäurelösung, einer $0,3\text{M}$ L(+)-Ascorbinsäurelösung und einer $0,004\text{M}$ Kalium-Antimon(III)-oxidtartratlösung im Verhältnis $2:5:2:1$ die unmittelbar vor Messbeginn hergestellt wurde, da sie nur für ca. 6h stabil blieb.

Nach erfolgter Komplexierung als Phosphomolybdat (STRICKLAND & PARSON, 1972) exakt 5min nach Zugabe von jeweils 10ml Reagenzlösung erfolgte die Messung gegen einen Reagenz-Blank, bestehend aus einem Gemisch von Reagenzlösung und destilliertem Wasser im Verhältnis $1:4$.

Die Konzentrationsbestimmung der Proben erfolgte durch Aufnahme einer Kalibriergeraden durch entsprechendes Verdünnen einer $0,006\text{M}$ Kaliumdihydrogenphosphat-Stammlösung bzw. einer $0,001\text{M}$ Kaliumdihydrogenphosphat-Zwischenverdünnung vor jeder Messreihe (Tab. 4; Abb. 15).

Tab. 4: Pipettierschema zur Herstellung der Kalibrierlösungen

Resultierende Phosphor Konzentration [$\mu\text{g/ml}$]	Stammlösung $0,006\text{M KH}_2\text{PO}_4$ [ml]	Zwischenverdünnung 1:4 $0,001\text{M KH}_2\text{PO}_4$ [ml]	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{dest})}$ [ml]	Reagenzlösung [ml]
1,8573	0,50	-	39,50	10
1,4858	-	2	38,00	10
0,9287	0,25	-	39,75	10
0,7429	-	1	39,00	10
0,3715	0,10	-	39,90	10
0,3715	-	0,50	39,50	10
0,1857	-	0,25	39,75	10
0,0743	-	0,10	39,90	10

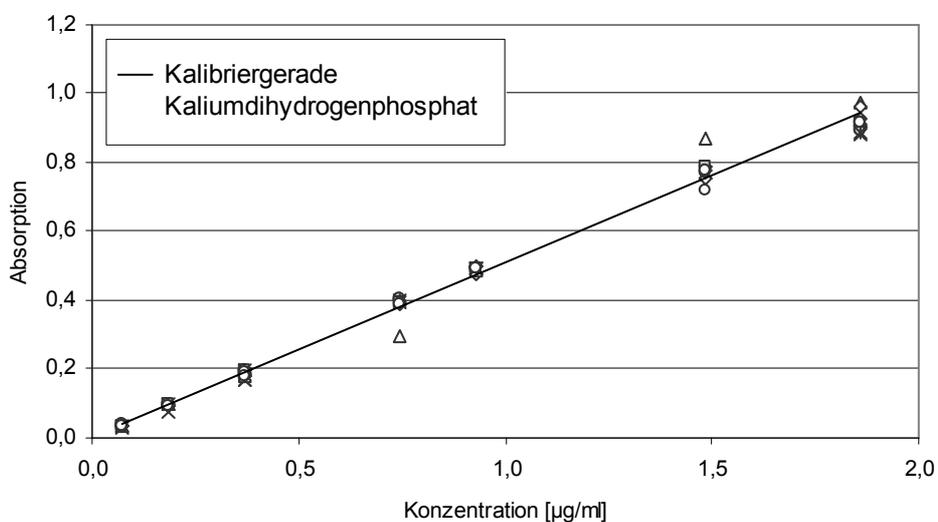


Abb. 15: Kalibriergerade zur Ermittlung der Phosphorkonzentration mittels Verdünnung einer Standardlösung.

Die Reproduzierbarkeit von acht 14-fach aufbereiteten Standardlösungen verschiedener Konzentrationen betrug 1,2%rel bis maximal 7,6%rel. Die Standardabweichung mehrerer fünffach aufbereiteter Proben betrug maximal 3,2%rel für TP bzw. 2,8%rel für IP.

Die Aufbereitung aller weiteren Proben erfolgte mindestens zweifach, wobei sich die Ergebnisse aus dem Mittelwert der gemessenen Konzentrationen ergaben.

Der Anteil an organischem Phosphor wurde rechnerisch aus der Differenz von Gesamtphosphor und anorganischem Phosphor ermittelt (Gl. 6).

$$\text{OP [\%]} = \text{TP [\%]} - \text{IP [\%]} \quad [\text{Gl. 6}]$$

3.12.2 Sequentielle Phosphorextraktion (SEDEX-Methode)

Die sequentielle Phosphorextraktion bietet nach RUTTENBERG (1992) eine Möglichkeit, die verschiedenen Phosphorphasen operativ voneinander zu trennen, insbesondere authigen gebildeten Kalziumfluorapatit von detritischem Apatit magmatischen oder metamorphen Ursprungs, der Hinweise auf einen Eintrag terrigenen Materials liefert.

Aus diesem Grund wurde zusätzlich an fünf ausgewählten Proben verschiedenen Alters und Phosphorgehalts eine sequentielle Phosphorextraktion nach RUTTENBERG (1992) und ANDERSON & DELANEY (2000) verändert durchgeführt. Es handelt sich bei dieser Methode um operativ definierte Parameter auf der Basis der Löslichkeit einer spezifischen Phosphorphase in einem gegebenen Extraktionsmittel. Der Term reaktiver Phosphor bedeutet nach ANDERSON & DELANEY (2001) ursprünglich bioverfügbare Phosphor, also die Phosphorkomponenten im Ozean, die von Organismen aufgenommen werden konnten und für die Primärproduktion zur Verfügung standen und setzt sich aus adsorbiertem, oxid-assoziiertem, authigenem und organischem Phosphor zusammen.

Die anfänglich entwickelte fünf Stufen Extraktion (RUTTENBERG, 1992) wurde von ANDERSON & DELANEY (2000) auf vier Stufen reduziert, indem die Extraktionsschritte eins und zwei zusammengefasst wurden. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da das meiste adsorbierte Phosphat mit Aluminium, Eisen und verschiedenen Oxiden vergesellschaftet ist (TURNER et al., 1981; COSTON et al., 1995; SLOMP et al., 1996b). Obwohl auch Adsorptionsmöglichkeiten an Tonmineralen gegeben sind, verhindert der alkaline Charakter und die Ionenstärke von Seewasser bzw. interstitialem Wasser eine hohe Adsorption, da nach SPOSITO (1989) die Adsorption von Phosphat an Oxide sehr viel höher ist als an Tonminerale und es deshalb an Oxidoberflächen sorbiert, solange sie verfügbar sind.

Die alphabetisch nummerierten Extraktionsmittel zur Herauslösung einer Phase wurden sukzessiv am selben Material angewandt und vor der eigentlichen Analyse vereinigt, wobei das Extrakt jeweils durch Zentrifugation aus der Suspension abgetrennt wurde. Magnesiumchlorid dient dabei zur Entfernung resorbierter Komponenten, destilliertes Wasser wurde zur weiteren Reinigung genutzt.

Die Extraktionsschritte zur Ermittlung des detritischen und organischen Phosphors erfolgten in Anlehnung an ASPILA et al. (1976) mit dem Unterschied, dass beide Gehalte ebenfalls hintereinander an derselben Probe bestimmt wurden (Tab. 5).

Tab. 5: Phosphor-Extraktionsschema der sequentiellen Extraktion (SEDEX-Methode)

Schritt	Phosphorfraktion	Chemikalien	Volumen	Dauer
1	Adsorbierter Phosphor + oxidvergesellschafteter Phosphor	A 0,22M tri-Natriumcitrat Dihydrat,	10ml	6h
2		0,033M Natriumdithionit,		
		1M Natriumhydrogenkarbonat,		
		B 1M Magnesiumchlorid		
		C destilliertes Wasser	10ml	2h
3	Authigener Phosphor	A 1M Natriumacetat-Puffer	10ml	2h
		B 1M Magnesiumchlorid	10ml	2h
		C 1M Magnesiumchlorid	10ml	1h
		D destilliertes Wasser	10ml	1h
4	Detritischer Phosphor	A 1M Salzsäure	10ml	16h
5	Organischer Phosphor	A Veraschung	-	550°C/2h
		B 1M Salzsäure	10ml	16h

3.12.3 Erweiterte sequentielle Phosphorextraktion

Um eine noch differenziertere Sicht auf den enthaltenen authigen gebildeten anorganischen Phosphor zu erhalten, wurden nach der Extraktion des authigenen Phosphors (Extraktionsschritt 3) drei zusätzliche Extraktionsschritte durchgeführt (Tab. 6).

Tab. 6: Erweiterte sequentielle Phosphor-Extraktion durch Einführung drei zusätzlicher Extraktionsschritte

<i>Schritt</i>	<i>Phosphorfraction</i>	<i>Chemikalien</i>	<i>Volumen</i>	<i>Dauer</i>
EDTA I	Anorganischer Phosphor	A 0,01M Na-EDTA	10ml	16h
		B 1M Magnesiumchlorid	10ml	2h
		C destilliertes Wasser	10ml	1h
EDTA II	Anorganischer Phosphor	A 0,05M Na-EDTA	10ml	16h
		B 1M Magnesiumchlorid	10ml	2h
		C destilliertes Wasser	10ml	1h
EDTA III	Anorganischer Phosphor	A 0,2M Na-EDTA	10ml	16h
		B 1M Magnesiumchlorid	10ml	2h
		C destilliertes Wasser	10ml	1h

Der nicht authigen gebildete Apatit magmatischen oder metamorphen Ursprungs sollte durch Na-EDTA nur geringfügig gelöst werden (BODINE & FERNALLD, 1973). Ein signifikanter Einfluss von EDTA-Blindproben verschiedener Konzentrationen und EDTA-Lösungen mit definierten Gehalten an Kaliumdihydrogenphosphat auf die Extinktion war nicht festzustellen. Da EDTA-Lösung ein starkes Extraktionsmittel ist, können je nach Art des Probenmaterials jedoch verschiedene Elemente komplexiert werden (vergleiche WU et al., 2001), was zu Färbungen führen kann und damit eine photometrische Bestimmung unmöglich macht.

Nach BARBANTI et al. (1994) bleiben die Phosphor-Extrakte über mindestens zwei Wochen stabil. Die in dieser Studie nach der Aspila-Methode gewonnenen und verdünnten Extrakte zeigten auch nach mehreren Monaten eine gute Reproduzierbarkeit.

3.13 Statistische Abschätzungen

Die Ermittlung der Standardabweichung für Stichproben erfolgte nach DAVIS (1973) und SWAN & SANDILANDS (1995).

Zur Aussonderung von Ausreißern aus Serien mit weniger als 10 Messwerten wurde bei der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Phosphorbestimmung nach ASPILA et al. (1976) der Q-Test nach DEAN & DIXON (1951) und PIERSON & FAY (1959) verwendet (Kapitel 4.3.1).

4 Ergebnisse

4.1 Kohlenstoffdaten

Insgesamt wurden 300 Proben hinsichtlich ihrer TC-, TIC- und TOC-Werte untersucht. Der Datensatz setzt sich aus übernommenen Daten (frdl. schr. Mitt. KUHN, OSTERTAG-HENNING, WESTPHAL) und selbst erhobenen Daten zusammen. Die Gehalte an Gesamtkohlenstoff liegen zwischen 0,25% und maximal 21,88%. Der Anteil an organischem Kohlenstoff beträgt 0,02% bis maximal 20,77%. Im Mittel ergibt sich für die Proben ein Gesamtkohlenstoffgehalt von 6,81%. Der durchschnittliche Gehalt an organischem Kohlenstoff beträgt 3,34%. Ein Trend in der Entwicklung der Kohlenstoffgehalte im Verlauf des Paläozoikums ist nicht festzustellen (Abb. 16).

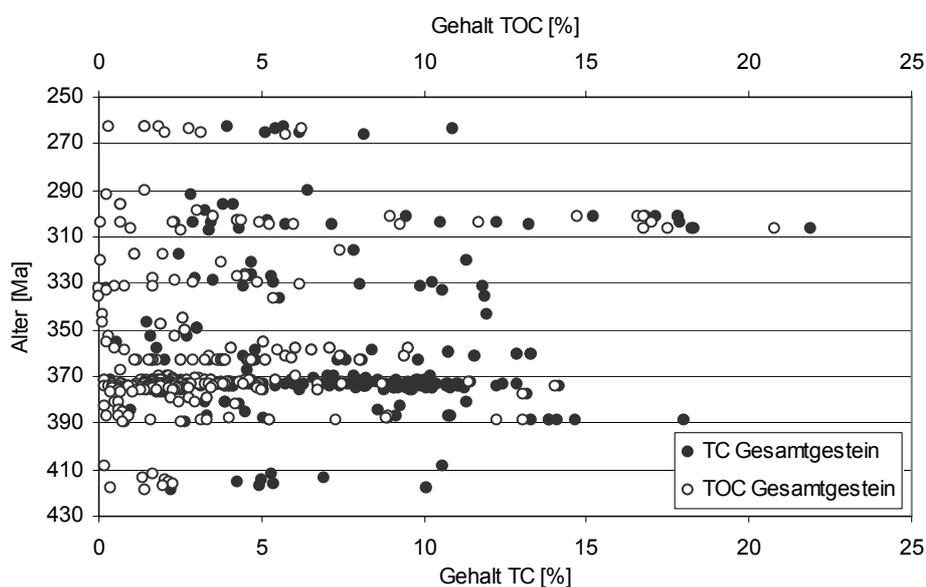


Abb. 16: Gesamtkohlenstoffgehalte (TC) und organische Kohlenstoffgehalte (TOC) der Gesamtgesteinsproben angegeben in Gewichtsprozent, aufgetragen in Abhängigkeit vom Alter des Probenmaterials.

4.2 Stickstoffdaten

Im Verlauf der Studie wurden die Stickstoffgehalte und Stickstoffisotopenwerte von 295 Gesamtgesteinsproben ermittelt. Der Datensatz setzt sich aus übernommenen Daten (frdl. schr. Mitt. KUHN, OSTERTAG-HENNING) und selbst erhobenen Daten zusammen. Zusätzlich erfolgten Messungen der Stickstoffisotopenverhältnisse an 41 extrahierten und mittels Langsäulentrennung isolierten Porphyrinfraktionen. Daneben wurden noch mithilfe der Kurzsäulentrennung sieben Nickel-Porphyrinfraktionen und sechs Vanadyl-Porphyrinfraktionen isoliert, die ausreichend hohe Stickstoffmengen für eine Messung boten.

Die einzelnen, mithilfe der HPLC aufgetrennten und separierten Porphyrine innerhalb einer Probe konnten dagegen hinsichtlich ihrer Stickstoffisotopenzusammensetzung nicht untersucht werden, da sie nicht in ausreichender Quantität vorlagen und es ebenso wenig gelang, die Sensivität des Massenspektrometers für dieses Element entsprechend zu steigern.

4.2.1 Stickstoffgehalte

Die Stickstoffgehalte der Gesamtgesteinsproben bewegen sich von 0,02% bis maximal 1,10%. Der durchschnittliche Stickstoffgehalt beträgt 0,19%. Eine Abhängigkeit des Stickstoffgehalts vom Alter des Probenmaterials ist nicht festzustellen (Abb. 17).

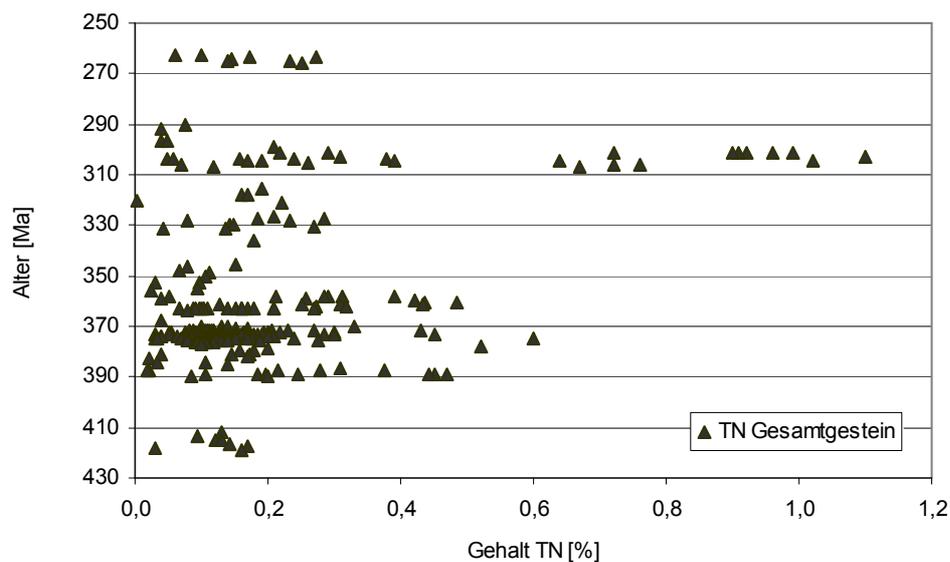


Abb. 17: Stickstoffgehalte der Gesamtgesteinsproben angegeben in Gewichtsprozent, aufgetragen in Abhängigkeit vom Alter des Probenmaterials.

4.2.2 Stickstoffisotopendaten des Gesamtgesteins und extrahierter und separierter Fraktionen

Die Stickstoffisotopenwerte von 200 gemessenen Gesamtgesteinsproben, die anhand von Biomarkeranalysen, Vitritreflektion und des CAI (z. B. JOACHIMSKI et al., 2001, 2002) als unreif zu bezeichnen sind, zeigen eine Entwicklung von sehr niedrigen Stickstoffisotopenverhältnissen im Silur und Devon von -3,5‰ bis maximal 4,2‰ (im Mittel 0,6‰) über geringfügig höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Unterkarbon von durchschnittlich 1,1‰ mit einer geringeren Spannweite von -0,8-2,6‰ hin zu deutlich schwereren Stickstoffisotopenwerten im Oberkarbon von 0,0‰ bis maximal 13,3‰ (im Mittel 6,2‰). Im Perm werden mit einer Spannweite von 8,3‰ bis maximal 14,7‰ und einem Mittelwert von 11,1‰ die höchsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte erreicht. Die jeweiligen Bereiche, die für die Mittelwertbildung verwendet wurden, sind durch die Hintergrundwechsel ausgewiesen (Abb. 18).

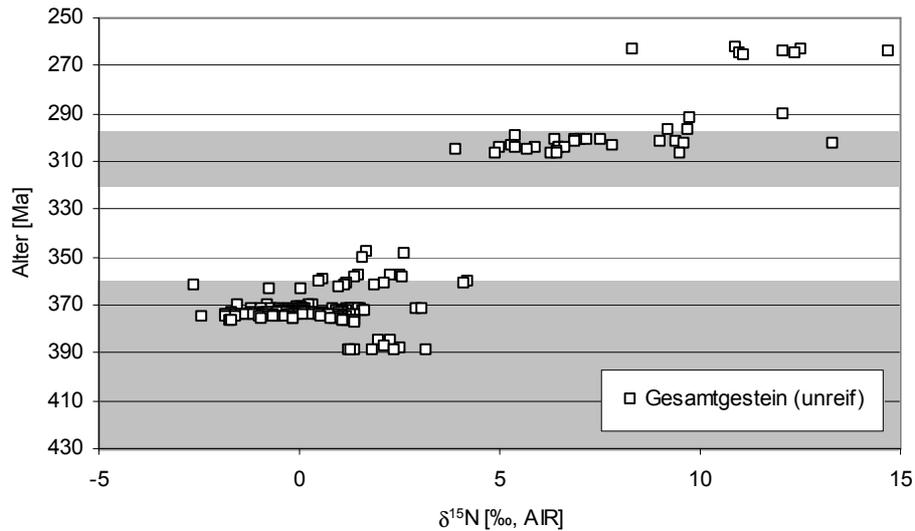


Abb. 18: Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte von 200 Gesamtgesteinsproben während des Paläozoikums; nur Daten der Proben, die anhand von Biomarkeranalysen als unreif eingestuft werden konnten, wurden in die Graphik einbezogen.

Proben, die nicht auf ihre Reife verifiziert sind, decken nicht die gesamte Zeitscheibe ab, sondern bleiben im Wesentlichen auf das Devon und Unterkarbon beschränkt. Sie folgen dem sich generell andeutenden Trend, mit geringerem Alter des Probenmaterials höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aufzuweisen, der sich bei den unreifen Proben deutlich abzeichnet. Im Bereich des frühen Oberkarbons um 310 Ma ist allerdings ein sprunghafter Anstieg der Stickstoffisotopenwerte zu verzeichnen (Abb. 19).

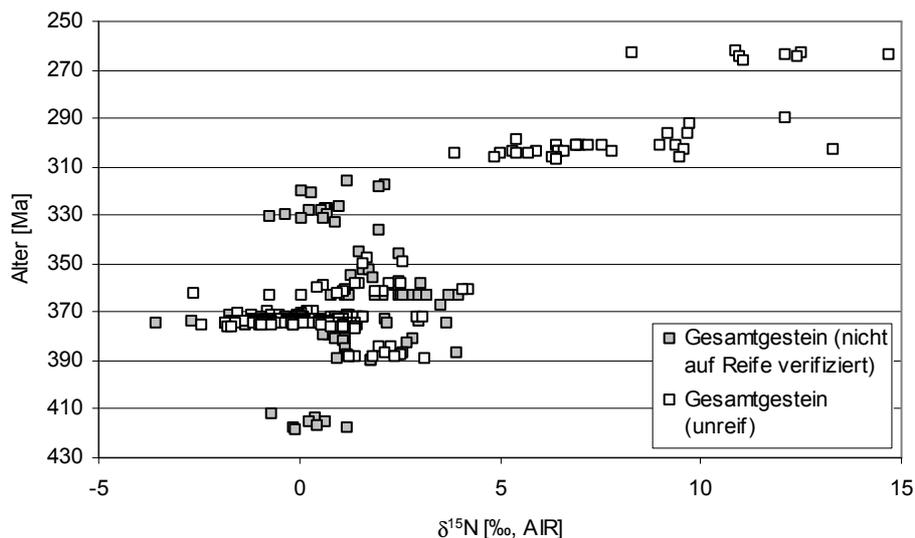


Abb. 19: Zusätzliche Darstellung der Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte von 95 Gesamtgesteinsproben des Silurs bis Unterkarbons, die nicht auf ihre Reife untersucht worden sind (gefüllte Symbole).

Die Stickstoffisotopenwerte von 41 isolierten Porphyrinfractionen ausgesuchter Proben reichen von $-2,8\text{‰}$ bis maximal $11,7\text{‰}$; bei nahezu jeder gemessenen Probe ist eine Abreicherung gegenüber dem Stickstoffisotopenwert des Gesamtgesteins derselben Probe festzustellen, die im Mittel $1,1\text{‰}$ beträgt. Auch hier zeigt sich eine Entwicklung von leichten Isotopenwerten im Devon über schwerere Werte im Karbon bis hin zu sehr hohen Stickstoffisotopenverhältnissen im Perm (Abb. 20).

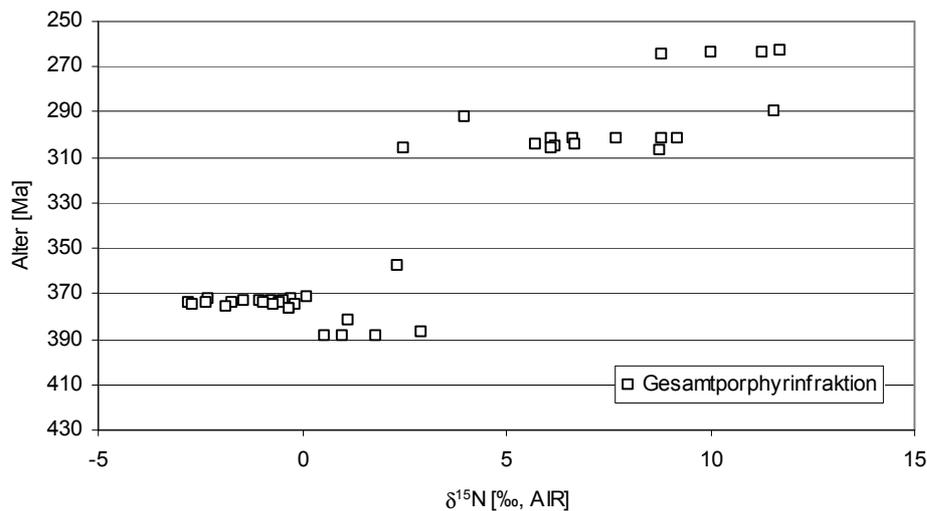


Abb. 20: Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte von 41 Gesamtporphyrinproben während des Paläozoikums.

Die größte Annäherung an das primäre Isotopensignal der Stickstoffquelle, die in diese Studie erreicht werden konnte, stellte die Messung der Stickstoffisotopenverhältnisse einzelner Nickel- bzw. Vanadylporphyrinfractionen besonders geeigneter, da porphyrinreicher Proben dar. Es kann nicht in jedem Fall von derselben Probe jeweils die Nickel- und die Vanadylfraktion isoliert werden, da die Bildung dieser Metallkomplexe vom Redoxverhältnis und dem pH-Wert des Ablagerungsraums abhängt. Ni^{2+} zeigt über weite Eh- und pH-Bereiche eine hohe Stabilität und damit hohe Verfügbarkeit, wogegen VO^{2+} nur über einen schmalen Stabilitätsbereich verfügt (SUNDARARAMAN et al., 1993).

Die Stickstoffisotopenwerte der isolierten Ni-Porphyrinfractionen und VO-Porphyrinfractionen zeichnen den generellen Trend nach, der sich bei den Gesamtgesteinsproben und den Proben der Gesamtporphyrinfraction deutlich abzeichnet, nämlich dass im Verlauf des Paläozoikums eine Entwicklung hin zu schwereren Stickstoffisotopenwerten stattfand (Abb. 21).

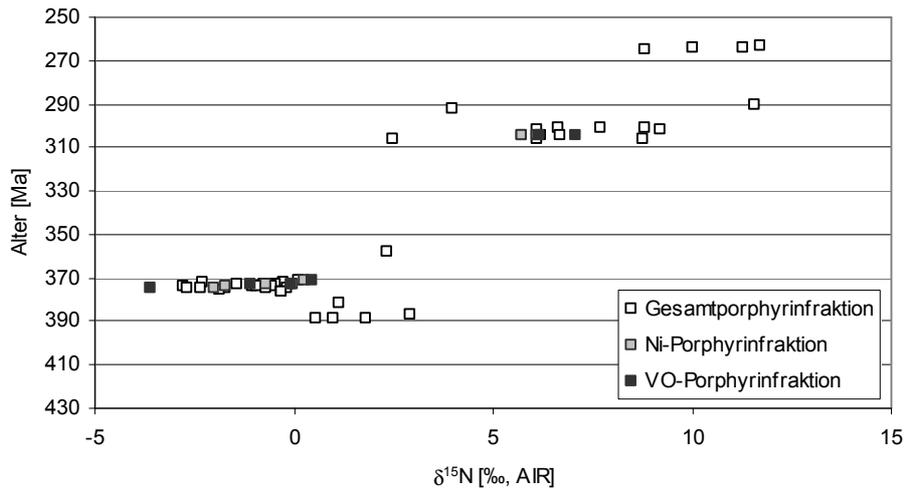


Abb. 21: Auftragung der Stickstoffisotopenverhältnisse der extrahierten Gesamtporphyrinfraktionen sowie der einzelnen Nickel- bzw. Vanadyl-Porphyrinfraktionen gegen das Probenalter.

4.3 Phosphordaten

4.3.1 Gehalte an TP, IP und OP (ermittelt nach der Aspila-Methode)

Zur Bestimmung von TP, IP und OP in Anlehnung an ASPILA et al. (1976) (siehe Kapitel 3.12.1) wurden insgesamt 95 Proben hinsichtlich ihrer Phosphorgehalte untersucht. Der gesamte Datensatz beruht ausschließlich auf selbst erhobenen Daten.

Marine Sedimente weisen gewöhnlich Phosphorgehalte unterhalb 1% auf (RUTTENBERG, 1992).

Die Gesamtphosphorgehalte der vorliegenden Studie bewegen sich zwischen 0,0058% und maximal 4,4434%. Für die TP-Werte wurde ein durchschnittlicher Gehalt von 0,1122% ermittelt. Die anorganischen Phosphorgehalte befinden sich für einige Proben unterhalb der Nachweisgrenze, erreichen maximal aber 4,3092%. Es wurde ein durchschnittlicher anorganischer Phosphorgehalt von 0,1076% ermittelt. Die sich aus der Differenz von TP und IP ergebenden Werte für den organischen Phosphorgehalt erreichen maximal 0,1342% und liegen im Mittel bei 0,0050%. Ein Trend in der Entwicklung der Phosphorkonzentrationen über die Zeit ist nicht festzustellen (Abb. 22)

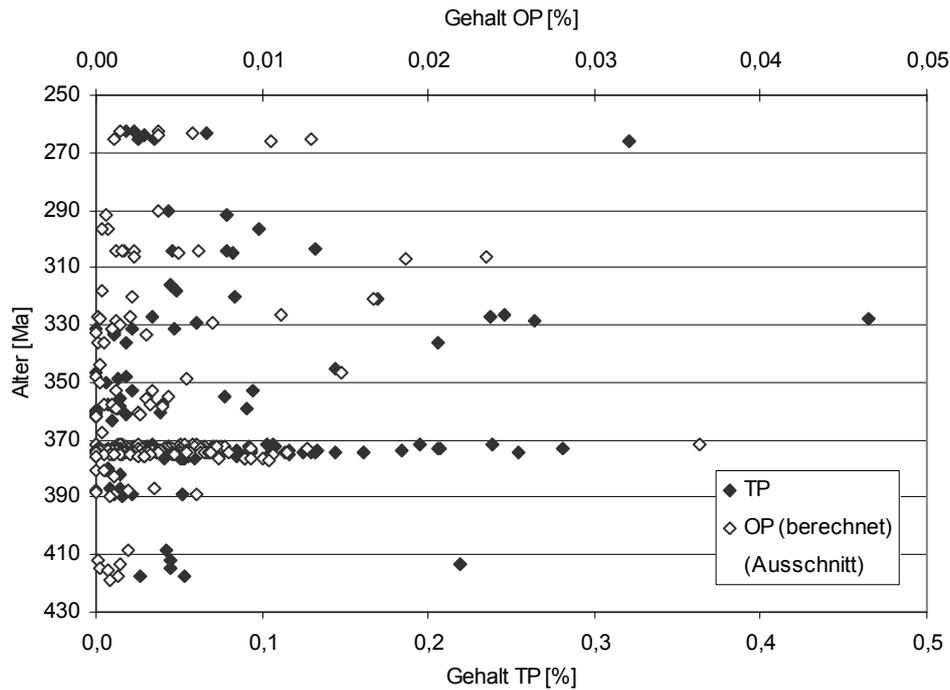


Abb. 22: Plot von TP und OP gegen das Probenalter (verschiedene Skalierung von TP und OP); die Graphik stellt nur einen Ausschnitt dar, bei dem die vereinzelt auftretenden hohen Phosphorgehalte (4 TP- und 2 OP-Proben) zur besseren Übersicht nicht berücksichtigt wurden.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit von TP, IP und OP-Bestimmungen wurden vier verschiedene Proben herangezogen. Die zwei jüngeren Proben 327631 (263,20 Ma) und LK2 (290 Ma) und die beiden älteren Proben VB122 (367,58 Ma) und BB-BF2 (374,45 Ma) unterschieden sich jeweils durch ihre Phosphorgehalte. Die Aufbereitung der Proben erfolgte für die Gesamtposphorbestimmung und die Bestimmung des anorganischen Phosphorgehalts jeweils fünffach. Eine Gesamtposphorprobe wurde dabei einer anorganischen Phosphorprobe zugeordnet, und die Messungen der Probenpaare am Photometer erfolgten direkt nacheinander, um eventuelle Schwankungen des Photometers möglichst wenig Einfluss nehmen zu lassen. Aus der Subtraktion der Proben, die ein Paar bildeten, erfolgte dann jeweils die Errechnung der organischen Phosphorgehalte.

Zur Aussonderung von Ausreißern aus weniger als 10 Messungen wurde der Q-Test nach DEAN & DIXON (1951) und PIERSON & FAY (1959) durchgeführt.

Die rechnerisch ermittelten Gehalte an organischem Phosphor variieren zwischen 0,0010% und 0,0100%, wobei die jüngeren Proben sowohl absolut als auch relativ gesehen nicht in jedem Fall die höchsten Gehalte an organischem Phosphor aufweisen (Abb. 23).

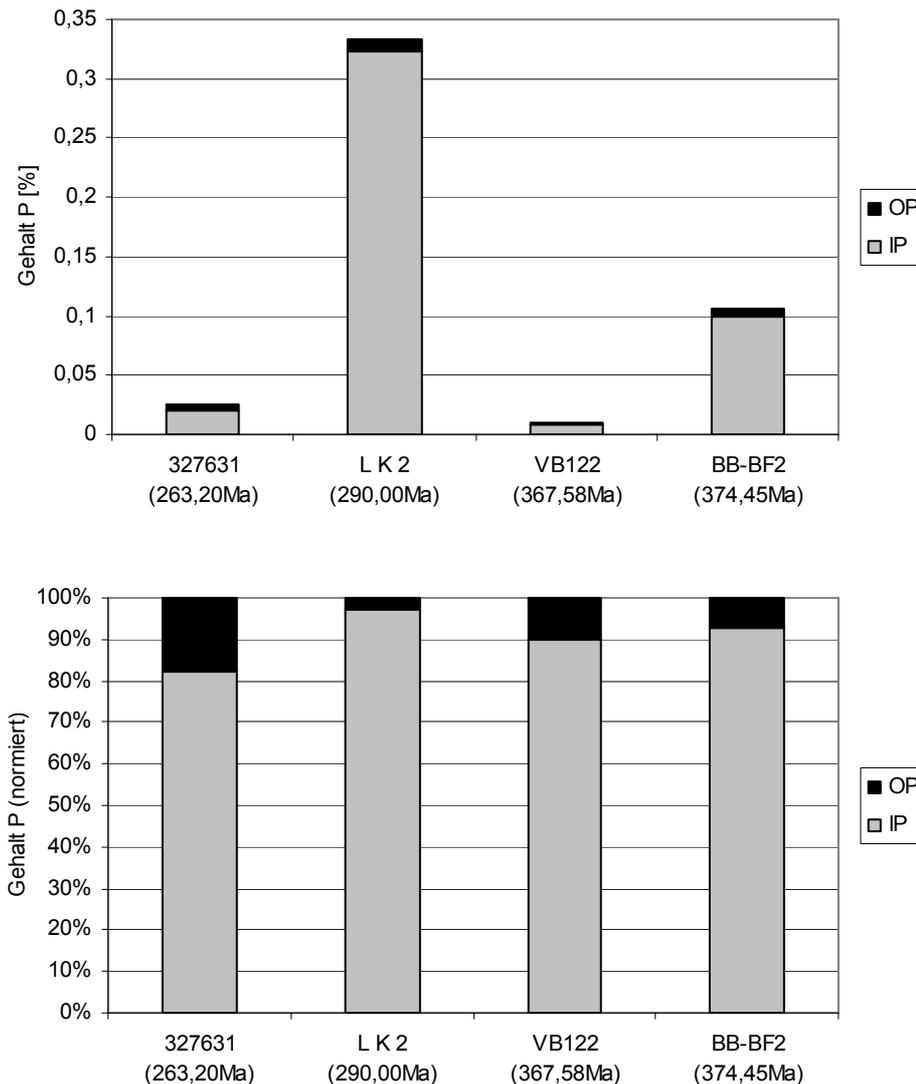


Abb. 23: Absolute Anteile von IP und OP nach ASPILA et al. (1976) von vier ausgesuchten Proben (oben); Anteile normiert auf 100% (unten), Alter der Proben in Klammern.

In der folgenden Tabelle (Tab. 7) sind die Gehalte und relativen Standardabweichungen aufgeführt. Diese werden für den Gehalt an organischem Phosphor sehr hoch, da die ermittelten Konzentrationen, die sehr gering sind, aus der Subtraktion zwei voneinander unabhängig bestimmter Parameter ermittelt wurden, die deutlich höhere Gehalte aufwiesen (vergleiche RUTTENBERG & GOÑI, 1997a; MACH et al., 1987). Typischerweise werden die Abweichungen ebenfalls größer, wenn sich die Konzentrationen dicht an der Nachweisgrenze befinden (DELANEY & ANDERSON, 1997; FAUL et al., 2003).

Tab. 7: Phosphorgehalte und relative Standardabweichungen vier ausgesuchter Proben

<i>Probe</i>	<i>Gehalt TP</i> [%]	<i>rel. Stabw. TP</i> [%]	<i>Gehalt IP</i> [%]	<i>rel. Stabw. IP</i> [%]	<i>Gehalt OP</i> [%]	<i>rel. Stabw. OP</i> [%]
327631	0,0245	± 3,0	0,0199	± 2,5	0,0046	± 11,8
LK2	0,3325	± 1,4	0,3225	± 1,8	0,0100	± 99,4
VB122	0,0097	± 2,3	0,0087	± 2,8	0,0010	± 25,3
BB-BF2	0,1068	± 3,2	0,0993	± 1,7	0,0075	± 42,5

4.3.2 Sequentielle Phosphorextraktion

Eine sequentielle Phosphorextraktion wurde in Anlehnung an RUTTENBERG (1992) und ANDERSON & DELANEY (2000) mit fünf Proben (die bereits in Kapitel 4.3.1 verwendeten und einer weiteren Probe) verschiedenen Alters und deutlich unterschiedlicher Phosphorgehalte durchgeführt. Die Analysen erfolgten jeweils mindestens in doppelter Ausführung, wobei die Einwaage jeweils 1g betrug. Nicht selbst erhobene Daten sind mit Angabe der Autoren gekennzeichnet.

Adsorbierter und oxid-assoziiertes Phosphor lag in keiner Probe vor. Auffällig ist der dominierende Anteil der detritischen Phosphorfraktion in allen fünf Proben, was nicht zu erwarten war, da es sich um rein marines Probenmaterial ohne groben terrigenen Eintrag handelt (Abb. 24).

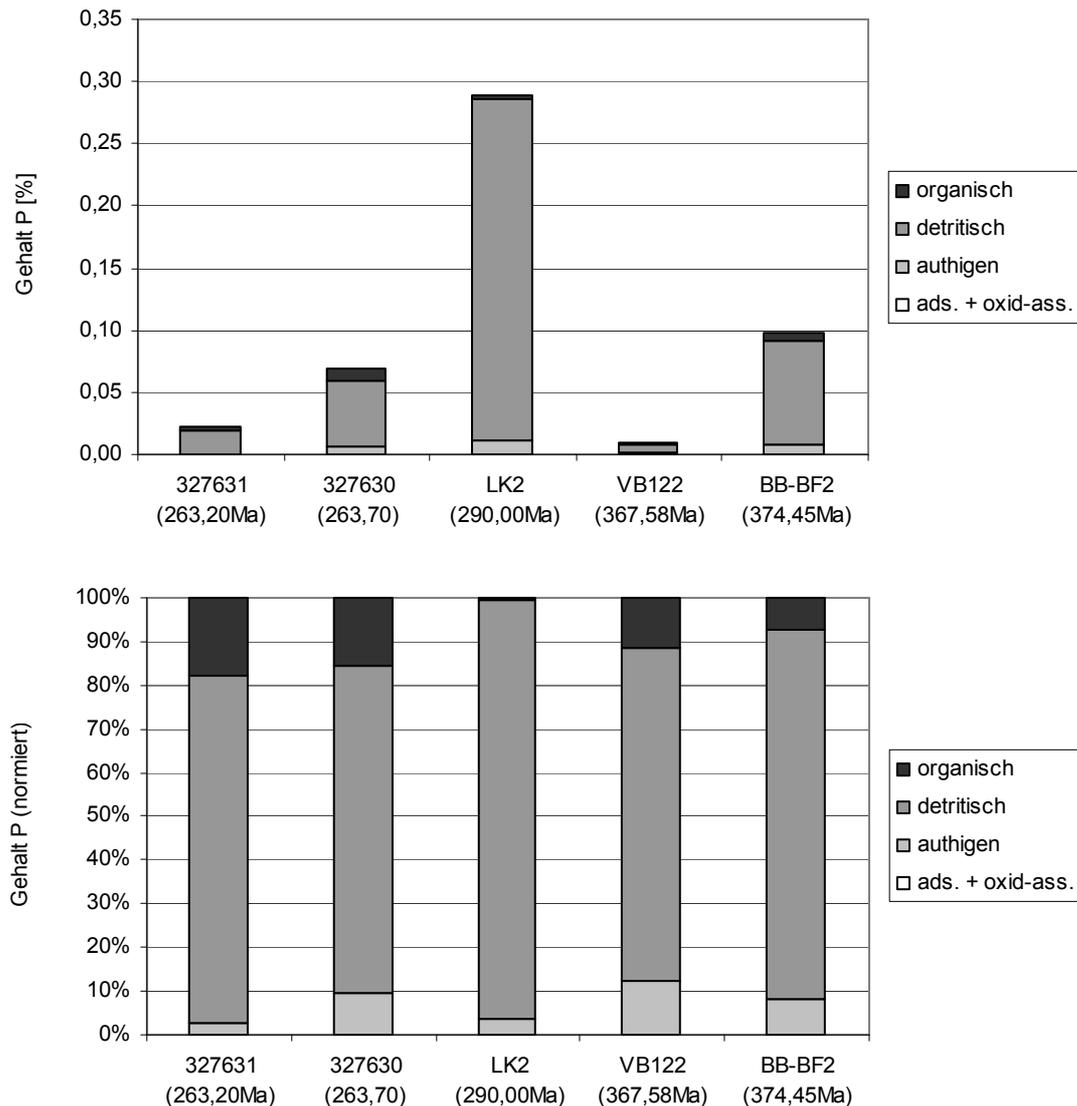


Abb. 24: Prozentuale Anteile vier operativ definierter Phosphorfractionen von fünf Proben verschiedenen Alters und Phosphorgehalts; Absolutwerte (oben), normiert (unten). Eine deutliche Dominanz des detritischen Anteils zeigt sich bei allen Proben. Alter der Proben in Klammern.

Die übereinstimmende Dominanz der detritischen Fraktion aller untersuchten Proben weicht deutlich von den Ergebnissen ab, die für die sequentielle Extraktion mariner känozoischer Proben vorliegen. Zum Vergleich wurden die von ANDERSON et al. (2001) bearbeiteten Proben ODP 1014A 14X5 und ODP 1016A 9H4 mit einem deutlichen jüngeren Alter von 1,65 Ma bzw. 1,94 Ma herangezogen. Um die durchgeführte Methodik zu überprüfen, wurden weitere ODP-Proben, die aus denselben ODP-Kernbohrungen wie die von ANDERSON et al. (2001) verwendeten stammen, auf die gleiche Weise aufbereitet (1014A 14X2 und 1016A 5H2 mit 1,29 Ma bzw. 1,73 Ma). Der Anteil der authigenen Fraktion an diesen jungen Proben ist deutlich höher und gleicht

dem von ANDERSON et al. (2001) beschriebenen, der detritische Anteil ist demgegenüber entsprechend geringer (Abb. 25).

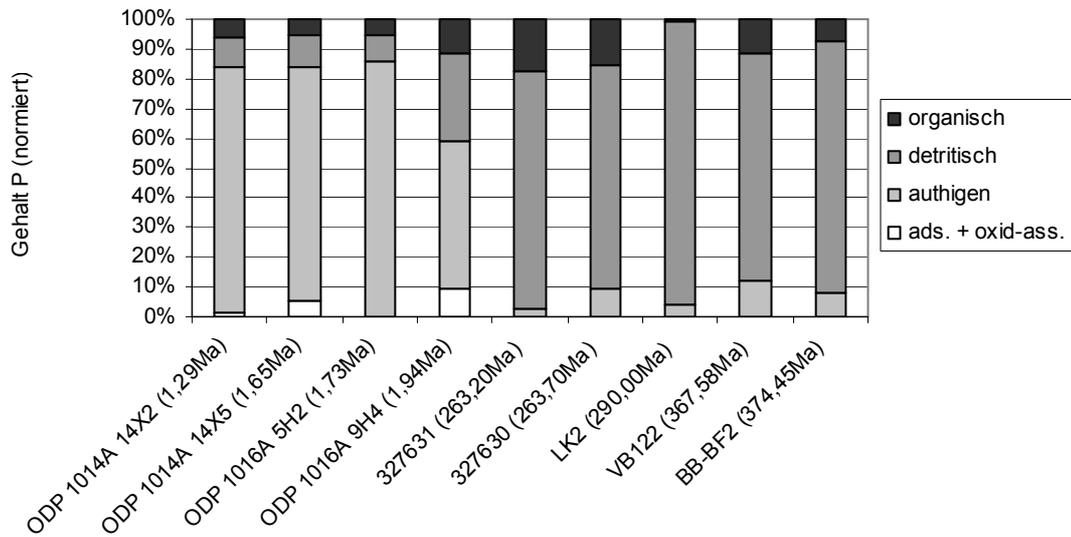


Abb. 25: Prozentuale Anteile vier operativ definierter Phosphorfraktionen von fünf Proben verschiedenen Alters und Phosphorgehalts normiert auf 100%. Zum Vergleich sind zusätzlich vier deutlich jüngere Proben ODP 1014A 14X2; 1016A 5H2 und die von ANDERSON et al. (2001) bearbeiteten Proben ODP 1014A 14X5; 1016A 9H4 dargestellt. Von links nach rechts nimmt das Probenalter zu.

Der erste Extraktionsschritt, der adsorbierten und oxid-assoziierten Phosphor herauslösen sollte, wurde mit CDB durchgeführt. Dieses Reagenz kann bei der photometrischen Konzentrationsbestimmung Interferenzen mit dem Molybdänblaukomplex bilden, die eine exakte Konzentrationsbestimmung erschweren (RUTTENBERG, 1992; EIJSINK et al., 1997). Da aufgrund des Alters der bearbeiteten Proben jedoch nur mit einem unerheblichen Phosphorgehalt in dieser Fraktion zu rechnen war, konnte diese Tatsache vernachlässigt werden.

Bei dem folgenden Extraktionsschritt, der die Zugabe von Natriumacetat-Puffer zur Extraktion des authigenen Phosphors beinhaltete, konnte eine starke Gasentwicklung beobachtet werden. Zur Überprüfung, ob dies als Folge einer Neutralisationsreaktion einen Verbrauch der Säure in der Pufferlösung verursachte und damit zu einer verminderten Säurestärke bzw. Pufferkapazität führte, wurde eine zusätzliche Testreihe durchgeführt.

Um den möglichen Verbrauch an Säure bei eintretender Neutralisationsreaktion auszugleichen, wurde der Probe LK2 eine dem Gehalt an Kalziumkarbonat zur Neutralisation entsprechenden Menge konzentrierter Essigsäure zugegeben. Zu einem weiteren Aliquot der Probe LK2_{pur} erfolgte

kein Zusatz, zu einem dritten Ansatz der Probe LK2_{CaCO₃} wurde zu dem bereits natürlich enthaltenen Karbonat etwa die doppelte Menge an reinem Kalziumkarbonat gegeben (Tab. 8).

Tab. 8: Phosphorgehalte und relative Standardabweichungen der sequentiellen Extraktion fünf ausgesuchter Proben

<i>Probe</i>	<i>Adsorbierter + oxid-ass. Phosphor</i>	<i>Authigener Phosphor</i>	<i>Detritischer Phosphor</i>	<i>Organischer Phosphor</i>	<i>Gesamt- phosphor</i>
<u>327631</u>					
Gehalt [%]	0	0,0006	0,0184	0,0041	0,0231
rel. Stabw. [%]	-	96,9	10,2	21,4	2,9
<u>327630</u>					
Gehalt [%]	0	0,0067	0,052	0,0108	0,0695
rel. Stabw. [%]	-	12,4	12,0	45,0	3,2
<u>LK2</u>					
Gehalt [%]	0	0,0112	0,2756	0,0035	0,2882
rel. Stabw. [%]	-	6,2	4,9	57,4	4,6
<u>LK2_{pur}</u>					
Gehalt [%]	0	0,0122	0,2908	0,0019	0,3049
rel. Stabw. [%]	-	4,2	1,9	23,1	1,5
<u>LK2_{CaCO₃}</u>					
Gehalt [%]	0	0,0111	0,2988	0,0014	0,3113
rel. Stabw. [%]	-	5,1	2,2	19,3	2,2
<u>VB122</u>					
Gehalt [%]	0	0,0011	0,0069	0,0010	0,0090
rel. Stabw. [%]	-	17,2	3,8	23,1	6,4
<u>BB-BF2</u>					
Gehalt [%]	0	0,0081	0,0832	0,0072	0,0986
rel. Stabw. [%]	-	28,1	6,1	20,8	5,4

Die Gehalte an Phosphor im authigenen Extraktionsschritt der Proben LK2, LK2_{pur} und LK2_{CaCO₃} stimmen sehr gut überein. Ein möglicher Verbrauch an Essigsäure scheint keinen Einfluss auf die Höhe der Löslichkeit des authigenen Phosphors zu nehmen, da das Reagenz im Überschuss dazugegeben wurde.

Die beobachteten ungewöhnlich hohen Konzentrationen in jeder detritischen Fraktion der fünf paläozoischen Proben können daher nicht aus einer unvollständigen Lösung des Phosphors im

authigenen Schritt stammen, sondern stellen die wirklichen, operativ als detritische Phosphorgehalte definierten Gehalte dar und sind somit keine Artefakte.

Zur detaillierteren Charakterisierung der detritischen Fraktion wurde deshalb eine erweiterte sequentielle Phosphorextraktion entwickelt (siehe Kap. 4.3.4).

4.3.3 Vergleich Aspila-Methode/sequentielle Phosphorextraktion

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der mit den zwei verschiedenen Methoden gewonnenen Daten. IP der sequentiellen Phosphorextraktion beinhaltet die Addition von adsorbiertem und oxid-assoziiertem, authigenem und detritischem Phosphor.

Nach RUTTENBERG (1992) kann es bei Anwendung der SEDEX-Methode zu einer Unterschätzung der organischen Phosphorgehalte kommen, wenn in vorherigen Schritten diese Phase bereits teilweise extrahiert wurde. Dagegen kann es zu Überschätzungen dieser Fraktion bei Durchführung der Aspila-Methode kommen, da möglicherweise durch die Veraschung anorganische Phosphorkomponenten freigesetzt werden, die ohne diese Prozedur nicht in Lösung gehen und bei der anschließenden Differenzbildung dem organischen Phosphor zugerechnet werden.

Die von den verschiedenen Autoren beschriebenen methodischen Variationen können in der vorliegenden Arbeit nur zum Teil bestätigt werden. Die organischen Phosphorgehalte der Proben VB122, 327631 und BB-BF2 differieren nur sehr geringfügig. Lediglich bei der Probe LK2 zeigt sich ein deutlich geringerer Gehalt an organischem Phosphor bei der Bestimmung mit der SEDEX-Methode. Die Probe 327630 weist dagegen bei Anwendung dieser Methode einen deutlich höheren Gehalt an organischem Phosphor auf.

Nach ANDERSON & DELANEY (2000) kann eine Lösung des organischen Phosphors während des ersten Extraktionsschrittes stattfinden, was zu einer Überschätzung des adsorbierten Phosphors im diesem Extraktionsschritt führen würde.

In der vorliegenden Arbeit befand sich der Phosphoranteil an dieser Fraktion jedoch bei jeder durchgeführten Analyse unterhalb der Nachweisgrenze. Eine Unterschätzung des organischen Phosphoranteils kann daher weitgehend ausgeschlossen werden.

Die schlechte Korrelation der Gehalte an organischem Phosphor in zwei Proben kann einerseits auf eine zu geringe Anzahl an Messungen zurückgeführt werden, die in die Mittelwertbildung einfließen, andererseits wird der Gehalt an organischen Phosphor nach der Aspila-Methode durch Bildung der Differenz zweier großer Gehalte ermittelt, die zur Bestimmung eines kleinen Gehalts dienen. Diese Vorgehensweise kann nach MACH et al. (1987) zu signifikanten Fehlern führen (Tab. 9).

Tab. 9: Vergleich von TP-, IP- und OP-Gehalten nach der Aspila- bzw. SEDEX-Methode

Probe	TP Aspila	TP SEDEX	IP Aspila	IP SEDEX	OP Aspila	OP SEDEX
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
327631	0,0245 (5)	0,0231 (4)	0,0199 (5)	0,0190 (4)	0,0044 (5)	0,0041 (4)
327630	0,0668 (2)	0,0695 (2)	0,0630 (2)	0,0587 (2)	0,0038 (2)	0,0108 (2)
LK2	0,3325 (4)	0,2882 (2)	0,3225 (4)	0,2868(2)	0,0100 (4)	0,0035 (2)
VB122	0,0097 (5)	0,0090 (4)	0,0087 (5)	0,0080 (4)	0,0010 (5)	0,0010 (4)
BB-BF2	0,1068 (5)	0,0986 (4)	0,0993 (5)	0,0913 (4)	0,0075 (5)	0,0072 (4)

(Anzahl der Proben, die in die Mittelwertbildung einfließen, in Klammern)

Die Korrelation der Gehalte von TP bzw. IP der Aspila-Methode mit denen der SEDEX-Methode ist mit $R^2 = 0,9983$ für TP bzw. $R^2 = 0,9999$ für IP als sehr gut zu bezeichnen.

Im Vergleich zu den mit der Aspila-Methode gewonnenen Daten kommt es jedoch wie von RUTTENBERG (1992) beschrieben bei den meisten Proben zu einer Unterschätzung der Phosphorgehalte, die mit der SEDEX-Methode ermittelt wurden. Dies ist insbesondere bei der Probe mit dem höchsten Phosphorgehalt der Fall.

Wird die Probe, die mit Abstand den höchsten Gehalt an Phosphor aufweist und deshalb auf den Geradenverlauf einen hohen Einfluss besitzt, bei dem Plot der Gehalte nicht berücksichtigt, verläuft die Gerade näher am Ursprung mit einer an eins angenäherten Steigung, wie es bei einer genauen Übereinstimmung der mit den beiden Methoden bestimmten Phosphorgehalte gefordert werden muss.

Es zeigt sich insgesamt eine leichte Unterschätzung der mithilfe der SEDEX-Methode gewonnenen Phosphorgehalte, was auf einen Verlust an Probenmaterial während der hintereinander geschalteten Extraktionsschritte der sequentiellen Extraktion zurückgeführt werden kann (Abb. 26).

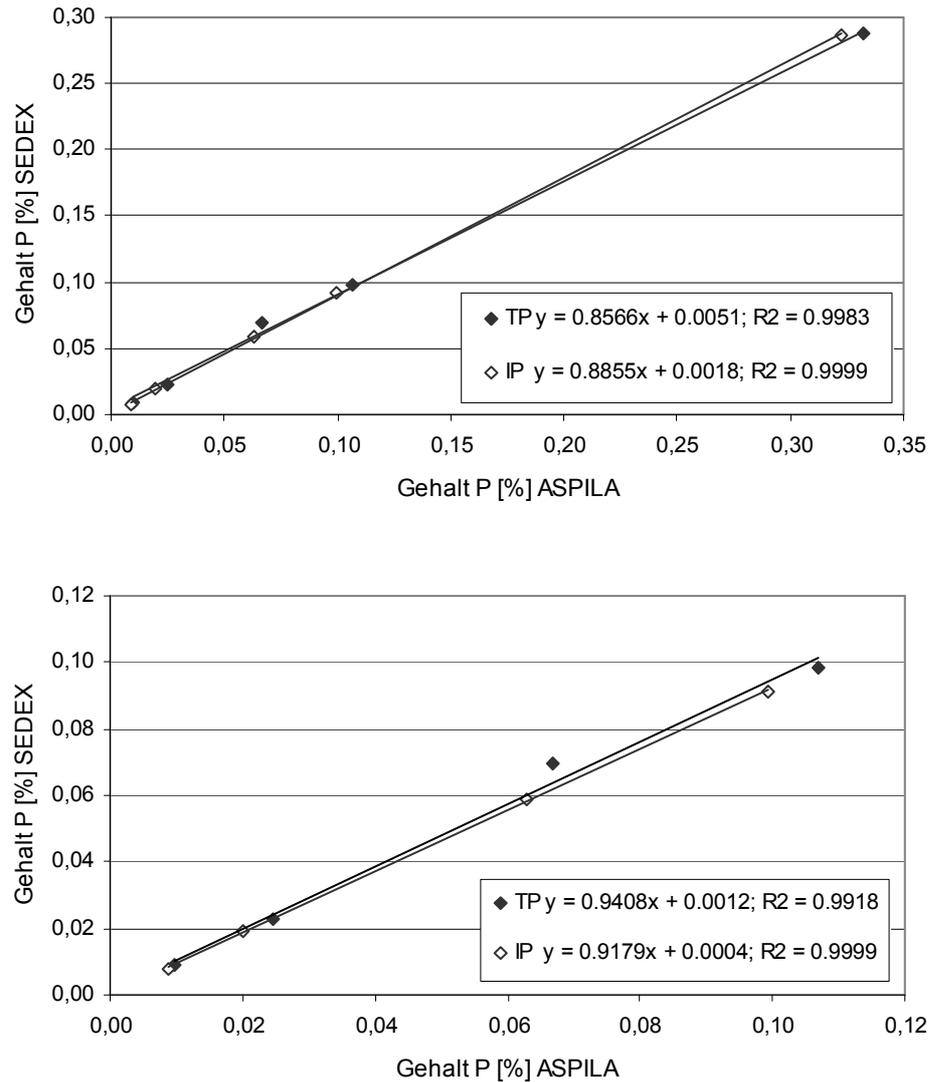


Abb. 26: Korrelation der Gesamtgehalte an Phosphor (TP; gefüllte Symbole) sowie der Gehalte an anorganischem Phosphor (IP; offene Symbole), die nach der Aspila-Methode bzw. der SEDEX-Methode bestimmt wurden.

4.3.4 Erweiterte SEDEX-Methode

Zur Überprüfung, ob eine weitere Stabilisierung des authigenen Apatits eintritt, was zu einer Unlöslichkeit dieser Phase in Natriumacetatpufferlösung (Extraktionsschritt 3) führen würde, wurden zwei känozoische Proben, die hohe Gehalte an authigenem Apatit aufwiesen, eine paläozoische Probe und als zwei Referenzmineralphasen Conodontenapatit sowie magmatischer Apatit mit einer erweiterten Methode sequentiell extrahiert.

Nach Studien von DE LANGE (1992) und BARBANTI et al. (1994) führte eine Sättigung des EDTA-Extrakts zu einer nicht vollständigen Lösung der zu extrahierenden Komponente, was eine

mehrfache Wiederholung des Schrittes erforderlich machte. Diese Problematik konnte jedoch umgangen werden, indem ausreichend große Volumina Extraktionslösung verwendet wurden.

Aus der folgenden Abbildung (Abb. 27) wird deutlich, dass die känozoischen Proben kaum EDTA-lösliche Phosphorkomponenten aufweisen, wohl aber die deutlich ältere paläozoische Probe. Der in dieser Studie als Referenzmineral verwendete magmatische Apatit zeigt dagegen eine hohe Stabilität gegenüber den EDTA-Lösungen ebenso wie der biogene Conodontenapatit. Der ermittelte Phosphoranteil im Conodontenapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$ betrug 15,4%. Da sich die Berechnung auf die Gesamteinwaage an Conodontenmaterial bezieht, welche mögliche organische Phasen einschließt ähnlich wie bei der Extraktion von Schalenmaterial beobachtet (vergleiche VINK et al., 1997), und nicht auf den reinen Apatitanteil im Conodontenmaterial, dürften die tatsächlichen Gehalte noch geringfügig höher liegen. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem molaren Massenanteil von Phosphor in dem conodontenaufbauenden Kalziumfluorapatit überein, der bei 15,9% liegt. Magmatischer Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ weist einen molaren Massenanteil an Phosphor von 18,3% auf. Bei Anwendung der sequentiellen Extraktion konnten insgesamt nur 15,1% Phosphor wiedergefunden werden, was sich zum Teil auf Materialverluste beim Abzentrifugieren bzw. Dekantieren zurückführen lässt.

BARBANTI et al. (1994) haben auch für magmatischen Apatit deutliche Na-EDTA-Löslichkeiten nachweisen können, aber wie bereits von RUTTENBERG (1992) festgestellt, ist hier zu bemerken, dass die Löslichkeit des magmatischen Apatits in den verschiedenen Extraktionsmitteln stark korngrößenabhängig ist.

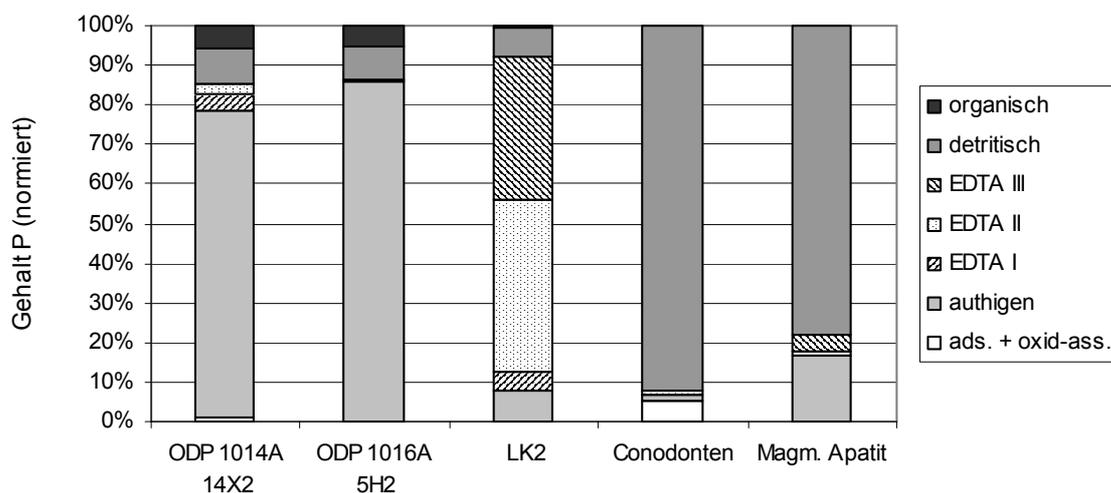


Abb. 27: Die Anwendung der erweiterten SEDEX-Methode auf känozoische Sedimentproben (ODP 1014A 14X2; ODP 1016A 5H2) und eine paläozoische Probe (LK2).

Zur besseren zeitlichen Eingrenzung der Umbildung bzw. weiteren Stabilisierung der verschiedenen Phosphorphasen wurde ein känozoisches Profil des ODP Leg 167 Site 1014 (Kalifornienstromsystem) beprobt, das den Altersbereich des Neogens von 0,2373 Ma bis 4,8168 Ma, repräsentiert durch sechs Profilpunkte, abdeckte. Die Beprobung erfolgte an sechs verschiedenen Kernabschnitten derselben Bohrung. Eine Alterseinstufung des Probenmaterials erfolgte anhand datierter Sauerstoffisotopenereignisse (LYLE et al., 2000) bzw. durch Biozonierung (LYLE et al., 1997) mithilfe der linearen Interpolation zwischen den einzelnen Kontrollpunkten (Abb. 28).

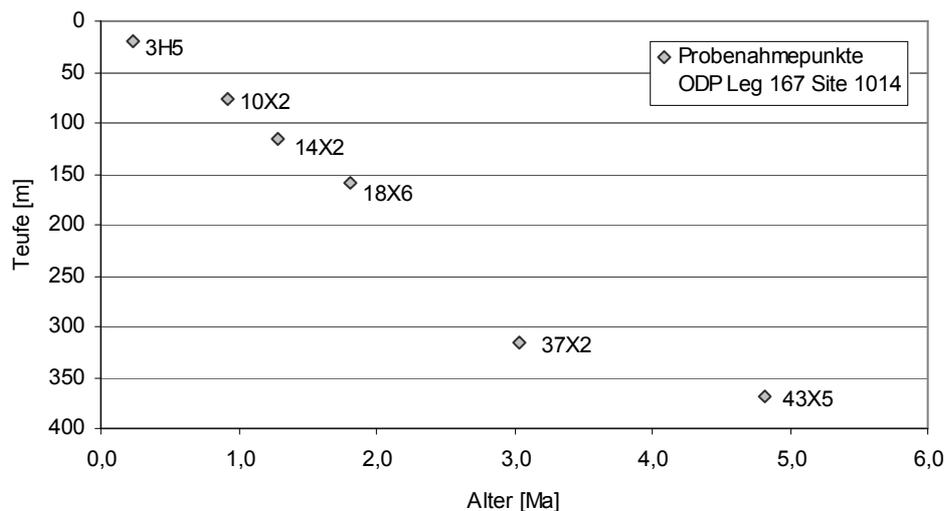


Abb. 28: *Teufe/Altersbeziehung der sechs känozoischen Proben des ODP Leg 167 Site 1014. Die Beprobung erfolgte an sechs verschiedenen Kernabschnitten derselben Bohrung.*

Da die Absolutgehalte an Phosphor in den verschiedenen Proben differieren, ist eine Normierung auf 100% notwendig, um einen sinnvollen Vergleich der Gehalte der einzelnen Phosphorfractionen zu ermöglichen. Die Anteile an adsorbiertem und oxid-assoziiertem Phosphor lagen bei allen Proben bis auf Probe 14X2 unterhalb der Nachweisgrenze. Dies lässt sich möglicherweise auf die oben beschriebenen Interferenzen zurückführen, die mit dem Extraktionsmittel CDB auftreten können und besonders bei geringen Phosphorgehalten zum Tragen kommen. Aufgrund der Art der Ablagerungen und Lage des Sedimentationsraumes werden in dieser Fraktion keine hohen Gehalte erwartet (Abb. 29). DELANEY & ANDERSON (2001) fanden bei der Untersuchung der Sedimente des Kalifornienstroms in dieser Fraktion maximale Gehalte bis zu 15% des reaktiven Phosphors, wobei sich mit zunehmender Teufe eine weitere Verringerung feststellen liess.

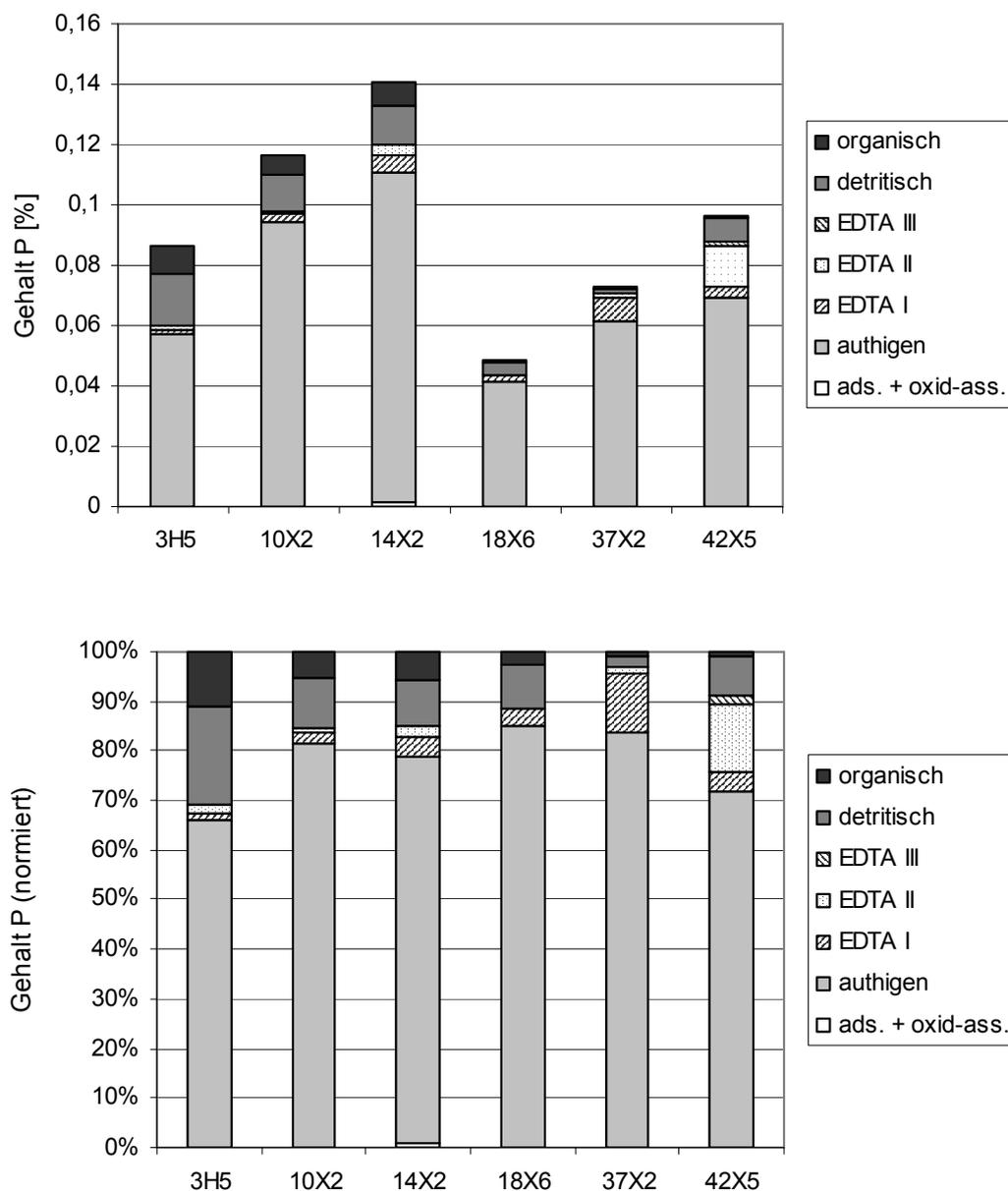


Abb. 29: Veränderung der Phosphorgehalte der verschiedenen Fraktionen mit zunehmender Tiefe bzw. zunehmendem Probenalter. Absolutgehalte (oben), relative Anteile (unten); von links nach rechts nimmt das Alter der Proben bzw. die Tiefe der Probenahmepunkte zu.

Die Abbildungen zeigen, dass der relative Gehalt an organischem Phosphor mit zunehmender Tiefe bzw. zunehmendem Alter der Proben von über 11% auf ca. 1% abnimmt.

Der Anteil der authigenen Phosphorfraktion steigt zunächst mit zunehmendem Alter bis ca. 150m Tiefe um 20% auf fast 85% an, ist jedoch im Bereich der ältesten Probe wieder deutlich verringert und zeigt nur noch einen Anteil von ca. 72%.

Damit einher geht eine Zunahme der Phosphorgehalte in den neu etablierten Extraktionsschritten mit Na-EDTA-Lösungen verschiedener Konzentration, welche die noch stärker stabilisierten Formen des authigenen Apatits lösen. Werden die EDTA-Extraktionsschritte in ihrer Gesamtheit betrachtet, steigt ihr Phosphorgehalt von ca. 2,5% bei der jüngsten der bearbeiteten Proben um knapp 17% auf einen Anteil von fast 20% am Gesamtphosphorgehalt der ältesten Probe.

Der Anteil des Phosphors der detritischen Fraktion ist abhängig von der Höhe des allochthonen Phosphoreintrags in den Ablagerungsraum und unterliegt somit geringen Schwankungen, die sich jedoch auf einem ähnlich geringen Niveau bewegen. Eine Zu- oder Abnahme des Phosphorgehalts in dieser Fraktion kann nicht durch authigene Bildung erfolgen. Deshalb sollte ein Trend in Abhängigkeit vom Probenalter nicht vorliegen. Zur besseren Verdeutlichung der Umwandlungsprozesse ist es deshalb zulässig, diesen Anteil aus dem Gesamtphosphorgehalt herauszurechnen. In der folgenden Abbildung zeigt sich in der Summe der EDTA-Extraktionsschritte mit steigendem Probenalter eine Zunahme der Phosphorgehalte, aber auch die Verteilung auf die einzelnen EDTA-Fractionen und deren Zuwachs oder Abnahme lässt sich erkennen (Abb. 30).

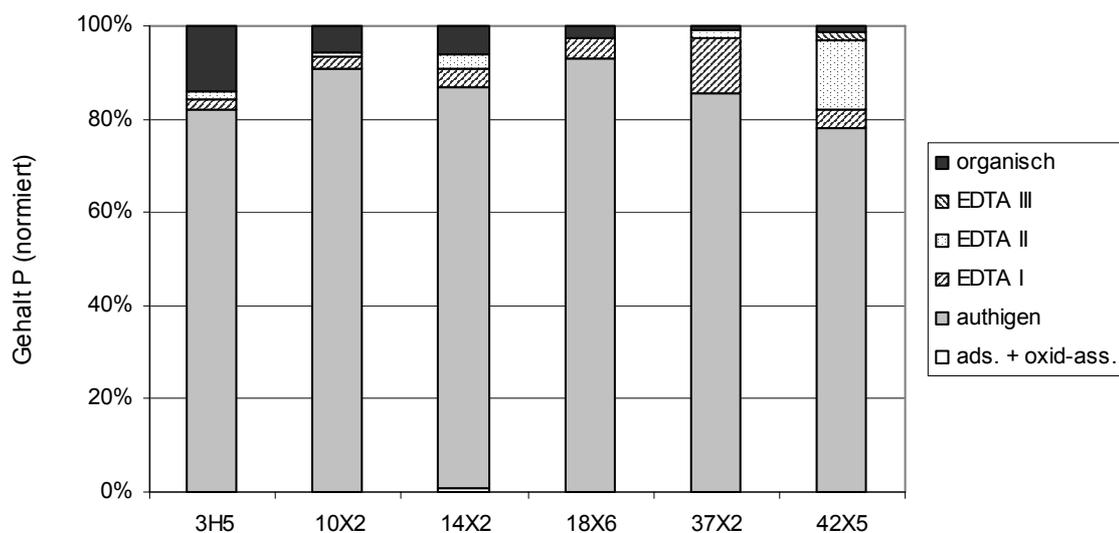


Abb. 30: Veränderung der Phosphorgehalte der verschiedenen Fraktionen ohne Berücksichtigung des detritischen Phosphoranteils; von links nach rechts nimmt das Alter der Proben bzw. die Tiefe der Probenahmepunkte zu.

4.4 C/N/P-Verhältnisse

Die Nutzung von Elementverhältnissen als Indikator für die Herkunft organischer Materie ist ein häufiger Ansatz in geochemischen Studien (RUTTENBERG & GOÑI, 1997a). Durch die Gleichung 7 kann die Nutzung primärer Nährstoffe durch marine Organismen während der Synthese und die

subsequente Remineralisierung organischer Materie wiedergegeben werden, wobei die Koeffizienten α , β , γ als „Redfield-Verhältnis“ bezeichnet werden (ANDERSON & SARMIENTO, 1994).



Die von REDFIELD et al. (1963) ermittelten molaren Verhältnisse OC/ON für marines Phytoplankton betragen 6,6. In den untersuchten Gesamtgesteinsproben reichen die molaren TOC/TN-Verhältnisse von 1,2 bis maximal 65,3; im Mittel liegen sie bei 23,1. Eine Abhängigkeit der TOC/TN-Verhältnisse von dem Alter des Probenmaterials ist nicht festzustellen (Abb. 31).

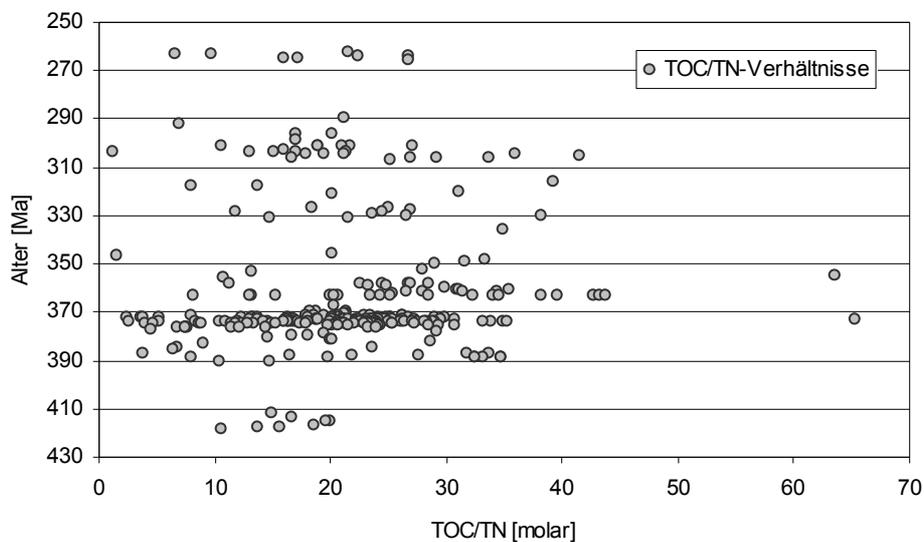


Abb. 31: Variation der TOC/TN-Verhältnisse im Verlauf des Paläozoikums.

Organische C/P-Verhältnisse in marinen Sedimenten sind gewöhnlich höher als das Redfield-Verhältnis für marines Phytoplankton von 106, da Phosphor bevorzugt bereits innerhalb der Wassersäule und während der frühen Diagenese freigesetzt wird (REDFIELD et al., 1963; KROM & BERNER, 1981; INGALL & VAN CAPPELLEN, 1990).

Die molaren TOC/TP-Verhältnisse der Proben zeigen eine große Variation, die bis zu 1658,5 reicht. Im Mittel liegen die Verhältnisse bei 185,6.

Bei Verwendung der organischen Phosphorgehalte zur Bildung der C/P-Verhältnisse werden ungewöhnlich hohe Werte von über 60000 erreicht. Im Mittel liegen die Verhältnisse hier bei 4400. Bei beiden Parametern werden die höchsten C/P-Verhältnisse im Bereich des Oberdevons und Unterkarbons erreicht. Eine darüber hinausgehende Abhängigkeit der C/P-Verhältnisse von dem Alter des beprobten Materials ist nicht festzustellen (Abb. 32).

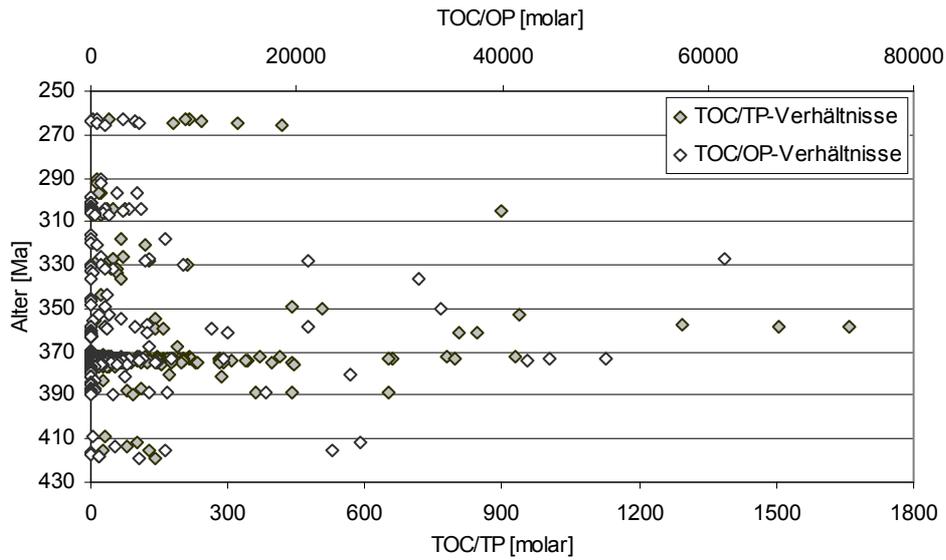


Abb. 32: Variation der TOC/TP-Verhältnisse sowie der TOC/OP-Verhältnisse über die Zeit.

In den untersuchten Gesamtgesteinsproben reichen die molaren TN/TP-Verhältnisse von 0,1 bis maximal 67; im Mittel liegen sie bei 8,9. Im Bereich des Oberdevons und Unterkarbons erreichen die Verhältnisse ihre größte Variationsbreite. Es besteht auch hier keine Abhängigkeit der TN/TP-Verhältnisse vom Alter des Probenmaterials (Abb. 33).

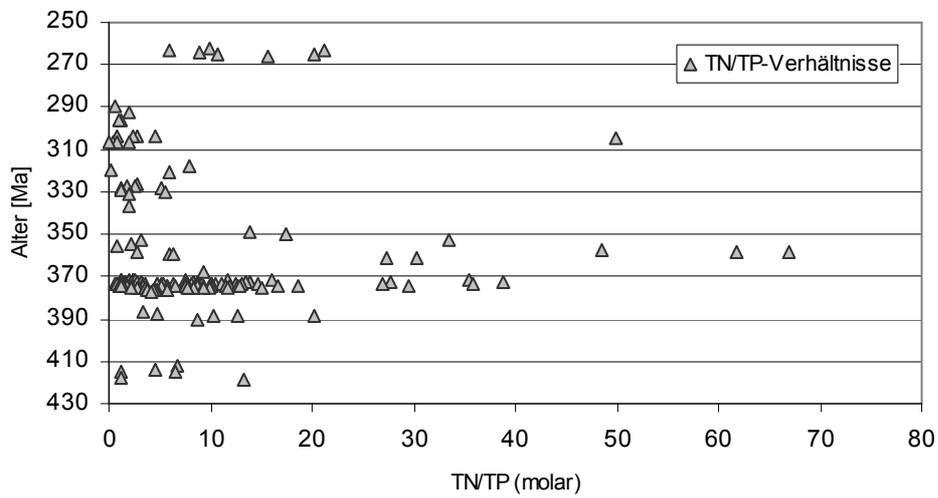


Abb. 33: Variation der TN/TP-Verhältnisse im Verlauf des Paläozoikums.

4.5 Profilerien

Im Gegensatz zu der Betrachtung des Zeitraums des gesamten jüngeren Paläozoikums, welche die Möglichkeit bietet, langfristige Entwicklungen zu verfolgen, ist für die Charakterisierung kurzfristiger Trends eine detailliertere Betrachtung notwendig. Es wurden deshalb Variationen der TOC-, TN- und TP-Gehalte und der Stickstoffisotopenwerte des Gesamtgesteins zweier zeitgleicher Profilerien verschiedener Lokalitäten untersucht, die über die Frasnium/Famennium-Grenze reichen.

4.5.1 Profil Büdesheimer Bach

Für das Profil Büdesheimer Bach wurde die Stickstoffisotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins, der Gehalt an organischem Kohlenstoff, gesamtem Stickstoff und der nach ASPILA et al. (1976) bestimmte Gehalt an Gesamtphosphor gegen das Alter der Proben aufgetragen. Zusätzlich wurde die Stickstoffisotopenzusammensetzung der Gesamtporphyrinfraktion einiger Proben dargestellt.

Im Bereich des Kellwasserhorizonts, der durch eine Schattierung hervorgehoben ist, erreichen die Stickstoffisotopenwerte mit $-0,3\text{‰}$ ein signifikantes Minimum gegenüber den Werten in den über- und unterlagernden Sedimenten, die um $0,5\text{‰}$ bis $1,5\text{‰}$ variieren. Die Stickstoffisotopenwerte extrahierter Porphyrinfraktionen sind noch einmal um bis zu $1,9\text{‰}$ gegenüber dem Gesamtgesteinswert abgereichert, wobei diese Abreicherung im Bereich des Kellwasserhorizonts mit maximal $1,3\text{‰}$ etwas weniger stark ausgeprägt ist.

Gleichzeitig werden in diesem Horizont maximale Gehalte an Gesamtstickstoff von bis zu $0,19\%$ erreicht gegenüber deutlich verringerten Gehalten in den über- und unterlagernden Abfolgen von durchschnittlich $0,13\%$ (Abb. 34).

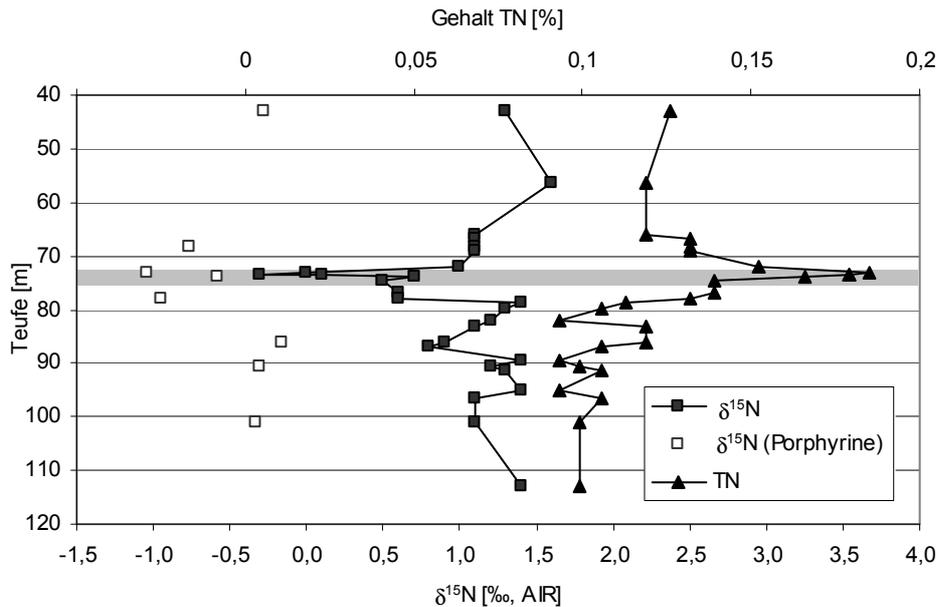


Abb. 34: Plot von TN und $\delta^{15}\text{N}$ gegen das Alter der Proben des Profils „Büdesheimer Bach“; der Kellwasserhorizont (schattiert) befindet sich im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze bei 73,4m Teufe; offene Symbole repräsentieren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte extrahierter Porphyrinfraktionen.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff weist im Bereich des Kellwasserhorizonts mit 3,59% ebenfalls ein Maximum auf gegenüber den unter- oder überlagernden Abfolgen, die nur durchschnittliche Gehalte von 1,51% Kohlenstoff besitzen. Somit ist eine stratigraphische Übereinstimmung zwischen den erhöhten Gehalten an Stickstoff und organischem Kohlenstoff gegeben.

Der Anteil an Gesamtphosphor ist in diesem Bereich mit einem Gehalt von maximal 0,0525% gegenüber den Werten in den direkt darüber- oder darunterlagernden Sedimenten nur leicht erhöht, zeigt aber einen deutlichen Anstieg der Gehalte unterhalb der Frasnium/Famennium-Grenze auf 0,1440% und erreicht am Top des beprobten Profils, parallel zum Anstieg des organischen Kohlenstoffgehalts, mit 0,2484% eine maximale Phosphorkonzentration (Abb. 35).

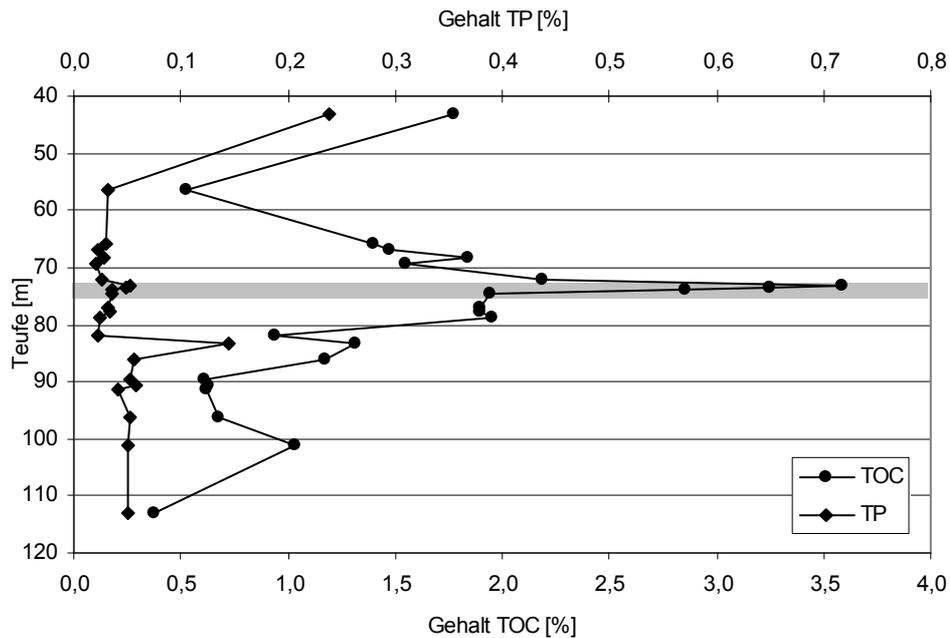


Abb. 35: Plot von TOC und TN gegen das Alter der Proben des Profils „Büdesheimer Bach“; der Kellwasserhorizont (schattiert) befindet sich im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze bei 73,4m Teufe.

Die vorliegenden Messwerte wurden genutzt, um die molaren Verhältnisse von TOC zu TN, TOC zu TP und TN zu TP zu bilden.

Das Verhältnis von TOC zu TN zeigt im Frasnium/Famennium-Grenzbereich ein deutliches Maximum mit Werten von bis zu 23. In den über- und unterlagernden Schichten befinden sich die meisten Werte ebenfalls leicht über dem von REDFIELD et al. (1963) postulierten Verhältnis für marines Phytoplankton von 6,6.

Ein ähnlicher Trend kann auch beim Plot der TOC/TP- sowie der TN/TP-Verhältnisse beobachtet werden. Die molaren TOC/TP-Verhältnisse erreichen am Top bzw. geringfügig oberhalb des Kellwasserhorizonts maximale Werte von fast 220. Allerdings werden in den über- und unterlagernden Abfolgen ungewöhnlich geringe TOC/TP-Verhältnisse gefunden, die mit minimalen Werten von 19 deutlich unterhalb des Redfield-Verhältnisses liegen.

Die molaren TN/TP-Verhältnisse erreichen ebenfalls ein Maximum, welches sich aber deutlich oberhalb des Kellwasserhorizonts befindet und mit einem Wert von fast 15 nicht ganz an das von REDFIELD et al. (1963) postulierte Verhältnis für marines Phytoplankton von 16 heranreicht. Die über- und unterlagernden Sedimentschichten weisen durchgehend geringere Werte auf (Abb. 36).

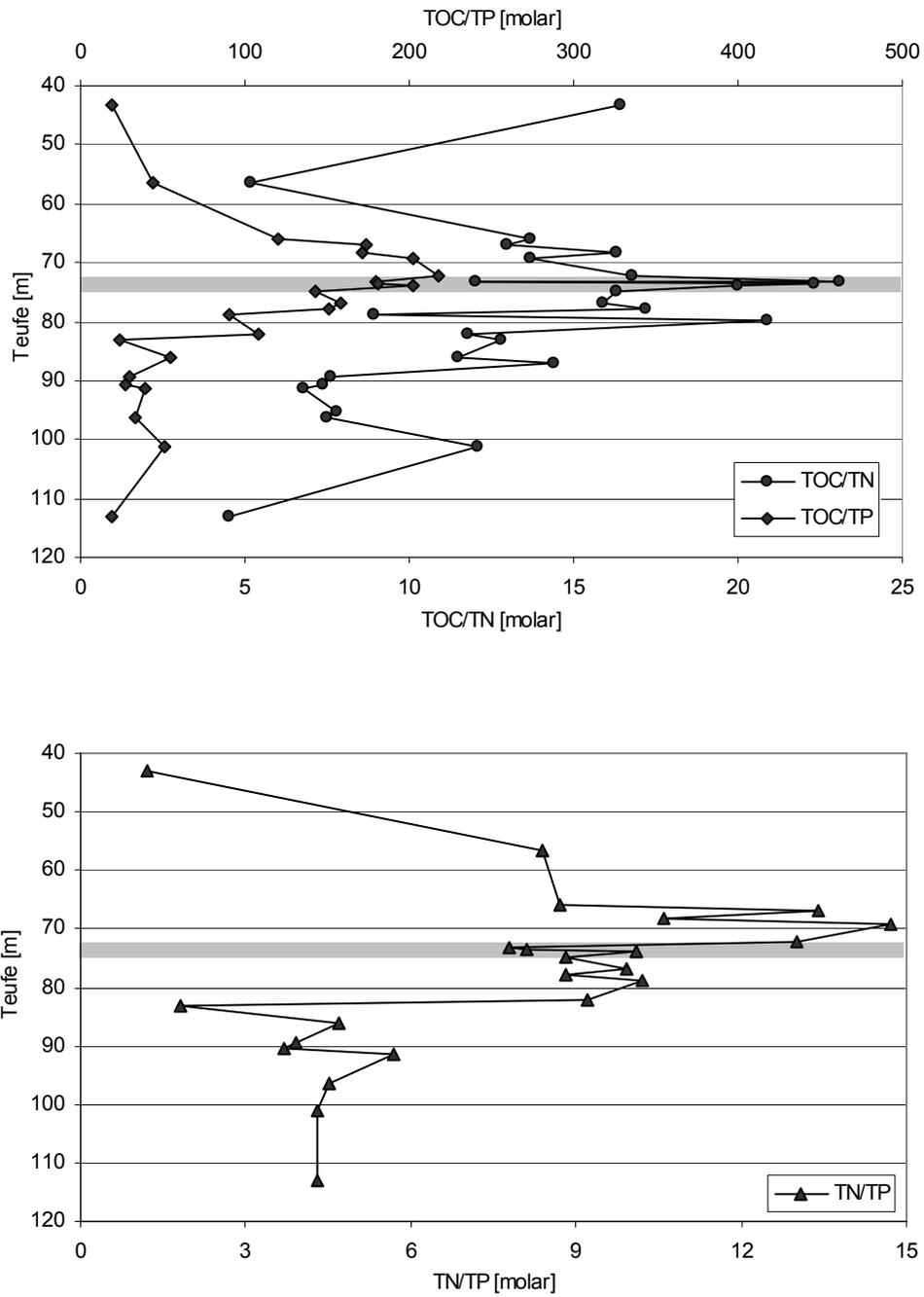


Abb. 36: Plot der molaren Verhältnisse von TOC, TN und TP gegen das Alter der Proben des Profils „Büdesheimer Bach“; der Kellwasserhorizont (schattiert) befindet sich im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze bei 73,4m Teufe.

4.5.2 Profil Kowala

Im Vergleich zu den zentraleuropäischen Frasnium/Famennium-Grenzprofilen wird das bearbeitete Profil Kowala nicht durch das Auftreten zwei klar voneinander abgegrenzter dunkler Horizonte, die reich an organischem Material sind, charakterisiert. Die sogenannten Kellwasserhorizonte sind bevorzugt in Cephalopodenkalksteinabfolgen entwickelt, die auf submarinen Schwellen zur Ablagerung kamen. Sie werden an die Basis der späten *P. rhenana* und in die späte *P. linguiformis* Conodontenzone datiert, wobei das Top des oberen Kellwasserhorizonts die Frasnium/Famennium-Grenze markiert (JOACHIMSKI et al., 2001).

Auch für dieses Profil wurde die Stickstoffisotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins, der Gehalt an organischem Kohlenstoff und der nach ASPILA et al. (1976) bestimmte Gehalt an Gesamtphosphor gegen das Alter der Proben aufgetragen. Zusätzlich wurde das Stickstoffisotopenverhältnis der Gesamtporphyrinfraktion einiger Proben dargestellt.

Die Stickstoffisotopenwerte plotten weitgehend um 0‰ bzw. befinden sich im negativen Bereich. Damit weisen sie insgesamt leichtere Stickstoffisotopenzusammensetzungen auf als die Proben des zeitgleichen Profils Büdesheimer Bach. Für diese beiden Profilserien besteht ein Unterschied in den $\delta^{15}\text{N}$ -Mittelwerten des Gesamtgesteins von 1,4‰. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Profil ist keine deutlich ausgeprägte Übereinstimmung zwischen Stickstoffisotopenexkursionen und den biostratigraphisch ausgewiesenen Kellwasserhorizonten zu verzeichnen. Die gemessenen Proben zeigen insgesamt eine höhere Schwankungsbreite der einzelnen Isotopenwerte. Allerdings sind auch in diesem Profil die Gesamtporphyrinfraktionen der untersuchten Proben mit Werten bis zu -2,8‰ im Vergleich zu den Isotopenwerten des Gesamtgesteins um maximal 2,5‰ weiter abgereichert.

Auch die Gehalte an Gesamtstickstoff weisen starke Variationen innerhalb des Profils auf. Ähnlich wie im Profil Büdesheimer Bach treten erhöhte Stickstoffgehalte in Übereinstimmung mit dem stratigraphisch festgelegten Unteren Kellwasserhorizont bzw. mit der Lage der Basis des Oberen Kellwasserhorizonts auf. Maximal werden in diesen Horizonten Stickstoffgehalte von 0,24% bzw. 0,21% erreicht, im Mittel liegen die Gehalte bei 0,09%.

Die deutlich ausgeprägte Korrelation von leichten Stickstoffisotopenwerten mit hohen Stickstoffgehalten, wie sie im Profils Büdesheimer Bach im Bereich des Kellwasserhorizonts beobachtet werden kann, ist im Profil Kowala nicht vorhanden (Abb. 37).

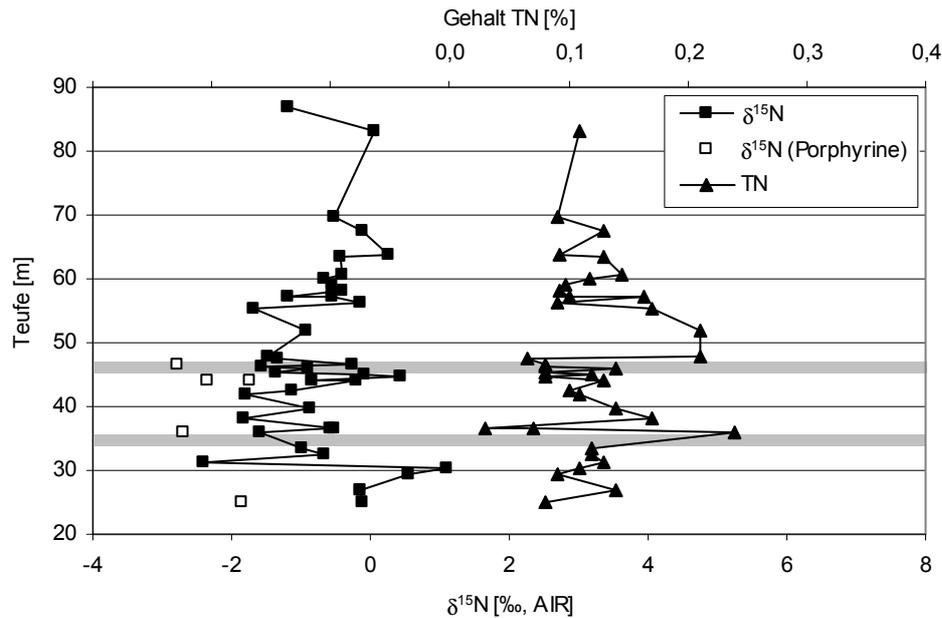


Abb. 37: Plot von TN und $\delta^{15}\text{N}$ gegen das Alter der Proben des Profils „Kowala“; die Kellwasserhorizonte (schattiert) befinden sich an der Basis der späten *P. rhenana* Conodontenzone (35,90m) und in der späten *P. linguiformis* Conodontenzone (47,90m) im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze; offene Symbole repräsentieren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte extrahierter Porphyrinfraktionen.

Die Maxima der Gehalte an organischem Kohlenstoff, die bis zu 4,87% betragen können, fallen ebenfalls mit dem Unteren Kellwasserhorizont bzw. der Basis des Oberen Kellwasserhorizonts zusammen (JOACHIMSKI et al., 2001). In den übrigen Ablagerungen werden durchschnittlich nur Gehalte an organischem Kohlenstoff von 2,18% erreicht. Auch in diesem Profil ist eine Übereinstimmung zwischen den zwei positiven TOC-Exkursionen, den erhöhten Gehalten an Gesamtstickstoff und der Lage der Kellwasserhorizonte zu beobachten.

Die bei den Gesamtphosphorgehalten zu verzeichnenden Maxima, die Werte bis zu 0,2804% erreichen können, fallen ähnlich wie bei dem Profil Budesheimer Bach nicht mit den Kellwasserhorizonten zusammen, sondern liegen zwischen diesen bzw. über ihnen. Im Durchschnitt variieren die Phosphorgehalte in den unter- und überlagernden Schichten um den Mittelwert von 0,07% (Abb. 38).

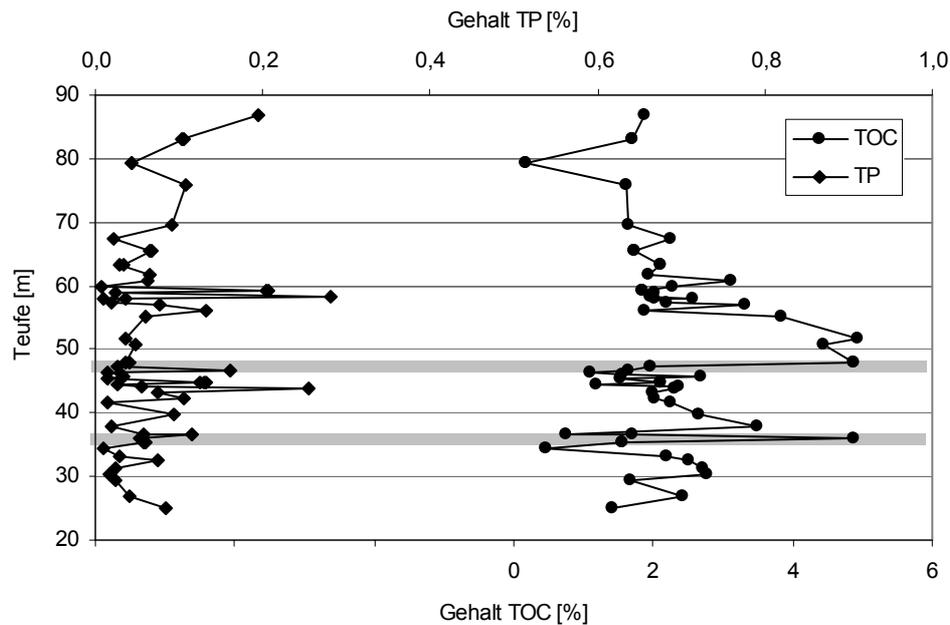


Abb. 38: Plot von TOC und TP gegen das Alter der Proben des Profils „Kowala“; die Kellwasserhorizonte (schattiert) befinden sich an der Basis der späten *P. rhenana* Conodontenzone (35,90m) und in der späten *P. linguiformis* Conodontenzone (47,90m) im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze.

Aus den gemessenen Werten wurden auch in diesem Profil die molaren Verhältnisse von TOC zu TN, TOC zu TP und TN zu TP gebildet. Ein Maximum der TOC/TN-Verhältnisse liegt im Oberen Kellwasserhorizont, das mit einem Verhältnis von über 35 deutlich über dem von REDFIELD et al. (1963) postulierten Verhältnis für marines Phytoplankton von 6,6 liegt. Auffällig ist eine weitere positive Exkursion der TOC/TN-Verhältnisse unterhalb beider Kellwasserhorizonte, die einen Wert von fast 30 erreicht. Insgesamt befinden sich alle TOC/TN-Verhältnisse oberhalb des von REDFIELD et al. (1963) postulierten Verhältnisses für marines Phytoplankton von 6,6, ähnlich wie es auch bei dem Profil Büdesheimer Bach der Fall ist.

Die Verhältnisse von TOC zu TP weisen im Bereich der Kellwasserhorizonte Minima auf, sind aber direkt oberhalb dieser Horizonte deutlich erhöht, wobei Werte von über 400 erreicht werden. Weit oberhalb der beiden Horizonte wird mit fast 800 das höchste TOC/TP-Verhältnis erreicht. Ähnlich wie oben bereits beschrieben, ist auch bei diesem Parameter eine über die gesamte Profilabfolge reichende starke Schwankung zu verzeichnen.

Die molaren TN/TP-Verhältnisse zeichnen sich durch starke Schwankungen aus. Relativ zu Stickstoff deutet sich kurz oberhalb der Kellwasserhorizonte eine Abreicherung von Phosphor

lediglich leicht an, da sie nur durch zwei Einzelwerte repräsentiert wird. Im vorherigen Profil Budesheimer Bach tritt diese Abreicherung dagegen deutlich hervor (Abb. 39).

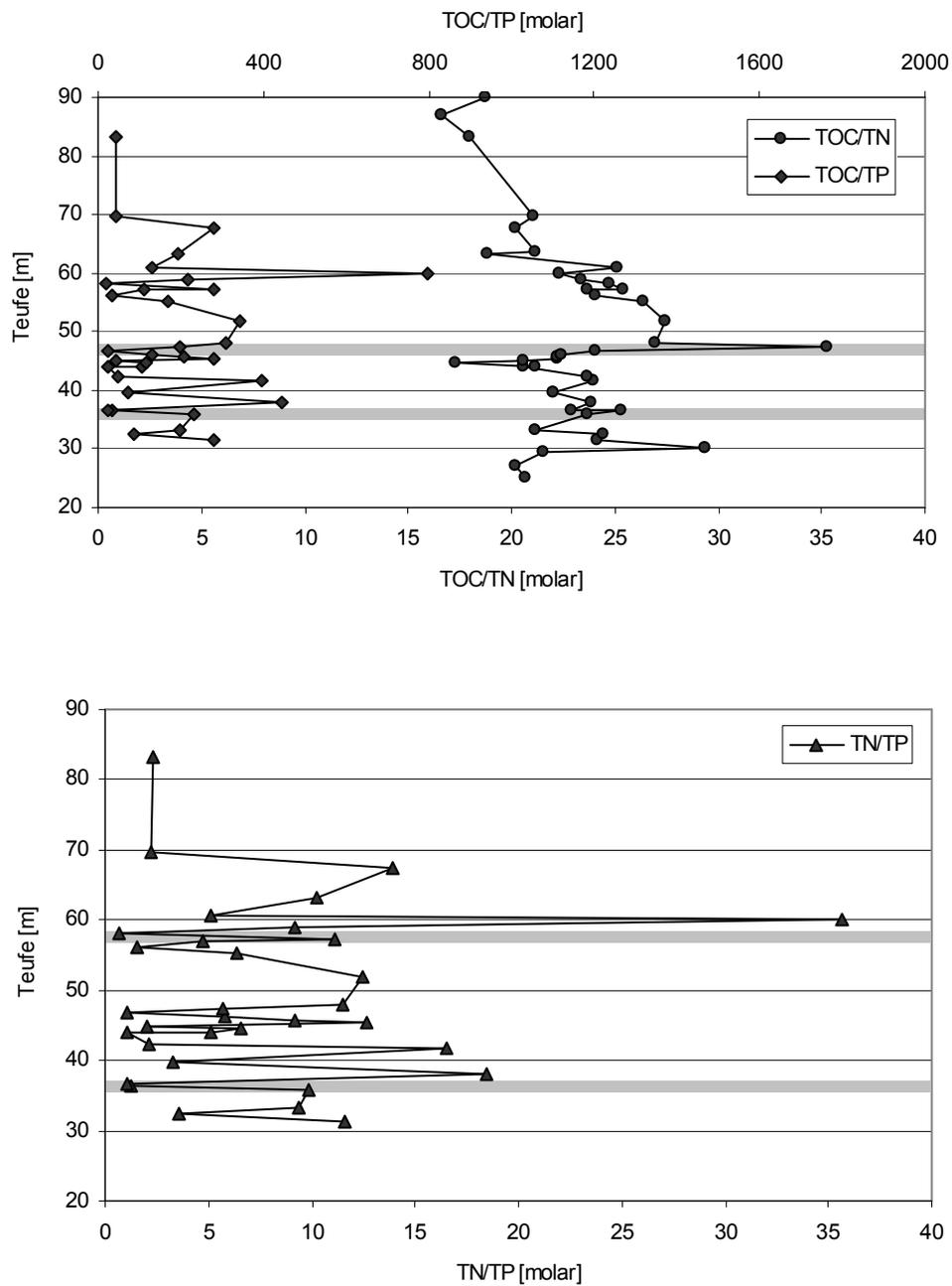


Abb. 39: Plot der molaren Verhältnisse von TOC, TN und TP gegen das Alter der Proben des Profils „Kowala“; die Kellwasserhorizonte (schattiert) befinden sich an der Basis der späten *P. rhenana* Conodontenzone (35,90m) und in der späten *P. linguiformis* Conodontenzone (47,90m) im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze.

4.5.3 Abschätzung des detritischen bzw. nicht organisch gebundenen Stickstoffs der Profilerien Budesheimer Bach und Kowala

Für diese Profile wurde der Auftrag des organischen Kohlenstoffgehalts gegen den Gesamtstickstoffgehalt genutzt, um den Beitrag von allochthonem adsorbierten anorganischen Stickstoff an der Gesamtmasse des enthaltenen Stickstoffs zu bestimmen (vergleiche HEDGES et al., 1986).

Die Korrelation der Gehalte von TOC und TN des Profils Budesheimer Bach beträgt $R^2 = 0,9109$. Aus dem Schnitt mit der Ordinate ergibt sich ein Eintrag von 0,085% nicht organisch gebundenen Stickstoffs. Für diese Serie kann eine stärkere Prägung durch Tonminerale festgestellt werden, die sich aus dem Mittel von 87% Nichtkarbonat ergibt, gegenüber den Proben der Kowala-Serie mit einem Anteil im Mittel von 44% Nichtkarbonat. Die Korrelation im Profil Kowala ist mit $R^2 = 0,9009$ geringfügig niedriger. Aus dem Schnitt mit der Ordinate ergibt sich hier ein Eintrag von 0,013% nicht organisch gebundenen Stickstoffs. Ein Vergleich mit dem TOC/TN-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (BROECKER & PENG, 1982) lässt für beide Serien eine relative Abreicherung von Stickstoff gegenüber organischem Kohlenstoff erkennen, wobei die Kopplung der Parameter aneinander erhalten bleibt. Das molare TOC/TN-Verhältnis des Profils Budesheimer Bach beträgt im Mittel 13, für das Profil Kowala liegt es durchschnittlich bei 19 (Abb. 40).

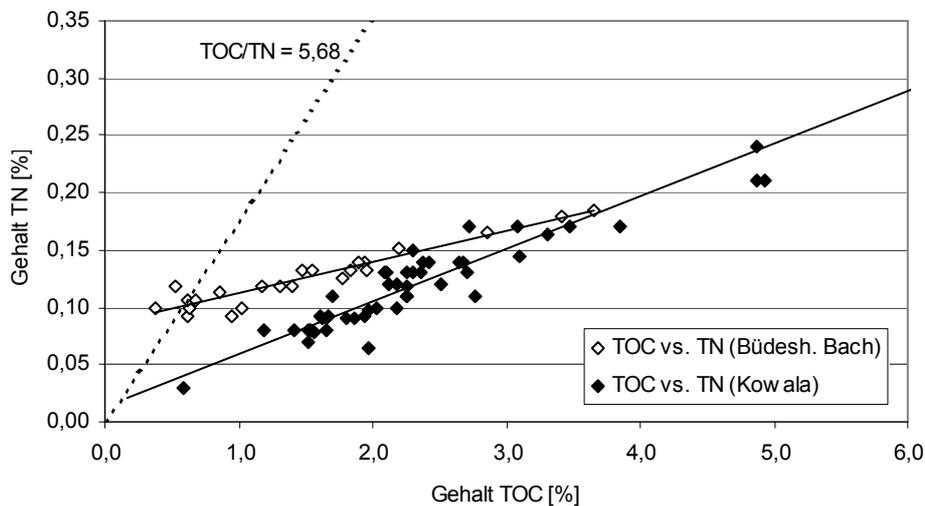


Abb. 40: Korrelation von TOC gegen TN der Profile Budesheimer Bach (offene Symbole) und Kowala (gefüllte Symbole) zur Abschätzung des möglicherweise detritisch eingetragenen Stickstoffs. Die unterbrochene Linie repräsentiert das TOC/TN-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (BROECKER & PENG, 1982).

4.6 HPLC/LC-MS Untersuchungen

Porphyrinverbindungen sind sehr komplex und treten nur in sehr geringen Konzentrationen in Sedimenten auf. Sie besitzen eine geringe Flüchtigkeit und können nur schlecht voneinander getrennt werden. Mithilfe der Massenspektrometrie ist es jedoch möglich, die Molekulargewichte der Verbindungen zu ermitteln, aus denen die Anzahl der Kohlenstoffatome, der Strukturtyp und die relative Häufigkeit der verschiedenen in den jeweiligen Fraktionen enthaltenen Porphyrine abgeleitet werden können (OCAMPO et al., 1993; VAN BERKEL et al., 1993).

Um eine bessere Auftrennung zu erreichen, wurden einige Proben demetalliert und mit einem LC-MS die dominierenden Verbindungen untersucht. Generell eluieren die Porphyrine der Etio-Serie zuerst, darauf folgen Abkömmlinge der Bakteriochlorophylle und schließlich werden Cycloalkanoporphyrine von der Säule gespült (vergleiche HAJIBRAHIM et al., 1978; CHICARELLI et al., 1986; BOREHAM & FOOKES, 1989) (siehe folgende Abbildungen).

Ni- und Vanadylporphyrine treten innerhalb zweier vorherrschender Serien, den Desoxophylloerithroetioporphyren und den Etioporphyren auf, die eine Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Größenordnung von C₂₆ bis C₃₂ aufweisen. Verbindungen mit einer darüber hinausgehenden Anzahl an Kohlenstoffatomen resultieren entweder aus einer Transalkylierung oder stammen von Chlorophyllen der Chlorobiaceae ab (QUIRKE & MAXWELL, 1980; KEELY & MAXWELL, 1993; ROSELL-MELÉ et al., 1996; ROSELL-MELÉ et al., 1999).

Die Hauptverbindungen der demetallierten Probe E42554 VO-Porphyrin (Kowala; 374,87 Ma), bei der die Wiederfindungsrate unter Berücksichtigung der molaren Massen 20,3% betrug, gehören den Cycloalkanoporphyrinen an (A: C₃₀-Cycloalkanoporphyrin; B: C₃₂-Cycloalkanoporphyrin (DPEP); C: C₃₁-Cycloalkanoporphyrin/DPEP-Homolog). Untergeordnet treten Etioporphyrene einschließlich Etioporphyrin III auf. Hinweise auf höhermolekulare Cycloalkanoporphyrine aus Bakteriochlorophyllvorläufern sind dagegen nicht zu finden (frdl. schr. Mitt. MAWSON) (Abb. 41, 43).

Bei der jüngeren Probe A2(II) Ni-Porphyrin (Hushpuckney Shale; 304,10 Ma), die unter Berücksichtigung der molaren Massen eine Wiederfindungsrate von 25,5% aufwies, dominierten dagegen Vertreter der Gruppe der Etioporphyrene (A: C₃₀-Etioporphyrin; B: C₂₉-Etioporphyrin). Untergeordnet traten auch Cycloalkanoporphyrine auf (C: C₃₂-Cycloalkanoporphyrin (DPEP); D: C₃₁-Cycloalkanoporphyrin/DPEP-Homolog). Diese Probe enthält einen hohen Anteil an Etioporphyrenen, aber nur relativ wenige Cycloalkanoporphyrine. In dieser Probe nachgewiesene C₃₅- und C₃₄-Porphyrine müssen aus Bakteriochlorophyllen hervorgegangen sein (frdl. schr. Mitt. MAWSON) (Abb. 42, 44).

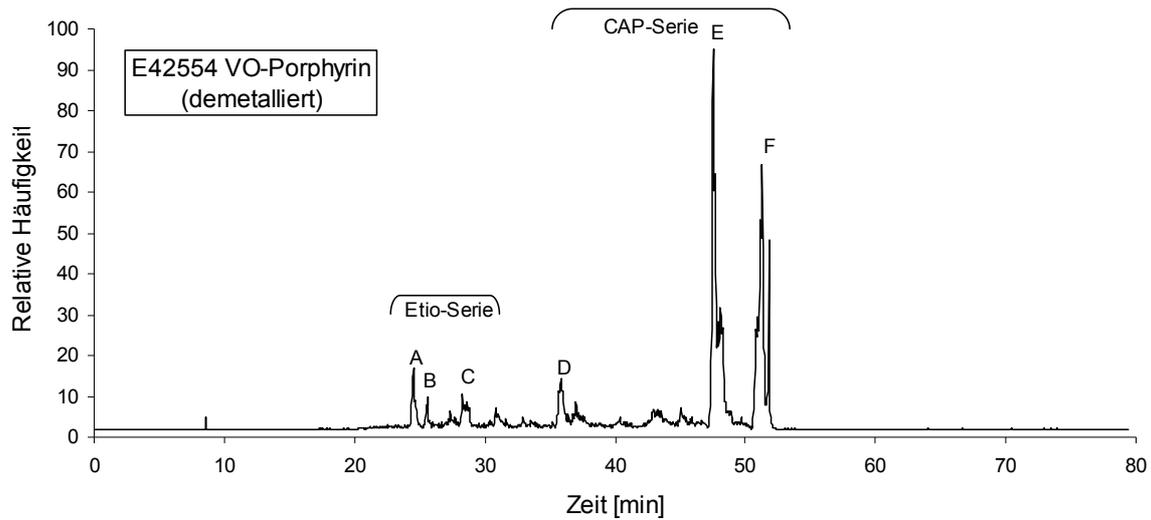


Abb. 41: HPLC-Chromatogramm der demetallierten VO-Porphyrinfraktion der Probe E42554 (Kowala; 374,87 Ma). An den dominierenden Peaks (siehe Markierung) wurden zur Strukturaufklärung bzw. Identifikation massenspektrometrische Untersuchungen vorgenommen.

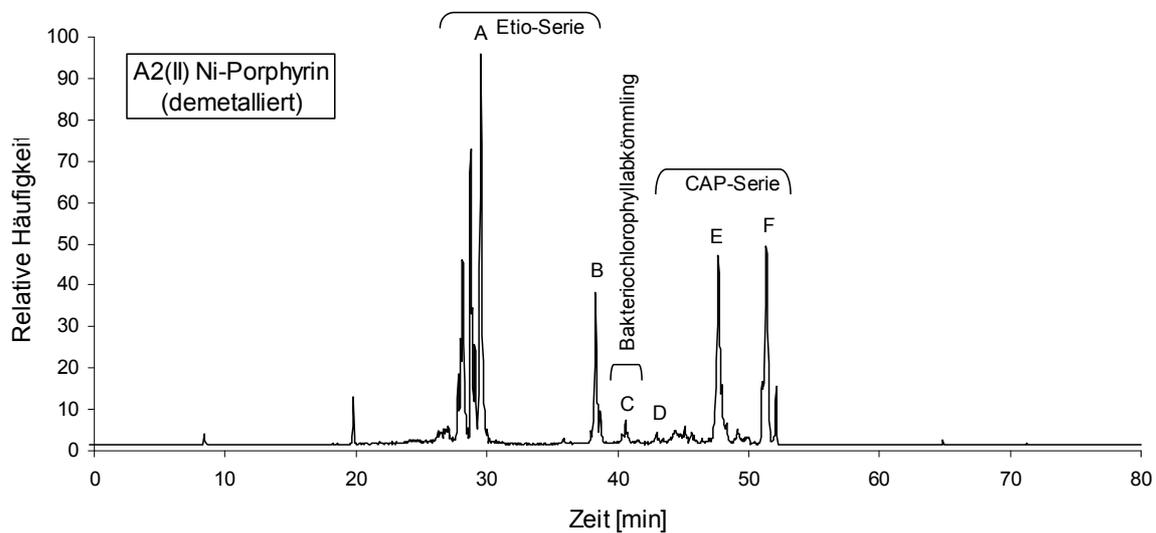


Abb. 42: HPLC-Chromatogramm der demetallierten Ni-Porphyrinfraktion der Probe A2(II) (Hushpuckney Shale; 304,10 Ma). An den dominierenden Peaks (siehe Markierung) wurden zur Strukturaufklärung bzw. Identifikation massenspektrometrische Untersuchungen vorgenommen.

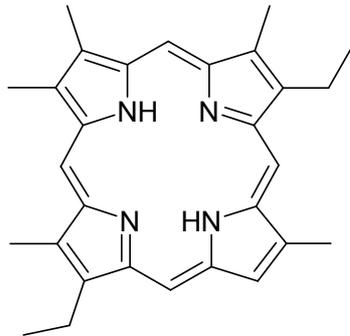
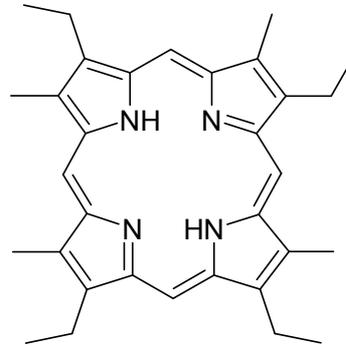
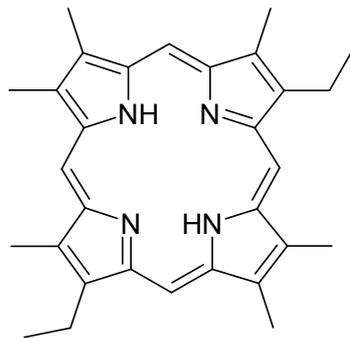
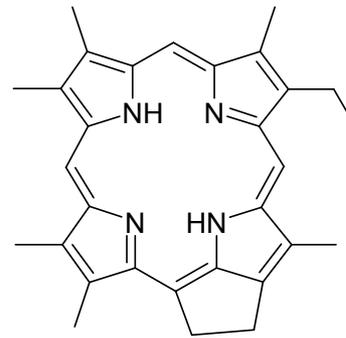
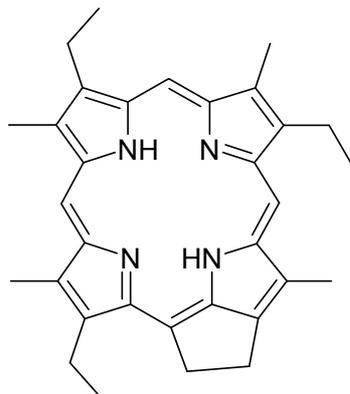
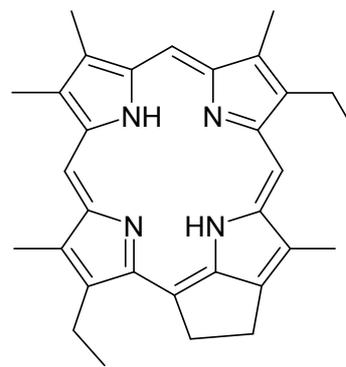
A: C₃₀-EtioporphyrinB: C₃₂-Etioporphyrin (Etioporphyrin III)C: C₃₁-EtioporphyrinD: C₃₀-CycloalkanoporphyrinE: C₃₂-Cycloalkanoporphyrin (DPEP)F: C₃₁-Cycloalkanoporphyrin

Abb. 43: Strukturformel verschiedener identifizierter Tetrapyrolpigmente in E42554.

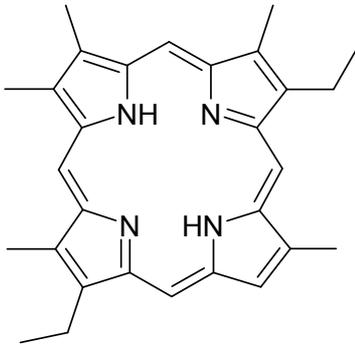
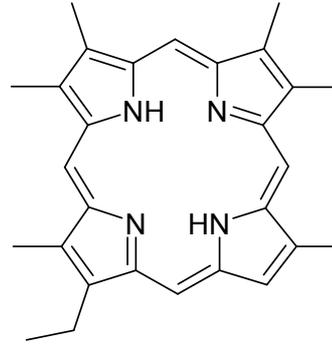
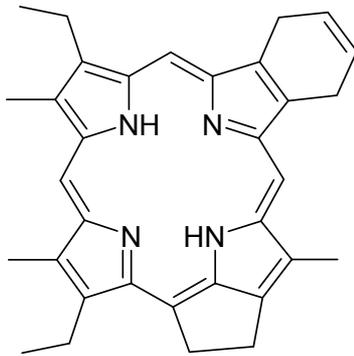
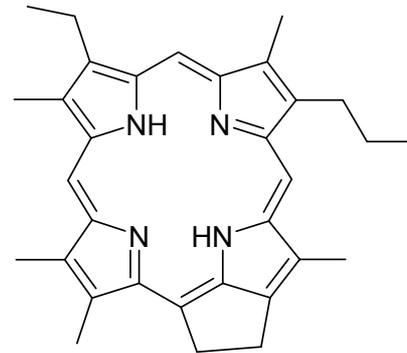
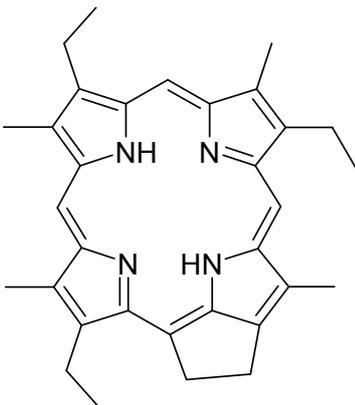
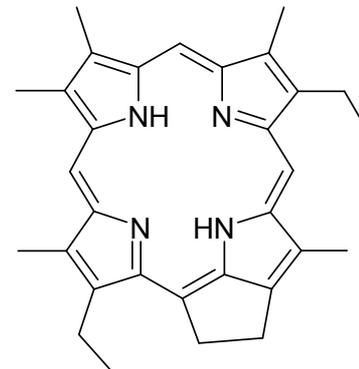
A: C₃₀-EtioporphyrinB: C₂₉-EtioporphyrinC: C₃₃-TetrahydrobenzoporphyrinD: C₃₄-CycloalkanoporphyrinE: C₃₂-Cycloalkanoporphyrin (DPEP)F: C₃₁-Cycloalkanoporphyrin

Abb. 44: Strukturformel verschiedener identifizierter Tetrapyrrolpigmente in A2(II).

In einer weiteren Probe aus dem Oberdevon B8 Ni-Porphyrin (Mound City Shale; 304,80 Ma) mit einer Wiederfindungsrate, unter Berücksichtigung der molaren Massen, von 20,4% wurde ebenfalls eine deutliche Vorherrschaft der Etioporphyrinserie festgestellt (C₂₉-Etioporphyrin; C₃₀-Etioporphyrin; C₃₁-Etioporphyrin) neben untergeordneten Gehalten an Cycloalkanoporphyrinen (C₃₀-Cycloalkanoporphyrin; C₃₁-Cycloalkanoporphyrin; C₃₂-Cycloalkanoporphyrin) und möglicherweise Spuren von Tetrahydrobenzoporphyrinen (ohne Abbildung, frdl. schr. Mitt. MAWSON).

5 Diskussion

Diagenetische Transformationen können die ursprüngliche Natur der Sedimente stark alterieren. Es ist deshalb unerlässlich, die Höhe der diagenetischen Modifikation, der diese Sedimente unterliegen, zu ermitteln, um den Grad der noch original erhaltenen Information festzustellen (RUTTENBERG & GOŇI, 1997b).

Der Einsatz von Mehrfachindikatoren, wie sie Elementverhältnisse in Verbindung mit stabilen Isotopensignaturen darstellen, verbessert die Gewissheit, mit der die Quellen organischer Materie identifiziert werden können (FRY & SHERR, 1984).

5.1 Umbildung der Phosphorphasen über geologische Zeiträume am Beispiel von ODP Leg 167 Site 1014 (Kalifornienstromsystem)

Die Auftragung der Phosphorgehalte der verschiedenen Fraktionen (organisch, authigen und detritisch) gegen das Probenalter bzw. die Teufe der Probenahmepunkte verdeutlicht die teilweise gegenläufigen Entwicklungen. Die organischen Phosphorgehalte nehmen mit zunehmendem Probenalter ab, parallel dazu steigt die Phosphorkonzentration in der authigenen Fraktion bis etwa 2 Ma zunächst an, danach ist ein Rückgang des Phosphoranteils in dieser Fraktion zu verzeichnen. Dieser sich hier andeutende Trend wird zurzeit allerdings nur durch einen Probensatz belegt und sollte durch Verdichtung und Erweiterung des Datensatzes noch untermauert werden (Abb. 45).

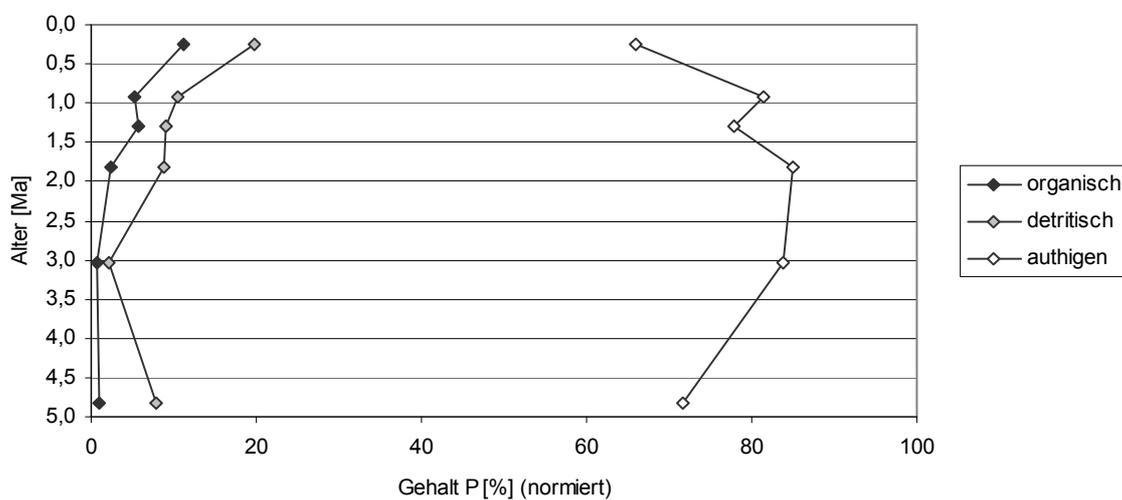


Abb. 45: Veränderung der Phosphorgehalte der organischen, authigenen und detritischen Fraktion mit zunehmendem Probenalter bzw. zunehmender Teufe der Probenahmepunkte. Um einen Vergleich zu ermöglichen, erfolgte eine Normierung der Gehalte auf 100%.

Der Anteil des wasserlöslichen Phosphors am Gesamtphosphor im Phytoplankton beträgt nach RUTTENBERG (1992) bis zu 80% und wird daher bereits abgeführt, bevor das organische Material zur Ablagerung kommt. Nach BENITEZ-NELSON (1999), BENITEZ-NELSON & KARL (2002) und BJÖRKMAN & KARL (2003) ist der Phosphorexport aus der photischen Zone und dessen Übergang in gelöste Formen sogar höher als 90%.

Unter marinen Bedingungen können bei der Verfügbarkeit von Fluorid hohe Konzentrationen von Phosphat im Porenwasser, die aus dem Abbau organischer Materie herrühren, zur Nukleation und Präzipitation von authigenen Kalziumphosphatphasen wie z. B. Frankolith führen (FROELICH et al., 1988; Van CAPPELLEN & BERNER, 1991; RUTTENBERG & BERNER, 1993; LUCOTTE et al., 1994; KIM et al., 1994; REIMERS et al., 1996; SCHUFFERT et al., 1998; SCHENAU et al., 2000). Die Bildung dieser Mineralphase kann sowohl in Sedimenten des offenen Ozeans stattfinden (DELANEY, 1998), als auch an Kontinentalrandablagerungen beobachtet werden (FILIPPELLI, 1997; KIM et al., 1999; VAN DER ZEE et al., 2002). Dabei können cyanobakterielle Matten als Kristallisationskeime für den authigenen Apatit dienen (SCHWENNIKE et al. 2000).

Die Beprobung von Auftriebsgebieten am Kontinentalschelf von Peru zeigt, dass sich Kalziumfluorapatit durch Präzipitation aus dem Porenwasser in den oberen Zentimetern eines gelatinösen Schlammes mit hohem organischem Kohlenstoffanteil, hoher Porosität und einer sehr geringen Trockendichte bildet (FROELICH et al., 1988). Diagenetische Umwandlungen stellen wichtige Einflüsse auf die Art der Phosphorretardierung in marinen Sedimenten dar. Die Bildung von authigenen Phasen bei Überschuss von organischem und ebenso oxidgebundenem Phosphor ist signifikant in marinen Sedimenten des offenen Ozeans (DELANEY, 1998).

Mit dem Rückgang der Phosphatgehalte in der organischen Fraktion der ODP Proben geht eine Zunahme der Hydrogenphosphatkonzentration im Porenwasser einher (siehe Abbildung 47). Der Rückgang dieser Konzentration stimmt sehr gut mit der Verringerung der organischen Phosphorgehalte auf minimale Werte überein, die auf stabile organische Phosphorverbindungen (INGALL et al., 1990) zurückgeführt werden können.

Bei den paläozoischen Proben lässt sich aus der Auftragung des organischen Phosphoranteils am Gesamtphosphorgehalt gegen den Anteil des gesamten Phosphors am Sediment mit steigenden absoluten TP-Gehalten eine relative Abnahme des organischen Phosphoranteils feststellen, was einen Hinweis auf die Umwandlung des organischen Phosphors und die Bildung authigener Phosphorphasen liefert. Die relativen Gehalte an organischem Phosphor bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt erreichen maximal 53,4%. Die sich hier ergebende Beziehung kann nicht durch analytische Effekte wie ein sich ergebender größerer Fehler bei der Bestimmung geringer Gehalte erklärt werden (Abb. 46).

Durch das hohe Alter dieser Proben kann angenommen werden, dass der größte Teil des ursprünglichen Gehalts an organischem Phosphor in authigene Phasen umgewandelt wurde und nur noch wenige, besonders stabile oder undegradierbare organische Phosphorverbindungen erhalten blieben wie Phosphatester oder die chemisch und thermisch inerten Phosphonate (BENITEZ-NELSON et al., 2004). Für die bearbeiteten paläozoischen Gesteine wird daher generell eine Unterschätzung des ursprünglich vorhandenen organischen Phosphors erwartet.

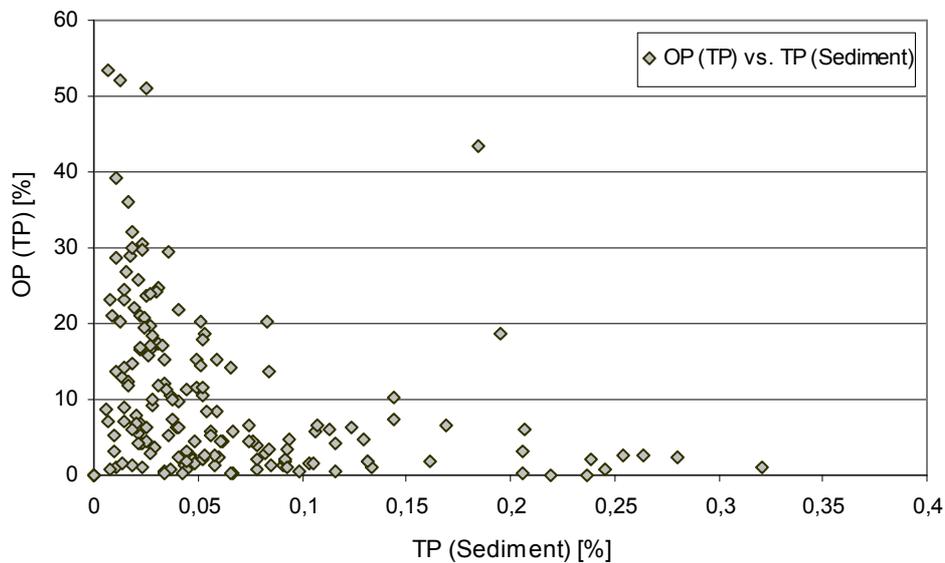


Abb. 46: Plot des prozentualen Anteils von OP an TP gegen den prozentualen Anteil von TP am Gesamtsediment. Mit höheren Gesamtphosphorgehalten des Sediments verringert sich der relative Anteil an organischem Phosphor.

Ebenso wie der Abbau organischer Substanz kann auch eine graduelle Rückpräzipitation des eisengebundenen Phosphors die authigene Kalziumfluorapatitbildung verstärken (LUCOTTE et al., 1994). Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem Gehalt an mit Eisenoxiden assoziiertem Phosphor und dem Anteil an Mineralkörnern mit großen Oberflächen (Rao & Berner, 1997).

Dieser Vorgang kann im vorliegenden Probenmaterial jedoch nicht beobachtet werden, da der Phosphoranteil an der adsorbierten und oxid-assoziierten Fraktion für die meisten der bearbeiteten ODP-Proben unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Die oben beschriebenen Umwandlungen können über einen Zeitraum von mehreren Millionen Jahren andauern (FILIPPELLI & DELANEY, 1996; SLOMP et al., 1996a) und bis zu einer Tiefe von mehreren hundert Metern reichen (ANDERSON et al., 2001). Dabei ist die authigene CFA Bildung nicht ausschließlich auf küstennahe aktive Auftriebsgebiete beschränkt (RUTTENBERG & BERNER,

1993), sondern ist für einen weiten Bereich ozeanischer Sedimente allgemein anerkannt (REIMERS et al., 1996; FILIPPELLI & DELANEY, 1996; DELANEY & ANDERSON, 1997; DELANEY, 1998).

Die Kurve der Hydrogenphosphatkonzentration des Porenwassers in Ablagerungen im Bereich des Kalifornienstromsystems (LYLE et al., 1997) kann als Indiz zur Unterstützung der oben aufgestellten Vermutung dienen, dass authigene Apatitbildung stattgefunden hat (Abb. 47).

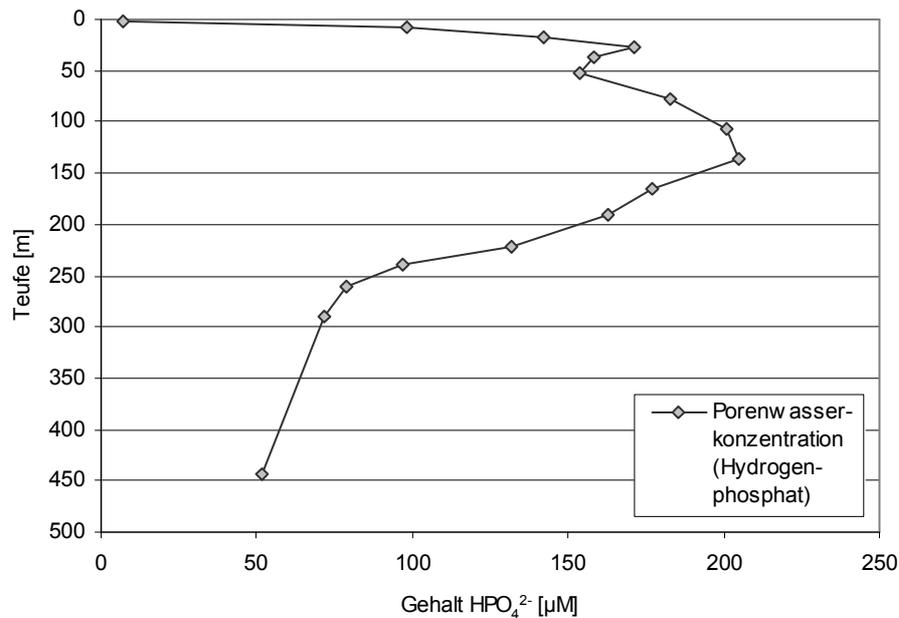


Abb. 47: Veränderung der HPO_4^{2-} -Porenwasserkonzentration mit zunehmender Teufe der Probenahmepunkte für ODP 167 Site 1014; die Daten wurden übernommen aus Lyle et al., 1997.

SLOMP et al. (1996b) stellten eine Kopplung der Fe^{2+} - und HPO_4^{2-} -Konzentration im Porenwasser fest und führten diese auf die Lösung schlecht kristalliner Eisenoxide zurück, mit denen Phosphor vergesellschaftet war. Dort wo diese Beziehung nicht vorlag, konnte eine erhöhte Remineralisation organischer Substanz für als Ursache für gesteigerte HPO_4^{2-} -Konzentrationen im Porenwasser angenommen werden. Auch GANESHRAM et al. (2002) bestätigen eine Beziehung zwischen der HPO_4^{2-} -Porenwasserkonzentration und der CFA-Präzipitation.

Ab ca. 2 Ma bzw. einer Teufe von ca. 150m nimmt die Konzentration an Hydrogenphosphat im Porenwasser wieder ab, was bedeutet, dass eine Neubildung von authigenen Phasen nicht mehr bevorzugt aufgrund der Phosphorpräzipitation aus dem Porenwasser stattfinden kann, sondern durch Umwandlung der bereits bestehenden Phasen erfolgen muss.

Durch die Verwendung von Na-EDTA-Lösung als zusätzliches Extraktionsmittel der sequentiellen Extraktion können die Umbildungsprozesse verdeutlicht werden, die zu der beobachteten Verringerung des Phosphoranteils in der authigenen Fraktion ab einem Probenalter von ca. 2 Ma führen. In der Fraktion der am geringsten konzentrierten EDTA-Lösung verdeutlicht sich bereits bei jungem Probenalter ein offensichtlicher Anstieg der Phosphorgehalte, der bis ca. 3 Ma anhält, danach aber wieder einen rückläufigen Trend zeigt. Ein Anstieg der Phosphorgehalte mit zunehmender Teufe der Proben bei Verwendung von EDTA-Lösung mittlerer Konzentration ist ebenfalls vorhanden, aber weniger stark ausgeprägt. Erst ab einem Probenalter von ca. 3 Ma kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Gehalte. Im Gegensatz dazu kann bei Extraktion unter Verwendung der konzentriertesten EDTA-Lösung nur in der ältesten Probe ein Gehalt an Phosphor nachgewiesen werden. Auch der sich hier andeutende Trend sollte durch Verwendung weiteren Probenmaterials und Verdichtung der Datenpunkte noch verifiziert werden (Abb. 48).

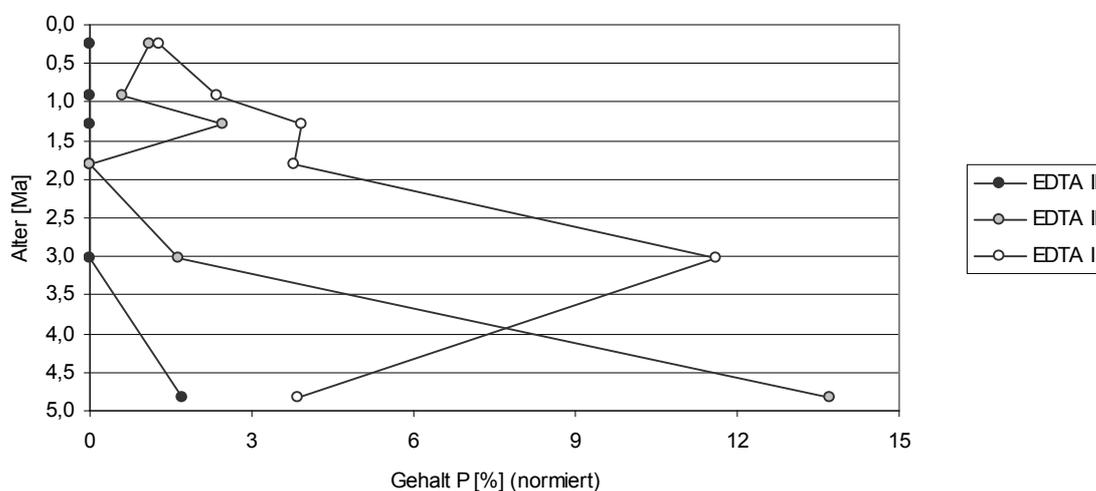


Abb. 48: Veränderung der Phosphorgehalte bei Anwendung der neu etablierten Extraktionsschritte mit Na-EDTA-Lösung steigender Konzentration (EDTA I: 0,01M; EDTA II: 0,05M; EDTA III: 0,2M) der Proben mit zunehmendem Probenalter bzw. zunehmender Teufe der Probenahmepunkte. Um einen Vergleich zu ermöglichen, erfolgte eine Normierung aller Phosphorphasen auf 100%.

SHEMESH (1990) und STUART-WILLIAMS et al. (1996) fanden in rezenten sedimentären und biogenen Apatiten eine geringere Kristallinität gegenüber bedeutend älteren Apatiten, was sie als einen Hinweis auf den Prozess der Rekristallisation während der Diagenese deuteten.

So, wie auch die Zusammensetzung primärer biogener Apatite durch diagenetische Prozesse modifiziert werden kann, ist auch eine Rekristallisation authigener Apatitphasen über einen Zeitraum von mehreren Millionen Jahren denkbar.

Diese Phasen sind dann nicht mehr mit Na-Acetat-Pufferlösung des dritten SEDEX-Extraktionsschritts zu extrahieren. Der Anteil an der authigenen Fraktion nimmt deshalb mit zunehmendem Probenalter wieder ab bei einem gleichzeitigen Anstieg der Phosphorgehalte in den Na-EDTA-Extraktionsschritten. Aber auch hier kann eine noch weitere Differenzierung getroffen werden, die sich dadurch äußert, dass der Anteil der Fraktion, die sich mit der am geringsten konzentrierten Lösung extrahieren lässt, ab ca. 3 Ma rückläufig ist. Der damit einhergehende Anstieg der Phosphorgehalte in den Fraktionen, die sich mit den beiden höher konzentrierten Lösungen extrahieren lassen, lässt vermuten, dass es hier zu einer weiteren Stabilisierung der authigenen Phosphorphase gekommen sein muss.

Diese Studie bietet eine zufriedenstellende Erklärung für die beobachteten hohen Gehalte in der detritischen Phosphorfraktion der paläozoischen Proben (Kap. 4.3.2) und zeigt, dass die Anwendung einer einfachen sequentiellen Phosphorextraktion nach RUTTENBERG (1992) und ANDERSON & DELANEY (2000) für diese Gesteine nicht sinnvoll ist, insbesondere nicht, wenn der Anteil des reaktiven Phosphors dazu verwendet werden soll, anhand der Bildung von C/P-Verhältnissen Aussagen über die Paläonährstoffsituation zu treffen.

5.2 Konsequenzen für die Bildung der C/P-Verhältnisse bei Anwendung verschiedener Phosphorextraktionsmethoden

Ein Vergleich der drei Extraktionsmethoden bei Anwendung auf eine paläozoische Probe (LK2) bietet eine differenziertere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den einzelnen Phosphorkomponenten. Es wird deutlich, dass der detritische Anteil an Phosphor nicht so hoch ist, wie dies mit der SEDEX-Methode zunächst ermittelt wurde. Offensichtlich können stärker stabilisierte authigene Phosphorkomponenten mit dieser Methode nicht vollständig erfasst werden. Sie eignet sich daher nicht für ältere Sedimentgesteine. Ab welchem Zeitpunkt mit einer erhöhten Stabilisierung des authigenen Phosphoranteils zu rechnen ist, konnte mit einer erweiterten sequentiellen Phosphorextraktion känozoischer Proben eines Profils abgeschätzt werden. Es zeigte sich, dass bereit sehr schnell nach der Ablagerung die Umbildung in stabilere Mineralphasen beginnt (siehe vorheriges Kapitel). Werden paläozoische Proben mit dieser Methode untersucht ist darauf zu achten, dass sie kein Conodontenmaterial enthalten, da dieses eine Stabilität gegenüber den EDTA-Lösungen zeigt, was sich durch die Reife des Probenmaterials (frdl. mdl. Mitt. Aboussalam, 2004) erklären lässt, die möglicherweise eine weitere Stabilisierung bewirkt.

Die Absolutkonzentrationen an Gesamtphosphor stimmen bei den beiden angewendeten sequentiellen Methoden sehr gut überein. Geringere Gehalte des gesamten Phosphorgehalts und vor allen des organischen Phosphoranteils im Vergleich zur Aspila-Methode ergeben sich möglicherweise aus Sedimentverlusten bei den einzelnen, sukzessiv an demselben Material durchgeführten Schritten. Die Wiederfindungsrate beider sequentieller Methoden im Vergleich zur

Aspila-Methode beträgt jeweils 87%. ANDERSON & DELANEY (2000) erzielten bei einem Vergleich von SEDEX- und Aspila-Methode ähnliche Wiederfindungsraten von 80-110% bei gemittelten Werten von 94%. Beim Abzentrifugieren des Extraktionsmittels verbleibt eine Restfeuchte in den Proben, was zu einer geringfügig höheren Verdünnung der Konzentration des darauf folgenden Schritts führen kann. Da die Extraktion des organischen Phosphors erst im letzten Extraktionsschritt stattfindet, ist nicht weiterhin ausgeschlossen, dass sich geringe Anteile dieser Fraktion bereits während der vorherigen Arbeitsschritte lösen (Abb. 49).

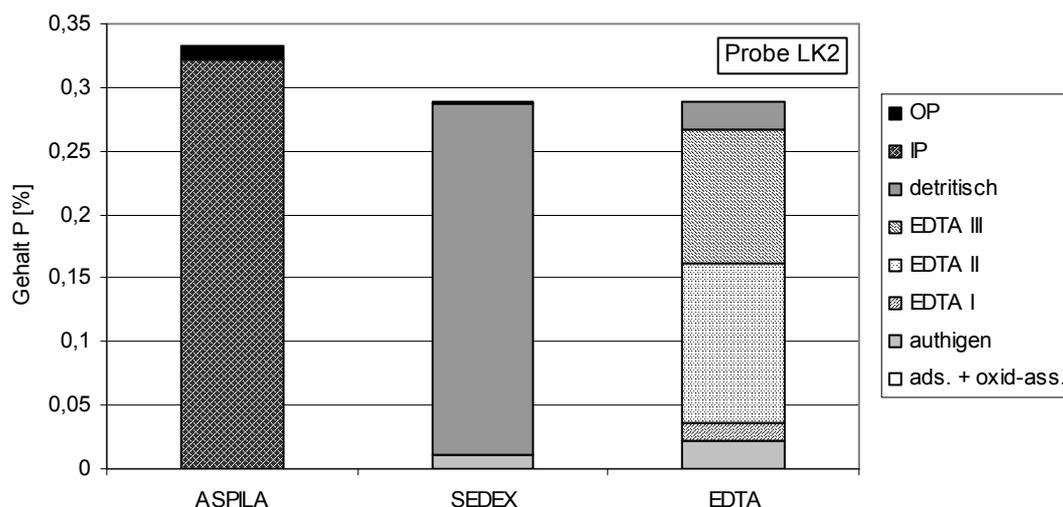


Abb. 49: Differenzierungsmöglichkeiten zwischen den enthaltenen Phosphorkomponenten der Probe LK2 durch Anwendung verschiedener Extraktionsmethoden.

Aus der vorangegangenen Untersuchung ergeben sich für die Verwendung der molaren C/P-Verhältnisse nachstehend beschriebene Konsequenzen, die am Beispiel der Probe LK2 verdeutlicht werden sollen.

Die Aspila-Methode liefert ein relativ hohes C/P-Verhältnis für diese Probe von über 975, wenn nur der organische Phosphoranteil betrachtet wird. Weitere bearbeitete Proben liefern sogar absolut irrealistische Werte von über 60000. Wird dagegen der Gesamtphosphorgehalt für die Bildung des C/P-Verhältnisses verwendet, ergibt sich für die Probe LK2 ein Wert von 11.

Der bei der SEDEX-Methode Berücksichtigung findende Anteil an reaktivem Phosphor, der sich aus adsorbiertem, oxid-assoziiertem, authigenem und organischem Phosphor zusammensetzt und der Umbildung des ehemals organischen Phosphoranteils Rechnung trägt, führt zu einem C/P-Verhältnis von 291. Hier wurde der Phosphoranteil, der sich noch weiter stabilisiert hatte und erst durch Anwendung der erweiterten sequentiellen Extraktion ermittelt werden kann, aber noch nicht berücksichtigt. Die Annahme von ANDERSON et al. (2001), dass bei früher publizierten

Datensätzen eher der Gesamtposphorgehalt dem nach der SEDEX-Methode bestimmten reaktiven Phosphorgehalt gleich kommen würde als der für die Bildung der C/P-Verhältnisse genutzte, nach der Aspila-Methode ermittelte organische Phosphorgehalt, kann nur für junge Sedimente bestätigt werden. Für paläozoische Proben gilt diese Annahme nicht, da sowohl der mittels Aspila-Methode bestimmte organische Phosphorgehalt als auch der mittels SEDEX-Methode erfasste reaktive Phosphoranteil bei Verwendung zur Bildung von C/P-Verhältnissen nicht zutreffende Werte liefert. Unabhängig von der gewählten Methode gilt aber in jedem Fall, dass nur minimale detritische Phosphoreinträge vorgelegen haben dürfen.

Erst bei Anwendung der erweiterten sequentiellen Extraktion mit EDTA-Lösung auf ältere Proben wird eine detaillierte Sicht auf die fortschreitende Stabilisierung des authigenen Phosphors möglich. Das für die Probe LK2 ermittelte Verhältnis beträgt bei Anwendung dieser Methode 14 und liegt damit relativ nahe an dem Wert, der sich bei der Verwendung des Gesamtposphorgehalts nach ASPILA et al. (1976) ergibt.

Ausgehend von einem molaren C/P-Verhältnis für marines Phytoplankton nach REDFIELD et al. (1963) von 106 wird deutlich, dass, je nachdem welches Verfahren zur Anwendung kommt, für Phosphor entweder eine relative Abreicherung oder Anreicherung gegenüber organischem Kohlenstoff festgestellt wird, vorausgesetzt, dass ein zusätzlicher detritischer Phosphoreintrag nicht vorliegt.

Bei Anwendung der Aspila-Methode auf älteres Probenmaterial zur Phosphorextraktion mit dem Ziel der Bildung von C/P-Verhältnissen sollte daher der Gesamtgehalt an Phosphor (TP) verwendet werden. Als Voraussetzung muss aber sichergestellt werden können, dass es sich um vorwiegend marines Material handelt, bei dem ein größerer Anteil an terrigenem und damit detritischem Apatit ausgeschlossen werden kann. Ein eventueller Beitrag von Conodonten kann, wie die vorherigen Untersuchungen gezeigt haben, eine leichte Überschätzung bewirken, was zu geringfügig verringerten C/P-Verhältnissen führen kann. Trotzdem stellt die Anwendung dieser Methode die beste Annäherung an die ursprünglichen TOC/OP-Verhältnisse paläozoischer Gesteine dar.

Die Durchführung der SEDEX-Methode ist für diese Gesteine nicht sinnvoll, und eine erweiterte sequentielle Extraktion stellt sich für umfangreiche Probensätze als zu aufwendig heraus, deshalb werden im Folgenden zur Bildung von C/P-Verhältnissen immer die nach ASPILA et al. (1976) ermittelten Gesamtposphorgehalte des Probenmaterials herangezogenen.

5.3 Kurzzeitvariationen der Stickstoffisotopenwerte an der Frasnium/Famennium-Grenze

Das an der Frasnium/Famennium-Grenze weltweit zu verzeichnende Massensterben ist nach BUGGISCH (1991), JOACHIMSKI & BUGGISCH (1993) und TALENT et al. (1993) offensichtlich mit Schwarzschieferablagerungen verknüpft.

GIRARD & ALBAREDE (1996) sehen das Frasnium/Famennium-Extinktionsereignis als ein Resultat des Zusammenspiels einer eher gemäßigten Transgression mit globalen suboxischen Bedingungen, aber auch tektonisch induzierte Wechsel der thermischen Verhältnisse und Nährstoffverfügbarkeiten können ausschlaggebend gewesen sein (RACKI, 1998).

ALGEO et al. (1995) vermutet im Auftreten der anoxischen Extinktionsereignisse einen Zusammenhang mit paläobotanischen Neuerungen im Zuge der Landpflanzenbesiedlung.

5.3.1 Limitierende Faktoren (Stickstoff- /Phosphorverfügbarkeit)

Es besteht eine kontroverse Diskussion zu der Frage, ob die Elemente Stickstoff oder Phosphor die ozeanische Primärproduktion kontrollieren bzw. limitieren. Nach SCHINDLER (1977) und SMITH (1983) wird Nitrat durch stickstofffixierende Organismen nachgeliefert, wenn es relativ zu Phosphor knapp wird, d. h., dass die Nitratkonzentration an die Phosphatkonzentration gebunden ist und deshalb Phosphat die Rate der ozeanischen Primärproduktion bestimmt. Diese sogenannte geologische Sicht konnte für Seesysteme experimentell demonstriert werden, ist aber für Ozeane noch nicht bestätigt worden (HECKY & KILHAM, 1988; HOWARTH et al., 1988).

Auf der anderen Seite regt die Zugabe von Nitrat zu nährstoffarmem ozeanischem Oberflächenwasser das Phytoplanktonwachstum an, wogegen eine Erhöhung der Phosphatkonzentration keinen Einfluss zeigt. Biologen sehen deshalb Nitrat als den beherrschenden limitierenden Nährstoff an, dessen Kreislauf wichtig für die Kontrolle der primären Produktivität ist (CODISPOTI, 1989, 1995; FALKOWSKI, 1997).

TYRRELL (1999) sieht in seinen Modellierungen den Ozean als ein sich selbst regulierendes Thermostat, bei dem anstelle der Temperatur das Verhältnis von Nitrat zu Phosphat reguliert wird. Die Studie unterstreicht die Wichtigkeit der stickstofffixierenden Primärproduzenten und zeigt, wie weitreichend ihr Einfluss ist. Aufgrund der Fähigkeit einiger mariner Organismen, Stickstoff aus der Atmosphäre zu fixieren, wird angenommen, dass über geologische Zeiträume Phosphor den ultimativ limitierenden Nährstoff darstellt (REDFIELD, 1958; BROECKER & PENG, 1982). FALKOWSKI (1997) zeigt dagegen in einer Analyse der Evolution biogeochemischer Zyklen, dass Stickstoff auch in geologischen Zeiträumen die Produktivität limitiert, da die Höhe der Stickstofffixierung letztendlich von der Verfügbarkeit an Spurenelementen abhängig ist.

Den ersten Nachweis für eine signifikante Korrelation zwischen der Höhe der Phosphorgehalte in Kolonien mariner Cyanobakterien und der Rate der Stickstofffixierung konnten SAÑUDO-

WILHELMY et al. (2001) führen. Obwohl die Wichtigkeit des Eisens zur Kontrolle der Primärproduktion in nitratreichen chlorophyllarmen Regionen der Weltmeere gut etabliert ist, können möglicherweise bei gegebenen hohen Eisengehalten Faktoren wie Licht und Phosphorverfügbarkeit die N_2 -Fixierung kontrollieren.

Mit zunehmender Bedeutung der Stickstofffixierung, die durch leichte Isotopenwerte angezeigt wird, sollte deshalb im Verhältnis zum organischen Kohlenstoff eine Abreicherung des überlieferten Phosphors aus dem Sediment festzustellen sein. Besonders das Profil Büdesheimer Bach zeigt diese negative Korrelation, welche für Ökosysteme, die eine ständige Zufuhr von in sub- bis anoxischen Oberflächensedimenten regeneriertem Phosphor erhalten, aber stickstofflimitiert sind und deshalb stickstofffixierenden Organismen einen Selektionsvorteil bieten, typisch ist (Abb. 50).

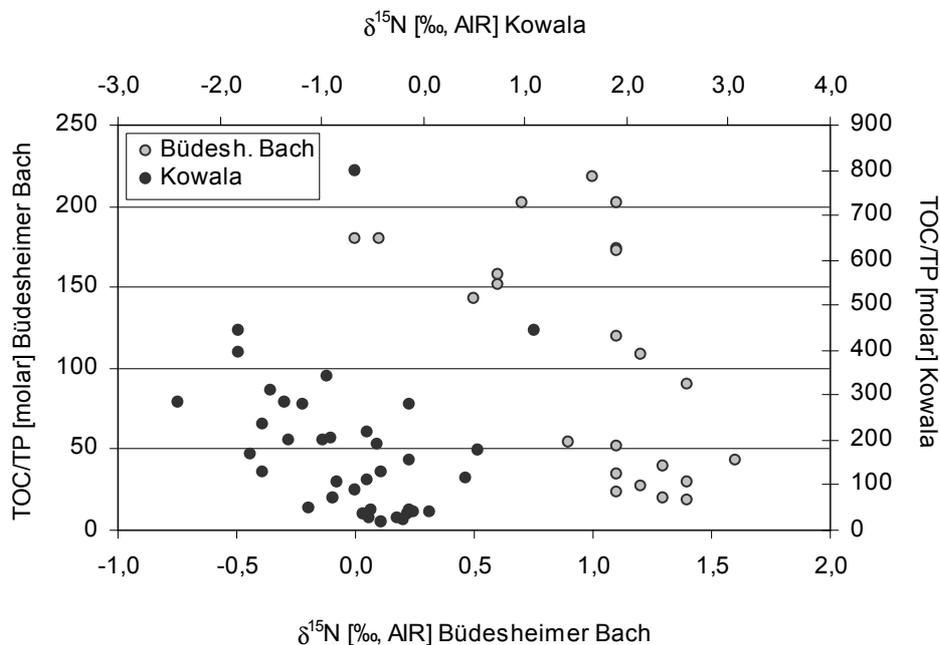


Abb. 50: Korrelation zwischen molaren TOC/TP-Verhältnissen und Stickstoffisotopenwerten der Profile Büdesheimer Bach (graue Symbole) und Kowala (schwarze Symbole). Das Profil Büdesheimer Bach zeigt eine deutlich negative Korrelation zwischen den beiden Parametern, wogegen die Werte des Profils Kowala eine breitere Streuung aufweisen.

Es besteht die Hypothese, dass eine effizientere Freisetzung von bioverfügbarem Phosphor aus Sedimenten aufgrund der Ausdehnung von anoxischen Bodenwässern zu einer höheren biologischen Produktivität führt, wenn der regenerierte Phosphor in die photische Zone transferiert werden kann. Dies setzt voraus, dass die Verfügbarkeit von Phosphor die Primärproduktion im Ozean bestimmt (INGALL & JAHNKE, 1997).

Weil sowohl Stickstoff als auch Phosphor die Produktivität limitieren können, muss eine bevorzugte Regeneration beider Elemente aus organischer Materie stattfinden, was, wie von ALLER (1994) gezeigt werden konnte, während bakterieller Dekomposition unter oszillierenden Redoxbedingungen stattfindet. Stickstoff wird bevorzugt während der oxidischen Phase regeneriert, wogegen Phosphor während der anoxischen Phase aus dem Sediment entlassen wird. Ein Wechsel im Ablauf der Zersetzung organischer Materie entkoppelt diese Elemente stöchiometrisch voneinander, so dass ihr Ablagerungsverhältnis im Vergleich zum Redfield-Verhältnis ansteigt, was neben anomalen Nährstoffverfügbarkeiten zu einer Anhäufung organischen Kohlenstoffs führt. Ein andauernder Rückgang der Stickstoff- und Phosphorretention im Sediment sollte einen entsprechenden Anstieg der Verfügbarkeit dieser Elemente in der Wassersäule bedingen (MURPHY et al., 2000b).

5.3.2 Einfluss der Nährstoffverfügbarkeiten auf Produktivität und Isotopenzusammensetzung

Obwohl die Gesamtstickstoffgehalte im Bereich des Kellwasserhorizonts im Profil Budesheimer Bach ein deutliches Maximum zeigen, sind in dieser Abfolge auch die höchsten C/N-Verhältnisse zu finden, welche eine bevorzugte Regeneration von Stickstoff gegenüber Kohlenstoff aus dem Sediment verdeutlichen.

Proteine und die sie aufbauenden Aminosäuren zählen zu den Hauptstickstoffverbindungen der Primärproduzenten. In den meisten Ablagerungsräumen sind diese labiler als andere organische Kohlenstoffverbindungen. Diese unterschiedliche verbindungsspezifische Erhaltungsfähigkeit führt zu höheren TOC/TN-Verhältnissen im Vergleich zum Ausgangsorganismus (COWIE & HEDGES, 1992). Daneben leisten aber auch refraktische Komponenten wie Pheopigmente (KEELY & BRERETON, 1986) und Peptidoglykane (DE LEEUW & LARGEAU, 1993) einen Beitrag zum sedimentären Stickstoff.

TWICHELL et al. (2002) sehen in erhöhten C/N-Verhältnissen eine Verlagerung zu einem stärkeren Recycling des stickstoffhaltigen organischen Anteils gegenüber dem kohlenstoffhaltigen Anteil und leiten daraus eine gesteigerte Paläoproduktivität ab. Profile von Ostseesedimenten zeigen mit zunehmender Teufe einen stetigen Anstieg der C/N-Verhältnisse, welcher verdeutlicht, dass Stickstoff bevorzugt aus abgelagerter organischer Materie regeneriert wird (JØRGENSEN (in MURPHY et al., 2000a)). MEYERS et al. (1986) erklären die ungewöhnlich hohen C/N-Verhältnisse kretazischer Schwarzschiefer durch eine Kombination der Fähigkeit von Algen, während Zeiten hoher Nährstoffverfügbarkeit lipidhaltige organische Substanz in großen Mengen zu synthetisieren, was zu C/N-Verhältnissen von über 18 führt, und einer bevorzugten Degradierung stickstoffreicher Komponenten während des Sedimentationsvorgangs. Beide Phänomene führen zu den beobachteten hohen Werten.

Betrachtet man weiterhin die Entwicklung der N/P-Verhältnisse im Profil Budesheimer Bach, ist auch hier ein signifikanter Anstieg im Bereich des Kellwasserhorizonts bzw. geringfügig oberhalb desselben zu verzeichnen. Sowohl gegenüber Stickstoff wie auch gegenüber organischem Kohlenstoff ist eine ausgeprägte relative Regeneration von Phosphor im Ablagerungsraum zu beobachten, was als Voraussetzung für eine Steigerung der Produktivität angenommen wird.

Für Schelfsedimente konnten INGALL & JAHNKE (1997) eine bevorzugte Phosphorregeneration gegenüber Kohlenstoff aus organischer Materie nachweisen, die unter sauerstoffarmen oder anoxischen Bedingungen abgelagert wurde, woraus eine Erhöhung der C/P-Verhältnisse für diese Ablagerungsbereiche resultiert. In hochdegradierter organischer Materie scheint sich dieser Trend umzukehren, da hier wieder Verhältnisse gefunden wurden, die dicht am ursprünglichen Redfield-Verhältnis lagen (FROELICH et al. 1982; INGALL & Van CAPPELLEN, 1990). Van CAPPELLEN & INGALL (1994) schlugen dieses Phänomen als einen Mechanismus vor, der eine erhöhte marine Primärproduktion über geologische Zeiträume ermöglicht. Dazu passt die Beobachtung, dass anaerobe Mikroorganismen in der Akkumulation und Speicherung von Phosphor nicht so effizient sind wie aerobe Mikroorganismen und sie deshalb einen Teil ihres intrazellulär gelösten Phosphors verlieren können (GÄCHTER et al., 1988).

Eine verringerte Bindung reaktiven Phosphors relativ zu organischem Kohlenstoff unter sauerstoffverarmten Bedingungen konnte für eine Reihe moderner und ehemaliger lakustriner und mariner Ablagerungsräume demonstriert werden (VAN CAPPELLEN & INGALL, 1994; ARTHUR & DEAN, 1998; SCHENAU & DE LANGE, 2001).

MURPHY et al. (2000a) fanden in den Kellwasserhorizonten des Pipe Creek Shales und der Hanover Formation des Oberdevons im Staat New York erhöhte TOC-Gehalte und einen Anstieg der molaren C/N/P-Verhältnisse auf etwa 5000:150:1. Ein durchschnittliches molares TOC/OP-Verhältnis von 150 für bioturbate Schiefer bzw. 3900 für laminierte Schiefer wurden für Proben der Camp Run Einheit des New Albany Shales bestimmt. Ähnliche Trends konnten auch in der Tacket Formation, in Schiefen der oberdevonischen Hamilton und Geneseo Gruppe des Cayuga Beckens und in Schiefen des Unteren Jura an der Küste von Yorkshire, Großbritannien beobachtet werden. Wurden dagegen die Gesamtposphorgehalte zur Bildung der C/P-Verhältnisse herangezogen, verringerten sich die Werte auf durchschnittlich 70 in bioturbaten Schiefen bzw. 700 in laminierten Schiefen. Ein signifikanter Unterschied zwischen diesen beiden Ablagerungsmilieus blieb jedoch bestehen (INGALL et al, 1993).

In den känozoischen anoxischen Sedimenten des Saanich Inlet, British Columbia fand FILIPPELLI (2001) molare organische C/P-Verhältnisse von 150-200, die anzeigen, dass hier ebenfalls eine bevorzugte Regeneration von Phosphor stattgefunden hat.

EIJNSINK et al. (1997) ermittelten ein molares C/P-Verhältnis bezogen auf organische Substanz in mediterranen Sapropelen von ungefähr 440, in den oxischen Bereichen des Sediments lagen sie um 86, was die These einer erhöhten Phosphorregeneration unter anoxischen Bedingungen stützt. Phosphoranreicherungen oberhalb dieser Sapropelzone verstehen THOMSON et al. (1995) und EIJSINK et al. (1997) als einen diagenetischen Prozess im Zusammenhang mit der Bildung von Eisenoxiden nach Ablagerung der Sapropelle. Eine Erhöhung des Phosphorgehalts unterhalb des Sapropels könnte analoge Ursachen haben.

Ähnliche molare organische C/P-Verhältnisse für mediterrane Sapropelle, deren organische Substanz vorherrschend marinen Ursprungs ist, fanden auch SLOMP et al. (2002) mit Werten von 300 bis über 1000. In den unter- und überlagernden Schichten wurden dagegen sehr viel geringere Verhältnisse von ungefähr 18 bis 170 ermittelt. Damit befinden sich die C/P-Verhältnisse in dem Bereich von durchschnittlich 558, der auch für moderne anoxische Sedimente des Schwarzen Meeres (VAN CAPPELLEN & INGALL, 1997) und Sedimenten des Arabischen Meeres mit 400 bis 800 (SCHENAU & DE LANG, 2001) nachgewiesen werden konnte, was ein weiteres Indiz für eine erhöhte Phosphorregeneration aus anoxischen Sedimenten liefert.

Dennoch konnte der Mechanismus, der für eine erhöhte Mineralisation von Phosphor aus organischer Materie unter suboxischen bzw. anoxischen Bedingungen verantwortlich ist, noch nicht vollständig geklärt werden (SLOMP et al., 2002) und wird von einigen Autoren weiterhin in Frage gestellt (COLMAN et al., 1997; MCMANUS et al., 1997).

Da während der Ablagerung des Kellwasserhorizonts keine Phosphorretardierung durch Akkumulation im Sediment festzustellen ist, und eine Erhöhung des N/P-Verhältnisses in diesem Bereich vorliegt, kann hieraus abgeleitet werden, dass Phosphor durch Rückführung in die Wassersäule für eine Steigerung der Primärproduktion in ausreichendem Maß zur Verfügung gestanden hat. Für die weitere Interpretation der Nährstoffsituation kann die Entwicklung der Stickstoffisotopenzusammensetzung während der Ablagerung des Kellwasserhorizonts im Profil Budesheimer Bach herangezogen werden. Es sind im Wesentlichen zwei Prozesse denkbar, die zu den beobachteten signifikant leichteren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten zur Zeit der Bildung des Kellwasserhorizonts geführt haben können.

Das $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnis organischer Materie, die in oberflächennahen Wasserschichten gebildet wird, ist eine Funktion des $\delta^{15}\text{N}$ -Werts des Quellennitrats, das von unteren Wasserschichten geliefert wird, und der Isotopenfraktionierung des NO_3^- während der Aufnahme durch das Phytoplankton (ALTABET & FRANÇOIS, 1994a). Generell favorisieren die Prozesse, die für die Übertragung des Stickstoffs entlang der Nahrungskette verantwortlich sind, die Retention des schwereren Isotops (ALTABET & SMALL, 1990). Dieser Effekt wird in Betracht gezogen, um die Unterschiede in der Stickstoffisotopenzusammensetzung zwischen eutrophen und oligotrophen

Gebieten des Ozeans zu erklären. Mit Ausnahme der Bereiche, in denen Stickstofffixierung stattfindet, ist der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in den Regionen am geringsten, welche die höchsten Nitratkonzentrationen aufweisen z. B. $-0,8\text{‰}$ (Atlantik), wogegen nährstoffarme Bereiche durch hohe $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gekennzeichnet sind z. B. $5,4\text{‰}$ (Atlantik) (WADA & HATTORI, 1976; Mino et al., 2002).

Da von einigen Bearbeitern Sapropel als moderne Analoge der Schwarzschiefer betrachtet werden (NIJENHUIS et al., 1995; THOMSON et al., 1999), können Folgerungen, die aus diesen rezenten bis subrezentem Beispielen gezogen werden, möglicherweise auf ältere Ablagerungen übertragen werden.

In modernen Sedimenten wird bei hohen Nitratkonzentrationen bevorzugt das leichtere Stickstoffisotop assimiliert, was zu geringeren Stickstoffisotopenwerten führt. Die Isotopenzusammensetzung von Stickstoff kann deshalb als verlässlicher Parameter für den Nutzungsgrad des Nitrats in der photischen Zone verwendet werden (ALTABET et al., 1991; FRANÇOIS et al., 1992; ALTABET & FRANÇOIS, 1994b; MINO et al., 2002). Deshalb sind die Sedimente, die sich entlang des äquatorialen Pazifiks, einer Region mit anhaltend hohem Nährstoffangebot und hoher Produktivität, an ^{15}N angereichert, gegenüber Regionen mit Nährstoffknappheit und geringer Produktivität (ALTABET & FRANÇOIS, 1994a). Nur in Regionen hoher Breite, in denen Nitrat häufig ist und nicht komplett genutzt wird, ist eine Stickstoffisotopenanreicherung zu erwarten (RAU et al., 1991). Weiterhin wird vermutet, dass isotopisch leichte Werte in oligotrophen Regionen durch die Assimilation von regeneriertem isotopisch leichtem Ammonium bedingt sein können (CHECKLEY & MILLER, 1989).

In spätpleistozänen mediterranen Sapropelhorizonten vorherrschend marinen Ursprungs fanden CALVERT et al. (1992b) mit $\delta^{15}\text{N}$ -Werten bis $0,3\text{‰}$ signifikant leichtere Stickstoffisotopenverhältnisse gegenüber den eingeschalteten Mergellagen, die nicht von einer Variabilität der Mischung mariner und terrestrischer organischer Materie mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen herrühren können. Unterschiede in der Ausdehnung und dem Typ postdiagenetischer Veränderungen schließen sie als Ursache aus. Sie vermuten dagegen ebenfalls Unterschiede in der Isotopenfraktionierung während der Nitrat- oder Stickstoffaufnahme. Ein hohes Angebot dieser Nährstoffe während der Sapropelbildung führt zu einer maximalen Isotopenfraktionierung und damit zu an ^{15}N relativ verarmtem organischem Stickstoff, einer anhaltenden hohen Produktion und damit einem hohen Fluss organischen Materials in den Ablagerungsraum während der Bildung dieser Fazies. Die zwischengeschalteten Mergelhorizonte zeichnen sich dagegen durch oligotrophe Bedingungen aus, was zu schwereren Stickstoffisotopenwerten führt, die aufgrund des hohen Nutzungsgrads eher das Verhältnis des Substrats reflektieren.

In marinen Schiefen des Camp Run Member der spätdevonischen New Albany Shales fanden CALVERT et al. (1996) in den laminierten Bereichen um bis zu 1,9‰ abgereicherte Stickstoffisotopenwerte gegenüber den bioturbaten Abfolgen. Sie interpretieren dies ebenfalls als Folge einer hohen Nährstofflieferung durch aufströmendes nitratreiches Tiefenwasser und der damit verbundenen geringen Nutzung des Substrats.

Eine Interpretation der leichten Isotopenwerte des Kellwasserhorizonts im Profil Budesheimer Bach als Folge einer geringen Nitratnutzung wären nach den oben angestellten Überlegungen nur unter phosphorarmen Bedingungen denkbar und deshalb eher mit erhöhten Phosphorgehalten in diesem Horizont aufgrund einer Phosphorretardierung in Beziehung zu setzen. Da aber ein Überangebot an Phosphor gegenüber Stickstoff vorgelegen haben muss, wie aus den N/P-Verhältnissen geschlossen werden kann, ist ein geringer Nutzungsgrad als Erklärung für die beobachteten leichten Isotopenwerte weitgehend ausgeschlossen.

Die Isotopensignatur von sedimentärem Stickstoff wird zwar als Tracer für die relative Nährstoffnutzung und das Nährstoffregime diskutiert (ALTABET & FRANÇOIS 1994b), daneben aber auch als Werkzeug zur Quantifizierung des Wechsels der Rate von Denitrifizierung und Stickstofffixierung (HAUG et al., 1998). In sauerstoffarmen Bereichen kann Denitrifikation die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der oberen Wassersäule signifikant verändern, was in der Regel zu einer Anreicherung führt (LIU & KAPLAN, 1989). Daneben werden nährstoffarme Gebiete des Ozeans, die leichte Stickstoffisotopenwerte aufweisen, auch dem Beitrag stickstofffixierender Cyanobakterien zugeschrieben (WADA & HATTORI, 1976; SAINO & HATTORI, 1980).

Die Produktivität der Ostsee basiert im Frühling auf der Nutzung von Nitrat, im Sommer dagegen auf Stickstofffixierung durch Cyanobakterien (STRUCK et al., 2000), was durch erniedrigte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte deutlich wird. Filamentöse diazotrophe Cyanobakterien in der Ostsee wachsen intensiv während des Sommers, wenn die Wassersäule eine Schichtung aufweist und das Oberflächenwasser eine Verarmung an gelöstem anorganischem Stickstoff zeigt. Infolge der Fähigkeit, Stickstoff zu fixieren, tragen Cyanobakterien substantiell zum Eintrag neuen Stickstoffs in eine zeitweilig stickstoffarme Umgebung bei. Dieser Stickstoffpool repräsentiert eine potentiell wichtige Stickstoffquelle für weitere Organismen in der Nahrungskette. Es gibt drei Hauptwege, auf denen fixierter Stickstoff in den marinen Stickstoffkreislauf eintreten kann: Aufnahme durch Zooplankton, Lysis von absterbenden Cyanobakterienzellen und Absonderung von gelösten stickstoffhaltigen Produkten. Die Studie zeigt weiterhin, dass während des frühen Stadiums der Cyanobakterienblüte neuer Stickstoff für die pelagische Nahrungskette durch die Freisetzung des kürzlich fixierten Stickstoffs bereitgestellt wird, wogegen im späten Stadium der Eintrag hauptsächlich durch Lyse der sich zersetzenden filamentösen Cyanobakterienzellen herrührt (OHLENDIECK et al., 2000).

RAU et al. (1987) beobachteten in kretazischen Wechselfolgen laminiertes und bioturbates Sedimente in den laminierten Bereichen leichtere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und führten sie auf einen höheren Anteil stickstofffixierender Organismen in diesen Schichten zurück, die eine leichtere Signatur gegenüber dem nitrat- und/oder ammoniumnutzenden Phytoplankton produzieren. Marine photosynthetische stickstofffixierende Mikroorganismen wie Cyanobakterien haben einen Wachstumsvorteil, wenn bei hoher Phosphorverfügbarkeit das Angebot an reaktivem Stickstoff knapp wird. Gegenüber anderem Phytoplankton sind sie jedoch benachteiligt, wenn ein ausreichendes Nährstoffangebot zur Verfügung steht, da zur Stickstofffixierung ein hoher Energieaufwand nötig ist (TYRRELL, 1999).

Die Kombination erhöhter N/P-Verhältnisse mit einer leichten Stickstoffisotopenzusammensetzung im Bereich des Kellwasserhorizonts im Profil Budesheimer Bach lässt bei ausreichender Verfügbarkeit von Phosphor auf stickstoffverarmte Bedingungen schließen. Unter diesen Verhältnissen hat stickstofffixierendes Phytoplankton einen Wachstumsvorteil, indem es den elementaren Stickstoff der Atmosphäre nutzt, der sich durch einen Isotopenwert von 0‰ auszeichnet. Dieser Mechanismus bietet eine zufriedenstellende Erklärung für die Veränderung der verschiedenen Parameter der Kellwasserabfolge.

SACHS & REPETA (1999) sehen in den geringen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten mediterraner Sapropel ebenfalls einen Zusammenhang mit dem Vorherrschen stickstofffixierender Cyanobakterien in nährstoffverarmten Gewässern und weisen auf die gute Übereinstimmung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit rezent gebildetem Phytoplankton im Mittelmeer hin. Die erhöhten Stickstoffisotopenwerte in den zwischengeschalteten TOC-armen Mergellagen erklären sie dagegen durch eine extensive diagenetische Alteration der Isotopenverhältnisse in der Gegenwart von Sauerstoff. Die Höhe der Isotopenanreicherung scheint dabei invers mit der Sauerstoffkonzentration des Bodenwassers in Verbindung zu stehen. Wenn Bodenwasser mit Sauerstoff angereichert sind wie z. B. in zirkumantarktischen Gewässern, dem zentraläquatorialen Pazifik oder im östlichen Mittelmeer, zeigen die Sedimente eine Anreicherung von bis zu 6‰ gegenüber den sich absetzenden oder suspendierten Partikeln. ALTABET (1988) konnte diese Beobachtung für die Sargasso See bestätigen. Unter geringen Sauerstoffgehalten wie z. B. im Arabischen Meer beträgt diese Anreicherung nur noch bis zu 4‰ $\delta^{15}\text{N}$. Unter anoxischen Bodenwässern kann nur eine Variation innerhalb 2‰ festgestellt werden. Sie schließen nun aus den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten der Pigmente des Phytoplanktons im Sapropel, die nahezu identisch mit denen des assoziierten Gesamtsediments sind, dass die Bodenwässer möglicherweise während der Bildung dieser Ablagerungen anoxisch gewesen sein könnten.

Auch für den Kellwasserhorizont im Profil Budesheimer Bach ist eine Verringerung der Differenz der Isotopenwerte zwischen der Porphyrinfraktion und dem Gesamtgestein gegenüber den unter-

und überlagernden Horizonten festzustellen, was die Annahme anoxischer Bedingungen nach obiger Theorie während der Bildung des Kellwasserhorizonts stützt.

Generell ist der primäre $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in Umgebungen mit hoher Produktivität und unter anoxischen Bedingungen von diagenetischen Umwandlungen aber nicht betroffen (ALTABET et al., 1999). Nur Gebiete mit geringem Fluss organischer Materie und deshalb auch geringem Gehalt an organischem Material im Sediment zeigen eine gewisse Verschiebung in Richtung angereicherter Isotopenwerte im Vergleich zum ursprünglichen Signal. So finden auch THUNELL et al. (2004), dass der Stickstoffisotopenwert des Sediments im Cariaco Becken, Venezuela, der mit ungefähr 3,5‰ ähnlich dem der absinkenden Partikel ist, für Gebiete mit geringem Sauerstoffgehalt und guter Erhaltung der organischen Substanz relativ gewöhnlich ist.

Die Kombination aus erniedrigten Stickstoffisotopenwerten im Bereich des Kellwasserhorizonts des Profils Budesheimer Bach mit erhöhten organischen Kohlenstoff- und auch Stickstoffgehalten bei gleichzeitig fast unveränderten Phosphorgehalten legt den Schluss nahe, dass nur Stickstofffixierung für die beobachteten Isotopenwerte verantwortlich sein kann, da Phosphor im Gegensatz zu Stickstoff in hohen Konzentrationen in der Wassersäule, bedingt durch eine hohe Regenerationsfähigkeit unter sauerstoffarmen Bedingungen, für die Primärproduktion in ausreichender Menge zur Verfügung gestanden haben muss. Die unter dieser Voraussetzung geringe Regenerationsfähigkeit von Stickstoff aus dem Sediment bietet stickstofffixierenden Organismen somit einen Selektionsvorteil. Anhand des Probenmaterials des Profils Kowala kann dagegen eine Korrelation zwischen Stickstoffisotopenwerten und Stickstoffgehalten nicht festgestellt werden. Wie bereits aus dem Profil (Abb. 37) deutlich wird, ist hier keine Abhängigkeit gegeben, sondern es ist eine breite Streuung der Daten zu verzeichnen. Die geochemische Analyse deckt sich hier mit dem geologischen Befund in der Art, dass das Profil Kowala keine deutlich ausgeprägten Kellwasserhorizonte aufweist (Abb. 51).

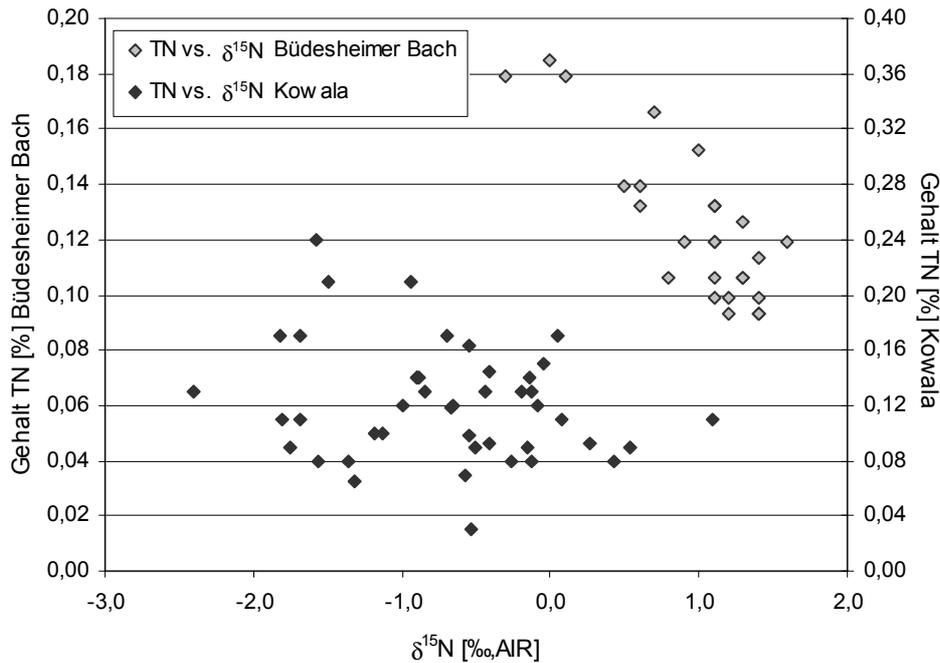


Abb. 51: Korrelation zwischen Stickstoffisotopenwerten und Stickstoffgehalten der Profile Budesheimer Bach (graue Symbole) und Kowala (schwarze Symbole). Das Profil Budesheimer Bach zeigt eine deutlich negative Korrelation zwischen den beiden Parametern.

Die Stickstoffisotopenwerte der analysierten Porphyrinfraktionen, die gegenüber dem Gesamtgestein eine noch weitere Abreicherung zeigen, unterstreichen die Vermutung, dass stickstofffixierende Organismen maßgeblich zum Stickstoffgehalt bzw. der Stickstoffisotopenzusammensetzung des Sediments beigetragen haben.

Nach Modellierungen von KUIJPER et al. (2004, im Druck) hat Recycling, welches mit einer Erhöhung des Nährstoffzustands des Systems einhergeht, einen destabilisierenden Effekt auf die Dynamik der Nahrungskette aufgrund der Nachlieferung mineralisierter Nährstoffe. Sie schlussfolgern aus ihren Simulationen, dass das Konzept einer Nährstofflimitation aufgrund nur eines Elements im Zusammenhang mit Ökosystemen nicht anwendbar ist.

Diese Annahme stimmt gut mit der aus dem Profil Budesheimer Bach abgeleiteten Nährstoffsituation und der Vermutung von Eutrophierungsprozessen als Ursache für die Extinktionsereignisse zur Zeit der Ablagerung des Kellwasserhorizonts überein. In diesem Profil stellt Phosphor den limitierenden Nährstoff dar, dessen gesteigerte Verfügbarkeit durch Stickstofffixierung kompensiert wird, was zur Ablagerung organisch reicher Sedimente führt.

Es bestehen zwei unterschiedliche Modellvorstellungen, die eine Erklärung für das Auftreten von TOC-reichen Ablagerungen, wie sie die Kellwasserhorizonte der beiden beprobten Profilserien darstellen, bieten. Eine Möglichkeit liegt in einem erhöhten Erhaltungspotential von organischer Materie unter anoxischen Bedingungen. Eine zweite Erklärung ist durch einen erhöhten Kohlenstofffluss in den Sedimentationsraum gegeben, welcher durch eine gesteigerte Primärproduktion im Oberflächenwasser erreicht wird und die Entwicklung anoxischer Bedingungen zur Folge hat (DEMAISON & MOORE, 1980; JENKYN, 1980; ARTHUR et al., 1984; CANFIELD, 1989, 1994; PEDERSEN & CALVERT, 1990; CALVERT et al. 1992a; GANESHAM et al., 1999; NIJENHUIS et al., 1999). Anhand der bearbeiteten Profile lässt sich jedoch keine endgültige Aussage treffen, welche der beiden Modellvorstellungen für die Erklärung der Entstehung der TOC-reichen Ablagerungen herangezogen werden kann. Es deutet sich jedoch an, dass anoxische Bedingungen vorgelegen haben, welche eine gesteigerte Phosphorgeneration aus dem Sediment ermöglichten und damit die Voraussetzung für eine erhöhte Primärproduktion boten. Auf der anderen Seite lieferte diese wiederum einen hohen Fluss absinkender organischer Materie, welcher die Voraussetzung für eine Bildung TOC-reicher Ablagerungen darstellt (DE LANGE & TEN HAVEN, 1983). Der Abbau des organischen Materials beeinflusst einen eventuell vorhandenen Sauerstoffgehalt stark. Ohne anhaltende Sauerstoffzufuhr kann der Abbauvorgang stark gehemmt sein oder auf anderen dissimilatorischen Pfaden verlaufen (BAKER & LOUDA, 1986; LEE, 1992; CANFIELD, 1994).

CAPLAN et al. (1996) sehen in leichteren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten ebenfalls eine zunehmende Eutrophierung des Oberflächenwassers. Die daraus resultierende erhöhte Primärproduktion führt zu einem größeren Fluss organischer Substanz zum Ozeanboden und damit zur Bildung TOC-reicher Tonsteine, was sich wiederum auch auf die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung auswirkt.

Während der Ablagerung des Kellwasserhorizonts im Profil Budesheimer Bach wird eine ausgeprägte positive $\delta^{13}\text{C}$ -Exkursion registriert (ohne Abbildung, frdl. mdl. Mitt. OSTERTAG-HENNING). Sie kann durch die beobachtete vermehrte Ablagerung organischer Materie erklärt werden, die durch den andauernden Entzug von leichtem organischen Kohlenstoff den verbleibenden Restpool an isotopisch schwerem Kohlenstoff anreichert (vergleiche ARTHUR et al., 1985; JOACHIMSKI, 1997; KUMP & ARTHUR, 1999).

Nach SCHWENNIKE et al. (2000) stellt organische Materie die Hauptquelle für Phosphor neben klastischem kontinentalem Eintrag dar. Ob die im Profil Budesheimer Bach beobachtete erhöhte Verfügbarkeit des Phosphors durch eine gesteigerte Verwitterungsrate oder durch effektiveres Recycling bedingt war, kann anhand der zur Verfügung stehenden Daten nicht exakt geklärt werden, obwohl die Erhöhung der N/P-Verhältnisse eher für Letzteres sprechen. Wahrscheinlich greifen aber unter Einbeziehung der Größe der Ausgangsreservoirs von Stickstoff und Phosphor mehrere Prozesse ineinander, was schließlich zu einer veränderten Nährstoffsituation führt. Es wird

anhand der beprobten Profile weiterhin deutlich, dass für eine Interpretation der Datensätze nicht unbedingt die Absolutwerte der relativen Elementverhältnisse zueinander ausschlaggebend sind, sondern vielmehr die Veränderungen dieser über die gesamte Profilabfolge, in Kombination mit dem geologischen Befund.

5.3.3 Klimatischer Einfluss auf Produktivität und Isotopenzusammensetzung

Die in der Literatur vielfach in Betracht gezogene globale Abkühlung als Hauptverursacher des Extinktionsereignisses (COPPER, 1986) soll im Folgenden diskutiert werden. Es wird angenommen, dass der ozeanische Stickstoffgehalt während glazialer/interglazialer Zeiträume oszilliert, in der Weise, dass Stickstoff während der Glaziale nachgeliefert wird, aber verloren geht, wenn sich die Vereisung zurückzieht (MCELROY, 1983).

HOLMES et al. (1997) fanden in den bis zu 180 ka Jahren alten Sedimenten des Angola Beckens in Ablagerungen während glazialer Intervalle erniedrigte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit einer Differenz bis zu 0,7‰, die mit einer erhöhten Produktivität gegenüber den Interglazialen einhergingen. Auch GANESHARAM et al. (2000) ermittelten während glazialer Zeitabschnitte eine um 2-3‰ leichtere Stickstoffisotopenzusammensetzung gegenüber den Interglazialen und führen diese auf einen Rückgang der Denitrifikation zurück. Daraus würde ein Anstieg der Nitratkonzentration im Ozean resultieren, was zu einer erhöhten Primärproduktion führen würde.

Während der Glaziale geht die Denitrifikation und die Phosphogenese zurück, was zu einer Anreicherung von Nitrat und Phosphat im marinen Bestand führt. Dabei ist der Anstieg der Phosphorgehalte geringer und weniger schnell gegenüber den Stickstoffgehalten, was zu erhöhten N/P-Verhältnissen in der Wassersäule führt. Dieser Anstieg verlagert den ökologischen Vorteil von stickstofffixierenden Organismen auf nichtstickstofffixierende Algen. Möglicherweise ist deshalb die Stickstofffixierung während der Glaziale infolge der Phosphorlimitation geringer. Diese Annahme deckt sich auch mit der Beobachtung, dass Stickstofffixierung bei eisengesättigten Bedingungen durch die verfügbaren Konzentrationen an Phosphor limitiert sein kann (GANESHARAM et al., 2002). Im Cariaco Becken, Venezuela fanden HAUG et al. (1998) während der Glaziale sogar eine leicht erhöhte Stickstoffisotopenzusammensetzung gegenüber den Interglazialen; sie liess sich jedoch nicht auf verringerte Beiträge stickstofffixierender Bakterien zurückführen.

Der Befund einer erniedrigten Stickstoffisotopenzusammensetzung während der Glaziale sowie die Anreicherung organischer Materie stimmt mit den am Profil Budesheimer Bach ermittelten Daten überein, wobei sich die verringerten Isotopenwerte, wie oben diskutiert, auf stickstofffixierende Organismen zurückführen lassen. Darüber hinaus sind in diesem Profil zur Zeit der Ablagerung des Kellwasserhorizonts erhöhte N/P-Verhältnisse im Sediment zu finden, was, wie oben bereits beschrieben, für eine Phosphorabreicherung aus dem Sediment und entsprechende Verfügbarkeit in

der Wassersäule spricht. Ein Zusammenhang der Bildung des Kellwasserhorizonts mit einer globalen Abkühlung wird aus diesen Gründen als eher unwahrscheinlich angesehen, zumal sich die am Beispiel des Profils Budesheimer Bach diskutierte Entwicklung und die sich daraus ergebenden Konsequenzen am Profil Kowala weit weniger deutlich nachzuvollziehen sind, wie durch die Gegenüberstellung der Stickstoffisotopenverhältnisse des Gesamtgesteins verdeutlicht werden kann (Abb. 52). Als Ursache hierfür kann aber auch die nicht klare Ausprägung der anhand von Biostratigraphie definierten Kellwasserhorizonte und die Variation der Lithologien der beiden Serien angeführt werden (vergleiche JOACHIMSKI et al., 2001).

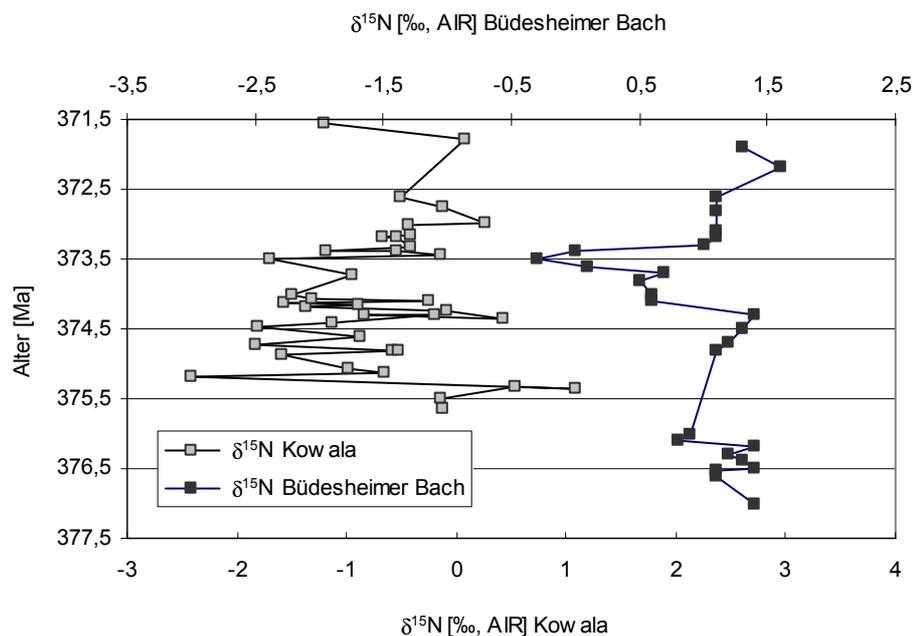


Abb. 52: Gegenüberstellung der Entwicklung der Stickstoffisotopenverhältnisse der beprobten Profile Budesheimer Bach und Kowala. Die im Profil Budesheimer Bach aufgezeigte Entwicklung ist im Profil nur undeutlich nachzuvollziehen.

5.4 Langfristige Entwicklungen der Nährstoffsituation im Paläozoikum

Der Datensatz zur Identifizierung langfristiger Entwicklungen der Nährstoffsituation im Verlauf des Paläozoikums zeichnet sich infolge der Vielzahl der Probenlokalitäten durch eine größere Heterogenität aus. Die zeitliche Auflösung ist relativ gering, so dass Schwankungen nicht im Detail erfasst werden können. Eine höhere Variationsbreite der Daten lässt sich durch die vielfältigen Ablagerungsbedingungen erklären, die trotz annähernder Zeitgleichheit vorliegen können. Dies muss bei der Interpretation Berücksichtigung finden und kann durch eine Fokussierung auf übergeordnete Trends erreicht werden.

Nach Ansicht von RUTTENBERG (1994) können über kurze Zeiträume hinweg eine Vielzahl an Faktoren entweder einzeln oder gemeinsam die marine biologische Produktivität limitieren, wogegen während geologischer Perioden der Phosphoreintrag bedingt durch Erosion kontinentaler Kruste und Eintrag über Flüsse als einzige signifikante Quelle (DEANGELIS, 1992) die alleinige Limitierung der Produktivität darstellt.

Ein von GUIDRY & MACKENZIE (2003) anhand experimenteller Daten entwickeltes Modell zur Apatitverwitterung lässt vermuten, dass die während des Phanerozoikums für die Verwitterung zur Verfügung gestandene Oberfläche magmatischer Gesteine und die durchschnittliche globale Temperatur wichtige Faktoren zur Bestimmung der Höhe der Phosphorverwitterung durch Auflösung des Apatits waren. Gegenüber dem heutigen Phosphorfluss, der sich aus der Verwitterung des Apatits ergibt, war nach den Kalkulationen der Autoren vom frühen Kambrium bis zum mittleren Karbon mit einem erhöhten Fluss zu rechnen, der allerdings eine abnehmende Tendenz zeigt. Ab dem mittleren Karbon und während des Perms ist ein weiterer Rückgang zu verzeichnen, so dass an der Permokarbondgrenze nur noch ein Phosphorverwitterungsfluss von 20% des heutigen Wertes angenommen wird.

Die Präzipitation von Phosphor als Kalziumfluorapatit in Sedimenten mit einem hohen Anteil an organischer Materie stellt dagegen eine bedeutende Form des Phosphorentzugs aus dem biologischen System dar (KARL et al., 2002). Aber auch hydrothermale Prozesse, bei denen gelöstes Phosphat in Kopräzipitation mit Eisenoxihydroxiden ausgefällt wird, tragen zu einem Entzug von Phosphor aus dem ozeanischen Budget bei (WHEAT et al., 1996).

Eine signifikante Verringerung der Phosphorverfügbarkeit führt zu einem entsprechenden Rückgang der marinen Produktivität und damit, bleiben alle anderen Faktoren konstant, zu einer verminderten Einbettung von organischem Kohlenstoff im Sediment. Diese veränderten Bedingungen wirken sich auch auf den Partialdruck des Sauerstoffs und des Kohlendioxids der Atmosphäre aus (BERNER, 1989; BERNER & CANFIELD, 1989). Deshalb ist das Wissen um das Ablagerungsverhalten des Phosphors nicht nur für das Verständnis des geochemischen Phosphorkreislaufs wichtig, sondern auch für die Kreisläufe des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Schwefels (INGALL et al., 1993; VAN CAPPELLEN & INGALL, 1996).

Bei einem Plot der C/P-Verhältnisse ist keine Korrelation der beiden Parameter zu verzeichnen, sondern es ist eine deutliche Entkopplung beider Elemente festzustellen. Beim Vergleich mit dem C/P-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (REDFIELD et al., 1963) kann für etwa die Hälfte der Proben eine relative Anreicherung von Phosphor gegenüber organischem Kohlenstoff festgestellt werden (Abb. 53). Auch unter Berücksichtigung der Lithologie z. B. in Form des Karbonatgehalts ergibt sich keine Beziehung der Parameter zueinander (ohne Abbildung). Da es sich um einen sehr heterogenen

Probensatz handelt, bei dem eine Vielzahl an Probenlokalitäten und unterschiedlichen Zeitabschnitten gemeinsam betrachtet wird, kann angenommen werden, dass die Ablagerung unter verschiedenen Redoxbedingungen stattfand, was Einfluss auf die überlieferten TOC/TP-Verhältnisse nahm.

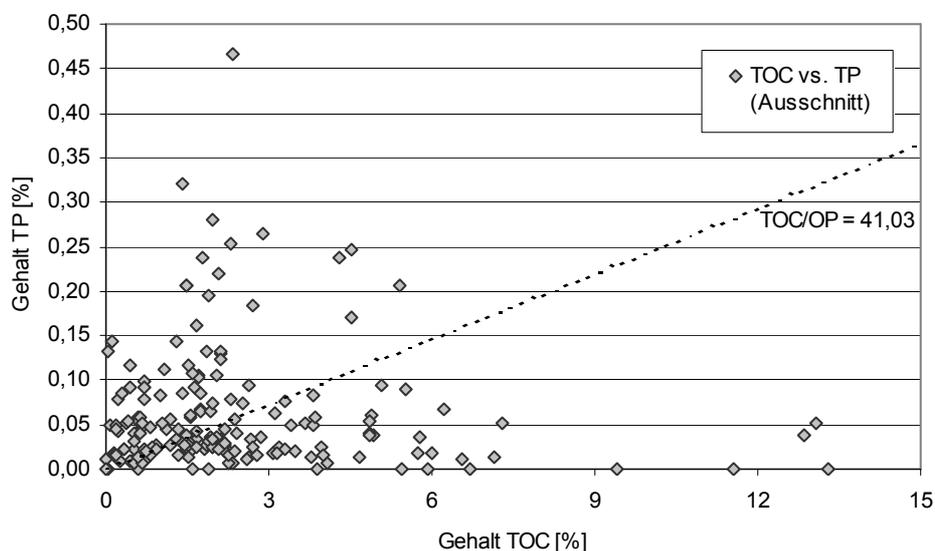


Abb. 53: Plot von TOC gegen TP aller beprobten Gesamtgesteine; im Gegensatz zu TOC gegen TN (Abb. 56) ist keine Korrelation der Gehalte festzustellen. Die unterbrochene Linie repräsentiert das TOC/OP-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (REDFIELD et al., 1963).

Wie im vorherigen Kapitel bereits erläutert, leiten INGALL et al. (1993), INGALL & JAHNKE (1994) und INGALL & JAHNKE (1997) aus erhöhten C/P-Verhältnissen sauerstofflimitierte bis anoxische Bedingungen ab, die eine bevorzugte Regeneration von Phosphor aus dem Sediment zur Folge haben. Diese Möglichkeit könnte für den Teil des Probensatzes zutreffen, der sich unterhalb der Linie befindet, die das TOC/OP-Verhältnis durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean von 41,03% bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe repräsentiert.

Ein Eintrag an Landpflanzenmaterial würde ebenfalls zu einer deutlichen Erhöhung der C/P-Verhältnisse führen, da dieses Werte von 300 bis 2000 aufweist (RUTTENBERG & GOÑI, 1997b), kann aber für das vorliegende Probenmaterial anhand der durchgeführten Biomarkeranalytik weitgehend ausgeschlossen werden.

Eine Möglichkeit, die demgegenüber zu geringen C/P-Verhältnissen führt, kann eine bevorzugte relative Abreicherung organischen Kohlenstoffs und/oder ein detritischer oder allochthoner anorganischer Phosphoreintrag durch adsorbierte oder mit Eisenoxiden assoziierten Phosphorverbindungen sein, was aufgrund der Annahme einer gesteigerten Verwitterungsrate

denkbar wäre. Eine weitere Erklärung würde ein erheblicher Beitrag bakterieller Materie zur Gesamtmasse der organischen Substanz bieten, da diese Organismen C/P-Verhältnisse von 7 bis 80 aufweisen (RUTTENBERG & GOÑI, 1997b).

Der Eintrag an nicht organisch gebundenem Phosphor wie biogenem Apatit aus Conodonten, welcher für Schwarzschiefer aufgrund der geringen in diesem Sedimenttyp enthaltenen Anzahl an derartigen Organismen jedoch vernachlässigbar ist (frdl. mdl. Mitt. Aboussalam), oder Fischzähnen (SLOMP et al., 2002) würde ebenfalls eine Erniedrigung des C/P-Verhältnisses bewirken.

Die folgende Abbildung verdeutlicht, dass die Gehalte an Stickstoff und Phosphor ebenfalls nicht miteinander korrelieren (Abb. 54). Die Elemente werden nicht in gleichen Verhältnissen an- bzw. abgereichert. Für viele der gemessenen Proben ist eine relative Anreicherung an Phosphor gegenüber Stickstoff festzustellen, da sie sich oberhalb der Linie, die das ON/OP-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean repräsentiert, befinden. Als Erklärung hierfür kann eine hohe Phosphorretardierung im Sediment, wie sie bevorzugt unter oxischen Bedingungen stattfindet, herangezogen werden, was aber wenig wahrscheinlich ist, und/oder ein allochthoner anorganischer Phosphoreintrag bedingt durch eine erhöhte Verwitterungsrate. Daneben ist auch eine relative Abreicherung von Stickstoff aus den abgelagerten Sedimenten durch Degradation als Ursache zu nennen. Diese Beobachtung stimmt mit der potentiell gegebenen Möglichkeit des Abbaus organischer Substanz überein.

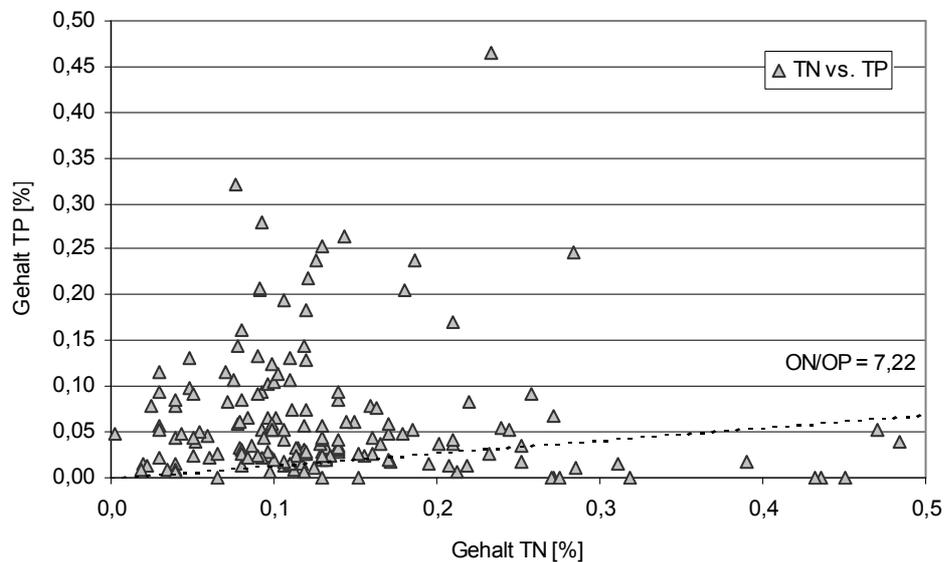


Abb. 54: Plot von TN gegen TP aller beprobten Gesamtgesteine; es ist keine Korrelation der Gehalte festzustellen. Die unterbrochene Linie repräsentiert das ON/OP-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (REDFIELD et al., 1963).

Untersuchungen an Stationen des Südatlantiks, Indischen und Pazifischen Ozeans von ANDERSON & SARMIENTO (1994) zeigen, dass zwischen 1000m und 3000m möglicherweise sedimentäre Denitrifikation das molare N/P-Nutzungsverhältnis auf 12 ± 2 reduziert.

Tyrrel & Law (1997) konnten an rezenten marinen Wasserproben zeigen, dass die von ihnen beobachteten niedrigen anorganischen N/P-Verhältnisse von ungefähr 2-3 aufgrund einer Abreicherung des Stickstoffs und nicht durch eine Anreicherung des Phosphors entstanden. Da derartige Verhältnisse im Phytoplankton noch nicht nachgewiesen wurden und rezentes Flusswasser generell ein höheres Nitrat/Phosphor-Verhältnis als das Redfield-Verhältnis aufweist, muss ein Prozess der Stickstoffabreicherung wie die Denitrifikation für die erfassten niedrigen Verhältnisse verantwortlich sein. Dieser Prozess, bei dem durch anaerobe Zersetzung denitrifizierender Bakterien molekularer Stickstoff gebildet wird, findet eher in an Sauerstoff verarmten Gebieten statt, kann aber auch in oxischer Umgebung innerhalb anoxischer Mikrobereiche in partikulärer Substanz auftreten. Sie ist in der offenen Wassersäule in Küstengebieten und im offenen Ozean ebenso wie im Sediment beobachtet worden. Dieser Vorgang würde auch eine Auswirkung auf die Isotopenzusammensetzung des Stickstoffs zeigen.

Der Auftrag des organischen Kohlenstoffgehalts gegen den Gesamtstickstoffgehalt kann nach HEDGES et al. (1986) genutzt werden, um den Beitrag an allochthonem adsorbiertem anorganischem Stickstoff an der Gesamtmasse des enthaltenen Stickstoffs zu bestimmen. Der Plot von TOC gegen TN von 297 untersuchten Gesamtgesteinsproben zeigt im Gegensatz zu den C/P-Verhältnissen eine relativ gute positive Korrelation von $R^2 = 0,62$. Da die Gerade nicht durch den Ursprung verläuft, ist nach MÜLLER (1977) und STEIN & RACK (1995) ein durchschnittlicher Anteil von 0,045% anorganischem Stickstoff möglicherweise in Form von an Tonmineraloberflächen adsorbiertem Ammonium (siehe SCHOLTEN, 1991) an den Gesamtstickstoffgehalten der Proben zu vermuten (Abb. 55).

Generell muss ein Anteil an anorganischem Stickstoff nicht zwangsläufig aus allochthonem Eintrag herrühren, sondern kann aus der bakteriellen Degradation der enthaltenen organischen Substanz selber stammen (SWEENEY & KAPLAN, 1980; BARTH et al., 1996). So nehmen z. B. auch SWEENEY & KAPLAN (1980) an, dass das im Porenwasser gelöste Ammonium in Sedimentproben des Santa Barbara Beckens aus der bakteriellen Degradation organischer Substanz stammt. Die Isotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins sollte hierdurch im Fall eines geschlossenen Systems jedoch kaum beeinflusst werden. VELINSKY et al. (1991) haben bei einem Vergleich der Isotopenzusammensetzung des im Porenwasser enthaltenen Ammoniums mit dem verbleibenden organischen Material keine Fraktionierungen feststellen können. Auch Studien von PANG & NRIAGU (1976), die an limnischen Sedimenten des Lake Ontario durchgeführt wurden zeigen, dass Isotopeneffekte, die mit der Mineralisation organischer Stickstoffverbindungen assoziiert sind, nur als geringfügig zu bezeichnen sind.

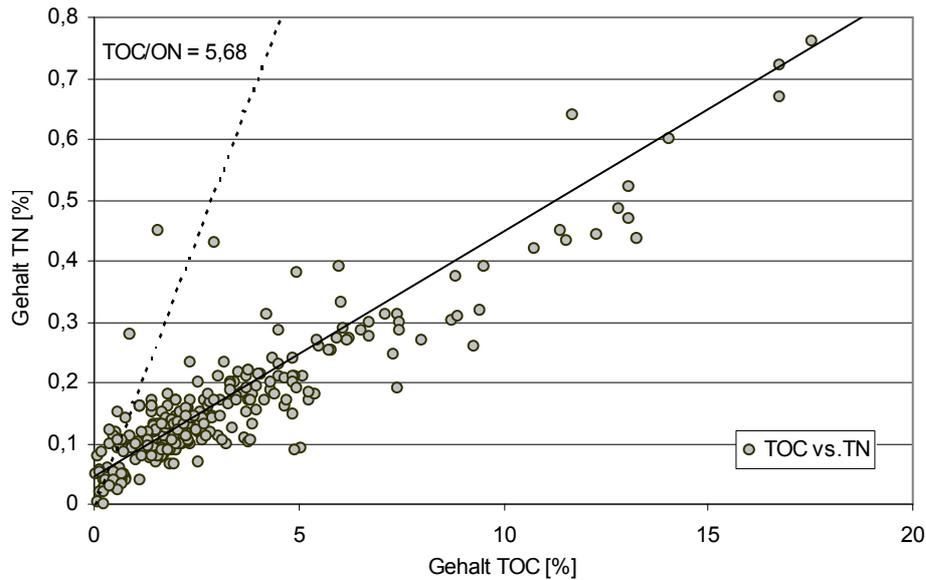


Abb. 55: Plot von TOC gegen TN aller beprobten Gesamtgesteine mit einer Korrelation von $R^2 = 0,62$. Der Schnitt mit der Ordinate bei 0,045 liefert einen Hinweis auf einen durchschnittlichen Eintrag an allochthonem anorganischem Stickstoff. Die unterbrochene Linie repräsentiert das TOC/ON-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (BROECKER & PENG, 1982).

In dieser Studie wird keine Differenzierung zwischen anorganischem und organischem Stickstoff getroffen, so dass ein positiver Schnitt der Ordinate als allochthoner Eintrag zu werten ist. Da es sich um einen probenübergreifenden Plot handelt, kann nicht für jede einzelne Probe ein Fremdeintrag von exakt 0,045% angenommen werden, sondern es kann nur festgestellt werden, dass bei der Mehrheit der Proben mit einem geringen Anteil an eingetragenen Stickstoff gerechnet werden muss, was auch auf die Stickstoffisotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins Einfluss nehmen kann.

Ein Vergleich mit dem durchschnittlichen TOC/TN-Verhältnis von Weichteilgewebe marinen Phytoplanktons (BROECKER & PENG, 1982) zeigt im Probenmaterial eine relative Abreicherung des Stickstoffs gegenüber organischem Kohlenstoff, wobei die beiden Parameter aneinander gekoppelt bleiben.

Aus der folgenden Abbildung (Abb. 56) lässt sich aber ersehen, dass diese Veränderung der TOC/TN-Verhältnisse nicht mit einer Fraktionierung der Stickstoffisotope einhergeht.

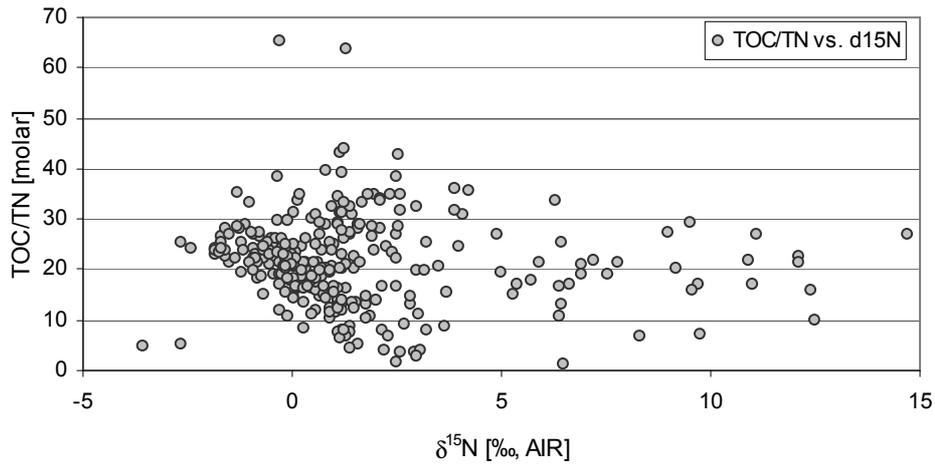


Abb. 56: Der Plot der TOC/TN-Verhältnisse der Gesamtgesteine gegen ihre $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zeigt keine Beziehung, die auf eine bevorzugte Abreicherung des leichteren Isotops bei Verringerung des Stickstoffgehalts schließen ließe.

Der Plot der Stickstoffgehalte der Gesamtgesteinsproben gegen die Stickstoffisotopenzusammensetzung des Gesamtgesteins zeigt ebenfalls keine Beziehung der Parameter zueinander, anders als bei Reifeprozessen, wo durch die bevorzugte Abspaltung des leichteren Stickstoffisotops das verbleibende Material an ^{15}N angereichert wird, was zu einem reziproken Verhältnis des Stickstoffgehalts zur Stickstoffisotopenzusammensetzung führt (vergleiche BECHTEL & PÜTTMANN, 1997; SUCHI & OSTERTAG-HENNING, 2002) (Abb. 57).

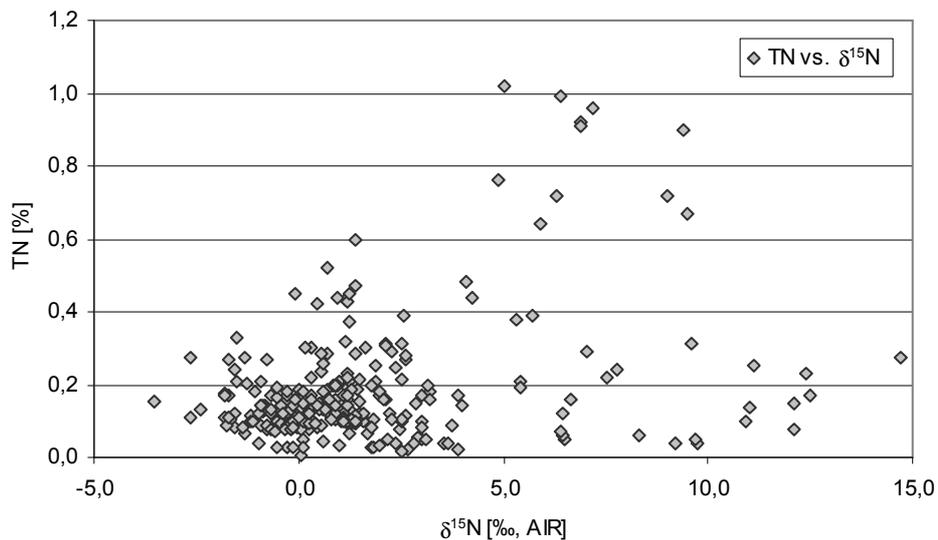


Abb. 57: Der Plot der Stickstoffgehalte des Gesamtgesteins gegen die Stickstoffisotopenwerte des Gesamtgesteins weist keine Korrelation auf, so dass Artefaktbildung im Verlauf der Diagenese ausgeschlossen werden kann.

Artefaktbildung im Verlauf der Diagenese kann daher ausgeschlossen werden. In diesem Fall würden Proben mit hohen Stickstoffgehalten bevorzugt leichte Stickstoffisotopenzusammensetzungen aufweisen bzw. Proben mit geringen Gehalten an Stickstoff würden überwiegend schwere Isotopenwerte besitzen. Es lässt sich jedoch erkennen, dass die Variabilität der Stickstoffgehalte in an ^{15}N angereicherten Proben größer ist. HIGGINSON et al. (2003) nutzen einen gleichartigen Plot, um zu zeigen, dass der beobachtete Eintrag an anorganischem Stickstoff nicht aus der Dekomposition von terrigenem organischen Material stammt.

Bisherige Studien der Stickstoffisotopenzusammensetzung von Sedimenten und Sedimentgesteinen verschiedener Perioden der Erdgeschichte liegen nur von sehr heterogenem, oft thermisch alteriertem Probenmaterial vor, das außerdem vor der Analyse unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren ausgesetzt war. Hieraus erklärt sich die zum Teil auftretende große Variationsbreite der ermittelten Stickstoffisotopenwerte einiger Datensätze (Abb. 58).

Die Behandlung des Probenmaterials mit nichtoxidierenden Säuren wie Flusssäure oder Salzsäure zum Zweck der Kerogenkonzentratherstellung oder Dekarbonatisierung des Probenmaterials kann eine Veränderung des Isotopenwerts zur Folge haben. Es lässt sich dabei aber nicht voraussagen, ob dies zu einer Erhöhung oder Verringerung des Isotopenverhältnisses führt, wodurch die Nutzung eines Korrekturfaktors verhindert wird. Auch der sich ergebende Betrag der Stickstoffisotopenänderung ist variabel (SUCHI & OSTERTAG-HENNING, 2002). Die Datensätze von STIEHL & LEHMANN (1980) und CAPLAN et al. (1996), bei denen unbehandeltes bzw. unreifes Material verwendet wurde, stimmen gut zu dem in dieser Studie erhobenen Datensatz überein. Die von RIGBY & BATTIS (1986) untersuchten Ölschiefer weisen demgegenüber eine starke Streuung der Daten auf und zeigen nur eine partielle Übereinstimmung mit den in dieser Studie gewonnenen Daten. Eine ebenfalls hohe Variationsbreite zeigen auch die Proben von RAU et al. (1993) und JENKYN et al. (2001), was möglicherweise auf die Dekarbonatisierung zurückzuführen ist. Für diese Zeitscheibe wurden in der vorliegenden Studie keine Datensätze erhoben, stichprobenartige Untersuchungen von unreifen toarischen Gesteinen der Hilsmulde weisen aber Stickstoffisotopenwerte von 2,3‰ bis 2,6‰ auf (frdl. schr. Mitt. OSTERTAG-HENNING). Die Werte von CHICARELLI et al. (1993) repräsentieren neben dem Sedimentgestein auch Stickstoffisotopendaten von Porphyrienen, die das primäre Signal überliefern und somit als zuverlässig zu bezeichnen sind. Aus der Kompilation der Daten lässt sich ablesen, dass es im Verlauf des Paläozoikums offensichtlich einen Trend zu schwereren Stickstoffisotopenwerten gibt. Dieser wird mit Beginn des Mesozoikums abrupt unterbrochen, da hier wieder sehr leichte Werte auftreten. Allerdings werden diese Daten nur durch eine Lokalität repräsentiert, so dass weitere Datenerhebungen nötig sind, um gesicherte Aussagen treffen zu können.

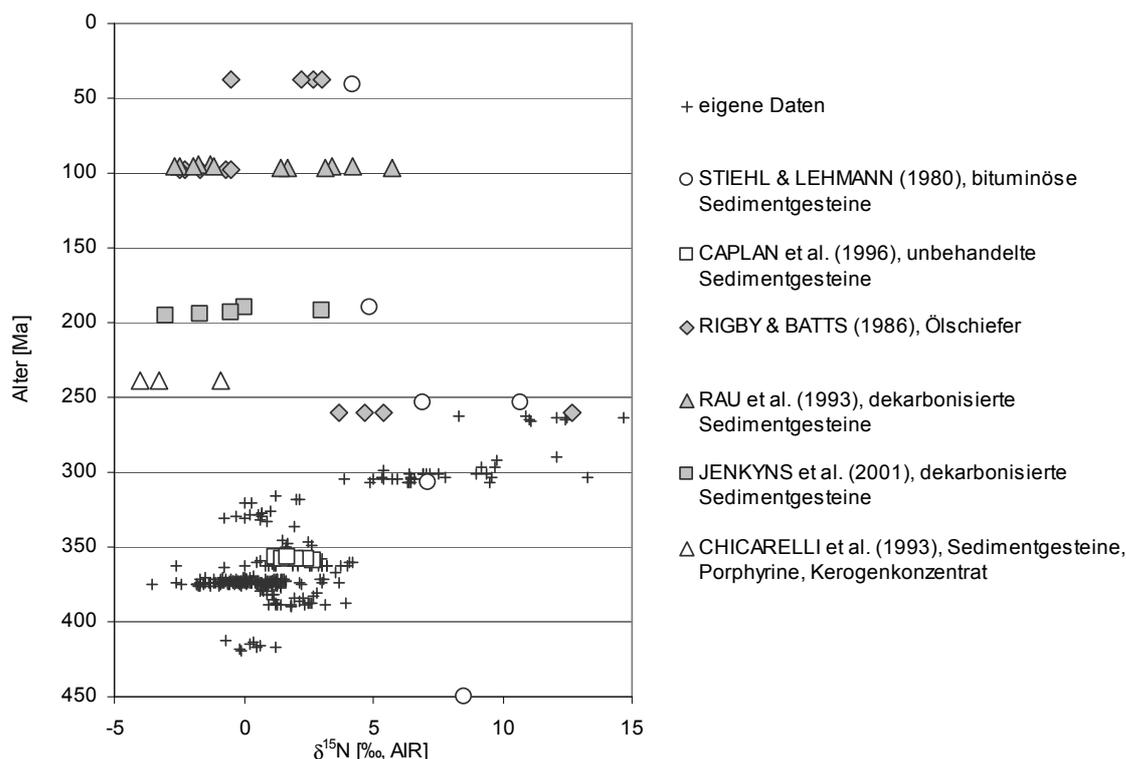


Abb. 58: Bisher veröffentlichte Stickstoffisotopendaten unterschiedlich aufbereiteter mariner Gesteine bzw. Gesteinsfraktionen und eigene Daten. Graue Symbole: chemisch vorbehandeltes oder reifes Material, bei dem eine artifizielle Veränderung der Stickstoffisotopenverhältnisse nicht ausgeschlossen werden kann.

Ein wichtiger Parameter für die Interpretation der Nährstoffsituation des Paläozoikums ist die Entwicklung der Stickstoffisotopenzusammensetzung im Verlauf dieser Ära. Um eine sinnvolle Deutung des in dieser Studie beobachteten Trends, dass das Gesamtgestein mit geringer werdendem Probenalter zunehmend schwerere Isotopenwerte aufweist, vornehmen zu können, muss zunächst der Einfluss des Faktors der Stickstoffisotopenentwicklung der Atmosphäre im Verlauf der Erdgeschichte abgeklärt werden.

Ein von TOLSTIKHIN & MARTY (1998) entwickeltes Modell für die Evolution von leichten Edelgasen und Stickstoff des Systems Erde/Atmosphäre von der Erdakkretion bis heute zeigt, dass nach Bildung der Erdatmosphäre der Stickstoffisotopenwert der Atmosphäre zunächst um 2,5‰ gegenüber dem heutigen Wert durch Entweichen des zuvor im System Erde/Atmosphäre gefangenen an ^{15}N verarmten Stickstoff angereichert war. Eine anschließende Ausgasung von an ^{15}N verarmtem Mantelstickstoff und die Wiederaufbereitung von Oberflächenstickstoff erlaubte diesem Element seine Abreicherung, bis es den heutigen Wert von 0‰ erreichte. Auch BEAUMONT & ROBERT (1999) fanden keinen realistischen geologischen Mechanismus, der zu einer fortschreitende Anreicherung von ^{15}N im atmosphärischen Stickstoffreservoir führen würde.

Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Atmosphärenentwicklung, die nach TOLSTIKHIN & MARTY (1998) kaum mit einer Veränderung der Stickstoffisotopenverhältnisse einhergeht, nicht für den beobachteten Anstieg der Stickstoffisotopenzusammensetzung im Verlauf des Paläozoikums verantwortlich gemacht werden kann.

Als weiteres Indiz für einen annähernd gleichbleibenden Stickstoffisotopenwert der Atmosphäre werden die Isotopenwerte von weiteren 130 Proben, bestehend aus terrestrischem Material, hauptsächlich Kohlen, gewertet (frdl. mdl. Mitt. OSTERTAG-HENNING) (Abb. 59).

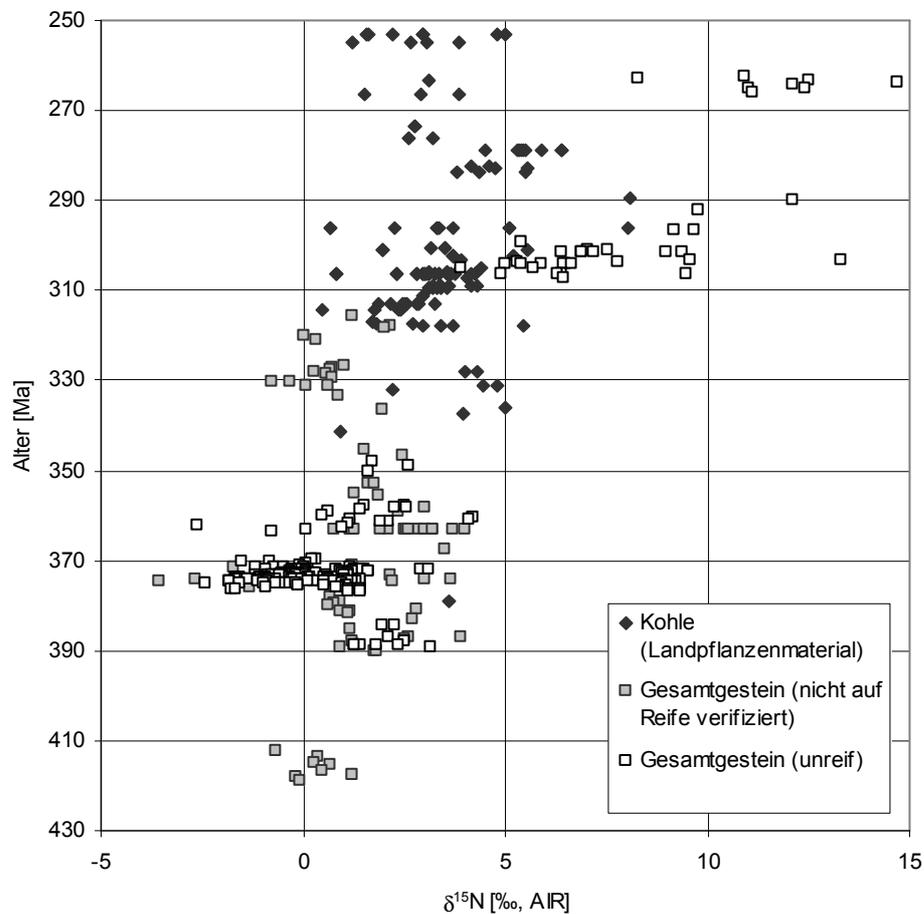


Abb. 59: Kompilierung der gemessenen Isotopenverhältnisse aller Gesamtgesteinsproben; offene Symbole: unreifes Material (durch Biomarkeranalysen, Vitrinitreflektion und CAI verifiziert); gefüllte Symbole: nicht auf Reife überprüfetes Material; Rauten: Kohleproben.

Im Gegensatz zu den marinen Proben zeigen sie keinen Trend der Stickstoffisotopenzusammensetzung über die Zeit sondern variieren von 0,49‰ bis maximal 8,10‰. Die mittleren Isotopenwerte liegen bei 3,6‰. Es lässt sich feststellen, dass gerade bei den jüngeren terrestrischen Proben nicht so hohe Stickstoffisotopenwerte erreicht werden, wie es bei den auf ihre Reife verifizierten marinen Proben der Fall ist.

STIEHL & LEHMANN (1980) haben Variationen der Isotopenverhältnisse in Material unterschiedlicher Reifestadien, die von Braunkohle bis zum Anthrazit reichten, von 3,5‰ bis 6,3‰ festgestellt. ADER et al. (1998) ermittelten bei der Bestimmung der Stickstoffisotopenverhältnisse von oberkarbonischen Kohlen Werte von 2,7‰ bis maximal 5,4‰. Sie konnten für ihre Probenserien belegen, dass zumindest im Reifestadium von 2,5‰ R_{\max} bis 7,5‰ R_{\max} Vitritreflektion keine Veränderungen der Isotopenzusammensetzung mehr auftreten.

Untersuchungen an australischen Kohlen, die von RIGBY & BATTIS (1986) durchgeführt wurden bestätigen, dass die Stickstoffisotopenverhältnisse nicht mit dem Probenalter, dem Inkohlungsgrad oder dem Ablagerungsmilieu korrelieren. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte ihrer Proben von 0,3‰ bis 3,7‰ liegen in dem relativ eng begrenzten Bereich von -2,5‰ bis 3,5‰, den auch andere Autoren für nordamerikanische und europäische Kohlen ermittelt haben (vergleiche BOKHOVEN & THEUWEN, 1966; Wada et al., 1975).

Es ist aber zu beachten, dass während der frühen Stadien des Inkohlungsvorgangs möglicherweise labile stickstoffhaltige Verbindungen abgespaltet werden. KELEMEN et al. (1994) konnten zeigen, dass mit zunehmender Reife die Anteile von Pyrrol- und Pyridinverbindungen, die die dominanten Stickstoffverbindungen in Kohlen sind, zunehmen, wogegen die untergeordnet auftretenden quaternären Stickstoffkomponenten bevorzugt abgespaltet werden.

Auch rezentes terrestrische Material wie die organische Substanz, die in Böden vorhanden ist, weist verglichen mit marinem Phytoplankton geringere Stickstoffisotopenverhältnisse auf, was auf einen höheren Beitrag von mit Pflanzen in Symbiose lebender stickstofffixierender Bakterien zurückzuführen ist (OWENS, 1987).

Zur Überprüfung der ursprünglichen Isotopenverhältnisse in Kohlen müsste auf Verbindungen zurückgegriffen werden, die das primäre Signal überliefern wie z. B. in die in Kohlen ebenfalls vorhandenen Porphyrine. Hier besteht allerdings das Problem, dass Porphyrine und Metalloporphyrine nur in sehr geringen Massenanteilen von bis zu maximal 10µg/g in Kohlen enthalten sind. Anders als in Schiefen und ähnlichen Ablagerungen besteht eine Vorherrschaft der Etio-Serie gegenüber der DPEP-Serie, und neuere Forschungen unterstützen die ursprünglich von TREIBS (1935) aufgestellte These, dass für die in Kohlen enthaltenen Porphyrine sowohl Chlorophylle als auch Häm als Quelle infrage kommen (BONNETT, 1996). Die Vielzahl verschiedener Molekülgruppen wie Hämoproteine und spezielle mikrobielle Cytochrome

(BONNETT et al., 1990) erschweren die Zuordnung einer isolierten Verbindung zu einem spezifischen Vorläufermolekül oder sogar –organismus.

Die vorhergehende Diskussion zeigt, dass keine äußeren Faktoren primär für die aufgezeichnete Stickstoffisotopenentwicklung des Paläozoikums verantwortlich gemacht werden können, sondern Ursachen vielmehr in Umbrüchen der Nährstoffbudgets und deren Nutzung und Verfügbarkeit zu suchen sind. Hier ist die eingangs des Kapitels erwähnte Zunahme der Verwitterungsrate im Zuge der Landpflanzenbesiedlung an erster Stelle zu nennen. Ausgehend von dieser Hypothese und unter Zuhilfenahme der im Kap. 5.3 diskutierten Mechanismen können nun verschiedene Szenarien auf ihre Wahrscheinlichkeit überprüft werden.

Den Ausführungen von TAPPAN (1986) zufolge kommt es mit Einsetzen der Besiedlung des Festlandes mit Landpflanzen im Verlauf des Paläozoikums zwar zu einer erhöhten Verwitterung, welche unter anderem durch chemische Verwitterung bedingt ist, aber die freiwerdenden Nährstoffe würden durch das Pflanzenwachstum an Land retardiert. Sie argumentiert weiter, dass sich dadurch vielmehr noch die ursprüngliche Nährstoffverfügbarkeit verringern würde, da ein geringerer Abtransport der Nährstoffe, vor allem von Phosphor, durch Flüsse vorliegen würde. Die in dieser Studie gewonnenen Daten zeigen aber, dass in diesem Fall aufgrund eines reduzierten Phosphorangebots eher mit einer verringerten relativen Nitratnutzung zu rechnen wäre, was tendenziell eine leichtere Stickstoffisotopensignatur zur Folge hätte. Die in der vorliegenden Studie gewonnenen Daten lassen weiter darauf schließen, dass auch im marinen Milieu wahrscheinlich sogar ein Überangebot an Phosphor vorgelegen hat, so dass die von TAPPAN (1986) entwickelte Theorie als nicht zutreffend abgelehnt werden kann und verworfen werden muss.

Die zu der oben beschriebenen These konträre Ansicht von BAMBACH (1993) geht dagegen von einer Erhöhung der Nährstoffverfügbarkeiten aus, die unter anderem durch einen gesteigerten Fluss an essentiellen Elementen wie Phosphor und Eisen ins Meer gegeben ist. Geht man von einem bis dahin ausgewogenen Verhältnis von Stickstoff und Phosphor aus, wären diese Bedingungen ideal für ein gesteigertes Wachstum diazotropher Bakterien wie Cyanobakterien. Als Konsequenz würden sich hier aber ebenfalls verringerte Stickstoffisotopensignaturen, bedingt durch Stickstofffixierung, etablieren. Da dies aber nicht der Fall ist, muss eine andere Erklärung für den beobachteten Anstieg der Stickstoffisotopenwerte im Verlauf des Paläozoikums gefunden werden.

Da neben Phosphor aber auch eine erhöhte Zufuhr von gelöstem Stickstoff in das marine Milieu vermutet wird (BAMBACH, 1993), wäre als Konsequenz mit einer gesteigerten Bioproduktivität zu rechnen. Daraus resultiert ein erhöhter Bedarf an gelöstem Sauerstoff beim Abbau des sich in großer Masse bildenden organischen Materials, wodurch der Sauerstoffgehalt im Ozean sinkt, was zu einer Entwicklung von an Sauerstoff verarmten Bereichen führt und dadurch Denitrifikation begünstigt. Neben einer Reduzierung des für die Bioproduktion zur Verfügung stehenden

Stickstoffs führt dieser Vorgang auch zu einer Erhöhung der Stickstoffisotopenwerte (JENKYNS et al., 2001). Eine vollständige Denitrifikation lässt jedoch nur einen vernachlässigbar geringen Anteil Nitrat zur Aufrechterhaltung der Bioproduktion und relativen Anreicherung des Wasserkörpers an ^{15}N übrig (FRY et al., 1991; SACHS & REPETA, 1999). Nach vollständiger Denitrifikation kommt der Anreicherungsprozess dann zum Erliegen, und es steht kein Nitrat mehr für das Phytoplanktonwachstum zur Verfügung. Ein Anstieg der Stickstoffisotopenwerte ist daher nur bei einer partiellen Denitrifikation denkbar oder wenn die Nachlieferung frischen Nitrats in die Sauerstoffminimumzone höher sein sollte als der Abbau des Nitrats durch Denitrifikation (ZAHN et al., 1987; JENKYNS et al., 2001).

Verringert die partielle Denitrifikation den Gehalt an im Meerwasser gelöstem Nitrat, führt dies wiederum zu einem erhöhten Nutzungsgrad des bioverfügbaren Stickstoffs, welcher mit einer Zunahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte einhergeht. So konnte an einer Studie des Pyramid Lake, Nevada, die von MEYERS et al. (1998) durchgeführt wurde, unter anderem gezeigt werden, dass aufgrund eines verminderten Eintrags von gelöstem Nitrat durch Flüsse eine geringere Bevorzugung des leichten Stickstoffisotops gegeben war, was zu einer Erhöhung des Stickstoffisotopenwerts um 2‰ führte.

Aus diesen Überlegungen wird deutlich, dass es zur Erklärung des beobachteten Anstiegs des Stickstoffisotopenverhältnisses im Verlauf des Paläozoikums möglicherweise ein Ineinandergreifen der beiden oben beschriebenen Prozesse während dieses Zeitalters gegeben hat.

Die Denitrifikation kann sich aber nur über einen gewissen Zeitraum fortsetzen, da nach einiger Zeit das Stickstoffreservoir zunehmend verringert wird und aufgrund eines ökologischen Vorteils der Einfluss stickstofffixierender Organismen zumindest partiell zum Tragen kommt, der wiederum zu einer Erniedrigung der Stickstoffisotopenwerte führt. Im weiteren Verlauf pendelt sich das System ein, und es findet eine Rückkehr zu einer „normalen“ Nährstoffsituation statt. Dies muss bereits im Jura der Fall gewesen sein, wie die Untersuchung der Isotopenwerte jurassischer Sedimentgesteine demonstriert, die für unreife Gesamtgesteinsproben maximal 2,6‰ erreichen (vergleiche SUCHI & OSTERTAG-HENNING, 2002).

Für das heutige Stickstoffbudget nehmen GRUBER & SARMIENTO (1997) anhand von Extrapolationen der Verhältnisse im Nordatlantik eine annähernde Ausgeglichenheit für die Raten von Denitrifizierung und Stickstofffixierung an, aber ein Defizit an gelöstem anorganischem Stickstoff relativ zu löslichem Phosphat in den gegenwärtigen Ozeanen impliziert ein leichtes Ungleichgewicht zwischen der Stickstofffixierung und der Denitrifizierung über Zeiträume von 10^3 bis 10^4 Jahren (CODISPOTI, 1995). Auch GANESHARAM et al. (1995) vermutet, dass das Nitratbudget des Ozeans nicht ausgeglichen ist, sondern dass der Stickstoffverlust höher ist, als die Rate der Nachlieferung. Der Kopplungsmechanismus, der die Variationen des ozeanischen Stickstoffgehalts dämpfen könnte, scheint nicht besonders eng zu sein.

Zur Bestätigung der oben aufgestellten Theorie, dass ein hoher Nutzungsgrad und/oder Denitrifikation als Ursache für den beobachteten Anstieg der Isotopenzusammensetzung herangezogen werden können, kann die Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte der aus den jungpaläozoischen Sedimentgesteinen isolierten Porphyrinfraktionen dieser Studie angeführt werden, die ebenfalls einen deutlichen Trend hin zu schwereren Stickstoffisotopenwerten aufweisen.

Da Chlorophylle ausschließlich von photoautotrophen Organismen synthetisiert werden, stellen Chlorophyllpigmente aus natürlichen Systemen eine direkte Verbindung zu der Gemeinschaft der Primärproduzenten dar (AIRS et al., 2001).

Der erste Nachweis für eine Verbindung zwischen photosynthetischen Organismen und sedimentärem organischem Material konnte von TREIBS (1934, 1936) erbracht und in späteren Studien bestätigt werden (BLUMER & OMENN, 1961; THOMAS & BLUMER, 1964; BLUMER & SNYDER, 1967; EKSTROM et al. 1983; CHICARELLI & MAXWELL, 1987; KEELY et al. 1990; HUSEBY et al., 1996a; CALLOT & OCAMPO, 2000). EGLINTON et al. (1980) lieferten anhand von Strukturaufklärungen den ersten Beweis für die Abkunft der Petroporphyrine aus der Defunktionalisierung des Chlorophylls *a*.

Ebenso wie Chlorophyll als Vorläufermolekül des DPEP nachgewiesen wurde (HAYES et al. 1987; KEELY et al., 1990, 1994), konnten von AIRS et al. (2000) auch die Annahme der Abkunft der Etioporphyrine aus Chlorophyllvorläufermolekülen unterstützt werden. Die Vorläufer/Produkt-Beziehung zwischen Chlorophyllen und den roten Porphyrinpigmenten stellt nach KEELY & MAXWELL (1993) eine Verbindung dar, welche es erlaubt, heutige und fossile photosynthetisch aktive Gemeinschaften zu vergleichen.

Geoporphyrine treten gewöhnlich als Nickel- und Vanadyl-Komplexe in Ölen, Ölschiefen und Sedimentgesteinen in Massenanteilen unter 10µg/g auf. Vanadium und Nickel werden aufgrund ihrer Verfügbarkeit in anaeroben Systemen, ihres geringen Atomradius und ihrer Elektronenkonfiguration bevorzugt eingebaut (LEWAN & MAYNARD, 1982). In rezenten Sedimenten kommt auch untergeordnet Kupfer als zentrales Metallkation vor neben Eisen, Gallium und Mangan, die in den in Kohlen enthaltenen Porphyrinen auftreten (PRETORIUS et al., 1993; EBDON et al., 1994).

Der Gehalt an tetrapyrolen Verbindungen in sedimentärer organischer Substanz ist abhängig von der Dauer des Einflusses von Sauerstoff auf das organische Material (LEWAN & MAYNARD, 1982). Entsprechend lange Verweilzeiten in einer sauerstoffgesättigten Wassersäule aufgrund von langsamen Sinkgeschwindigkeiten oder einer langen Wassersäule führen zu geringen Gehalten an Tetrapyrolen im Verhältnis zur gesamten organischen Substanz (CLAYTON & MICHAEL, 1990). Der an das Chlorophyllmolekül gebundene Stickstoff wird aber nach Untersuchungen von

HÖRTENSTEINER & FELLER (2002) während der Degradation des organischen Materials nicht abgespalten, sondern bleibt in den sich bildenden tetrapyrolen Kataboliten erhalten (Abb. 60).

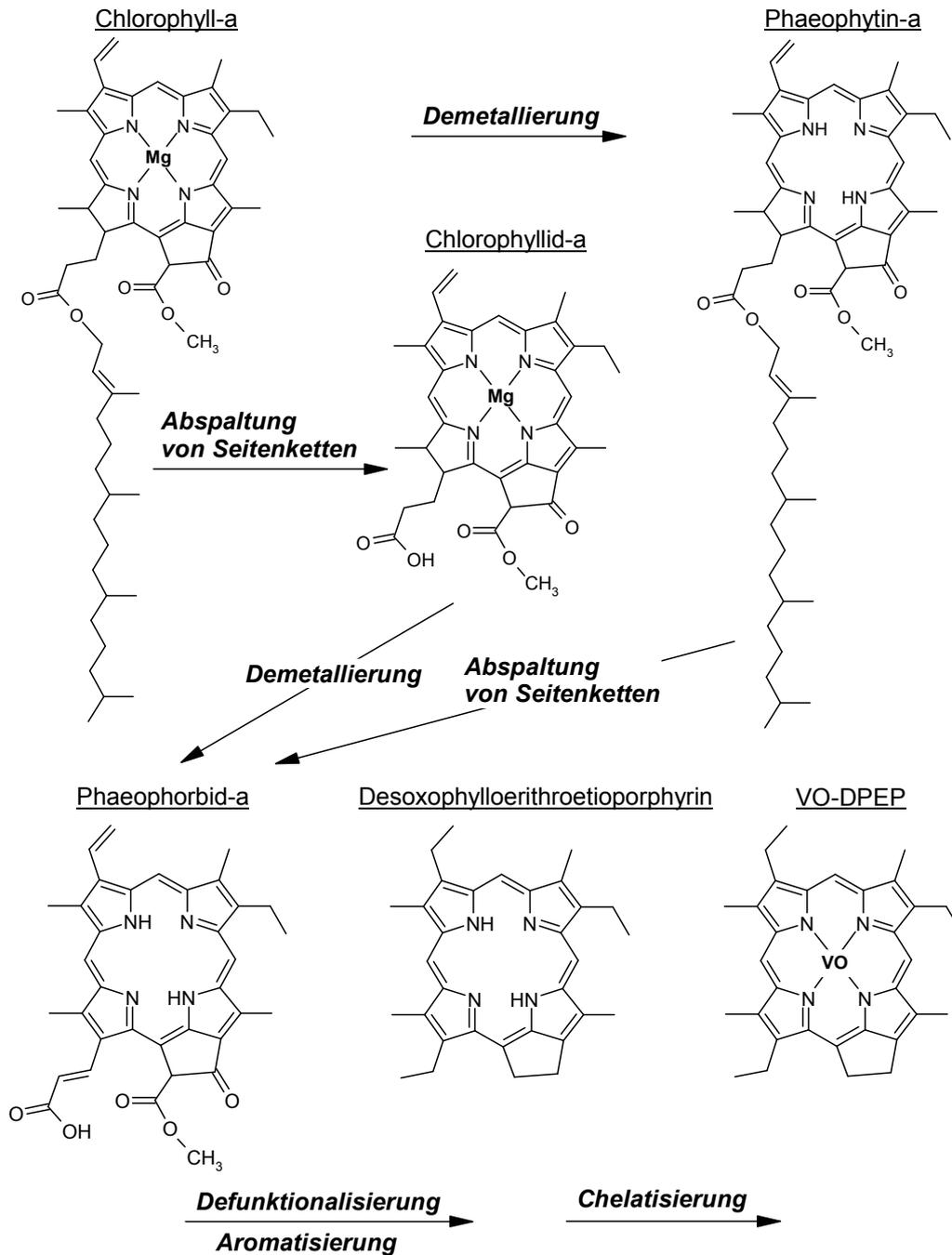


Abb. 60: Diagenesepfad des Chlorophylls a unter anoxischen Bedingungen, zusammengestellt nach Untersuchungen von BAKER & LOUDA (1986), BARWISE & ROBERTS (1984), CALLOT et al. (1990) und ECKARDT et al. (1991).

Die biosynthetische Partitionierung von Stickstoff in Mikroalgen lässt Chlorophyll *a* entstehen, das isotopisch um $5,1 \pm 1,1\%$ gegenüber dem Gesamtorganismus abgereichert ist (SACHS et al., 1999). Dabei scheint die isotopische Diskriminierung, die mit der Porphyrinsynthese eines Organismus verknüpft ist, unabhängig von der Art der Stickstoffassimilation d. h. der Nutzung von NH_4^+ oder N_2 zu sein (BEAUMONT et al., 2000).

Obwohl die frühe Diagenese zu einigen strukturellen Umgestaltungen im Chlorophyllmolekül führt, wie Kondensation oder Abspaltung funktioneller Gruppen, wird nicht angenommen, dass diese Reaktionen zu einer Veränderung der Isotopenzusammensetzung führen, da sie wenigstens zwei Bindungslängen von allen Stickstoffatomen entfernt auftreten (SACHS & REPETA, 1999).

Daher kann die Bestimmung der Stickstoffisotopenverhältnisse in diesen Pigmenten genutzt werden, um verschiedene Stickstoffquellen zu identifizieren oder unterschiedliche assimilatorische Prozesse und Nährstofflimitierungen, die zu der beobachteten Isotopenzusammensetzung beitragen, aufzuklären.

Die Aufzeichnungen von Isotopendaten der photosynthetischen Fixierung von Stickstoff in Chlorophyllen lässt vermuten, dass auch Geoporphyrine herangezogen werden können, um Informationen über die Paläoproduktivität und ehemalige Ablagerungsbedingungen zu erhalten (KENNICUTT et al., 1992). Dabei kann die beobachtete hohe strukturelle Diversität der Geoporphyrine durch die Komplexität der Vorläuferpigmente erklärt werden, die in marinem Phyto- und Bakterioplankton gefunden wird, und muss nicht zwangsläufig aus extensiven diagenetischen Transformationen hervorgegangen sein (BIDIGARE et al., 1990).

Die devonischen Proben dieser Studie (E 42554, BB 73,10, BB 68,25, OHRS 5/15, OHRS 5/34) zeigen häufig eine weitere Abreicherung an ^{15}N in den Ni- und VO- Porphyrinfraktionen gegenüber dem Gesamtgestein. Dagegen weisen die oberkarbonischen Proben (A2(II), B8) in diesen Fraktionen sogar eine Anreicherung des schweren Stickstoffisotops auf. Eine Erhöhung der Werte allein aufgrund eines zunehmenden Beitrags an heterotrophen Organismen bzw. einer verlängerten Nahrungskette, die eine Anreicherung von ca. 3‰ mit jeder trophischen Stufe zur Folge haben würde (SCHOENINGER & DENIRO, 1984; THOMAN et al. 2001) kann im Verlauf des Paläozoikums daher ausgeschlossen werden, da die gemessenen Verbindungen ausschließlich von autotrophen Organismen synthetisiert werden.

Die Gesamtporphyrinfraktion zeigt in den meisten Proben die geringsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Vergleich zu den anderen Fraktionen derselben Probe, so dass hier stickstoffhaltige Komponenten enthalten sein müssen, die auffällig leichte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aufweisen und nicht mit der Ni- bzw. VO-Porphyrinfraktion eluiert wurden sondern auf der Säule verblieben. Hier kommen die polaren säuregruppenhaltigen gemischten Metallporphyrine (FREEMAN & O'HAVER, 1990) oder andere

höhermolekulare N, S, O-Verbindungen infrage (vergleiche ECKARDT, 1989), die jedoch nicht separat auf ihre Isotopenverhältnisse untersucht wurden.

Die Kompilierung der Stickstoffisotopenwerte der verschiedenen Fraktionen derselben Probe verdeutlicht die Variation der Stickstoffisotopenzusammensetzung, die in den verschiedenen Fraktionen einer Probe auftreten können, und unterstreicht damit die Notwendigkeit einer komponentenspezifischen Betrachtung und Bewertung der Stickstoffisotopenverhältnisse (Abb. 61).

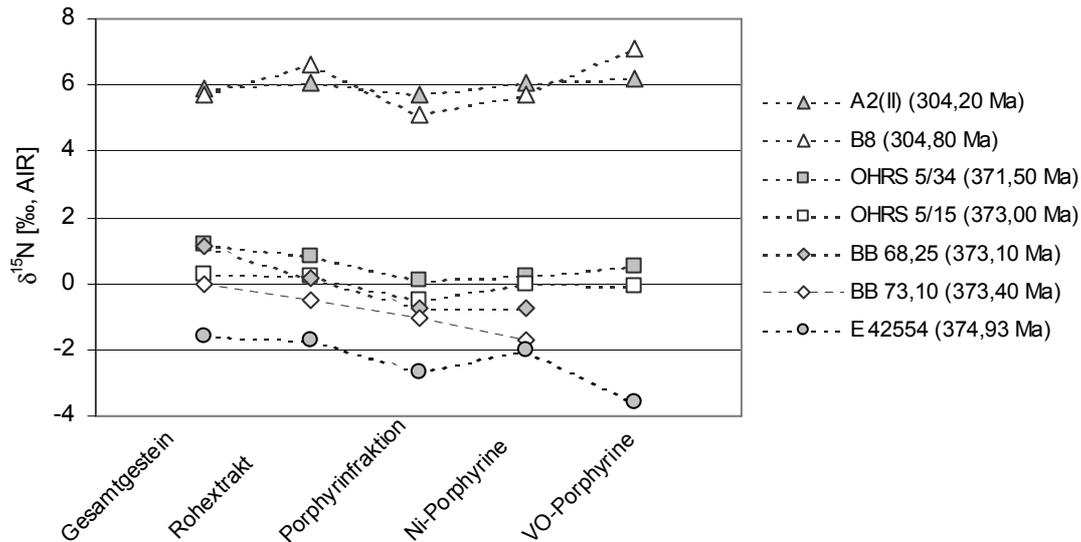


Abb. 61: Die Veränderung der Stickstoffisotopenverhältnisse ausgesuchter Proben innerhalb der verschiedenen Extraktionsstufen.

Auffällig ist, dass die isotopische Abreicherung des Stickstoffs von ca. 5‰ des Chlorophylls gegenüber dem Gesamtorganismus, die noch in subrezenten Gesteinsformationen nachzuweisen ist (SACHS et al., 1999), in den paläozoischen Proben nicht mehr auftritt. Die Gewinnung und Isotopenanalyse des Rohextrakts beinhaltet fast die gesamte Information; es scheint hier der Porphyrinstickstoff die Isotopenzusammensetzung des Gesteins zu dominieren.

Ähnlich geringe Variationen sind auch in der Trias zu beobachten. Für DPEP des Sepiano Ölschiefers haben CHICARELLI et al. (1993) Stickstoffisotopenwerte um $-3,3\text{‰}$ gefunden. Das Kerogen wies Werte um $-0,9\text{‰}$ auf, das Gesamtextrakt erreichte durchschnittlich $-4,0\text{‰}$. Die Autoren nehmen als Ursache für die Verarmung der Porphyrine an ^{15}N gegenüber dem gesamten Stickstoff im Kerogen einen Beitrag stickstofffixierender Cyanobakterien an. Wenn man sich in Erinnerung ruft, dass der Porphyrinstickstoff Phytoplanktoneintrag aus der ehemaligen biologischen Gemeinschaft darstellt, wogegen der gesamte im Sediment enthaltene organische

Stickstoff Produkte einschließt, die aus allen trophischen Stufen des Ökosystems stammen, kann dieser Unterschied den Autoren zufolge erwartet werden.

Auffällig sind hierbei die sehr geringen Absolutwerte der Stickstoffisotopenzusammensetzung aller Fraktionen. Sie lassen sich entweder durch endemische Bedingungen für den Ablagerungsbereich des Sepiano Ölschiefers erklären oder sind Ausdruck der Rückkehr zu einem stabilisierten Ökosystem im Verlauf der Periode.

Der mittels LC-MS erbrachte Nachweis von Bakteriochlorophyllen in den beiden jüngeren Proben A(II)2 und B8 der vorliegenden Studie deutet eine veränderte Zusammensetzung der Phytoplanktonassoziation an. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese aufgrund der Probenauswahl zustande kommt. Die stichprobenartige Analyse ist noch zu lückenhaft und lässt deshalb keinen eindeutigen Schluss zu.

Verschiedene Bearbeiter haben bereits grundlegende Unterschiede in der Zusammensetzung der Nickel- und Vanadylfraktionen aufgezeigt, die insbesondere eine Anreicherung von Etioporphyrinen in der Nickelfraktion beinhalten (BARWISE & ROBERTS, 1984; QUIRKE et al., 1982; VERNE-MISMER et al., 1990; PING'AN et al., 1992).

Die genauen Ursprünge von Benzo- und Tetrabenzoporphyrinen in organischen Sedimenten bleiben ungeklärt (KAUR et al., 1986), da keine eindeutigen Vorläufermoleküle identifiziert werden konnten und verschiedene Bildungspfade denkbar sind. Sie werden aber in Ablagerungen gefunden, die eine weite Zeitspanne umfassen, und sogar in rezenten Sedimenten ist ihr Vorkommen dokumentiert (LASH, 1993). Erschwerend für die Betrachtung kommt hinzu, dass DPEP- und Etioporphyrine unterschiedlichen Raten der Dekomposition unterliegen (SUNDARARAMAN, 1993).

Die Annahme eines Umbruchs der Umweltbedingungen im Zuge der Landpflanzenbesiedlung und die damit einhergehende Entwicklung und Umgestaltung der Nahrungskette, die über mehrere Epochen anhielt und sich besonders durch die sprunghafte Änderung der Stickstoffisotopenverhältnisse im Verlauf des Karbons auszeichnet, lässt sich auch durch weitere Befunde anderer Autoren stützen.

Eine allgemein geringe Phytoplanktondichte während des frühen Paläozoikums (Kambrium bis Devon) wird durch die Aufzeichnung der Acritarchendiversität unterstützt. Von vielen Bearbeitern wird eine geringe Artenvielfalt als Anzeiger für nährstoffarme Bedingungen und eine niedrige Produktivitätsrate gesehen (z. B. TAPPAN, 1986). Acritarchen werden als Zysten von marinen eukaryotischen einzelligen Chlorophyten, Dinoflagellaten und möglicherweise prasinophyten Algen gedeutet (MENDELSON, 1993) und stellen das dominierende Phytoplankton der kambrischen bis devonischen Meere dar (TAPPAN, 1980). Acritarchen zeigen eine abnehmende Diversität vom Becken zum Schelf, was einem Nährstoffangebot von oligotroph zu eutroph entspricht (TAPPAN,

1980), weshalb die hohe vorkarbonische Zystendiversität oligotrophe Bedingungen widerspiegeln könnte (MARTIN, 1995). Die Acritarchendiversität verringert sich dramatisch nach Ende des Devons und verbleibt danach auch sehr gering (STROTHER, 1996), was als eine Folge erhöhten Nährstoffangebots gedeutet werden könnte (MARTIN, 1996).

Fossiles Zooplankton und Nekton scheint sich während des Kambrodevons an geringe Phytoplanktondichten adaptiert zu haben ebenso wie fossiles Makrobenthos, das geringe Nahrungsverfügbarkeiten annehmen lässt (MARTIN, 1995).

Neben einer verringerten Acritarchendiversität und -häufigkeit können dagegen höhere Nährstoffverfügbarkeiten und Planktondichten mit einem Anstieg des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses mariner Karbonate korreliert werden, der im frühen Karbon begann (MARTIN, 2003) und als Indikator für terrigenen Nährstoffeintrag genutzt wird (TARDY et al., 1989). Als weitere Hinweise auf gesteigerte Nährstoffverfügbarkeiten dienen die Entfaltung epifaunaler Suspensionsfresser (BOTTJER & AUSICH, 1986) und eine zunehmende Tiefe der Bioturbation (THAYER, 1983), was eine stetige Nährstoffnachlieferung innerhalb der Wassersäule und in das Sediment vermuten lässt. Der Rückgang der an nährstoffarme Gewässer angepassten Fusulinacea, der im mittleren Karbon begann (TAPPAN & LÖBLICH, 1988), stützt diese Annahme.

Im Verlauf des Karbons hatte das Nährstoffniveau offensichtlich einen Schwellenwert erreicht, der relative große Phytoplanktonpopulationen dauerhaft ermöglichte (PITRAT, 1970; KNOLL, 1989).

Auch auf molekularer Ebene kann diese Entwicklung nachgezeichnet werden. So stellten GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) eine Beziehung zwischen dem Wechsel der Anzahl von Kohlenstoffatomen in von Algen gebildeten Steranen und der Phytoplanktondiversität fest. Nach VOLKMAN (1986) könnten einzellige Algen als Quelle für C_{29} -Sterole angesehen werden, da in partikulärer organischer Materie einiger oligotropher Gewässer C_{29} -Sterole gefunden wurden, die sich von Grünalgen, Prymnesiophyten und Cyanobakterien ableiten lassen. Das Verhältnis von $\text{C}_{28}/\text{C}_{29}$ -Steran steigt mit zunehmender Phytoplanktonradiation im Verlauf des Paläozoikums und erreicht signifikante Werte gegen Ende des Perms, als die Hauptdiversität des Phytoplanktons stattfand (GRANTHAM & WAKEFIELD, 1988).

In modernen Ökosystemen scheint Nährstofflimitierung die Nahrungskette durch Hemmung des Phytoplanktonwachstums und Dämpfung der Oszillationen autotroph-herbivorer Populationen zu stabilisieren. Steigende Nahrungsangebote können zur Instabilität und sogar zum Kollaps bzw. Extinktion moderner nährstofflimitierter Nahrungsketten führen (DEANGELIS, 1992).

Nach der weitverbreiteten Eutrophierung während des Karbons könnten die Ozeane im Verlauf des späten Karbons und Perms allmählich zu dem oligotrophen Stadium zurückgekehrt sein, das während des Kambrodevons vorgelegen hatte (MARTIN, 1995). Dafür spricht auch ein zu dieser Zeit geringes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis, was einen eingeschränkten kontinentalen Nährstoffabfluss

vermuten lässt (TARDY et al., 1989; PARRISH, 1993). Daneben wurden im Verlauf des Perms die Lycopsida von den immergrünen Gymnosperma verdrängt, deren Streu wesentlich langsamer zersetzt wird (TAPPAN, 1982, 1986; KNOLL & JAMES, 1987; SCHLESINGER, 1991), womit eine höhere Nährstoffretardierung gegeben ist.

Die Massnextinktion, die gegen Ende des Perms stattfand, könnte durch ein Einsetzen extremer Oligotrophie verstärkt worden sein, da das marine Ökosystem während des Permokarbons abhängig von erhöhten Nährstoffniveaus und Produktivitätsraten wurde (THAYER, 1992; BAMBACH, 1993).

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde die Auswirkung der Besiedlung des Festlands mit Landpflanzen auf die Entwicklung fluviatiler Nährstoffeinträge und damit auch auf marine Nährstoffverfügbarkeiten im Verlauf des Paläozoikums unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffisotopenzusammensetzung untersucht.

Zu diesem Zweck standen ca. 300 Proben, in der Regel Schwarzschiefer, zur Verfügung, die vom Oberen Silur (480,80 Ma) bis in das Mittlere Perm (262,50 Ma) reichten und deren mariner Charakter bzw. Reife anhand von Biomarkeranalysen, CAI und Vitritreflektion überprüft wurde. Die Alterseinstufung erfolgte biostratigraphisch anhand von Conodontenzonen auf der Grundlage der STD (2002).

Wichtig für die Rekonstruktion der Nährstoffsituation war ein multidimensionaler Ansatz, bei dem Parameter wie organische Kohlenstoffgehalte, Stickstoffgehalte und Phosphorgehalte zur Bildung von C/N/P-Verhältnissen als zusätzliche Informationen neben der Stickstoffisotopenanalyse herangezogen wurden.

Als beste Annäherung an die in paläozoischen Gesteinen ursprünglich enthaltenen organischen Phosphoranteile erwies sich unter der Voraussetzung eines geringen Anteils an detritischem Phosphor bzw. biogenem Phosphor aus Conodonten die Verwendung der nach der Aspila-Methode ermittelten Gesamtphosphorgehalte.

Durch die schnelle Umwandlung organischer Phosphorphasen in authigenen Apatit und dessen weitere Stabilisierung, die bereits nach wenigen Millionen Jahren stattfindet, wie anhand der Untersuchung känozoischer Proben dargelegt werden konnte, führte die Nutzung der nach der Aspila-Methode ermittelten organischen Phosphorgehalte zur Bildung von C/N/P-Verhältnissen und die Verwendung der SEDEX-Methode zu unkorrekten Ergebnissen. Eine weiterentwickelte sequentielle Extraktion lieferte demgegenüber sehr detaillierte Informationen über die verschiedenen enthaltenen Phosphorphasen, stellte sich aber für umfangreiche Probensätze als zu aufwendig heraus.

Neben den Stickstoffisotopenwerten des Gesamtgesteins wurde die Stickstoffisotopenzusammensetzung extrahierter Gesamtporphyrinfraktionen und einzelner Nickel- bzw. Vanadylporphyrinfraktionen gemessen, um an ein möglichst primäres, nicht diagenetisch überprägtes Signal zu gelangen. Die gewonnenen Daten stellen den ersten sinnvollen und zusammenhängenden Datensatz dar, da sie aus nicht diagenetisch oder artifiziell überprägten Proben gewonnen wurden.

Trotz tendenziell abnehmender Stickstoffisotopenwerte der Atmosphäre von 2,5‰ auf 0‰ von der Bildung der Erdatmosphäre bis heute (TOLSTIKHIN & MARTY, 1998) ist während des Verlaufs des

Paläozoikums für marine Sedimentgesteine ein Trend zu kontinuierlich steigenden Stickstoffisotopenwerten von durchschnittlich 0,6‰ im Silur und Devon, über 1,1‰ im Unterkarbon bzw. 6,2‰ im Oberkarbon bis hin zu 11,1‰ im Perm zu beobachten.

Dieser Langzeittrend kann durch gegenläufige Entwicklungen kurzfristig und lokal begrenzt unterbrochen werden, wie die detaillierte Analyse einiger Profilschnitte zeigt. Eine Erklärung der ständig steigenden Stickstoffisotopenwerte paläozoischer Gesteine liegt in der veränderten Nährstoffsituation, bei der durch erhöhte Verwitterungsraten der limitierende Nährstoff Phosphor im Übermaß zur Verfügung gestellt wird. Damit einher geht eine stärkere Nutzung des vorhandenen Stickstoffs, was eine verringerte Diskriminierung des ^{15}N bewirkt und damit zu einem erhöhten Stickstoffisotopenverhältnisses führt, das sich nicht nur im Gesamtgestein abzeichnet, sondern auch in von Primärproduzenten synthetisiertem Material wiederzufinden ist.

Gesteigerte Produktivitätsraten ermöglichen die Anhäufung organischer Materie, deren Abbau Sauerstoff verbraucht, was zu einer Verringerung des Sauerstoffgehalts führt und eine umfangreiche Denitrifikation ermöglicht, welche sich dann ebenfalls in erhöhten Stickstoffisotopenwerten niederschlägt. Diese kann jedoch nur aufrechterhalten werden, wenn es ebenfalls zu einer ständigen Nachlieferung von Stickstoff durch den Verwitterungsprozess kommt.

Stickstofffixierung dagegen, die eine Verringerung der Stickstoffisotopenwerte zur Folge hat und letztendlich auch zu einer Erhöhung des zur Verfügung stehenden Nitrats führt, kann nur für lokale und zeitlich eng begrenzte Bereiche festgestellt werden wie z. B. für den Kellwasserhorizont an der Frasnium/Famennium-Grenze. Hier wird der Überschuss an Phosphor kurzfristig durch eine Nachlieferung von Stickstoff diazotropher Organismen kompensiert. Für den beobachteten Langzeittrend bietet dieses Modell jedoch keine Lösung, da anhand der Stickstoffisotopendaten angenommen werden muss, dass hier Stickstoff den limitierenden Faktor darstellt.

Diesen Überlegungen zufolge kann Phosphor auch während geologischer Zeiträumen nicht generell als einzig limitierender Nährstoff betrachtet werden, sondern es muss die Größe der zur Verfügung stehenden Reservoirs, die Regenerationsfähigkeit der einzelnen essentiellen Elemente, die Umweltbedingung und die trophische Stufe des Ökosystems in die Betrachtung mit einbezogen werden. Die Studie zeigt, dass hierzu eine Einzelementanalyse nicht ausreichend ist. Es wird deutlich, dass zur Rekonstruktion von Paläonährstoffsituationen ein Ansatz notwendig ist, der sowohl die Betrachtung der Änderung von C/N/P-Verhältnissen als auch Gesamtgesteins- und komponentenspezifische Stickstoffisotopenanalysen einbezieht.

Der Einschnitt, den die Landpflanzenbesiedlung im Verlauf des Paläozoikums hervorrief, führte zu stark veränderten Nährstoffflüssen und damit zu einer langanhaltenden Destabilisierung des Ökosystems. Die Rückkehr zu einer ausbalancierten Nährstoffsituation auf einer vermutlich höheren trophischen Stufe konnte erst gegen Ende dieser Ära erreicht werden.

7 Ausblick

Die Phytoplanktonproduktion in heutigen Ozeanen kann anhand der Chlorophyllkonzentration im Seewasser abgeschätzt werden. Da diese Verbindung im Sediment nicht überliefert wird, muss auf ein Transformationsprodukt zurückgegriffen werden wie Chlorin, dessen Konzentration von der Variation der Primärproduktion abhängt, die wiederum hauptsächlich von der Verfügbarkeit an Nährstoffen im Oberflächenwasser kontrolliert wird (HARRIS et al., 1996).

Da Porphyrine weiterreichende Degradationsprodukte der Chlorophylle darstellen, können sie möglicherweise ebenfalls zur Abschätzung der Paläoproduktivität herangezogen werden (SCHAEFFER et al., 1993). An einem Profil wie z. B. Büdesheimer Bach könnte diese Vermutung durch eine detaillierte quantitative Beprobung mit anschließender Analyse der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte verifiziert werden.

Aber auch die Isolierung einzelner Porphyrinspezies würde eine weiterführende Sicht auf die Paläoumweltbedingungen bieten. So kann die offensichtliche Homogenität des Messeler Ölschiefers auf molekularer Ebene nicht bestätigt werden, da die Zusammensetzung der Porphyrinfraktion als Funktion der Teufe selbst in unreifen Sedimenten stark schwankt. Hier werden Variationen in der Zusammensetzung der Algen- und Bakteriengemeinschaft über die Zeit und die diagenetischen Bedingungen, die im Sediment vorherrschten, wie der Sauerstoffgehalt, die Mineralfraktionen, die Tiefe der Wassersäule und das Verhältnis von oxischen und anoxischen Schichten reflektiert (OCAMPO et al., 1992).

In permischen Abfolgen des Kupferschiefers konnten GIBBISON et al. (1995) und PANCOST et al. (2002) durch Identifizierung von C_{34} - und C_{35} -Porphyrinen, die Derivate des Bakteriochlorophylls *d* grüner Schwefelbakterien darstellen, Indizien für anoxische Bedingungen in der photischen Zone liefern, da diese Organismen sowohl Licht wie auch freien Schwefelwasserstoff für ihr Wachstum benötigen. Dieses Ergebnis konnte durch die Analyse weiterer Biomarker unterstützt werden (GRICE et al., 1997). Entsprechende Bedingungen konnten HAYES et al. (1987) für den eozänen Messelschiefer aufgrund der Identifizierung von Bakteriochlorophyll *d*-Abkömmlingen nachweisen.

Die Anwesenheit von Abkömmlingen des Chlorophylls *c* könnte von chlorophyll *c*-enthaltenden Organismen wie Braunalgen, Dinoflagellaten und Diatomeen stammen. Die Identität von Häm oder Häm verwandter Vorläufer ist noch spekulativ, da Häm in allen lebenden Organismen anzutreffen ist (OCAMPO et al., 1984, 1992).

Wenn die Zuordnung einzelner Porphyrinverbindungen zu einem gut charakterisierten Vorläuferorganismus möglich ist und daher auch Rückschlüsse auf ein bestimmtes Bildungsmilieu gezogen werden können, ist es denkbar durch ihre Extraktion in ausreichenden Mengen, die

Auftrennung mithilfe der HPLC und anschließender Stickstoffisotopenbestimmung detailliertere Kenntnisse über Quellen und Nutzungsgrad von Nährstoffen zu gewinnen. Darüber hinaus muss ermittelt werden, inwieweit eine Isotopenfraktionierung bei der Auftrennung in Einzelverbindungen mittels HPLC das Resultat beeinflusst (vergleiche KENIG et al., 2000). Eine Steigerung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers ist notwendig, um auch mit geringeren Mengen an Probenmaterial arbeiten zu können. Hierbei ist die Verwendung von Maleimiden hilfreich, die Degradationsprodukte photosynthetischer tetrapyrrolier Pigmente darstellen (GRICE et al., 1996) und sich mithilfe der Gaschromatographie untersuchen lassen. Sie können auch künstlich aus den natürlich enthaltenen Porphyrinen durch Derivatisierung hergestellt werden und stehen dann für weitere Analysen zur Verfügung.

Aber auch die Anwesenheit von Vanadylporphyrinen gegenüber einem Fehlen der Nickelporphyrinreste deutet auf die Existenz von anoxischen Bedingungen in der photischen Zone der marinen Wassersäule des ursprünglichen Ablagerungsraums eines Sediments hin (ROSELL-MELÉ et al., 1997). Komplementär dazu erklären SUNDARARAMAN et al. (1993) die Vorherrschaft von Nickelporphyrinen bzw. die Abwesenheit von Vanadylporphyrinen in toarischen Schiefen durch Ablagerung unter oxischen Bedingungen unter denen Vanadium nicht als VO^{2+} verfügbar ist. Durch Bildung des VO/Ni-Porphyrinverhältnisses können zusätzliche Informationen über das ehemalige Ablagerungsmilieu gewonnen werden.

Nach Untersuchungen von BARWISE (1990) hat das Ablagerungsmilieu zwar einen hohen Einfluss auf die Gehalte von Nickel und Vanadium in Muttergesteinen, denkbar ist aber auch eine strukturabhängige Selektion der Metalleinbindung (VERNE-MISMER et al., 1990). LIPINER et al. (1988) konnten eine Selektion zwischen Nickel- und Vanadylporphyrinen unter schwefelreichen Bedingungen experimentell nachweisen. Studien von OCAMPO et al. (1989) stützen diese Ansicht. Wenn eine Struktur sowohl als Nickelkomplex wie auch als Vanadylkomplex vorliegt, zeigt der Vanadylkomplex eine geringfügige Anreicherung von ^{13}C gegenüber dem Nickelkomplex. Es ist deshalb vorstellbar, dass die Metallierung Freier-Basen-Porphyrine durch die Isotopenzusammensetzung des Porphyrins, die die Größe und Geometrie des Komplexierungsraums beeinflusst, kontrolliert wird.

Die bereits gut funktionierende und weitentwickelte Separation in die einzelnen Metallporphyrinreste und eine anschließende Isotopenanalyse kann bei Anwendung auf Profilerien in Verbindung mit weiteren Parametern zur Aufklärung dieser Einbindungsmechanismen beitragen.

Darüber hinaus sollte der bereits bestehende Stickstoffisotopendatensatz verdichtet werden und zudem auch in andere Zeitscheiben ausgedehnt werden. Ergänzend dazu ist die Untersuchung

einzelner Profile im Detail hilfreich, wobei weitere Parameter wie organische Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorgehalte nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Das in dieser Studie entdeckte Phänomen der weiteren Stabilisierung authigener Phosphorphasen sollte durch weitere Analyseverfahren verifiziert werden. So bieten physikalische Untersuchungen wie z. B. Infrarotspektroskopie die Möglichkeit, Unterschiede, die im chemischen Verhalten d. h. in der Löslichkeit der authigenen Phasen bestehen, auch kristallographisch bzw. mineralogisch aufzuzeigen.

Durch den Ansatz über die Ermittlung der Sauerstoffisotopenverhältnisse im Apatit kann zusätzlich eine Unterscheidung zwischen authigenem oder magmatisch bzw. metamorph gebildetem Apatit detritischer Herkunft getroffen werden.

8 Literaturverzeichnis

- ADER, M., BOUDOU, J. -P., JAVOY, M., GOFFE, B. & DANIELS, E. (1998): Isotope study on organic nitrogen of Westphalian anthracites from the Western Middle field of Pennsylvania (U.S.A.) and from the Bramsche Massif (Germany). - *Org. Geochem.*, **29**: 315-323.
- AIGNER, T. & REINECK, H. E. (1982): Proximity trends in modern storm sands from the Helgoland Bight (North Sea) and their implications for basin analysis. - *Senckenb. Marit.*, **14**: 183-215.
- AIRS, R. L., CHI, J. & KEELY, B. J. (2000): A novel sedimentary chlorin: Structural evidence for a chlorophyll origin for aetioporphyryns. - *Org. Geochem.*, **31**: 1253-1256.
- AIRS, R. L., ATKINSON, J. E. & KEELY, B. J. (2001): Development and application of a high resolution liquid chromatographic method for the analysis of complex pigment distributions. - *J. Chromatogr. A*, **917**: 167-177.
- ALGEO, T. J., BERNER, R. A., MAYNARD, J. B. & SCHECKLER, S. E. (1995): Late Devonian oceanic anoxic events and biotic crises: "Rooted" in the evolution of vascular land plants? - *GSA Today*, **5**: 64-66.
- ALGEO, T. J. & SCHECKLER, S. E. (1998): Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: Links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. - *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, **353**: 113-130.
- ALI, M. F., PERZANOWSKI, H., BUKHARI, A. & AL-HAJI, A. A. (1993): Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. - *Energy Fuels*, **7**: 179-184.
- ALLER, R. C. (1994): Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: Effects of redox oscillation. - *Chem. Geol.*, **114**: 331-345.
- ALTABET, M. A. (1988): Variations in nitrogen isotopic composition between sinking and suspended particles: Implications for nitrogen cycling and particle transformation in the open ocean. - *Deep-Sea Res. Oceanogr. A*, **35**: 535-554.
- ALTABET, M. A. & DEUSER, W. G. (1985): Seasonal variations in natural abundance of ^{15}N in particles sinking to the deep Sargasso Sea. - *Nature*, **315**: 218-219.
- ALTABET, M. A. & SMALL, L. F. (1990): Nitrogen isotope ratios in fecal pellets produced by marine zooplankton. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 155-163.
- ALTABET, M. A., DEUSER, W. G., HONJO, S. & STIENEN, C. (1991): Seasonal and depth-related changes in the source of sinking particles in the North Atlantic. - *Nature*, **354**: 136-139.
- ALTABET, M. A. & FRANÇOIS, R. (1994a): The use of nitrogen isotopic ratio for reconstruction of past changes in surface ocean nutrient utilization. In: Carbon cycling in the glacial ocean: Constraints on the ocean's role in global change (Ed. by R. ZAHN, M. KAMINSKI, L. D. LABEYRIE & T. F. PEDERSEN), pp. 281-306; Heidelberg (Springer).
- ALTABET, M. A. & FRANÇOIS, R. (1994b): Sedimentary nitrogen ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. - *Global Geochem. Cycles*, **8**: 103-116.
- ALTABET, M. A., FRANÇOIS, R., MURRAY, D. W. & PRELL, W. L. (1995): Climate-related variations in denitrification in the Arabian Sea from sediment $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. - *Nature*, **373**: 506-509.
- ALTABET, M. A., PILSKALN, C., THUNELL, R., PRIDE, C., SIGMAN, D., CHAVEZ, F. & FRANÇOIS, R. (1999): The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the eastern North Pacific. - *Deep-Sea Res. I*, **46**: 655-679.
- ANDERSON, L. A. & SARMIENTO, J. L. (1994): Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. - *Global Biogeochem. Cycles*, **8**: 65-80.

- ANDERSON, L. D. & DELANEY, M. L. (2000): Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: Streamlining of the SEDEX procedure. - *Limnol. Oceanogr.*, **45**: 509-515.
- ANDERSON, L. D., DELANEY, M. L. & FAUL, K. L. (2001): Carbon to phosphorus ratios in sediments: Implications for nutrient cycling. - *Global Biogeochem. Cycles*, **15**: 65-79.
- ARTHUR, M. A., DEAN, W. E. & STOW, D. A. V. (1984): Models for the deposition of Mesozoic-Cenozoic fine-grained organic-carbon-rich sediment in the deep sea. - In: Fine-grained sediments: Deep water processes and facies, Vol. 15 (Ed. by M. A. ARTHUR, W. E. STOW & D. A. V. DEAN), pp. 527-560; Geol. Soc. London (London).
- ARTHUR, M. A., DEAN, W. E. & CLAYPOOL, G. E. (1985): Anomalous ^{13}C enrichment in modern marine organic carbon. - *Nature*, **315**: 216-218.
- ARTHUR, M. A. & DEAN, W. E. (1998): Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea. - *Paleoceanogr.*, **13**: 395-411.
- ASPILA, K. I., AGEMIAN, H. & CHAU, A. S. Y. (1976): A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. - *Analyst*, **101**: 187-197.
- BAIRD, G. C. & BRETT, C. E. (1986): Erosion on an anaerobic seafloor: Significance of reworked pyrite deposits from the Devonian of New York State. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **57**: 157-193.
- BAIRD, G. C. & LASH, G. G. (1990): Devonian strata and paleoenvironments: Chautauqua County region, New York State. - In: New York State Geological Association 62nd Annual Meeting Guidebook, Vol. A, pp. 1-46; Fredonia (State University of New York College).
- BAKEL, A. J. & PHILP, R. P. (1990): The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oil and rock pyrolysates. - *Org. Geochem.*, **16**: 353-367.
- BAKER, E. W. (1969): Porphyrins. - In: Organic geochemistry, methods and results (Ed. by G. EGLINTON & M. T. J. MURPHY), pp. 464-495; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- BAKER, E. W., YEN, T. F., DICKIE, J. P., RHODES, R. E. & CLARK, L. F. (1967): Mass spectrometry of porphyrins. II. Characterization of petroporphyrins. - *J. Am. Chem. Soc.*, **89**: 3631-3639.
- BAKER, E. W., CORWIN, A. H., KLESPPER, E. & WEI, P. E. (1968): Deoxophylloerythroetioporphyrin. - *J. Org. Chem.*, **33**: 3144-3148.
- BAKER, E. W. & LOUDA, J. W. (1986): Porphyrins in the geological record. - In: Biological markers in the sedimentary record (Ed. by R. B. JOHNS), pp. 125-225; Amsterdam (Elsevier).
- BAMBACH, R. K. (1993): Seafood through time: Changes in biomass, energetics, and productivity in the marine ecosystem. - *Paleobiol.*, **19**: 372-397.
- BARBANTI, A., BERGAMINI, M. C., FRASCARI, F., MISEROCCHI, S. & ROSSO, G. (1994): Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation. - *J. Environ. Qual.*, **23**: 1093-1102.
- BARTH, T., RIST, K., HUSEBY, B. & OCAMPO, R. (1996): The distribution of nitrogen between bitumen, water and residue in hydrous pyrolysis of extracted Messel oil shale. - *Org. Geochem.*, **24**: 889-895.
- BARWISE, A. J. G. (1990): Role of nickel and vanadium in petroleum classification. - *Energy Fuels*, **4**: 647-652.
- BARWISE, A. J. G. & WHITEHEAD, E. V. (1980): Separation and structure of petroporphyrins. - *Phys. Chem. Earth*, **12**: 181-192.

- BARWISE, A. J. G. & ROBERTS, I. (1984): Diagenetic and catagenetic pathways for porphyrins in sediments. - *Org. Geochem.*, **6**: 167-176.
- BARWISE, A. J. G., EVERSLED, R. P., WOLFF, G. A., EGLINTON, G. & MAXWELL, J. R. (1986): High-performance liquid chromatographic analysis of free-base porphyrins. I. An improved method. - *J. Chromatogr.*, **368**: 1-9.
- BATT, R. J. (1995): A test of a new technique illustrating faunal dominance trends: Application to the "Trilobite Beds" interval of the Middle Devonian Wanakah Shale in Western New York. - *Lethaia*, **28**: 245-258.
- BEAUMONT, V. & ROBERT, F. (1999): Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: A record of the evolution of atmosphere chemistry? - *Precambrian Res.*, **96**: 63-82.
- BEAUMONT, V.I., JAHNKE, L.L. AND DES MARAIS, D.J. (2000): Nitrogen isotopic fractionation in the synthesis of photosynthetic pigments in *Rhodobacter capsulatus* and *Anabaena cylindrica*. - *Org. Geochem.*, **31**: 1075-1085.
- BECHTEL, A. & PÜTTMANN, W. (1997): Palaeoceanography of the early Zechstein Sea during Kupferschiefer deposition in the Lower Rhine Basin (Germany): A reappraisal from stable isotope and organic geochemical investigations. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **136**: 331-358.
- BECKER, T. (1988): Ammonoids from the Devonian-Carboniferous boundary in the Hasselbach valley (Northern Rhenish Slate Mountains). - *Cour. Forsch.inst. Senckenb.*, **100**: 193-213.
- BECKER, T., BLESS, M. J. M., BRAUCKMANN, C., FRIMAN, L., HIGGS, K., KEUPP, H., KORN, D., LANGER, W., PAPROTH, E., RACHEBOEUF, P., STOPPEL, D., STREEL, M. & ZAKOWA, H. (1984): Hasselbachtal, the section best displaying the Devonian-Carboniferous boundary beds in the Rhenish Massif (Rheinisches Schiefergebirge). - *Cour. Forsch.inst. Senckenb.*, **67**: 181-191.
- BENITEZ-NELSON, C. R. & BUESSELER, K. O. (1999): Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean. - *Nature*, **398**: 502-505.
- BENITEZ-NELSON, C. R. & KARL, D. M. (2002): Phosphorus cycling in the North Pacific Subtropical Gyre using cosmogenic P-32 and P-33. - *Limnol. Oceanogr.*, **47**: 762-770.
- BENITEZ-NELSON, C. R., O'NEILL, L., KOLOWITH, L. C., PELLECHIA, P. & THUNELL, R. (2004): Phosphonates and particulate organic phosphorus cycling in an anoxic marine basin. - *Limnol. Oceanogr.*, **49**: 1593-1604.
- BERNER, R. A. (1989): Biochemical cycles of carbon and sulphur and their effects on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. - *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **75**: 97-122.
- BERNER, R. A. & RAISWELL, R. (1983): Burial of organic carbon and pyrite sulfur over phanerozoic time: A new theory. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 855-862.
- BERNER, R. A. & CANFIELD, D. E. (1989): A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. - *Am. J. Sci.*, **289**: 333-361.
- BIDIGARE, R. R., KENNICUTT II, M. C., ONDRUSEK, M. E., KELLER, M. D. & GUILLARD, R. R. L. (1990): Novel chlorophyll-related compounds in marine phytoplankton: Distributions and geochemical implications. - *Energy Fuels*, **4**: 653-657.
- BIDIGARE, R. R., KENNICUTT II, M. C., KENNICUTT-KEENEY, W. L. & MACKO, S. A. (1991): Isolation and purification of chlorophylls *a* and *b* for the determination of stable carbon and nitrogen isotope compositions. - *Anal. Chem.*, **63**: 130-133.
- BJÖRKMAN, K. & KARL, D. M. (2003): Bioavailability of dissolved organic phosphorus in the euphotic zone at Station ALOHA, North Pacific Subtropical Gyre. - *Limnol. Oceanogr.*, **48**: 1049-1057.

- BLUMER, M. & OMENN, G. S. (1961): Fossil porphyrins: Uncomplexed chlorins in a Triassic sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**: 81-90.
- BLUMER, M. & SNYDER, W. D. (1967): Porphyrins of high molecular weight in a Triassic oil shale: Evidence by gel permeation chromatography. - *Chem. Geol.*, **2**: 35-45.
- BOARDMAN, D. R., II & HECKEL, P. H. (1989): Glacial-eustatic sea-level curve for early Late Pennsylvanian sequence in north-central Texas and biostratigraphic correlation with curve for Midcontinent North America. - *Geology*, **17**: 802-805.
- BODINE, M. W., JR. & FERNALLD, T. H. (1973): EDTA dissolution of gypsum, anhydrite, and Ca-Mg carbonates. - *J. Sediment. Petrol.*, **43**: 1152-1156.
- BOKHOVEN, C. & THEUWEN, H. J. (1966): Determination of the abundance of carbon and nitrogen isotopes in Dutch coals and natural gas. - *Nature*, **211**: 927-929.
- BONNETT, R. (1996): Porphyrins in coal. - *Int. J. Coal Geol.*, **32**: 137-149.
- BONNETT, R., CZECHOWSKI, F. & LATOS-GRAZYNSKI, L. (1990): Metalloporphyrins in coal. 4. TLC-NMR of iron porphyrins from coal: The direct characterization of coal hemes using paramagnetically shifted ¹H NMR spectroscopy. - *Energy Fuels*, **4**: 710-716.
- BOREHAM, C. J. & FOOKES, C. J. R. (1989): Separation of nickel(II)alkylporphyrins by reversed-phase high-performance liquid chromatography, methodology and application. - *J. Chromatogr.*, **375**: 195-208.
- BOTTJER, D.J. & AUSICH, W.I. (1986): Phanerozoic development of tiering in soft substrata suspension-feeding communities. - *Paleobiology*, **12**: 400-420.
- BRETT, C. E., SPEYER, S. E. & BAIRD, G. C. (1986): Storm-generated sedimentary units: Tempestite proximity and event stratification in the Middle Devonian Hamilton Group of New York. - In: *Dynamic stratigraphy and depositional environments of the Hamilton Group (Middle Devonian) in New York State, Part I, Vol. 457* (Ed. by C. E. BRETT), pp. 129-156; (New York State Museum Bulletin).
- BRETT, C. E., MILLER, K. B. & BAIRD, G. C. (1990): A temporal hierarchy of paleoecologic processes within a Middle Devonian epeiric sea. - In: *Paleocommunity temporal dynamics: The long-term development of multispecies assemblages, Vol. 5* (Ed. by W. I. MILLER), pp. 178-20; (The Paleontological Society Special Publication).
- BRETT, C. E. & BAIRD, G. C. (1996): Middle Devonian sedimentary cycles and sequences in the northern Appalachian Basin. - In: *Paleozoic sequence stratigraphy; views from the North American Craton, Vol. 306* (Ed. by B. J. WITZKE, G. A. LUDVIGSON & J. DAY), pp. 213-241; Boulder (Geological Society of America).
- BROECKER, W. S. (1982): Ocean chemistry during glacial time. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1689-1705.
- BROECKER, W. S. & PENG, T.-H. (1982): *Traces in the sea*. - 690 pp; New York (Lamont-Doherty Geol. Obs., Columbia University).
- BUCHLER, J. W., EIKELMANN, G., PUPPE, L., ROHBOCK, K., SCHNEEHAGE, H. H. & WECK, D. (1971): Darstellung von Metallkomplexen des Octaethylporphyrins aus Metallacetylacetonen. - *Ann. Chem.*, **745**: 135-151.
- BUGGISCH, W. (1991): The global Frasnian-Famennian "Kellwasser Event". - *Geol. Rundsch.*, **80**: 49-72.
- CALLOT, H. J. (1991): Chlorophylls. - In: SCHEER, H. (Ed.), pp.339-364; Boca Raton (CRC Press).
- CALLOT, H. J., OCAMPO, R. & ALBRECHT, P. (1990): Sedimentary porphyrins: Correlations with biological precursors. - *Energy Fuels*, **4**: 635-639.

- CALLOT, J. H. & OCAMPO, R. (2000): Geochemistry of porphyrins. - In: The porphyry handbook, Vol. 1 (Ed. by K. M. KADISH, K. M. SMITH & R. GUILARD), pp. 349-398; London (Academic Press).
- CALVERT, S. E., BUSTIN, R. M. & INGALL, E. D. (1996): Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 1577-1593.
- CALVERT, S. E., BUSTIN, R. M. & PEDERSEN, T. F. (1992a): Lack of evidence for enhanced preservation of sedimentary organic matter in the oxygen minimum of the Gulf of California. - *Geology*, **20**: 757-760.
- CALVERT, S. E., NIELSEN, B. & FORTUGNE, M. R. (1992b): Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. - *Nature*, **359**: 223-225.
- CANFIELD, D. E. (1989): Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: Implications for organic carbon preservation in euxinic environments. - *Deep-Sea Res. A*, **36**: 121-138.
- CANFIELD, D. E. (1994): Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. - *Chem. Geol.*, **114**: 315-329.
- CAPLAN, M. L., BUSTIN, R. M. & GRIMM, K. A. (1996): Demise of a Devonian-Carboniferous carbonate ramp by eutrophication. - *Geology*, **24**: 715-718.
- CARLS, P. (1988): The Devonian of Celtiberia (Spain) and Devonian paleogeography of SW Europe. - *Mem. - Can. Soc. Pet. Geol.*, **14**: 421-466.
- CHECKLEY, D. M., JR & MILLER, C., A. (1989): Nitrogen isotope fractionation by oceanic zooplankton. - *Deep-Sea Res. Ozeanogr. A*, **36**: 1449-1456.
- CHICARELLI, M. I. (1985): The porphyrins of Serpiano oil shale: Structures and significance. - Bristol (University of Bristol), Thesis.
- CHICARELLI, M. I., WOLFF, G. A. & MAXWELL, J. R. (1986): High-performance liquid chromatographic analysis of free-base porphyrins II. Structure effects and retention behaviour. - *J. Chrom.*, **368**: 11-19.
- CHICARELLI, M. I. & MAXWELL, J. R. (1987): Analysis of ancient porphyrins. - *Trends In Anal. Chem.*, **6**: 158-164.
- CHICARELLI, M. I., HAYES, J. M., POPP, B. N., ECKARDT, C. B. & MAXWELL, J. R. (1993): Carbon and nitrogen isotopic composition of alkyl porphyrins from the Triassic Serpiano oil shale. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **57**: 1307-1311.
- CHLUPAC, I. (1988): The Devonian of Czechoslovakia and its stratigraphic significance. - *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **14**: 481-497.
- CHLUPAC, I. (2000): The global stratotype section and point of the lower Pragian boundary. - *Cour. Forsch.inst. Senckenb.*, **225**: 9-15.
- CHLUPAC, I., JAEGER, H. & ZIKMUNDOVA, J. (1972): The Silurian/Devonian boundary in the Barrandian. - *Bull. Canad. Pet. Geol.*, **20**: 104-174.
- CHLUPAC, I. & KUKAL, Z. (1977): The boundary stratotype at Klonk. - In: The Silurian-Devonian boundary, Vol. 5 (Ed. by A. MARTINSSON), pp. 96-109; Stuttgart (I.U.G.S. Ser. A).
- CHOW, N., WENDTE, J. & STASIUK, L. D. (1995): Details on the sedimentology of Middle Devonian carbonate platforms. - *Bull. Can. Pet. Geol.*, **43**: 433-460.
- CINAR, C. (1978): Marine Flachwasserfazies in den Honseler Schichten (Givet-Stufe, Luedenscheider Mulde, Rechtsrheinisches Schiefergebirge). - *Goett. Arb. Geol. Palaeont.*, **20**: 1-77.

- CLAYTON, J. L. & MICHAEL, G. E. (1990): Controls on porphyrin concentrations of Pennsylvanian organic-rich shales, Western U.S.A. - *Energy Fuels*, **4**: 644-646.
- CLEGG, H., HORSFIELD, B., STASIUK, L., FOWLER, M. & VLIEX, M. (1997): Geochemical characterization of organic matter in Keg River Formation (Elk point group, Middle Devonian), La Crete Basin, Western Canada. - *Org. Geochem.*, **26**: 627-643.
- CLINE, J. D. & KAPLAN, I. R. (1975): Isotope fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern Tropical North Pacific Ocean. - *Mar. Chem.*, **3**: 271-299.
- COCHRAN, M. F. & BERNER, R. A. (1996): Promotion of chemical weathering by higher plants: Field observations on Hawaiian basalts. - *Chem. Geol.*, **132**: 71-77.
- CODISPOTI, L. A. (1989): Phosphorus vs. nitrogen limitation of new and export production. - In: Productivity of the ocean: Present and past (Ed. by W. H. BERGER, et al.), pp. 377-394; New York (John Wiley & Sons).
- CODISPOTI, L. A. (1995): Is the ocean losing nitrate? - *Nature*, **376**: 724.
- COLMAN, A. S., MACKENZIE, F. T. & HOLLAND, H. D. (1997): Comment on "Redox stabilization of the atmosphere and oceans and marine productivity". - *Science*, **275**: 406-408.
- COPPER, P. (1986): Frasnian-Famennian mass extinction and cold water oceans. - *Geology*, **14**: 835-839.
- COSTON, J. A., FULLER, C. C. & DAVIS, J. A. (1995): Pb⁺² and Zn⁺² adsorption by natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 3535-3547.
- COWIE, G. L. & HEDGES, J. I. (1992): Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. - *Limnol. Oceanogr.*, **37**: 703-729.
- CRICK, R. E., ELLWOOD, B. B., HLADIL, J., EL HASSANI, A., HROUDA, F. & I, C. (2001): Magnetostratigraphy susceptibility of the Prídolian-Lochkovian (Silurian-Devonian) GSSP (Klonk, Czech Republic) and a coeval sequence in Anti-Atlas Morocco. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **167**: 73-100.
- DAVIES, G. R. & MACQUEEN, R. W. (1977): Sedimentology of the bed No. 20 at Klonk. - In: The Silurian-Devonian boundary, Vol. 5 (Ed. by A. MARTINSSON), pp. 110-116; Stuttgart (I.U.G.S. Ser. A).
- DAVIS, J., C. (1973): Statistics and data analysis in geology. - 550 pp; New York (John Wiley & Sons).
- DEAN, R. B. & DIXON W. J. (1951): Simplified statistics for small numbers of observations. - *Anal. Chem.*, **23**: 636-638.
- DEANGELIS, D.L. (1992): Dynamics of nutrient cycling and food webs. - 270 pp; New York (Chapman & Hall).
- DELANEY, M. L. (1998): Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. - *Global Biogeochem. Cycles*, **12**: 563-572.
- DELANEY, M. L. & ANDERSON, L. D. (1997): Phosphorus geochemistry in Ceara Rise sediments. - *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, **154**: 475-482.
- DELANEY, M. L. & ANDERSON, L. D. (2001): Phosphorus concentrations and geochemistry in California margin sediments. In: Proc. ODP, Sci. Results, Vol. 167 (Ed. by M. Lyle, I. Koizumi, C. Richter & T. C. Moore); College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- DE LANGE, G. J. (1992): Distribution of various extracted phosphorus compounds in the interbedded turbiditic/pelagic sediments of the Madeira Abyssal Plain, eastern North Atlantic. - *Mar. Geol.*, **109**: 115-139.

- DE LANGE, G. J. & TEN HAVEN, H. L. (1983): Recent sapropel formation in the eastern Mediterranean. - *Nature*, **305**: 797-798.
- DE LEEUW, J. W. & LARGEAU, C. (1993): A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. - In: *Organic Geochemistry* (Ed. by M. H. ENGEL & S. A. MACKO), pp. 23-72; New York (Plenum Press).
- DELWICHE, C. C. & STEYN, P. L. (1970): Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. - *Environ. Sci. Technol.*, **4**: 929-935.
- DEMAISON, G. J. & MOORE, G. T. (1980): Anoxic environments and oil source bed genesis. - *Org. Geochem.*, **2**: 9-31.
- DEWITT, W. & ROEN, J. B. (1990): Stratigraphy of Devonian black shales and associated rocks in the Appalachian Basin. - In: *Petroleum geology of the Devonian and Mississippian black shale of Eastern North America*, Vol. 1909 (Ed. by J. B. ROEN & R. C. KEPFERLE), pp. B1-B46; (U.S. Geol. Surv. Bull.).
- DIDYK, B., ALTURKI, Y. I. A., PILLINGER, C. T. & EGLINTON, G. (1975): The petroporphyrins of a Cretaceous oil. - *Chem. Geol.*, **15**: 193-208.
- DOLE, M., LANE, G. A., RUDD, D. P. & ZAUKELIES, D. A. (1954): Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **6**: 65-78.
- DUNHAM, R. J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. - In: *Classification of carbonate rocks*, Vol. 1 (Ed. by W. E. HAM), pp. 108-121; Tulsa (Mem. Am. Ass. Petrol. Geol.).
- EBDON, L., EVANS, E. H., PRETORIUS, W. G. & ROWLAND, S. J. (1994): Analysis of geoporphyrins by high-temperature gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. - *J. Anal. Atom. Spectr.*, **9**: 939-943.
- ECKARDT, C. B. (1989): Organisch-geochemische Untersuchungen am Kupferschiefer Nordwestdeutschlands. Metallporphyrine als Reife- und Faziesindikatoren. – 394 pp.; Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle Aachen (RWTH Aachen), Diss.
- EGLINTON, G., HAJIBRAHIM, S. K., MAXWELL, J. R. & QUIRKE, M. E. (1980): Petroporphyrins: Structural elucidation and the application of HPLC fingerprinting to geochemical problems. - *Phys. Chem. Earth*, **12**: 193-203.
- EHLERS, S. & RIEDIGER, C. L. (2000): Petroleum source rock potential and stratigraphy of the Banff and Exshaw formations, southern Alberta. - In: *GeoCanada 2000: The Millennium Geoscience Summit Conference*, 3 pp.; Calgary, Alberta, Canada.
- EIJNSINK, L. M., KROM, M. D. & DE LANGE, G. J. (1997): The use of sequential extraction techniques for sedimentary phosphorus in eastern Mediterranean sediments. - *Mar. Geol.*, **139**: 147-155.
- EKSTROM, A., FOOKES, C. J. R., HAMBLEY, T., LOEH, H. J., MILLER, S. A. & TAYLOR, J. C. (1983): Determination of the crystal structure of a petroporphyrin isolated from oil shale. - *Nature*, **306**: 173-174.
- ESPITALIE, J. (1986): Use of t_{max} as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance. - In: *Thermal modeling in sedimentary basins* (Ed. by J. BURRUS), pp. 475-496; Paris (Editions Technip).
- ETTENSohn, F. R. (1985a): The Catskill Delta complex and the Acadian orogeny: A model. - In: *The Catskill Delta*, Vol. 201 (Ed. by D. L. WOODROW and W. D. SEVON). - pp. 39-49; (Geological Society of America, Special Paper).

- ETTENSOHN, F. R. (1985b): Controls on development of Catskill Delta complex basin-facies. - In: The Catskill Delta, Vol. 201 (Ed. by D. L. WOODROW & W. D. SEVON). - pp. 65-77; (Geological Society of America, Special Paper).
- ETTENSOHN, F. R. (1987): Rates of relative plate motion during the Acadian orogeny based on the spatial-distribution of black shales. - *J. Geol.*, **95**: 572-582.
- ETTENSOHN, F. R. (1997): Assembly and dispersal of Pangea: Large-scale tectonic effects on coeval deposition of North American, marine epicontinental, black shales. - *J. Geodynamics*, **23**: 287-309.
- ETTENSOHN, F. R. (1998): Compressional tectonic controls on epicontinental black-shale deposition: Devonian-Mississippian examples from North America. - In: Shales and mudstones (Ed. by J. SCHIEBER, W. ZIMMERLE & P. SETHI). - pp. 109-128; Stuttgart (Schweizerbart).
- FALK, J. E. (1964): Porphyrins and Metalloporphyrins. Their general, physical and coordination chemistry, and laboratory methods. - 266 pp.; Amsterdam (Elsevier).
- FALKOWSKI, P. G. (1997): Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. - *Nature*, **387**: 272-275.
- FAUL, K. L., ANDERSON, L. D. & L., D. M. (2003): Late Cretaceous and early Paleogene nutrient and paleoproductivity records from Blake Nose, western North Atlantic Ocean. - *Paleoceanography*, **18**: 1042, doi:10.1029/2001PA000722,2003.
- FILIPPELLI, G. M. (1997): Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. - *Mar. Geol.*, **139**: 231-240.
- FILIPPELLI, G. M. (2001): Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia. - *Mar. Geol.*, **174**: 307-321.
- FILIPPELLI, G. M. & DELANEY, M. L. (1996): Phosphorous geochemistry of equatorial Pacific sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 1479-1495.
- FLYNN, J. S. & FREEMAN, D. H. (1987): Mobile phase selectivity mapping of nickel and vanadyl metalloporphyrins in reversed-phase liquid chromatography. - *J. Chromatogr.*, **386**: 111-212.
- FOGEL, M. L. & CIFUENTES, L. A. (1993): Isotope fractionation during primary production. - In: Organic geochemistry (Ed. by M. H. ENGEL & S. A. MACKO). - pp. 73-98; New York (Plenum Press).
- FRANÇOIS, R., ALTABET, M. A. & BURCKLE, L. H. (1992): Glacial to interglacial changes in surface nitrate utilization in the Indian sector of the Southern Ocean as recorded by sediment $\delta^{15}\text{N}$. - *Paleoceanogr.*, **7**: 589-606.
- FRANKE, W., EDER, W. & ENGEL, W. (1975): Sedimentology of a Lower Carboniferous shelf-margin (Velbert anticline, Rheinisches Schiefergebirge, W-Germany). - *N. JB. Geol. Paläont. Abh.*, **150**: 314-353.
- FREEMAN, D. H. & O'HAVER, T. C. (1990): Derivative spectrophotometry of petroporphyrins. - *Energy Fuels*, **4**: 688-694.
- FREEMAN, D. H., SWAHN, I. D. & HAMBRIGHT, P. (1990a): Spectrophotometry and solubility properties of nickel and vanadyl porphyrin complexes. - *Energy Fuels*, **4**: 699-704.
- FREEMAN, K. H., HAYES, J. M., TRENDEL, J.-M. & ALBRECHT, P. (1990b): Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. - *Nature*, **343**: 254-256.
- FROELICH, P. N., BENDER, M. L., LUEDTKE, N. A., HEATH, G. R. & DEVRIES, T. (1982): The marine phosphorus cycle. - *Am. J. Sci.*, **282**: 474-511.

- FROELICH, P. N., ARTHUR, M. A., BURNETT, W. C., DEAKIN, M., HENSLEY, V., JAHNKE, R., KAUL, L., KIM, K.-H., ROE, K., SOUTAR, A. & VATHAKANON, C. (1988): Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation. - *Mar. Geol.*, **80**: 309-343.
- FRY, B. & SHERR, E. B. (1984): $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. - *Contrib. Mar. Sci.*, **27**: 13-47.
- Fry, B., Jannasch, H. W., Molyneux, S. J., Wirsén, C. O., Muramoto, J. A., & King, S. (1991): Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and Cariaco Trench. - *Deep-Sea Res. A*, **38**: 1003-1019.
- GÄCHTER, R., MEYER, J. S. & MARES, A. (1988): Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. - *Limnol. Oceanogr.*, **33**: 1542-1558.
- GANESHARAM, R. S., PEDERSEN, S. E. & MURRAY, J. W. (1995): Large changes in oceanic nutrient inventories from glacial to interglacial periods. - *Nature*, **376**: 755-758.
- GANESHARAM, R. S., CALVERT, S. E., PEDERSEN, T. F. & COWIE, G. L. (1999): Factors controlling the burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: Implications for hydrocarbon preservation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 1723-1734.
- GANESHARAM, R. S., PEDERSEN, T. F., CALVERT, S. E., MCNEILL, G. W. & FONTUGNE, M. R. (2000): Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's oceans: Causes and consequences. - *Paleoceanography*, **15**: 361-376.
- GANESHARAM, R. S., PEDERSEN, T. F., CALVERT, S. E. & ROGER, F. (2002): Reduced nitrogen fixation in the glacial ocean inferred from changes in marine nitrogen and phosphorus inventories. - *Nature*, **415**: 156-159.
- GERMAN STRATIGRAPHIC COMMISSION (ed.) (2002): Stratigraphic Table of Germany 2002.
- GIBBISON, R., PEAKMAN, T. M. & MAXWELL, J. R. (1995): Novel porphyrins as molecular fossils for anoxygenic photosynthesis. - *Tetrahedron Lett.*, **36**: 9057-9060.
- GIRARD, C. & ALBARÈDE, F. (1996): Trace elements in conodont phosphates from the Frasnian/Famennian boundary. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **126**: 195-209.
- GRANTHAM, P.J. & WAKEFIELD, L.L. (1988): Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. - *Org. Geochem.*, **12**: 61-73.
- GRICE, K., GIBBISON, R., ATKINSON, J. E., SCHWARK, L., ECKARDT, C. B. & R., M. J. (1996): Maleimides (1*H*-pyrrole-2,5-diones) as molecular indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 3913-3924.
- GRICE, K., SCHAEFFER, P., SCHWARK, L. & MAXWELL, J. R. (1997): Changes in palaeoenvironmental conditions during deposition of the Permian Kupferschiefer (Lower Rhine Basin, northwest Germany) inferred from molecular and isotopic compositions of biomarker components. - *Org. Geochem.*, **26**: 677-690.
- GRIGSBY, R. D. & GREEN, J. B. (1997): High-resolution mass spectrometric analysis of a vanadyl porphyrin fraction isolated from the >700 °C resid of Cerro Negro heavy petroleum. - *Energy Fuels*, **11**: 602-609.
- GROSJEAN, E., ADAM, P., CONNAN, J. & ALBRECHT, P. (2004): Effects of weathering on nickel and vanadyl porphyrins of a Lower Toarcian shale of the Paris basin. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**: 789-804.
- GRUBER, N. & SARMIENTO, J. L. (1997): Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification. - *Global Biogeochem. Cycles*, **11**: 235-266.

- GUIDRY, M. W. & MACKENZIE, F. T. (2003): Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: Controls of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 2949-2963.
- HAENDEL, D., MÜHLE, K., NITZSCHE, H.-M., STIEHL, G. & WAND, U. (1986): Isotopic variations of the fixed nitrogen in metamorphic rocks. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 749-758.
- HAJIBRAHIM, S. K., TIBBETTS, P. J. C., WATTS, C. D., MAXWELL, J. R., EGLINTON, G., COLIN, H. & GUIOCHON, G. (1978): Analysis of carotenoid and porphyrin pigments of geochemical interest by high-performance liquid chromatography. - *Anal. Chem.*, **50**: 549-553.
- HARE, P. E., FOGEL, M. L., STAFFORD, T. W., MITCHELL, A. D. & HOERING, T. C. (1991): The isotopic composition of carbon and nitrogen in individual amino acids isolated from modern and fossil proteins. - *J. Archaeol. Sci.*, **18**: 277-292.
- HARPØTH, O., PEDERSEN, J. L., SCHØNWANDT, H. K. & THOMASSEN, B. (1986): The mineral occurrences of central East Greenland. - *Medd. Grøn. Geosci.*, **17**: 1-139.
- HARRIS, P. G., PEARCE, G. E. S., PEAKMAN, T. M. & MAXWELL, J. R. (1995): A widespread and abundant chlorophyll transformation product in aquatic environments. - *Org. Geochem.*, **23**: 183-187.
- HARRIS, P. G., ZHAO, M., ROSELL-MELÉ, A., TIEDEMANN, R., SARNTHEIN, M. & MAXWELL, J. R. (1996): Chlorin accumulation rate as a proxy for Quaternary marine primary productivity. - *Nature*, **383**: 63-65.
- HAUG, G. H., PEDERSEN, T. F., SIGMAN, D. M., CALVERT, S. E., NIELSEN, B. & PETERSON, L. C. (1998): Glacial/interglacial variations in production and nitrogen fixation in the Cariaco Basin during the last 580 kyr. - *Paleoceanography*, **13**: 427-432.
- HAYES, J. M., TAKIGIKU, R., OCAMPO, R., CALLOT, H., J. & ALBRECHT, P. (1987): Isotopic composition and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. - *Nature*, **329**: 48-51.
- HAYES, J. M., POPP, B. N., TAKIGIKU, R. & JOHNSON, M. W. (1989): An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 2961-2972.
- HAYES, J. M., FREEMAN, K. H., POPP, B. N. & HOHAM, C. H. (1990): Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. - *Org. Geochem.*, **16**: 1115-1128.
- HECKEL, P. H. (1980): Paleogeography of eustatic model for deposition of Midcontinent Upper Pennsylvanian cyclothems. - In: Paleozoic paleogeography of the West-central United States: Rocky Mountain section, society of economic paleontologists and mineralogists, Vol. 1 (Ed. by T. D. FOUCH & E. R. MAGATHAN), pp. 197-216; (Rocky Mt. Paleogeogr. Symp.).
- HECKEL, P. H. (1986): Sea-level curve for Pennsylvanian eustatic marine transgressive-regressive cycles along Mid-Continent belt, North America. - *Geology*, **14**: 330-335.
- HECKEL, P. H. (1994): Evaluation of evidence for glacial-eustatic control over marine Pennsylvanian cyclothems in North America and consideration of possible tectonic effects. - In: Tectonic and eustatic controls on sedimentary cycles, Vol. 4 (Ed. by J. M. DENNISON & F. R. ETTENSOHN), pp. 65-87; (SEPM Conc. Sediment. Paleont.).
- HECKEL, P. H. (1999): Overview of Pennsylvanian (Upper Carboniferous) stratigraphy in midcontinent region of North America. - In: XIV international congress on the Carboniferous-Permian, field trip 8, Open-file Report 99 - 27 (Ed. by P. H. HECKEL), pp. 68-102; (Kansas Geological Survey).

- HECKY, R. E. & KILHAM, P. (1988): Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. - *Limnol. Oceanogr.*, **33**: 796-822.
- HEDGES, J. I., CLARK, W. A. & COWIE, G. L. (1986): Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. - *Limnol. Oceanogr.*, **33**: 116-136.
- HIGGINSON, M., J., MAXWELL, J. R. & ALTABET, M. A. (2003): Nitrogen isotope and chlorin paleoproductivity records from the Northern South China Sea: Remote vs. local forcing of millennial- and orbital-scale variability. - *Mar. Geol.*, **201**: 223-250.
- HLADIL, J. (1992): Are there turbidites in the Silurian/Devonian boundary stratotype? (Klonk near Suchomasty, Barrandian, Czechoslovakia). - *Facies*, **26**: 35-54.
- HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. - 201 pp.; Berlin (Springer).
- HOERING, T. C. & FORD, H. T. (1960): The isotope effect in the fixation of nitrogen by *Azotobacter*. - *J. Am. chem. Soc.*, **82**: 376-378.
- HOLLEMAN, A. F. & WIBERG, E. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. - 2033 pp.; Berlin (De Gruyter).
- HOLMES, M. E., SCHNEIDER, R. R., MÜLLER, P. J., SEGL, M. & WEFER, G. (1997): Reconstruction of past nutrient utilization in the eastern Angola Basin based on sedimentary ¹⁵N/¹⁴N ratios. - *Paleoceanography*, **12**: 604-614.
- HÖRTENSTEINER, S. & FELLER, U. (2002): Nitrogen metabolism and remobilization during senescence. - *J. Exp. Bot.*, **53**: 927-937.
- HOUSE, M. R. & KIRCHGASSER, W. T. (1993): Devonian goniatite biostratigraphy and timing of facies movements in the Frasnian of eastern North America. - In: High resolution stratigraphy, Vol. 70 (Ed. by E. A. HAILWOOD & R. B. KIDD), pp. 267-292; (Geological Society Special Publication).
- HOWARTH, R. W., MARINO, R. & COLE, J. J. (1988): Nitrogen fixation in freshwater, estuarine and marine ecosystems. 2. Biogeochemical controls. - *Limnol. Oceanogr.*, **33**: 688-701.
- HOWE, W. W. (1961): Improved chromatographic analysis of petroleum porphyrin aggregates and quantitative measurement by intergral absorption. - *Anal. Chem.*, **33**: 255-260.
- HUSEBY, B., BARTH, T. & OCAMPO, R. (1996a): Porphyrins in Upper Jurassic source rocks and correlations with other source rock descriptors. - *Org. Geochem.*, **25**: 273-294.
- HUSEBY, B., OCAMPO, R., BAUDER, C., CALLOT, H. J., RIST, K. & BARTH, T. (1996b): Study of the porphyrins released from the Messel oil shale kerogen by hydrous pyrolysis experiments. - *Org. Geochem.*, **24**: 691-703.
- HUSEBY, B. & OCAMPO, R. (1997): Evidence for porphyrins bound, via ester bonds, to the Messel oil shale kerogen by selective chemical degradation experiments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 3951-3955.
- INGALL, E. D., SCHROEDER, P. A. & BERNER, R. A. (1990): The nature of organic phosphorus in marine sediments: New insights from ³¹P NMR. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 2617-2620.
- INGALL, E. D. & VAN CAPPELLEN, P. (1990): Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 373-386.
- INGALL, E. D., BUSTIN, R. M. & VAN CAPPELLEN, P. (1993): Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 303-316.

- INGALL, E. & JAHNKE, R. (1994): Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 2571-2575.
- INGALL, E. & JAHNKE, R. (1997): Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis. - *Mar. Geol.*, **139**: 219-229.
- JAMINSKI, J. (1997): Geochemical and petrographic patterns of cyclicity in the Devonian-Mississippian black shales of the Central Appalachian Basin. – 333 pp.; Cincinnati (University of Cincinnati), Thesis.
- JARVIS, I., BURNETT, W. C., NATHAN, Y., ALMBAYDIN, F. S. M., ATTIA, A. K. M., CASTRO, L. N., FLICOTEAUX, R., HILMY, M. E., HUSAIN, V., QUTAWNAH, A. A., SERJANI, A. & ZANIN, Y. N. (1994): Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns. - *Eclogae geol. Helv.*, **87**: 643-700.
- JENKYN, H. C. (1980): Cretaceous anoxic events: From continents to oceans. - *J. Geol. Soc. London*, **137**: 171-188.
- JENKYN, H. C., GRÖCKE, D. R. & HESSELBO, S. P. (2001): Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. - *Paleoceanography*, **16**: 1-11.
- JOACHIMSKI, M. M. (1997): Comparison of organic and inorganic carbon isotope patterns across the Frasnian-Famennian boundary. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **132**: 133-145.
- JOACHIMSKI, M. M. & BUGGISCH, W. (1993): Anoxic events in the late Frasnian - causes of the Frasnian-Famennian faunal crisis? - *Geology*, **21**: 675-678.
- 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**: 109-131.
- JOACHIMSKI, M. M. & BUGGISCH, W. (2002): Conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. - *Geol. Bull.*, **30**: 711-714.
- JOACHIMSKI, M. M., PANCOST, R. D., FREEMAN, K. H., OSTERTAG-HENNING, C. & BUGGISCH, W. (2002): Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **181**: 91-109.
- JOHNSON, M. D., TELFORD, P. G., MACAULEY, G. & BARKER, J. F. (1989): Stratigraphy and oil shale resource potential of the Middle Devonian Marcellus Formation, southwestern Ontario. - *Open-File Rep., Ont. Geol. Surv.*, **5716**: 1-149.
- JØRGENSEN, B. B. (1983): Processes at the sediment-water interface. - In: The major biogeochemical cycles and their interactions (Ed. by B. BOLIN & R. B. COOK), pp. 477-503; Chichester (John Wiley & Sons).
- JUX, U. & ZYGOJANNIS, N. (1983): Kohlenwasserstoffgehalte und isotopische Zusammensetzung der oberdevonischen Karbonatgesteine (Oberer Plattenkalk) der Bergisch Gladbach-Paffrather Mulde (Bergisches Land). - *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **167**: 89-131.
- KARL, D., MICHAELS, A., BERGMAN, B., CAPONE, D., CARPENTER, E., LETELIER, F., LIPSCHULTZ, F., PAERL, H., SIGMAN, D. & STAL, L. (2002): Dinitrogen fixation in the world's oceans. - *Biogeochemistry*, **57/58**: 47-98.
- KAUR, S., CHICARELLI, I. & MAXWELL, J. R. (1986): Naturally occurring benzoporphyrins: Bacterial marker pigments? - *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 1347-1348.

- KEELY, B. J. & BRERETON, R. G. (1986): Early chlorin diagenesis in recent aquatic sediments. - *Org. Geochem.*, **10**: 975-980.
- KEELY, B. J., PROWSE, W. G. & MAXWELL, J. R. (1990): The Treibs Hypothesis: An evaluation based on structural studies. - *Energy Fuels*, **4**: 628-634.
- KEELY, B. J. & MAXWELL, J. R. (1990): NMR studies of sedimentary tetrapyrroles. - *Energy Fuels*, **4**: 716-719.
- KEELY, B. J. & MAXWELL, J. R. (1993): The Mulhouse basin: Evidence from porphyrin distributions for water column anoxia during deposition of marls. - *Org. Geochem.*, **20**: 1217-1225.
- KEELY, B. J., HARRIS, P. G., N., P. B., HAYES, J. M., MEISCHNER, D. & MAXWELL, J. R. (1994): Porphyrin and chlorin distributions in a Late Pliocene lacustrine sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3691-3701.
- KEELY, B. J., BLAKE, S. R., SCHAEFFER, P. & MAXWELL, J. R. (1995): Distributions of pigments in the organic matter of marls from the Vena del Gesso evaporitic sequence. - *Org. Geochem.*, **23**: 527-539.
- KELEMEN, S. R., GORBATY, M. L. & KWIATEK, P. J. (1994): Quantification of nitrogen forms in Argonne premium coals. - *Energy Fuels*, **8**: 896-906.
- KENIG, F., POPP, B. N. & SUMMONS, R. E. (2000): Preparative HPLC with ultrastable-Y zeolite for compound-specific carbon isotopic analyses. - *Org. Geochem.*, **31**: 1087-1094.
- KENNICUTT, M. C., BIDIGARE, R. R., MACKO, S. A. & KEENEY-KENNICUTT, W. L. (1992): The stable isotopic composition of photosynthetic pigments and related biochemicals. - *Chem. Geol.*, **101**: 235-245.
- KIM, D., KASTNER, M. & BENNETT, R. H. (1994): The formation of authigenic carbonate fluorapatite in the California continental slope sediments. - *Eos*, **75**: 331.
- KIM, D., SCHUFFERT, J. D. & KASTNER, M. (1999): Francolite authigenesis in California continental slope sediments and its implications for the marine P cycle. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 3477-3485.
- KLAPPER, G. (1981): Review of New York Devonian conodont biostratigraphy. - In: Devonian biostratigraphy of New York, Vol. 1 (Ed. by W. A. OLIVER, Jr. & G. KLAPPER). - pp. 57-65; Washington, DC (IUGS, Subcomm. Devonian Stratigr.).
- KLOC, G. J. (1983): Stratigraphic distribution of ammonoids from the Middle Devonian Ludlowville Formation of New York. - 73 pp.; Buffalo (State University of New York), MS (unpubl.).
- KNOLL, A.H. (1989): Evolution and extinction in the marine realm: Some constraints imposed by phytoplankton. - *Phil. Trans. Soc. London*, **B325**: 279-290.
- KNOLL, M.A. & JAMES, W.C. (1987): Effect of the advent and diversification of vascular land plants on mineral weathering through geologic time. - *Geology*, **15**: 1099-1102.
- KOCH, L. & LEMKE, U. (2003): Geologisch-paläontologische Untersuchungen am Zuckerberg im Ennepetal (Givetium, nordwestliches Sauerland). - *Beiträge zur Heimatkunde der Stadt Schwelm und ihrer Umgebung*, **52**: 7-27.
- KORN, D. & THOMAS, E. (1988): Ammonoids from the Devonian-Carboniferous boundary of Aprath (Velbert anticline, Northern Rhenish Massif). - *Cour. Forsch.inst. Senckenb.*, **100**: 219-220.
- KOROLEFF, F. (1976): Determination of nutrients. - In: Methods of seawater analysis (Ed. by K. GRASSHOFF et al.). - pp. 117-156; (Verlag-Chimie).

- KÖSTER, H. M. (1979): Die chemische Silikatanalyse. - 196 pp.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- KROM, M. D. & BERNER, R. A. (1981): The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 201-216.
- KUIJPER, L. D. J., KOOL, B. W., ANDERSON, T. R. & KOOIJMAN, S. A. L. M. (2004): Stoichiometry and food-chain dynamics. - *Theoret. Populat. Biol.*, *im Druck*.
- KUMP, L. R. & ARTHUR, M. A. (1999): Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter. - *Chem. Geol.*, **161**: 181-198.
- LANGFORD, F. F. & BLANC-VALLERON, M.-M. (1990): Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. - *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **74**: 799-804.
- LASH, G. G. (2002): Preferential jointing of Upper Devonian black shale, Appalachian Plateau: Evidence for an ancient pressure compartment and seal system. - In: GSA, Southeastern Section, 51st annual meeting. GSA, North-Central Section, 36th annual meeting, Vol. 34 (Abstracts with Programs). - pp. 46; Lexington (Geological Society of America).
- LASH, G. G. & BLOOD, D. (2004): Geochemical and textural evidence for early (shallow) diagenetic growth of stratigraphically confined carbonate concretions, Upper Devonian Rhinestreet black shale, Western New York. - *Chem. Geol.*, **206**: 407-424.
- LASH, T. D. (1993): Geochemical origins of sedimentary benzoporphyrins and tetrahydrobenzoporphyrins. - *Energy Fuels*, **7**: 166-171.
- LEBLANC, J. (2000): Macrofossils. Their localities in Alberta, Canada (with notes on adjacent areas of British Columbia). - Vol. 2004, (Diplomats International LTD), 07/21/04 PDF File.
- LEE, C. (1992): Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 3323-3335.
- LEHMANN, M. F., BERNASCONI, S. M., BARBIERI, A. & MCKENZIE, J. A. (2002): Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**: 3573-3584.
- LENTON, T. M. (2001): The role of land plants, phosphorus weathering and fire in the rise and regulation of atmospheric oxygen. - *Global Change Biology*, **7**: 613-629.
- LERMAN, A. (Ed.) (1978): Lakes. Chemistry, Geology, Physics. - 363 pp.; New York (Springer).
- LEWAN, M. D. & MAYNARD, J. B. (1982): Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 2547-2560.
- LIPINER, G., WILLNER, I. & AIZENSHTAT, Z. (1988): Correlations between geochemical environments and controlling factors in the metallation of porphyrins. - *Org. Geochem.*, **13**: 747-756.
- LIU, K.-K. & KAPLAN, I. R. (1989): The eastern Tropical Pacific as a source of ¹⁵N-enriched nitrate in seawater off southern California. - *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 820-830.
- LOHSE, L., KLOOSTERHUIS, R. T., DE STIGTER, H. C., HELDER, W., VAN RAAPHORST, W. & VAN WEERING, T. C. E. (2000): Carbonate removal by acidification causes loss of nitrogenous compounds in continental margin sediments. - *Mar. Chem.*, **69**: 193-201.
- LUCOTTE, M., MUCCI, A., HILLAIRE-MARCEL, C. & TROM, S. (1994): Early diagenetic processes in deep Labrador Sea sediments: Reactive and nonreactive iron and phosphorus. - *Can. J. Earth Sci.*, **31**: 14-27.

- LUPPOLD, F. W., CLAUSEN, C.-D., KORN, D. & STOPPEL, D. (1994): Devon/Karbon-Grenzprofile im Bereich von Remscheid-Altener Sattel, Warsteiner Sattel, Briloner Sattel und Attendorn-Elsper Doppelmulde (Rheinisches Schiefergebirge). - *Geol. Paläont. Westf.*, **29**: 7-69.
- LYLE, M. I., KOIZUMI, M. L., RICHTER, C. et al. (1997): Proc. ODP, Init. Repts. - 495 pp.; College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- LYLE, M. I., KOIZUMI, I. L., RICHTER, C. & MOORE, T. C., JR. (2000): Proc. ODP, Sci. Results. - 400 pp.; College Station, TX (Ocean Drilling Programm).
- MACH, D. L., RAMIREZ, A. & HOLLAND, H. D. (1987): Organic phosphorus and carbon in marine sediments. - *Am. J. Sci.*, **278**: 429-441.
- MACKENZIE, F. T., VER, L. M., SABINE, C., LANE, M. & LERMAN, A. (1993): C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change. - In: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (Ed. by R. WOLLAST et al.), pp. 1-61; Berlin (Springer).
- MACKO, S. A. & ESTEP, M. L. (1984): Microbial alteration of stable nitrogen and carbon isotopic composition of organic matter. - *Org. Geochem.*, **6**: 787-790.
- MACKO, S. A., FOGEL (ESTEP), M. L., HARE, P. E. & HOERING, T. C. (1987): Isotopic fractionation of nitrogen and carbon in the synthesis of amino acids by microorganisms. - *Chem. Geol.*, **65**: 79-92.
- MALINKY, J. M. & HECKEL, P. H. (1998): Paleocology and taphonomy of faunal assemblages in gray "core" (offshore) shales in Midcontinent Pennsylvanian cyclothem. - *Palaios*, **13**: 311-334.
- MARIOTTI, A. (1983): Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ¹⁵N abundance measurements. - *Nature*, **303**: 685-687.
- MARIOTTI, A., MARIOTTI, F., CHAMPIGNY, M. L., AMARGER, N. & MOYSE, A. (1982): Nitrogen isotope fractionation associated with nitrate reductase activity and uptake of NO₃⁻ by Pearl Millet. - *Plant Physiol.*, **69**: 880-884.
- MARTIN, R. E. (1995): Cyclic and secular variation in microfossil biomineralization: Clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans. - *Glob. Planet. Change*, **11**: 1-23.
- MARTIN, R. E. (1996): Secular increase in nutrient levels through the Phanerozoic: Implications for productivity, biomass, and diversity of the marine biosphere. - *Palaios*, **11**: 209-219.
- MARTIN, R. E. (2003): The fossil record of biodiversity: Nutrients, productivity, habitat area and differential preservation. - *Lethaia*, **36**: 179-194.
- MATHES-SCHMIDT, M. & ELFERS, H. (1998): Mikrofazielle Untersuchungen im Unterkarbon (Visé) und tieferen Oberkarbon (Namur A) der Bohrung Schwalmtal 1001. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **37**: 439-457.
- MAWSON, D. H., WALKER, J. S. & KEELY, B. J. (2004): Variations in the distributions of sedimentary alkyl porphyrins in the Mulhouse basin in response to changing environmental conditions. - *Org. Geochem.*, im Druck.
- MAY, A. (1986): Biostratigraphische Untersuchungen im Mittel-Devon des Nordwest-Sauerlandes (Rheinisches Schiefergebirge). - *Dortmunder Beiträge zur Landeskunde*, **20**: 23-55.
- MCELROY, M. B. (1983): Marine biological controls on atmospheric CO₂ and climate. - *Nature*, **302**: 328-329.
- MCMANUS, J., BERELSON, W. M., COALE, K. H., JOHNSON, K. S. & KILGORE, T. E. (1997): Phosphorous regeneration in continental margin sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 2891-2907.

- MENDELSON, C.V. (1993): Acritarchs and prasinophytes. - In: Fossil prokaryotes and protists (Ed. by J.H. LIPPS), pp. 77-104; Boston (Blackwell).
- MEYERS, P. A. (1994): Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. - *Chem. Geol.*, **114**: 289-302.
- MEYERS, P. A. (1997): Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. - *Org. Geochem.*, **27**: 213-250.
- MEYERS, P. A., DUNHAM, K. W. & DUNHAM, P. L. (1986): Organic geochemistry of Cretaceous organic-carbon-rich shales and limestones from the western North Atlantic Ocean. - In: North Atlantic Paleoceanography, Vol. 21 (Ed. by C. P. SUMMERHAYES & N. J. SHACKLETON). - 333-345 pp; (Geological Society Special Publication).
- MEYERS, P. A., TENZER, G. E., LEBO, M. E. & REUTER, J. E. (1998): Sedimentary record of sources and accumulation of organic matter in Pyramid Lake, Nevada, over the past 1000 years. - *Limnol. Oceanogr.*, **43**: 160-169.
- MEYER, W. (1994): Geologie der Eifel. - 618 pp.; Stuttgart (Schweizerbart).
- MINAGAWA, M. & WADA, E. (1984): Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1135-1140.
- MINAGAWA, M. & WADA, E. (1986): Nitrogen isotope ratios of red tide organisms in the East China Sea: A characterization of biological nitrogen fixation. - *Mar. Chem.*, **19**: 245-259.
- MINO, Y., SAINO, T., SUZUKI, K. & MARAÑÓN, E. (2002): Isotopic composition of suspended particulate nitrogen ($\delta^{15}\text{N}_{\text{sus}}$) in surface waters of the Atlantic Ocean from 50°N to 50° S. - *Global Biogeochem. Cycles*, **16**: 1059, doi:10.1029/2001 GB001635, 2002.
- MINOURA, K., HOSHINO, K., NAKAMURA, T. & WADA, E. (1997): Late Pleistocene-Holocene paleoproductivity circulation in the Japan Sea: Sea-level control on $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ records of sediment organic material. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **135**: 41-50.
- MIYAKE, Y. & WADA, E. (1971): The isotope effect on the nitrogen in biochemical, oxidation-reduction reactions. - *Rec. Oceanogr. Work. Jpn.*, **11**: 1-6.
- MONTOYA, J. P. (1994): Nitrogen isotope fractionation in the modern ocean: Implications for the sedimentary record. - In: Carbon cycling in the glacial ocean: Constraints on the ocean's role in global change (Ed. by R. e. a. ZAHN). - 259-279 pp.; Heidelberg (Springer).
- MOULTON, K. L., WEST, J. & BERNER, R. A. (2000): Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. - *Am. J. Sci.*, **300**: 539-570.
- MÜLLER, P. J. (1977): C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 765-776.
- MURPHY, A. E., SAGEMAN, B. B. & HOLLANDER, D. J. (2000a): Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycles of C, N, and P: A mechanism for the Late Devonian mass extinction. - *Geology*, **28**: 427-430.
- MURPHY, A. E., SAGEMAN, B. B., HOLLANDER, D. J., LYONS, T. W. & BRETT, C. E. (2000b): Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian Basin: Clastic starvation, seasonal water-column mixing, and efficient biolimiting nutrient recycling. - *Paleoceanography*, **15**: 280-291.
- NIELSEN, J. K. (2001): Anoxia levels and biogeochemical processes in ancient marine sediments: The Upper Permian Ravnefjeld Formation, East Greenland. - 262 pp.; Geological Institute Copenhagen (University of Copenhagen), Thesis.

- NIELSEN, J. K. & PEDERSEN, M. (1998): Hydrothermal activity in the Upper Permian Ravnefjeld Formation of central East Greenland - a study of sulphide morphotypes. - *Geol. Greenl. Surv. Bull.*, **180**: 81-87.
- NIELSEN, J. K. & HANKEN, N.-M. (2002): Late Permian carbonate concretions in the marine siliciclastic sediments of the Ravnefjeld Formation, East Greenland. - *Geol. Greenl. Surv. Bull.*, **191**: 126-132.
- NIER, A. O. (1950): A redermination of the relativ abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. - *Phys. Rev.*, **77**: 789-793.
- NIJENHUIS, I. A., BOSCH, H.-J., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., BRUMSACK, H.-J. & DE LANGE, G. J. (1999): Organic matter and trace element rich sapropels and black shales: A geochemical comparison. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **169**: 277-290.
- OBERMAJER, M., FOWLER, M. G., GOODARZI, F. & SNOWDON, L. R. (1996): Assessing thermal maturity of Palaeozoic rocks from reflectance of chitinozoa as constrained by geochemical indicators: An example from southern Ontario, Canada. - *Mar. Pet. Geol.*, **13**: 907-919.
- OCAMPO, R., CALLOT, H. J., ALBRECHT, P. & KINTZINGER, J. P. (1984): A novel chlorophyll *c* related petroporphyrin in oil shale. - *Tetrahedron Letters*, **25**: 2589-2592.
- OCAMPO, R., CALLOT, H. J. & ALBRECHT, P. (1989): Different isotope compositions of C₃₂DPEP and C₃₂Etioporphyrin III in oil shale. - *Naturwissenschaften*, **76**: 419-421.
- OCAMPO, R., BAUDER, C., CALLOT, H. J. & ALBRECHT, P. (1992): Porphyrins from Messel oil shale (Eocene, Germany): Structure elucidation, geochemical and biological significance, and distribution as a function of depth. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 745-761.
- OCAMPO, R., RIVA, A., TRENDEL, J. M., RIOLO, J., CALLOT, H. J. & ALBRECHT, P. (1993): Petroporphyrins as biomarkers in oil-oil and oil-source rock correlations. - *Energy Fuels*, **7**: 191-193.
- OFFICER, C. B. & RYTHER, J. H. (1980): The possible importance of silicon in marine eutrophication. - *Mar. Ecol. Proc. Ser.*, **3**: 83-91.
- OHLENDIECK, U., STUHR, A. & SIEGMUND, H. (2000): Nitrogen fixation by diazotrophic cyanobacteria in the Baltic Sea and transfer of the newly fixed nitrogen to picoplankton organisms. - *J. Mar. Syst.*, **25**: 213-219.
- OSTERTAG-HENNING, C. & BUGGISCH, W. (2001): Nitrogen isotopes as a clue to reconstruct the evolution of the marine nutrient cycle during the Late Palaeozoic. - *Terra Nostra*, **4**: 49-51.
- OVER, D. J. (2002): The Frasnian-Famennian boundary in central and eastern United States. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **181**: 153-169.
- OVER, D. J. & RHODES, M., K. (2000): Conodonts from the Upper Olentangy Shale (Upper Devonian, Central Ohio) and stratigraphy across the Frasnian-Famennian boundary. - *J. Paleontol.*, **74**: 101-112.
- OWENS, N. J. P. (1987): Natural variations in ¹⁵N in the marine environment. - *Adv. Mar. Biol.*, **24**: 389-451.
- PANCOST, R. D., CRAWFORD, N. & MAXWELL, J. R. (2002): Molecular evidence for basin-scale photic zone euxinia in the Permian Zechstein Sea. - *Chem. Geol.*, **188**: 217-227.
- PANG, P. C. & NRIAGU, J. O. (1976): Distribution and isotope composition of nitrogen in Bay of Quinte (Lake Ontario) sediments. - *Chem. Geol.*, **18**: 93-105.
- PARRISH, J. T. (1982): Upwelling and petroleum source beds with reference to Paleozoic. - *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **66**: 750-774.
- PARRISH, J.T. (1993): Climate of the supercontinent Pangea. - *J. Geol.*, **101**: 215-233.

- PEARSON, C. D. & GREEN, J. B. (1993): Vanadium and nickel complexes in petroleum resid acid, base, and neutral fractions. - *Energy Fuels*, **7**: 338-346.
- PEDERSEN, M. & STENDAL, H. (2000): Mineral occurrences in central East and North-East Greenland - new possibilities. - *Trans. Inst. Min. Metal. (Sec. B: Appl. Earth Sci.)*, **109**: 42-48.
- PEDERSEN, T. F. & CALVERT, S. E. (1990): Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? - *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **74**: 454-466.
- PIASECKI, S. (1984): Preliminary palynostratigraphy of the Permian - Lower Triassic sediments in Jameson Land and Scoresby Land, East Greenland. - *Bull. Geol. Soc. Denm.*, **32**: 139-144.
- PIASECKI, S. (1990): The litho- and biostratigraphy of the Ravnefjeld Formation, East Greenland. - In: *Oliepotentialet i Østgrønland nord for 72°N*, Vol. 21 (Ed. by L. STEMMERICK & F. G. CHRISTIANSEN). - 1-26 pp.; (Grøn. Geolog. Undersøg.).
- PIASECKI, S. & STEMMERICK, L. (1991): Late Permian anoxia in central East Greenland. - In: *Modern and ancient continental shelf anoxia*, Vol. 58 (Ed. by R. V. TYSON & T. H. PEARSON). - 275-290 pp.; London (Geol. Soc. Spec. Pub.).
- PIECHA, M. (1994): Stratigraphie, Fazies und Sedimentpetrographie der rhythmisch und zyklisch abgelagerten, tieforderdevonischen Beckensedimente im Rechtsrheinischen Schiefergebirge (Adorf-Bänderschiefer). - *Cour. Forsch. inst. Senckenb.*, **163**: 1-151.
- PIERSON, R. A. & FAY, E. A. (1959): Guide lines for interlaboratory testing programs. - *Anal. Chem.*, **31**: 25A-49A.
- PING'AN, P., EGLINTON, G., JIANG, F., GUOYING, S. & JIAYOU, X. (1992): Biological markers in Chinese ancient sediments. 2. Alkanes, cycloalkanes, and geoporphyrins in paleoenvironment assessment. - *Energy Fuels*, **6**: 225-235.
- PITRAT, C.W. (1970): Phytoplankton and the late Paleozoic wave of extinction. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **8**: 49-55.
- POPP, B. N., HAYES, J. M. & BOREHAM, C. J. (1993): Microscale determination of the spectral characteristics and carbon-isotopic compositions of porphyrins. - *Energy Fuels*, **7**: 185-190.
- PRETORIUS, W., FOULKES, M., EBDON, L. & ROWLAND, S. (1993): HPLC coupled with ICP-MS for the determination of metalloporphyrins in coal extracts. - *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**: 157-160.
- QUIRKE, J. M. E. & MAXWELL, J. R. (1980): Petroporphyrins III. Characterization of a C₃₂ aetioporphyrin from Gilsonite as the BIS[porphyrinato-mercury (II) acetato] mercury (II) complex. Origin and significance. - *Tetrahedron*, **36**: 3453-3458.
- QUIRKE, J. M. E., EGLINTON, G., PALMER, S. E. & BAKER, E. W. (1982): High-performance liquid chromatographic and mass spectrometric analyses of porphyrins from deep-sea sediments. - *Chem. Geol.*, **35**: 69-85.
- QUIRKE, J. M. E., DALE, T., BRITTON, E. D., YOST, R. A., TRICHET, J. & BELAYOUNI, H. (1990): Preliminary characterization of porphyrins from the Gafsa basin, Tunisia - evidence for metal-free benzo porphyrins from an immature sediment. - *Org. Geochem.*, **15**: 169-177.
- RACKI, G. (1993): Conodont biostratigraphy of the Middle to Upper Devonian boundary beds in the Kielce area of the Holy Cross Mts. - *Acta Geol. Pol.*, **43**: 1-25.
- RACKI, G. (1998): Frasnian-Famennian biotic crisis: undervalued tectonic control? - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **141**: 177-198.
- RAO, J.-L. & BERNER, R. A. (1997): Time variations of phosphorus and sources of sediments beneath the Chang Jiang (Yangtze River). - *Mar. Geol.*, **139**: 95-108.

- RASMUSSEN, J. A., PIASECKI, S., STEMMERIK, L. & STOUGE, S. (1990): Late Permian conodonts from central East Greenland. - *Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Abh.*, **178**: 309-324.
- RAU, G. H., ARTHUR, M. A. & DEAN, W. E. (1987): $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: Implications for past changes in marine nitrogen biogeochemistry. - *Earth Plan. Sci. Lett.*, **82**: 269-279.
- RAU, G. H., SULLIVAN, C. W. & GORDON, L. I. (1991): $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ variations in Weddell Sea particulate organic matter. - *Mar. Chem.*, **35**: 355-369.
- REDFIELD, A. C. (1958): The biological control of chemical factors in the environment. - *Am. Sci.*, **46**: 205-222.
- REDFIELD, A. C., KETCHUM, B. H. & RICHARDS, F. A. (1963): The influence of organisms on the composition of seawater. - In: *The Sea*, Vol. 2 (Ed. by M. N. HILL). - 26 pp.; New York (Wiley-Interscience).
- REIMERS, C. E., RUTTENBERG, K. C., CANFIELD, D. E., CHRISTIANSEN, M. B. & MARTIN, J. B. (1996): Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**: 4037-4057.
- RICHARDS, B. C. & HIGGINS, A. C. (1988): Devonian-Carboniferous boundary beds of the Palliser and Exshaw Formations at Jura Creek, Rocky Mountains, southwestern Alberta. - In: *Devonian of the world: Proceedings of the Second International Symposium on the Devonian System*, Vol. II. - 399-412 pp.; (Canadian Society of Petroleum Geologists).
- RICHARDS, B. C., HENDERSON, C. M., HIGGINS, A. C., JOHNSTON, D. I., MAMET, B. L. & MEIJER-DREES, N. C. (1991): The Upper Devonian (Famennian) and Lower Carboniferous (Tournaisian) at Jura Creek, southwestern Canada. - In: *A Field Guide to the Paleontology of Southwestern Canada. The First Canadian Paleontology Conference*. - 35-76 pp.; Vancouver (University of British Columbia).
- RICKARD, L. V. (1975): Correlation of the Devonian rocks in New York State. - New York (New York Museum and Science Service).
- RIGBY, D. & BATTS, B. D. (1986): The isotopic composition of nitrogen in Australian coals and oil shales. - *Chem. Geol.*, **58**: 273-282.
- RILEY, J. P. (1958): The rapid analysis of silicate rocks and minerals. - *Anal. Chim. Acta*, **19**: 413-428.
- RIMMER, S. M. (2004): Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). - *Chem. Geol.*, **206**: 373-391.
- ROEN, J. B. (1984): Geology of the Devonian black shales of the Appalachian Basin. - *Org. Geochem.*, **5**: 241-254.
- ROSELL-MELÉ, A., CARTER, J. F. & MAXWELL, J. R. (1996): High-performance liquid chromatography-mass spectrometry of porphyrins by using an atmospheric pressure interface. - *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **7**: 965-071.
- ROSELL-MELÉ, A., MASLIN, M. A., MAXWELL, J. R. & SCHAEFFER, P. (1997): Biomarker evidence for "Heinrich" events. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 1671-1678.
- ROSELL-MELÉ, A., CARTER, J. F. & MAXWELL, J. R. (1999): Liquid chromatography/tandem mass spectrometry of free-base alkyl porphyrins for the characterization of the macrocyclic substituents in components of complex mixtures. - *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**: 568-573.
- RUSSEL, D. J. (1990): Stratigraphy of the Kettle Point Formation (Upper Devonian of southwestern Ontario, Canada) - implications for depositional setting and resource potential. - In: *Petroleum geology of the Devonian and Mississippian black shale of eastern North*

- America, Vol. 1909 (Ed. by J. B. ROEN & KEPFERLE. R.). - 1-10 pp.; (U.S. Geol. Surv. Bull.).
- RUTTENBERG, K. C. (1992): Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. - *Limnol. Oceanogr.*, **37**: 1460-1482.
- RUTTENBERG, K. C. (1994): Proxy paradox for P-prediction. - *Nature*, **372**: 224-225.
- RUTTENBERG, K. C. & BERNER, R. A. (1993): Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 991-1007.
- RUTTENBERG, K. C. & GOÑI, M. A. (1997a): Phosphorous distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. - *Mar. Geol.*, **139**: 123-145.
- RUTTENBERG, K. C. & GOÑI, M. A. (1997b): Depth trends in phosphorus distribution and C:N:P ratios of organic matter in Amazon fan sediments: Indices of organic matter source and burial history. - *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **155**: 505-517.
- SACHS, J. P. & REPETA, D. J. (1999): Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. - *Science*, **286**: 2485-2488.
- SACHS, J. P., REPETA, D. J. & GOERICKE, R. (1999): Nitrogen and carbon isotopic ratios of chlorophyll from marine phytoplankton. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 1431-1441.
- SAGEMAN, B. B., MURPHY, A. E., WERNE, J. P., VER STRAETEN, C. A., HOLLANDER, D. J. & LYONS, T. W. (2003): A tale of shales: The relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian Basin. - *Chem. Geol.*, **195**: 229-273.
- SAINO, T. & HATTORI, A. (1980): ^{15}N natural abundance in oceanic suspended particulate matter. - *Nature*, **283**: 752-754.
- SAÑUDO-WILHELMY, S. A., KUSTKA, A. B., GOBLER, C. J., HUTCHINS, D. A., YANG, M., LWIZA, K., BURNS, J., CAPONE, D. G., RAVEN, J. A. & CARPENTER, E. J. (2001): Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. - *Nature*, **411**: 66-69.
- SCHAEFFER, P., OCAMPO, R., CALLOT, H. J. & ALBRECHT, P. (1993): Extraction of bound porphyrins from sulphur-rich sediments and their use for reconstruction of palaeoenvironments. - *Nature*, **364**: 133-136.
- SCHENAU, S. J., SLOMP, C. P. & DE LANGE, G. J. (2000): Phosphogenesis and active phosphorite formation in sediments from the Arabian Sea oxygen minimum zone. - *Mar. Geol.*, **169**: 1-20.
- SCHENAU, S. J. & DE LANG, G. J. (2001): Phosphorus regeneration versus burial in sediments of the Arabian Sea. - *Mar. Chem.*, **75**: 201-217.
- SCHINDLER, D. W. (1977): Evolution of phosphorus limitation in lakes. - *Science*, **195**: 260-262.
- SCHLESINGER, W.H. (1991): Biogeochemistry: An analysis of global change. - 443 pp.; New York (Academic Press).
- SCHMIDT, K. & WALTER, R. (1990): Erdgeschichte. - 307 pp.; Berlin, New York (De Gruyter).
- SCHOENINGER, M. J. & DENIRO, M. J. (1984): Nitrogen and carbon isotopic composition from marine and terrestrial animals. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 625-639.
- SCHOLLE, P. A., STEMMERIK, L. & ULMER, D. S. (1991): Diagenetic history and hydrocarbon potential of Upper Permian carbonate buildups, Wegener Halvø area, Jameson Land basin, East Greenland. - *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **75**: 701-725.

- SCHÖLLMANN, L. (1987): Sporen und Phytoplankton aus den Raumländer Schichten (Bl. 4916 Bad Berleburg). - *Geol. Paläont. Westf.*, **9**: 1-37.
- SCHOLTEN, S. O. (1991): The distribution of nitrogen isotopes in sediments. - 101 pp.; Mineralogisch-Geologisch Instituut, Utrecht (Rijksuniversiteit Utrecht), Thesis.
- SCHUFFERT, J. D., KASTNER, M. & JAHNKE, R. A. (1998): Carbon and phosphorus burial associated with modern phosphorite formation. - *Mar. Geol.*, **146**: 21-31.
- SCHWENNICKE, T., SIEGMUND, H. & JEHL, C. (2000): Marine phosphogenesis in shallow-water environments; Cambrian, Tertiary, and recent examples. - *Soc. Sed. Geol., Spec. Pub.*, **66**: 481-498.
- SCOTESE, C. R. (1997): Paleogeographic atlas. PALEOMAP progress report 90-0497. - 37 pp.; Texas (Department of Geology, University of Texas).
- SHEMESH, A. (1990): Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 2433-2438.
- SLOMP, C. P., EPPING, E. H. G., HELDER, W. & VAN RAAPHORST, W. (1996a): A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. - *J. Mar. Res.*, **54**: 1179-1205.
- SLOMP, C. P., VAN DER GAAST, S. J. & VAN RAAPHORST, W. (1996b): Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. - *Mar. Chem.*, **52**: 55-73.
- SLOMP, C. P., THOMSON, J. & DE LANGE, G. J. (2002): Enhanced regeneration of phosphorus during formation of the most recent eastern Mediterranean sapropel (S1). - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**: 1171-1184.
- SMAYDA, T. J. (1990): Toxic marine phytoplankton (Ed. by E. GRANELLI, B. SUNDERSTROM, R. EDLER & D. M. ANDERSON). - 29-40 pp.; New York (Elsevier).
- SMITH, M. G. & BUSTIN, R. M. (2000): Late Devonian and Early Mississippian Bakken and Exshaw black shale source rocks, western Canada sedimentary basin: A sequence stratigraphic interpretation. - *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **84**: 940-960.
- SMITH, V. H. (1983): Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. - *Science*, **221**: 669-671.
- SPANGENBERG, J. E. & MACKO, S. A. (1998): Organic geochemistry of the San Vicente zinc-lead district, eastern Pucará Basin, Peru. - *Chem. Geol.*, **146**: 1-23.
- SPOSITO, G. (1989): The surface chemistry of soils. - 277 pp.; Oxford (Univ. Press).
- STEIN, R. & RACK, F. R. (1995): A 160,000-year high-resolution record of quantity and composition of organic carbon in the Santa Barbara Basin (Site 893). - In: Proc. ODP, Sci. Results, Vol. 146 (Ed. by J. P. KENNETT, J. G. BALDAUF & M. LYLE). - 125-138 pp.; College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- STEMMERIK, L., DAM, G., NOE-NYGAARD, N., PIASECKI, S. & SURLYK, F. (1998): Sequence stratigraphy of source and reservoir rocks in the Upper Permian and Jurassic of Jameson Land, East Greenland. - *Geol. Greenl. Surv. Bull.*, **180**: 43-54.
- STIEHL, G. & LEHMANN, M. (1980): Isotopenvariationen des Stickstoffs humoser und bituminöser natürlicher organischer Substanzen. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 1737-1746.
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. (1972): A practical handbook of seawater analysis. - *Bull. Fish. Res. Board Can.*, **167**: 1-310.
- STROTHER, P. K. (1996): Acritarchs. - Dallas (American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation).

- STRUCK, U., VOSS, M., V. BODUNGEN, B. & MUMM, N. (1998): Stable isotopes of nitrogen in fossil cladoceran exoskeletons: Implications for nitrogen sources in the Baltic Sea during the past century. - *Naturwissenschaften*, **85**: 597-603.
- STRUCK, U., EMEIS, K.-C., VOSS, M., CHRISTIANSEN, C. & KUNZENDORF, H. (2000): Records of southern and central Baltic Sea eutrophication in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of sedimentary organic matter. - *Mar. Geol.*, **164**: 157-171.
- STUART-WILLIAMS, H. L. Q., SCHWARCZ, H. P., WHITE, C. D. & SPENCE, M. W. (1996): The isotopic composition and diagenesis of human bone from Teotihuacan and Oaxaca, Mexico. - *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **126**: 1-14.
- SUCHI, E. C. & OSTERTAG-HENNING, C. (2002): Nutrient replenishment in Late Palaeozoic oceans. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**: 750.
- SUNDARARAMAN, P. (1985): High-performance liquid chromatography of vanadyl porphyrins. - *Anal. Chem.*, **57**: 2204-2206.
- SUNDARARAMAN, P. (1993): On the mechanism of change in DPEP/ETIO ratio with maturity. - *Org. Geochem.*, **57**: 4517-4520.
- SUNDARARAMAN, P. & BOREHAM, C. J. (1993): Comparison of nickel and vanadyl porphyrin distributions of sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 1367-1377.
- SUNDARARAMAN, P., SCHOELL, M., LITKE, R., BAKER, D. R., LEYTHAEUSER, D. & RULLKÖTTER, J. (1993): Depositional environment of Toarcian shales from northern Germany as monitored with porphyrins. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 4213-4218.
- SURLYK, F., HURST, J. M., MARCUSSEN, C., PIASECKI, S., ROLLE, F., SCHOLLE, P. A., STEMMERIK, L. & THOMSEN, E. (1984): Oil geological studies in the Jameson Land basin, East Greenland. - *Rapp. Grøn. Geol. Unders.*, **120**: 85-90.
- SURLYK, F., HURST, J. M., PIASECKI, S., ROLLE, F., SCHOLLE, P. A., STEMMERIK, L. & THOMSEN, E. (1986): The Permian of the western margin of the Greenland Sea - a future exploration target. - In: Future petroleum provinces of the world, Vol. 40 (Ed. by M. T. HALBOUYT). - 629-659 pp.; (Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.).
- SUZUMURA, M. & INGALL, E. D. (2004): Distribution and dynamics of various forms of phosphorus in seawater: Insights from field observations in the Pacific Ocean and a laboratory experiment. - *Deep-Sea Res. I*, **51**: 1113-1130.
- SWAN, A. R. H. & SANDILANDS, M. (1995): Introduction to geological data analysis. - 446 pp.; Oxford (Blackwell Science).
- SWEENEY, R. E. & KAPLAN, I. R. (1980): Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. - *Mar. Chem.*, **9**: 81-94.
- SZULCZEWSKI, M., BELKA, Z. & SKOMPSKI, S. (1996): The drowning of a carbonate platform: An example from the Devonian-Carboniferous of the southwestern Holy Cross Mountains, Poland. - *Sediment. Geol.*, **106**: 21-49.
- TALENT, J. A., MAWSON, R., ANDREW, A. S., HAMILTON, P. J. & WHITFORD, D. J. (1993): Middle Palaeozoic extinction events: Faunal and isotopic data. - *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, **104**: 139-152.
- TAPPAN, H. (1980): Paleobiology of plant protists. - 1028 pp.; San Francisco (Freeman).
- TAPPAN, H., 1982. Extinction or survival: Selectivity and causes of Phanerozoic crisis. In: Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the earth, Vol. 190 (Ed. by L.T. SILVER & P.H. SCHULTZ). - 265-276 pp.; (Geol. Soc. Am. Spec. Pap.).
- TAPPAN, H. (1986): Phytoplankton: Below the salt at the global table. - *J. Paleontol.*, **69**: 545-554.

- TAPPAN, H. AND LOEBLICH, A.R. (1988): Foraminiferal evolution, diversification and extinction. - *J. Paleontol.*, **62**: 695-714.
- TARDY, Y., N'KOUNKOU & PROBST, J.-L. (1989): The global water cycle and continental erosion during Phanerozoic time (570 my). - *Am. J. Sci.*, **289**: 455-483.
- THAYER, C. W. (1974): Marine paleoecology in the Upper Devonian of New York. - *Lethaia*, **7**: 121-155.
- THAYER, C.W. (1983): Sediment-mediated biological disturbance and the evolution of marine benthos. - In: Biotic interactions in recent and fossil benthic communities (Ed. by M.J.S. TEVESZ & P.I. MCCALL). - 479-625 pp.; New York (Plenum Press).
- THAYER, C.W. (1992): Escalating energy budgets and oligotrophic refugia: Winners and drop-outs in the Red Queen's race. - (Ed. by S. LIDGARD & P.R. CRAN). Fifth North American Paleontological Convention. - 290 pp.; Paleontol. Soc. Spec. Pap.
- THOMAN, E. S., INGALL, E. D., DAVIS, D. A. & ARNOLD, C. R. (2001): A nitrogen budget for a closed, recirculating mariculture system. - *Aquac. Eng.*, **24**: 195-211.
- THOMAS, D. W. & BLUMER, M. (1964): Porphyrin pigments of a Triassic sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1147-1154.
- THOMSON, J., HIGGS, N. C., WILSON, T. R. S., CROUDACE, I. W., DE LANGE, G. J. & VAN SVANTVOORT, P. J. M. (1995): Redistribution and geochemical behavior of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 77-89.
- THOMSON, J., MERCONE, D., DE LANGE, G. J. & VAN SVANTVOORT, P. J. M. (1999): Review of recent advances in the interpretation of eastern Mediterranean sapropel S1 from geochemical evidence. - *Mar. Geol.*, **153**: 77-89.
- THUNELL, R. C., SIGMAN, D. M., MULLER-KARGER, F., ASTOR, Y. & VARELA, R. (2004): Nitrogen isotope dynamics of the Cariaco Basin, Venezuela. - *Global Biogeochem. Cycles*, **18**: GB3001, doi:10.1029/2003GB002185.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. (1984): Petroleum formation and occurrence. - 699 pp.; New York (Springer).
- TOLSTIKHIN, I. N. & MARTY, B. (1998): The evolution of terrestrial volatiles: A view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modelling. - *Chem. Geol.*, **147**: 27-52.
- TREIBS, A. (1934): Ueber das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Oelschiefer der Oberen Trias. - *Liebigs Ann.*, **509**: 103-114.
- TREIBS, A. (1935): Porphyrine in Kohlen. - *Ann. Chem.*, **520**: 144-150.
- TREIBS, A. (1936): Chlorophyll und Hämderivate in organischen Mineralstoffen. - *Angew. Chem.*, **42**: 682-686.
- TURNER, D. R., WHITEFIELD, M. & DICKSON, A. G. (1981): The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 855-881.
- TWICHELL, S. C., MEYERS, P. A. & DIESTER-HAASS, L. (2002): Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguela Current upwelling system. - *Org. Geochem.*, **33**: 715-722.
- TYRRELL, T. (1999): The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. - *Nature*, **400**: 525-531.
- TYRRELL, T. & LAW, C. S. (1997): Low nitrate:phosphate ratios in the global ocean. - *Nature*, **387**: 793-796.

- UTTING, J. & PIASECKI, S. (1995): Palynology of the Permian of northern continents: A review. - In: The Permian of northern Pangea (Ed. by P. A. SCHOLLE, T. M. PERYT and D. S. ULMER-SCHOLLE). - 236-261 pp.; Berlin, Heidelberg (Springer).
- VAN BERKEL, G. J., QUINONES, M. A. & QUIRKE, M. E. (1993): Geoporphyrin analysis using electrospray ionization-mass spectrometry. - *Energy Fuels*, **7**: 411-419.
- VAN CAPPELLEN, P. & BERNER, R. A. (1991): Fluorapatite crystal growth from modified seawater solutions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 1219-1234.
- VAN CAPPELLEN, P. & INGALL, E. D. (1994): Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. - *Paleoceanogr.*, **9**: 677-692.
- VAN CAPPELLEN, P. & INGALL, E. D. (1996): Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity. - *Science*, **271**: 493-497.
- VAN CAPPELLEN, P. & INGALL, E. D. (1997): Response to comment on "Redox stabilization of the atmosphere and oceans and marine productivity" by A. S. COLMAN, F. T. MACKENZIE, and H. D. HOLLAND. - *Science*, **275**: 407-408.
- VAN DER ZEE, C., SLOMP, C. P. & VAN RAAPHORST, W. (2002): Autigenic P formation and reactive P burial in sediments of the Nazaré canyon on the Iberian margin (NE Atlantic). - *Mar. Geol.*, **185**: 379-392.
- VELINSKY, D. J., FOGEL, M. L., TODD, J. F. & TEBO, B. M. (1991): Isotope fractionation of dissolved ammonium at the oxygen-hydrogen sulfide interface in anoxic waters. - *Geophys. Res. Lett.*, **18**: 649-652.
- VERNE-MISMER, J., OCAMPO, R., BAUDER, C., CALLOT, H. J. & ALBRECHT, P. (1990): Structural comparison of nickel, vanadyl, copper, and free-base porphyrins from Oulad Abdoun oil shale (Maastrichtian, Morocco). - *Energy Fuels*, **4**: 639-643.
- VINK, S., CHAMBERS, R. M. & SMITH, S. V. (1997): Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. - *Mar. Geol.*, **139**: 157-179.
- VOLKMAN, J.K. (1986): A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. - *Org. Geochem.*, **9**: 83-99.
- WADA, E., KADONAGA, T. & MATSUO, S. (1975): ¹⁵N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. - *Geochem. J.*, **9**: 139-149.
- WADA, E. & HATTORI, A. (1976): Natural abundance of ¹⁵N in particulate organic matter in the North Pacific Ocean. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 249-251.
- WADA, E. & HATTORI, A. (1978): Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds by marine diatoms. - *Geomicrobiol. J.*, **1**: 85-101.
- WAKEHAM, S. G. & CANUEL, E. A. (1988): Organic geochemistry of particulate matter in the eastern Tropical North Pacific Ocean: Implications for particle dynamics. - *J. Mar. Res.*, **46**: 183-213.
- WEDDIGE, K. (1996): Devon-Korrelationstabelle. - *Senckenbergiana lethaea*, **76**: 267-289.
- WERNER, W. (1989): Contribution of the genesis of the SEDEX-type mineralizations of the Rhenish Massif (Germany) - implications for the future PB-ZN exploration. - *Geol. Rundsch.*, **78**: 571-598.
- WHEAT, C. G., FEELY, R. A. & MOTTI, M., J. (1996): Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes: An update of the phosphorus budget in the oceans. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 3593-3608.

- WILLIAMS, L. B., FERRELL, R. E., HUTCHEON, I., BAKEL, A. J., WALSH, M. M. & KROUSE, H. R. (1995): Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 765-779.
- WORSLEY, T. R., NANCE, R. D. & MOODY, J. B. (1986): Tectonic cycles and the history of the earth's biogeochemical and paleoceanographic record. - *Paleoceanogr.*, **1**: 233-263.
- WU, Z., WANG, X., ZHANG, Y., DAI, L. & CHEN, Y. (2001): Effects of apatite and calcium oxyphosphate on speciation and bioavailability of exogenous rare earth elements in the soil - plant system. - *Chem. Speciat. Bioavailab.*, **13**: 49-56.
- ZAHN, R., SARNTHEIM, M. & ERLLENKEUSER, H. (1987): Benthic isotope evidence for changes of the Mediterranean outflow during the Late Quaternary. - *Paleoceanogr.*, **2**: 543-559.
- ZAKOWA, H. (1981): Rozwoj i stratygrafia karbonu Gor Swietokrzyskich. Wykształcenie i stratygrafia karbonu w synklinie galezickiej. - In: Field Guide of the 53rd Annual Meeting of the Geological Society of Poland. - 89-100 pp., 197-209 pp.
- ZAKOWA, H. & PASZKOWSKI, M. (1989): Pozycja stratygraficzna warstw zarebianskich (karbon dolny) w Gorach Swietokrzyskich. - *Kwart. Geol.*, **33**: 376-377.

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Fraktionierungsprozesse und resultierende Isotopenverhältnisse im rezenten marinen Milieu, zusammengestellt nach Angaben von CLINE & KAPLAN (1975), WADA & HATTORI (1976), MINAGAWA & WADA (1984, 1986), ALTABET & DEUSER (1985), ALTABET et al. (1995) und HAUG et al. (1998).	3
Abb. 2:	Übersicht der bearbeiteten Proben des Obersilurs bis Oberdevons (Proben mit nicht bestimmten Reifeparametern sind grau unterlegt); stratigraphische Tabelle nach WEDDIGE (1996), verändert.	7
Abb. 3:	Übersicht der bearbeiteten Proben des Unterkarbons bis Mittelperms (Proben mit nicht bestimmten Reifeparametern sind grau unterlegt); stratigraphische Tabelle nach WEDDIGE (1996), verändert.	8
Abb. 4:	Paläogeographische Position der obersilurischen bis mitteldevonischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTese, 1997): 1 Klonk (Tschechien); 2 Aragon (Spanien); 3 West-Virginia (USA); 4 Union Springs Fm., Oatka Creek Fm., Wanakah Shale (USA); 5 Lower Keg River Member (Kanada); 6 Bad Berleburg, Affeln (Rheinisches Schiefergebirge, Deutschland).	9
Abb. 5:	Paläogeographische Position der mitteldevonischen bis unterkarbonischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTese, 1997): 7 Pipe Creek Shale, Hanover Shale, Dunkirk Shale (USA); 8 Velberter Sattel, Büdesheimer Bach, Paffrather Mulde, Hasselbachtal (Rheinisches Schiefergebirge, Deutschland), Schwalmtal (Niederrheinische Bucht, Deutschland); 9 Kowala (Heilig Kreuz Gebirge, Polen); 10 Huron Shale, Sunbury Shale, Three Lick Bed, Cleveland Member (Ohio, USA); 11 Jura Creek, Mt. Rundle, (Kanada); 12 Zareby Beds, (Heilig Kreuz Gebirge, Polen).	13
Abb. 6:	Paläogeographische Position der oberkarbonischen bis unterpermischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTese, 1997): 13 Anna Shale, Mound City Shale, Hushpuckney Shale, Heebner Shale, Hughes Creek Shale, Bennett Shale, Neva Limestone (Zyklothema Kansas, Missouri, Oklahoma, USA).	19
Abb. 7:	Paläogeographische Position der mittelpermischen Proben (Graphik modifiziert nach SCOTese, 1997): 14 Kap Stosch, Jameson Land (Ravnefjeld Formation, Ostgrönland).	20
Abb. 8:	Aufbereitungsschema: durchgehende Linien zeigen den generellen Verlauf der einzelnen Arbeitsschritte; unterbrochene Linien weisen auf Aliquote hin, die für weitere Untersuchungen entnommen wurden; doppelrandige Rahmen markieren die im Fokus stehenden Verbindungen.	22
Abb. 9:	Spektralphotometrische Aufnahme der VO-Porphyrinfraction der Probe E42554 und der Ni-Porphyrinfraction der Probe A2(II) vor erfolgter Demetallierung (oben) und danach (unten). In der unteren Graphik weisen die Verhältnisse der Peakhöhen zueinander auf einen überwiegenden Anteil an Etioporphyrinen hin.	26
Abb. 10:	Strukturformeln und aufgenommene Spektren des Etio-Porphyrins „Protoporphyrin IX“ (oben) und des Cycloalkanoporphyrins „Desoxophylloerithroetioporphyrin“ (unten).	29

Abb. 11: Verbesserung der Trennleistung durch Variation der Polarität der Eluentengemische am Beispiel von E42554 VO-Porphyrin unter Nutzung zweier gekoppelter RP-Säulen (Nucleosil C18 AB/C18 100C; jeweils isokratische Läufe).....	31
Abb. 12: Korrelation von Einwaage und Peakfläche des Quantifizierungsstandards Atropin.....	34
Abb. 13: Unabhängigkeit des Isotopensignals des Atropins von der Höhe der Einwaage.....	35
Abb. 14: Nachweis der Reproduzierbarkeit der Isotopenmessungen durch Mehrfachmessungen der Ammoniumsulfatstandards IAEA N-1 (oben) und IAEA N-2 (unten).....	36
Abb. 15: Kalibriergerade zur Ermittlung der Phosphorkonzentration mittels Verdünnung einer Standardlösung.....	38
Abb. 16: Gesamtkohlenstoffgehalte (TC) und organische Kohlenstoffgehalte (TOC) der Gesamtgesteinsproben angegeben in Gewichtsprozent, aufgetragen in Abhängigkeit vom Alter des Probenmaterials.....	42
Abb. 17: Stickstoffgehalte der Gesamtgesteinsproben angegeben in Gewichtsprozent, aufgetragen in Abhängigkeit vom Alter des Probenmaterials.....	43
Abb. 18: Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte von 200 Gesamtgesteinsproben während des Paläozoikums; nur Daten der Proben, die anhand von Biomarkeranalysen als unreif eingestuft werden konnten, wurden in die Graphik einbezogen.....	44
Abb. 19: Zusätzliche Darstellung der Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte von 95 Gesamtgesteinsproben des Silurs bis Unterkarbons, die nicht auf ihre Reife untersucht worden sind (gefüllte Symbole).....	44
Abb. 20: Entwicklung der Stickstoffisotopenwerte von 41 Gesamtporphyrinproben während des Paläozoikums.....	45
Abb. 21: Auftragung der Stickstoffisotopenverhältnisse der extrahierten Gesamtporphyrinfraktionen sowie der einzelnen Nickel- bzw. Vanadyl-Porphyrinfraktionen gegen das Probenalter.....	46
Abb. 22: Plot von TP und OP gegen das Probenalter (verschiedene Skalierung von TP und OP); die Graphik stellt nur einen Ausschnitt dar, bei dem die vereinzelt auftretenden hohen Phosphorgehalte (4 TP- und 2 OP-Proben) zur besseren Übersicht nicht berücksichtigt wurden.....	47
Abb. 23: Absolute Anteile von IP und OP nach ASPILA et al. (1976) von vier ausgesuchten Proben (oben); Anteile normiert auf 100% (unten), Alter der Proben in Klammern.....	48
Abb. 24: Prozentuale Anteile vier operativ definierter Phosphorfraktionen von fünf Proben verschiedenen Alters und Phosphorgehalts; Absolutwerte (oben), normiert (unten). Eine deutliche Dominanz des detritischen Anteils zeigt sich bei allen Proben. Alter der Proben in Klammern.....	50
Abb. 25: Prozentuale Anteile vier operativ definierter Phosphorfraktionen von fünf Proben verschiedenen Alters und Phosphorgehalts normiert auf 100%. Zum Vergleich sind zusätzlich vier deutlich jüngere Proben ODP 1014A 14X2; 1016A 5H2 und die von ANDERSON et al. (2001) bearbeiteten Proben ODP 1014A 14X5; 1016A 9H4 dargestellt. Von links nach rechts nimmt das Probenalter zu.....	51

Abb. 26: Korrelation der Gesamtgehalte an Phosphor (TP; gefüllte Symbole) sowie der Gehalte an anorganischem Phosphor (IP; offene Symbole), die nach der Aspila-Methode bzw. der SEDEX-Methode bestimmt wurden.....	55
Abb. 27: Die Anwendung der erweiterten SEDEX-Methode auf känozoische Sedimentproben (ODP 1014A 14X2; ODP 1016A 5H2) und eine paläozoische Probe (LK2).	56
Abb. 28: Teufe/Altersbeziehung der sechs känozoischen Proben des ODP Leg 167 Site 1014. Die Beprobung erfolgte an sechs verschiedenen Kernabschnitten derselben Bohrung.	57
Abb. 29: Veränderung der Phosphorgehalte der verschiedenen Fraktionen mit zunehmender Teufe bzw. zunehmendem Probenalter. Absolutgehalte (oben), relative Anteile (unten); von links nach rechts nimmt das Alter der Proben bzw. die Teufe der Probenahmepunkte zu.	58
Abb. 30: Veränderung der Phosphorgehalte der verschiedenen Fraktionen ohne Berücksichtigung des detritischen Phosphoranteils; von links nach rechts nimmt das Alter der Proben bzw. die Teufe der Probenahmepunkte zu.	59
Abb. 31: Variation der TOC/TN-Verhältnisse im Verlauf des Paläozoikums.	60
Abb. 32: Variation der TOC/TP-Verhältnisse sowie der TOC/OP-Verhältnisse über die Zeit.	61
Abb. 33: Variation der TN/TP-Verhältnisse im Verlauf des Paläozoikums.	61
Abb. 34: Plot von TN und $\delta^{15}\text{N}$ gegen das Alter der Proben des Profils „Büdesheimer Bach“; der Kellwasserhorizont (schattiert) befindet sich im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze bei 73,4m Teufe; offene Symbole repräsentieren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte extrahierter Porphyrinfraktionen.	63
Abb. 35: Plot von TOC und TN gegen das Alter der Proben des Profils „Büdesheimer Bach“; der Kellwasserhorizont (schattiert) befindet sich im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze bei 73,4m Teufe.	64
Abb. 36: Plot der molaren Verhältnisse von TOC, TN und TP gegen das Alter der Proben des Profils „Büdesheimer Bach“; der Kellwasserhorizont (schattiert) befindet sich im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze bei 73,4m Teufe.	65
Abb. 37: Plot von TN und $\delta^{15}\text{N}$ gegen das Alter der Proben des Profils „Kowala“; die Kellwasserhorizonte (schattiert) befinden sich an der Basis der späten P. rhenana Conodontenzone (35,90m) und in der späten P. linguiformis Conodontenzone (47,90m) im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze; offene Symbole repräsentieren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte extrahierter Porphyrinfraktionen.	67
Abb. 38: Plot von TOC und TP gegen das Alter der Proben des Profils „Kowala“; die Kellwasserhorizonte (schattiert) befinden sich an der Basis der späten P. rhenana Conodontenzone (35,90m) und in der späten P. linguiformis Conodontenzone (47,90m) im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze.	68
Abb. 39: Plot der molaren Verhältnisse von TOC, TN und TP gegen das Alter der Proben des Profils „Kowala“; die Kellwasserhorizonte (schattiert) befinden sich an der Basis der späten P. rhenana Conodontenzone (35,90m) und in der späten P. linguiformis Conodontenzone (47,90m) im Bereich der Frasnium/Famennium-Grenze.	69

Abb. 40:	Korrelation von TOC gegen TN der Profile Budesheimer Bach (offene Symbole) und Kowala (gefüllte Symbole) zur Abschätzung des möglicherweise detritisch eingetragenen Stickstoffs. Die unterbrochene Linie repräsentiert das TOC/TN-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (BROECKER & PENG, 1982).....	70
Abb. 41:	HPLC-Chromatogramm der demetallierten VO-Porphyrinfraktion der Probe E42554 (Kowala; 374,87 Ma). An den dominierenden Peaks (siehe Markierung) wurden zur Strukturaufklärung bzw. Identifikation massenspektrometrische Untersuchungen vorgenommen.	72
Abb. 42:	HPLC-Chromatogramm der demetallierten Ni-Porphyrinfraktion der Probe A2(II) (Hushpuckney Shale; 304,10 Ma). An den dominierenden Peaks (siehe Markierung) wurden zur Strukturaufklärung bzw. Identifikation massenspektrometrische Untersuchungen vorgenommen.	72
Abb. 43:	Strukturformel verschiedener identifizierter Tetrapyrolpigmente in E42554.....	73
Abb. 44:	Strukturformel verschiedener identifizierter Tetrapyrolpigmente in A2(II).....	74
Abb. 45:	Veränderung der Phosphorgehalte der organischen, authigenen und detritischen Fraktion mit zunehmendem Probenalter bzw. zunehmender Teufe der Probenahmepunkte. Um einen Vergleich zu ermöglichen, erfolgte eine Normierung der Gehalte auf 100%.	76
Abb. 46:	Plot des prozentualen Anteils von OP an TP gegen den prozentualen Anteil von TP am Gesamtsediment. Mit höheren Gesamtphosphorgehalten des Sediments verringert sich der relative Anteil an organischem Phosphor.....	78
Abb. 47:	Veränderung der HPO_4^{2-} -Porenwasserkonzentration mit zunehmender Teufe der Probenahmepunkte für ODP 167 Site 1014; die Daten wurden übernommen aus Lyle et al., 1997.	79
Abb. 48:	Veränderung der Phosphorgehalte bei Anwendung der neu etablierten Extraktionsschritte mit Na-EDTA-Lösung steigender Konzentration (EDTA I: 0,01M; EDTA II: 0,05M; EDTA III: 0,2M) der Proben mit zunehmendem Probenalter bzw. zunehmender Teufe der Probenahmepunkte. Um einen Vergleich zu ermöglichen, erfolgte eine Normierung aller Phosphorphasen auf 100%.	80
Abb. 49:	Differenzierungsmöglichkeiten zwischen den enthaltenen Phosphorkomponenten der Probe LK2 durch Anwendung verschiedener Extraktionsmethoden.....	82
Abb. 50:	Korrelation zwischen molaren TOC/TP-Verhältnissen und Stickstoffisotopenwerten der Profile Budesheimer Bach (graue Symbole) und Kowala (schwarze Symbole). Das Profil Budesheimer Bach zeigt eine deutlich negative Korrelation zwischen den beiden Parametern, wogegen die Werte des Profils Kowala eine breitere Streuung aufweisen.....	85
Abb. 51:	Korrelation zwischen Stickstoffisotopenwerten und Stickstoffgehalten der Profile Budesheimer Bach (graue Symbole) und Kowala (schwarze Symbole). Das Profil Budesheimer Bach zeigt eine deutlich negative Korrelation zwischen den beiden Parametern.....	93

Abb. 52: Gegenüberstellung der Entwicklung der Stickstoffisotopenverhältnisse der beprobten Profile Budesheimer Bach und Kowala. Die im Profil Budesheimer Bach aufgezeigte Entwicklung ist im Profil nur undeutlich nachzuvollziehen.	96
Abb. 53: Plot von TOC gegen TP aller beprobten Gesamtgesteine; im Gegensatz zu TOC gegen TN (Abb. 56) ist keine Korrelation der Gehalte festzustellen. Die unterbrochene Linie repräsentiert das TOC/OP-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (REDFIELD et al., 1963).	98
Abb. 54: Plot von TN gegen TP aller beprobten Gesamtgesteine; es ist keine Korrelation der Gehalte festzustellen. Die unterbrochene Linie repräsentiert das ON/OP-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (REDFIELD et al., 1963).....	99
Abb. 55: Plot von TOC gegen TN aller beprobten Gesamtgesteine mit einer Korrelation von $R^2 = 0,62$. Der Schnitt mit der Ordinate bei 0,045 liefert einen Hinweis auf einen durchschnittlichen Eintrag an allochthonem anorganischem Stickstoff. Die unterbrochene Linie repräsentiert das TOC/ON-Verhältnis bezogen auf Gewichtsprozent für Weichteilgewebe durchschnittlicher partikulärer Ablagerungen im Ozean (BROECKER & PENG, 1982).....	101
Abb. 56: Der Plot der TOC/TN-Verhältnisse der Gesamtgesteine gegen ihre $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zeigt keine Beziehung, die auf eine bevorzugte Abreicherung des leichteren Isotops bei Verringerung des Stickstoffgehalts schließen ließe.	102
Abb. 57: Der Plot der Stickstoffgehalte des Gesamtgesteins gegen die Stickstoffisotopenwerte des Gesamtgesteins weist keine Korrelation auf, so dass Artefaktbildung im Verlauf der Diagenese ausgeschlossen werden kann.	102
Abb. 58: Bisher veröffentlichte Stickstoffisotopendaten unterschiedlich aufbereiteter mariner Gesteine bzw. Gesteinsfraktionen und eigene Daten. Graue Symbole: chemisch vorbehandeltes oder reifes Material, bei dem eine artifizielle Veränderung der Stickstoffisotopenverhältnisse nicht ausgeschlossen werden kann.	104
Abb. 59: Kompilierung der gemessenen Isotopenverhältnisse aller Gesamtgesteinsproben; offene Symbole: unreifes Material (durch Biomarkeranalysen, Vitritreflektion und CAI verifiziert); gefüllte Symbole: nicht auf Reife überprüfetes Material; Rauten: Kohleproben.....	105
Abb. 60: Diagenesepfad des Chlorophylls a unter anoxischen Bedingungen, zusammengestellt nach Untersuchungen von BAKER & LOUDA (1986), BARWISE & ROBERTS (1984), CALLOT et al. (1990) und ECKARDT et al. (1991).....	110
Abb. 61: Die Veränderung der Stickstoffisotopenverhältnisse ausgesuchter Proben innerhalb der verschiedenen Extraktionsstufen.	112

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Elutionsschema der Langsäulenfraktionierung.....	24
Tab. 2:	Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten verschiedener Porphyrinfraktionen	27
Tab. 3:	Gradient der Normal-Phasen-Trennung	32
Tab. 4:	Pipettierschema zur Herstellung der Kalibrierlösungen	38
Tab. 5:	Phosphor-Extraktionsschema der sequentiellen Extraktion (SEDEX-Methode).....	40
Tab. 6:	Erweiterte sequentielle Phosphor-Extraktion durch Einführung drei zusätzlicher Extraktionsschritte	41
Tab. 7:	Phosphorgehalte und relative Standardabweichungen vier ausgesuchter Proben.....	49
Tab. 8:	Phosphorgehalte und relative Standardabweichungen der sequentiellen Extraktion fünf ausgesuchter Proben	52
Tab. 9:	Vergleich von TP-, IP- und OP-Gehalten nach der Aspila- bzw. SEDEX-Methode.....	54

Anhang

Proben- bezeichnung	Alter [Ma]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ges}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Rohex}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{porph}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Ni-P}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{VO-P}}$ [‰]	TN [%]	TC [%]	TIC [%]	TOC [%]	TP [%]	IP [%]	OP [%]
303102-222	262,50	10,9					0,10	3,93	2,10	1,83	0,0220	0,0205	0,0015
303102-225	262,80	8,3					0,06	1,42	1,08	0,34	0,0224	0,0187	0,0037
327631	263,20	12,5		11,7			0,17	5,69	4,26	1,43	0,0180	0,0122	0,0058
327630	263,70	14,7		11,3			0,27	10,91	4,67	6,24	0,0668	0,0630	0,0038
327627	264,00	12,1		10,0			0,15	5,45	2,65	2,80			
303102-228	265,00	11,0					0,14	5,13	3,09	2,04	0,0289	0,0278	0,0011
327626	265,00	12,4		8,8			0,23	6,18	3,00	3,18	0,0254	0,0124	0,0130
327625	266,00	11,1					0,25	8,15	2,37	5,78	0,0355	0,0250	0,0105
LK 2	290,00	12,1		11,6			0,08	6,41	5,01	1,40	0,3207	0,3170	0,0037
LK 1	292,00	9,8		4,0			0,04	2,82	2,58	0,24	0,0432	0,0426	0,0006
LK 4	296,50	9,2					0,04	3,82	3,13	0,69	0,0786	0,0779	0,0007
LK 3	296,60	9,7					0,05	4,16	3,46	0,70	0,0984	0,0980	0,0004
WL 11	299,00	5,4					0,21	3,30	0,24	3,06			
C4 Heebn. Sh.	301,00	7,0					0,29						
CL 6	301,20	7,5					0,22	3,55	0,01	3,54			
WL 5	301,25	6,4		6,6			0,99	9,49	0,54	8,95			
CL 5	301,30	7,2		8,8			0,96	17,85	0,01	17,84			
WL 3	301,35	6,9		7,7			0,92	16,81	0,21	16,60			
CL 3	301,40	6,9		6,1			0,91	15,21	0,47	14,74			
WL1	301,45	9,0		9,2			0,72	17,16	0,41	16,75			
CL 1	301,50	9,4					0,90						
C5	303,00	9,6					0,31	4,25	0,00	4,25			
B 8 Hushp Eq.	303,00	13,3					1,10						
B 1	303,50	7,8					0,24	5,20	0,82	4,38			
A2(I)	303,70	5,3					0,38	10,50	5,56	4,94			
A2-HpSh-133	303,95	6,5					0,05	3,46	3,41	0,05	0,1317	0,1294	0,0023
A2-HpSh-100	304,00	6,5					0,06	2,35	1,69	0,66	0,0460	0,0448	0,0012
A2-HpSh-80	304,05	6,6		6,7			0,16	2,92	0,61	2,31	0,0783	0,0767	0,0016
A2(II)	304,10	5,9	6,1	5,7	6,1	6,2	0,64	12,25	0,57	11,68	0,6006	0,5945	0,0062
A2(III)	304,20	5,0					1,02	17,86	0,87	16,99			
B 8 Exline Eq.	304,30	5,4					0,19						
B 8 Mound C.	304,80	5,7	6,6	6,2	5,7	7,1	0,39	7,18	1,17	6,01	0,0173	0,0123	0,0050
ED 14	304,80	3,9					0,17	5,75	0,51	5,24			
ED 5 Black Sh.	305,00						0,26	13,23	3,96	9,27			
ED 16	306,30	6,4		6,1			0,07	4,32	3,31	1,01	0,0824	0,0801	0,0023
B 2	306,35	6,3					0,72	21,88	1,11	20,77	4,4434	4,3092	0,1342
ED 12	306,40	4,9		2,5			0,76	18,29	0,75	17,54			
ED 15	306,50	9,5		8,7			0,67	18,24	1,46	16,78	1,8159	1,7924	0,0235
ED 2 Ex Sh	307,00	6,4					0,12	3,43	0,88	2,55	2,7297	2,7110	0,0187
SP-Finefrau	315,80	1,2					0,19	7,84	0,44	7,40			
ST 1519	317,82	2,1					0,16	1,11	0,00	1,11	0,0444	0,0440	0,0004
SP-Sarnsbank	318,10	2,0					0,17	2,47	0,47	2,00			
VB 13	320,00	0,0					0,00	11,30	11,22	0,08	0,0484	0,0462	0,0022
ST 1573	320,91	0,3					0,22	4,70	0,90	3,80	0,0830	0,0663	0,0167
ST 1616	326,57	1,0					0,21	4,70	0,20	4,50	0,1694	0,1583	0,0111
ST 1625	327,15	0,7					0,28	4,70	0,20	4,50	0,2457	0,2437	0,0020
ST 1630	327,48	0,7					0,19	5,30	1,00	4,30	0,2369	0,2367	0,0002
ST 1640	328,13	0,2					0,08	2,96	1,30	1,66	0,0335	0,0333	0,0002
ST 1646	328,52	0,6					0,23	3,55	1,20	2,35	0,4654	0,4643	0,0012
ST 1661	329,49	0,7					0,14	5,40	2,50	2,90	0,2637	0,2567	0,0071
ST 1670	330,08	-0,3					0,15	10,29	5,40	4,89	0,0601	0,0587	0,0014
ST 1674	330,34	-0,8					0,27	8,07	1,90	6,17			
ST 1681	331,12	0,1					0,14	4,45	2,75	1,70			
ST 1686	331,32	0,6					0,04	9,90	9,10	0,80	0,0476	0,0466	0,0010
ST 1690	331,38							11,80	11,30	0,50	0,0221	0,0212	0,0009
VB 24	332,60							0,25	0,23	0,02	0,0000	0,0000	0,0000
ST 1721	333,34	0,9						10,57	10,33	0,23	0,0105	0,0075	0,0030
ST 1762	335,97							11,90	11,90	0,00	0,0109	0,0108	0,0001
ST 1766	336,24	2,0					0,18	5,60	0,20	5,40	0,2060	0,2055	0,0004
VB 66	343,50							11,95	11,80	0,15	0,0180	0,0178	0,0003
BE 23	345,50	1,5					0,15	2,62	0,00	2,62			
VB 78	346,46	2,5					0,08	1,50	1,40	0,10	0,1438	0,1290	0,0148
Ko 19	348,00	1,7					0,07	1,90	0,01	1,89	0,0000	0,0000	0,0000

Proben- bezeichnung	Alter [Ma]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ges}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Rohex}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{porph}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Ni-P}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{VO-P}}$ [‰]	TN [%]	TC [%]	TIC [%]	TOC [%]	TP [%]	IP [%]	OP [%]
Ko 14	349,00	2,6					0,11	3,06	0,00	3,06	0,0180	0,0126	0,0054
Ko 11	350,00	1,6					0,11	2,64	0,00	2,64	0,0135	0,0133	0,0002
HT 11,7	352,75	1,6					0,10	2,74	0,39	2,35	0,0065	0,0030	0,0034
HT 12,2	353,00	1,8					0,03	1,60	1,26	0,34	0,0216	0,0204	0,0012
HT 16,4	355,00	1,3					0,09	5,10	0,03	5,07	0,0938	0,0895	0,0043
KH 18,1	355,50	1,9					0,03	0,56	0,33	0,23	0,0779	0,0748	0,0030
OHDW-1/40	357,90	2,5		2,3			0,31	7,13	0,00	7,13	0,0142	0,0109	0,0033
OHDW-1/29	357,95	1,5					0,21	4,09	0,00	4,09	0,0070	0,0065	0,0005
OHR5 5/59	358,00	2,3					0,29	6,07	0,00	6,07			
VB 102	358,00	3,0					0,05	1,81	1,31	0,50	0,0403	0,0393	0,0010
OHR5 5/58	358,25	2,6					0,39	9,53	0,00	9,53			
OHR5-5/55	358,50	1,4					0,29	6,56	0,00	6,56	0,0102	0,0062	0,0040
VB 104	358,96	2,4					0,04	4,80	4,00	0,80	0,0148	0,0135	0,0013
KoQ3	359,00	0,6					0,26	8,43	2,93	5,50	0,0907	0,0895	0,0012
OHR5 5/54	360,00	0,5					0,42	10,78	0,00	10,78			
OHR5-5/50	360,50	4,2					0,44	13,29	0,01	13,28	0,0000	0,0000	0,0000
OHR5-5/49	360,75	4,1					0,48	12,88	0,04	12,85	0,0392	0,0367	0,0025
OHR5-5/47	361,00	1,2					0,43	11,55	0,01	11,54	0,0000	0,0000	0,0000
OHR5 5/43	361,25	2,1					0,31	7,46	0,02	7,44			
OHR5-5/42	361,50	1,9					0,25	5,77	0,02	5,75	0,0184	0,0157	0,0027
HT 31,2	361,70	1,2					0,13	4,43	1,04	3,39			
OHR5-5/38	361,75	1,1					0,32	9,43	0,01	9,42	0,0000	0,0000	0,0000
OHR5-5/36	362,00	-2,6					0,27	5,93	0,01	5,92	0,0000	0,0000	0,0000
OHR5 5/35	362,75	1,0					0,21	3,77	0,03	3,74			
JC 13	363,00	0,8					0,11	7,61	3,94	3,67			
JC 14	363,00	2,1					0,16	4,75	0,08	4,67			
JC 15	363,00	1,2					0,16	4,74	2,94	1,80			
JC 21	363,00	2,5					0,10	3,42	0,17	3,25			
JC 27	363,00	3,0					0,17	4,70	0,00	4,70			
JC 32	363,00	2,5					0,10	4,63	0,86	3,77			
JC 38.II	363,00	4,0					0,14	7,37	4,45	2,92			
JC 43	363,00	3,7					0,09	3,86	2,70	1,16			
MR 16.II	363,00	2,9					0,15	4,58	2,90	1,68			
MR 26	363,00	1,2					0,10	3,86	0,00	3,85			
MR 32	363,00	1,3					0,07	2,56	0,00	2,55			
MR 41	363,00	1,9					0,21	5,13	0,00	5,13			
MR 42	363,00	2,6					0,27	8,02	0,00	8,02			
MR 59	363,00	3,2					0,18	3,90	0,00	3,90			
MR 63	363,00	3,0					0,10	4,80	3,13	1,68			
MR 67	363,00	3,2					0,16	2,07	0,96	1,11			
E42624	363,05	0,1					0,09	8,13	6,52	1,61			
E42627	363,35	-0,8					0,08	9,87	8,30	1,57			
VB 122	367,58	3,5					0,04	4,60	3,90	0,70	0,0096	0,0093	0,0003
E42603	369,67	0,3					0,10	7,85	6,00	1,85			
E42602	369,89	0,2					0,13	7,21	5,12	2,09			
E42601	370,02	-0,8					0,14	7,03	4,84	2,19			
E42600	370,19	-1,5					0,33	10,20	4,16	6,04			
E42598	370,50	0,1					0,17	8,24	5,15	3,09			
E42597	371,00	-0,1					0,15	6,60	4,30	2,30			
WV 5/18	371,25	1,2					0,43	2,97	0,00	2,97			
E42595	371,37	-0,7					0,17	7,95	5,23	2,72			
Ko 71,55	371,50							8,01	6,01	2,00			
OHR5 5/34	371,50	1,2	0,8	0,1	0,2	0,5	0,23	4,57	0,03	4,54			
E42594	371,56	-1,2					0,11	5,97	4,09	1,88			
E42594,2	371,56	0,0					0,11	5,97	4,09	1,88	0,1952	0,1589	0,0363
Ko 67,55	371,65	-0,5					0,10	9,14	6,84	2,30			
WV 5/16	371,65	-1,7					0,27	5,46	0,03	5,43	0,0000	0,0000	0,0000
OHR5-5/33	371,75	1,3					0,21	4,69	0,04	4,65	0,0129	0,0103	0,0026
E42593	371,79	0,1					0,11	7,91	6,21	1,70	0,1065	0,1004	0,0061
E42593,2	371,79	0,1					0,10	7,91	6,21	1,70	0,1035	0,1020	0,0015
BB-NOF 3	371,80	1,5					0,12	2,74	1,40	1,34	0,0161	0,0103	0,0058
Ko 63,75	371,80	0,0					0,08	8,58	6,88	1,70			
BB-NOF 2	371,90	1,4					0,12	2,54	1,23	1,31	0,0336	0,0285	0,0051
Ko 60,35	371,90							9,75	7,75	2,00			
BB43.15	371,90	1,3		-0,3			0,13	3,44	1,67	1,77	0,2384	0,2331	0,0053
Ko 57,85	371,95	-0,9					0,09	9,82	7,82	2,00			
Ko 56,25	372,00	-0,3					0,09	10,02	8,12	1,90			

Proben- bezeichnung	Alter [Ma]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ges}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Rohex}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{porph}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Ni-P}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{VO-P}}$ [‰]	TN [%]	TC [%]	TIC [%]	TOC [%]	TP [%]	IP [%]	OP [%]
BB-NOF 1	372,00	1,5					0,12	2,96	1,48	1,48	0,0266	0,0222	0,0044
NY 22	372,00	0,1		-2,3			0,16	3,30	0,02	3,28	0,0229	0,0159	0,0070
OHRS 5/29	372,00	0,8					0,20	3,47	0,01	3,46			
E42592	372,04	2,9					0,05	0,37	0,20	0,17	0,0493	0,0418	0,0075
E42592k	372,04	3,1					0,05	0,37	0,20	0,17	0,0440	0,0390	0,0050
BB56.50	372,20	1,6					0,12	2,00	1,47	0,53	0,0314	0,0236	0,0078
OHDW-1/4	372,25	1,2					0,22	4,02	0,24	3,78	0,0125	0,0060	0,0065
OHRS 5/25	372,25	1,6					0,30	8,00	0,53	7,47			
E42591	372,25	0,1					0,08	7,98	6,38	1,60	0,1076	0,1004	0,0072
NY 21	372,50	-0,3					0,16	4,07	0,11	3,96	0,0248	0,0189	0,0059
OHRS 5/22	372,50	0,9					0,20	4,40	0,08	4,32			
BB65.95	372,60	1,1					0,12	2,87	1,47	1,40	0,0301	0,0228	0,0073
E42589	372,62	-0,5					0,09	9,54	7,91	1,63	0,0922	0,0904	0,0018
OHRS-5/17	372,75	1,0					0,20	4,03	0,04	3,99	0,0156	0,0114	0,0042
E42588	372,75	-0,1					0,13	9,09	6,84	2,25	0,0207	0,0194	0,0013
BB66.95	372,80	1,1					0,13	2,34	0,87	1,47	0,0218	0,0172	0,0046
E42587	372,87	-0,2					0,08	8,23	6,50	1,73	0,0664	0,0663	0,0001
E42587,2	372,87	0,1					0,10	8,23	6,50	1,73	0,0654	0,0561	0,0093
WV 5/12	372,90	-0,1		-1,4		-1,1	0,45	11,47	0,08	11,39			
E42586	372,98	0,3					0,09	8,54	6,87	1,67			
OHRS 5/15	373,00	0,3	0,2	-0,5	0,0	-0,1	0,30	6,88	0,14	6,74			
WV 7/34	373,00	1,0					0,14	2,01	0,01	2,00			
E42573	373,01	-0,4					0,13	7,03	4,93	2,10	0,0282	0,0256	0,0026
E42573,2	373,01	-0,3					0,11	7,03	4,93	2,10	0,0338	0,0297	0,0041
E42585	373,04	-0,2					0,10	8,28	6,34	1,94	0,0660	0,0659	0,0001
BB68.25	373,10	1,1		-0,8	-0,7		0,13	3,52	1,68	1,84	0,0276	0,0225	0,0051
E42572	373,17	-0,4					0,14	9,87	6,77	3,10	0,0622	0,0594	0,0028
E42584	373,19	-0,9					0,12	9,87	7,29	2,58	0,0102	0,0088	0,0014
E42584-2	373,19	-0,6					0,10	9,78	7,81	1,97	0,0236	0,0226	0,0010
E42584-3	373,19	-0,7					0,12	9,51	7,25	2,26	0,0073	0,0056	0,0017
BB69.20	373,20	1,1					0,13	2,50	0,95	1,55	0,0198	0,0154	0,0044
OHRS 5/10	373,25	0,6					0,28	7,66	0,17	7,48			
E42571	373,26	-0,3					0,09	9,89	8,41	1,48	0,2054	0,1990	0,0064
E42571,2	373,26	-0,3					0,09	9,89	8,41	1,48	0,2072	0,1945	0,0127
BB72.10	373,30	1,0					0,15	3,92	1,47	2,19	0,0259	0,0218	0,0041
VB 134	373,33	2,2					0,05	2,18	1,46	0,72	0,0229	0,0227	0,0002
E42570	373,33	-0,4					0,09	10,15	8,21	1,95	0,2804	0,2741	0,0063
E42583	373,34	-0,8					0,09	9,85	7,82	2,03	0,0358	0,0339	0,0019
E42569	373,38	-1,2					0,10	10,75	8,57	2,18	0,0200	0,0184	0,0016
E42582	373,39	-0,6					0,16	10,40	7,09	3,31	0,0759	0,0725	0,0034
BB73.10	373,40	0,0		-1,0	-1,7		0,19	6,03	2,37	3,66	0,0525	0,0470	0,0055
E42581	373,44	-0,3					0,09	10,18	8,48	4,93			
E42581,2	373,44	-0,2					0,09	9,99	8,13	1,86	0,1331	0,1317	0,0014
OHRS 5/5	373,50	0,2					0,30	8,85	0,13	8,72			
PAF 40	373,50	0,7					0,14	4,80	3,05	1,75	0,0847	0,0835	0,0012
PL 135,17	373,50	0,1					0,05	9,40	8,70	0,70	0,0921	0,0902	0,0018
PL 144,87	373,50	0,1					0,03	10,30	9,87	0,43	0,1158	0,1153	0,0005
PL 145,43	373,50	-0,3					0,03	10,70	10,26	0,44	0,0930	0,0921	0,0009
PL 180	373,50	-0,4					0,12	7,90	5,20	2,70	0,1844	0,1045	0,0799
PL 222	373,50	-0,5					0,19	9,73	5,97	3,76			
PL 224	373,50	-0,9					0,13	9,63	7,10	2,54			
PL 246	373,50	-0,3					0,17	9,10	5,30	3,80	0,0486	0,0478	0,0008
PL 404	373,50	0,2					0,13	3,90	0,00	3,90	0,0000	0,0000	0,0000
PL 413	373,50	0,8					0,15	3,73	0,00	3,73			
PAF 02	373,50	-0,1					0,16	7,43	4,65	2,78			
PAF 13	373,50	0,0					0,13	4,54	2,70	1,84			
PAF 28	373,50	0,3					0,15	6,32	4,18	2,14			
PAF 39	373,50	0,1					0,15	5,09	2,97	2,12			
PAF 46	373,50	0,9					0,16	2,54	1,12	1,42			
PAF 50	373,50	0,3					0,17	4,96	2,62	2,34			
PAF 53	373,50	0,5					0,15	2,90	1,49	1,41			
WV 5/9	373,50	0,3					0,16	1,53	0,38	1,15			
E42568	373,50	-1,7					0,17	12,45	8,61	3,85	0,0589	0,0539	0,0050
BB73.40	373,50	-0,3					0,18	3,52	1,68	1,84			
BB73.60	373,60	0,1					0,18	5,77	2,35	3,42	0,0489	0,0433	0,0056
BB74.00	373,70	0,7		-0,6			0,17	4,65	1,80	2,85	0,0364	0,0326	0,0038
E42579	373,74	-0,9					0,21	12,85	7,92	4,93	0,0371	0,0368	0,0003

Proben- bezeichnung	Alter [Ma]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ges}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Rohex}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{porph}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Ni-P}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{VO-P}}$ [‰]	TN [%]	TC [%]	TIC [%]	TOC [%]	TP [%]	IP [%]	OP [%]
BB74.75	373,80	0,5					0,14	4,88	2,94	1,94	0,0351	0,0311	0,0040
E42578	373,82	-1,1					0,18	11,00	6,56	4,44			
E42622	373,82	-1,6					0,12	11,05	8,19	2,86			
WV 5/7	374,00	3,0					0,08	2,13	1,94	0,19			
BB76.90	374,00	0,6					0,14	4,03	2,13	1,90	0,0310	0,0256	0,0054
WV 5/8	374,01	-2,6					0,11	0,70	0,20	0,50	0,0084	0,0000	0,0000
E42567	374,02	-1,5					0,21	11,05	6,19	4,87	0,0405	0,0366	0,0039
E42567,2	374,02	-1,3					0,20	11,05	6,19	4,87	0,0372	0,0345	0,0027
E42566,2	374,06	-1,3					0,07	12,25	10,29	1,97	0,0253	0,0237	0,0016
BB77.85	374,10	0,6		-1,0			0,13	4,16	2,21	1,95	0,0332	0,0275	0,0057
E42565	374,11	-0,3		-2,8			0,08	9,26	7,61	1,65	0,1609	0,1580	0,0029
E42564	374,14	-1,6					0,08	9,61	8,08	1,54	0,0305	0,0269	0,0036
E42577	374,14	-1,0					0,04	10,70	9,59	1,11			
E42615	374,15	-0,7					0,08	9,93	8,40	1,53			
E42576	374,17	-0,9					0,14	8,26	5,59	2,67	0,0335	0,0000	0,0000
E42563	374,20	-1,4					0,08	10,05	8,53	1,52	0,0139	0,0121	0,0018
E42575	374,24	-0,1					0,12	8,19	6,07	2,12	0,1298	0,1235	0,0063
E42575,2	374,24	-0,1					0,11	8,19	6,07	2,12	0,1317	0,1294	0,0023
E42575g	374,24	-0,2					0,10	8,19	6,07	2,12	0,1241	0,1161	0,0080
VB 136	374,29	3,7					0,04	3,90	3,60	0,30	0,0841	0,0726	0,0115
E42561	374,29	-0,8		-2,4			0,13	7,13	4,77	2,36	0,0562	0,0530	0,0032
Ko 41,80	374,30	-1,7					0,11	10,23	7,93	2,30			
BB-BF 4	374,30	1,0					0,10	2,47	1,53	0,94	0,0275	0,0209	0,0066
E42574	374,30	-0,2		-1,7			0,13	7,45	5,15	2,30	0,2541	0,2476	0,0065
BB78.70	374,30	1,4					0,11	1,74	0,88	0,86	0,0246	0,0195	0,0051
E42560	374,35	0,0					0,11	5,44	3,46	1,98	0,0744	0,0695	0,0049
E42562	374,36	0,4					0,08	4,82	3,63	1,19	0,0267	0,0221	0,0046
BB-BF 3	374,39	0,3					0,13	3,92	2,44	1,48	0,0379	0,0341	0,0038
E42559	374,41	-1,1					0,10	9,23	7,20	2,03	0,1053	0,1036	0,0017
BB-BF 2	374,45	0,9					0,10	3,18	2,10	1,08	0,1132	0,1064	0,0068
E42558	374,46	-1,8					0,11	10,20	7,94	2,26	0,0147	0,0126	0,0021
WV 5/4	374,48	2,2					0,12	0,76	0,35	0,41			
WV 5/5	374,49	-3,5					0,15	0,91	0,31	0,61	0,0000	0,0000	0,0000
BB-BF 1	374,50	0,8					0,12	4,15	2,62	1,53	0,0269	0,0216	0,0053
NY 11	374,50	0,5					0,13	2,27	0,21	2,06	0,0232	0,0163	0,0069
NY 10	374,50	0,1		-0,7				2,75	0,39	2,36	0,0210	0,0156	0,0054
Ko 38,00	374,50	-1,8					0,18	11,28	7,78	3,50			
WV 5/6	374,50	1,4					0,60	14,20	0,15	14,05			
BB79.85	374,50	1,3					0,11	4,03	2,13	1,90			
E42557	374,60	-0,9					0,14	8,26	5,62	2,64	0,0932	0,0900	0,0032
BB82.05	374,70	1,2					0,09	2,27	1,33	0,94	0,0223	0,0185	0,0038
E42556	374,73	-1,8					0,17	11,25	7,77	3,48	0,0203	0,0189	0,0014
BB83.15	374,80	1,1		-0,2			0,12	2,53	1,22	1,31	0,1440	0,1334	0,0106
E42555-1	374,81	-0,6					0,07	9,21	7,69	1,52	0,1158	0,1110	0,0048
E42555-2	374,81	-0,5					0,03	10,80	10,21	0,59	0,0577	0,0569	0,0008
E42554	374,87	-1,6		-2,7	-2,0	-3,6	0,24	10,30	5,43	4,87	0,0538	0,0492	0,0046
E42553	374,93	-0,3					0,08	9,65	8,10	1,55	0,0580	0,0565	0,0015
E42553,2	374,93	-0,2					0,08	9,65	8,10	1,55	0,0609	0,0581	0,0028
E42552	374,99	1,0					0,03	8,87	8,42	0,45	0,0095	0,0090	0,0005
E42551	375,06	-1,0					0,12	9,11	6,93	2,18	0,0283	0,0255	0,0028
E42550	375,12	-0,7					0,12	9,09	6,58	2,51	0,0745	0,0712	0,0033
E42549	375,19	-2,4					0,13	10,30	7,60	2,70	0,0247	0,0236	0,0011
E42547	375,33	0,5					0,09	7,91	6,25	1,66	0,0242	0,0195	0,0047
E42548	375,37	1,1					0,11	9,49	6,72	2,77	0,0161	0,0141	0,0020
E42546	375,51	-0,1					0,14	10,09	7,67	2,42	0,0404	0,0379	0,0025
E42545	375,64	-0,1		-1,9			0,08	8,78	7,36	1,42	0,0844	0,0815	0,0029
WV 5/2	375,75	-1,3					0,28	6,77	0,05	6,72	0,0000	0,0000	0,0000
WV 5/3	375,78	1,4					0,19	5,06	0,08	4,98			
E42542	375,80	-0,9					0,14	6,20	3,83	2,37			
BB86.15	376,00	0,9					0,12	2,31	1,14	1,17	0,0557	0,0528	0,0029
BB87.00	376,10	0,8					0,11	2,53	1,22	1,31			
E42541-1	376,20	-1,8					0,09	9,65	7,85	1,80			
E42541-4	376,20	-1,7					0,11	9,58	7,32	2,26			
BB89.50	376,20	1,4					0,09	1,87	1,26	0,61	0,0534	0,0434	0,0100
BB90.60	376,30	1,2		-0,3			0,10	1,70	1,07	0,63	0,0588	0,0499	0,0089
BB91.50	376,40	1,3					0,11	1,50	0,88	0,62	0,0408	0,0319	0,0089
BB95.25	376,50	1,4					0,09						

Proben- bezeichnung	Alter [Ma]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{ges}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Rohex}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{porph}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Ni-P}}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{VO-P}}$ [‰]	TN [%]	TC [%]	TIC [%]	TOC [%]	TP [%]	IP [%]	OP [%]
BB96.40	376,52	1,1					0,11	1,79	1,11	0,68	0,0517	0,0424	0,0093
BB101.20	376,60	1,1		-0,3			0,10	2,06	1,03	1,03	0,0514	0,0440	0,0074
BB113.00	377,00	1,4					0,10	1,89	1,51	0,38	0,0515	0,0411	0,0104
WV 5/1	378,00	0,7					0,52	13,15	0,10	13,05			
WV 7/33	379,00	0,9					0,20	3,35	0,02	3,34			
WV 7/29	379,29	0,8					0,16	2,25	0,00	2,25			
WV 7/26	379,75	0,6					0,18	2,80	0,00	2,80			
VB 150	380,75	2,8					0,04	3,90	3,40	0,50	0,0074	0,0074	0,0001
AF 112	381,00							11,30	10,65	0,65	0,0058	0,0053	0,0005
WV 7/22	381,25	0,9					0,15	3,30	0,83	2,47			
WV 7/19	381,37	1,2					0,17	3,92	0,95	2,97			
WV 7/16	381,75	1,1		1,2			0,17	4,36	0,17	4,19			
AG 02	383,00	2,7					0,02	9,30	9,15	0,16	0,0146	0,0136	0,0010
NY 29	384,40	2,0					0,03	8,62	7,93	0,69			
NY 25	384,50	2,3					0,11	0,99	0,39	0,61			
WV 7/12	385,00	1,2					0,14	4,54	3,78	0,76			
NY-9453-21	386,90	2,1		2,9			0,31	9,16	0,25	8,91			
AG 04	387,00	3,9					0,02	10,80	10,20	0,60	0,0141	0,0106	0,0035
WV 7/9	387,00	2,6					0,28	3,37	2,47	0,90			
AG 7,5	387,50	2,5					0,02	10,77	10,50	0,27	0,0090	0,0071	0,0019
NY-9453-23	387,70	2,5					0,21	5,09	1,06	4,03			
WV 7/5	387,75	1,2					0,38	8,92	0,06	8,86			
E43054	388,60	1,3					0,45	13,32	11,73	1,59	0,0000	0,0000	0,0000
E43021	388,65	1,8		1,0			0,11	13,88	10,72	3,16	0,0185	0,0174	0,0011
E43016	388,70	1,4		1,8			0,47	18,01	4,95	13,06	0,0517	0,0457	0,0060
E42955	388,75	2,4					0,25	14,08	6,78	7,30	0,0524	0,0513	0,0011
E42927	388,80	1,3		0,6			0,19	14,68	9,42	5,26			
NY-9453-24	389,00	3,2					0,20	5,23	1,88	3,35			
WV 7/1	389,00	0,9					0,44	13,84	1,57	12,27			
BE 12	390,00	1,8					0,08	0,80	0,05	0,75	0,0213	0,0203	0,0009
WV 6/7	390,00	1,8					0,20	2,64	0,10	2,54			
AG 84	408,50							10,60	10,42	0,18	0,0162	0,0143	0,0019
KL 50	412,09	-0,7					0,13	5,30	3,63	1,67	0,0421	0,0419	0,0002
KL 42	413,56	0,4					0,09	6,90	5,55	1,35	0,0447	0,0433	0,0014
KL 36	414,98	0,3					0,12	5,00	2,94	2,06	0,2192	0,2189	0,0002
KL 33	415,38	0,7					0,13	4,30	2,11	2,19	0,0446	0,0438	0,0008
KL26	416,62	0,5					0,14	5,39	3,11	2,28			
KL 20	417,50	1,2					0,17	4,94	2,94	2,00			
KL 17	417,81	-0,2					0,03	10,10	9,70	0,40	0,0531	0,0518	0,0013
KL 04	418,80	-0,1					0,16	2,20	0,76	1,44	0,0267	0,0259	0,0008

ODP 167 Leg 1014	Gehalt P [%] ads. + oxid-ass.	Gehalt P [%] authigen	Gehalt P [%] EDTA I	Gehalt P [%] EDTA II	Gehalt P [%] EDTA III	Gehalt P [%] organisch	Gehalt P [%] detritisch
3H5	0,0000	0,0571	0,0015	0,0013	0,0000	0,0096	0,0171
10X2	0,0000	0,0946	0,0027	0,0007	0,0000	0,0060	0,0122
14X2	0,0014	0,1094	0,0055	0,0034	0,0000	0,0081	0,0128
18X6	0,0000	0,0414	0,0019	0,0000	0,0000	0,0012	0,0043
37X2	0,0000	0,0612	0,0085	0,0012	0,0000	0,0006	0,0016
42X5	0,0000	0,0692	0,0037	0,0132	0,0017	0,0010	0,0076