

Geologie

**Untersuchungen zur  
Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von terrestrischem  
organischen Material des jüngeren Paläozoikums**

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

vorgelegt von  
Wolfgang H. Peters-Kottig  
aus Dülmen

2003

---

Dekan: Prof. Dr. H. Kerp

Erster Gutachter:  
Prof. Dr. H. Strauß

Zweiter Gutachter:  
Prof. Dr. H. Kerp

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2004

Tag der Promotion: 30.01.2004

## Zusammenfassung

Terrestrisches organisches Material des jüngeren Paläozoikums repräsentiert die Biomasse von höheren Landpflanzen. Aus den Untersuchungen zur Physiologie rezenter Pflanzen ist bekannt, dass Pflanzenmaterial deutlich am Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  angereichert ist. Dabei sind je nach Photosynthesetyp unterschiedlich hohe Anreicherungen vertreten. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $\text{C}_3$ -Pflanzen liegen zwischen  $-34\text{‰}$  und  $-20\text{‰}$  (Mittelwert  $-27\text{‰}$ ), während  $\text{C}_4$ -Pflanzen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen  $-16\text{‰}$  und  $-8\text{‰}$  (Mittelwert  $-13\text{‰}$ ) aufweisen. Die entsprechenden Kohlenstoffisotopenwerte lassen sich auch in fossilem Material nachweisen.

Untersuchungen zur Homogenität des terrestrischen organischen Materials aus dem Paläozoikum bestätigen, dass keine signifikanten Unterschiede in der Isotopensignatur zwischen Kohle, inkohltem Pflanzengewebe, Kutikulen sowie TOC in Gesamtgestein bestehen. Es gibt keine signifikanten Hinweise auf diagenetische Alteration hinsichtlich der thermischen Reife des fossilen Pflanzenmaterials.

Auch ein Einfluss der aus der paläogeographischen Herkunft der Proben zu entnehmenden paläoklimatischen Breitenlage auf die Isotopensignatur ist in erster Annäherung nicht feststellbar.

Damit ist nachgewiesen, dass das primäre Isotopensignal der Landpflanzen seit dem Paläozoikum erhalten geblieben ist und gleichzeitig ein globales Signal repräsentiert wird.

Basierend auf der Kohlenstoffisotopenanalyse des terrestrischen organischen Materials kann für das jüngere Paläozoikum zwischen dem höheren Silur (425Ma) und der Perm-Trias Grenze (251Ma) eine neue, zusammenhängende  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Kurve präsentiert werden. Der Datensatz besteht aus insgesamt 1271 Messwerten des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ , von denen 706 Daten im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen wurden während 565 Daten aus der Literatur zusammengestellt wurden.

Aus den Daten geht ein Anstieg der Isotopensignatur von Werten um  $-25\text{‰}$  im Silur und Devon auf Werte um  $-23\text{‰}$  im Unterperm hervor. Darin spiegelt sich die vermehrte Ablagerung und Versenkung von isotopisch leichtem organischen Material infolge der Landpflanzenevolution wider. Auch aus der Massenbilanzrechnung des Anteils der  $\text{C}_{\text{org}}$ -Ablagerung geht dies hervor. Insbesondere die Ausbreitung kohleproduzierender Waldmoorsysteme seit dem Unterkarbon hat zu dem Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte geführt.

Der Vergleich der gemessenen Werte mit zwei unabhängig aus dem  $\delta^{13}\text{C}$  jungpaläozoischer mariner Karbonate berechneten Isotopenkurven zeigt die Verknüpfung der Reservoirre von Festland und Ozean über die Atmosphäre im globalen Kohlenstoffkreislauf an.

Aus den abgeleiteten Isotopenkurven geht hervor, dass die Isotopenfraktionierung  $\Delta$  im Verlauf des Paläozoikums deutlich variierte. Ein Maximum der Isotopenfraktionierung im Permokarbon wird auf den physiologischen Einfluss der erhöhten Sauerstoffkonzentration in dieser Zeit zurückgeführt.

Eine Berechnung des  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  Verhältnisses in der paläozoischen Atmosphäre zeigt sehr starke Variationen mit einem Maximum im Permokarbon an. Dabei ist nicht näher zu klären, ob die untergeordneten Variationen oder ein sehr langfristiger Trend bis in die Trias hinein die tatsächlichen Bedingungen wiedergeben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Hilfe der Messung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  Aussagen über die Verteilung von Kohlenstoff in den verschiedenen Reservoirs des Kohlenstoffkreislaufs möglich sind. Hinsichtlich der Physiologie höherer Landpflanzen des Paläozoikums im Vergleich zu rezenten Pflanzen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Vermutlich waren im Paläozoikum ausschließlich  $\text{C}_3$ -Pflanzen vertreten. Unterschiede in Absolutwerten des  $\delta^{13}\text{C}$  gehen auf eine unterschiedliche Zusammensetzung der Atmosphäre zurück.

## Summary

Organic material in the Late Paleozoic terrestrial environments predominantly represents the remains of higher land plants. In modern plants the photosynthetic fixation of CO<sub>2</sub> results in a depletion of <sup>13</sup>C in the plant tissue compared to atmospheric CO<sub>2</sub>. The types of photosynthetic pathways could be differentiated by the carbon isotopic composition of the respective plants. C<sub>3</sub>-type plants are more <sup>13</sup>C-depleted and cluster between -34 and -20 ‰, C<sub>4</sub>-type plants exhibit δ<sup>13</sup>C values from -16 to -8 ‰. All Late Paleozoic terrestrial organic matter samples investigated in this project fall within this range suggesting a preservation of a primary signal. The stability of the δ<sup>13</sup>C signal can also be shown by a detailed evaluation of the possible effects of thermal maturity on the material. The comparison of time-equivalent samples of coal, coalified tissues, cuticles and bulk organic matter in terrestrial sedimentary rocks revealed no significant differences regarding the δ<sup>13</sup>C values.

A comparison of time-equivalent samples originating from different paleolatitudes suggests that the reconstructed average δ<sup>13</sup>C value for a given time-slice represents a global average.

Based on the new data (706 samples) and a dataset of 565 measurements from the literature for the timeframe Late Silurian to Permian presented in this study, a detailed discussion of the evolution of the δ<sup>13</sup>C signal of terrestrial organic matter is now feasible.

The long-term trend in δ<sup>13</sup>C values exhibits an increase from -25‰ in the Late Silurian/Devonian to -23 ‰ in the Early Permian. This is another independent evidence for the disturbance of the global carbon cycle by increased carbon burial rates, which mainly is a result of the additional terrestrial sink mainly in coal swamps. This goes in line with reconstructions based on the nowadays known isotopic difference between oceanic dissolved inorganic carbon, atmospheric carbon dioxide, and the carbon isotopic composition of Late Paleozoic marine carbonates. The difference between measured and calculated δ<sup>13</sup>C<sub>TOM</sub> values depicts a maximum in the Pennsylvanian, which might be explained by the physiologic response to postulated higher oxygen concentrations in the atmosphere. Furthermore, a reconstruction of the O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of the paleoatmosphere indicates a maximum in the Pennsylvanian.

To summarize, this project verifies the preservation of a primary  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  signal in Late Paleozoic terrestrial organic matter. This proxy enables a more comprehensive reconstruction of the evolution of the carbon cycle during this period. In all probability, only  $\text{C}_3$ -type plants were present in the Paleozoic. Differences in the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  values between modern and ancient land plants can be attributed to differences in the composition of the atmosphere.

# I Inhaltsverzeichnis

1	<b>Einleitung</b> .....	1
2	<b>Geochemische und pflanzenphysiologische Grundlagen</b> .....	4
2.1	Der globale Kohlenstoffkreislauf.....	4
2.2	Isotopengeochemie von Kohlenstoff.....	7
2.3	Physiologie der Landpflanzen.....	11
2.3.1	C <sub>3</sub> -Pflanzen .....	11
2.3.2	C <sub>4</sub> -Pflanzen .....	13
2.3.3	CAM-Pflanzen .....	14
2.4	Isotopenfraktionierung in Landpflanzen.....	14
3	<b>Methodik</b> .....	30
3.1	Probenauswahl und systematische Beprobungsfehler .....	30
3.2	Auswahl der Literaturdaten.....	31
3.3	Analytik.....	32
3.3.1	Massenspektrometrie (IRMS) .....	32
3.3.2	Elementaranalyse .....	34
3.3.3	Vitrinitreflexion.....	35
4	<b>Herkunft des Probenmaterials</b> .....	37
4.1	Geologische Übersicht der beprobten Lokalitäten.....	40
4.1.1	Europa .....	40
4.1.2	Laurentia .....	48
4.1.3	Gondwana .....	49
4.2	Diverse Einzelproben.....	51
5	<b>Das Problem der stratigraphischen Einstufung</b> .....	52
6	<b>Evolution und biogeochemischer Kontext der Landpflanzen</b> .....	56
6.1	Evolutionäre Schritte.....	58
6.1.1	Entwicklung der frühen Landpflanzen.....	58
6.1.2	Lignin.....	61
6.1.3	Bäume und Wurzeln.....	62
6.1.4	Samen.....	65
6.2	Der biogeochemische Kontext der Landpflanzenentwicklung.....	66
6.2.1	Klimatische Aspekte der Landpflanzenentwicklung.....	66
6.2.2	Veränderung der Atmosphärenzusammensetzung im Paläozoikum.....	67
7	<b>Geochemie des Kohlenstoffs im jüngeren Paläozoikum</b> .....	70

7.1	Variation der Kohlenstoffisotopensignatur .....	70
7.2	Ergebnisse der eigenen Messungen .....	74
7.2.1	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ .....	74
7.2.2	Thermische Reife des organischen Materials .....	78
7.2.3	TOC-Gehalte .....	80
8	<b>Interpretation der Messwerte</b> .....	81
8.1	Eigenschaften des organischen Materials .....	81
8.1.1	Homogenität des organischen Materials .....	81
8.1.2	Diagenetische Alteration des Isotopensignals .....	86
8.2	Paläoklimatische Verbreitung der Landpflanzen .....	92
8.3	Taxonomische Aspekte .....	94
8.4	Signifikanz der Isotopenkurve .....	96
8.5	Deutung des langfristigen Isotopentrends im Paläozoikum .....	99
9	<b>Informationen aus abgeleiteten Isotopensignalen</b> .....	101
9.1	Zusammensetzung der Atmosphäre .....	101
9.2	Ausblick: Quantifizierung von Stoffflüssen .....	108
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	111

**Anhang: 1 Literaturdaten**

**2 Eigene Daten**

**3 Taxonomische Zuordnung**

## II Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Kohlenstoffkreislauf mit Reservoirgrößen und Fluxraten.....	6
Abb. 2a):	Verteilung von C <sub>3</sub> - und C <sub>4</sub> -Pflanzen nach Umweltbedingungen .....	13
Abb. 2b):	Abhängigkeit der Photosyntheserate bei C <sub>3</sub> bzw. C <sub>4</sub> -Pflanzen von der CO <sub>2</sub> Konzentration.....	13
Abb. 3:	Kohlenstofffixierung in Zellen von C <sub>3</sub> und C <sub>4</sub> -Pflanzen.....	14
Abb. 4:	Mittlere Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Landpflanzen .....	15
Abb. 5:	Isotopenfraktionierung in Abhängigkeit vom interzellulärem CO <sub>2</sub> -Partialdruck und atmosphärischem Partialdruck .....	21
Abb. 6:	Querschnitt durch ein Laubblatt.....	22
Abb. 7:	Korrelation zwischen der Isotopenzusammensetzung der Atmosphäre und derjenigen von C <sub>3</sub> -Pflanzen.....	27
Abb. 8:	Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Laubblättern.....	28
Abb. 9:	Herkunft und stratigraphische Einstufung der Proben .....	37
Abb. 10a:	Paläogeographie und Paläoklimazonen im Silur/Devon .....	38
Abb. 10b:	Paläogeographie und Paläoklimazonen im Unterkarbon .....	39
Abb. 10c:	Paläogeographie und Paläoklimazonen im Oberkarbon.....	39
Abb. 10d:	Paläogeographie und Paläoklimazonen im Perm .....	40
Abb. 11:	Numerisches Alter und Stufen in der STD 2002 .....	55
Abb. 12:	Fließdiagramm zu Wechselwirkungen von Atmo- Bio- und Geosphäre .....	57
Abb. 13:	Phylogenie der Landpflanzen.....	60
Abb. 14:	Landpflanzenentwicklung und Oberflächenabfluss .....	64
Abb. 15:	Durchwurzelungstiefe im Devon.....	65
Abb. 16:	Hydrologischer Kreislauf und Verwitterungsprozesse.....	66
Abb. 17:	CO <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> Partialdruck im Paläozoikum .....	69
Abb. 18:	δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> im Paläozoikum .....	74
Abb. 19a:	Verteilung der Messwerte über den Untersuchungszeitraum .....	75
Abb. 19b:	Fehler in der Alterseinstufung .....	75
Abb. 20:	Modifizierter Box-Whisker Plot aller δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Daten.....	77
Abb. 21:	Gleitende Mittelwerte aller δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Daten.....	78
Abb. 22:	Messwerte der mittleren Vitritreflexion.....	79
Abb. 23:	Mittlere Vitritreflexion vs. Alter .....	79
Abb. 24:	TOC-Gehalte im Vergleich zu den jeweiligen δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werten .....	80
Abb. 25:	Vergleich der δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werte nach Herkunft aus Klimazonen .....	83
Abb. 26:	Korrelation der δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werte verschiedener Proben eines Handstücks .....	84
Abb. 27:	Vergleich der Korngrößenbezogenen δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werte.....	89
Abb. 28:	δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> unbehandelter und behandelter Proben.....	91
Abb. 29:	Stratigraphische Verteilung der δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werte in 4 Klimazonen .....	93
Abb. 30:	Vergleich der δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werte nach Herkunft aus Klimazonen .....	94
Abb. 31:	δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> verschiedener Pflanzengruppen des euramerischen Karbons.....	95
Abb. 32:	Signifikanz des δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Trends im Paläozoikum .....	98
Abb. 33:	Berechnung der C <sub>org</sub> -Versenkung während des Paläozoikums .....	99
Abb. 34:	Ableitung der Isotopenzusammensetzung des atmosphärischen CO <sub>2</sub> .....	102
Abb. 35:	Vergleich berechneter mit gemessenen δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> -Werte .....	103
Abb. 36:	Residuen berechneter vs. gemessene δ <sup>13</sup> C <sub>TOM</sub> .....	104
Abb. 37:	Berechnung der Fraktionierung Δ <sup>13</sup> C .....	105
Abb. 38:	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnisse im jüngeren Paläozoikum .....	107
Abb. 39:	Anteil des terrestrischen C <sub>org</sub> an der gesamten Kohlenstoff-Deposition .....	109

### III Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Isotopeneffekte bei den einzelnen Reaktionsschritten der Photosynthese....	18
Tab. 2:	Ökologische Einflussparameter auf die Isotopenzusammensetzung von C <sub>3</sub> - Pflanzen.....	25
Tab. 3:	HI und OI-Werte aus der Rock-Eval Pyrolyse an ausgewählten Proben.....	85
Tab. 4:	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte vor und nach der Behandlung der Proben mit Schulzes Reagenz.....	90

## 1 Einleitung

Die Geochemie des Elements Kohlenstoff ist aufgrund seiner Häufigkeit in den anorganischen und vor allem den biogenen Reservoirs an der Erdoberfläche und in der Erdkruste für die Untersuchung geologischer und biologischer Prozesse von großer Bedeutung. Durch kinetische Isotopenfraktionierung bei der Kohlenstofffixierung in biologischen Prozessen zeigt sich seit dem Archaikum in den Sedimenten eine deutlich unterschiedliche Verteilung der beiden stabilen Kohlenstoffisotope  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  in oxidierten, anorganischen und reduzierten, organischen Spezies im Kohlenstoffkreislauf gegenüber dem primordialen Mantelkohlenstoff (Schopf & Klein, 1992; Schidlowski, 2001).

Die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Speichergesteinen und flüchtigen Kohlenstoffverbindungen im globalen Kohlenstoffkreislauf hatten im Lauf der Erdgeschichte eine zentrale Bedeutung bei der Regulierung der Oberflächentemperaturen auf der Erde und haben damit erst die dauerhafte Besiedlung der Erde mit höher organisierten Lebensformen ermöglicht (Holland, 1978; Walker et al., 1981). Die Freisetzung von Sauerstoff bei der photosynthetischen Kohlenstofffixierung war zudem der entscheidende Faktor bei der Stabilisierung des Redoxpotentials (Kasting, 1993) und der Ausbreitung eukaryotischer Lebensformen auf der Erde (Dismukes et al., 2001; Hedges et al. 2001).

Als indirekte geochemische Indikatoren zum Nachweis von Transferprozessen im globalen Kohlenstoffkreislauf dienen sogenannte Proxies. Diese ermöglichen Abschätzungen einer nicht direkt überlieferten Eigenschaft, weil sie von dieser über mehr oder minder komplexe Zusammenhänge abhängig sind. Der bedeutendste Proxy bei der Untersuchung des Kohlenstoffkreislaufs ist die Isotopenzusammensetzung der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen. Die Verweildauer in den Pools des Kurzzeit-Kreislaufs können z.B. durch Messung des  $^{14}\text{C}$ -Alters bestimmt werden (z.B. Scharpenseel et al., 1989). Untersuchungen des Langzeit-Kohlenstoffkreislaufs anhand von Kohlenstoffspeichern, die kein natürliches  $^{14}\text{C}$  mehr enthalten, sind mit Hilfe der Verteilung der stabilen Isotope  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  möglich. Die erste Anwendung von Kohlenstoffisotopenuntersuchungen bei einer umfassenden geochemischen Fragestellung war bereits eine Arbeit mit Bezug zum globalen Kohlenstoffkreislauf. Wickman berechnete 1941 das Isotopenverhältnis des gesamten Kohlenstoffs auf der Erde aus dem Gehalt an organischem und anorganischem  $\text{C}_{\text{org}}$  in der Erdkruste und kam auf einen Wert von umgerechnet  $-5,7\text{‰}$ . Seit den grundlegenden Arbeiten von Arrhenius (1896) zum Einfluss von  $\text{CO}_2$  auf die Klimaentwicklung – insbesondere auch zum anthropogenen Beitrag (Callendar, 1938) – ist die Erforschung verschiedener Aspekte des Kohlenstoffkreislaufs auch in den Blickpunkt der Klimaforschung getre-

ten (z.B. Gates et al., 1983). Die Analyse stabiler Isotope ist inzwischen die vielleicht wichtigste Technik zur Herkunftsbestimmung von organischem Material in rezenten Environments. Eine Vielzahl von Studien beschäftigt sich mit dem  $\delta^{13}\text{C}$  als Unterscheidungskriterium zwischen Phytoplankton und Landpflanzen in ästuarinen, marinen und fluviolakkustrinen Sedimenten (Sackett & Thompson, 1963; Sackett, 1964; Newman et al., 1973; Shultz & Calder, 1976; Tan & Strain 1979; Peterson et al., 1985; Sackett, 1986; Jasper & Gagosian, 1990; Prahl et al., 1994; Villanueva et al., 1997; Pagani et al., 2000; Wu et al., 2003).

Daneben wird die Technik für den Nachweis der Dynamik von Nahrungsketten in brackischen Salzmarsh- und Mangroven-Ökosystemen verwendet (Fry et al., 1977; Fry & Sherr, 1984; Rezende et al., 1990; Canuel et al., 1995; Müller & Voss, 1999). Außerdem sind isotopengeochemische Methoden in der Erdölexploration (Öl/Muttergesteinskorrelation) eine Standardmethode zur Typisierung und Herkunftsbestimmung organischen Materials (Sofer et al., 1986; Liu et al., 2003).

In terrestrischen Ökosystemen wurde  $\delta^{13}\text{C}$  als Proxysignal für die Rekonstruktion der Ernährungsgrundlage von Vertebraten und der trophischen Stufe innerhalb von Nahrungspyramiden in (Paläo-)Ökosystemen aus der kohlenstoffhaltigen Fraktion in Knochenkollagen und -karbonat, Eischalen oder Zähnen (von Schirnding et al., 1982; DeNiro, 1987; MacFadden et al., 1994; Koch, 1998; Cerling & Harris, 1999; Ambrose & Katzenberg, 2000; Kelly, 2000; Wynn, 2000; Bocherens et al., 2001) genutzt.

Die Kohlenstoffisotopie von Landpflanzen jenseits spezieller physiologischer Aspekte ist im Hinblick auf geologisch/paläoökologische Anwendungen in einer Vielzahl verschiedener Untersuchungen – mit zunehmender Bedeutung vor allem in den letzten 10 Jahren – näher betrachtet worden (z.B. Craig, 1953; Degens, 1969; Nambudiri et al., 1978; Schoell, 1984; Cerling, 1991; Bocherens et al., 1993; Jones, 1994; Whiticar, 1996; Pendall et al., 1999; Faure & Cole, 1999; Krull & Retallack, 2000; Nguyen Tu et al., 2002; Conte & Weber, 2002; Gröcke, 2002; Beerling & Royer, 2002; Strauss & Peters-Kottig, 2003). Dabei gewinnt die Nutzung des  $\delta^{13}\text{C}$  von terrestrischem organischem Material als chemostratigraphisches Werkzeug zur Korrelation mariner mit terrestrischen Sedimentfolgen zunehmend an Bedeutung (Koch et al., 1992; Gröcke, 1998; Hansen et al., 2000; Sephton et al., 2002; Ando et al., 2002; Hasegawa, 2003; Heimhofer et al., 2003).

Aus der Untersuchung der Verteilung der beiden stabilen Kohlenstoffisotope  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  in fossilem Pflanzenmaterial des Paläozoikums kann auf die *langfristige* Wechselwirkung zwischen Ozean, Atmosphäre und terrestrischer Biosphäre über einen Zeitraum geschlossen werden, der von wesentlichen evolutiven Neuerungen, insbesondere der Besiedlung

des Festlands mit höheren (vaskulären) Pflanzen, geprägt war (z.B. Robinson, 1990; Raven 1998a, 1998b). Als Folge etablierte sich ein neues Reservoir des globalen Kohlenstoffkreislaufs, das sowohl als kurzzeitiger Zwischenspeicher für große Mengen von Kohlenstoff dienen konnte, als auch neue Möglichkeiten zur langfristigen Einbettung von reduziertem Kohlenstoff in Sedimenten bot (Berner, 1989, 1991).

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die systematische Untersuchung der Kohlenstoffisotopenverteilung in terrestrischem organischen Material des jüngeren Paläozoikums. Terrestrisches  $C_{org}$  wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich als Beitrag von höheren Landpflanzen definiert, wobei angemerkt werden soll, dass widerstandsfähige organische Reste von Insekten in klastischen Sedimentgesteinen und in Kohlen des Paläozoikums einen gewissen Anteil haben, der allerdings quantitativ kaum bekannt ist (Braun, 1997; Labandeira, 1998; Stankiewicz et al., 1998).

Ein zweiter zu untersuchender Aspekt bezieht sich auf die Frage nach möglichen Unterschieden in der Physiologie höherer Landpflanzen des Paläozoikums im Vergleich zu rezenten Pflanzen, sowie potentieller Gründe für langfristige systematische Variationen der Isotopenzusammensetzung von Landpflanzen. Gleichzeitig wird die Möglichkeit eines Nachweises markanter evolutionärer Trends wie dem Einfluss der Ausbreitung von Wäldern auf den Kohlenstoffkreislauf mit Hilfe der stabilen Isotopengeochemie des Kohlenstoffs untersucht.

In den isotopengeochemischen Studien zum Paläozoikum wie auch zu anderen Zeitaltern der Erdgeschichte geht der Forschungstrend zum einen in Richtung auf immer exaktere Aufschlüsselung kurzfristiger Störungen im Kohlenstoffkreislauf (Eventforschung; Holser et al., 1996). Zum anderen gewinnen Ansätze zu einer interdisziplinären Synthese der Forschungsansätze zur Biogeochemie des Paläozoikums immer mehr an Gewicht. Die vorliegende Arbeit soll als Erweiterung der Datenbasis für solche zukünftigen Synthesen dienen.

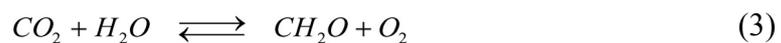
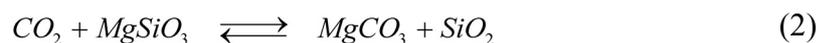
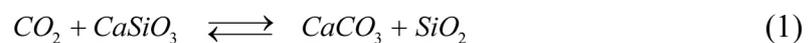
## 2 Geochemische und pflanzenphysiologische Grundlagen

### 2.1 Der globale Kohlenstoffkreislauf

Innerhalb des globalen Kohlenstoffkreislaufs existieren drei Reservoirs zwischen denen der Austausch von Kohlenstoff in kurzzeitigen Subzyklen innerhalb von  $<10^0$  bis  $10^3$  Jahren stattfindet (Abb.1): die Atmosphäre, die Hydrosphäre und die Biosphäre (für eine Übersicht siehe Falkowski et al., 2000; Prentice et al., 2001).

Diese Reservoirs des biochemischen oder Kurzzeit-Kohlenstoffkreislaufs sind durch vergleichsweise kleine Speichergrößen, hohe Austauschraten und daher geringe Residenzzeiten gekennzeichnet. Bei der Betrachtung langfristiger Prozesse sind zusätzlich zwei Kohlenstoffpools des geochemischen oder Langzeit-Kohlenstoffkreislaufs von zentraler Bedeutung: Karbonatgesteine und organischer Kohlenstoff in Sedimentgesteinen. Diese sind jeweils durch sehr große Speichergrößen und aufgrund geringer Austauschraten durch lange Residenzzeiten von  $>10^8$  Jahren gekennzeichnet.

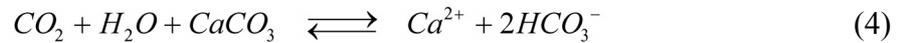
Der Austausch von Kohlenstoff zwischen den Langzeitreservoirs und der Atmosphäre innerhalb geologischer Zeiträume geschieht im wesentlichen durch folgende Prozesse, (Berner et al., 1983, Berner, 1991):



In den stark vereinfacht dargestellten Reaktionen von Gleichung (1) und Gleichung (2) ist die Verwitterung von Silikaten auf dem Festland wiedergegeben, wobei gelöstes Bikarbonat und  $Ca^{2+}$  bzw.  $Mg^{2+}$  über den kontinentalen Wasserkreislauf ins Meer gelangen und schließlich als Karbonat ausgefällt werden.  $MgCO_3$  ist hier die Magnesiumkomponente eines gemischten MgCa-Karbonats: Dolomit (Berner et al., 1983). Die Rückreaktion bei geothermischen bzw. geochemischen Prozessen der Metamorphose ist durch langfristige plattentektonische Vorgänge gesteuert.

Gleichung (3) wurde bereits 1845 von Ebelmen in korrekter Form abgeleitet (vgl. Berner & Maasch, 1996). Sie repräsentiert die Bildung von organischem Material durch Biosyn-

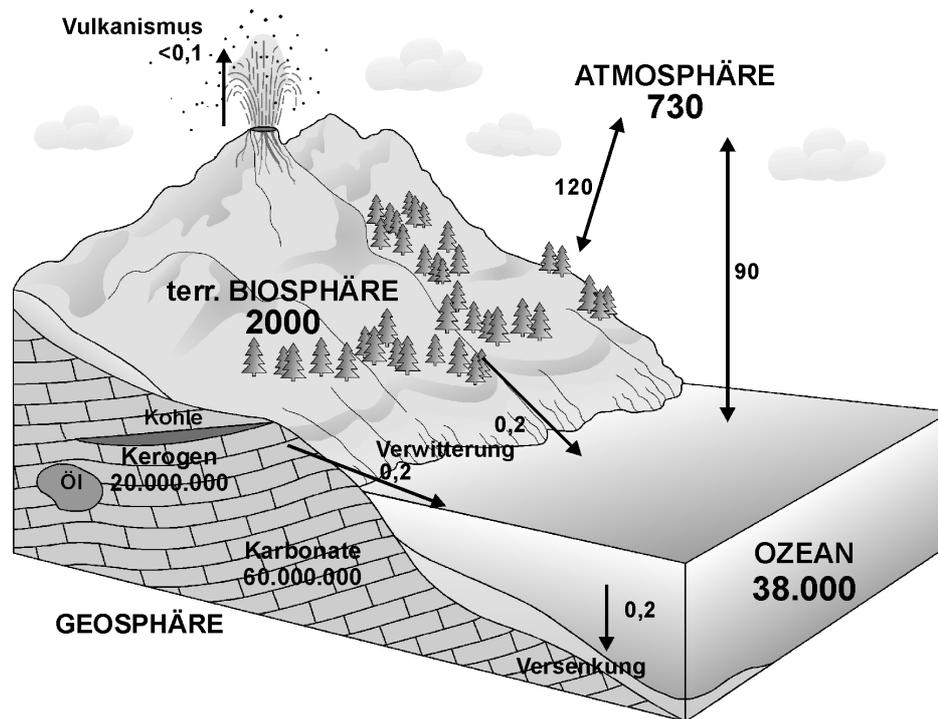
these und – bei ausbleibender Oxidation an der Erdoberfläche – die anschließende Versenkung in Sedimenten. Die Verwitterung von  $\text{CaCO}_3$ ,



hat im Hinblick auf Zeiträume von Millionen Jahren geringe Auswirkungen auf das Kohlenstoffgleichgewicht, da der Abtransport der Verwitterungsprodukte  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{Ca}^{2+}$  durch die Karbonatproduktion im Meer ausgeglichen wird (Berner, 1989, 1991).

Bei dieser in den Gleichungen (1) bis (4) zusammengefassten modellhaften Darstellung ist zu beachten, dass der Stoffkreislauf von Kohlenstoff nicht isoliert elementspezifisch betrachtet werden kann, da er mit den Stoffkreisläufen anderer Elemente wie Phosphor (als Nährstoff) und Sauerstoff eng verknüpft ist. Gleichzeitig geht daraus hervor, dass das wichtigste Transferelement zwischen den Reservoirs das gasförmige bzw. gelöste  $\text{CO}_2$  ist.

Für den geogenen Stoffkreislauf des Kohlenstoffs existieren Modellierungsansätze, denen im wesentlichen Boxmodelle zugrunde liegen, und die eine global ausgewogene Situation („steady state“) reflektieren (Walker et al., 1981; Budyko et al., 1987; Berner, 1991). Die Datengrundlage, auf der diese Modelle basieren, ist jedoch vielfach lückenhaft, so dass nur eine generalisierende Interpretation erlaubt ist. Wie Brady und Carroll (1994) feststellen, ist die korrekte qualitative wie quantitative Identifizierung der Kohlenstoffquellen und Senken der entscheidende Faktor bei der Modellierung von  $\text{CO}_2$ -Flüssen in der Erdgeschichte. Dies wird erschwert durch die Tatsache, dass die Erde im Paläozoikum, im Vergleich zu heute, außerdem sehr unterschiedliche Konfigurationen bezüglich Paläogeographie, Verhältnis von Land zum Meer und Relief des Festlands aufwies (vgl. Otto-Bliesner, 1995). Im Gegensatz zu den Ozeanen findet der Kohlenstoffaustausch im terrestrischen Kreislauf (Gleichung 3) lokal oder regional innerhalb eines Ökosystems statt. Etwa die Hälfte der Brutto-Primärproduktion wird von den Pflanzen wieder respiriert. Der Rest (die Netto-Primärproduktion) wird annähernd durch heterotrophe Veratmung und zu einem kleineren Teil durch direkte Oxidation etwa über Waldbrände ausgeglichen. Der größte Teil der Netto-Primärproduktion gelangt mit dem abgebauten Pflanzenmaterial in den Detritus. Ein Anteil davon wird rasch abgebaut, d.h. er wird mineralisiert und als  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre zurückgeführt. Ein weiterer, kleiner Teil bleibt in Form organischer Substanz im Sediment erhalten und wird dort sehr langsam abgebaut, wenn sie der Verwitterung nicht direkt ausgesetzt ist (Prentice et al., 2001).



**Abb. 1:** Vereinfachte Darstellung der Reservoirgrößen (PgC) und Fluxraten (PgC/a) von Kohlenstoff im globalen Kohlenstoffkreislauf. Daten aus Prentice et al. (2001); Tans (1998).

Die Signifikanz des terrestrischen Anteils am globalen Kohlenstoffkreislauf liegt für geologisch-geochemische Anwendungen insbesondere in der großen Menge von reduziertem  $C_{org}$ , das langfristig ( $\gg 10^3$  Jahre) in kontinentalen oder auch randmarinen Sedimenten gespeichert werden kann. Die Untersuchung dieses langfristig gespeicherten  $C_{org}$  mit Hilfe eines geologisch-geochemischen Ansatzes ermöglicht die Erforschung der langfristigen Reaktionen des Kohlenstoffkreislaufs auf Veränderungen im System Erde.

Das bezieht zum Beispiel die Abschätzung des Kohlendioxidgehalts der Atmosphäre in der Erdgeschichte mit ein. Der geologische Ansatz hierzu beinhaltet u.a. Methoden der Massenbilanzierung von Kohlenstoff und anderen Elementen unter Nutzung von  $\delta^{13}C$ -Werten (Berner, 1991, 1994, 2003; Berner & Kothavala, 2001; Berner & Streif, 2001; Rothman, 2002; aber s. Boucot & Gray, 2001; Shaviv & Veizer, 2003) und die Einbeziehung des  $\delta^{13}C$  von Landpflanzenmaterial bei der Technik des Paläoboden- $CO_2$ -Paläobarometers nach Cerling (Cerling, 1991, 1999; s. auch Wright & Vanstone, 1991; Andrews et al., 1995; Yapp & Poths, 1996; Mora et al., 1996; Mora & Driese, 1999; Ekart et al., 1999; Quast, 2002).

## 2.2 Isotopengeochemie von Kohlenstoff

Die Geochemie stabiler Isotope beschäftigt sich mit Isotopeneffekten bei Austauschreaktionen oder Fraktionierungen, z.B. bei biologischen Vorgängen (für eine Einführung siehe z.B. Fritz & Fontes, 1980; Galimov, 1985; Hoefs, 1997). Die Isotopenzusammensetzung eines Stoffes wird als Verhältnis  $R$  der Teilchenmenge  $N$  [mol] des schweren zum leichten Isotop ausgedrückt. Für Kohlenstoffisotope gilt:

$$R = \frac{N^{13}\text{C}}{N^{12}\text{C}} \quad (5)$$

Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) hat 1995 die mittlere Häufigkeit der beiden stabilen Kohlenstoffisotope mit  $98,93 \pm 0,08\%$  ( $^{12}\text{C}$ ) zu  $1,07 \pm 0,08\%$  ( $^{13}\text{C}$ ) (de Laeter et al., 2003) definiert, woraus sich ein mittleres Atomgewicht des Elements Kohlenstoff von  $12,0107 \pm 0,0008$  ergibt. Hier ist nahezu die gesamte natürliche Variationsbreite der Isotopenverteilung auf der Erde einbezogen.

Der Unterschied im physikalischen und chemischen Verhalten eines Isotopengemischs, das heißt eines Gemischs verschiedener Moleküle, die aus unterschiedlichen Isotopen derselben Elemente zusammengesetzt sind, entstehen durch die unterschiedliche Masse der Isotopen. Daraus resultieren zwei Effekte (z.B. Melander & Saunders, 1980):

- Die schwereren Moleküle sind weniger mobil, da die mittlere kinetische Energie eines Moleküls allein durch die Temperatur bestimmt wird. Die Konsequenz daraus ist, dass schwerere Moleküle langsamer diffundieren und die Kollisionswahrscheinlichkeit mit anderen Molekülen abnimmt. Kollisionen zwischen den Komponenten sind Voraussetzung für eine Reaktion; dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit für das leichte Molekül höher.
- Das schwerere Molekül hat im allgemeinen eine höhere Bindungsenergie. Diese Energie muss aufgewendet werden, um die Teile zu trennen.

Bei einer chemischen Reaktion von Kohlenstoffverbindungen kommt es aufgrund dieser unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten und der Variation der internen Bindungsenergie zur einer Anreicherung eines der beiden Isotope des Kohlenstoffs im Produkt. Bei fast allen Reaktionen reagieren die leichten Isotopen schneller als die schweren. Eine solche massenbedingte Isotopenfraktionierung findet bei einem Wechsel des physikalischen

Zustands (Evaporation, Kondensation, Kristallisation, Schmelzen, Sublimation), bei Isotopenaustausch, Sorption und Desorption, Diffusion, Ultra-Filtration und bei einer Reihe von biologischen Prozessen wie Photosynthese, Assimilation, Respiration, oder dissimilatorischen Oxidations-Reduktionsreaktionen statt (Melander & Saunders, 1980).

Es werden zwei Typen von Isotopenfraktionierungen unterschieden: die Gleichgewichtsfraktionierung (Isotopengleichgewichtseinstellung) und die Kinetische Isotopenfraktionierung (Kinetischer Isotopeneffekt). Gleichgewichtsfraktionierung tritt bei gleicher Reaktionsrate von Hin- und Rückreaktion zwischen (multiplen) koexistierenden Phasen oder Verbindungen auf. Das schwerere Isotop reichert sich in der Komponente mit der stärksten chemischen Bindung an (Bigeleisen, 1965). Folgende Randbedingungen gelten für eine Gleichgewichtsfraktionierung:

- Einstellung eines chemischen Gleichgewichts.
- hinreichend intensive Mischung der Isotope zwischen Edukt und Produkt.
- hinreichend intensive Mischung der Reservoirs von Edukt und Produkt.

Isotopenfraktionierung im Gleichgewicht wird durch den Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  quantifiziert, der das Molverhältnis des schweren zum leichten Isotop in zwei Verbindungen bzw. Phasen beschreibt:

$$\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B} \quad (6)$$

Der Faktor  $\alpha$  kann auch als Ausdruck der jeweiligen thermodynamischen Gleichgewichtskonstante für die Austauschreaktion zwischen den zwei stabilen Kohlenstoffisotopen angesehen werden. Die Höhe der Gleichgewichtsfraktionierung ist von Änderungen des physikalischen Zustands – insbesondere von der Temperatur – abhängig.

Kinetische Fraktionierung resultiert aus dem Unterschied in der Dissoziationsenergie der Moleküle während einer irreversiblen Transformation, insbesondere bei biologisch gesteuerten Prozessen, bei denen die Rückreaktion üblicherweise durch Entfernung des Reaktionsprodukts unterbunden ist (Cleland et al., 1977). *Primäre* kinetische Fraktionierung findet statt, wenn der Isotopenaustausch direkt an einer in der Reaktion involvierten chemischen Bindung erfolgt. Ein *sekundärer* kinetischer Effekt tritt bei Isotopenaustausch an Molekülpositionen auf, die nicht unmittelbar am Reaktionsprozess beteiligt sind. Der Faktor der kinetischen Isotopenfraktionierung wird häufig in der gleichen Form wie der

Gleichgewichtsfractionierungsfaktor angegeben (vgl. Gl. 6), dabei ist jedoch zu beachten, dass sich  $\alpha$  hier nicht auf die Gleichgewichtskonstanten bezieht, sondern das Verhältnis der Flussraten (Bigeleisen, 1949) für  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  der jeweiligen Reaktanden wiedergibt. Die Gleichsetzung mit dem Fraktionierungsfaktor in Gleichgewichtsprozessen ist streng genommen nur gültig, sofern sich die Menge des Edukts (A) bei der Bildung des Produkts (B) nur unwesentlich ändert.

Findet eine Reaktion in mehreren Teilschritten statt, addieren sich die Beiträge thermodynamisch kontrollierter Fraktionierungen, während dies bei den Beiträgen kinetisch kontrollierter Fraktionierungen nicht der Fall ist.

In einem irreversiblen chemischen Prozess, bei dem die Edukte vollständig verbraucht werden, kommt es zu keinem fraktionierenden Effekt. Beispielsweise konnten Berry & Troughton (1974) nachweisen, dass bei Pflanzenwachstum in einem geschlossenen System, in dem sämtliches  $\text{CO}_2$  assimiliert wird, kein Isotopeneffekt auftritt.

Die Isotopenzusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung wird relativ zu einer Standardsubstanz in Form der delta ( $\delta$ )-Notierung (nach McKinney et al., 1950) angegeben:

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Probe}} - \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Standard}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000$$

$$= \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Probe}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$$
(7)

$\delta$ -Werte werden üblicherweise in Teilen pro Tausend (‰) angegeben, sind also ein Äquivalent zu  $10^{-3}$  und keine SI-Einheit (Slater et al., 2001; vgl. ISO, 1992). Dabei ist zu betonen, dass die Angabe von  $\delta$  in ‰, die eine Multiplikation mit 1000 erfordert (Gl. 7) bei Einsetzen in längere Gleichungen leicht zu Fehlinterpretationen führen kann (s. Milton & Wielgosz, 2002, S. 2204: „A particular source of confusion in isotope ratio mass spectrometry is the use of numerical equations to define quantities [...] the use of equations involving numerical values should always be accompanied by careful explanation“).

Zwischen dem Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  und dem  $\delta$ -Wert zweier Verbindungen besteht folgende Beziehung:

$$\alpha_{AB} = \frac{\delta_A + 1}{\delta_B + 1} \quad (8)$$

oder näherungsweise (wenn die Unterschiede zwischen  $\delta_A$  und  $\delta_B$  nur wenige ‰ betragen):

$$\delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \alpha_{AB} \quad (9)$$

Als international akzeptierter Standard für Kohlenstoff diente der sogenannte PDB-Standard (basierend auf einem Belemnitenrostrum der kretazischen Pee Dee Formation in South Carolina; definiert und zuerst beschrieben von Urey et al., 1951).

Da vom Originalstandard kein Material zur exakten Neukalibrierung mehr vorhanden ist, werden heute auf den PDB-Standard kalibrierte Standards des U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST, ehemals National Bureau of Standards/NBS) bzw. der International Atomic Energy Agency (IAEA) zur Verwendung empfohlen (Coplen, 1995; de Laeter et al., 2003). Allerdings ist die Notierung bezogen auf PDB bei geologischen Fragestellungen durchaus weiterhin üblich und wird in dieser Arbeit entsprechend der Laboranalytik ebenfalls angewandt.

## 2.3 Physiologie der Landpflanzen

### 2.3.1 C<sub>3</sub>-Pflanzen

Pflanzen werden mit Hilfe physiologischer Unterschiede bei der Fixierung von Kohlendioxid in drei Hauptgruppen eingeteilt: C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und CAM-Pflanzen.

Die C<sub>3</sub>-Pflanzen stellen die sowohl systematisch als auch biogeographisch am stärksten vertretene Gruppe unter den Landpflanzen. Sie werden in dieser Arbeit vorwiegend behandelt, da sie im Paläozoikum vermutlich die einzige vorhandene Landpflanzengruppe waren, zumindest aber den höchsten Anteil an der globalen Biomasseproduktion hatten (Raven, 1998a, 1998b, 2002).

Die Bezeichnung C<sub>3</sub>-Pflanzen bezieht sich auf den verwendeten Photosynthesemechanismus und geht dort auf das Endprodukt in der Carboxylierungsreaktion zurück, bei der Kohlenstoff aus dem aufgenommenen CO<sub>2</sub> auf ein C<sub>3</sub>-Molekül übertragen wird. Das in die Pflanze diffundierte CO<sub>2</sub> wird in der Eingangsreaktion des reduktiven Pentosephosphat- oder Calvin-Benson-Zyklus (Calvin & Bassham, 1962; vgl. Calvin & Benson, 1948) an Ribulosebisdiphosphat gebunden. Dies geschieht mit Hilfe des Enzyms RUBISCO (Ribulose-1,5-bisdiphosphat-Carboxylase-Oxygenase) und der Energieausbeute aus den Produkten der photosynthetischen Lichtreaktionen (NADPH<sub>2</sub> und ATP) in den Chloroplasten der Mesophyllzellen. RUBISCO ist bezüglich der Menge das bedeutendste Protein für die Biomasseproduktion und macht etwa 50% des löslichen Proteins in den Chloroplasten aus. Nach Hydrolyse des instabilen Zwischenprodukts (2-Carboxy-3-ketoarabinitol-1,5-bisdiphosphat) entstehen zwei C<sub>3</sub>-Moleküle des 3-Phosphoglycerats, dem ersten stabilen Photosyntheseprodukt. Das Phosphoglycerat wird in einer reversiblen Reaktionskette unter Verbrauch von ATP und NADPH in Triosephosphat überführt, das als Transportmetabolit für den Export ins Cytoplasma und schließlich in den Zuckerstoffwechsel dient (Tolbert, 1997; Voet et al., 2002). Von dem gebildeten Triosephosphat müssen allerdings etwa 5/6 aufgewendet werden um den CO<sub>2</sub>-Akzeptor Ribulosephosphat (bzw. nach Phosphorylierung wieder Ribulosebisdiphosphat) zurückzugewinnen. Der Rest von 1/6 ergibt die maximale Energieausbeute aus dem Calvin-Benson-Zyklus.

Etwa 90-95% des gesamten Kohlenstoffs in Organismen, die oxidative Photosynthese nutzen, werden mittels RUBISCO gebunden. Der übrige Anteil wird mittels des sehr CO<sub>2</sub>-affinen Enzyms Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEPC) gebunden, das vor allem in C<sub>4</sub>-Pflanzen eine Rolle spielt (Raven, 1998b). Neben der Carboxylierungsreaktion zeigt das Enzym RUBISCO allerdings eine Oxygenaseaktivität und katalysiert die Bindung von O<sub>2</sub> an Ribulose-1,5-bisdiphosphat. Hierdurch wird neben 3-Phosphoglycerat auch Glykolat gebildet, welches nicht in den Calvin-Benson-Zyklus eingeschleust werden kann und über den photorespiratorischen Stoffwechselweg in Phosphoglycerat überführt werden muss. Dabei verliert die Pflanze Assimilationsprodukte, womit die Effizienz dieses Photosynthesetyps deutlich eingeschränkt sein kann (Furbank & Taylor, 1995; Sheen, 1999). C<sub>3</sub>-Pflanzen können an Standorten mit erhöhter Temperatur und großem Lichtangebot bis zu 50% der assimilierten Kohlenstoffmenge durch Photorespiration wieder verlieren. Auch hohe O<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Luft verstärken den Respiationsverlust, was zunächst als sehr negative Funktion erscheint. Vermutlich ist diese hemmende Sauerstoff-Affinität der RUBISCO ein Relikt aus dem Archaikum, als nahezu kein freier Sauerstoff in der Atmo-

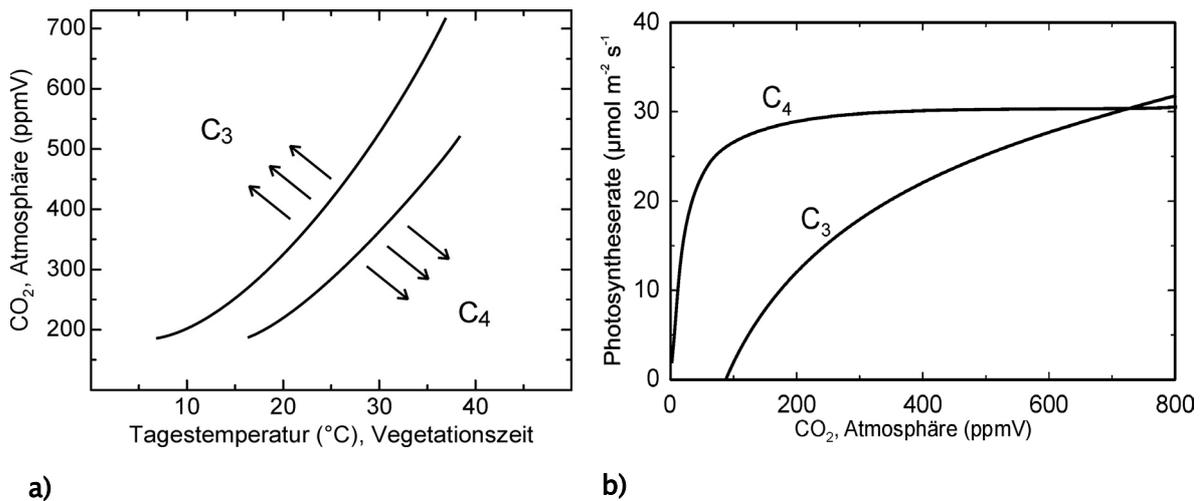
sphäre bzw. im Ozean vorhanden war. Die Photorespiration scheint den photosynthetischen Apparat vor Schaden durch Photooxidation zu bewahren, wenn zuwenig CO<sub>2</sub> vorhanden ist und die absorbierte Lichtenergie anderweitig verbraucht werden muss (Kozaki & Takeba, 1996). Die große Verbreitung der C<sub>3</sub>-Pflanzen erklärt sich unter anderem daraus, dass in Klimaten mit gemäßigten Temperaturen, in denen Photorespiration keine große Rolle spielt, C<sub>3</sub>-Pflanzen einen Wachstumsvorteil haben, da sie weniger Energie für die CO<sub>2</sub>-Fixierung benötigen (Ehleringer, 1978; Ehleringer et al., 1997).

### 2.3.2 C<sub>4</sub>-Pflanzen

Verschiedene Pflanzengruppen haben evolutionäre Anpassungen entwickelt, mit denen die Konzentration von CO<sub>2</sub> am Ort der Photosynthese erhöht werden kann, wodurch der Verlust durch Photorespiration minimiert wird.

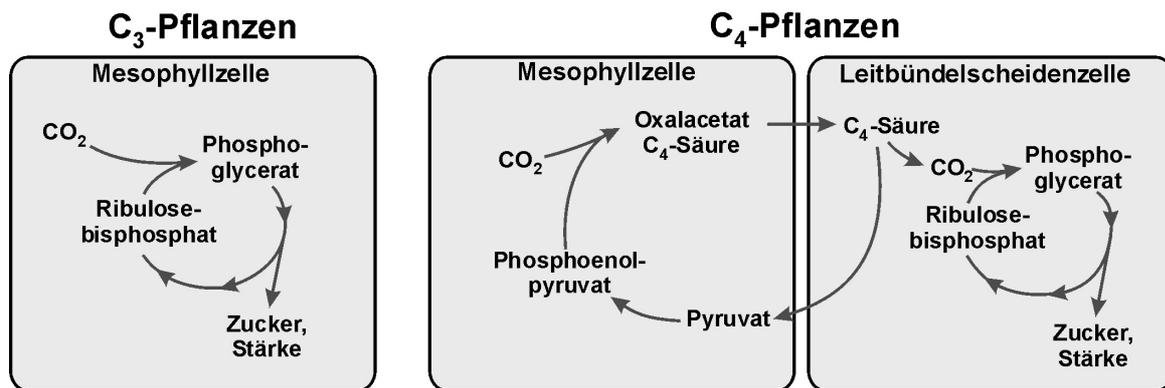
Die C<sub>4</sub>-Pflanzen zeichnen sich durch eine Reihe anatomischer, physiologischer und biochemischer Unterschiede gegenüber den C<sub>3</sub>-Pflanzen aus. Diese sind teilweise schon lange bekannt, ihre biologische Deutung gelang jedoch erst in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts, als der photosynthetische CO<sub>2</sub>-Stoffwechsel dieser Pflanzen näher erforscht wurde. Anlass dazu war der Befund, dass in den Blättern einiger Gräser mit außergewöhnlich hoher Stoffproduktion (z.B. Mais, Zuckerrohr) nicht wie sonst die C<sub>3</sub>-Verbindung 3-Phosphoglycerat sondern die C<sub>4</sub>-Verbindung Oxalacetat als erstes auftritt (Kortschak et al., 1965; Hatch & Slack, 1966).

Im Gegensatz zu den C<sub>3</sub>-Pflanzen zeigen die C<sub>4</sub>-Pflanzen eine Anpassung an warme, trockene Standorte mit hohem Lichtangebot. Dort ist eine effiziente Wassernutzung besonders wichtig und die CO<sub>2</sub>-Konzentration der Luft wird zum limitierenden Faktor der Photosynthese (Leegood, 1997; Edwards, 1999) (Abb. 2). Bei C<sub>4</sub>-Pflanzen liegt die optimale Temperatur zur Fixierung von CO<sub>2</sub> – bei rezenten CO<sub>2</sub>-Gehalten der Atmosphäre – mit 30° bis 40°C höher als bei den C<sub>3</sub>-Pflanzen. Sie können niedrige CO<sub>2</sub>-Gehalte in der Umgebungsluft besser nutzen als C<sub>3</sub>-Pflanzen. Diese Tatsache spielt eine Rolle bei der Diskussion um eine mögliche Anwesenheit von C<sub>4</sub>-Pflanzen im Jungpaläozoikum, als der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre ähnlich niedrige Werte aufgewiesen haben dürfte wie heute (Berner & Kothavala, 2001). Da Grasblätter die beste Lichtausnutzung ermöglichen, entwickeln C<sub>4</sub>-Pflanzen vor allem grasförmigen bzw. Stauden-Wuchs und kommen daher überwiegend in tropischen und subtropischen Gebieten in entsprechenden Pflanzengesellschaften der Grassteppen vor (Ehleringer & Cerling, 2002).



**Abb. 2:** **a)** Bevorzugung von C<sub>3</sub>- bzw. C<sub>4</sub>-Pflanzen in Abhängigkeit von Tagestemperatur und CO<sub>2</sub>-Konzentration während der Vegetationszeit. Die beiden Linien begrenzen einen Übergangsbereich (n. Ehleringer et al. 1997). **b)** Wirkung unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf die Photosyntheserate bei C<sub>3</sub>- bzw. C<sub>4</sub>-Pflanzen. C<sub>4</sub>-Pflanzen haben aufgrund der Fähigkeit zu doppelter CO<sub>2</sub>-Fixierung eine höhere Primärproduktion bei niedrigem pCO<sub>2</sub> (Wachstumsversuche mit Amaranthus und Abutilon; n. Beerling, 1997).

Die erhöhte CO<sub>2</sub>-Affinität wird durch einen zusätzlichen CO<sub>2</sub>-Fixierungsschritt und einen CO<sub>2</sub>-Pumpmechanismus erreicht, die dem Calvin-Benson-Zyklus vorgeschaltet sind und selbst bei schwach geöffneten Stomata – also nur geringem Wasserverlust – genügend CO<sub>2</sub> in die Zellen transportieren können. Das Enzym Carboanhydrase leitet die CO<sub>2</sub>-Fixierung in den Chloroplasten, Mitochondrien oder im Cytosol (von Caemmerer & Furbank, 2003) durch die Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ein und stellt so das Substrat der Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEPC) zur Verfügung. Diese katalysiert die Kondensation von Bicarbonat und Phosphoenolpyruvat (PEP) zu dem obengenannten Oxalacetat (sowie Aspartat und Malat) (Hatch-Slack-Zyklus; vgl. Hatch & Slack, 1966). Mit Hilfe der biochemischen CO<sub>2</sub>-Pumpe können C<sub>4</sub>-Pflanzen CO<sub>2</sub> am Reaktionszentrum der RUBISCO innerhalb der Zelle konzentrieren, wodurch die Oxygenaseaktivität des Enzyms verringert und die Photorespiration fast vollständig unterdrückt wird (Maroco et al, 1998; Keeley & Rundel, 2003). Bis auf wenige Ausnahmen (Sage, 2002) weist die Mehrheit der C<sub>4</sub>-Pflanzen im Assimilationsgewebe eine spezifische, sogenannte „Kranzanatomie“ auf, in der um die Leitbündel Scheidenzellen angeordnet sind, die wiederum von Mesophyllzellen umgeben werden. Die primäre Kohlendioxid-Bindung erfolgt im Hatch-Slack-Zyklus in den Mesophyllzellen, der Einbau in Kohlenhydrate nach dem Calvin-Benson-Zyklus (meistens) in den Zellen der Leitbündelscheide; die beiden Teilabschnitte der Photosynthese sind damit *räumlich* voneinander getrennt (Abb. 3).



**Abb. 3:** Unterschied im physiologischen und räumlichen Ablauf der Kohlenstofffixierung in den Zellen von C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen.

### 2.3.3 CAM-Pflanzen

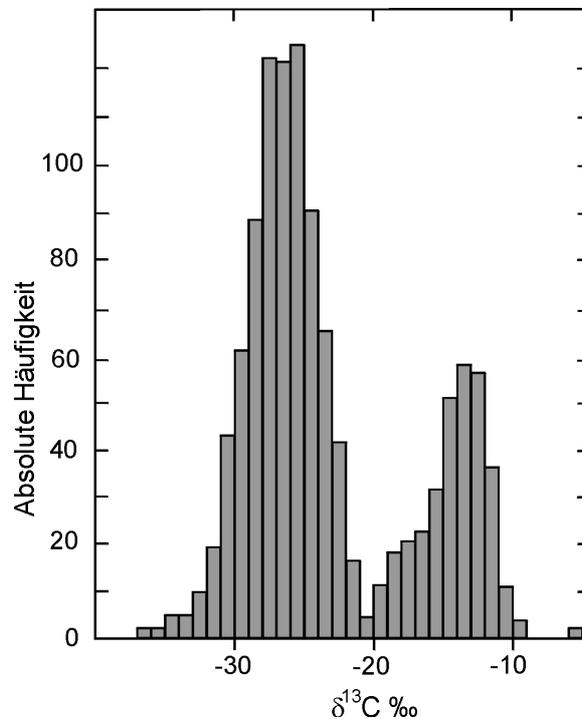
Neben den beiden genannten Pflanzentypen existieren noch zwei vergleichsweise seltene Gruppen, die C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Intermediären und die sogenannten CAM-Pflanzen. Erstere zeigen Merkmale aus beiden Gruppen und stellen vermutlich einen evolutionären Zwischenschritt in der Entwicklung der C<sub>4</sub>-aus den C<sub>3</sub>-Pflanzen dar (Winter & Smith, 1996; Hibberd & Quick, 2002). Die CAM-Pflanzen (Akronym zu Crassulacean-Acid-Metabolism) machen ebenfalls von der Kohlendioxidfixierung über Phosphoenolpyruvat Gebrauch. Im Gegensatz zu den C<sub>4</sub>-Pflanzen ist hier die Kohlendioxidfixierung *zeitlich* von der Photosynthese getrennt. Die Aufnahme und Bindung von Kohlendioxid wird in die Nacht verlegt, während seine eigentliche Verarbeitung im Calvin-Benson-Zyklus am Tag erfolgt. Der Nachweis von CAM-Pflanzen oder gar C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Intermediären in der Erdgeschichte ist aufgrund der engen Affinität zu den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen praktisch unmöglich.

## 2.4 Isotopenfraktionierung in Landpflanzen

Bereits in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts war die Möglichkeit einer Fraktionierung der Isotope leichter Elemente in natürlichen Substanzen postuliert worden (Briscoe & Robinson, 1925). Seit den grundlegenden Arbeiten von Nier & Gulbransen (1939) sowie Murphey & Nier (1941) zu Kohlenstoffisotopen ist bekannt, dass der Einbau von anorganischem Kohlenstoff durch Organismen zu beträchtlichen Fraktionierungen der Isotope führen kann. Durch weitere detaillierte Untersuchungen (Wickman, 1952; Craig,

1953, 1954a, 1954b; Baertschi, 1953; Park & Epstein, 1960) zeigte sich, dass die größten Isotopeneffekte in den verschiedenen Reaktionspfaden der autotrophen Kohlenstofffixierung – insbesondere bei der Photosynthese – auftreten, wobei das leichte Kohlenstoffisotop in den assimilierten Komponenten angereichert wird. Eine Zweiteilung in der Verteilung der Isotopenwerte von Landpflanzen war schon in den Studien von Wickman (1952) und Craig (1953) und weiterer Autoren (Stuiver & Deevey, 1962; Hall, 1967; Tauber, 1967) nachgewiesen worden (Abb. 4). Der Grund für diesen deutlichen Unterschied wurde allerdings erst im Verlauf der Entdeckung des C<sub>4</sub>-Photosynthesewegs (Kortschak et al., 1965; Hatch & Slack, 1966) erkannt. Bender (1968) fand eine systematische Anreicherung von <sup>13</sup>C in Mais und tropischen Gräsern, deren Kohlenstofffixierung über den C<sub>4</sub>-Mechanismus stattfindet. Smith & Epstein (1971) bestätigten diese Ergebnisse und stellten eine Klassifizierung der Pflanzen aufgrund der unterschiedlichen Isotopenfraktionierung auf. Aus den in Abb. 4 dargestellten Daten ergibt sich folgende Isotopenzusammensetzung für rezente Pflanzen: die δ<sup>13</sup>C-Werte von C<sub>3</sub>-Pflanzen liegen demnach zwischen -34‰ und -20‰ (Mittelwert -27‰), während C<sub>4</sub>-Pflanzen δ<sup>13</sup>C-Werte zwischen -16‰ und -8‰ (Mittelwert -13‰) aufweisen.

O’Leary (1988) gibt auf Grundlage des Vergleichs einer Vielzahl von Datensätzen einen Mittelwert für C<sub>3</sub>-Pflanzen von -27,1±2,0‰ und für C<sub>4</sub>-Pflanzen von -13,1±1,2‰ an.



**Abb. 4:** Variation der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Landpflanzen aus einer Zusammenstellung von ca. 1000 Literaturdaten (aus Deines, 1980).

CAM-Pflanzen zeigen eine bimodale Verteilung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte entsprechend der Integration sowohl des  $\text{C}_3$ - als auch des  $\text{C}_4$ -Photosynthesepfads und in Abhängigkeit von bevorzugter  $\text{CO}_2$ -Fixierung am Tag oder bei Nacht (Winter & Holtum, 2002).

Die theoretische Basis für das Verständnis der Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen dem Kohlendioxid der Atmosphäre und dem gebundenen Kohlenstoff in Landpflanzen wurden von Keeling (1961), Farquhar (1980), Vogel (1980), O'Leary (1981), Farquhar et al. (1982) und Peisker (1982) erarbeitet. Im Rahmen dieser Arbeit dienen diese in der Pflanzenphysiologie und Biochemie gewonnenen Erkenntnisse als Grundlage für vergleichende Berechnungen zur Isotopenzusammensetzung von Landpflanzenmaterial im Paläozoikum. Deshalb soll die Theorie der Isotopenfraktionierung in den – im Paläozoikum vermutlich vorherrschenden –  $\text{C}_3$ -Pflanzen im folgenden sehr genau betrachtet werden. Bezüglich der entsprechenden Gleichungen für die einzelnen Schritte der Isotopenfraktionierung in  $\text{C}_4$ - und CAM-Pflanzen wird auf die Angaben in Farquhar et al. (1989) verwiesen.

Nach Farquhar & Richards (1984) können biologische Prozesse, wie z.B. die Bindung von Kohlenstoff in Pflanzen, als analog zu chemischen Reaktionen betrachtet werden, also als gerichteter Prozess vom Edukt zum Produkt. Bezogen auf die Isotopenfraktionierung in Pflanzen lässt sich Gleichung (6) als Beschreibung des Fraktionierungsfaktors  $\alpha$  somit auch als Verhältnis der Kohlenstoffisotope im Edukt und im Produkt eines Reaktionsprozesses beschreiben:

$$\alpha = \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{Pflanze}}} \quad (10)$$

Wobei  $R_{\text{CO}_2}$  (Isotopenverhältnis im  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre) das Edukt und  $R_{\text{Pflanze}}$  (Kohlenstoffisotopenverhältnis in Pflanzengewebe) das Produkt symbolisieren. Es ist anschaulicher, statt des Fraktionierungsfaktors  $\alpha$  den Isotopeneffekt als Abweichung von eins (auch „Diskriminierung“) mit der Bezeichnung  $\Delta$  in ‰ anzugeben:

$$\Delta = \alpha - 1 = \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{Pflanze}}} - 1 \quad (11)$$

Ein Beispiel ist die Diffusion von  $\text{CO}_2$  in Luft, für die ein Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  von 1,0044 gilt, was einer Diskriminierung gegen das schwerere  $^{13}\text{C}$  von 4,4‰ entspricht.

Da  $\Delta$  in Beziehung zu  $\alpha$  steht, lässt sich dieser Wert aus den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Edukt ( $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre) und Produkt (Pflanzengewebe) angeben:

$$\Delta = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}} \quad (12)$$

Dieser Ansatz integriert zusammenfassend den gesamten Fraktionierungsprozess, berücksichtigt und gewichtet also nicht die Effekte der einzelnen Diffusions- und Reaktionsschritte zwischen der Aufnahme des  $\text{CO}_2$  in die Pflanze und der letztendlichen Fixierung während der Carboxylierung.

Farquhar et al. entwickelten 1982 ein inzwischen gut validiertes Modell (Beerling & Royer, 2002) für die Isotopenfraktionierung in  $\text{C}_3$ -Pflanzen, in dem sie den ursprünglichen Vorschlägen von Craig (1953), Smith & Epstein (1971) und anderen (s. O’Leary, 1981) folgten und für die theoretische Berechnung der Isotopenfraktionierung alle physikalischen und chemischen Prozesse bei der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme der Pflanze in das Modell integrierten. Damit sind also die Isotopeneffekte bei Diffusion, Lösung und Carboxylierung im Modell enthalten. Die Gleichung nach Farquhar et al. (1982) wird als Grundlage zur Modellberechnung der Isotopenfraktionierung in einer Vielzahl biochemischer und ökophysiologischer Problemstellungen genutzt und hat in der einfachen Version folgende Form:

$$\Delta = a + (b - a) \frac{c_i}{c_a} = a \frac{c_a - c_i}{c_a} + b \frac{c_i}{c_a} \quad (13)$$

$a$  ist hier die Fraktionierung bei der Diffusion von  $\text{CO}_2$  in Luft (Maximalwert 4,4‰; s. Tab. 1),  $b$  ist die Fraktionierung bei der Carboxylierung (~27‰, vgl. Gleichung 14) und  $c_i$  und  $c_a$  sind der interzelluläre  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bzw. der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der die Pflanze umgebenden Luft.  $c_i/c_a$  spiegelt das Gleichgewicht zwischen photosynthetischem  $\text{CO}_2$ -Verbrauch im Mesophyll und  $\text{CO}_2$ -Nachschub durch Diffusion in die Pflanze wider.

Die Bedeutung von Gleichung (13) besteht darin, dass hieraus der Einfluss des reaktionslimitierenden Schrittes bei der Isotopenfraktionierung erkennbar wird (Farquhar et al., 1989, O’Leary, 1988). Die Netto-Fraktionierung in der Photosynthese besteht aus der Kombination der einzelnen Prozessschritte, ist aber nicht einfach die Summe aus den individuellen Fraktionierungen, sondern gibt vielmehr den Einfluss des reaktionslimitierenden Vorgangs bei der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme wieder. Dieser liegt entweder auf der Seite der Diffusion in die Pflanze ( $a$ ) oder auf der Seite der Carboxylierung ( $b$ ) in den Chloroplasten. Wenn beispielsweise bei großer Stomata-Durchlässigkeit (Öffnung der Schließzellen) der Wert

für  $c_i$  größer wird, tendiert der Quotient  $c_i/c_a$  gegen 1. Somit nähert sich  $\Delta$  dem Wert von  $b$  an (27‰); der limitierende Schritt liegt bei der Carboxylierungsreaktion.

**Tab. 1:** Isotopeneffekte bei den Reaktionsschritten/Prozessen bei der photosynthetischen Fixierung von  $\text{CO}_2$  in ( $\text{C}_3$ )-Pflanzen (n. Farquhar et al., 1989, verändert).

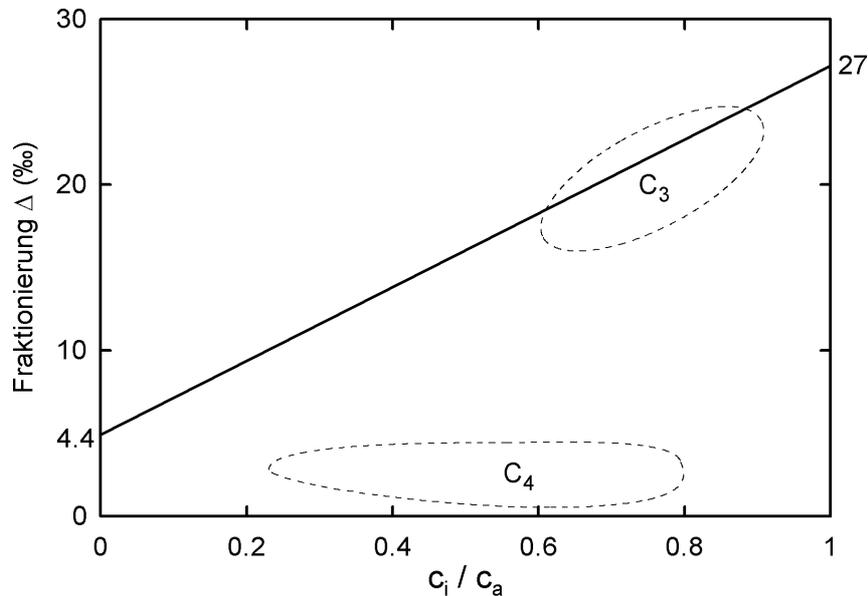
Prozess	Fraktionierungsfaktor ( $\alpha$ )	Diskriminierung (‰)	Symbol	Literaturzitat:
Diffusion von $\text{CO}_2$ in Luft durch die Grenzschicht zu den Spaltöffnungen	1,0029	2,9	$a_b$	Farquhar (1983) <sup>a</sup>
Diffusion von $\text{CO}_2$ in Luft durch die Spaltöffnungen	1,0044	4,4	$a$	Craig (1954a)
Diffusion von physikalisch gelöstem $\text{CO}_2$ in Wasser	1,0007	0,7	$a_l$	O'Leary (1984)
Netto-Fixierung ( $\text{C}_3$ ) in Abhängigkeit von $c_i$	1,027	27	$b$	Farquhar & Richards (1984)
Fixierung von gasförmigem $\text{CO}_2$ durch RUBISCO (pH = 8)	1,030	30	$b_3$	Roeske & O'Leary (1984) <sup>b</sup>
Fixierung von gasförmigem $\text{CO}_2$ durch RUBISCO (pH = 8,5)	1,029	29	$b_3$	Guy et al. (1987)
Fixierung von gasförmigem $\text{CO}_2$ (im Gleichgewicht mit $\text{HCO}_3^-$ bei 25°C) durch PEPC	0,9943	-5,7	$b_4$	Farquhar (1983)
Lösung von $\text{CO}_2$ in Wasser im Gleichgewicht	1,0011	1,1	$e_s$	Mook et al. (1974), O'Leary (1984), Szaran (1998)

<sup>a</sup> Theoretischer Wert  
<sup>b</sup> Korrigiert für Löslichkeit von  $\text{CO}_2$

Schließen sich die Stomata, nähert sich  $\Delta$  dem Wert für die Diffusion an ( $a$ , 4,4‰) (vgl. Abb. 5). Hieraus ergibt sich ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Isotopenfraktionierung in  $\text{C}_3$ -Pflanzen vor allem durch die Carboxylierungsreaktion limitiert ist. Wird der mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $\text{C}_3$ -Pflanzen (-27‰; Deines, 1980) und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des  $\text{CO}_2$  in der rezenten Atmosphäre (-8‰; Allison et al., 2003) in Gleichung (12) eingesetzt, folgt für  $\Delta$  ein Wert von 19,5‰, der also deutlich näher an  $b$  als an  $a$  heranreicht. Reaktionslimitierender Schritt ist offensichtlich die Carboxylierung und nicht die Diffusion.

Auch der Faktor  $b$  ist in der Natur etwas niedriger als bei einer ausschließlichen Fixierung mittels RUBISCO erwartet werden könnte (27‰ statt 29-30‰). Ein weiterer Fixierungs-

schritt ist für diese Abweichung verantwortlich. Dabei handelt es sich um die parallel zur Carboxylierung durch RUBISCO in C<sub>3</sub>-Pflanzen ebenfalls vorkommende Fixierung über das Enzym Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEPC). Dieses katalysiert bekanntermaßen auch den ersten Schritt bei der Fixierung in C<sub>4</sub>-Pflanzen.



**Abb. 5:** Isotopenfraktionierung  $\Delta$  (‰) gegen das Verhältnis von interzellulärem CO<sub>2</sub>-Partialdruck zum Partialdruck in der umgebenden Atmosphäre ( $c_i/c_a$ ). Die eingezeichnete Gerade gibt Werte entsprechend Gleichung (13) an, mit  $a = 4,4\text{‰}$  und  $b = 27\text{‰}$ . Gestrichelte Linien umzeichnen Wertebereiche für C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen (n. Farquhar et al., 1989; verändert).

Die Fraktionierung bei der PEPC-Carboxylierung ist durch den *ersten* Schritt bei der CO<sub>2</sub>-Aufnahme limitiert, die Diffusion durch die Stomata ( $a$ : 4,4‰). Daraus erklärt sich der niedrigere Wert für  $b$  im Vergleich zu dem Erwartungswert bei der Carboxylierung mittels RUBISCO ( $b_3$ : 29-30‰; Tab. 1). Etwa 5-10% der Biomasse in C<sub>3</sub>-Pflanzen gehen auf die Carboxylierung mittels PEPC zurück.

Folgende Gleichung beschreibt den Zusammenhang (Farquhar & Richards, 1984):

$$b = b_3 - \beta (b_3 - b_4) \quad (14)$$

$b_3$  gibt die Diskriminierung bei der Fixierung von gasförmigem CO<sub>2</sub> durch RUBISCO an (29-30‰; Tab. 1),  $b_4$  ist die Diskriminierung bei der Fixierung von gasförmigem CO<sub>2</sub> durch PEPC (-5,7‰; Tab. 1), während  $\beta$  ein Maß für das Verhältnis zwischen PEPC- und RUBISCO-Carboxylierung des gebildeten Kohlenhydrats darstellt. Geschätzte Werte für  $\beta$  liegen – etwa entsprechend dem Verhältnis bei der Biomasseproduktion – zwischen 0,05

und 0,1 (Raven & Farquhar, 1990; von Caemmerer & Evans 1991); daraus ergeben sich Werte für  $b$  von 26,4 bis 28,2‰ bei 25°C (Lloyd & Farquhar, 1994). In anderen Studien werden Werte von 27‰ (Raven et al., 2002, Barbour et al., 2002) oder 28‰ (Ghashghaie et al., 2001, Duranceau et al., 1999) für  $b$  genannt.

Le Roux-Swarthout et al. (2000) geben einen Wert von 0,06 für  $\beta$  und entsprechend 27‰ für  $b$  als charakteristisch für C<sub>3</sub>-Pflanzen an. Nach diesen Autoren könnten Änderungen des Wertes für  $\beta$  als Folge von Umverteilungsprozessen der Assimilationsprodukte innerhalb der Pflanze ein Hauptgrund für die Unterschiede im  $\delta^{13}\text{C}$  von C<sub>3</sub>-Pflanzen sein.

Obwohl Gleichung (13) eine gute Annäherung an die tatsächliche Höhe der Fraktionierung zwischen dem CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) und dem Pflanzengewebe ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$ ) darstellt (z.B. Bruognoli & Farquhar, 2000), muss betont werden, dass einige weitere Effekte in Gleichung (13) nicht einbezogen sind, die zu Variationen der Isotopenwerte im Pflanzengewebe beitragen und die Interpretation von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$ -Werten erschweren. Dazu zählen zusätzliche Diffusionswiderstände zwischen dem Interzellularraum und dem Ort der Carboxylierung in den Chloroplasten sowie vermutlich untergeordnet der Einfluss von refixiertem CO<sub>2</sub> aus der Respiration. Vor allem die aus Gleichung (13) resultierende Gleichsetzung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks ( $p\text{CO}_2$ ) im Interzellularraum ( $c_i$ ) mit dem  $p\text{CO}_2$  am Ort der Carboxylierung, was die interne CO<sub>2</sub>-Durchlässigkeit im Pflanzengewebe (Mesophyll-Durchlässigkeit) gegen unendlich tendieren lässt, ist eine Vereinfachung (Hanba et al., 2003). Dadurch wird eine scheinbar unmittelbare Abhängigkeit der Netto-Isotopenfraktionierung und damit letztendlich des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  vom Verhältnis  $c_i/c_a$  und damit von nahezu ausschließlich ökologischen Faktoren (Wasserverfügbarkeit) impliziert (Bruognoli et al., 1998).

Durch das Fehlen von Fraktionierungen, welche die interne CO<sub>2</sub>-Durchlässigkeit innerhalb der Pflanze berücksichtigen, können Werte für  $\Delta$ , die mit Hilfe der vereinfachten Gleichung (13) errechnet wurden, unter bestimmten Bedingungen (z.B. hohe Assimilationsrate der betreffenden Pflanze) geringfügig zu hohe Werte ergeben (Gillon & Griffiths, 1997, Gillon et al., 1998). In der vollständigen Gleichung mit Ergänzungen durch Evans et al. (1986) sind die interne CO<sub>2</sub>-Durchlässigkeit und ein zusammenfassender Term für Respiration implementiert, wodurch die zugrundeliegenden Isotopeneffekte in der Theorie exakter beschrieben werden können. Die Gleichung hat folgende Form (Farquhar et al., 1989):

$$\Delta = a_b \frac{c_a - c_s}{c_a} + a \frac{c_s - c_i}{c_a} + (e_s + a_1) \frac{c_i - c_c}{c_a} + b \frac{c_c}{c_a} - \frac{\frac{eR_d}{k} + f\Gamma^*}{c_a} \quad (15)$$

Diese Gleichung wird hier vollständig aufgeführt, um deutlich zu machen, welche Parameter bei einer exakten Abschätzung oder gar Berechnung der Isotopenfraktionierung fossiler Landpflanzen eigentlich beachtet werden müssten.

Diese Genauigkeit ist aber praktisch nicht erreichbar, weshalb hier betont werden soll, dass Anwendungen in geochemischen Studien nur eine ungefähre Annäherung an tatsächliche Gegebenheiten darstellen können. Die einzelnen Parameter sind folgendermaßen definiert:

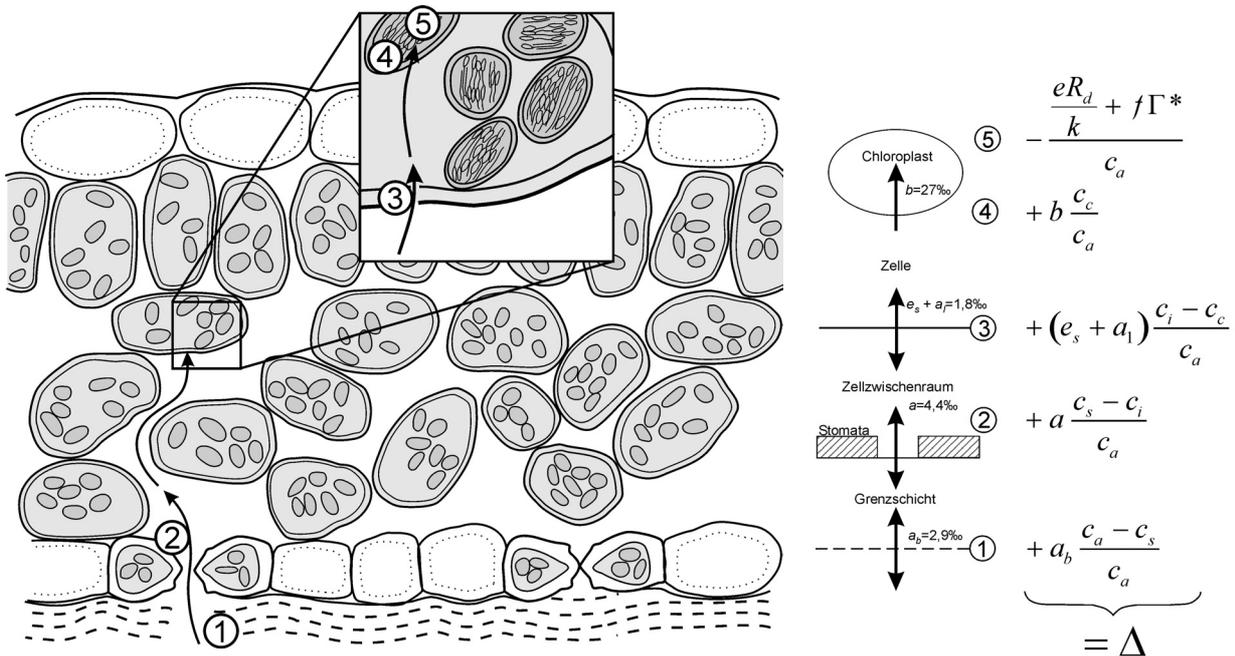
- $a_b$ : Fraktionierung bei der Diffusion von  $\text{CO}_2$  durch die physikalische Grenzschicht (in Luft) an der Blattoberfläche der Pflanze (2,9‰).
- $c_a$ :  $\text{CO}_2$ -Partialdruck jenseits der Grenzschicht in der umgebenden Luft.
- $c_s$ :  $p\text{CO}_2$  an der Blattoberfläche.
- $a$ : Fraktionierung bei der Diffusion von  $\text{CO}_2$  durch die Spaltöffnung der Pflanze (4,4‰).
- $c_i$ :  $p\text{CO}_2$  im Interzellularraum.
- $c_c$ :  $p\text{CO}_2$  am Ort der Carboxylierung (Chloroplasten).
- $e_s$ : Fraktionierung beim Eintritt von  $\text{CO}_2$  in wässrige Lösung (1,1‰).
- $a_l$ : Fraktionierung bei der Diffusion in wässriger Lösung (0,7‰).
- $eR_d$  und  $f$ : Fraktionierungen bei Dunkelatmung bzw. Photorespiration.
- $b$ : Fraktionierung bei der Carboxylierung (27‰)
- $k$ : Carboxylierungseffizienz (Geschwindigkeit, mit der das aufgenommene  $\text{CO}_2$  verarbeitet wird;  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ; abhängig von Enzymmenge und -aktivität, Akzeptorkonzentration, Temperatur, Zufuhr von Mineralstoffen, Quellungsstatus des Protoplasmas).
- $\Gamma^*$ :  $\text{CO}_2$ -Kompensationspunkt bei Respiration am Tag ( $\text{CO}_2$ -Konzentration, bei der die Photosynthese gerade soviel  $\text{CO}_2$  verbraucht, wie die gleichzeitig ablaufende Atmung erzeugt; temperaturabhängig; 30-50ppm bei 25°C; Brooks & Farquhar, 1985).

In Abb. 6 sind die einzelnen Terme aus Gleichung (15) in Form der einzelnen Reaktionsschritte von der Aufnahme des  $\text{CO}_2$  bis zum Ort der Carboxylierungsreaktion dargestellt. Jeder der Widerstände auf dem Weg von der freien Atmosphäre in die Chloroplasten bedingt auch eine Fraktionierung der Isotope. Auf dem Weg zu den assimilierenden Blattzellen und ihren Chloroplasten steht dem Kohlendioxid der Luft als erste von mehreren Diffusionsbarrieren die Grenzschicht der blattnahen Luftschicht entgegen (Fraktionierung: 2,9‰). Der Diffusionswiderstand steigt mit der Dicke der Grenzschicht und ist dementsprechend hoch bei geringer oder fehlender Luftbewegung und niedrig bei starkem Wind. Ausbildung und Beständigkeit solcher Grenzschichten werden von der Blattanatomie mitbestimmt (Schuepp, 1993).

Aufgrund des niedrigen Gehalts in der Außenluft kann  $\text{CO}_2$  nicht auf dem Weg der Diffusion über Kutikula und Epidermiszellen eindringen, denn nach dem Fick'schen Gesetz hängt die Diffusionsrate entscheidend von der Steilheit des Konzentrationsgefälles ab; für

CO<sub>2</sub> ist dieses im Gegensatz etwa zu Wasserdampf zwischen umgebender Luft und fixierendem Chloroplasten unter natürlichen Bedingungen zu flach, um den kutikulären Widerstand zu überwinden (Lawlor, 2001). Das Kohlendioxid diffundiert stattdessen durch die Spaltöffnungen und die Interzellularräume (Fraktionierung: 4,4‰).

Anschließend ist der Widerstand bei der Lösung und Diffusion von CO<sub>2</sub> in der flüssigen Phase der Zelle zu überwinden, wobei eine Fraktionierung von 1,8‰ auftritt. Schließlich gibt es den „chemischen Widerstand“ bei der Carboxylierung mittels RUBISCO und PEPC (27‰).



**Abb. 6:** Querschnitt durch das Laubblatt einer C<sub>3</sub>-Pflanze und räumliches Schema sowie vollständige Beschreibung der Isotopenfraktionierung  $\Delta$  nach Gleichung (15).

Gleichung (15) veranschaulicht, dass Variationen im gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$  von C<sub>3</sub>-Pflanzen eine Vielzahl von möglichen Ursachen haben können, die ein komplexes Wechselspiel von Einflussparametern widerspiegeln.

Der Einfluss der Respiration (zusammengefasst im letzten Term von Gleichung 15) lässt sich nicht eindeutig in Höhe und Richtung der Diskriminierung quantifizieren. Er wird meist als vernachlässigbar angesehen und nicht in die Berechnung der Isotopenfraktionierung integriert (Gillon et al., 1998).

Die Faktoren  $a_b$ ,  $a_1$  und  $e_s$  aus Gleichung (15) als Einflussparameter auf die interne CO<sub>2</sub>-Durchlässigkeit deuten an, dass der Faktor  $a$  in der vereinfachten Gleichung (13) zu hohe

Werte für diffusionsbedingte Fraktionierung vorgeben kann, da hier nur der maximal mögliche Wert (4,4‰) ohne einschränkende Wirkung, z.B. der schwächeren Diffusion in Wasser ( $a$ : 0,7‰), berücksichtigt wird, die auf dem Weg in den Interzellularräumen, z.B. durch zeitweise Diffusion an Zellwänden, auftreten kann.

Vergleiche von beobachteten und berechneten Werten für  $\Delta$  deuten aber darauf hin, dass unter Bedingungen, die einen Einfluss der Photorespiration minimieren – also hohe  $\text{CO}_2$ -Assimilationsraten und geringer  $\text{O}_2$ -Partialdruck – die Anwendung der vereinfachten Gleichung (13) die beobachteten Werte in Feldstudien und Experimenten recht gut reproduzieren kann (Evans et al., 1986; Gillon et al., 1998).

In Anlehnung an Farquhar et al. (1982) kann  $\Delta$  in Gleichung (13) als Differenz zwischen dem  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  der Atmosphäre und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  beschrieben werden, indem der Faktor  $(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}})$  im Nenner in Gleichung (12) gleich eins gesetzt wird (was näherungsweise zutrifft). Es folgt:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}} + a + (b - a) \frac{c_i}{c_a} \quad (16a)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - a - (b - a) \frac{c_i}{c_a} \quad (16b)$$

Diese Gleichung kann zur Berechnung des  $\delta^{13}\text{C}$  des globalen atmosphärischen  $\text{CO}_2$  bei bekanntem  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  bzw. nach Umstellen der Gleichung zur Berechnung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  aus dem bekannten oder angenommenen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  der Atmosphäre genutzt werden (z.B. Gröcke, 2002; Beerling & Royer, 2002; Strauss & Peters-Kottig, 2003; s. auch Leavitt & Lara, 1994; Beerling, 1996; Switsur & Waterhouse, 1998; Beerling & Woodward, 2001). Den Faktoren  $a$  und  $b$  werden dabei Werte von 4,4‰ bzw. 27‰ zugewiesen (Tab. 1).

Aus Gleichung (16) geht hervor, dass neben der Isotopenzusammensetzung der Kohlenstoffquelle ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) Variationen des  $c_i/c_a$ -Verhältnisses zum  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Pflanzengewebes beitragen (wenn  $a$  und  $b$  als konstant angenommen werden). Der als linear angesehene Fraktionierungsprozess zwischen Atmosphäre und internem  $\text{CO}_2$  repräsentiert letztendlich die assimilationsbedingte  $\text{CO}_2$  Konzentration über die gesamte „Lebensspanne“ des Blattes (Ehleringer & Cerling, 1995). Das Verhältnis  $c_i/c_a$  weist nach Evans et al. (1986) und Polley et al. (1993) unter rezenten Bedingungen einen mittleren Wert von 0,7 auf. Arens et al. (2000) ermittelten nach Auswertung von Daten aus 44 Studien einen mitt-

leren Wert von 0,61 für  $c_i/c_a$  bei Maximal- bzw. Minimalwerten von 0,38 und 0,89 (vgl. Abb. 5). Mit einem Wert von 0,7 für  $c_i/c_a$  berechnete Gröcke (2002) mittels Gleichung (16a) folgenden Zusammenhang zwischen dem  $\delta^{13}\text{C}$  des atmosphärischen  $\text{CO}_2$  und der mittleren Isotopenzusammensetzung von Landpflanzen:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}} + 20,22\text{‰} \quad (17a)$$

Nach Umstellung auf  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  folgt:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - 20,22\text{‰} \quad (17b)$$

Mit Gleichung (17a) konnte Gröcke (2002) aus den gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von organischem Material aus kretazischen Sedimenten die Entwicklung der Isotopenzusammensetzung des atmosphärischen  $\text{CO}_2$  zu jener Zeit berechnen. Ein entsprechender Umkehrschluss ist rechnerisch ebenfalls möglich (17b).

Der Quotient  $c_i/c_a$  in den Gleichungen (13) und (16) wird durch ökologische Faktoren beeinflusst, welche die  $\text{CO}_2$ -Durchlässigkeit des Blattes betreffen. Dazu gehören Einflüsse auf den Schließungszustand der Stomata, also Änderungen der Luftfeuchtigkeit (Comstock & Ehleringer, 1993), ökologischer Stress durch mangelnde Wasserversorgung („water stress“; Guy et al., 1986) und hydraulische Einschränkungen im Leitgewebe (Meinzer et al., 1993), sowie Wachstumsparameter wie das Blatt/Wurzel-Verhältnis (Virgona et al., 1990). Auch die Wasserdurchlässigkeit des Parenchyms („leaf conductance“) ist eine regelnde Kraft (Condon et al., 1987). Die ökologischen Faktoren, welche einen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung der Pflanze haben können, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ein nicht unmittelbar ökologischer Faktor, der eine Bedeutung praktisch nur in geologischen Anwendungen der obengenannten Gleichungen hat, ist die Variation des Sauerstoffpartialdrucks in der Atmosphäre. Unter hohen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen in der Atmosphäre wird die Photosyntheserate in den Pflanzenblättern durch Erhöhung der Oxygenase-Reaktion der RUBISCO reduziert. Dadurch nimmt die photosynthetisch bedingte  $\text{CO}_2$ -Reduktion im Interzellularraum ab, wodurch – zusammen mit einem korrespondierenden Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Diffusion im Blatt – das  $c_i/c_a$ -Verhältnis und damit nach Gleichung (13) die Fraktionierung  $\Delta$  zunimmt (vgl. Beerling et al., 2002; Berner et al., 2003). Unabhängig von den genannten Faktoren ist des weiteren bekannt, dass genetische Variabilität der Pflanzenspezies zum  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert beiträgt ( $\sim 1\text{-}3\text{‰}$ ).

Außerdem können innerhalb einer Pflanze die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen verschiedenen Pflanzenteilen um maximal 8‰ variieren. Allerdings ist dieser Wert meist geringer: Nicht-photosynthetisches Gewebe (Stamm, Wurzeln) ist meist 2‰ schwerer als Blätter (O' Leary, 1981; Leavitt & Long, 1982, 1986, 1991; Hubick et al. 1990; Schleser, 1992; Zhang et al. 1993; Ares et al., 2000). Auch einzelne biochemisch definierte Pflanzenkompartimente zeigen systematisch unterschiedliche Isotopensignaturen (Benner et al., 1987).

**Tab. 2:** Einfluss ökologischer Parameter auf die Isotopenzusammensetzung von  $\text{C}_3$ -Pflanzen.

Parameter	Einfluss auf den $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$		Ökologische Bedingungen	Literaturzitat
	Höhe	Richtung		
Recyceltes $\text{CO}_2$	1–5‰	–	unterhalb von geschlossenen Blätterdächern/Kronenschluss („closed canopies“)	1, 2, 3
Geringer Lichteinfall	5–6‰	–	Unterholzvegetation, hohe Breiten	4, 5
Niedrige relative Luftfeuchtigkeit	3–6‰	+	aride und semiaride Klimate	6, 7, 8, 9, 10, 11, 20
Osmotischer Stress	3–10‰	+	salzhaltige Böden; v.a. bei hohem $\text{pCO}_2$	12, 13, 14
Geringes Nährstoffangebot	4‰	–	nährstoffarme Böden	10
Niedrige Temperaturen	3‰	–	polare Regionen, Eiszeitklimate, (Hochgebirge)	6, 17
Abnahme des $\text{pCO}_2$ (Höhenlage)	3–7‰	+	Hochgebirge	15, 16, 17
Wuchsform, Laubabwurf	1–3‰	±	Unterschiede zwischen krautigen/baumförmigen und laubabwerfenden/immergrünen Pflanzen	2, 18, 20
Alter (juvenil vs. adult)	2‰	juvenil – adult +	Samen/Keimling vs. reproduktive Individuen	19, 20
Sonnen- vs. Schattenblätter	1–3‰	Sonne + Schatten –	Position innerhalb der (Baum-)Krone/ Kronenschluss	21
Saisonale Variationen	1–2‰	±	am stärksten in semiariden u. ariden Klimaten	7

Literaturzitate: 1 (Broadmeadow et al., 1992); 2 (Brooks et al., 1997); 3 (Medina et al., 1986); 4 (Ehleringer et al., 1986); 5 (Zimmermann & Ehleringer, 1990); 6 (Tieszen, 1991); 7 (Ehleringer et al., 1992); 8 (Ismail et al., 1994); 9 (Johnson & Tieszen, 1993); 10 (Toft et al., 1989); 11 (Wright et al., 1994); 12 (Guy et al., 1980); 13 (Guy & Reid, 1986); 14 (Neales et al., 1983); 15 (Körner et al., 1988); 16 (Friend et al., 1989); 17 (Körner et al., 1991); 18 (Smedley et al., 1991); 19 (Donovan & Ehleringer, 1991); 20 (Donovan & Ehleringer, 1992); 21 (Madhavan et al., 1991); 22 (Lockheart et al., 1997).

Der  $\delta^{13}\text{C}$  der unmittelbaren Reaktionsprodukte der Photosynthese und der daraus hervorgehenden Kohlenhydrate repräsentiert die kinetischen Isotopeneffekte der  $\text{CO}_2$ -fixierenden Reaktionen und weist generell nur geringe Abweichungen vom  $\delta^{13}\text{C}$  der gesamten Pflanze auf. Dabei sind zwischen verschiedenen Primärmetaboliten Unterschiede im  $\delta^{13}\text{C}$  nachweisbar. Brugnoli et al. (1988) wiesen einen signifikanten Unterschied der assimilatorischen Stärke in Blattchloroplasten ( $^{13}\text{C}$ -angereichert) gegenüber der Blattsaccharose ( $^{13}\text{C}$ -abgereichert) nach. Auch innerhalb der primären Kohlenhydratmoleküle treten an unterschiedlichen Positionen Isotopenvariationen auf, die nicht-statistisch verteilt sind (Rossman et al., 1991).

Sekundäre Produkte in den nachgeschalteten Kreisläufen des Pflanzenmetabolismus können deutlich negativere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gegenüber der Gesamtpflanze aufweisen, wie etwa Lipide aufgrund des kinetischen Isotopeneffekts bei der oxidativen Decarboxylierung über Pyruvatdehydrogenase als Ausgangspunkt für die Bildung von Fettsäuren (Melzer & Schmidt, 1987). Lipide weisen gegenüber dem  $\delta^{13}\text{C}$  der gesamten Pflanze um 2‰ bis 10‰ leichtere Werte auf (Hubick et al., 1986; DeNiro & Epstein, 1978; Deines, 1980). Leichtere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden auch bei anderen sekundären Produkten wie Lignin beobachtet (2-5‰), wo die negativeren Werte gegenüber der Gesamtpflanze in der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin, als Ausgangspunkt der Synthese der Ligninmonomere, begründet sind (Benner et al., 1987; Boerjan et al., 2003). Die Höhe der  $^{13}\text{C}$  Anreicherung im Metabolit hängt vor allem von der Zahl der folgenden Reaktionen nach der Carboxylierung ab (metabolische Distanz) (Schmidt et al., 1995).

Arens et al. (2000) haben gegenüber dem in Gleichung (16) nach Farquhar et al. (1982) dargestellten Modell zur Bestimmung des linearen Zusammenhangs zwischen dem  $\delta^{13}\text{C}$  des Atmosphären- $\text{CO}_2$  und demjenigen der Pflanze einen alternativen, nichtexperimentellen Ansatz gewählt. Sie werteten  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten aus insgesamt 44 Studien aus, die eine große Breite unterschiedlicher Arten und verschiedener Umweltbedingungen integrieren (sowohl natürlich als auch experimentell). Aus einer Zusammenstellung von 394 einzelnen  $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerten für  $\text{C}_3$ -Landpflanzen sowie parallel ermittelten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Daten konnten sie eine lineare Beziehung zwischen den beiden Parametern nachweisen. Trotz des scheinbar kleinen Korrelationskoeffizienten ( $r^2=0,34$ ; Abb. 7) ist der Zusammenhang zwischen der Isotopenzusammensetzung von Atmosphäre und Landpflanzen auf dem 99% Niveau hoch signifikant.

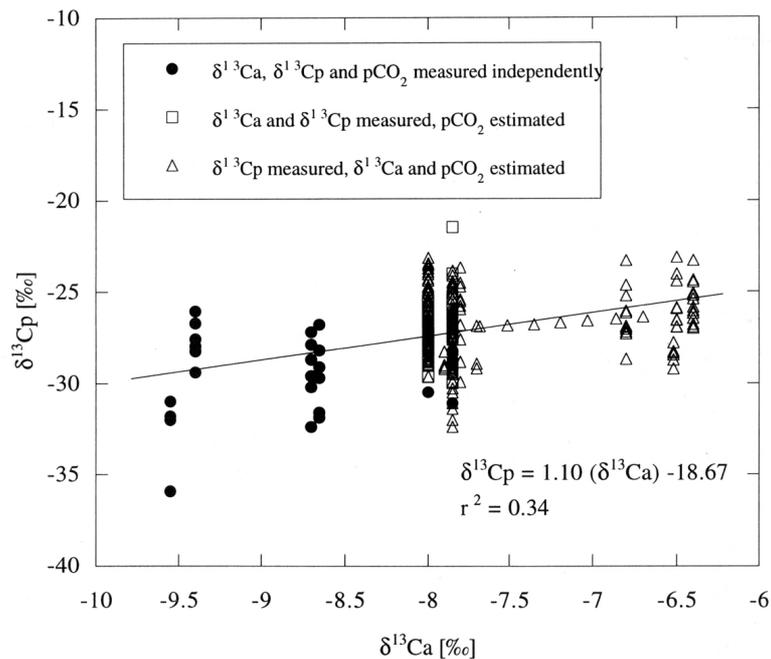
Er lässt sich mit folgender Gleichung darstellen:

$$\delta^{13}C_{CO_2} = \frac{\delta^{13}C_{Pflanze} + 18,67\text{‰}}{1,1} \quad (18a)$$

Nach Umstellung auf  $\delta^{13}C_{Pflanze}$  folgt:

$$\delta^{13}C_{Pflanze} = 1,1 (\delta^{13}C_{CO_2}) - 18,67\text{‰} \quad (18b)$$

Arens et al. (2000) validierten diesen Ansatz für das Holozän und jüngste Pleistozän durch Vergleiche von veröffentlichten Messwerten des  $\delta^{13}C_{CO_2}$  mit eigenen Berechnungen. Auch für rezente Ökosysteme zeigte sich eine gute Reproduzierbarkeit der Atmosphärenzusammensetzung in fast allen Ökosystemtypen, außer in  $C_3$ -Grassteppen und  $C_3$ -Halbwüsten. Aus den Vergleichsstudien ging der starke Einfluss des  $\delta^{13}C_{CO_2}$  auf den  $\delta^{13}C$ -Wert der Pflanzen unabhängig vom ökophysiologischen Hintergrundsignal hervor.



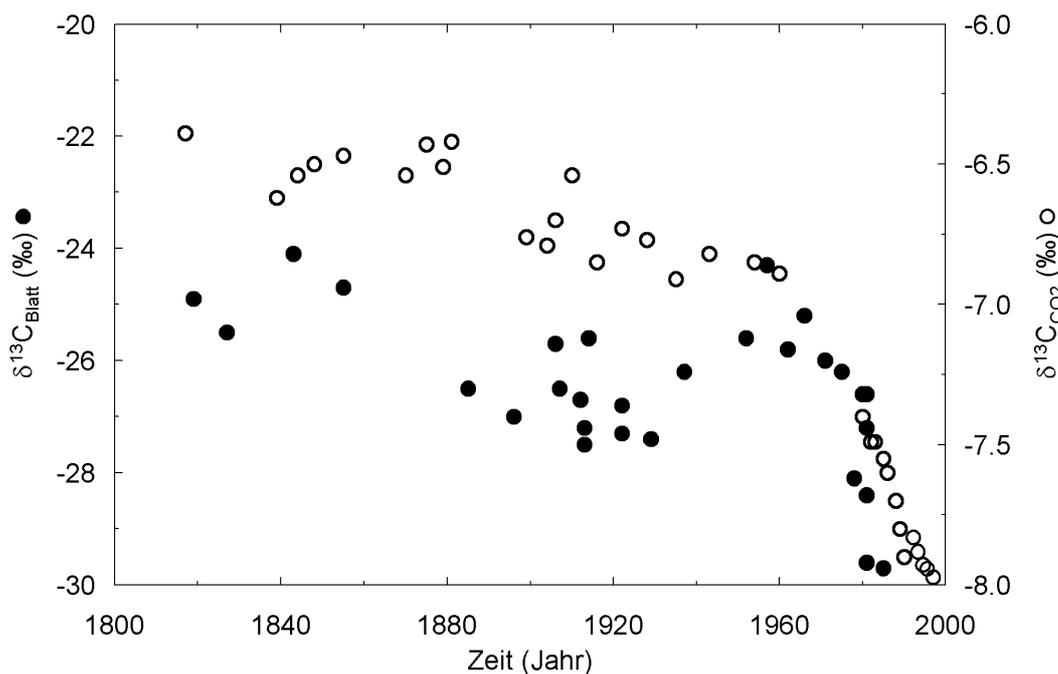
**Abb. 7:** Korrelation zwischen der Isotopenzusammensetzung der Atmosphäre (hier  $\delta^{13}Ca$ ) und derjenigen von  $C_3$ -Pflanzen (hier  $\delta^{13}Cp$ ) (aus Arens et al., 2000).

Über 90% der Variation in der Isotopenzusammensetzung des Pflanzengewebes ließ sich nach den Daten aus Variationen der  $\delta^{13}C_{CO_2}$ -Werte erklären, die zur Zeit der Fixierung des  $CO_2$  herrschten. Bezüglich des Einflusses des  $CO_2$ -Partialdrucks auf den  $\delta^{13}C_{Pflanze}$  zeigte

sich außerdem, dass in einem Bereich von 198-1300ppmV keine systematische Änderung der Isotopenzusammensetzung von Pflanzen mit variierendem pCO<sub>2</sub> erkennbar ist.

Auch bezüglich der unterschiedlichen Wuchsformen von C<sub>3</sub>-Landpflanzen (baumförmiger Wuchs, strauchartiger/staudenförmiger Wuchs, krautiger Wuchs) ließen sich keine signifikanten Variationen feststellen.

Der primäre Einfluss des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  der Atmosphäre auf die Isotopenzusammensetzung von Landpflanzen im globalen Maßstab lässt sich auch im Vergleich von Daten für  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  von Laubblattproben aus Herbarien-Exemplaren Südeuropas aus den letzten 180 Jahren mit  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werten der Atmosphäre aus Eiskernen sowie aus Messungen der Luft aus den letzten 45 Jahren (Friedli et al., 1986; Keeling et al., 1995; Allison et al., 2003) beobachten (Abb. 8). Darin zeichnet die Entwicklung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  die Verminderung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  vor allem durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern im Zuge der Industrialisierung (Suess-Effekt) nach (Beerling, 1997; Houghton et al., 2001).



**Abb. 8:** Trends in der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Laubblättern aus Herbarienexemplaren der letzten 180 Jahre (gefüllte Kreise) und des atmosphärischen CO<sub>2</sub> aus Eiskernproben bzw. rezenten atmosphärischen Messungen (offene Kreise). Pflanzendaten aus Beerling (1996); CO<sub>2</sub>-Daten aus Friedli et al. (1986) mit ergänzenden Daten aus Allison et al. (2003).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sowohl bei dem Modell nach Gleichung (16) (Farquhar et al., 1982) als auch in der von Arens et al. (2000) entwickelten Gleichung (18) vereinfachend von einem linearen (einstufigen) Zusammenhang zwischen der Isotopenzusammensetzung der Atmosphäre und derjenigen des Pflanzenmaterials ausgegangen wird. Der Unterschied liegt zudem in einer mechanistischen Modellannahme der Einflussfaktoren bei Farquhar et al. (1982) und einer empirischen Lösung aus der graphischen Datenanalyse bei Arens. Dennoch dürfen die entwickelten Gleichungen aufgrund der wenigen einzusetzenden Terme als für die Nutzung geeignet angenommen werden, insbesondere in geologisch/paläoökologischen Anwendungen mit einer Vielzahl von Variablen. Das gilt für Studien, in denen über die Messung und Zusammenstellung von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aus Landpflanzenmaterial im Sediment hinaus Vergleiche mit unabhängig gemessenen Proxies (Isotopenzusammensetzung von Kohlendioxid der Atmosphäre) erfolgen sollen (z.B., Gröcke, 2002; Strauss & Peters-Kottig, 2003).

Einschätzungen des Einflusses der verschiedenen *Umweltparameter* auf den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pflanze}}$  sind in Studien wie der vorliegenden Arbeit, die den  $\delta^{13}\text{C}$  als globalen Proxy verwenden und Daten aus einer Vielzahl von Lokalitäten und damit unterschiedliche Environments zusammentragen, sehr schwierig.

## 3 Methodik

### 3.1 Probenauswahl und systematische Beprobungsfehler

Der wichtigste Punkt bei der Auswahl des Materials stellte die Herkunft der Sedimentproben aus definitiv terrestrischen Ablagerungen dar, damit in den Analysen ein möglichst reines terrigenes Landpflanzensignal erhalten werden konnte. Daneben wurde versucht, einen sowohl stratigraphisch als auch (paläo-) geographisch möglichst vollständigen Datensatz aus dem jüngeren Paläozoikum zu gewinnen. Es muss allerdings betont werden, dass eine tatsächlich statistisch repräsentative Beprobung des Paläozoikums bezogen auf terrestrische oder gegebenenfalls terrigene Ablagerungen aus mehreren einschränkenden Gründen nicht möglich ist.

1) Nicht-repräsentative Beprobung durch geographische Effekte: Der weitaus größte Teil der Proben stammt aus diversen Sammlungen Mitteleuropas und Nordamerikas. Ein Effekt, der sicherlich die historische Entwicklung der geologischen Wissenschaften als auch die Folgen der Industrialisierung widerspiegelt. Der Steinkohlenbergbau hat insbesondere für das Ruhrkarbon und das Saargebiet die Zugänglichkeit zu Probenmaterial erheblich erhöht. Die meisten Proben in der vorliegenden Arbeit stammen dementsprechend aus Explorationsbohrungen im Rheinisch-Westfälischen Becken und im Saar-Nahe Becken. Ablagerungen außerhalb Mitteleuropas sind stark unterrepräsentiert. Auch aus der Herkunft der Literaturdaten geht dieser Trend der subjektiven Beprobung hervor.

2) Tektonisch-sedimentäre Effekte: Die beprobten Sedimente repräsentieren praktisch ausschließlich feuchte Tieflandbereiche des Festlands mit entsprechender hygro- bis mesophiler Vegetation. Das Hinterland ist im Datensatz deutlich unterrepräsentiert.

3) Stratigraphische Effekte: Die Anzahl des Probenmaterials ist in jüngeren Stufen größer als in älteren und bezogen auf Literaturdaten in der Nähe von Stufengrenzen größer als inmitten einer Stufe. Während ersteres auch auf die Ausbreitung der Landpflanzen im Lauf des Paläozoikums zurückgeführt werden kann, ist letzteres charakteristisch für subjektive Beprobung. Häufig werden in anderen Studien stratigraphisch interessante Intervalle an Stufengrenzen häufiger beprobt.

4) Stichprobengröße: Ein weiterer Faktor, der die Aussagekraft des Isotopendatensatzes verringern kann, besteht in der sehr unterschiedlichen Stichprobengröße bezogen auf jede Lokalität. Die Anzahl der vorliegenden Messwerte ist in den untersuchten Lokalitäten oder Profile und in den zitierten Literaturstudien nicht gleichmäßig verteilt.

Die genannten Einschränkungen konnten nur zum Teil berücksichtigt werden, da ein weiteres Ziel der Arbeit die Erstellung eines möglichst umfassenden Datensatzes war, weshalb vorwiegend leicht zugängliche Proben untersucht wurden.

Dazu zählen vor allem Huminkohlen, die in Deutschland in vielen geologischen Sammlungen in großer Vielfalt zur Verfügung stehen. Um die Variationen beurteilen zu können, die aus dem Typ des untersuchten Materials herrühren könnten, wurden darüber hinaus sehr viele terrestrische Sedimente mit feinverteilterm  $C_{org}$ -Detritus sowie inkohltes Pflanzengewebe und Kutikulen von einzelnen Fossilien untersucht.

Geländearbeiten zur Vervollständigung des Datensatzes fanden im Sommer 2001 in Großbritannien (Schottland und Northumberland) statt.

Bei der Auswahl des Materials wurden nach Möglichkeit Handstücke ohne Verwitterungsrinde oder lagerungsbedingte Verunreinigungen bearbeitet, bzw. die Proben entsprechend gesäubert. An mehreren Bohrkernen, die teilweise jahre- oder jahrzehntelang gelagert worden waren, waren teilweise Ausblühungen von Gips und anderen Mineralen festzustellen; entsprechende Abschnitte wurden nicht beprobt.

### 3.2 Auswahl der Literaturdaten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 565 veröffentlichte  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werte als Vergleichsdaten zu den eigenen Messungen aus 29 Literaturquellen übernommen. Dabei wurden häufig nur einzelne Werte aus den zitierten Datensätzen übernommen, da nicht alle Proben die Kriterien für eine Aufnahme in den Literaturdatensatz erfüllten. Entsprechende Auswahlkriterien waren:

- Herkunft der beprobten Sequenz aus terrestrischen Ablagerungen bzw. eindeutige Zuordnung der angegebenen Messwerte zu terrestrischem  $C_{org}$ .
- Maximaler Altersfehler der Proben  $\pm 10$ Ma.

Die Anwendung des ersten Kriteriums führte dazu, dass viele Daten aufgrund von ungenauer Probenbeschreibung nicht in die Auswertung einbezogen werden konnten. Als Beispiel sei die Arbeit von Scheffler et al. (2003) genannt, in der das untersuchte  $C_{org}$  aus terrestrischen Abfolgen als „marin beeinflusst“ klassifiziert wird, weshalb keiner der aufgeführten  $\delta^{13}C$ -Werte in den Literaturdatensatz übernommen wurde.

Das zweite Kriterium betrifft die bisweilen mangelhafte stratigraphische Zuordnung von Messwerten. In diese Kategorie fallen beispielsweise Studien zur Isotopenstratigraphie der

oberpermischen Ablagerungen bzw. der Perm-Trias Grenze Gondwanas, die teilweise trotz Angabe exakter Profilmeter der gemessenen Proben nicht geochronologisch einstuftbar sind (z.B. Foster et al., 1997; Ghosh et al., 1998; de Wit et al., 2002). Wiederholt haben die angegebenen stratigraphischen Maßstäbe nur einen definierten Endpunkt im Hangenden (die Perm-Trias Grenze), so dass nur die chronologische Reihenfolge, aber kein numerisches Alter zugeordnet werden kann.

Angaben von exakten Altern in den Literaturdatensätzen wurden nicht übernommen, ausgenommen Arbeiten bei denen die verwendete Zeitskala bekannt war. Abschließend wurden die Altersangaben aller verwendbaren Proben inklusive eines geschätzten Altersfehlers gemäß den Angaben in der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002) neu berechnet, damit alle Proben in der korrekten zeitlichen Reihenfolge vorlagen. Grundlage der Neuberechnung war bei Proben aus dem Ausland die Korrelation mit den Einheiten in der Tabelle auf Stufenebene.

### **3.3 Analytik**

#### **3.3.1 Massenspektrometrie (IRMS)**

Aus einer Gesamtzahl von etwa 1200 Proben wurden 630 zur Analyse der organischen Kohlenstoffisotopie ausgewählt. Bei einer Reihe von Proben wurden mehrere Komponenten an einem Handstück analysiert, so dass insgesamt 706 Messwerte zur Interpretation der Kohlenstoffisotopenvariationen im Paläozoikum ermittelt wurden. Die Analysen wurden im Labor für stabile Isotopengeochemie des Geologisch-Paläontologischen Instituts der WWU (Lehrstuhl Historische und Regionale Geologie) in Münster durchgeführt.

Für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs mit Hilfe der Massenspektrometrie (Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS) muss die Probe quantitativ in möglichst reines Kohlendioxidgas überführt werden. Andernfalls kann eine Interferenz mit Isobaren im Bereich  $m/z$  44, 45, 46 nicht nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff im  $\text{CO}_2$ , sondern auch aus Verunreinigungen durch  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe zu falsch interpretierten Messwerten führen (z.B. Preston, 1992). Die Umwandlung in  $\text{CO}_2$  geschieht auf zwei Wegen: Bei der „Online“-Methode wird das organische Material durch Kopplung eines Elementaranalysators mit dem Massenspektrometer unmittelbar vor der Messung verbrannt und gereinigt. Bei der „Offline“-Aufbereitung nach der „sealed tube combustion“-

Methode wird die jeweilige Probe extern in ein Quarzrohr eingeschmolzen, verbrannt und nach kryogener Reinigung als CO<sub>2</sub> direkt in das Massenspektrometer eingegeben (s. Strauss et al., 1992).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der „Online“-Methode alle Proben mit einem hohen Kohlenstoffgehalt aufbereitet. Dazu zählen Kohlen (Huminkohle, Holzkohle/Fusain), inkohltes Pflanzengewebe aus Abdruckfossilien oder aus Kerogenkonzentraten aus der chemischen Aufbereitung von Gesamtgestein, sowie Kutikulen (Abdruckfossilien oder chemische Aufbereitung). Kohlen und Pflanzenfossilien, die mechanisch gewonnen werden konnten, wurden im Achatmörser analysenfein gemahlen, zweimal mit 6-molarer Salzsäure (20%) entkarbonatisiert und durch mehrfaches Spülen mit entionisiertem Wasser neutralisiert. Nach anschließender Trocknung bei 40°C wurde das Probenpulver in lösungsmittelgereinigte Zinnkapseln eingewogen (je ca. 30-50µg) und über einen Autosampler in den Elementaranalysator gegeben. In Münster stand dafür ein Thermo Quest Elementaranalysator (Thermal Combustion - EA) zur Verfügung, der mittels *continuous-flow* Modus mit einem Thermo Quest Finnigan DELTA<sup>plus</sup> Massenspektrometer gekoppelt ist.

Zur Gewinnung von Kerogenkonzentraten aus Gesamtgestein, die ebenfalls mit der „Online“-Methode analysiert wurden, wurde die karbonatische und silikatische Matrix der Handstücke mit Hilfe von Salzsäure und Flußsäure aufgelöst. Dazu wurden 50-100g des Gesteins zu etwa 2cm-großen Chips verarbeitet und in eine 1L-Polyethylenflasche gegeben. Nach vorsichtiger Zugabe von HCl (20%) zur Entfernung von Karbonaten wurden die Flaschen geschüttelt und nach dem Abklingen der Reaktion die überstehende Säure dekantiert. Bei karbonatreicheren Proben konnte nach dieser Behandlung häufig bereits mit der Separierung von Pflanzenresten begonnen werden. Andernfalls wurde vorsichtig Flußsäure (40-48%) zugegeben und nach Abklingen der ersten, häufig heftigen Reaktion leicht geschüttelt. Kunststoffflaschen bieten hierbei den Vorteil, dass sie während des Schüttelns verschlossen werden können. Dabei ist aufgrund möglicher Überdruckbildung unbedingt auf das anschließende Wiederaufdrehen des Verschlusses zu achten. Nach einigen Tagen (bis zu drei Wochen) war die Silikatmatrix soweit aufgelöst, dass – nach Neutralisation durch Spülen mit entionisiertem Wasser – eventuelle makroskopische Reste mit der Pinzette entnommen werden konnten. Anschließend wurden die Proben entsprechend der Behandlung von Kohlen für die „Online“-Methode weiterverarbeitet.

Mit der „Offline“-Methode wurden alle Gesamtgesteinsproben bearbeitet, die mikroskopisch verteiltes C<sub>org</sub> enthielten. Dabei wurden nach dem Mahlen der Probe jeweils 50 bis

500mg des Gesteinspulvers (abhängig vom  $C_{\text{org}}$ -Gehalt – TOC) in 9mm Quarzrohre eingewogen und nach dem Entkarbonatisieren mit Salzsäure (20%) im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. Nach Zugabe von Kupfer(II)-oxid (CuO, Drahtform) als Oxidationsmittel wurden die Rohre an einem Vakuum-Pumprechen evakuiert und zugeschmolzen. In einem Muffelofen wurden die Proben anschließend durch langsames Erhitzen bis 850°C verbrannt. Das in den Röhrchen entstandene  $\text{CO}_2$  wurde jeweils am folgenden Tag in einer Vakuum-Destillationsapparatur gereinigt. Dies geschah über Ausfrieren der gasförmigen Verunreinigungen mittels eines n-Pentan/Flüssigstickstoff-Gemischs sowie reinem Flüssigstickstoff. Das gereinigte Messgas wurde anschließend in ein 6mm-Glasröhrchen eingeschmolzen. Bei der Verarbeitung in der Destillationsapparatur wurde gleichzeitig der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck gemessen, aus dem über die Einwaage der TOC-Gehalt berechnet werden konnte. Über das Doppeleinlass-System wurden die Proben in den Glasröhrchen schließlich in das Massenspektrometer eingespeist.

Die Abschätzung der Messgenauigkeiten orientiert sich an der Standardabweichung des Mittelwerts der parallel zu den jeweiligen Analysen gemessenen Standards. Als definierter externer Standard diente ein von der IAEA bezogener Graphit (USGS 24). Interne Laborstandards waren daneben homogen gemahlene Proben eines Papierschiefers und je einer Steinkohle, Braunkohle und eines Torfs. Die Reproduzierbarkeit der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lag bei  $\pm 0,3\%$  ( $2\sigma$ ). Darin sind systematische und zufällige Fehler bei der Aufbereitung und Messung enthalten.

#### 3.3.2 Elementaranalyse

Die Analyse des Kohlenstoffgehalts (Gesamtkohlenstoff – TC und organischer Kohlenstoff – TOC) wurde ebenfalls im Labor der stabilen Isotopengeochemie am Geologisch-Paläontologischen Institut der WWU durchgeführt. Sie diente zur Vorbestimmung des Kohlenstoffgehalts für die Abschätzung der notwendigen Einwaage von Gesamtgesteinsproben. Der TOC-Gehalt der Gesamtgesteinsproben konnte jeweils im Rahmen der oben beschriebenen Kryodestillation ermittelt werden. In Kohlen und den übrigen  $C_{\text{org}}$ -reichen Probenotypen wurden nur sehr wenige TOC-Gehalte bestimmt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts stand in Münster ein Elementaranalysator mit Infrarotdetektor (CS-MAT 5500) zur Verfügung. Für eine Messung wurde jeweils analysenfein gemahlene Pulver in Porzellanschiffchen eingewogen und bei 1350°C im internen Verbrennungsofen des Geräts in einem reinen  $\text{O}_2$ -Strom verbrannt. Als Standard diente reines Kalziumkarbonat mit 12 Gew.-% Kohlenstoff. Die Reproduzierbarkeit der Werte war bei Messungen von TC und TOC besser als  $\pm 0,2\%$ .

### 3.3.3 Vitrinitreflexion

Die Überprüfung der thermischen Reife des organischen Materials mit Hilfe der Vitrinitreflexion wurde an  $C_{org}$ -reichen Sedimentgesteinen und Kohlen an der Forschungsstelle für Paläobotanik der WWU Münster sowie durch die Arbeitsgruppe von R. Littke an der RWTH Aachen durchgeführt. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen und Methoden der Reifebestimmung an Vitrinit vorgestellt. Ausführliche Beschreibungen zu diesem Themengebiet finden sich bei Stach et al. (1982), Teichmüller (1987), Bustin et al. (1989) und Taylor et al. (1998).

Organisches Material reagiert bei fortlaufender Diagenese während der zunehmenden Absenkung eines Gesteinskörpers sensibel auf ein Ansteigen der Temperatur, aber weniger empfindlich auf Druckzunahme. Bei diesem Prozess der Inkohlung gehen überwiegend Wasserstoff und Sauerstoff sowie Stickstoff verloren, wodurch Kohlenstoff selektiv angereichert wird. Die Zunahme des Kohlenstoffgehalts geht mit einer Kondensierung und schließlich senkrecht zur Druckrichtung fortlaufenden Aromatisierung der Makromoleküle einher. Insbesondere die diagenetisch resistenten Makromoleküle aus den Zellen der ehemaligen Stütz- und Leitgewebe werden im Zuge der Diagenese optisch homogener, was sich im mikroskopischen Auflichtbild als gleichmäßige graue Färbung darstellt. Entsprechende mikroskopisch unterscheidbare Komponenten werden dem Mazeral Vitrinit zugeordnet. Für die Messung wurden Vitrinite unter dem Mikroskop gemäß der Klassifizierung des International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCOP, 1998) ausgewählt.

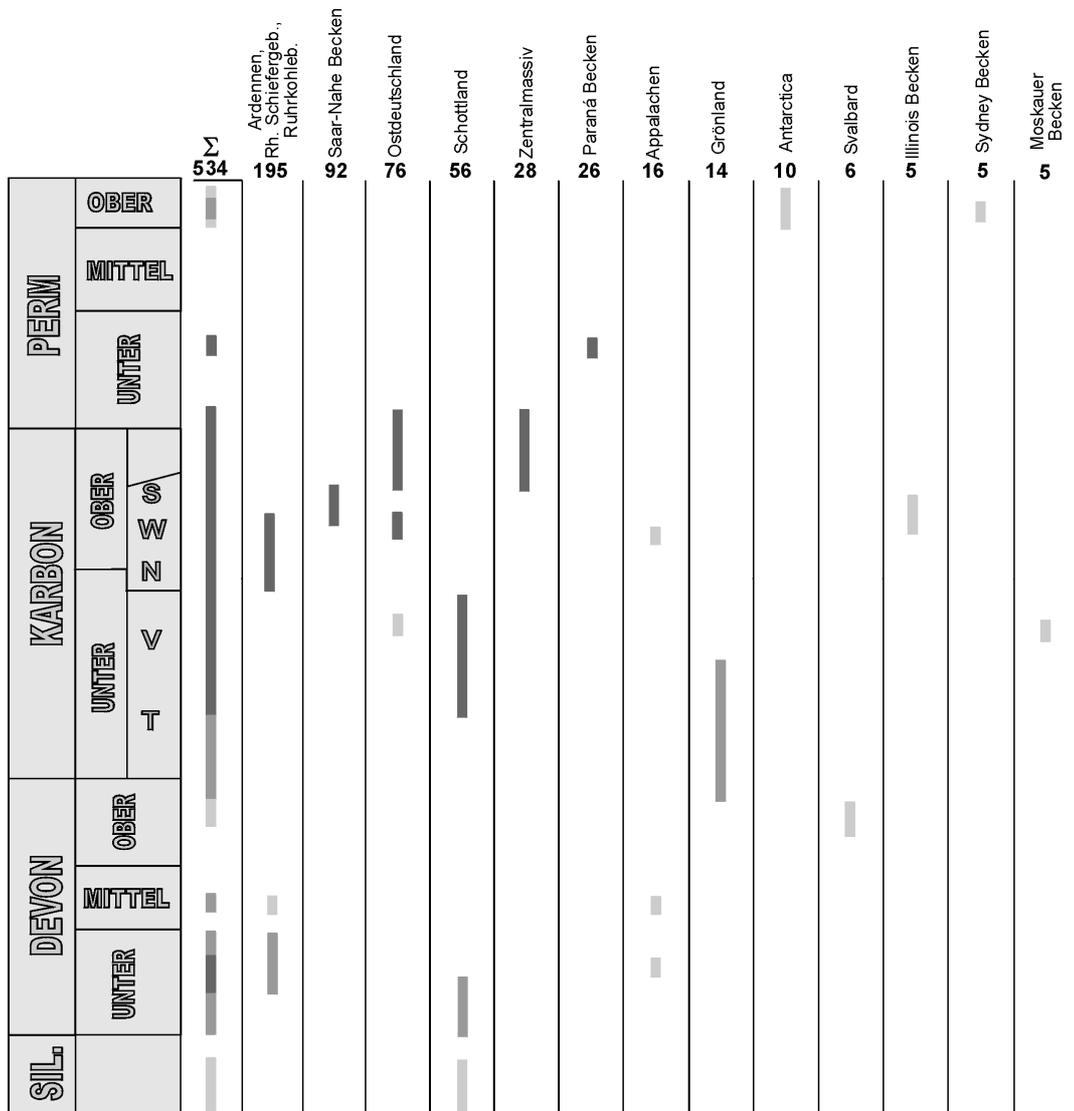
Vitrinit zeigt einen nahezu linearen Inkohlungspfad und wird deshalb bevorzugt zur Bestimmung des Inkohlungsgrades verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode außerdem angewendet, weil sie (1) die unmittelbare optische Kontrolle über das gerade bearbeitete Material zulässt (ein Vorzug, der bei diversen physikochemischen Methoden nicht gegeben ist) und (2) für viele der zitierten  $\delta^{13}C$ -Literaturdaten ebenfalls  $R_m$ -Werte ermittelt werden konnten.

Die Reflexion von Vitrinit wird definiert als die prozentuale Intensität eines Lichtstrahls, der von der polierten Oberfläche eines Anschliffs reflektiert wird (Bustin et al., 1989). In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die mittlere zufällige Reflexion ( $R_m$  in %) gemessen. In der Praxis wird dabei das von einem Mazeral reflektierte Licht einer bestimmten Wellenlänge (546nm) mit einem Photomultiplier gemessen und mit dem reflektierten Licht eines optischen Standards mit bekannter Reflexion verglichen. Als Standard

diente bei den eigenen Messungen ein Yttrium-Aluminium Granat mit einem Reflexionswert  $R_m$  von 0,91%. Alle Messungen an der Forschungsstelle für Paläobotanik wurden an einem Leitz Laborlux 11 Pol R im nicht-polarisierten Licht unter Ölimmersion durchgeführt. Zur Steuerung und Auswertung der Messungen diente das Programm Leica MPV\_MEAS. Zwei Typen von polierten Schliffen wurden hergestellt: Kohleproben wurden zu mm-großen Körnern zerstoßen und nach Eingießen in Kunstharz angeschliffen und poliert. Von einigen bei der Präparation von Proben für die Isotopenmessung hergestellten Kerogenkonzentraten wurden polierte Schliffe nach der Methode von Hillier & Marshall (1988) hergestellt. Vitrinitreflexionsmessungen, die an Kerogenkonzentraten durchgeführt werden, sind in den Ergebnissen als nahezu gleichwertig zu anderen Methoden anzusehen (Barker, 1996).

## 4 Herkunft des Probenmaterials

Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über die geologischen Verhältnisse der Regionen gegeben werden, aus denen die in der Arbeit untersuchten Proben stammen. Entsprechend dem globalen Ansatz der Arbeit war es ein Ziel, möglichst unterschiedliche Sedimentationsräume aus verschiedenen Regionen zu beproben. In Abbildung 9 ist die Probenherkunft nach Lokalitäten und stratigraphischer Einstufung angegeben, Abbildung 10 zeigt die paläogeographische Lage und zusätzlich die Einteilung nach paläoklimatologischen Zonen (n. Scotese, 2003).

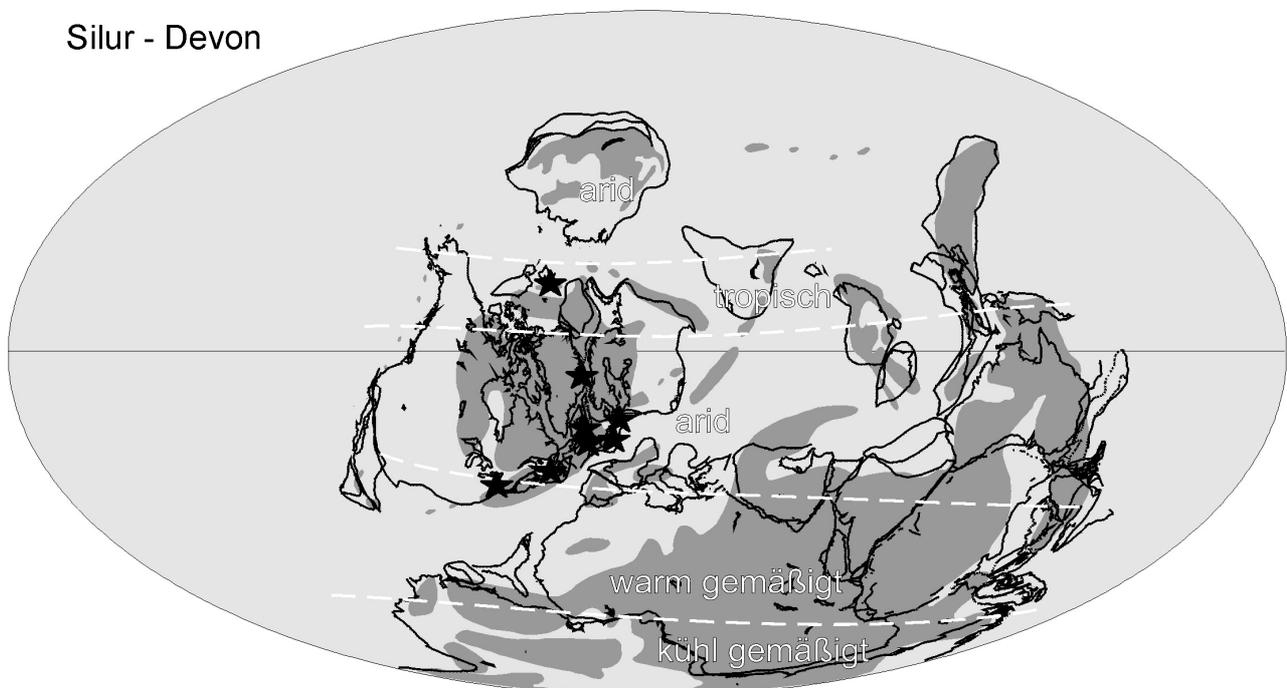


**Abb. 9:** Herkunft des Probenmaterials und stratigraphische Reichweite. Lokalitäten mit <5 Proben werden als Einzelproben gezählt und sind hier nicht aufgeführt. Graustufen bezeichnen Probenmengen in einem stratigraphischen Abschnitt: >20 dunkelgrau, 10–20 grau, <10 hellgrau.

Ein Großteil des Probenmaterials aus dem Devon und Karbon Deutschlands wurde vom Geologischen Dienst Nordrhein-Westfalen in Krefeld (C. Hartkopf-Fröder) zur Verfügung gestellt, dazu zählt insbesondere Bohrkernmaterial aus dem Rheinisch-Westfälischen Steinkohlebecken. Pflanzenfossilien aus sehr unterschiedlichen Vorkommen des Devon, Karbon und Perm vor allem Mitteleuropas aber auch anderer Regionen stammen aus der Sammlung der Forschungsstelle für Paläobotanik der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (H. Kerp, D. Uhl, A. Grewing). Weiteres Probenmaterial wurde von folgenden Institutionen und Personen zur Verfügung gestellt: Deutsche Steinkohle AG, Herne (Ruhrkohle AG/Saarberg AG); Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Kopenhagen (GEUS); J.W. Schneider, F. Körner (TU Bergakademie Freiberg); J. Hilton (National Museums of Scotland); C. Berry (Cardiff University); W. Kalkreuth (Universidade Federal do Rio Grande do Sul); C. Korte (Ruhr-Universität Bochum); N.H. Trewin (University of Aberdeen); S. Lausberg (Fuhlrott Museum, Wuppertal); R. Serbet (University of Kansas); C. Wellman (The University of Sheffield); H. Steur (Ellecom, Niederlande); K. Piepjohn (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe); T. Schindler (Bayerfeld-Steckweiler).

Genauere Informationen zur geologischen und geographischen Herkunft der einzelnen Proben sind dem Anhang zu entnehmen.

#### Silur - Devon



**Abb. 10a:** Paläogeographie und Paläoklimazonen im Silur und Devon. Die Sterne markieren beprobte Lokalitäten (Alle Karten verändert n. Scotese, 2003).

Unterkarbon

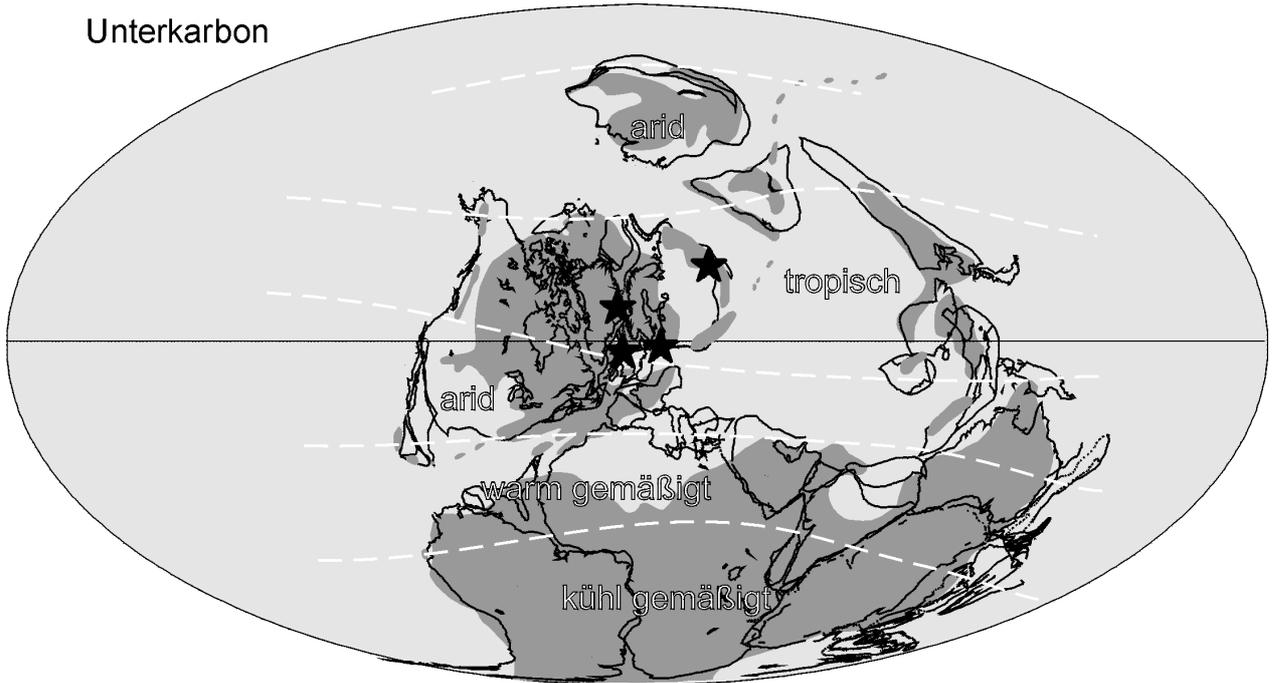


Abb. 10b: Paläogeographie und Paläoklimazonen im Unterkarbon.

Oberkarbon

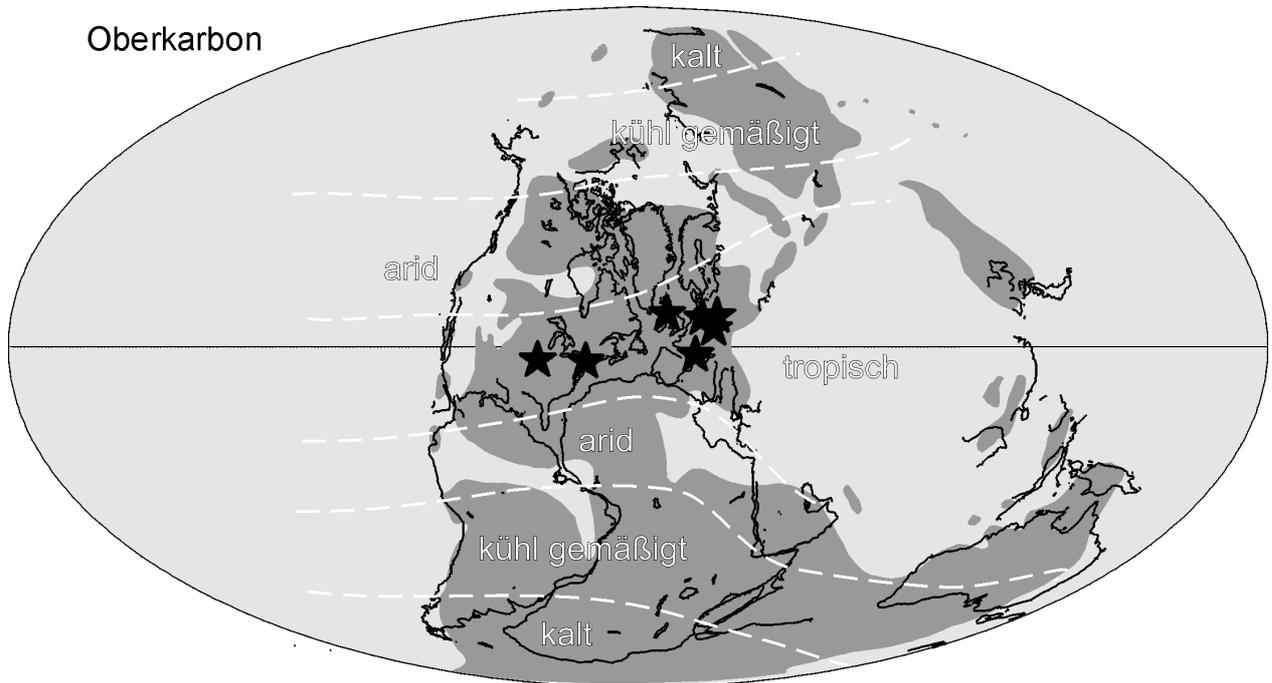
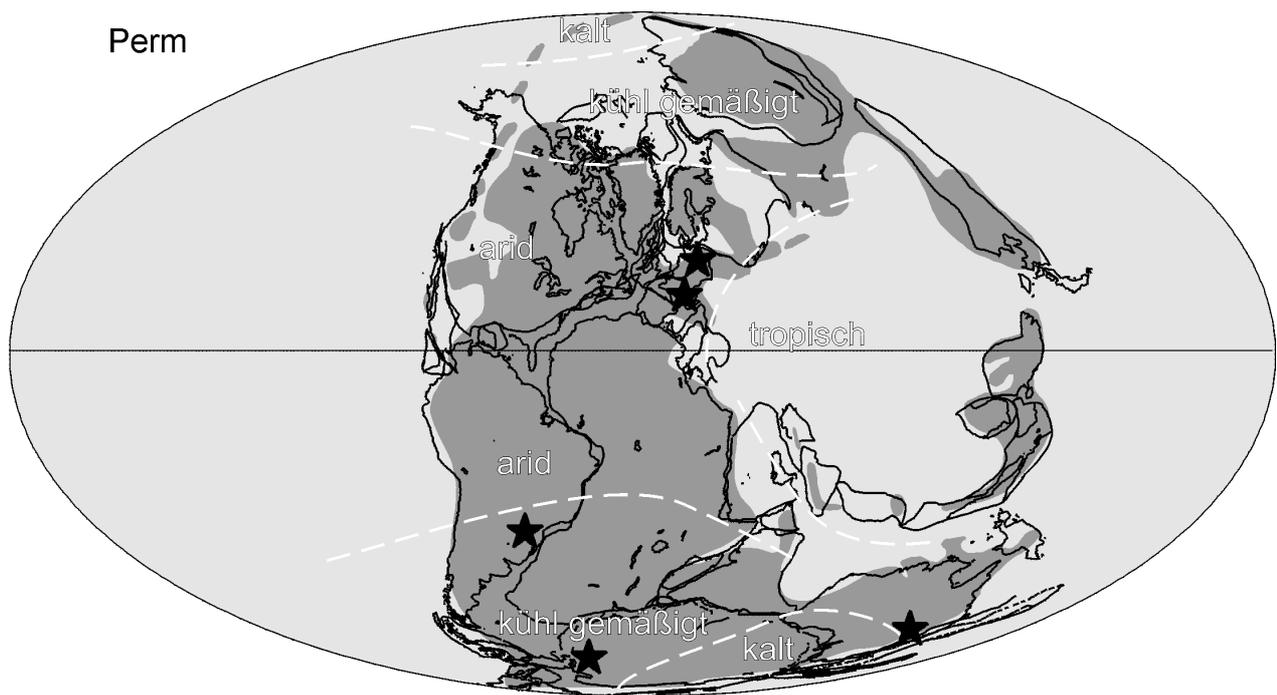


Abb. 10c: Paläogeographie und Paläoklimazonen im Oberkarbon.



**Abb. 10d:** Paläogeographie und Paläoklimazonen im Perm.

## 4.1 Geologische Übersicht der beprobten Lokalitäten

### 4.1.1 Europa

Das mittlere bis jüngere Paläozoikum Europas ist vor allem durch die kaledonische und die variszische Gebirgsbildung geprägt, deren Kernzonen aufgrund von späteren (alpidischen) Krustenbewegungen an vielen Stellen aufgeschlossen sind. Da der mit Abstand größte Anteil der untersuchten Proben aus entsprechenden Ablagerungen des Silur bis Perm Mitteleuropas stammt, wird die geotektonische Entwicklung dieser orogenen Zyklen im folgenden kurz beschrieben (für einen Überblick s. Oczlon, 1992; McKerrow et al., 2000; Matte, 2001).

Die geodynamische Entwicklung der Kaledoniden, wie auch der Varisziden wurde von den drei Makroplatten Laurentia, Baltika und Gondwana sowie von den diversen Mikroplatten Avalonias (davon im heutigen Europa Teile des südlichen Großbritanniens und der rhenoharzynische Gürtel in Zentraleuropa) und Armorikas (Bohemia, Saxo-Thuringia, Iberia und das Armorikanische Massiv) bestimmt.

Während die paläogeographischen Positionen von Laurentia, Baltika und Avalonia im Paläozoikum relativ genau bekannt sind (Tait et al., 1997), wird die Ansammlung der Mikroblöcke oder Terranes von Armorika – auch als „Armorican Terrane Assemblage“ (ATA) bezeichnet – kontrovers diskutiert (Bachtadse et al. 1998; Tait et al., 2000; Matte, 2001; s. auch von Raumer et al., 2002; Carls, 2003). Das in den Terranes Armorikas nachgewiesene cadomische Basement zeigt zumindest, dass sie alle ehemals zu Gondwana gehörten.

Im Silur führte die fortschreitende Konvergenz der Kontinente durch die Kollision von Laurentia mit Baltika zur Schließung des Iapetus und somit zur kaledonischen Orogenese. Die Kollision von Baltika/Avalonia mit Laurentia hatte nach van Staal et al. (1998) bereits im ausgehenden Ordovizium stattgefunden. Avalonia stellte dabei den Südrand des am Ende der kaledonischen Ära bestehenden großen Nord-Kontinents Old-Red (Laurussia, auch Laurasia) dar. Im Unterdevon befanden sich die Mikroplatten Armorikas zumindest in proximaler Position zum Südrand von Baltika-Avalonia. Sichere Hinweise auf die endgültige Schließung des Rheischen-Ozeans zwischen Avalonia und der ATA gibt es nicht vor dem Beginn des Mitteldevon (Tait et al., 2000), womit die variszische Orogenese eingeleitet war.

Im Rahmen der variszischen Gebirgsbildung kam es im Karbon zur Kollision von Gondwana mit dem Old-Red Kontinent. Paläomagnetische, strukturgeologische und lithostratigraphische Daten zeigen an, dass die Hauptkollision diachron zwischen dem europäischen Rand Laurasias und Gondwana mit einer stufenweisen Amalgamierung der zwischengeschalteten ehemaligen Perigondwana-Mikroplatten im mittleren bis oberen Karbon stattfand. Die karbonzeitlichen Deformationen mit dem Aufstieg des variszischen Gebirges in Europa sind auf diese endgültige Kollision von Gondwana mit Laurussia zurückzuführen (Tait et al., 2000; Franke, 2000).

Die variszischen Faltengebirge durchliefen bereits seit dem Oberkarbon das Molasse-Stadium, wobei randmarine, paralische Saumsenken und intramontane Becken mit den kontinentalen Sedimentmassen der Abtragung gefüllt wurden. Dabei war Westeuropa durch ausgedehnte thermische Subsidenz der Vorlandbecken geprägt. Vulkanische Eruptionen und Granitintrusionen begleiteten die spätorogene Bruchfaltung. An der Wende Westfal/Stefan kam es durch die Ostdrift der europäischen Plattenkonfiguration relativ zu Gondwana zu einer Änderung des regionalen Stressfelds (Arthaud & Matte, 1977). Zwei tektonische Szenarien wurden für die Entwicklung der Störungssysteme vom Stefan bis ins Unterperm postuliert: (1) Transpression mit der Bildung von pull-apart Becken (2)

Halbgrabenbildung durch Krustenextension beim gravitativen Kollaps der herausgehobenen Krustensegmente (s. Izart et al., 2003). Es entstand ein System konjugierter Scherbrüche in einem übergeordneten dextralen Regime im nördlichen Europa, was zur Entwicklung eines ausgedehnten Beckensystems führte (MEB/Mitteleuropäisches Becken, Permbecken), dessen einzelne Becken durch paläogeographische Hochlagen getrennt wurden. Diese intrakontinentalen Becken vom Typ eines „Basin and Range“ – Systems mit wechselhafter, wohl thermisch induzierter Subsidenz in einem semi-ariden Klima, bestimmte die Sedimentationsgeschichte des gesamten Perm im zentralen Europa (z.B. Ziegler, 1990; Izart et al., 2003).

Im Folgenden wird die Geologie der einzelnen beprobten Regionen innerhalb Europas kurz zusammengefasst.

#### ***Ardennen, Rheinisches Schiefergebirge und Rheinisch-Westfälisches Steinkohlebecken***

Die Ardennen und das Rheinische Schiefergebirge (zusammen mit dem im Norden anschließenden Rheinisch-Westfälischen Steinkohlebecken/Ruhrkohlebecken, auch als „Rheinisches Massiv“ bezeichnet) gehören zum rhenoherynischen Gürtel des variszischen Gebirges in Mitteleuropa. Sie waren ursprünglich Elemente des östlichen Teils der Avalonia-Mikroplatte und bildeten nach der Kollision von Avalonia mit Baltica und Laurentia den südlichen Rand des Old-Red Kontinents (Franke, 2000).

Der größte Teil des Rhenoherynikums wird von unter- bis mitteldevonischen Schelfklastika sowie von Riff-Karbonaten aufgebaut. Der Abtragungsschutt des nördlich gelegenen Liefergebietes hat einen ausgedehnten Schelf aufgebaut, der im Unterdevon den Raum des gesamten Rheinischen Schiefergebirges einnahm und dabei Mächtigkeiten von 8000 bis 10000m erreichte. Ab dem Unterdevon setzte eine Krustendehnung am passiven Südrand von Avalonia ein, die durch submarinen Vulkanismus u.a. mit Trachyten und Rhyolithen belegt ist (Kirnbauer, 1991). Da die Dehnung nicht homogen erfolgte, entstanden Bereiche mit größerer Krustendehnung und Absenkung, die mit lokal bedeutendem Vulkanismus verbunden waren, sowie Bereiche mit geringer Krustenausdünnung und Absenkung.

Als Folge davon bildete sich im gesamten Rhenoherynikum eine komplizierte Topographie des Beckens mit entsprechender kleinräumiger Faziesverteilung aus. Im unmittelbaren Küstenbereich von Laurussia war eine schnell wechselnde, kontinental-brackische Fazies mit vielen kleinen Inseln verbreitet, deren Sedimentation von Flusssystemen aus dem Hinterland gesteuert wurde. In den nicht ständig überfluteten Zonen konnten sich frühe

Landpflanzen ausbreiten. Entsprechende Fossilfunde sind heute aus vielen Aufschlüssen im östlichen Belgien und in Deutschland bekannt (z.B. Schweitzer, 1983).

Die beginnende Schließung des rhenoherynischen Ozeans durch Annäherung Armorikas deutet sich in einem Liefergebietswechsel an. Die Abtragungsprodukte der rasch eingeebneten Kaledoniden im Norden wurden nun von turbiditischen Grauwackenschüttungen aus einem südlich gelegenen Liefergebiet abgelöst. Die Front der klastischen Sedimentation aus dem südlichen Liefergebiet erreichte im hohen Tournai das parautochthone Vorland und wanderte weiter nach Norden (Ricken et al., 2000). Im Namur glich die Sedimentationsrate die Absenkungsrate aus, womit die ausgeprägte Molassesedimentation in zumeist terrestrischer Fazies in die sogenannte variszische „Saumsenke“ eingeleitet wurde (Frank, 1994, 2000). Kohlebildung in dem nunmehr nur noch sporadisch marin beeinflussten Ablagerungsraum fand seit dem Namur C statt und reichte in den nördlichen Ausläufern bis ins Stefan. Im Verlauf des Westfal wurde für das Becken eine Abnahme der Subsidenzrate von 800 auf 200m/Ma berechnet (Süss, 1996). Von Süden nach Norden dünnt die abgelagerte Sedimentmächtigkeit des Namur und Westfal von etwa 5000m auf 3000m aus, da das Becken mit der aus Südwesten näherrückenden Faltungsfront des Orogens zunehmend flacher wurde. Insgesamt sind in den zyklisch sedimentierten Schichten etwa 300 Kohleflöze enthalten, die bis zu 5m Mächtigkeit erreichen (Drozdowski, 1993; Süss et al., 2001). Die Kohleflöze sind in zahlreichen Bohrungen im Zuge der Steinkohlenexploration durchteuft worden, so dass für die vorliegende Arbeit hervorragende Beprobungsmöglichkeiten bestanden.

### ***Saar-Nahe Becken***

Innerhalb des variszischen Gebirgsgürtels bildete sich ab dem Namur das Saar-Nahe Becken als spätorogenes intramontanes Transtensionsbecken mit einer charakteristischen Halbgrabengeometrie. Es liegt an der Nahtstelle zwischen Rhenoherynikum und Saxothuringikum und hat eine ungefähre Ausdehnung von 300km x 100km, ist aber weitgehend von Mesozoikum bedeckt, so dass ca. 100km x 40km des Paläozoikums anstehen (z.B. Littke et al., 2000).

Die Hunsrück-Südrandstörung an der Grenze zum Rhenoherynikum kontrollierte die Beckensubsidenz im Oberkarbon und Perm (Henk, 1993). Die maximale Absenkung des Beckens wurde dabei im Rotliegend erreicht. Schichtverluste werden innerhalb des Westfal und an der Grenze Westfal/Stefan angenommen, sind aber hinsichtlich der abgetragenen Mächtigkeiten nur schwer zu quantifizieren.

Nach initialer Sedimentation von mitteldevonischen bis unterkarbonischen marinen Karbonaten und Siliziklastika wurden – nach einem Hiatus im unteren Namur – vom Namur C bis zum Westfal A bis zu 10000m Sedimente abgelagert. Aufgrund der synsedimentären Verlagerung des Sedimentationsschwerpunktes von Südwesten nach Nordosten und der später nachfolgenden Erosionsphase in der Trias beträgt die erhaltene Mächtigkeit der Beckenfüllung etwa 6500m (Stollhofen, 1994). Kohlenflöze, die im Westfal sehr häufig sind, werden im Stefan und unteren Rotliegend immer seltener und geringmächtiger (Schäfer, 1986). Mit dem Oberrotliegend nahe des Grenzbereichs zwischen Unterperm und Mittelperm endet die Sedimentation innerhalb des Saar-Nahe-Beckens (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002). Aufgrund der Bohrungstätigkeit im Zuge des Steinkohlenbergbaus stand auch hier genügend Probenmaterial zur Verfügung.

#### ***Paläozoische Becken im östlichen Variszikum***

Aus geologischen Sammlungen der Bergakademie Freiberg konnten bei einem Besuch im Jahr 2000 Proben aus den verschiedenen ostdeutschen Becken des jüngeren Paläozoikums entnommen werden.

Eine Reihe von kontinentalen Sedimentationsräumen befinden sich im Osten Deutschlands im nördlichen Randbereich der variszisch konsolidierten Gebirgsaufbrüche Mitteleuropas bzw. am südlichen Rand des Mitteleuropäischen Beckens (Schneider et al., 1998; Seidel, 2003). Dazu zählen die Teilbecken des Thüringer Waldes, das Saale Becken, das Erzgebirge Becken und das Döhlen Becken. Sie entstanden in Form von Transtensionsbecken als Folge spätvariszischer Extensionstektonik. Charakteristisch sind die sehr mächtigen kontinentalen Vulkanite (vor allem Rhyolith), die an reaktivierten, variszischen und prävariszischen Störungszonen aufsteigen konnten.

Die Sedimentation begann teilweise bereits im frühen Molasse-Stadium des randlichen variszischen Gebirgsgürtels (paralische Frühmolasse von Hainichen und Doberlug; Gaitzsch, 1998), das im übrigen deutlichen Einfluss auf die tektonische Struktur der verschiedenen Ablagerungsbereiche hat. Überwiegend wurden jedoch Rotliegendesedimente in sehr wechselhafter Fazies als orogener Verwitterungsdetritus in die Becken geschüttet. Die Rotliegend-Formationen greifen an den Beckenrändern teilweise progressiv und diskordant auf ältere Abfolgen über. Häufig sind in die Sedimente, vor allem im unteren Bereich des Rotliegenden nahe der Karbon/Perm-Grenze, Kohleflöze eingeschaltet, z.B. innerhalb der Manebach Formation im Thüringer Wald, in der Wettin Subformation der nördlichen Saale Senke sowie in der Döhlen Formation des Döhlen Beckens. Im Erzgebirge Becken

wurden in zwei Kohlerevieren bei Zwickau und Lugau jahrhundertlang Kohlen des Westfal D aus bis zu 4,5m mächtigen Flözen abgebaut. Auch die Unterkarbonschichten bei Hainichen und Doberlug enthalten Kohlen, aus denen Proben gewonnen werden konnten.

### ***Paläozoische Becken im Zentralmassiv***

In der paläobotanischen Sammlung der Forschungsstelle für Paläobotanik sind sehr viele Proben aus diversen französischen Steinkohlerevieren vorhanden, u.a. aus paläozoischen Intramontanbecken des Zentralmassivs (Massif Central). Weitere Proben stammen aus Gelandearbeiten von J.W. Schneider und F. Körner (TU Freiberg).

In Frankreich erstreckt sich der ehemalige variszische Gürtel mehr oder weniger symmetrisch beiderseits vom alten cadomischen Block des nördlichen Armorikanischen Massivs. Im südlich gelegenen Zentralmassiv ist die jungpaläozoische Sedimentation durch die Entwicklung kontinentaler Becken in isolierten intramontanen Trögen gekennzeichnet (Feist et al., 1994). Die Beckenentwicklung dokumentiert die spätvariszische Extensionstektonik durch Krustenhebung auch in diesem südlichen Bereich des orogenen Gürtels. Das Zentralmassiv zeigt die typischen Merkmale des Kollisionsorogens mit Deckenbau, Metamorphose und granitischem Magmatismus. Es entstanden süd- bis südwestvergente, liegende Falten und Decken, nordeinfallende Überschiebungsbahnen, sowie flachliegende Transversalschieferungen und Foliationen. Spätkarbonische bis permische Extensionstektonik, begleitet von Granitintrusionen, kennzeichnet die spätorogene Entwicklung (Ledru et al., 1994). Vom Westfal bis ins obere Perm wurden detritische Sedimente mit wechselnden Anteilen aus Metamorphiten und Magmatiten der umgebenden variszischen Gebirgsketten auf dem exhumierten kristallinen Basement abgelagert.

Der Übergang der Sedimentation von einer grauen, fluviolakustrinen Fazies mit eingeschalteten Kohleflözen in eine dominierende Rot-Fazies mit Playa-Sedimentation im unteren Perm kennzeichnet den Wechsel von humiden zu semi-ariden Umweltbedingungen in Mitteleuropa. Vor allem im Lodève Becken mit einer der komplettesten kontinentalen Profile des europäischen Perm ist dieser Übergang im obersten Assel überliefert. Im Perm sind einige kontinentale Vulkanite eingeschaltet. Zu den beprobten Gebieten zählen außerdem die Becken von Autun-Epinac, Blanzay-Montceau, St. Affrique und Decize.

##### ***Midland Valley Schottlands und angrenzende Gebiete***

Das älteste in dieser Arbeit untersuchte Material stammt aus verstreut liegenden, fluviatilen und limnischen Einschaltungen silurischen Alters vom südlichen Rand des Midland Valley (Wellman & Richardson, 1993). Eine Übersicht über die Geologie des jüngeren Paläozoikums von Schottland mit Angaben zu diversen Lokalitäten findet sich in Cleal & Thomas (1995; s. auch Browne et al., 1999; Browne et al., 2002).

Das Midland Valley wie auch das im Norden Schottlands jenseits des Highlands Blocks befindliche Orcadian Basin stellten während des Devon bedeutende intramontane Senken innerhalb des Old-Red Kontinents dar, in die mächtige fluviatile (z.T. auch weitverbreitete limnische) Sedimente neben zwischengeschalteten Magmatiten abgelagert wurden. Ein großer Anteil der devonischen Floren stammt aus diversen Einzelaufschlüssen in den jüngeren Old-Red Sedimenten Schottlands.

Das Unterkarbon Schottlands ist von überwiegend kontinentaler Sedimentation alluvialer Fächer und von zyklischen deltatischen Ablagerungen in mehreren Depozentren von einem durch Subsidenz geprägten Grabensystem gekennzeichnet. Zwischengeschaltete marine Kalksteinbänder eignen sich als regionale Markerhorizonte, allerdings muss erwähnt werden, dass die Position der Devon/Karbon-Grenze (vgl. Browne et al., 2002) sowie die geologische Verbindungen zu den übrigen europäischen, nichtmarinen Sedimentationsbecken in dem entsprechenden Zeitraum weiterhin nicht genau bekannt sind. Praktisch alle regionalen geologischen Einheiten sind lithostratigraphisch bisher sehr ungenau definiert.

Die wichtigste Eigenschaft der unterkarbonischen Sedimentgesteine ist eine vertikale fazielle Abfolge hierarchischer Depositionszyklen innerhalb der klastischen Sequenzen. Vor allem das Visé Schottlands ist durch eine Vielzahl dünner Kohleflöze oder organisch reicher Sedimente (detritische Pflanzenfossilien) gekennzeichnet, die häufig als letztes Element einer progradierenden Sequenz eine Abfolge von fluviatilen Sandsteinen im Liegenden kappen. Solche terrestrischen Sedimente sind aufgrund der zumeist mächtigen quartären Bedeckung praktisch ausschließlich an den Küsten und an vereinzelt Taleinschnitten aufgeschlossen und konnten dort ausgiebig beprobt werden.

##### ***Svalbard***

Svalbard ist ein Archipel im nordwestlichen Bereich des Barentsschelfs, das durch Nord-Süd verlaufende Störungen in einzelne Terranes mit unterschiedlicher geologischer Geschichte getrennt wird (Gudlaugsson et al., 1998). Neben Material aus der Forschungsstel-

le für Paläobotanik standen Proben aus Geländearbeiten von K. Piepjohn (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) zur Verfügung.

Nach der kaledonischen Gebirgsbildung entwickelten sich im Devon im Nordwesten der heutigen Hauptinseln (Dickson Land) Riftstrukturen, die mit einer mächtigen Abfolge zu- meist kontinentaler Rotsedimente in Old-Red Sandstone Fazies gefüllt wurden (z.B. Aga et al., 1986). In die mächtigen Red-Bed Sedimente sind dunkle, grün-graue Sand- bis Siltsteine eingeschaltet, die häufig Pflanzenfossilien enthalten. Nach der svalbardischen Deformation im untersten Karbon lagerten sich während des höchsten Tournai und des Visé lokal Siliziklastika mit eingeschalteten Kohleflözen diskordant auf den schwach gefal- teten devonischen Sedimenten ab (Piepjohn et al., 2000).

### ***Moskauer Becken***

Aus dem Moskauer Becken (und einigen anderen Gebieten der osteuropäischen Plattform) sind einige Proben in der Forschungsstelle für Paläobotanik vorhanden.

Das Moskauer Becken ist ein kohleführendes, intrakratones Becken auf dem präkambri- schen Schild der Osteuropäischen Plattform. Aufgrund von unterschiedlichen tektonischen Bewegungen der Hochgebiete im Osten und Süden des Beckens bildeten sich innerhalb des Moskauer Beckens im Devon und Karbon mehrere unterschiedliche Faziesbereiche aus, in denen zunächst (bis zur Devon/Karbon-Grenze) überwiegend kontinuierlich marine Sedimente abgelagert wurden, ehe nach einer weiteren kurzzeitigen Transgression im Tournai das gesamte Becken bis ins höhere Visé durch differenzierte terrestrisch-lagunäre Sedimentation geprägt wurde (Reitlinger et al., 1996).

Eine Anzahl mächtiger, für Kohlen diesen Alters ungewöhnlich gering inkohlter Braun- kohleflöze (Vitrinitreflexion < 0,5%) sind in die feinklastischen Ablagerungen des Visé eingeschaltet. Die Stratigraphie des Moskauer Beckens wurde ursprünglich ohne Anleh- nung an westeuropäische Gliederungen vorgenommen. Inzwischen lassen sich die jeweili- gen stratigraphischen Einheiten mittels Palynologie und Mikrofauna recht gut korrelieren (z.B. Alekseev et al., 1996).

### 4.1.2 Laurentia

#### *Grönland*

Grönland gehörte im Paläozoikum plattentektonisch zu Laurentia und wird aus diesem Grund hier zusammen mit Nordamerika beschrieben.

Nach der Kollision von Baltika und Laurentia bildeten sich die Gebirgszüge der Grönländischen Kaledoniden im Osten der heutigen Insel. Im Devon und Karbon waren die Grönländischen Kaledoniden aufgrund eines orogenen Kollapses von Extensionstektonik geprägt, wobei nicht genau geklärt ist, in welchem Größenmaßstab die divergierenden Bewegungen zwischen dem ehemaligen Baltika und Laurentia stattfanden (Torsvik et al., 1996; Andersen, 1998). Sedimentakkumulation von terrestrischen Siliziklastika fand syntektonisch im Oberdevon und im Unterkarbon in einem System von westvergenten Halbgräben statt. Vereinzelt kommen dabei in den biostratigraphisch (Miosporen) korrelierbaren Ablagerungen des höchsten Devon bis ins Visé auf den einzelnen Inseln dünne Kohlelagen vor (Vigran et al., 1999).

#### *Appalachen, Illinois Becken*

Aus Nordamerika wurden Proben aus den Kanadischen und US-amerikanischen Appalachen und den Kohlebecken des Mittleren Westens (Illinois Basin) bearbeitet.

Mit Ausnahme der Atlantic Coastal Plain sind alle Appalachen-Provinzen Terranes, die im Paläozoikum während der takonischen, der acadischen sowie der Alleghany-Orogenese an Laurentia akkretiert wurden. Letztere stehen in enger genetischer Verbindung zur kaledonischen bzw. variszischen Orogenese in Europa mit vergleichbarer postorogener Vorland- und Intramontanbeckenentwicklung. Von Norden nach Süden können drei Zonen in den Appalachen unterschieden werden: Die durch jungpaläozoische Beckenbildung getrennten Newfoundland- und New Brunswick-New England (NBNE)-Segmente in den nördlichen Appalachen sowie das zentral-südliche Segment mit den Kohlerevieren im zentralen Teil des Appalachenbeckens (Hatcher, 1989).

Im Devon wurden in den Appalachen in mehreren zusammenhängenden Vorlandbecken westlich des acadischen Gebirges mächtige terrestrische Sedimente aus den Abtragungsprodukten des Orogens abgelagert. Dazu gehörten die teilweise marin beeinflussten Beckenfüllungen des Catskill-Vorlandbeckens, die heute an der Ostküste von New Brunswick und Quebec aufgeschlossen sind und diverse Ablagerungen zweier weiterer „clastic

wedges“ in West Virginia und New York, die eine reiche terrestrische Flora des Unter- und Mitteldevon enthalten (Mora & Driese, 1999; Griffing et al., 2000).

Im Oberkarbon begann der Aufstieg des Alleghany-Gebirges als Folge der Kollision des östlichen Teils von Laurentia mit Gondwana. Es bildeten sich analog zu den variszischen Vorlandbecken Europas Molassebecken im heutigen Westen der ehemaligen Kollisionszone, die siliziklastischen Detritus aus dem verwitternden Gebirge aufnahmen. In diesen laurentischen Vorlandbecken kam es zu zyklischer Sedimentation mit der Bildung mächtiger Kohleflöze (Chesnut, 1996). Im mittleren Westen der USA liegt eine ebenfalls von zyklischer Sedimentation geprägte, kohleführende Senke aus dem Oberkarbon, das Illinois Becken. Welche tektonischen Mechanismen zum Absenken dieses intrakratonen Beckens geführt haben, ist nicht genau geklärt. Zum einen lässt die zeitliche und räumliche Nähe zur Alleghany-Orogenese auf eine tektonische Beeinflussung aus dieser Richtung schließen (Kolata & Nelson, 1991), zum anderen gibt es Hinweise auf eine strukturelle Verbindung mit den sog. „Ur-Rocky Mountains“ (‘Ancestral Rocky Mountains’; McBride & Nelson, 1999) im südlichen Midcontinent.

#### **4.1.3 Gondwana**

##### ***Paraná Becken***

Südamerika gehörte während des Jungpaläozoikums zum Superkontinent Gondwana und stand damit in enger Beziehung zur geologischen Entwicklung im südlichen Afrika. Das Paraná Becken (Bacia do Paraná) im heutigen Brasilien und das Karoo Becken Südafrikas waren im Permokarbon Teil eines zusammenhängenden intrakratonen Beckenkomplexes im südwestlichen Randbereich Gondwanas und wiesen dadurch ähnliche klimatische und sedimentologische Bedingungen auf (Visser, 1997).

Im Oberkarbon und Unterperm verlief diese klimatische Entwicklung aufgrund des Einflusses der panafrikanischen Vereisung konträr zu derjenigen der heutigen Nordhemisphäre. Während im Oberkarbon auf der nördlichen Hemisphäre tropische bis subtropische Bedingungen dominierten, bildeten sich auf dem südlichen Teil Gondwanas mächtige glazigene Ablagerungen mit Diamiktiten, Konglomeraten und feinklastischen Rhythmiten. In die lithostratigraphisch definierten Einheiten des oberen Unterperm im Paraná Becken mit einer Mischfazies aus fluviatilen und marinen Sandsteinen sind in den Formationen der Guatá Gruppe mehrere bis zu 3m mächtige Kohleflöze eingeschaltet (Holz, 1999).

### ***Sydney Becken***

Australien gehörte während des Paläozoikums ebenfalls zu Gondwana. Während des Oberkarbon und Perm lag der Osten des heutigen Kontinents am aktiven Kontinentalrand von Gondwana. Die dazugehörige Subduktionszone war im Jungpaläozoikum nicht ortsfest sondern wanderte nach einer stabilen Phase im Unterkarbon während des Oberkarbons zunächst nach außen in den ehemaligen Akkretionskeil und gegen Ende des Perm wieder zurück in Richtung des Kontinents. Aufgrund der einhergehenden Kompressions-tektonik entwickelte sich ein Gebirgszug im heutigen New England Fold Belt (Hunter Bowen Orogenese) dessen Abtragungsprodukte in das Vorlandbecken des Sydney Becken eingetragen wurden (Li & Powell, 2001; Jenkins et al., 2002). Im Oberperm bildeten sich in diesem Vorlandbecken in kühl humidem Klima ausgedehnte Waldmoore, aus denen eine Vielzahl mächtiger Kohleflöze hervorging.

### ***Antarctica***

Eine Reihe von Proben, die aus Geländearbeiten in den Transantarctic Mountains stammen, wurden von der University of Kansas zur Verfügung gestellt (R. Serbet). Die Transantarctic Mountains trennen den Antarktischen Kontinent geologisch in einen östlichen kratonischen Bereich (East Antarctic Shield) und den im Westen durch stetige Akkretion von Terranen seit dem Paläozoikum gewachsenen Teil. Im Bereich der Victoria Group, die in einem Großteil der Transantarctic Mountains aufgeschlossen ist, befanden sich im Karbon und Perm Vorlandbecken (Victoria Basin, Transantarctic Basin), die in Richtung des Kratons vor einer orogenen Faltenzone im Bereich des ehemaligen Ross Orogens entstanden waren (Collinson et al., 1994; Isbell & Cúeno, 1996).

Während der panafrikanischen Vereisung, als Antarctica über den Südpol wanderte, sammelten sich mächtige glazigene Ablagerungen in den Vorlandbecken. Gegen Ende des Perm wurden die Becken mit fluviolakustrinen Siliziklastika gefüllt. In diese Sedimente sind bis nahe an die Perm-Trias Grenze Kohleflöze eingeschaltet, die analog zu den Sedimentationsbecken in Südafrika und Brasilien auf Waldmoorbildung in kühl gemäßigttem Klima zurück zu führen sind (Retallack & Krull, 1999). Problematisch ist hier wie bei allen kontinentalen Sequenzen Gondwanas im Übergangsbereich vom Perm in die Trias die geringe stratigraphische Auflösung.

## 4.2 Diverse Einzelproben

Neben dem Material aus oben genannten Regionen stammen insgesamt etwa 100 Proben aus einzelnen, sehr verschiedenen Lokalitäten des Jungpaläozoikums auf der ganzen Welt. Regionen, aus denen weniger als fünf Proben stammen, sind in Abbildung 9 nicht aufgeführt. Teilweise ist die exakte geographische Herkunft nicht bekannt, da häufig die Herkunft auf entsprechenden Sammlungsexemplaren nicht oder unleserlich vermerkt war. Ein Teil dieses Materials wurde von verschiedenen Einzelpersonen zugeschickt.

Herkunftsorte dieser Proben sind Venezuela, China, Tschechien, Mosambik, Simbabwe, Italien, Jordanien, Oman, Russland, Spanien, Türkei, Saudi-Arabien und Südafrika. Dazu kamen weitere einzelne Proben aus Deutschland und aus Großbritannien. Bei einer Reihe der älteren Sammlungsproben aus Deutschland ließ sich das stratigraphische Alter aus der taxonomischen Zuordnung der Proben ableiten.

## 5 Das Problem der stratigraphischen Einstufung

Eines der Hauptprobleme bei der korrekten Bewertung von Isotopensignalen diverser Proben aus dem terrestrischen Bereich ist die mangelhafte stratigraphische Einstufung kontinentaler Becken (nicht nur) des jüngeren Paläozoikums in global gültige geochronologische Zeitskalen. Der Kern dieses Problems liegt zunächst in der Tatsache, dass nur in mariner Fazies gelegene Profile zur Festlegung von Stratotypen herangezogen werden (Hedberg, 1976). Zur Korrelation pelagischer mit terrestrischen Profilen werden Hilfsstratotypen festgelegt, die jeweils bestimmte Elemente beider Faziesbereiche beinhalten. Diese fehlen jedoch in vielen Sedimentationsbecken. Im übrigen ist zu betonen, dass entsprechende Vorgaben der stratigraphischen Kommissionen bisher selbst für den rein marinen Bereich nicht erfüllt sind. Seit der erste GSSP (Global Stratigraphic Section and Point) 1972 festgelegt wurde (Chlupáč & Vacek, 2003) sind nicht einmal ein Drittel der phanerozoischen chronostratigraphischen Einheiten formal definiert (Vai, 2001).

Biostratigraphische Einteilungen terrestrischer Stufen sind durch das Fehlen kosmopolitischer Formen im Vergleich zum marinen Bereich für globale Korrelationen praktisch nicht geeignet. Allgemein basiert die terrestrische Stratigraphie des Paläozoikums überwiegend auf lithostratigraphischen Unterteilungen (Devon, Perm) oder der Biostratigraphie von Megafloren (Karbon, Perm), Mikrofloren (Devon), Vertebraten/-Trittsiegeln (Devon, Perm) oder auch Insekten (Perm) (z.B. Walliser, 1996; Erwin, 1996), die sich bis auf Mikrofloren für exakte Definitionen von Grenzprofilen nicht eignen.

Für die geologische Arbeit im terrestrischen Bereich muss häufig auf traditionelle regionale oder sogar lokale stratigraphische Einteilungen zurückgegriffen werden, die häufig die Mindestanforderungen an eine Zeitskala – möglichst exakte Datierung (Zeitfehler gering), hohe Auflösung (viele Zeitschritte) und weiträumige Anwendbarkeit – nicht erfüllen können (z.B. Young & Turner, 2000). Darüber hinaus folgen die Bezeichnungen der globalen chronostratigraphischen Einheiten den regionalen Originalstratotypen; diese Regionalstufen stimmen in ihrer Reichweite nicht immer mit den globalen Stufen überein. Dazu sei ein Beispiel aus dem Devon von Europa genannt: die Stufen des Gedinne, Siegen und Ems werden/wurden als regionale historische Klassifikation im oberen Unterdevon des Rheinischen Schiefergebirges genutzt; die global gültige Unterteilung in Lochkov, Prag, Ems folgt allerdings nicht mehr dieser Einteilung, die Untergrenze des Ems ist hier tiefer angesetzt. Dies führt dazu, dass bei der Zuordnung eines numerischen Alters für entsprechendes Probenmaterial aus der Bewertung der entsprechenden Literatur entnommen werden

muss, ob sich die Einstufung auf die globale oder die regionale Stufe bezieht. Bei Probenmaterial aus Sammlungsbeständen wurde in dieser Arbeit aus diesem Grund ein sehr konservativer Ansatz zur Festlegung eines numerischen Alterswertes angewendet, bei dem die Einstufung nur bis zur hierarchisch höchststehenden geochronologischen Einheit durchgeführt wurde.

Ein klassisches Beispiel für die ungenaue Einteilung terrestrischer Abfolgen ist außerdem das mitteleuropäische Unterrotliegende mit der sehr schwach definierten Stufe des Autun. Der entsprechende Stratotyp ist zum einen durch schlechte Aufschlussbedingungen und das Fehlen von durchgehenden Profilen im gesamten Autun-Becken gekennzeichnet. Zum anderen ist es praktisch nicht möglich, die obere und untere lithologische und paläontologische Begrenzung festzulegen (Broutin et al., 1999). Ebenso können die klassischen Einheiten des nachfolgenden Oberrotliegenden und Zechstein – Saxon und Thuring – als chronostratigraphische Einheiten nicht definiert werden. Zwar werden sie in Frankreich und teilweise auch in Tschechien und Polen, nicht jedoch in den Typusregionen Deutschlands zur regionalen Korrelation benutzt.

In den jeweiligen Ablagerungen sind Red-Beds weitverbreitet; problematischerweise enthalten diese fast keine verwertbaren Fossilien. Besonders Miosporen als die im Paläozoikum meistgenutzten terrestrischen Marker fehlen oder sind nur in eingeschalteten Grauseimenten erhalten. Ein Problem, das in ähnlicher Weise für die Fazies des devonischen Old-Red Sandstones gilt (s. Marshall & House, 2000).

Aus den obengenannten Gründen wird klar, weshalb z.B. die Zeitskala nach Harland et al. (1990) nicht in dieser Arbeit verwendet wurde. Auch die Neuzuordnung der numerischen Alter für die Stufengrenzen durch einfaches Übertragen der Alterswerte aus neueren Skalen verbietet sich: Abgesehen von der Tatsache, dass diese Zeittafel in wesentlichen Teilen der Biostratigraphie überholt ist, sind z.T. deutliche Fehler in der regionalen Beckenkorrelation enthalten. Beispielsweise reicht das Stefan in der Harland-Zeitskala bis an die Karbon/Perm-Grenze, wodurch das Unterrotliegende in Mitteleuropa fälschlicherweise ausschließlich auf das Unterperm beschränkt bliebe.

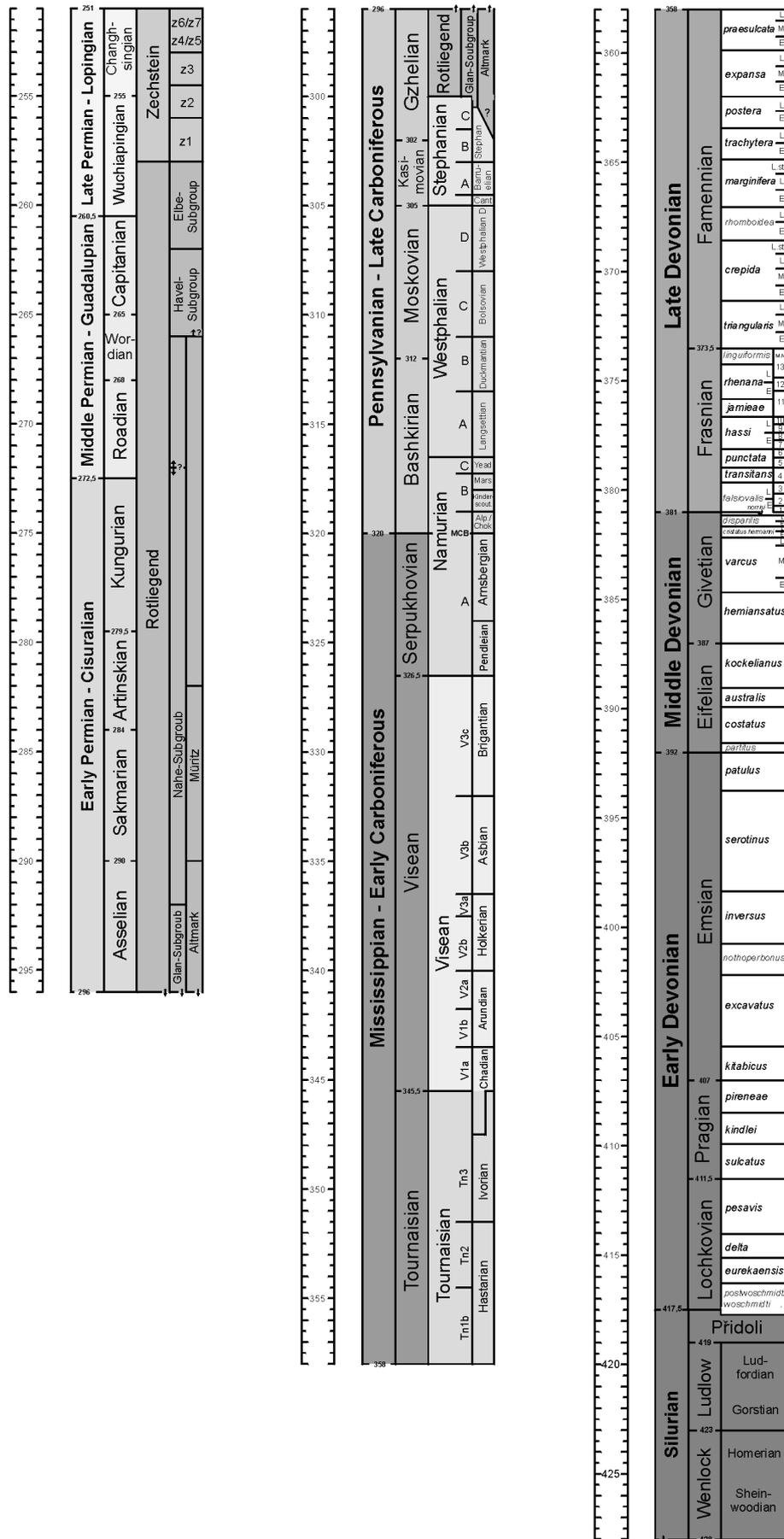
Die genannten Probleme führen dazu, dass es in kontinentaler Fazies nur in Ausnahmefällen möglich ist, Gesteine mit vergleichbarer Auflösung wie im marinen Raum stratigraphisch einzuordnen. Zumeist ist die Zuordnung nur bis auf Stufenbasis möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur solche Proben zur Analyse ausgewählt, deren stratigraphische Zuordnung auf maximal  $\pm 10$ Ma eingegrenzt werden konnte.

Die geochronologische Grundlage der vorliegenden Arbeit bildet die Stratigraphische Tabelle von Deutschland 2002 (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002). Darin sind ausgewählte Gesteinseinheiten Deutschlands in Relation zur globalen stratigraphischen Referenzskala dargestellt. Alle numerischen Alter beziehen sich auf diese Zeitskala (s. Abb. 11). Um alle in dieser Arbeit zusammengefassten Daten miteinander vergleichen zu können, war es unabdingbar, die stratigraphische Position der Probenentnahmepunkte möglichst korrekt festzulegen. Dabei ist es zunächst nicht entscheidend, welches exakte chronostratigraphische Alter eine Probe besitzt, vielmehr müssen die aus geographisch und geologisch sehr unterschiedlichen Einheiten stammenden Proben in eine relative Abfolge eingeordnet werden, welche die Positionen der Proben zueinander möglichst genau wiedergibt.

Allen Proben wurde ein numerisches Alter in Millionen Jahren mit vier Dezimalstellen (inkl. einer Nachkommastelle) zugeordnet, unabhängig von der Tatsache, dass keine Datierungsmethode in der Praxis entsprechende Absolutalter liefern kann. Dabei wurde ein konservativer Ansatz der Einstufung angewandt: Alle Proben aus einem Profil, dessen Ober- und/oder Untergrenze nicht bekannt waren, erhielten das mittlere Alter der nächsten übergeordneten geologischen Einheit, deren Alter bekannt ist. Zur Korrelation der lokalen Formationen mit den globalen Stufen wurden jeweils lokal gültige stratigraphische Tabellen verwendet.

Für die geologischen Einheiten Deutschlands konnte dafür die Stratigraphische Tabelle von Deutschland herangezogen werden. Für die Korrelation einer Reihe von kontinentalen Becken des Karbon und Perm Europas mit den global gültigen Stufen dienten die Schemata von J.W. Schneider und M. Roscher (Schneider & Roscher, 2001; sowie mündliche Mitteilung J.W. Schneider, 2003). Für diverse außereuropäische Abfolgen wurden nach Möglichkeit regionale stratigraphische Korrelationen benutzt.

Abb. 11: Numerische Alter in Ma und Stufengliederung der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland (STD) 2002 (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002).



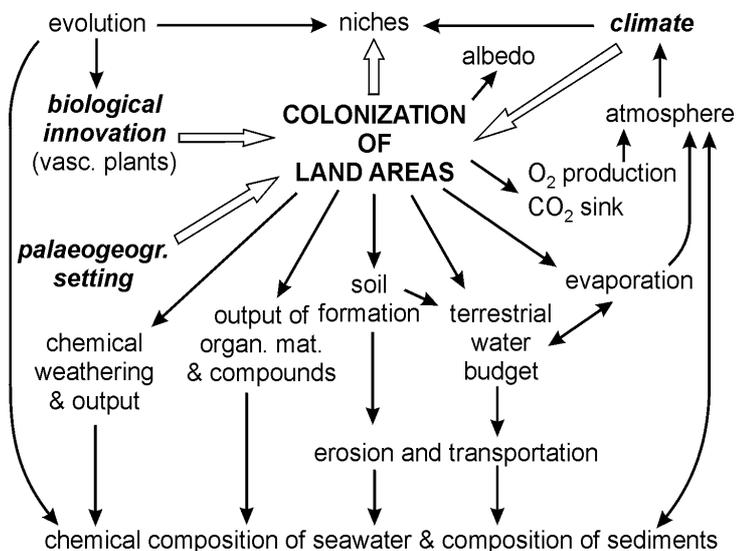
## 6 Evolution und biogeochemischer Kontext der Landpflanzen

Der Zeitabschnitt des Paläozoikums war durch dramatische Veränderungen in der Verteilung der Kontinente, der Entwicklung des Lebens und der Klimageschichte gekennzeichnet (für einen Überblick s. z.B. Condie & Sloan, 1998). Im Verlauf des jüngeren Paläozoikums vereinigten sich isolierte Kontinente zum Superkontinent Pangäa, wobei Meeresspiegelschwankungen und tektonische Ereignisse wichtige Steuerungsfaktoren der klimatischen Prozesse in der Geo-, Hydro-, und Atmosphäre waren (z.B. Barnes, 1999).

Im Devon erschienen die ersten terrestrischen Vertebraten und die Radiation der Tracheophyten fand statt. In der klimatischen Entwicklung begann sich der Übergang von einem Treibhausklima zu einem Eiszeitklima abzuzeichnen. Die nachfolgende permokarbene Eiszeit mit einer parallel dazu einhergehenden extensiven Akkumulation pflanzlicher Substanz in den tropisch-humiden und gemäßigten Klimazonen erreichte vermutlich ähnliche Ausdehnungen wie die quartären Vereisungen. Zusammenhängende Eisschilde und wahrscheinlich mehrere disperse Vereisungszentren waren auf der großen Landfläche von Gondwana vorhanden (Dickens, 1996; Visser, 1997; Hyde et al., 1999). Im Karbon erreichten die Landökosysteme zum ersten Mal in der Erdgeschichte eine Verbreitung, die der gegenwärtigen Situation entspricht. Die Biomasseakkumulation war trotz vermutlich geringerer Primärproduktion (Beerling & Berner, 2000) aber möglicherweise weit höher als heute (Beerling & Woodward, 2001).

Die im Karbon fast überall auf der Welt deutlich erkennbaren Hinweise auf zyklische Sedimentation in regionalem und globalem Maßstab wird auf verschiedene Gründe zurückgeführt (Izart et al., 2003). Eine Reihe von Autoren postulieren ein ausgeprägtes Monsunklima mit saisonalen Schwankungen der Niederschläge, die den Sedimenteintrag maßgeblich beeinflussten (Parrish, 1982; Kvale et al., 1994; Tabor & Montañez, 2002). Ein weiteres Charakteristikum von Pangäa war die exzessive Akkumulierung rotgefärbter kontinentaler Sandsteine, die auf weitverbreitete (semi-)aride Bedingungen hinweisen. Das für das kontinentale Jungpaläozoikum charakteristische lateral und vertikal rasch wechselnde Litho- und Biofaziesmuster wurde im Laufe des Perm zunehmend durch dieses interregional bis global uniforme Muster der Rotfärbung der Sedimente in den terrestrischen Environments abgelöst. Diese ungewöhnliche Form der Klimaentwicklung im Perm („peculiar nature“; Erwin, 1992) ist wohl den speziellen Bedingungen der ausgesprochenen paläogeographischen Kontinentalität anzurechnen.

Orogene Vorgänge sowie gegen Ende des Perm einsetzende Rifting-Prozesse führten zu lang anhaltendem Magmatismus und Vulkanismus, der am Ende des Perm mit Flutbasalten in Sibirien und im Himalaya kulminierte (Erwin et al., 2002). Im Zuge der Etablierung des Superkontinents Pangäa bildeten sich in einem zunehmend trockeneren Klima mächtige Evaporite (Crowley & North, 1991). Das Ende des Paläozoikums war geprägt durch das vermutlich dramatischste Aussterbeereignis der Erdgeschichte (Sepkoski, 1996). In engem Bezug zu den endogenen und exogenen Prozessen stand im jüngeren Paläozoikum die Ausdifferenzierung der marinen und die Entfaltung der terrestrischen Biosphäre mit einer Reihe evolutionärer Schlüsselentwicklungen. Die Besiedlung der Kontinente durch Landpflanzen bedeutete einen enormen Eingriff in die Ökosysteme auf der Erde mit nachhaltigem Einfluss auf die Verteilung aller Elemente inklusive der verschiedenen Isotope in den neu etablierten Nährstoffkreisläufen (Abb. 12). Mit der Besetzung der neuentstandenen ökologischen Nischen waren im Laufe des Paläozoikum alle Baupläne verwirklicht. In den letzten 250 Millionen Jahren war die Evolution im wesentlichen auf die Optimierung und Variation der Baupläne begrenzt (Erwin, 1992; Walliser, 1996; Raven, 1998b; Berner, 2001a).



**Abb. 12:** Fließdiagramm zu Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre, Biosphäre und Geosphäre nach Einsetzen der Festlandsbesiedlung durch Pflanzen (aus Walliser, 1996).

### 6.1 Evolutionäre Schritte

#### 6.1.1 Entwicklung der frühen Landpflanzen

Der genaue Zeitpunkt der Festlandsbesiedelung durch höhere Pflanzen ist unbekannt, es gibt allerdings deutliche Hinweise, dass lange vor den Embryophyten im Proterozoikum (Shear, 1991; Horodyski & Knauth, 1994; Gutzmer & Beukes, 1998; Prave, 2002) – möglicherweise bereits im Archaikum (Watanabe et al., 2000; Rye & Holland, 2000) – Organismen auf das Festland überwechselten und dort in Süßwasserseen verbreitet waren. Der heutige Einfluss von Cyanobakterien und Algen auf die Verwitterung von Gesteinsoberflächen etwa in Spalten und Klüften mit entsprechendem Entzug von CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre ist in einigen Studien diskutiert worden (Vestal, 1993; Walton, 1993; Wynn-Williams, 1993; s. auch Boucot & Gray, 2001) und dürfte im Präkambrium mit der Entwicklung flacher Rohböden in ähnlicher Weise abgelaufen sein. In Form von Flechten, als einer Symbiose aus Cyanobakterien als Photobionten und einem Mycobionten der Zygomyceten (Glomales) gab es entsprechende Vorgänge auch während des Paläozoikums (Taylor et al., 1997). Für die höheren Landpflanzen wird aufgrund von phylogenetischen Studien eine monophyletische Abstammung aus Vorgängern der rezenten Charophyten favorisiert, wobei ökologische Vergleiche mit rezenten Gruppen eine Herkunft aus dem Süßwasser wahrscheinlich erscheinen lassen (Doyle, 1998).

Anhaltspunkte aus der Molekularbiologie („Molekulare Uhr“) bezüglich der ersten echten Grünpflanzen an Land geben keine übereinstimmenden Werte für den zeitlichen Ursprung der Embryophyten. Heckman et al. (2001) fanden für den ersten gemeinsamen Vorfahren aller Landpflanzen ein Alter von etwa 700 Ma, was weit vor den frühesten fossilen Nachweisen liegt, während Sanderson (2003) in einem alternativen Ansatz einen ordovizischen Ursprung ermittelte. Das Hauptproblem bei der zeitlichen Einordnung des ersten Embryophyten liegt sicherlich in der fehlenden fossilen Überlieferungsfähigkeit der in Frage kommenden Bautypen.

Den ersten sicheren fossilen Hinweis auf Embryophyten haben disperse Sporen aus dem mittleren Ordovizium (Llanvirn) geliefert (Strother et al., 1996; Wellman & Gray, 2000). Da in allen Epochen der Erdgeschichte ab dem Silur Sporen in flachmarinen Sedimenten weitverbreitet sind, scheint ein phanerozoisches Auftreten der höheren Landpflanzen die wahrscheinlichere Alternative zu sein. Wellman et al. (2003) haben den ersten deutlichen

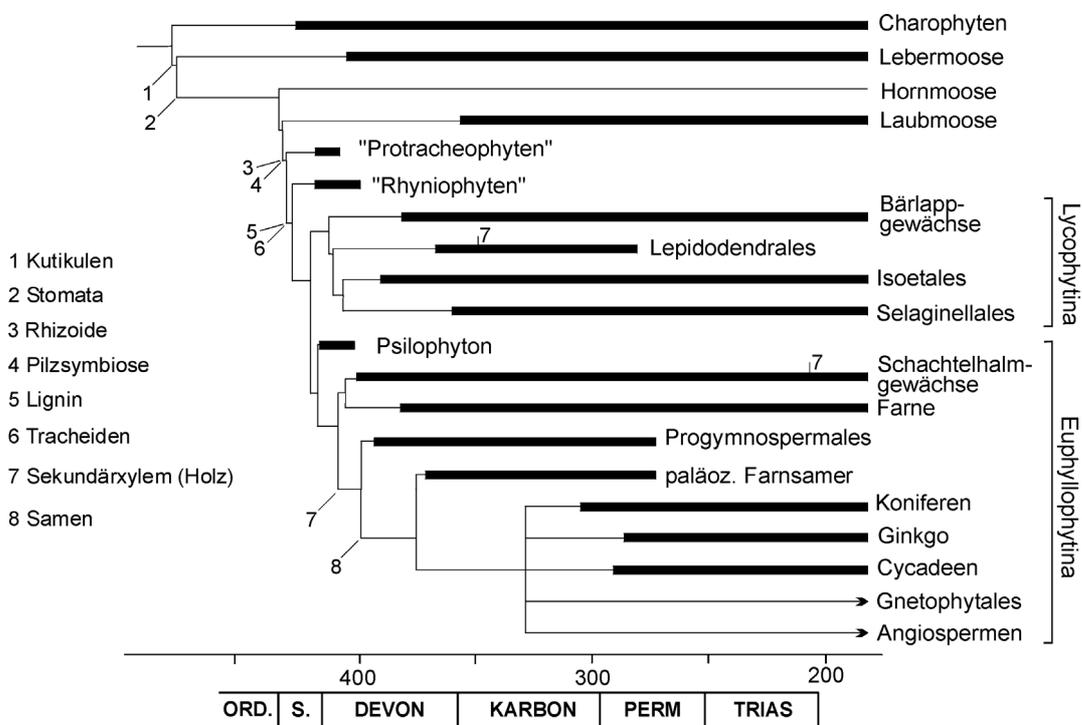
Nachweis für die tatsächliche terrestrische Natur der Sporen des Altpaläozoikums gefunden. Sie dokumentierten winzige Reste von Sporangien mit anhaftenden Tetraden und Dyaden in Mittelordovizischen Sedimenten aus Oman. Die Struktur der Sporenwände scheint darauf hinzudeuten, dass diese ersten Bryophyten nahe Verwandte der heutigen Klasse der Marchantiopsida (Lebermoose) waren; ein Befund, der mit molekularbiologischen Erkenntnissen aus dem Vergleich von Mitochondrien-DNA übereinstimmt (Qiu et al., 1998; aber s. Nickrent et al., 2000). Damit wird die Vermutung bekräftigt, dass die Bryophyten paraphyletisch in Bezug auf die Tracheophyten sind (Kenrick, 2000).

Es kann als gesichert gelten, dass die höheren Landpflanzen in einen Lebensraum vordrangen, der bereits von Bakterien und Protisten (Horodyski & Knauth, 1994), Algen (Graham, 1993), Flechten (Taylor et al., 1997) und Pilzen (Redecker et al., 2000) besiedelt war. Um unter den besonderen Bedingungen des Festlands Fuß fassen zu können, waren für die ersten höheren Landpflanzen eine Reihe von ökophysiologischen Anpassungen auf dem Weg zu den Tracheophyten nötig. Die vielzitierte „Eroberung“ des Festlands kann vielmehr als Eroberung des Luftraums durch Homoiohydrie – Stabilisierung des Wasserverbrauchs in internen Regelkreisläufen – verstanden werden (Raven, 1977). Die wesentliche Einschränkung bestand für die frühen Pflanzen im dehydrierenden Effekt der Atmosphäre, also in der Beschränkung der Wasserverfügbarkeit (Jeffrey, 1962; Gray, 1984). Daneben mussten die ersten Festlandsbesiedler die mutagene Wirkung von hoher UV-Strahlung sowie heftige, schnelle Temperaturwechsel ausgleichen können (Raven, 2000). Als die wesentlichen anatomischen und biochemischen Anpassungen können folgende Neubildungen gelten:

- Kutikulen als Schutz vor Verdunstung.
- Stomata und Interzellularen zum Wasser- und CO<sub>2</sub>-Austausch.
- Festigungs- bzw. Stützgewebe.
- Leitgewebe zum Transport von Wasser und Assimilaten.
- Biochemikalien gegen Strahlung, Herbi-/Detritivoren und Pathogene (Entwicklung von Flavonoiden, Terpenen).

Zu der Definition einer erfolgreichen Besiedlung des Festlands gehört außerdem die genetische Kontinuität, das heißt eine echte „Landpflanze“ kann als photosynthetischer Eukaryot mit der Fähigkeit zum individuellen Überleben und der sexuellen Fortpflanzung an Land definiert werden (Niklas, 1997). Es mussten also Organe mit erhöhter Unabhängig-

keit von wassergebundener Reproduktion entwickelt werden (Remy et al., 1993; Renzaglia et al., 2000). Hinzu kamen folgende Eigenschaften oder Komponenten, deren erstes Auftreten bezüglich der fossil fassbaren phylogenetischen Gruppe nicht in jedem Fall klar ist: Echtes Xylem (Sperry, 2003), Lignin (Cooper-Driver, 2001; Boyce et al., 2003), dominanter Sporophyt im Generationswechsel sowie verzweigter Sporophyt mit mehreren Sporangien, Proliferation eines mehrschichtigen Apikalmeristems (Remy & Hass, 1996; Graham et al., 2000), Wurzeln bzw. funktionell ähnliche Organe (Raven & Edwards, 2001; Gensel et al., 2001), Symbiose mit Pilzen bzw. Parasitismus (Remy et al., 1994; Read et al., 2000). Das phylogenetische Auftreten einiger Anpassungen ist in Abbildung 13 dargestellt.



**Abb. 13:** Phylogenie der Landpflanzen mit den hypothetischen Verwandtschaftsverhältnissen und Evolution wichtiger Eigenschaften (Phylogenie nach Kenrick & Crane, 1997; Doyle, 1998; Judd et al., 2002). Breite Linien geben das Erscheinen in der fossilen Überlieferung an. Weitere Daten aus Hilton (1998); Wellman & Gray (2000); Gensel et al. (2001); Raven & Edwards (2001); Wellman et al. (2003); s. auch die Übersicht in Cleal & Thomas (1995).

Die kleinwüchsige Grundform *Cooksonia* aus dem mittleren Silur (Wenlock) kann als erste höhere Landpflanze angesehen werden, wobei einschränkend erwähnt werden sollte, dass die phylogenetischen Beziehungen und morphologischen Aspekte der frühesten, einfach gebauten Landpflanzen nicht übereinstimmend geklärt sind, u.a. weil der Organisati-

onsplan dieser Pflanzen nicht streng determiniert war. Die intraspezifische Unterscheidung des Phänotyps der frühen ontogenetischen Stadien von der späten individuellen Erscheinungsform ist vor allem bei der häufig auf Pioniervegetation beschränkten Besiedlung nicht immer klar (Banks, 1975; Edwards & Edwards, 1986; Fanning et al., 1992; Edwards, 1993; Edwards & Wellman, 2001; Habgood et al., 2002; vgl. Abb. 13). Cooksonia und verwandte Taxa sind jedoch nicht die direkten Vorfahren der heutigen Pflanzen, da die künstlich zusammengestellte Gruppe der „Rhyniophyten“ (Banks, 1975) bereits im Devon vollständig ausgestorben war.

Drei Schritte der Landpflanzenevolution sind von entscheidender Bedeutung für den Einfluss auf den Kohlenstoffkreislauf:

- Einbau von Lignin mit der Folge einer reduzierten Zersetzungsanfälligkeit.
- Baumförmiger Wuchs mit zunehmender Durchwurzelung des Bodens sowie Akkumulation von Kohlenstoff in der Pflanze.
- Fortpflanzung über Samen, wodurch die Ausbreitung ins Hinterland möglich wurde.

### 6.1.2 Lignin

Der nächste biogeochemisch generell bedeutende Aspekt der Landpflanzenevolution im Devon betrifft die Entwicklung von biochemischen Stoffen im Pflanzenkörper, welche die Zersetzung des Pflanzenmaterials erschwerten und neben der neuartigen Biomasseproduktion dazu beitrugen, den Kohlenstofffluss in die Sedimente zu erhöhen. Maßgeblich für diese schützende Eigenschaft ist vor allem das komplexe Heteropolymer Lignin, dessen Eigenschaften im Folgenden eingehend erläutert werden sollen.

Lignin ist – nach Zellulose – das zweithäufigste Biopolymer in Landpflanzen, mit einem Anteil am organischen Kohlenstoff der Biosphäre von etwa 30%. Es besteht überwiegend aus den drei Phenylpropanderivaten Coniferyl-, *p*-Coumaryl- und Sinapylalkohol, die sich zu einem dreidimensionalen Gitter vernetzen (Boerjan et al., 2003). In rezenten Pflanzen dient Lignin vor allem zur Stützung des Wasserleitgewebes und ist dort für die Verholzung des Xylems verantwortlich. Die dem Wassertransport und der Festigung des Vegetationskörpers dienenden Zelltypen verholzen, indem Lignin in die interfibrillären Räume der Zellwand eingelagert wird und sich dort mit den polymeren Kohlenhydraten (Zellulose, Hemizellulose) der Zellwand verbindet, wodurch die Zellwände wasserdicht werden.

Die auf diese Weise verholzten Wände statten die Zellen mit einer extrem hohen mechanischen Festigkeit aus, insbesondere gegen Druckbelastung, was jedoch gleichzeitig mit einem gewissen Verlust an Elastizität verbunden ist.

Lignin ist durch eine hohe Resistenz gegen Oxidation und Biodegradation geprägt. Mehrere spezifische Eigenschaften bedingen diese außerordentliche Resistenz (Robinson, 1996): Lignin ist unlöslich in Wasser; seine Makromoleküle sind zu groß, um Zellmembranporen passieren zu können, weshalb sie nur über extrazelluläre Enzyme angegriffen werden können. Die einzelnen monomeren Komponenten sind toxisch und repolymerisieren wenn sie getrennt werden, weshalb spezifische Enzyme, anders als bei der Depolymerisierung etwa von Proteinen und Polysacchariden, sich nicht zum Aufbrechen der einzelnen Baukomponenten eignen. Zwar können einzelne Teile des Lignin-Moleküls, z.B. randständige Methylgruppen, von einigen Bakterien metabolisiert werden, aber Lignin als makromolekulare Einheit ist gegen solche Angriffe mehr oder weniger inert. Lignin kann also von den meisten Organismen mit Ausnahme einiger Pilze (v.a. Basidiomyceten) praktisch nicht abgebaut werden (Hatakka, 2001). Diese Eigenschaft hat die organische Zersetzung von Pflanzenmaterial im Paläozoikum deutlich verringert und den Nettotransport von Kohlenstoff in die Sedimente verstärkt.  $C_{org}$  sammelte sich in den Sedimenten schneller als die Verwitterung im Karbonat-Subzyklus den Vorrat an  $CO_2$  in der Atmosphäre wieder auffüllen konnte.

### 6.1.3 Bäume und Wurzeln

Die Hauptphase der Radiation früher Tracheophyten in unterschiedliche ökophysiologische Nischen als Vorbedingung des insbesondere für den Einfluss auf die geochemischen Kreisläufe so bedeutenden Größenwachstums begann vermutlich im Unterdevon oder ausgehenden Silur (Edwards & Wellman, 2001). Vorbedingung für ein Wachstum in die Höhe war zunächst die Entwicklung des sekundären Dickenwachstums (Rowe, 2000). Gegen Ende des Givet waren mittelgroße Bäume und Strauchformen mit verholzter Primärachse und bevorzugt apikalem Längenwachstum in verschiedenen Gruppen entstanden. Dazu gehörten die Cladoxylalen (z.B. Pseudosporochnus), diverse aneurophytale Progymnospermen (z.B. Rellimia und Tetraxylopteris) und archaeopteride Progymnospermen (z.B. Archaeopteris und Svalbardia; Gensel & Andrews, 1984).

Archaeopteris gilt als ältester moderner Baum und bildete die ersten Wälder, die eine Verbreitung von den tropischen bis in die borealen Paläobreiten erreichten. Die Archaeop-

teriden stellten die größten Landpflanze des Devon mit Höhen von bis zu 40m bei einem Stammdurchmesser von mindestens 1,5m (Beck, 1981; Meyer-Berthaud, 2000).

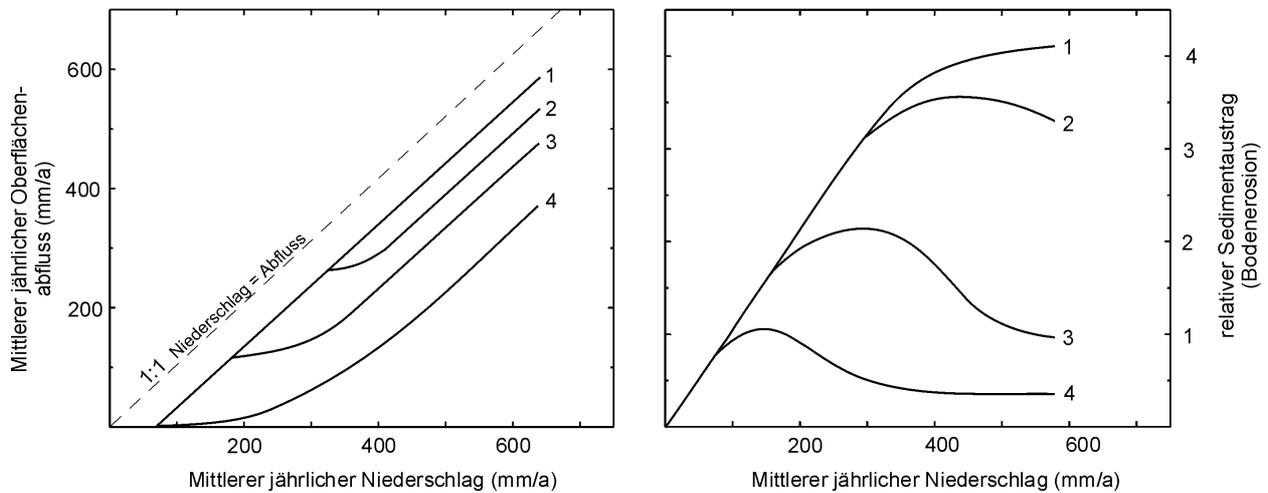
Die Evolution der frühesten Wurzelsysteme ist nur in Ansätzen bekannt; dabei gibt es sichere Hinweise auf rhizoide Strukturen von verschiedenen kleinwüchsigen Pflanzen des Unterdevon (s. Übersicht in Gensel et al., 2001) und bereits auf VA-Mykorrhizae (vesikulär-arbuskuläre M.; Remy et al., 1994; Wilkinson, 2001). Frühdevonische Pflanzen waren axial organisiert; die dem Substrat aufliegenden oder die Pflanze im Substrat verankern- den Organe trugen die rhizoiden oder wurzelartigen Organe, wobei primäre und sekundäre Bildungen zu unterscheiden sind. Die Bedeutung der Sedimentverankerung durch Flachwurzler und Bäume ist in Abbildung 14 dargestellt.

Eine einfache Übersicht zur Entwicklung der Wurzeln zeigt Abbildung 15. Lebende Wurzeln hatten Anteil an der Humusbildung im Substrat und an der Wasserleitung vom Boden in oberirdische Pflanzenteile. Auf dem umgekehrten Weg wurden Stoffwechselprodukte in das Substrat geführt, wozu vor allem organische Säuren, Chelate und als Ionenaustauschprodukt  $\text{H}_3\text{O}^+$  zählen. Diese Säuren erhöhen die chemische Verwitterung (Griffiths et al., 1994; Moulton & Berner, 1998; Moulton et al., 2000). Tote Wurzeln hinterlassen nach ihrem Zerfall ein Porensystem im Boden, womit Durchlüftung des Bodens und Wasserleitung in den ehemaligen Wurzelbahnen ermöglicht werden. Durch den Zerfall der Organik können weitere minerallösende Huminstoffe in das Substrat eingebracht werden. Daneben dient das organische Material als Nahrungsgrundlage von Detritivoren im Boden, deren Respiration eine  $\text{CO}_2$ - angereicherte Atmosphäre im Boden erzeugt.

Dies alles hat den Effekt  $\text{CO}_2$  in das Substrat zu bringen und dessen Kontaktzeit mit dem Gesteinskörper zu erhöhen. Ein Vorgang der in diesem Zusammenhang als biologische  $\text{CO}_2$ -Pumpe bezeichnet wird (Raven & Edwards, 2001; Lucas, 2001).

Höchstwahrscheinlich hat auch die Ausbildung einer echten Rhizomsphäre durch symbiotische Kooperation zwischen Pflanzen und Pilzen (Mykorrhiza) maßgeblich zur Effektivität der  $\text{CO}_2$ -Pumpe beigetragen (Cooper, 1984; Knoll & James, 1987). Hinzu kommt der Einfluss der Durchwurzelung als Schutz gegen mechanische Abtragung, sowie in Zusammenarbeit mit der Tonmineralbildung die Rückhaltung von Feuchtigkeit nach Niederschlägen (z.B. Schumm, 1968; Abb. 14). Die in der Arbeit von Schumm geringer eingeschätzte Beeinflussung des Oberflächenabflusses vor dem Auftreten von Gräsern dürfte in einer Unterschätzung der bodenbedeckenden Flora in den älteren Phasen der Landpflanzenentwicklung begründet liegen. Sicher war bereits im Paläozoikum eine flächig ausge-

breitete, niedrige Pflanzendecke vorhanden, die das Sediment verankerte (LePage & Pfefferkorn, 2001).

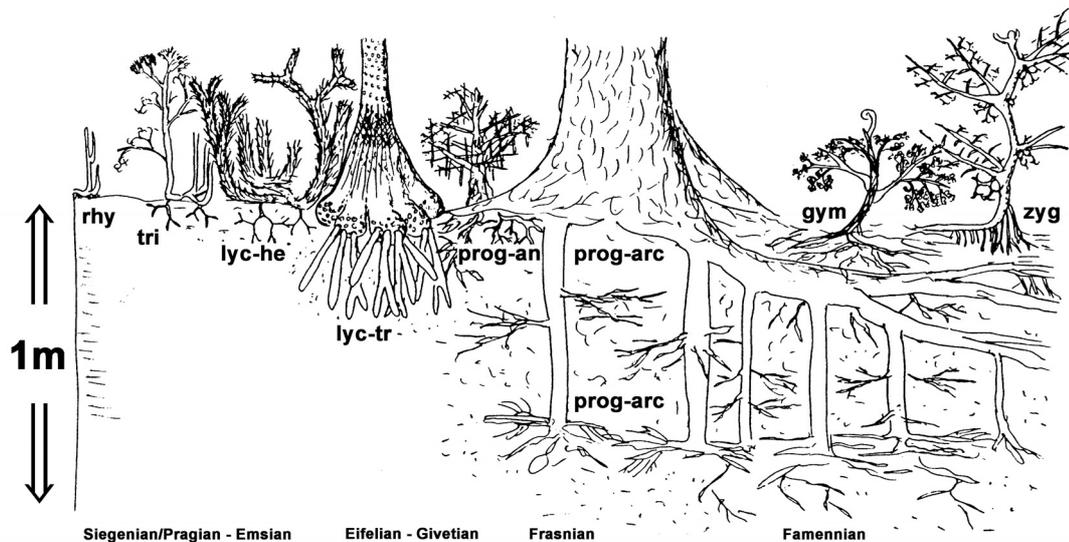


**Abb. 14** : Zusammenhang zwischen Landpflanzenentwicklung und Oberflächenabfluss bzw. Sedimentaustrag. 1) Vor dem Auftreten terrestrischer Vegetation 2) Nach Auftreten früher Landpflanzen 3) Nach Auftreten von Koniferen und Angiospermen 4) Nach Auftreten von Gräsern (n. Schumm, 1968; verändert).

Stauende Feuchtigkeit auf Verwitterungsböden erleichterte es wiederum den homoiohydrischen Pflanzen des Devons zwischen unregelmäßigen Regenfällen ihre vollen Lebensfunktionen inklusive Biomasseproduktion beizubehalten; ein evolutiver Vorteil gegenüber den primitiven poikilohydrischen (wechselfeuchten), Trockenheit lediglich im Ruhezustand tolerierenden Pflanzen. All dies waren Faktoren, durch deren Einsetzen die chemische Verwitterung länger und intensiver stattfinden konnte.

Im Zusammenhang mit der Ausbreitung von Wäldern steht die extensive Ausdehnung von kohleproduzierenden Waldökosystemen in tropischen und kühl gemäßigten Klimazonen, vor allem in den Florenprovinzen von Euramerika (Laurasia) und Gondwana sowie Cathaysia (Bestougeff, 1980; Ronov, 1982; DiMichele, 2000).

Obschon die terrestrische Nettoprimärproduktion im ausgehenden Paläozoikum möglicherweise niedriger war als heute (Beerling & Woodward, 2001) kam es in ausgedehnten Tieflandbecken, die sich vor den aufsteigenden Gebirgszügen bildeten, sowie auf den kontinentalen Flachsellen gleichwohl zu verstärkter Ablagerung von terrestrischem bzw. terrigenem organischen Kohlenstoff. Dieser war einer schnellen Verwitterung und somit dem kurzzeitigen Kohlenstoff-Kreislauf entzogen.

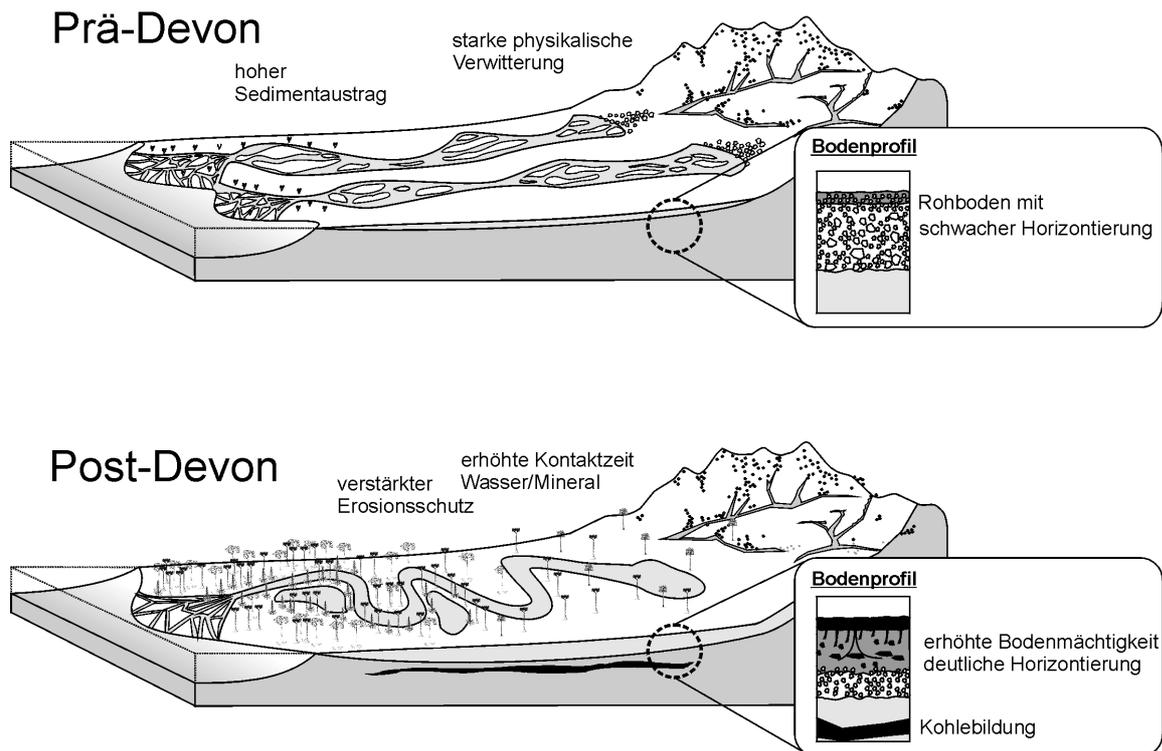


**Abb. 15:** Zunahme der Durchwurzelungstiefe im Verlauf des Devon (aus Algeo et al., 2001). Abkürzungen: rhy, Rhyniophyten; tri, Trimerophyten; lyc-he, krautige Lycopsiden; lyc-tr, frühe baumförmige Lycopsiden; prog-an, aneurophytale Progymnospermen; prog-arc, archaeopteride Progymnospermen; zyg, Zygoteriden; gym, frühe „Gymnospermen“.

#### 6.1.4 Samen

In die gleiche Richtung bezüglich der Einflussnahme auf die CO<sub>2</sub>-Regulierung geht ein anderer für die Radiation der Landpflanzen ganz wesentlicher Evolutionsschritt: die Reproduktion über Samen. Diese Neuerung hat die Landpflanzen von der Abhängigkeit von externer Wasserverfügbarkeit befreit, die in den bisherigen Pflanzentypen mit weniger komplexen Reproduktionszyklen weitgehend notwendig war. Sie ermöglichte das Wachstum und Überleben des Gametophyten, die Reifung der Eizelle und die frühe Entwicklung des Sporophytenembryos (Beerbower et al., 1992). Die Entfaltung dieses speziellen Reproduktionszyklus ermöglichte die opportunistische Ausbreitung in bisher nicht oder nur episodisch besiedelte Ökosysteme des Hinterlands (vgl. Abb. 16). Die überlieferten Hinweise auf Hinterlandflora nicht nur des Devons sondern auch des Karbons sind äußerst spärlich, obwohl die Existenz einer Hinterlandflora zumindest für das Karbon aus den palynologischen Spuren hervorgeht (Leary, 1975).

Heterosporie kann bis ins Mitteldevon zurückverfolgt werden (Andrews et al., 1974). Die ersten echten Samen traten in verschiedenen Pflanzen des mittleren Famenne auf (*Elkinsia polymorpha*, *Moresnetia zalesskyi*; *Dorinnotheca strelii*; s. Übersicht in Hilton, 1998), aber erst nach dem Kollaps der Progymnospermenwälder am Ende des Devon erreichten sie eine große Verbreitung (Rothwell & Scheckler, 1988).



**Abb. 16:** Änderungen im hydrologischen Kreislauf und den pedogenen Verwitterungsprozessen als Folge der Radiation der Landpflanzen (n. Algeo et al., 2001; verändert).

## 6.2 Der biogeochemische Kontext der Landpflanzenentwicklung

### 6.2.1 Klimatische Aspekte der Landpflanzenentwicklung

Der Bedeutung von Kohlendioxid als Treibhausgas für die klimatische Entwicklung der Erde wird heute vor allem auch in Hinblick auf die anthropogene Beeinflussung des rezenten Klimas als maßgeblich angesehen (s. Houghton et al., 2001). Der Einfluss des  $\text{CO}_2$  dürfte im Paläozoikum ähnlich gewesen sein und lässt sich sicher nicht von der Hand weisen. Es sollte aber erwähnt werden, dass es auch Hinweise auf eine weniger ausgeprägte Kopplung von  $\text{CO}_2$  und Klima gibt. Veizer et al. (2000; s. auch Cowling, 1999) beschreiben eine mögliche Entkopplung von Klima und Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre während des Phanerozoikums. Alternativ postulieren Shaviv & Veizer (2003) einen galaktischen Einfluss auf die Klimaentwicklung in der Erdgeschichte.

Daneben ist der Einfluss des Wasserkreislaufs auf das globale Klima – direkt oder über die Beeinflussung des Kohlenstoffkreislaufs bzw. beides – möglicherweise zu gering eingeschätzt worden (Broecker, 1997). Dieser Punkt ist weiterhin Gegenstand der Diskussion

(Kump, 2002). Auch aus diesem Blickwinkel ist allerdings die Landpflanzenentwicklung ein maßgeblicher Faktor im Zusammenspiel der globalen Kreisläufe, denn die Wirkung aller genannten Aspekte der Landpflanzenentwicklung war nicht nur auf den Kohlenstoffkreislauf beschränkt, sondern hatte auch über die Verwitterung hinaus Einfluss auf den Wasserkreislauf (Algeo et al., 2001; Pierrehumbert, 2002). Dabei geht es zum einen um die Bedeutung der Evapotranspiration für das schnelle Recycling des Wassers. Zum anderen war die Rolle der Vegetation eine mechanische mit der Erhöhung der Oberflächenunebenheit über der Vegetationsdecke („surface roughness“) und damit einer Veränderung der Aerodynamik an der atmosphärischen Grenzschicht („atmospheric boundary layer“), wodurch wiederum die Formation von Wolken und das generelle Mikroklima der Habitate verändert wurden (Gat et al., 1985; Gat, 1998). Bei der Betrachtung der Folgen von Klimaveränderungen im Paläozoikum schließt sich anscheinend der Kreis: Massenaussterbeereignisse, wie sie beispielsweise im späten Oberdevon (Frasne-Famenne-Event), an der Devon-Karbon Grenze und an der Perm-Trias Grenze aufgetreten sind, wurden sicherlich von klimatischen Änderungen beeinflusst (z.B. globale Abkühlung) und waren letztlich auch von den Landpflanzen wesentlich beeinflusst, die selbst wiederum von den Aussterbeereignissen betroffen waren (Walliser, 1996).

### **6.2.2 Veränderung der Atmosphärenzusammensetzung im Paläozoikum**

Als Konsequenz aller Faktoren der Landpflanzenentwicklung wird von einigen Autoren ein reduzierender Einfluss auf den CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre angenommen, möglicherweise mit der Konsequenz einer globalen Abkühlung, die in einem Übergang aus dem silurisch-devonischen Treibhausklima in ein permokarbones Eiszeitalter Ausdruck fand (Schwartzman & Volk, 1989; Frakes et al., 1992; Retallack, 1997; Algeo & Scheckler, 1998; Algeo et al., 2001; Berner, 1998, 2001a; vgl. Abb. 17).

Daneben wurde auch ein gleichzeitiger Anstieg von O<sub>2</sub> in der Atmosphäre während des Jungpaläozoikums postuliert (Lasaga, 1989; Berner & Canfield, 1989; Berner 2001b; Lenton & Watson, 2000).

Unabhängig von Modellierungsansätzen (Berner 2001b; Berner et al., 2003) deuten Studien zur Tierphysiologie ebenfalls auf eine Erhöhung des O<sub>2</sub> in der permokarbonen Atmosphäre hin. Nach Graham et al. (1995) und Dudley (2000) kann das beobachtete Größenwachstum („Gigantismus“) im Karbon bei diversen Insektengruppen und anderen Arthropoden (Protodonata, Ephemeroptera, Palaeodictyoptera, Diplura, Thysanura, Diplopoda,

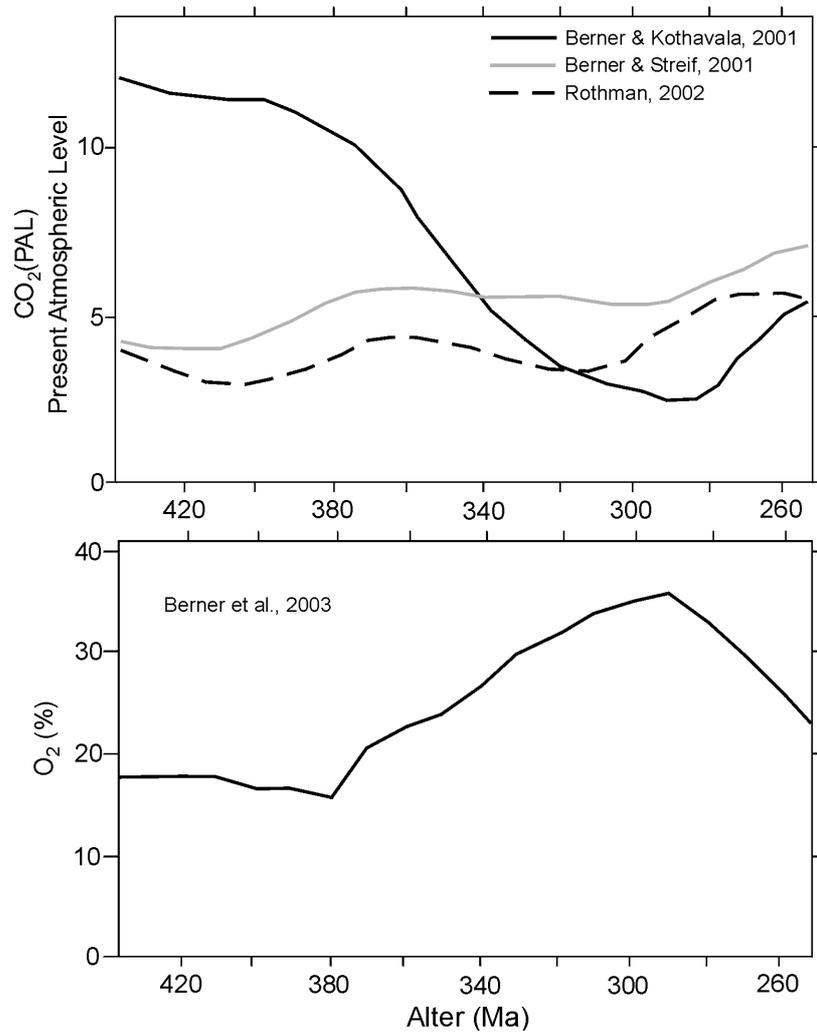
Arthropleurida, Scorpionida) aufgrund des Tracheenbaus mit einer vergleichsweise geringen Oberfläche zum Gasaustausch praktisch nur bei erhöhten Sauerstoffgehalten in der Atmosphäre entstanden sein. Auch zwischen Ligninbiosynthese und O<sub>2</sub>-Evolution gab es wahrscheinlich ein positives Feedback. Das Ansteigen des O<sub>2</sub>-Gehalts erzeugte gleichzeitig eine Zunahme der Lignifizierung in den Landpflanzen, die dadurch wiederum stärker vor Zersetzung geschützt waren (Gottlieb & Borin, 1999).

Nach Studien von Beerling & Berner (2000), Beerling et al. (2002) und Berner et al. (2003) hatte der erhöhte O<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre vermutlich den Effekt, dass die Isotopenfraktionierung in den Landpflanzen zunahm (vgl. Kap. 2.4).

Welche Faktoren ließen nun die Atmosphärenzusammensetzung im Anschluss an den paläozoischen O<sub>2</sub>-Peak und das CO<sub>2</sub>-Minimum wieder einpendeln?

Maßgebend war zum einen vermutlich die Entwicklung einer effektiven Ligninzersetzung durch Pilze und Bakterien. Dazu tritt eine postulierte Verringerung der Lignifizierung im Pflanzengewebe (negatives Feedback mit pO<sub>2</sub>) und zusätzlich im großtektonischen Rahmen die Konsolidierung von Pangäa mit dem Verschwinden der ehemaligen C<sub>org</sub>-Senken durch Inversion der einstigen Sedimentbecken und Reduzierung der Flachscheffgebiete (z.B. Robinson, 1990; Robinson, 1996).

Berner et al. (2003) geben zwei negative Feedback-Prozesse an, die den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre wieder verringert und gleichzeitig den Wiederanstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration gefördert haben könnten. Es handelt sich um die O<sub>2</sub>-induzierte Zunahme von Waldbränden, durch die organisches Material zerstört (zu CO<sub>2</sub> oxidiert) wurde. Die bekannte Verminderung der globalen Nettoprimärproduktion durch erhöhte O<sub>2</sub>-Konzentrationen (Photorespirationsverluste werden größer; vgl. Kap.2; Lawlor, 2001) dürfte bei Erreichen der maximalen O<sub>2</sub>-Konzentrationen gleichzeitig den Rückgang des pO<sub>2</sub> eingeleitet haben.



**Abb. 17:** Rekonstruktionen des CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Partialdrucks der Atmosphäre im Paläozoikum. Angaben zu der verwendeten Zeitskala fehlen in den Originalarbeiten, deshalb dienen die Altersangaben nur als ungefährender Maßstab.

## 7 Geochemie des Kohlenstoffs im jüngeren Paläozoikum

### 7.1 Variation der Kohlenstoffisotopensignatur

Mehrere geochemische Proxies in unterschiedlichen geologischen Materialien eignen sich für Untersuchungen von Langzeittrends (oder auch Kurzzeitevents) im Paläozoikum, z.B. das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis (Veizer et al., 1999), das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis ( $\delta^{18}\text{O}$ , Veizer et al., 1999) und das  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis ( $\delta^{34}\text{S}$ , Strauss, 1999). Für die Erforschung der Zusammenhänge von Austauschprozessen im Kohlenstoffkreislauf innerhalb des exogenen Zyklus bietet sich das Verhältnis der Kohlenstoffisotope  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sowohl in anorganischen als auch in organischen Materialien an.

Charakteristisch und gleichzeitig problematisch für zusammenfassende Bewertungen des Proxies  $\delta^{13}\text{C}$  ist in vielen Studien eine bestimmte *Dualität* im methodischen Ansatz und im Charakter des untersuchten Materials (Kump & Arthur, 1999), d.h.: Das untersuchte Probenmaterial ist *entweder* marin *oder* terrestrischen Ursprungs, organisch *oder* anorganisch, dem Gesamtgestein entsprechend *oder* eine Komponente daraus. Ebenso unterscheiden sich Studien häufig grundlegend in der Bewertung beobachteter Isotopentrends bezüglich der Chronologie. Unter anderem dann, wenn Abweichungen von postulierten stabilen „Hintergrundwerten“ in der chemostratigraphischen Bewertung zwischen verschiedenen Profilen als Trend oder Isotopenexkursion eingestuft werden, ohne quantitative Bewertung bezüglich der zeitlichen Signifikanz bzw. der Höhe der Abweichung vom Hintergrundwert.

Zusammenfassende Studien zur Geochemie von Kohlenstoff im terrestrischen Bereich für den Zeitraum des Paläozoikums fehlen beinahe vollständig (Beerling & Woodward, 2001). Langfristige Trends des anorganischen Pools im Ozean wurden zunächst am intensivsten studiert, weil bereits früh erkannt wurde, dass auf die Isotopenzusammensetzung des Meeres aus den entsprechenden, gut erhaltenen marinen Karbonaten geschlossen werden kann (Keith & Weber, 1964; Schidlowski et al., 1975). Die Werte konnten dann in Isotopenmassenbilanzrechnungen verwertet werden, um daraus Variationen im Kohlenstoffkreislauf der geologischen Vergangenheit abzuleiten (Veizer & Hoefs, 1976; Garrels & Lerman, 1984; Petsch & Berner, 1998).

Für das Phanerozoikum existiert ein umfassender Datensatz von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Kalziumkarbonate mariner Organismen, mit dessen Hilfe Langzeittrends untersucht werden können (Veizer et al., 1999).

Bezüglich des organischen Kohlenstoffs aus marinen Sedimenten ist die Datenlage deutlich schlechter. Nach grundlegenden Arbeiten von Arthur et al. (1985) und Dean et al. (1986) ist die Zusammenstellung von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Daten aus dem Zeitraum vom Neoproterozoikum bis in Känozoikum durch Hayes et al. (1999) ein erster Schritt in Richtung einer Bewertung langfristiger Trends des marinen organischen Kohlenstoffs. Wenn ausreichend große Datenmengen aus sehr unterschiedlichen Quellen zur Verfügung stehen, sind vergleichende Bewertungen der unterschiedlichen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte möglich. Es sollte jedoch betont werden, dass die Verwendung von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten aus marinem organischen Material ohne nähere Kenntnis der Herkunft der Proben problematisch ist, da die Isotopenfraktionierung von Phytoplankton als primäre Kohlenstoffquelle durch weitere Effekte beeinflusst werden kann; dazu zählen (1)  $\text{CO}_2$ -Konzentration, (2) zellspezifische Wachstumsrate, (3) Zellgeometrie sowie (4) Unterschiede zwischen verschiedenen Spezies (Popp et al., 1998). Ein Anteil von  $\text{C}_{\text{org}}$  aus terrigenem Eintrag im Schelfbereich mit entsprechend unterschiedlicher Isotopensignatur sowie die Effekte fraktionierender Prozesse in der Wassersäule können nicht ausgeschlossen werden, wenn das Material nicht nach Herkunft typisiert vorliegt.

Neben diesen langfristigen Trends ist die Bewertung kurzzeitiger geologischer Events mit Hilfe der stabilen Kohlenstoffisotope ein wichtiges Werkzeug der Chemostratigraphie geworden (z.B. Holser et al., 1996; Holser, 1997).

Indem an gleichen Proben und zwischen unterschiedlichen Profilen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert sowohl der organischen als auch der anorganischen Komponenten ermittelt wird, lässt sich die Signifikanz eines Events sowie mögliche Unterschiede im Timing auch bezüglich der regionalen oder globalen Ausdehnung erkennen (z.B. Magaritz et al., 1992; Joachimski, 1997). Alle fünf großen phanerozoischen Aussterbeereignisse haben spezifische Isotopensignaturen hinterlassen (Holser et al., 1996), die für chemostratigraphische und auch paläoökologische Untersuchungen genutzt werden können. Hinzu kommen Studien, die durch genaue Charakterisierung des untersuchten Materials („komponentenspezifisch“) die Aussagefähigkeit des Proxies  $\delta^{13}\text{C}$  erhöhen, indem u.a. die Komponenten mit der Gesamtfraktion verglichen werden (z.B. Joachimski et al., 2002).

Im terrestrischen Bereich gibt es hinsichtlich der Untersuchungsmethodik ebenfalls die Möglichkeit, sowohl anorganische als auch organische Spezies zu untersuchen.

Bezogen auf den anorganischen Teil ist – abgesehen von limnischen Karbonaten – in den letzten zehn Jahren vor allem Karbonat in Paläoböden mit Hinsicht auf die Nutzung als

CO<sub>2</sub>-Paläobarometer untersucht worden (Mora et al., 1996; Ekart et al., 1999; Ghosh et al., 2001; Quast, 2002). Vereinzelt sind dabei auch die begleitenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der organischen Reste analysiert worden, allerdings stellen diese Messwerte nur punktuelle Ergebnisse dar, die nicht mit der Fülle der Untersuchungen aus dem marinen Bereich vergleichbar sind.

In anderen Studien wurde eine große Anzahl von  $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen an Kohlen und detritischem C<sub>org</sub> aus kontinentalen Sedimenten Gondwanas durchgeführt. Dabei ist allerdings die stratigraphische Auflösung so gering (bzw. nur mit der P/T-Grenze als Bezugspunkt im Hangenden), dass die Werte für Vergleiche mit Trends der Meerwasserkarbonat/C<sub>org</sub>-Kurven keine Verwendung finden können (Foster et al., 1997; Ghosh et al., 1998; de Wit et al., 2002). Andere Arbeiten, in denen auch eine Reihe von  $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen durchgeführt worden sind, beschäftigten sich mit klimatischen oder paläoökologischen Fragestellungen für den Bereich von Gondwana, dabei ist jedoch die Bestimmung des untersuchten Materials bezüglich der Herkunft (Landpflanzen oder marine/limnische Algen) nicht immer eindeutig (Faure & Cole, 1999; Scheffler et al., 2003).

In der Disziplin der organischen Geochemie mit Bezug zu Landpflanzenmaterial des Paläozoikums wird überwiegend die Systematik der unterschiedlichen organischen Materialien (Kohle, Gesamtgesteinskerogen, limnisches Erdöl, Erdgas) ohne näheren erdgeschichtlichen/stratigraphischen Bezug untersucht (s. Daten in Deines, 1980; Schoell, 1984; Whiticar, 1996). Die organische Geochemie im engeren Sinne befasst sich intensiv mit der Isotopensignatur einzelner Komponenten von fossilen Landpflanzen (CSIA – compound specific isotope analysis). Aufgrund der sehr aufwendigen Untersuchungsmethodik wurden in bisherigen Studien vergleichsweise wenige Proben untersucht. Dabei ging es vor allem um Fragen zur biochemischen Klassifizierung oder der Herkunft von organischem Material in einem Sediment (z.B. Simoneit et al., 1995; Kotarba & Clayton, 2003).

In den letzten Jahren ist die Verwendung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Landpflanzenmaterial als chemostratigraphischer Marker globaler Events immer bedeutender geworden. Marine und terrestrische Profile können damit chronostratigraphisch korreliert werden, wodurch sich wiederum die Möglichkeit einer Anpassung der terrestrischen Biostratigraphie an diejenige der marinen Flora und Fauna ergibt. Auch die sehr problematische Korrelation zwischen den häufig isoliert erhalten gebliebenen terrestrischen Sedimentationsbecken wird damit untereinander möglich. In diese Richtung geht vor allem die stratigraphische Einstu-

fung der Perm-/Triasgrenze im Bereich des Superkontinents Gondwana, die durch eine negative Kohlenstoffisotopenexkursion von mehreren Promille gekennzeichnet ist und mit biostratigraphischen Mitteln in den terrestrischen Becken bisher nicht genau festgelegt werden konnte (z.B. Krull & Retallack, 2000; de Wit et al., 2002; Sephton et al., 2002).

Die Entwicklung der veröffentlichten Kohlenstoffisotopenkurven des mittleren bis späten Paläozoikums (Silur bis Perm) für marines organisches Material (Hayes et al., 1999) und marine Karbonate (Veizer et al., 1999) zeigt einen langfristigen Trend zu weniger negativen bzw. positiveren, „schweren“ Werten an.

Aus der mit recht hoher stratigraphischer Auflösung (z.T. auf Biozonenbasis) dokumentierten Isotopenkurve für marine Karbonate aus Fossilmaterial (niedrig-Mg-Kalzit aus Schalenmaterial) geht ein Anstieg von durchschnittlichen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werten um +1‰ im Unter- und Mitteldevon auf Werte um +4‰ im Oberkarbon und Perm hervor. Gefolgt werden diese von einem raschen Wechsel zu weniger positiven Werten am Ende des Perm und über die Perm-/Triasgrenze hinaus. Der Trend des  $\delta^{13}\text{C}$  von marinem organischem Material zeigt einen etwa parallelen Verlauf zu der Karbonatkurve, auch wenn die zeitliche Auflösung bisher noch deutlich geringer ist (Hayes et al., 1999).

Darin deutet sich die Verbindung des marinen organischen mit dem karbonatischen Anteil der Kohlenstoffzirkulation im Ozean an.

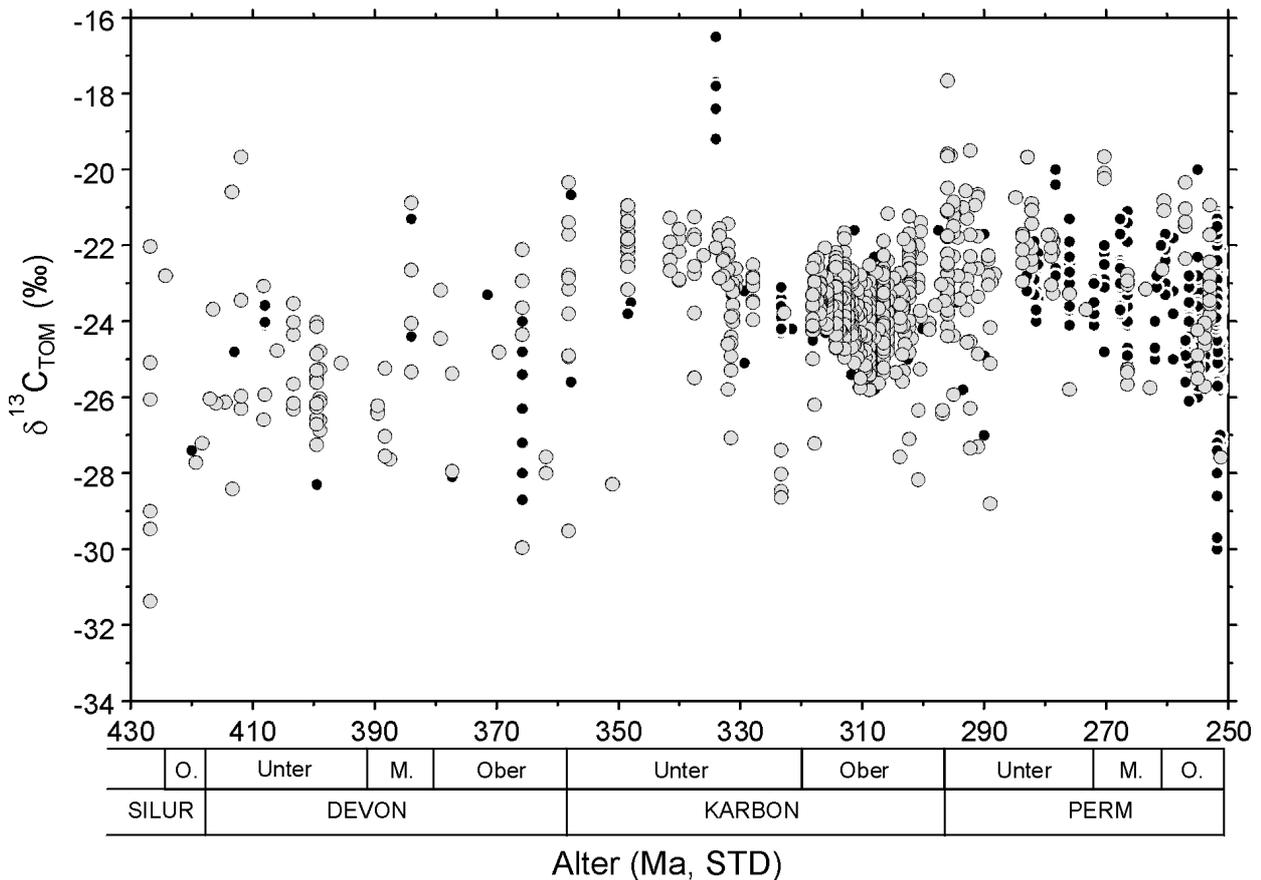
Aus dem parallelen Anstieg im Verlauf des ausgehenden Paläozoikum lässt sich entnehmen, dass  $^{12}\text{C}$ -angereichertes Material aus dem System enternt worden sein muss; ein plausibler Grund liegt in der bereits erwähnten Annahme, dass im Zuge der Landpflanzenentwicklung und Ausbreitung vermehrt  $^{12}\text{C}$ -angereichertes organisches Material längerfristig auf den Kontinenten und festlandsnahen Schelfen abgelagert und in den geochemischen Kreislauf der Sedimentgesteine eingegliedert worden ist (Petsch & Berner, 1998; Berner, 2001a, 2003; Berner et al., 2003).

## 7.2 Ergebnisse der eigenen Messungen

### 7.2.1 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$

Für die Zusammenstellung der zeitlichen Entwicklung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Signals im Verlauf des jüngeren Paläozoikums wurden die verwendbaren Literaturdaten (n=565) und die eigenen Messwerte (n=706) zu einem Datensatz von 1271  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werten zusammengefasst. Der Untersuchungszeitraum umfasst das mittlere bis jüngste Paläozoikum vom oberen Silur (Wenlock) bis zur Perm-Trias Grenze.

Nähere Angaben zu Herkunft und Probeneigenschaften sind im Anhang zusammengestellt. In Abbildung 18 sind die Literaturdaten und die eigenen Messwerte zusammen dargestellt.



**Abb. 18:**  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  des Paläozoikums (eigene Messwerte: grau, n=706; Literaturdaten: schwarz, n=565). Altersangaben in Millionen Jahren (Ma) und Einstufung nach der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland 2002.

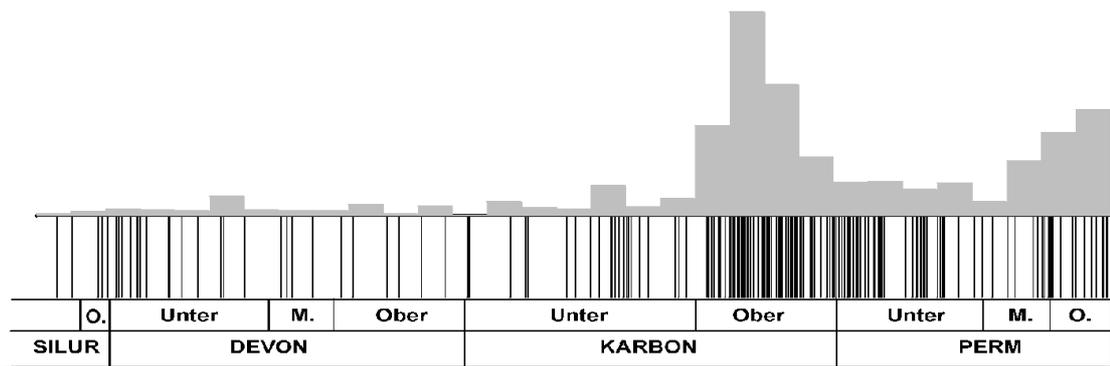


Abb. 19 a: Verteilung der Messwerte über den Untersuchungszeitraum. Das Histogramm gibt die Häufigkeit der Analysen jeweils innerhalb eines 5Ma Fensters wieder.

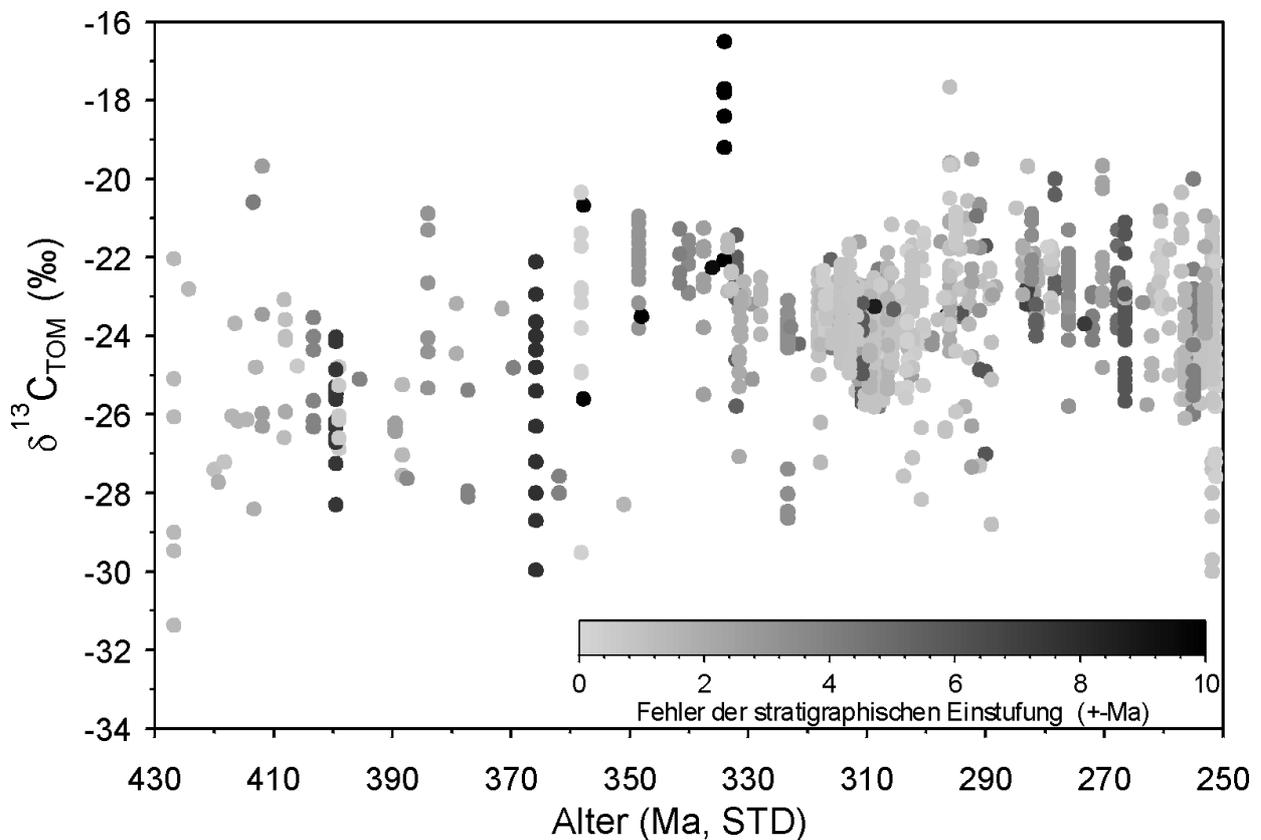
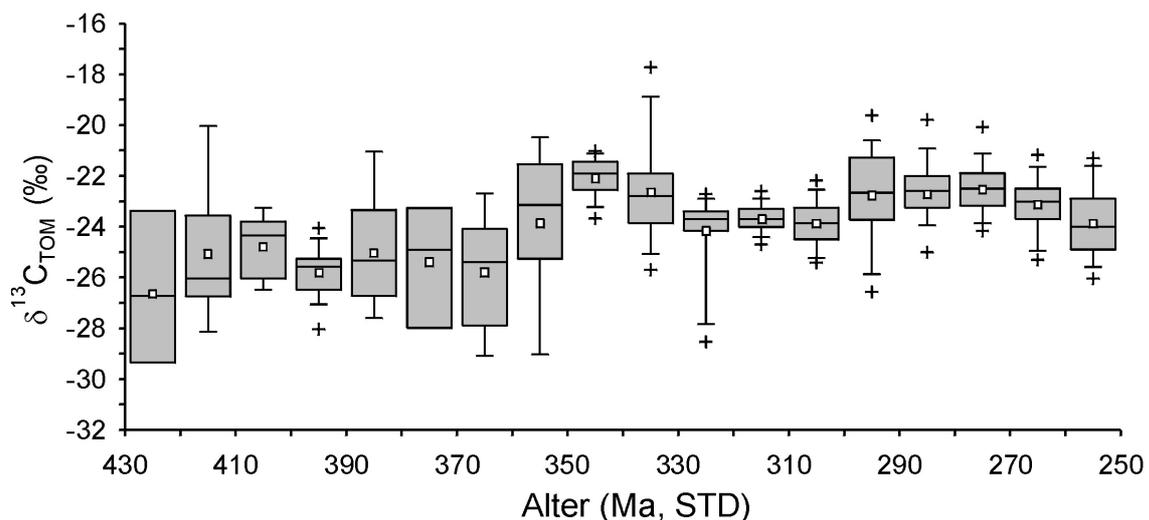


Abb. 19b: Wiedergabe des Fehlers in der Alterseinstufung aller Proben. Der Fehler in der Genauigkeit der stratigraphischen Einstufung ist durch eine Grauwertskala angegeben.

Aus Abbildung 19 geht die Verteilung der Werte über den Untersuchungszeitraum (a) und die Unsicherheit der Alterseinstufung für jede Probe in Form des maximalen Abweichung vom zugeordneten numerischen Alter in Ma (b) hervor. Der maximale Fehler der stratigraphischen Einstufung liegt bei ±10Ma, der minimale Fehler bei ±0,2Ma. Der Median für alle Altersfehler ist ±1,4Ma.

In Abbildung 19 ist deutlich erkennbar, dass die meisten Analysenwerte an oberkarbonischen und permischen Proben ermittelt wurden, und dass der größte Teil der Daten einen vergleichsweise niedrigen Fehler der Einstufung aufweist, der mit zunehmendem Alter nicht evident größer wird.

Der vollständige  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Datensatz in Abbildung 18 enthält deutliche Variationen über den Zeitraum des Paläozoikums, dabei ist vor allem die Variationsbreite innerhalb eines Zeitfensters signifikant. Diese Variationsbreite scheint über den Zeitraum unterschiedlich verteilt zu sein. Sie erreicht im Silur, Oberdevon und Oberperm maximale Werte von 8 bis 9‰, während sich im Oberkarbon ein Minimum von etwa 3‰ andeutet. Aus den absoluten Werten gehen trotz der starken Streuung zwei unterschiedliche Bereiche der Verteilung hervor. Das Silur und Devon zeigt im Ganzen etwas negativere Werte als das Karbon und Perm, wobei letztere durch zwei Bereiche mit weniger negativen Werten im Unterperm und Unterkarbon sowie negativeren Werten im Oberkarbon und Oberperm unterteilt ist. Für einen ersten Überblick der Datenstruktur über die zeitliche Abfolge kann mit Hilfe einer einfachen Methode die Datenmenge optisch reduziert werden. Dazu wird der Datensatz auf der Altersachse in Teilbereiche zerschnitten („Slicing“; Jacoby, 1997) und für die in dem jeweiligen Fenster vorhandenen Daten ein Box-Whisker-Plot (n. Tukey, 1977) erstellt. Die Zweiteilung des Datensatzes in negativere Werte im Silur und Devon und weniger negative im Karbon und Perm ist in diesem Box-Whisker-Plot deutlich erkennbar.



**Abb. 20:** Modifizierter Box-Whisker-Plot aller  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Daten. Die grau unterlegten Boxen enthalten 50% aller Daten innerhalb eines 10Ma Fensters; dabei stellt die obere und untere Grenze jeweils das 25% bzw. 75% Perzentil dar. Die Begrenzung der Balken nach oben und unten („Whisker“) gibt das 90% bzw. 10% Perzentil wieder, während die Kreuze das 95% bzw. 5% Perzentil repräsentieren. Innerhalb der Boxen ist der Median (schwarzer Strich) sowie der Mittelwert (weißes Rechteck) wiedergegeben.

Eine weitverbreitete Möglichkeit zur Darstellung einer kontinuierlichen Trendkurve ist die Methode der gleitenden Mittelwerte – auch als gleitende Durchschnitte bezeichnet. Mit dieser Methode können irreguläre Schwankungen bivariater Daten durch lokale Approximation ausgeschaltet werden (Schlittgen & Streitberg, 1994). Der gleitende Mittelwert wird häufig in geologischen Studien, insbesondere auch bei Isotopenuntersuchungen angewendet (z.B. Veizer et al., 1999; Steuber & Veizer, 2002), weil er die einfachste Möglichkeit bietet, eine Zeitreihe zu glätten. Das liegt zum einen an den weniger strengen Annahmen im Vergleich zu anderen Trendfunktionen (Fox, 2000), zum anderen nicht zuletzt an der Möglichkeit, die Berechnung ohne Hilfe von Statistikprogrammen vergleichsweise schnell durchzuführen, da sie in einfachen *Spread-sheet* Programmen oder auch mit einem Taschenrechner durchgeführt werden kann. Die Verwendung des gleitenden Mittelwerts hat zudem gegenüber anderen Strategien den Vorteil, nicht zu a priori Annahmen über die Form des Trendverlaufs zu zwingen; sie ist weitaus flexibler als Methoden, die eine derartige Entscheidung voraussetzen (z.B. Regressionsfunktionen).

Zur Glättung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Datensatzes wird hier eine modifizierte Form des gleitenden Mittelwerts angewendet, der keine äquidistante Alterseinstufung erfordert. Gegenüber der klassischen Methode, bei der jeweils lokale arithmetische Mittel für ein Zeitfenster aus einer festen Anzahl benachbarter Werte berechnet werden, wird in diesem Fall ein Zeitfenster von festgelegter Länge über den Datensatz bewegt. Eine gute Approximation für das untersuchte Zeitfenster von ca. 180Ma bei dem vorliegenden Unsicherheitsfaktor der Alterseinstufung ergibt sich aus der Anwendung eines 20Ma Zeitfensters und einer Schrittweite je Mittelwertzuordnung von 5Ma (vgl. Veizer et al., 1999).

In Abbildung 21 ist der errechnete gleitende Mittelwert dargestellt. Die Kurve aus allen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Daten ist zusammen mit einem Vertrauensintervall dargestellt, welches dem 95% Konfidenzniveau entspricht. Dabei muss allerdings betont werden, dass die Berechnung des Vertrauensintervalls nur bei normalverteilten Daten innerhalb eines 20Ma Fensters aussagekräftig ist; eine Vorbedingung, die in dem vorliegenden Datensatz nicht erfüllt ist. Das Vertrauensintervall als Schätzer („estimator“) der *wahrscheinlichen* Lage des Mittelwerts kann hier also nur als Anhaltspunkt für eine Abschätzung der Ungenauigkeit dienen. Alternative Glättungsparameter werden in Kapitel 8.4 besprochen. Die errechnete Mittelwert-Kurve gibt den in Abbildung 18 und 20 bereits angedeuteten Trend der Daten wieder. Niedrige Werte um  $-26\%$  im höchsten Silur und  $-25\%$  im Devon werden von weniger negativen Werten um  $-23\%$  im Karbon und Perm gefolgt. Im Permokarbon fallen zwei Maxima im Unterkarbon und Unterperm mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten um  $-22,5\%$  auf.

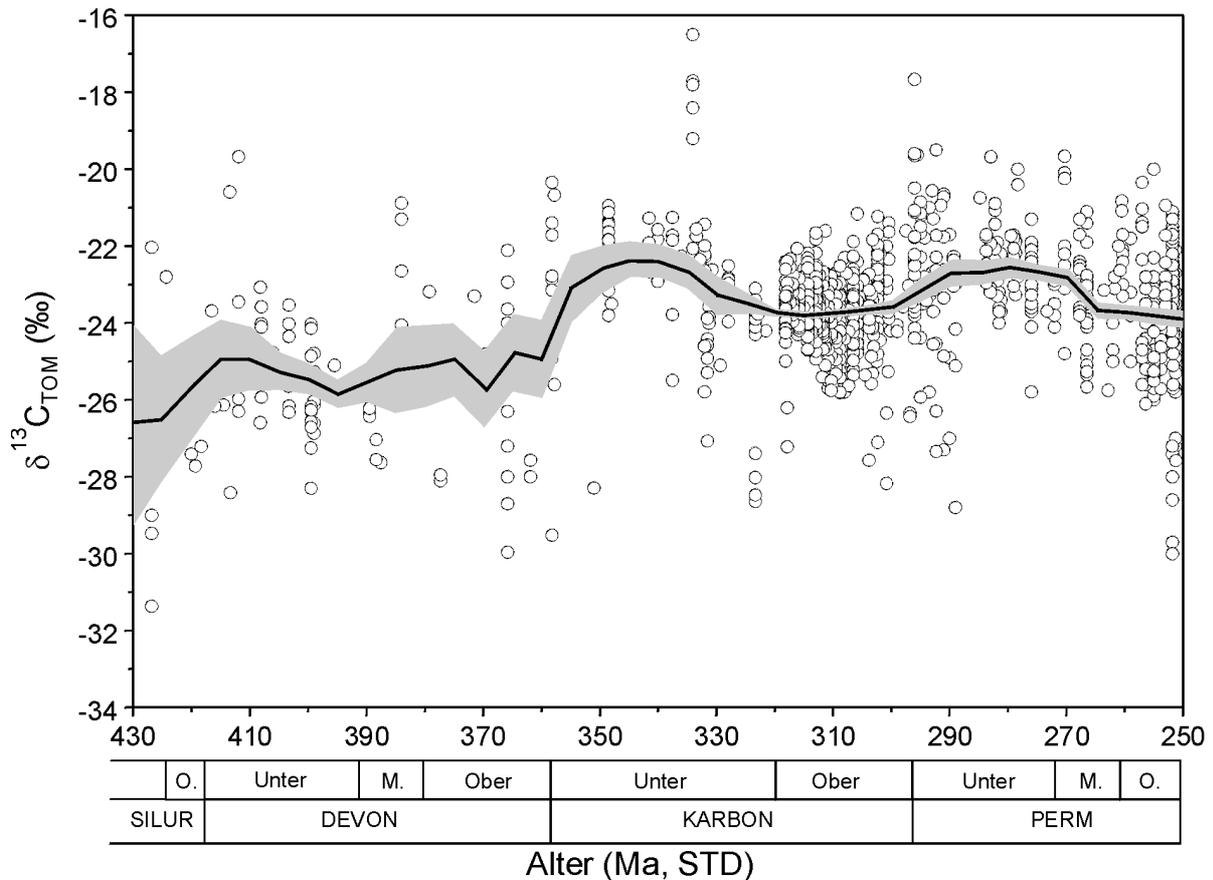
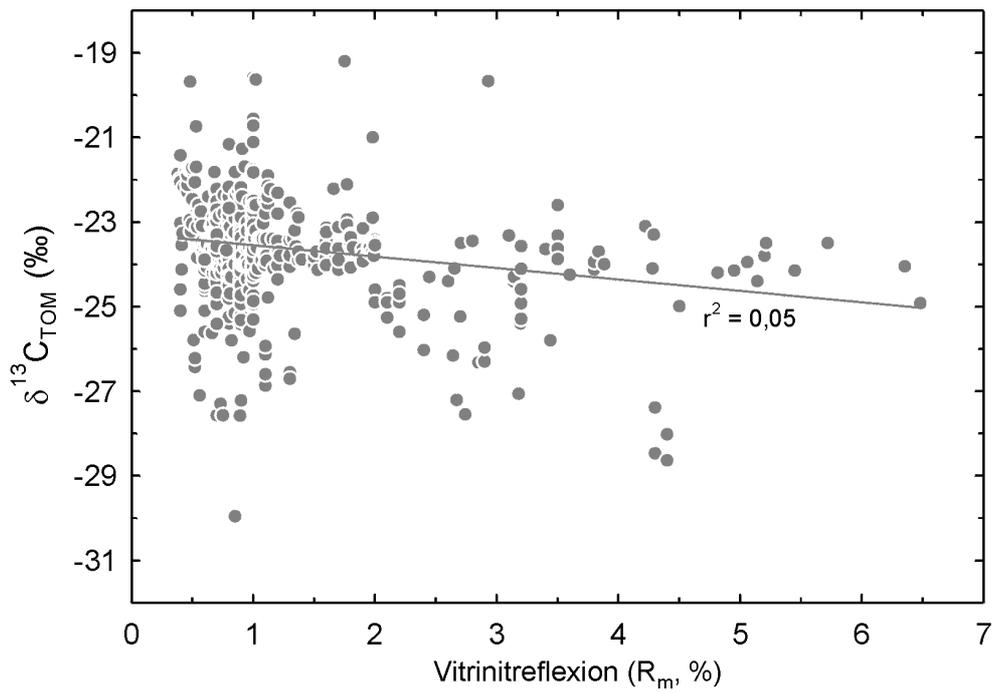


Abb. 21: Gleitende Mittelwerte aller  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Daten. In grau dargestellt ist ein 95% Vertrauensintervall um die errechnete Kurve. Schrittweite der Mittelwerte ist 5Ma, Fensterbreite ist 20Ma.

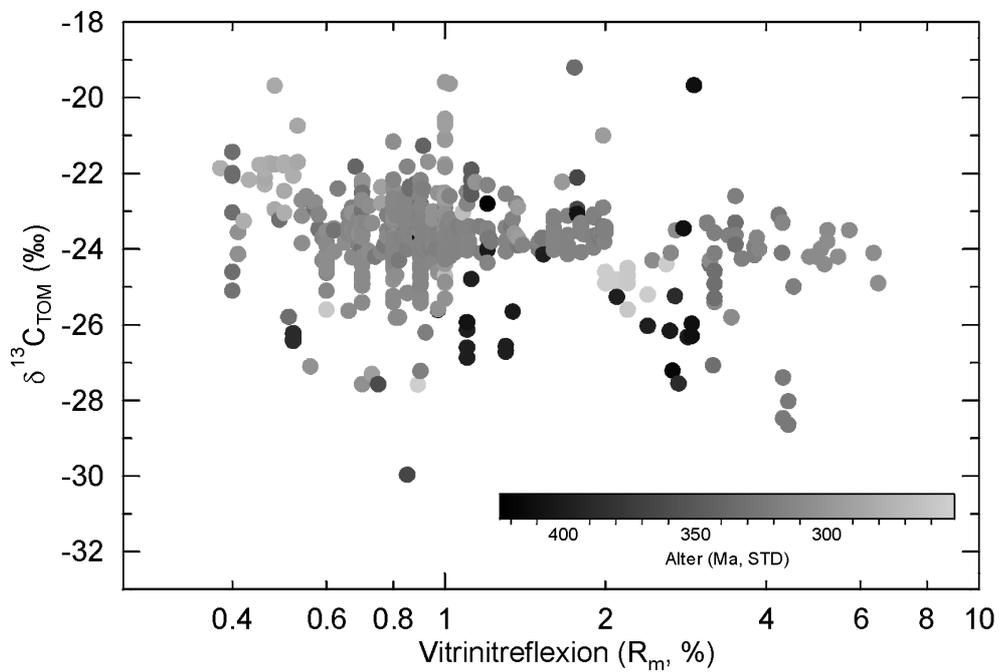
### 7.2.2 Thermische Reife des organischen Materials

Insgesamt liegen für 502 der vorhandenen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Messwerte auch Daten der mittleren Vitritreflexion ( $R_m$  in %) vor. An 71 Proben wurden die Werte direkt gemessen. Für 431 Proben wurden die Angaben aus der Literatur übernommen oder – bei Bohrkernproben – durch tiefenbezogene Interpolation geschätzt. Bei einigen Werten aus der Literatur lagen die Messungen als Maximal-Reflexion ( $R_{\text{max}}$ ) der Vitritite vor. Dieser Parameter wird bei stark inkohlten Proben als bevorzugtes Maß der Vitritreflexion angewendet, kann aber recht einfach durch Anwendung einer empirischen Konstante in die hier angegebenen  $R_m$ -Werte umgerechnet werden (Ting, 1978):

$$R_m = \frac{R_{\text{max}}}{1,066} \quad (19)$$



**Abb. 22:** Messwerte der mittleren Vitritreflexion ( $R_m$ ) an 502 Proben im Vergleich mit den jeweiligen  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werten. Die lineare Regression hat ein Bestimmtheitsmaß  $r^2$  von 0.05 ( $r=-0,218$ ).

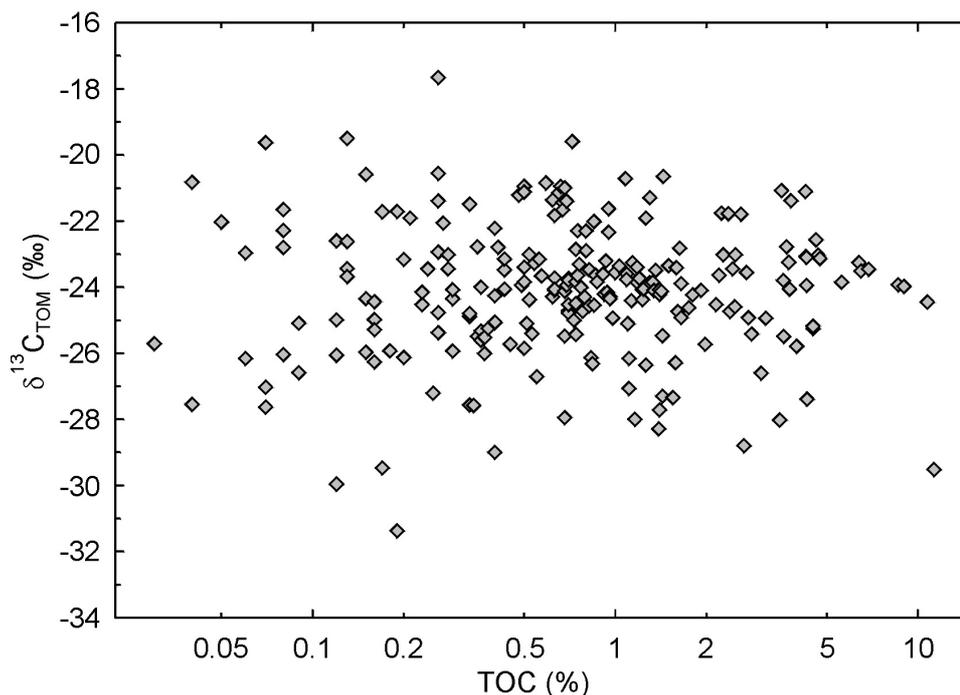


**Abb. 23:** Messwerte der mittleren Vitritreflexion mit Angabe des Alters der jeweiligen Probe. Die x-Achse ist logarithmisch skaliert um die Darstellung zu entzerren.

In Abbildung 22 sind die  $R_m$ -Daten und die an den gleichen Proben gemessenen  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werte dargestellt. Es besteht kein systematischer Zusammenhang zwischen den Daten ( $r^2=0,05$ ). Wie aus Abbildung 23 zu entnehmen ist, zeigen die Daten zudem keinen ausgeprägten Trend mit zunehmendem stratigraphischen Alter der Proben. Um die deutliche Ballung der  $R_m$ -Werte im Bereich um 1% zu entzerren, wurde in diesem Diagramm eine logarithmische Darstellung gewählt.

### 7.2.3 TOC-Gehalte

Werte für die Menge des organischen Kohlenstoffs (TOC Gew.-%) liegen für die Gesamtgesteinsproben und eine Reihe von Literaturdaten vor. Die eigenen Messwerte wurden im Zuge der Präparation des  $CO_2$ -Messgases in der Vakuumdestillationsapparatur ermittelt (vgl. Kap. 3). Das Diagramm mit der Darstellung der organischen Kohlenstoffgehalte und der Isotopenzusammensetzung der zugehörigen Probe zeigt keine Korrelation der Werte ( $r^2 < 0,001$ ).



**Abb. 24:** Messwerte des TOC-Gehalts an 232 Proben im Vergleich mit den jeweiligen  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werten. TOC-Werte sind logarithmisch dargestellt.

## 8 Interpretation der Messwerte

### 8.1 Eigenschaften des organischen Materials

Grundlegend für die Interpretation der gemessenen Daten ist die Feststellung, ob das untersuchte Material tatsächlich ein ursprüngliches Landpflanzensignal wiedergeben kann. Dazu gehört eine korrekte Charakterisierung der Proben hinsichtlich des Typs des TOC sowie die Untersuchung möglicher Hinweise auf diagenetische Alteration, die säkulare Trends vortäuschen oder tatsächliche verwischen könnten. Zunächst wurde die Homogenität der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte geprüft, also ob alle Probenotypen, die untersucht wurden, in gleicher Weise das  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Signal repräsentieren.

#### 8.1.1 Homogenität des organischen Materials

Die Proben wurden gemäß der Probenentnahme bzw. -aufbereitung in vier Gruppen nach Typ des TOC eingeteilt. Bei den aus der Literatur entnommenen Daten war diese Einstufung nur sehr bedingt möglich. Zusätzlich zu diesen vier Gruppen wurden fünf Megasporoproben analysiert und in den Gesamtdatensatz aufgenommen.

- 1) In der ersten Gruppe sind Kohlen zusammengefasst, die einen überwiegenden Anteil von höherem Landpflanzenmaterial enthalten. Die Unterscheidung ist deshalb bedeutsam, da Kohlen auch aus limnischen Algen oder aus Sporen zusammengesetzt sein können. Für die Zusammenstellung aller  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte wurden ausschließlich Huminkohlen sowie fossile Holzkohle (oder „Fusain“ n. Scott, 2000) ausgewählt.
- 2) Die zweite Gruppe bildet das Probenmaterial aus inkohltem Pflanzengewebe, das von Abdruckfossilien stammt oder durch chemische Auflösung der Gesteinsmatrix gewonnen wurde. Es handelt sich überwiegend um Material aus den Pflanzenachsen oder aus nicht identifizierbaren Pflanzenorganen mit einem hohen Kohlenstoffgehalt ähnlich den Kohlen.
- 3) Auf gleiche Weise wie das inkohlte Pflanzengewebe wurden die Kutikulen gewonnen. Diese dritte Gruppe wurde von den inkohlten Pflanzengeweben unterschieden, da Kutikulen häufig isoliert vorlagen. Kutikulen sind sehr widerstandsfähig gegen Alteration, weshalb sie bisweilen separat überliefert werden (Tegelaar et al., 1991).

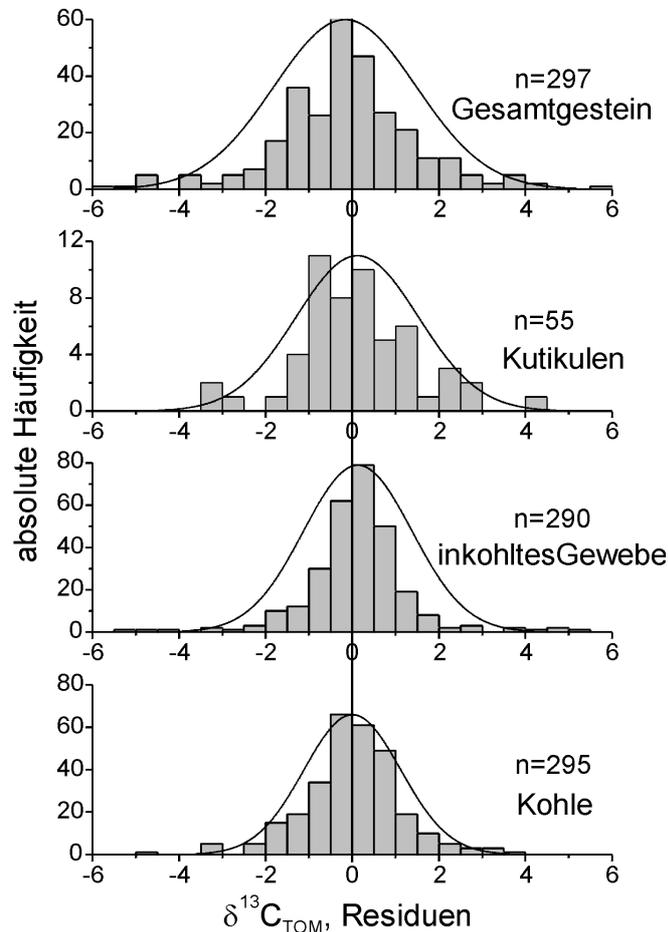
- 4) Die vierte Gruppe besteht aus Proben, die durch Aufbereitung des gesamten Gesteins gewonnen wurden. Hierzu zählen insbesondere Handstücke aus terrestrischen Sedimenten, die keine makroskopisch erkennbaren Pflanzenreste enthalten. In diesen Proben ist das  $C_{org}$  in disperser Form in einer Menge von weniger als 0,1% bis über 10% enthalten (vgl. Abb. 24). Bei diesen Sedimentgesteinen handelt es sich fast ausschließlich um fluviolakustrine Siliziklastika, einige Proben stammen aus limnischen karbonatreichen Ablagerungen. Der Typ des organischen Materials entspricht den obengenannten drei übrigen Gruppen. Bei den gemessenen  $\delta^{13}C$ -Werten handelt es sich also um ein TOC-Mischsignal. Dieses Mischsignal spiegelt überwiegend parautochthon oder allochthon eingebettete Pflanzenreste wieder, es besteht aber immer die Möglichkeit, dass aus sehr viel älteren Gesteinen stammendes  $C_{org}$  in spätere Ablagerungen eingetragen wird. Ein übermäßiger Eintrag von „fossilem“  $C_{org}$  in jüngere Sedimente lässt sich jedoch mit Hilfe der Auflichtmikroskopie identifizieren. Deutlich bimodale Verteilungen der Vitrinitreflexionswerte zeigen einen Eintrag von höher inkohlem älteren Material an (Stach et al., 1982; Bustin et al., 1989).

Ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen Gruppen bezüglich der gemessenen  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werte könnte durch systematische Trends in der Altersverteilung der Ausgangsproben verfälscht werden. Aus diesem Grund wurde bei allen Gruppen der Alterstrend aus den Isotopenwerten herausgerechnet, indem die Residuen der Messwerte ermittelt wurden. Bezugspunkte waren jeweils die gleitenden Mittelwerte aus Abbildung 21. Die Berechnung der Residuen geschah durch Differenzbildung zwischen den  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werten und dem jeweiligen Mittelwert der Bezugskurve in einem 5Ma Fenster. Die Ergebnisse sind als Histogramm in Abbildung 25 dargestellt.

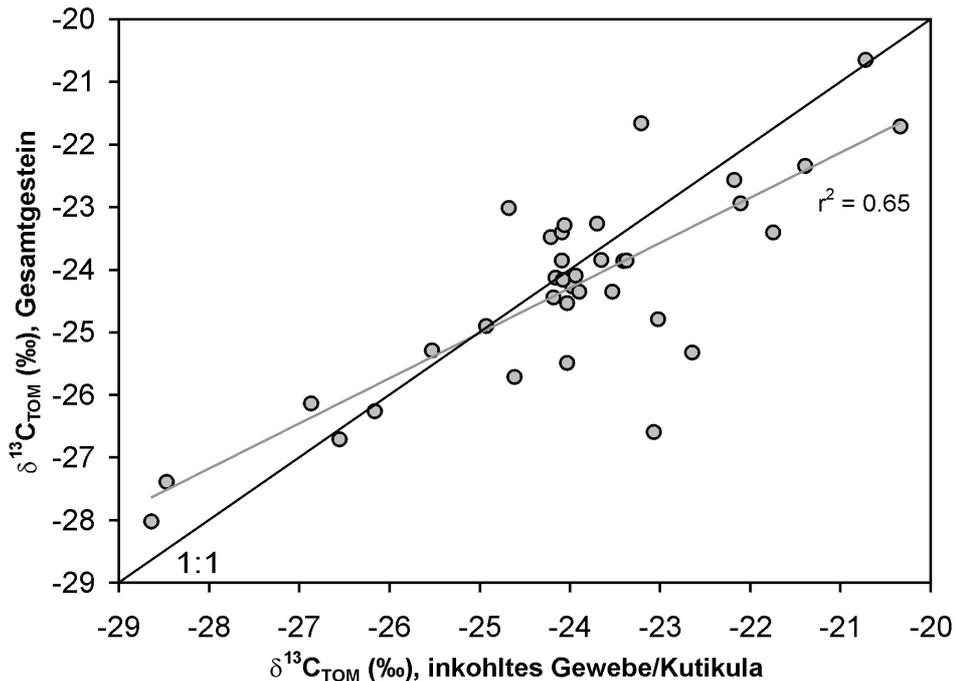
Aus dem Vergleich der Histogramme geht hervor, dass die vier unterschiedlichen Proben-typen hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung keine systematischen Unterschiede aufweisen. Um diese Annahme auf Signifikanz zu testen, wurde eine Varianzanalyse aller vier Gruppen durchgeführt. Aus den dargestellten Normalverteilungskurven deutet sich bereits an, dass die Bedingung der Normalverteilung für eine einfaktorielles Varianzanalyse (one-way ANOVA) nicht gegeben ist. Der entsprechende Test auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk Test) bestätigte diese Annahme. Auch die Homogenität der Varianzen war nicht gegeben (Levene Test). Deshalb wurde ein nichtparametrischer Ansatz ohne Annahme einer zugrundeliegenden Verteilung mit Hilfe des Kruskal-Wallis Tests durchge-

führt (s. Rock, 1988; Davis, 2002), der auf dem 95% Konfidenzniveau bestätigte, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den Gruppen besteht (die Stichproben entstammen derselben Grundgesamtheit).

**Abb. 25:** Vergleich der vier Probenotypen des analysierten organischen Materials nach Entfernung des Alterstrends aus den Originaldaten (Histogramme aus Residualplots). Die einhüllende Kurve repräsentiert eine Normalverteilung. Der Test auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk) bestätigt die Annahme, dass die Verteilung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Kutikulen signifikant von der Normalverteilung abweicht.



An einer Reihe von Handstücken wurde mehr als eine Probe gewonnen, beispielsweise bei Gesamtgesteinsproben, an deren Oberfläche ein Abdruckfossil erhalten war. Diese Doppelproben bieten eine ideale Möglichkeit, ein sehr zeitnahes Doppelsignal des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  zu erhalten, das dennoch zwei genetisch unterschiedliche Proben umfasst. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte sollte bei beiden Proben nahezu gleich sein, wenn die Hypothese einer prinzipiellen Verwendbarkeit von terrestrischem  $\text{C}_{\text{org}}$  für die Rekonstruktion einer Isotopenkurve gerechtfertigt sein soll. In Abbildung 26 sind 35  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte von Gesamtgestein und der entsprechenden Probe von inkohltem Gewebe oder Kutikulen, die aus dem selben Handstück entnommen wurden, gegeneinander aufgetragen.



**Abb. 26:** Korrelation der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte zwischen verschiedenen Proben, die jeweils an einem Handstück gewonnen wurden.

Das Bestimmtheitsmaß ( $r^2 = 0,65$ ;  $r = 0,81$ ) deutet eine recht hohe Korrelation zwischen unterschiedlichen Proben aus dem selben Ursprungsgestein an. Das heißt, dass das organische Material im Gesamtgestein überwiegend aus dem gleichen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Pool stammt wie das Material der Pflanzenfossilien. Dementsprechend werden die verwendeten Probenmaterialien als homogen und damit repräsentativ in Hinsicht auf ein einheitliches  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Signal angesehen. Eine Einschränkung betrifft Proben, deren analysiertes  $\text{C}_{\text{org}}$  aus Gesamtgestein stammt und nicht näher klassifiziert werden kann, da keine Doppelbestimmungen vorliegen und/oder keine mikroskopische Bestimmung der Organik vorliegt sowie fast alle Literaturdaten zu denen keine genaueren Angaben vorlagen.

Proben, deren Isotopenwerte vergleichsweise leicht sind, enthalten möglicherweise nicht landpflanzen-spezifischen Kohlenstoff. In Frage kommen drei organische Kohlenstoffquellen: 1) AOM (amorphes organisches Material) aus Bakterienüberresten oder bakterieller Zersetzung, 2) ein hoher Anteil von limnischen Algen bei der Ablagerung und 3) ein Eintrag von marinen Algen bei Transgressionen bzw. in Faziesbereichen, die nicht eindeutig terrestrisch sind (Randseen, Brackwasser).

Solche Einflüsse können nicht in jedem Fall ausgeschlossen werden. Bei einem Blick auf das Diagramm mit allen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werten in Abbildung 18 könnte ein mariner Einfluss beispielsweise für die Proben des Silur vermutet werden, bei denen kein Kerogenkon-

zentrat aus den Sedimenten gewonnen werden konnte. Denn die allermeisten Reste von sehr frühen Landpflanzen stammen in der Tat aus randmarinen Ablagerungsbereichen. Nach mündlicher Mitteilung von C. Wellman (The University of Sheffield), der die entsprechenden Handstücke zur Verfügung gestellt hat, stammen die silurischen Proben allerdings aus den diversen nichtmarinen Sedimenten des Midland Valley und aus Wales. Auch einige wenige HI (Hydrogen Index) und OI (Oxygen Index) Daten aus der Rock-Eval Pyrolyse dieser isotopisch leichten silurischen und einiger unterdevonischer Proben (Tab. 3), die von Frau A. Armstroff (FZ Jülich) zur Verfügung gestellt wurden, deuten trotz der niedrigen Werte eher auf Typ-III Kerogen (vitritisch) als Quelle (Taylor et al., 1998).

**Tab. 3:** HI und OI Werte aus der Rock-Eval Pyrolyse einiger silurischer und unterdevonischer Proben.

Probe Nr. MS	Hydrogen Index (mg/g TOC)	Oxygen Index (mg/g TOC)
0350x	1	141
0351x	14	133
0352x	29	51
0353x	25	38
0357x	35	48
0358x	64	50
0361x	43	53

Die negativen Variationen des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  im Famenne lassen sich nicht näher aufschlüsseln, da die Werte aus unterschiedlichen Literaturquellen übernommen wurden. Die sehr negativen Werte am Ende des Perm stellen ebenfalls Literaturdaten dar, hier ist aber der Bezug zum Perm-Trias Event gegeben (Hansen et al., 2000). Die ersten Negativ-Exkursionen des  $\delta^{13}\text{C}$  beginnen im höchsten Perm und lassen sich global verfolgen (z.B. Magaritz et al., 1992; Wang et al., 1994; Jin et al., 2000; Krull & Retallack, 2000). Sie erreichen an einigen Profilen Peakhöhen von mehr als 10‰ (Erwin et al., 2002). Der Ursprung dieser Negativ-Exkursionen wird weiter diskutiert. Wang et al. (1994) favorisieren die Freisetzung von isotopisch leichtem Kohlenstoff durch ein Zusammenbrechen der Nahrungsketten mit einem Ausfall der marinen Primärproduzenten, wodurch die Isotopenexkursion eine Folge des Massensterbens wäre (Magaritz, 1989). Von anderen Autoren wird eine Entgasung von isotopisch sehr leichtem Methan und anderen Alkanen aus Gashydraten ( $\delta^{13}\text{C}$  bis –130,3‰; s. Elvert et al., 2000) als Ursache der Exkursion postuliert (z.B. Krull & Retallack, 2000; Twitchett et al., 2001).

Bei den Extremwerten in der entgegengesetzten Richtung handelt es sich fast ausschließlich um Literaturdaten aus einer Arbeit von Jones (1994). Die Proben stammen aus einer unterkarbonischen Einheit in Irland, die fast ausschließlich fusitische Reste von baumförmigen Lycopsiden enthält. Auch die angegebenen Messungen wurden an einzelnen erhaltenen Lycopsidenresten durchgeführt. Die im äußersten Randbereich der Isotopenwerte für C<sub>3</sub>-Pflanzen befindlichen Analysewerte können keinen Einfluss von C<sub>4</sub>- oder gar CAM-Pflanzen nahe legen, denn die baumförmigen Lycopsiden des Karbon sind generell durch deutlich C<sub>3</sub>-ähnliche Isotopenwerte gekennzeichnet (Beerling, 2002). Vermutlich handelt es sich um ökologische Extrembedingungen oder aber um ein mit den bisherigen Datensätzen nicht erkanntes Kurzzeitevent.

Dieses wäre beispielsweise durch Entzug von <sup>12</sup>C aus der Atmosphäre während mariner Produktivitätsmaxima erklärbar (z.B. Kump & Arthur, 1999).

Die Variationsbreite von bis zu 9‰ in den Kohlenstoffisotopenwerten des terrestrischen C<sub>org</sub> spiegelt vermutlich weniger Unterschiede in den untersuchten Kohlenstoffspezies als vielmehr die ökophysiologische Spannbreite von Landpflanzen und/oder mit den vorliegenden Daten nicht näher aufzuschlüsselnde Kurzzeitevents im Kohlenstoffkreislauf wieder.

### 8.1.2 Diagenetische Alteration des Isotopensignals

Eine Hauptfrage bei der Interpretation der δ<sup>13</sup>C<sub>TOM</sub>-Daten bezieht sich auf die prinzipielle Erhaltungsfähigkeit des primären Isotopenwerts. Kann das ursprüngliche Isotopensignal der Landpflanzen seit dem Paläozoikum erhalten geblieben sein?

Grundsätzlich beeinflussen zwei nacheinander ablaufende Prozesse das Erhaltungspotential von Kohlenstoffkomponenten in organischem Material, die Biodegradation oder Biomineralisierung auf oder nahe der Sedimentoberfläche und die eigentliche Diagenese im geologischen Sinn. Zunächst herrschen taphonomische und frühdiagenetische Effekte der Biomineralisation bei Temperaturen <70°C vor. Unter aeroben Bedingungen wird das Pflanzenmaterial effektiv zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Wenn die Ablagerung von C<sub>org</sub> im Sediment ausreichend schnell vor sich geht, wie in Waldmooren/„Kohlesümpfen“, kann die Sauerstoffverfügbarkeit nicht mit dem bakteriellen Bedarf Schritt halten. Der Kohlenstoff wird unter diesen anaeroben Bedingungen nicht oxidiert sondern durch Methanogene zu CH<sub>4</sub> fermentiert (Whiticar & Faber, 1986).

Im Zuge der tieferen Versenkung des Sediments nimmt die Inkohlung des organischen Materials durch thermokatalytische Prozesse zu. In Temperaturbereichen bis zu wenigen Hundert °C findet der zweite Prozess, die diagenetische Umwandlung des  $C_{org}$  mit einer allmählichen Denaturierung der ursprünglichen organischen Komponenten, statt.

Die organischen Komponenten der Landpflanzen sind unterschiedlich resistent gegen die taphonomische bzw. frühdiagenetische Zersetzung. In der Reihenfolge der zunehmenden Widerstandsfähigkeit sind dies Kohlenhydrate, Proteine, Zellulose und Lignin, wobei der Grad der Zersetzung abhängig vom Ablagerungsmilieu und dem hydrologischen Regime im Sedimentationsraum mit entsprechend aeroben oder anaeroben Bedingungen ist. Genauere Aussagen zu diesen Parametern sind im Rahmen dieser Studie nicht möglich. Zellulose enthält im Vergleich zur Gesamtorganik der Pflanze viel  $^{13}C$ , während Lipide und Lignin durch Abreicherung von  $^{13}C$  gekennzeichnet sind (Hedges et al., 1985; Benner et al., 1987; vgl. Kap. 2). Versuche, diese Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung im Zusammenspiel mit den genannten Unterschieden in der Zersetzungsresistenz hinsichtlich einer zeitlichen  $\delta^{13}C$ -Änderung nach der Sedimentation näher zu quantifizieren, sind von einer Vielzahl von Autoren durchgeführt worden, deren Ansätze im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

In der Bodenkunde spielen solche Ansätze bei der Frage der Kohlenstoffkonsolidierung in den Bodenhorizonten eine Rolle. Da die untersuchten Proben in dieser Arbeit jedoch überwiegend Sedimente repräsentieren, die durch schnelle Ablagerung (fluviolakustrin) mit geringem Bodenbildungspotential gekennzeichnet sind, werden im wesentlichen nur die Studien mit geologisch-geochemischem Hintergrund in die Diskussion einbezogen.

Die Richtung, in die sich die  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Werte im Lauf der Diagenese entwickeln, ist bislang nicht eindeutig geklärt. Untersuchungen, die eine natürliche Reifung durch thermische und oder chemische Katalyse simulieren, kommen zu unterschiedlichen und bisweilen widersprüchlichen Ergebnissen.

Lehmann et al. (2002) fanden negativere Werte des  $\delta^{13}C$  nach einem dreimonatigen Versuch zur künstlichen Diagenese verschiedener Pflanzenreste in Wasser unter Luftabschluss und Temperaturzunahme. Schleser et al. (1999) stellten in ähnlichen Versuchen zunächst eine entsprechende Abnahme des  $\delta^{13}C$ -Werts fest, die jedoch bei zunehmender Alteration bis 180°C von einer  $^{13}C$ -Anreicherung gefolgt wurde, bevor schließlich geringfügig positivere Werte im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung nachweisbar waren. In der Studie von Fernandez et al. (2003) war nach einer kurzen  $^{13}C$ -Anreicherung durch

vermutete Zersetzung der labilsten Komponenten eine  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung festzustellen, die dann wieder von einer leichten Erhöhung des  $\delta^{13}\text{C}$  gefolgt war. Simulierte Inkohlung durch schrittweises Erhitzen unter Sauerstoffabschluss hatte in der Arbeit von Turekian et al. (1998) eine leichte Erhöhung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts bis  $240^\circ\text{C}$  zur Folge, während Jones & Chaloner (1991) sowie Czimczik et al. (2002) einen vergleichbaren Trend bis etwa  $150^\circ\text{C}$  nachweisen konnten, der bei ihnen von einer Entwicklung zu negativeren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei höheren Temperaturen bis  $600^\circ\text{C}$  bzw.  $480^\circ\text{C}$  abgelöst wurde. van Bergen & Poole (2002) geben einen frühdiagenetischen negativen Trend im Zuge einer Ligninanreicherung an und deuten die spätdiagenetische Entwicklung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten als vorerst ungeklärt an. Die genannten Studien zeigen keine deutlich übereinstimmenden Ergebnisse bezüglich des Trends der Isotopenzusammensetzung. Offensichtlich wird die Problematik nur durch stetige Erhöhung der Datenbasis, möglicherweise unter Nutzung komponentenspezifischer Methoden, lösbar sein. Bei allen Studien waren die maximalen Änderungen geringer als 2‰, zumeist geringer als 1‰, so dass in Hinblick auf geologische Anwendungen von systematisch detektierbaren Variationen nicht die Rede sein kann.

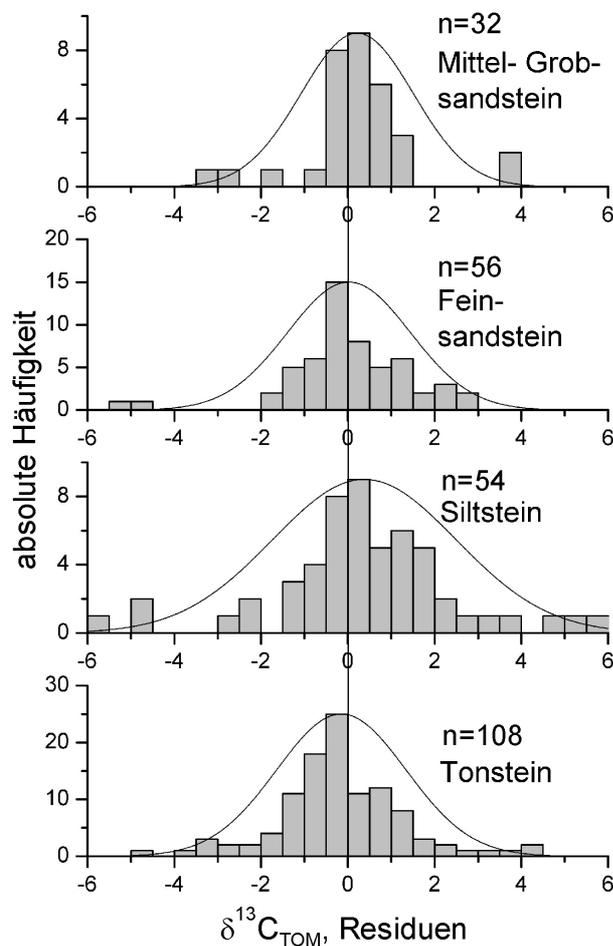
Dementsprechend konnten die meisten Studien, die Messungen an fossilem organischem Material zum Gegenstand hatten, ebenfalls keine deutlichen Hinweise auf eine signifikante Änderung der Isotopenzusammensetzung nachweisen. Dazu zählen vor allem die Arbeiten zu Isotopenvariationen in Kohlen, die in Abhängigkeit von der Vitritreflexion als Maß der thermischen Reife seit den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt wurden. Aus kinetischen Gründen könnte eine Anreicherung des  $^{13}\text{C}$  im organischen Material durch bevorzugte Abspaltung von leichtem  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  vermutet werden. Das übereinstimmende Ergebnis diverser Untersuchungen ist aber, dass die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Kohlen bis mindestens zum Metaanthrazitstadium ( $R_m > 4\%$ ,  $\sim 250^\circ\text{C}$ ) nicht systematisch verändert wird (Schwarzkopf & Schoell, 1985; Whiticar, 1996). Erst bei stärkerer Metamorphose ( $> 350^\circ\text{C}$ ) ist in verschiedenen Arbeiten entsprechend den theoretischen Vorgaben eine Anreicherung des  $\delta^{13}\text{C}$  beobachtet worden (Hoefs & Frey, 1976; Watanabe et al., 1997).

Neben dem unmittelbaren Einfluss der thermischen Reife auf die Isotopenzusammensetzung könnte auch die Sedimentfazies im Sinne der Korngröße und des Porenraums für Variationen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des enthaltenen  $\text{C}_{\text{org}}$  eine Rolle spielen. Gröcke (1998) fand eine positive Korrelation von Korngröße des Sediments und dem Isotopenwert mit weniger negativem  $\delta^{13}\text{C}$  bei grobkörnigerem Gestein.

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Abschätzung einer möglichen diagenetischen Alteration – in Anlehnung an die Ergebnisse von Gröcke (1998) – die analysierten Proben soweit möglich nach der Korngröße des fossiltragenden Sediments in vier Gruppen eingeteilt (Abb. 27). Ein systematischer Zusammenhang zwischen Korngröße und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Wert wurde nach der Entfernung eines Alterstrends (analog zur Einteilung der Probenotypen, vgl. Abb. 25) untersucht. Aus dem in Abbildung 27 dargestellten Ergebnis des Vergleichs geht hervor, dass die untersuchten Verteilungen offensichtlich nicht der Normalverteilungskurve entsprechen. Der statistische Test auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk) bestätigte dies. Auch die Varianzhomogenität (Levene Test) war nicht gegeben, weshalb zur Untersuchung eines möglichen systematischen Unterschieds zwischen den einzelnen Gruppen der nichtparametrische Kruskal-Wallis Test mit einem Konfidenzniveau von 95% durchgeführt. Das Ergebnis zeigt an, dass aus der Isotopenverteilung in den vier Gruppen keine signifikante Abweichung hervorgeht.

Das heißt, dass auch die Korngröße und dementsprechend die potentielle Fluidwegsamkeit keinen nachweisbaren Einfluss auf die Isotopenwerte des in diesem Sediment eingeschlossenen organischen Materials hat.

**Abb. 27:** Vergleich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der beprobten Sedimente nach vier Korngrößengruppen. Der Alterstrend wurde aus den Originaldaten entfernt (Histogramme aus Residualplots). Die einhüllende Kurve repräsentiert eine ideale Normalverteilung.



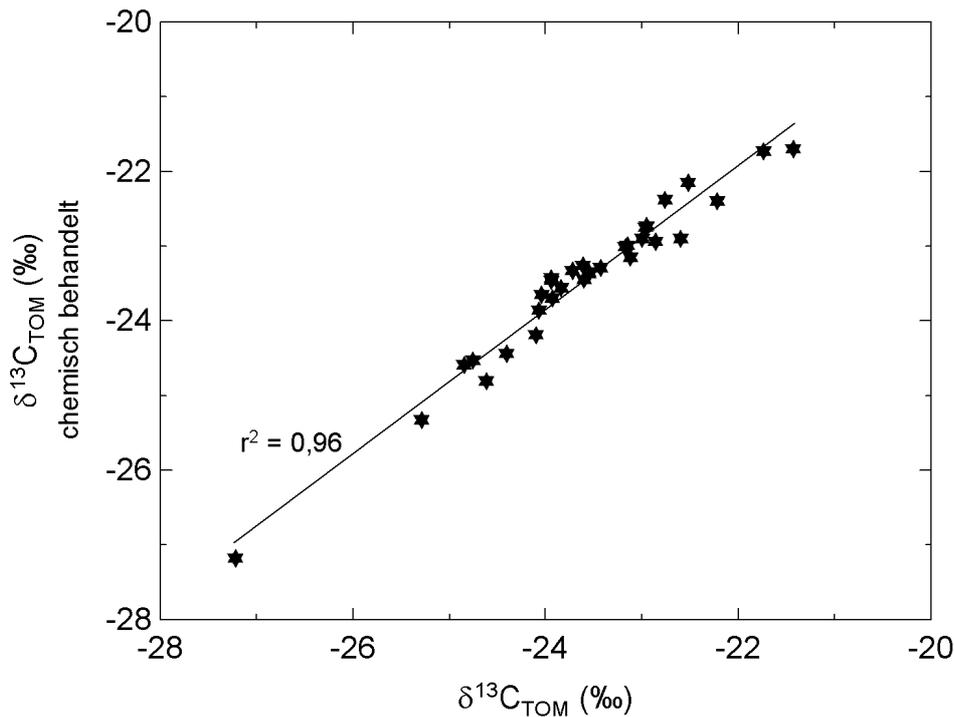
Es sei noch einmal wiederholt, dass aus der direkten Messung der thermischen Reife über die Vitrinitreflexion einer Teilmenge der Proben keine systematische Korrelation von Isotopenwerten und Reife bei allen  $R_m$ -Werten abzuleiten war (vgl. Abb. 22). Dabei war die höchste gemessene Vitrinitreflexion 6,48% entsprechend einer maximalen Temperatur um 300°C (Sweeney & Burnham, 1990; Barker & Pawlewicz, 1994). Dass auch bei diesen hohen Werten für  $R_m$  keine signifikante Veränderung der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes beobachtet wurde, lässt den Schluss zu, dass keine systematische Veränderung der Ausgangszusammensetzung des ehemaligen Pflanzenmaterials vorliegt.

Über die Analyse der Vitrinitreflexion und der Korngröße hinaus wurde zur Abschätzung des Verhaltens von organischem Material bei der Diagenese im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes Simulationsexperiment durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Test auf die Einflussnahme stark oxidierender Substanzen auf den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Wert des Ausgangsmaterials. Die entsprechenden Bedingungen sind in der Natur sicher nur in abgewandelter Form gegeben, dennoch kann mit dem Versuch überprüft werden, wie „konservativ“ der Kohlenstoff in fossilem Material auf weitergehende Alteration reagiert. Für das Experiment wurden 35 Proben unterschiedlichen Alters, Inkohlungsgrades und Materialtyps mit hohem TOC-Gehalt ausgewählt (Tab. 4).

**Tab. 4:** Einfluss der chemischen Behandlung mit Schulzes Reagenz auf den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Wert verschiedener organischer Materialien.

Probe Nr. MS	$R_m$ (%)	Organisches Material	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰) Ausgangswert	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰) chemisch behandelt
0001b	0.6	Kutikulen	-24.62	-24.81
0071		Kohle	-22.22	-22.40
0074	0.7	Kohle	-24.76	-24.53
0075	0.62	Kohle	-24.07	-23.86
0082	0.7	Kohle	-24.10	-24.19
0083	0.4	Kohle	-21.43	-21.70
0085	0.55	Kohle	-22.60	-22.90
0091	0.57	Kohle	-22.76	-22.38
0093	0.54	Kohle	-23.12	-23.15
0094	0.54	inkohltes Gewebe	-23.84	-23.56
0109	1	Kohle	-23.17	-23.01
0161		Kutikulen	-23.61	-23.26
0201		inkohltes Gewebe	-23.72	-23.33
0204		inkohltes Gewebe	-24.85	-24.59
0214	2	inkohltes Gewebe	-23.55	-23.35
0218	1.9	inkohltes Gewebe	-23.15	-22.99
0236	3.14	inkohltes Gewebe	-24.41	-24.44
0237	3.2	inkohltes Gewebe	-25.29	-25.33
0246	0.7	inkohltes Gewebe	-23.94	-23.46
0256		Kohle	-24.04	-23.65
0258b		inkohltes Gewebe	-23.55	-23.37
0270		Kohle (Fusain)	-22.96	-22.75
0278	0.8	Kohle	-23.00	-22.90
0280	0.7	Kohle	-22.52	-22.15
0281	0.7	inkohltes Gewebe	-22.95	-22.73
0283	0.7	inkohltes Gewebe	-23.94	-23.43
0284	0.7	Kohle	-23.93	-23.70
0287	0.9	Kohle	-27.22	-27.18
0310	0.69	Kohle	-23.60	-23.45
0440		Kohle	-21.74	-21.73
0565		Kutikulen	-22.86	-22.94
0671	1.3	inkohltes Gewebe	-23.43	-23.29

Wenige mg der pulverisierten Probe wurde mit einigen ml von Schulzes Reagenz versetzt und für 48 Stunden der stark oxidierenden Wirkung dieser Lösung ausgesetzt. Schulzes Reagenz ist ein Gemisch aus 65% Salpetersäure, dem wenige Kristalle Kaliumchlorat zugefügt werden. Die Anwendung dieser Lösung ist in der Paläobotanik bzw. Palynologie ein Standardverfahren zur Bleichung von Kutikulen und Sporen (z.B. Kerp & Krings, 1999).



**Abb. 28:**  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  von unbehandelten und mit Schulzes Reagenz behandelten Proben unterschiedlicher Reife.

Aus der Darstellung der Messwerte der unbehandelten und behandelten Proben in Abbildung 28 geht hervor, dass die Isotopenzusammensetzung der verschiedenen organischen Materialien unabhängig von der Reife auch bei sehr starker chemischer Alteration nahezu unverändert erhalten bleibt ( $r^2 = 0,96$ ;  $r = 0,98$ ). Die Menge der beim chemischen Cracken entfernten  $^{12}\text{CO}_2$ -Moleküle ist zu gering, um einen kinetisch zu erwartenden Positivtrend des  $\delta^{13}\text{C}$  zu verursachen.

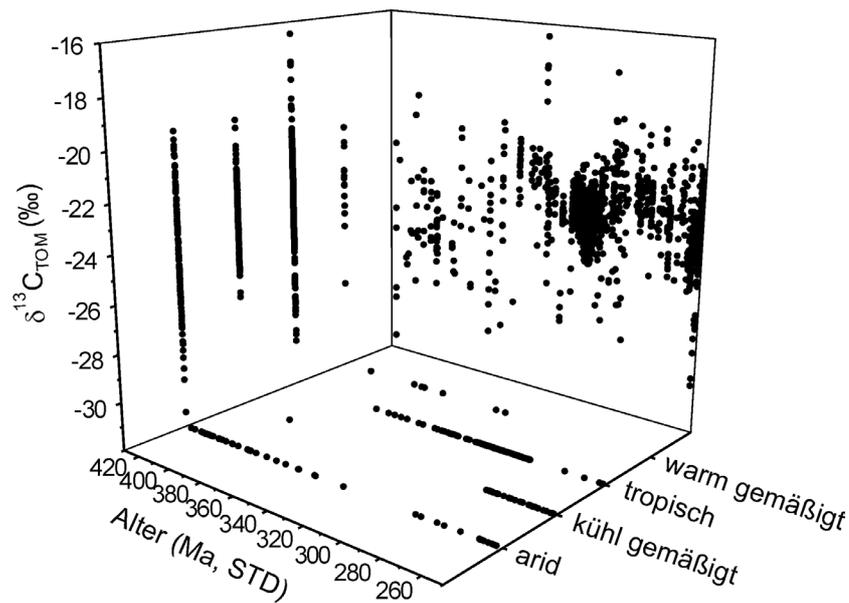
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die möglichen diagenetischen Einflussfaktoren die primäre Isotopenzusammensetzung allenfalls geringfügig verändert haben. Das ursprüngliche Isotopensignal der paläozoischen Landpflanzen ist offensichtlich über geologische Zeiträume erhaltungsfähig und ermöglicht nähergehende Interpretationen von säkularen Trends. Geringfügige Variationen im Bereich von 1‰ liegen innerhalb der Variati-

onsbreite aller Isotopendaten und können für gleichförmige, langfristige Veränderungen der mittleren  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte nicht verantwortlich gemacht werden.

### 8.2 Paläoklimatische Verbreitung der Landpflanzen

Die Tatsache, dass das Probenmaterial keine relevanten Unterschiede bezüglich der Zusammensetzung erkennen lässt, ermöglicht keine Aussagen zur räumlichen Verteilung der Proben und den möglicherweise zugrundeliegenden systematischen Unterschieden. Ein Lösungsansatz für dieses Problem besteht in einer Einteilung der Proben nach paläogeographischer und damit paläoklimatischer Herkunft. Dazu wurden alle Proben inklusive der Literaturdaten nach den Informationen über die Ursprungslokalität einer der vier Paläoklimazonen *tropisch*, *arid*, *warm gemäßigt*, *kühl gemäßigt* zugeordnet. Grundlage für diese Einteilung waren die paläoklimatischen Karten von Scotese (2003), deren Klimazonierung aus Abbildung 10a-d) in Kapitel 4 zu entnehmen ist. Die vier Klimagruppen wurden anschließend bezüglich der Kohlenstoffisotopenverteilung auf signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen überprüft. Dabei wurde durch Berechnung der Residuen analog zu der Berechnungsweise für die Residualplots in Abbildung 25 und 27 zunächst der stratigraphische Alterstrend aus den Daten herausgerechnet. Bei dem Bezug auf Klimazonen ist dies durchaus bedeutend, da die Probenherkunft sehr unterschiedlich über das Paläozoikum verteilt ist.

Dies wird aus dem 3D-Diagramm in Abbildung 29 deutlich, in dem neben dem Alter der Probe und dem  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Wert auch die jeweilige Klimazone angegeben ist. Während die Isotopenwerte recht homogen über die Klimazonen verteilt sind, ist klar erkennbar, dass die Verteilung der Werte zwischen den Klimazonen jeweils stark mit dem stratigraphischen Alter variiert. Während Proben aus ariden Gebieten überwiegend aus den ältesten stratigraphischen Einheiten sowie aus dem Perm stammen, sind Proben aus kühl gemäßigten Breiten fast ausschließlich auf das Perm beschränkt. Diese Proben stellen vor allem Gondwanakohlen dar, welche die kühl gemäßigte Glossopterisflora der hohen südlichen Breiten repräsentieren. Die tropische Klimazone ist überwiegend durch die euramerischen Kohlebecken des Karbon repräsentiert, während die wenigen Proben aus warm gemäßigten Gebieten über das Unterkarbon und Devon verteilt sind.

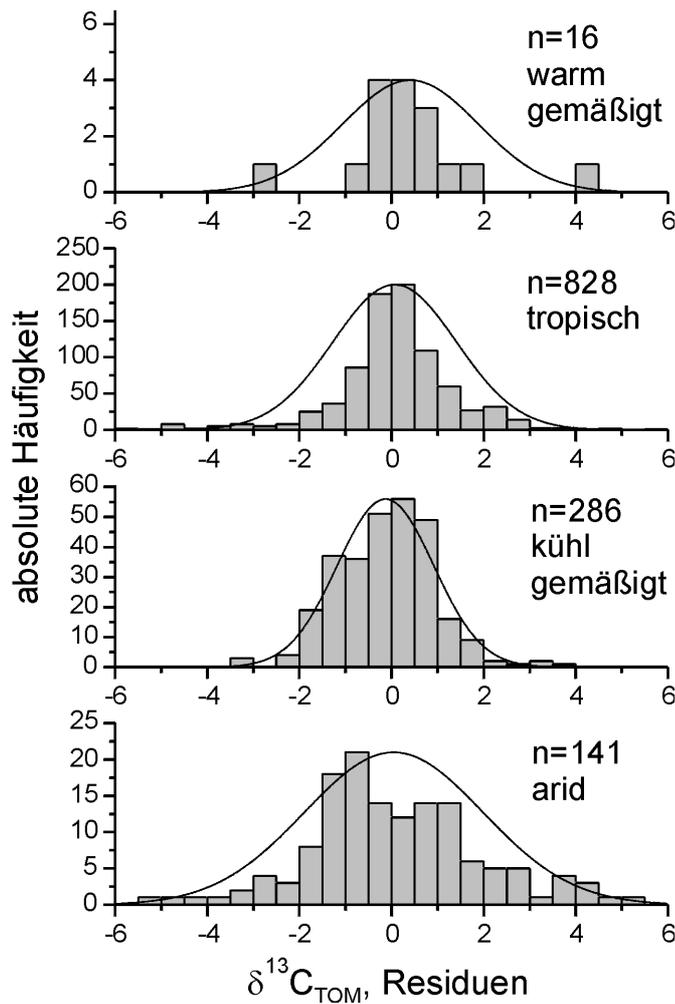


**Abb. 29:** 3D-Diagramm mit der stratigraphischen Verteilung der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte in vier Klimazonen.

Die nach der rechnerischen Entfernung des Alterstrends durchgeführten statistischen Tests auf Varianz der Populationen und Normalverteilung ergaben, dass alle Gruppen keine signifikant unterschiedliche Varianz aufweisen, dass sie allerdings nicht alle normalverteilt sind. Deshalb wurde der Kruskal-Wallis Test als nichtparametrisches Äquivalent der ein-faktoriellen Varianzanalyse durchgeführt. Aus der Teststatistik lässt sich kein signifikanter Unterschied der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Werte zwischen den vier Klimazonen entnehmen. Das heißt, dass in den Daten kein klimatischer Einfluss auf die Isotopenwerte feststellbar ist. Gleichwohl muss betont werden, dass diese Einstufung nur ein sehr ungenaues Bild der tatsächlichen klimatischen Bedingungen am Lebensort der ehemaligen Pflanzen liefern kann.

Die Ergebnisse können somit nur als eine grobe Annäherung an die realen ökologischen Parameter bewertet werden. Erschwert wird die Beurteilung von systematischen Effekten durch die Tatsache, dass das Material überwiegend aus hygrophilen Standorten stammt, wodurch das klimatische Signal überlagert worden sein kann.

**Abb. 30:** Vergleich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Proben nach Herkunft aus vier Klimazonen. Der Alterstrend wurde aus den Originaldaten entfernt (Histogramme aus Residualplots). Die einhüllende Kurve repräsentiert eine ideale Normalverteilung. Einteilung der Klimazonen nach Scotese (2003; vgl. Abb. 10a-d, Kap. 4).

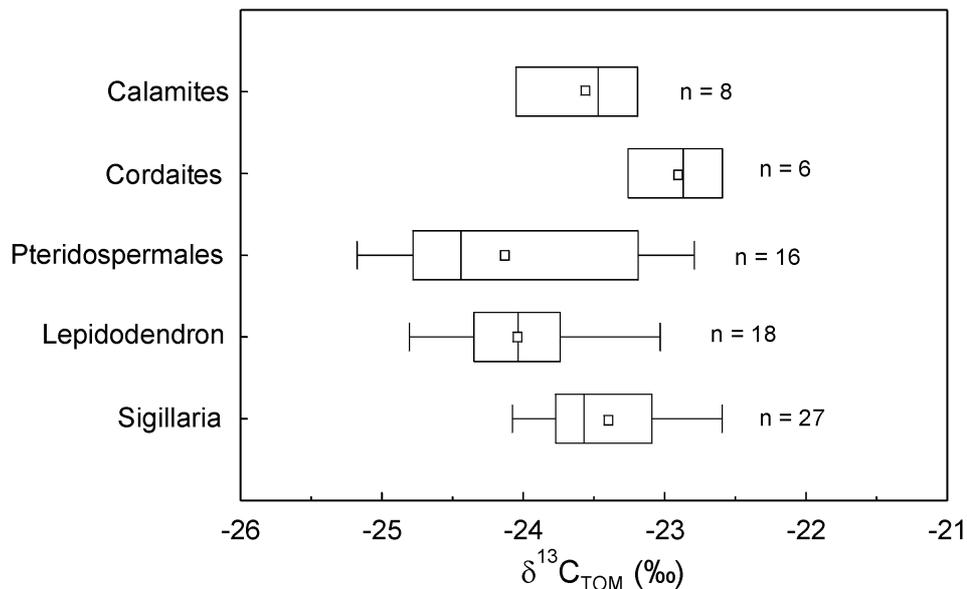


### 8.3 Taxonomische Aspekte

Die Zielsetzung, einen möglichst hohen Anteil der Proben auch taxonomisch zuordnen zu können, war nur eingeschränkt zu verwirklichen. Häufig sind auf bestimmbareren Pflanzenfossilien nur sehr dünne Kohlehäutchen erhalten geblieben, die keine ausreichenden Mengen an organischem Material für die  $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse erbringen. Eine Ausnahme stellen die corticalen Teile von baumförmigen Lycopsiden und vereinzelt Cordaiten, sowie von Calamiten dar, bei denen bisweilen mm-dick kohliges Pflanzengewebe auf Markkernen erhalten geblieben ist. Sehr viele inkohlte Pflanzenachsen von einigen mm bis zu mehreren cm Durchmesser finden sich in feinkörnigen siliziklastischen Sedimenten im Hangenden von Kohleflözen. Oft handelt es sich dabei um Achsen von Pteridospermen, die nicht näher zuzuordnen sind. In dieser Arbeit konnten insgesamt 96 taxonomische oder parataxo-

nomische Zuordnungen durchgeführt werden. Neben den genannten Gruppen überwiegend des Karbon gehören dazu Einzelbestimmungen von wenigen devonischen und permischen Pflanzen, die nicht weiter auszuwerten waren (s. Tabelle in Anhang 3).

Die Isotopenverteilung in den bestimmbareren Fossilien von Sigillarien, Lepidodendren, Pteridospermen, Cordaiten und Calamiten ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abb. 31:** Isotopenzusammensetzung verschiedener Pflanzengruppen aus den Kohlebecken des euramerischen Karbon. Die Box-Whisker Plots geben jeweils das 5%, 25%, 50% (Median), 75% und 95% Perzentil an. Das arithmetische Mittel ist durch ein kleines Quadrat dargestellt.

Mit den vergleichsweise wenigen vorhandenen Daten lässt sich ein Unterschied zwischen den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Pteridospermen und denjenigen der baumförmigen Gruppen erkennen. Allerdings bewegt sich die Zentraltendenz der Werte (Median und Mittelwert) innerhalb von etwa 1,5‰ zwischen  $-23\text{‰}$  und  $-24,5\text{‰}$ . Die Variation innerhalb einer Pflanzengruppe ist mit weniger als 1‰ bei je 50% der Werte (bis auf die Gruppe der Pteridospermen) gering. Aus diesen Ergebnissen lassen sich keine weitergehenden Schlüsse bezüglich einer Standortsignatur oder Genus-bedingter Variationen treffen.

Insgesamt lassen die wenigen pflanzenspezifischen Daten innerhalb des gesamten Proben-satzes keine nähergehende Untersuchung hinsichtlich intraspezifischer evolutiver Vorgänge zu.

## 8.4 Signifikanz der Isotopenkurve

In Abbildung 21 in Kapitel 7.2.1 ist der einfachste Fall einer Glättung der gemessenen bivariaten Daten mittels des gleitenden Mittelwerts dargestellt. Daneben existiert eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten, die Datenmenge der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch digitale Filterung zu reduzieren, damit Trends erkennbar werden. Bevor die Werte aus abgeleiteten Isotopenkurven für weitergehende Diskussion genutzt werden, soll ein Vergleich verschiedener Methoden durchgeführt werden, damit festgestellt werden kann, welche der beobachteten Variationen möglicherweise Relikte sind. Eine nähere Beschreibung der hier angewendeten Rechenverfahren sowie Anwendungsmöglichkeiten finden sich z.B. bei Schnell (1994) und bei Jacoby (1997).

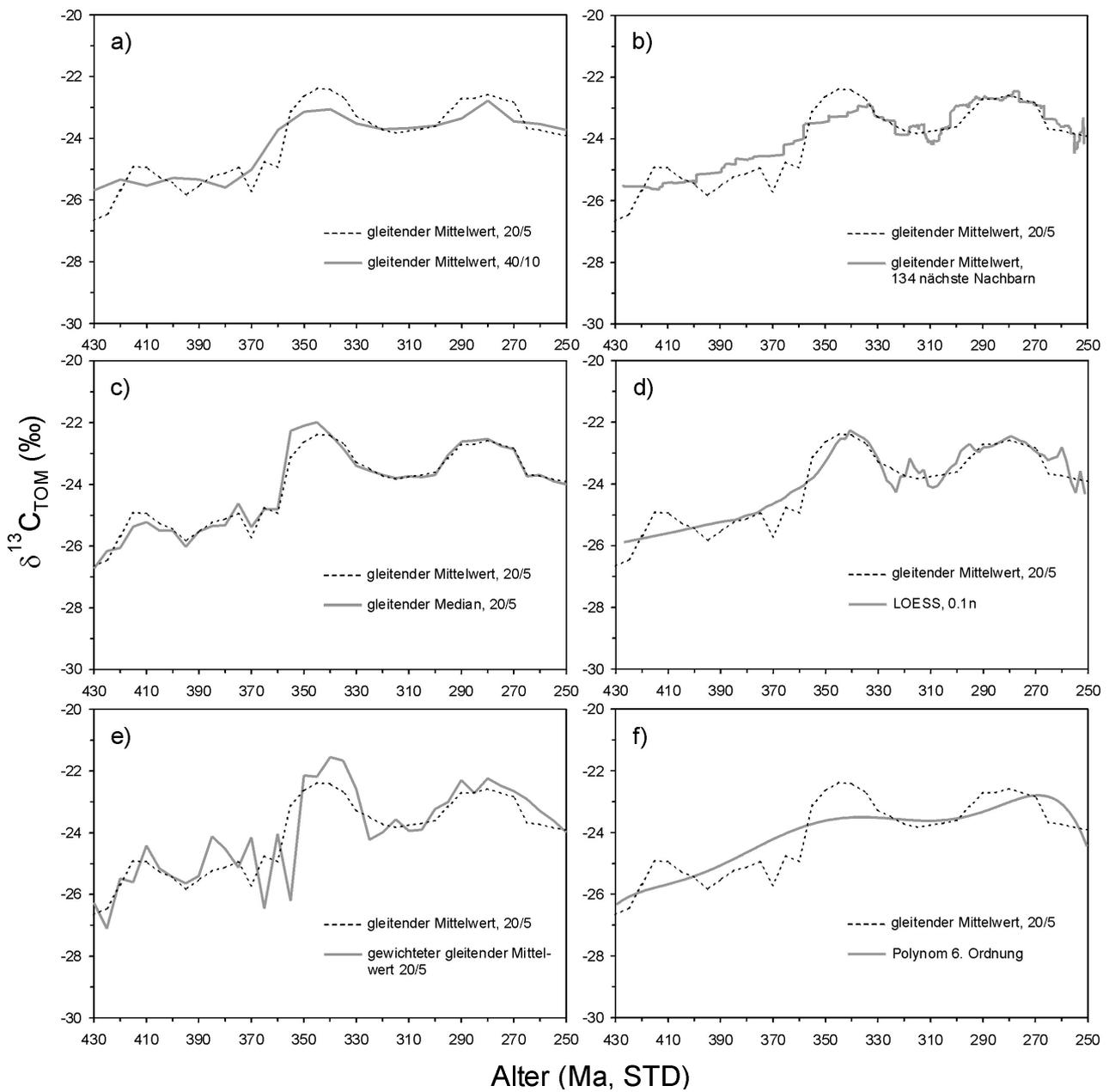
Abbildung 32a-f) enthält die Ergebnisse aus sechs verschiedenen Methoden zur Datenglättung. Zum Vergleich ist in jedem Diagramm der bereits vorgestellte gleitende Mittelwert aus Abbildung 21 dargestellt. Bei allen Methoden sind vor der Berechnung spezifische Parameter festzulegen, die das Ausmaß der Glättung bestimmen. Hiermit wird üblicherweise die Breite des Fensters oder die Anzahl benachbarter Werte variiert. Erhöhung führt jeweils zu stärkerer Glättung. Dabei ist eine durchaus angemessene Vorgehensweise, den geeigneten Wert für die Glättungsparameter zu finden, einfach die wiederholte Berechnung mit unterschiedlichen Werten, bis die Anpassung augenscheinlich am besten ist (Schnell, 1994).

Bei allen vorgestellten Verfahren wird der bereits beobachtete Trend in der Entwicklung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  bestätigt. Vom älteren zum jüngeren Teil der Zeitreihe ist ein Anstieg der Werte zu erkennen. Im Permokarbon sind darüber hinaus signifikante untergeordnete Variationen vorhanden, die in allen Datenplots unterschiedlich deutlich erhalten bleiben. Abbildung 32a) gibt einen gleitenden Mittelwert wieder, bei dem die Fensterbreite 40Ma beträgt und die Schrittweite auf 10Ma erhöht wurde. Konsequenz ist eine etwas ausgeprägtere Glättung der Daten.

Die Kurve in Diagramm in 32b) entstand durch ein ursprüngliches Verfahren der gleitenden Mittelwertbildung, das nicht mit Zeitfenstern arbeitet. Hier wurde die Größe der betrachteten Umgebung durch die Anzahl der nächsten benachbarten Punkte links und rechts festgelegt. Dieser digitale Filter wird auch als k-NN-Schätzer („k-nearest neighbour“; Schnell, 1994) bezeichnet. Es wurde ein Wert von 134 Nachbarpunkten gewählt, weil dies der mittleren Anzahl von Punkten innerhalb des 20Ma Fensters beim gleitenden Mittel-

wert entspricht. Die Daten werden etwas stärker geglättet als beim 20/5 gleitenden Mittelwert. In 32c) wurde eine simple Abwandlung des Berechnungsvorgangs für den gleitenden Mittelwert angewendet. An Stelle des arithmetischen Mittels wurde der Median für jedes Zeitfenster berechnet. Dieser gleitende Median betont die Zentraltendenz der  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten, da weiter außen liegende Werte weniger auf das Rechenergebnis Einfluss nehmen. Das führt bei den vorliegenden Daten zu einer Betonung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Maximums im Unterkarbon.

32d) zeigt die Anwendung eines weiteren sehr verbreiteten Glättungsverfahrens mittels einer lokal gewichteten Regressionsfunktion, das sogenannte LOESS bzw. LOWESS („locally weighted regression“ nach Cleveland, 1979)-Verfahren. LOESS verwendet eine Gewichtungsfunktion, die dazu führt, dass der Einfluss einer Beobachtung auf die Glättung an einem Punkt mit der Entfernung zu diesem Punkt abnimmt. Weiterhin gewichtet LOESS Ausreißer geringer als andere Verfahren. Maßgeblich ist die Wahl des Glättungsparameters, der den Anteil der Beobachtungen, die in die Berechnung für einen Punkt eingehen, wiedergibt. In diesem Fall wurde ein Wert von 0,1 entsprechend 10% aller Daten gewählt. Abbildung 32e) zeigt einen gewichteten gleitenden Mittelwert. Dieses Verfahren entspricht einer Tiefpassfilterung in der Bildanalyse. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass über eine Gewichtung der Beobachtungen innerhalb eines Zeitfensters die weiter entfernten Punkte auf der Y-Achse weniger stark in die Berechnung Eingang finden. In diesem Fall wurde die Gewichtung nach Sheppards Gleichung vorgenommen (Borradaile, 2003) und manuell an fünf Fenster zu je 4Ma breite angepasst. Die jeweils außen liegenden 4Ma auf beiden Seiten der Y-Achse wurden mit einem Faktor 3 gewichtet, die nach innen folgenden 4Ma mit Faktor 12 und das zentrale 4Ma Fenster mit Faktor 17. Die deutlicheren  $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen im Vergleich zu den anderen Verfahren spiegeln die niedrige Datendichte in einigen 4Ma-Fenstern wider, wodurch Ausreißer stärker hervorgehoben werden. Das nächste Diagramm (32f) gibt ein ebenfalls klassisches Verfahren wieder, die Anpassung einer Polynomfunktion. Dabei handelt es sich einfach um die Erweiterung der linearen Regression auf nicht-linear angeordnete Daten. Ein Polynom 6. Ordnung gibt hier die Langzeittrends in den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ -Daten wieder.

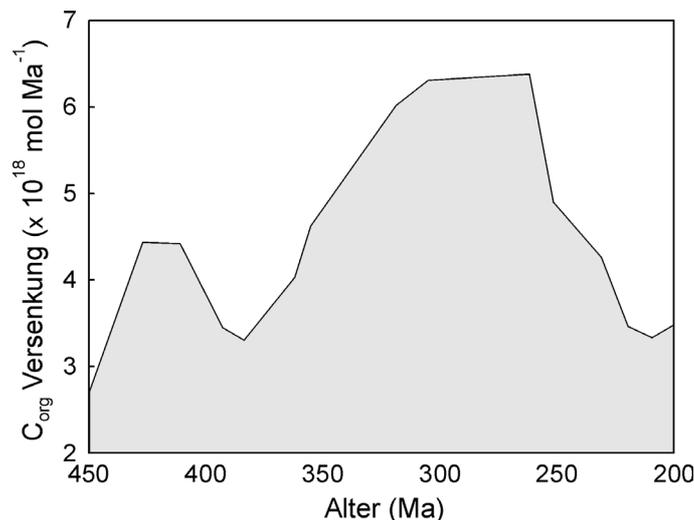


**Abb. 32:** Signifikanz des  $\delta^{13}C_{TOM}$ -Trends im Paläozoikum in verschiedenen Verfahren zur Glättung bivariater Daten. Zum Vergleich ist jeweils die Kurve mit dem Standardverfahren des gleitenden Mittelwerts mit 20Ma Fensterbreite und 5Ma Schrittweite. **a)** Gleitender Mittelwert, 40Ma Fensterbreite, 10Ma Schrittweite. **b)** k-nearest neighbour-Schätzer mit  $k=134$ . **c)** Gleitender Median, 20Ma Fensterbreite, 5Ma Schrittweite. **d)** LOESS mit Faktor 0,1 für die Anzahl der einbezogenen Punkte je Berechnung ( $\triangle 127$ ). **e)** Gewichteter gleitender Mittelwert mit einer Gewichtung von 3, 12, 17, 12, 3 in jeweils 4Ma Fenstern. **f)** Polynom 6. Ordnung.

## 8.5 Deutung des langfristigen Isotopentrends im Paläozoikum

Nachdem die Verwendbarkeit der Daten und der Verlauf der langfristigen Isotopenkurve im vorliegenden Datensatz mit verschiedenen Methoden nachgewiesen worden ist, stellt sich die Frage nach den zugrundeliegenden Faktoren. Welcher Vorgang hat im Verlauf des Paläozoikum zu einer Anreicherung des schwereren  $^{13}\text{C}$  in den Landpflanzen geführt? Da es sich bei dem Gegenstand der Beobachtungen um ein natürliches, nicht-ideales System handelt, ist eine monokausale Ursache für die Isotopenvariationen sehr unwahrscheinlich. Vielmehr dürfte eine Vielzahl von Prozessen beteiligt gewesen sein. Da komplexe Analysen mit lückenhaften geologischen Daten prinzipiell problematisch sind, wird eine einfache Erklärung favorisiert, die mit den Beobachtungen in erster Näherung in Einklang stehen.

In Kapitel 7.1 wurde bereits auf die Hypothese hingewiesen, die aus der Untersuchung mariner Proxies und abgeleiteter Modellierungen entwickelt wurde (Petsch & Berner, 1998; Berner, 2001a, 2003; Berner et al., 2003). Demnach ist der Entzug von  $^{12}\text{C}$  aus der Atmosphäre, der sich nahezu unmittelbar in den geologischen Reservoiren (Karbonat,  $\text{C}_{\text{org}}$ ) niedergeschlagen hat, in der vermehrten Ablagerung von organischem Material in den Sedimenten zu suchen. In Abbildung 33 sind modellierte Abschätzungen zur globalen Masse der  $\text{C}_{\text{org}}$ -Versenkung in allen Sedimentgesteinen je Millionen Jahre im jüngeren Paläozoikums dargestellt (s. Berner, 2003; Berner et al., 2003).



**Abb. 33:** Modellierte Menge der  $\text{C}_{\text{org}}$ -Versenkung in Sedimenten je Millionen Jahre während des Paläozoikums (Daten aus Berner, 2003). Die Altersangaben in Ma sind nicht auf die Stratigraphische Tabelle von Deutschland normiert.

Der Zeitraum einer sehr hohen Versenkung von organischem Material im Permokarbon fällt mit einem Maximum der Verbreitung von Erdgas-Muttergestein in dieser Zeit zusammen (Klemme & Ulmishek, 1991). Das Erdgas-Muttergestein ist im wesentlichen als Typ-III Kerogen klassifiziert – also aus höherem Landpflanzenmaterial stammend. Die zeitliche Übereinstimmung mit der Hochphase der Waldmoorverbreitung (Bestougeff, 1980; Ronov, 1982; DiMichele, 2000) stützt die Annahme einer maximalen Versenkung und damit einem maximalen Entzug von  $^{12}\text{C}$  aus dem System. Der primäre Auslöser für die zusätzliche Speicherung von  $^{12}\text{C}$  war die Evolution der höheren Landpflanzen mit den in Kapitel 6 erläuterten biochemischen (Lignin) und ökologischen (Waldökosysteme) Anpassungen.

Die Verbindung der Reservoirs von Atmosphäre und mariner wie terrestrischer Biosphäre (und Geosphäre) lässt sich aus dem ähnlichen Trend der Isotopenkurven von terrestrischem  $\text{C}_{\text{org}}$  und marinem  $\text{C}_{\text{carb}}$  identifizieren. Es stellt sich die Frage, inwieweit diese Übereinstimmung quantifizierbar ist. Der Ansatz dazu wird im folgenden Kapitel beschrieben.

## 9 Informationen aus abgeleiteten Isotopensignalen

### 9.1 Zusammensetzung der Atmosphäre

Eine Möglichkeit, die Verknüpfung der Reservoirs des globalen Kohlenstoffkreislaufs im Paläozoikum entsprechend der Zielsetzung aus der Einleitung (Kap.1) zu untersuchen, besteht in einem Vergleich von unabhängig berechneten Isotopenkurven von Landpflanzenmaterial. Aus den ermittelten Zusammenhängen lassen sich darüber hinaus Rückschlüsse auf den Einfluss der Atmosphärenzusammensetzung auf die Isotopenfraktionierung ziehen.

Das Kohlenstoffreservoir der paläozoischen Atmosphäre hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung kann aufgrund einer Gleichgewichtseinstellung zwischen ozeanischem und atmosphärischem  $\text{CO}_2$  ermittelt werden, wenn die Zusammensetzung des Meerwassers bekannt ist. Diese lässt sich aus gut erhaltenen marinen Karbonaten entnehmen (Keith & Weber, 1964; Schidlowski et al., 1975; Veizer et al., 1999). Für das Phanerozoikum existiert ein Datensatz von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Kalziumkarbonate mariner Organismen (s. Abb. 34), mit dessen Hilfe Langzeittrends untersucht werden können (Veizer et al., 1999).

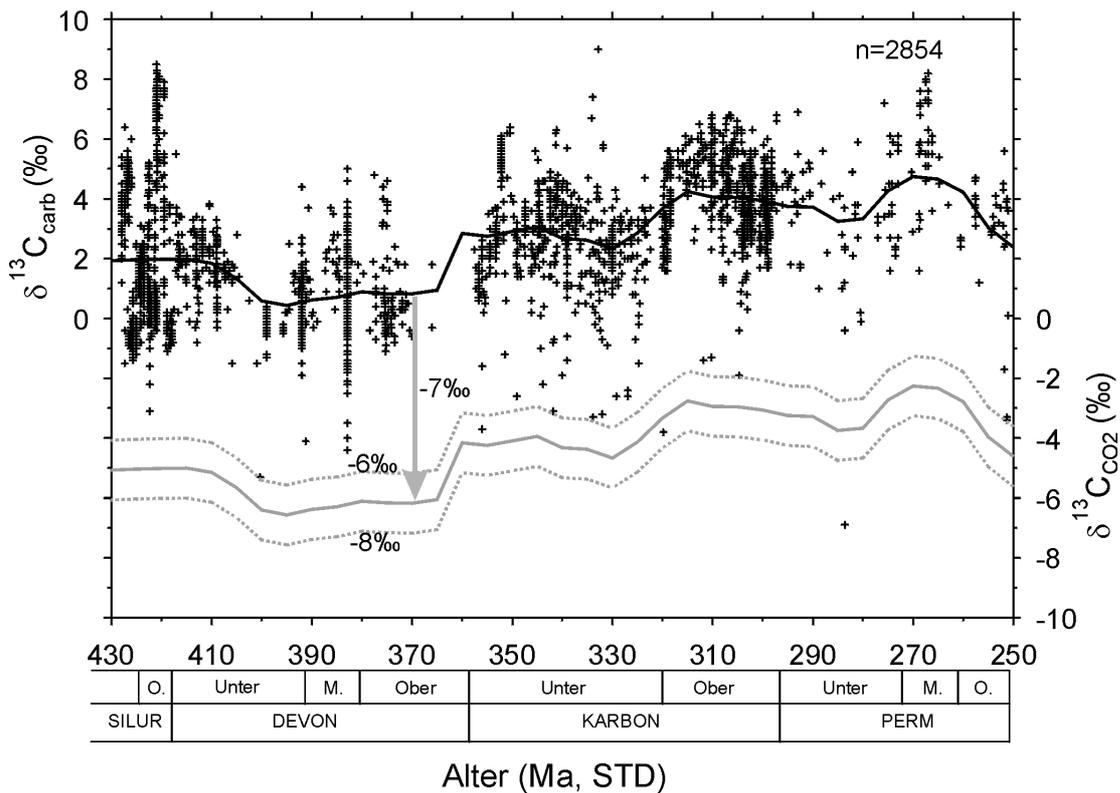
Da es theoretisch und empirisch gewonnene Daten über den Zusammenhang zwischen der Isotopenzusammensetzung der Atmosphäre und derjenigen von Landpflanzen gibt (Farquhar et al., 1989; Arens et al., 2000; Gröcke, 2002; s. Kap. 2), wird es möglich, aus der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Kurve den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  im Paläozoikum zu berechnen. Die berechneten Werte lassen sich dann mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Daten vergleichen. Die Vorgehensweise ist bei Strauss & Peters-Kottig (2003) beschrieben.

Zunächst muss dazu die Isotopenzusammensetzung von  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) ermittelt werden. Zwischen dem  $\text{CO}_2$  und dem Karbonat als Endglied bestehen zwei weitere Kohlenstoffspezies in diesem System: physikalisch gelöstes  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  und gelöster anorganischer Kohlenstoff als Hydrogenkarbonat (DIC). Der Kohlenstoffisotopenaustausch zwischen diesen Komponenten ist durch Gleichgewichtsfraktionierung gekennzeichnet. Der Unterschied zwischen DIC und dem Karbonatmineral (1,2‰) kann aus dem Vergleich von Studien über natürliche Verhältnisse im oberflächennahen Ozean ermittelt werden (Shackleton, 1987; Kroopnick, 1985; in Hayes et al., 1999). Die entsprechende Fraktionierung ist nur schwach temperaturabhängig (0,01‰/°C), während diejenige zwischen gelöstem  $\text{CO}_2$  und DIC stärker temperaturabhängig ist (0,12‰/°C) (Freeman & Hayes, 1992;

Hayes et al., 1999). Die Gleichgewichtsfractionierung zwischen gasförmigem CO<sub>2</sub> und gelöstem CO<sub>2</sub> wurde von Szaran (1998) mit 1.03 ± 0.02‰ bei 25°C und von O’Leary (1984) mit 1.1 ± 0.1‰ bestimmt (vgl. Tab. 1, Kap. 2.4).

Nach Addition der einzelnen Fractionierungen liegt die Summenfractionierung zwischen flachmarinen Karbonaten und atmosphärischem CO<sub>2</sub> bei etwa 6‰ unter warmen Bedingungen (30°C) und 9‰ unter kalten Bedingungen (~3°C). Der zugrundeliegende Datensatz von Veizer et al. (1999) repräsentiert ausschließlich biogene Karbonate aus wärmeren Breiten. Ein Wert von 9‰ kann somit ausgeschlossen werden. Die mittlere Fractionierung zwischen Karbonat und CO<sub>2</sub> wird für die weiteren Berechnungen auf 7‰ ± 1‰ festgelegt. Damit sind mögliche Temperaturschwankungen von ±10°C für den beobachteten Zeitraum berücksichtigt. Für δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub> ergibt sich somit:

$$\delta^{13}C_{CO_2} (\text{‰}) = \delta^{13}C_{carb} - 7\text{‰} \quad (20)$$



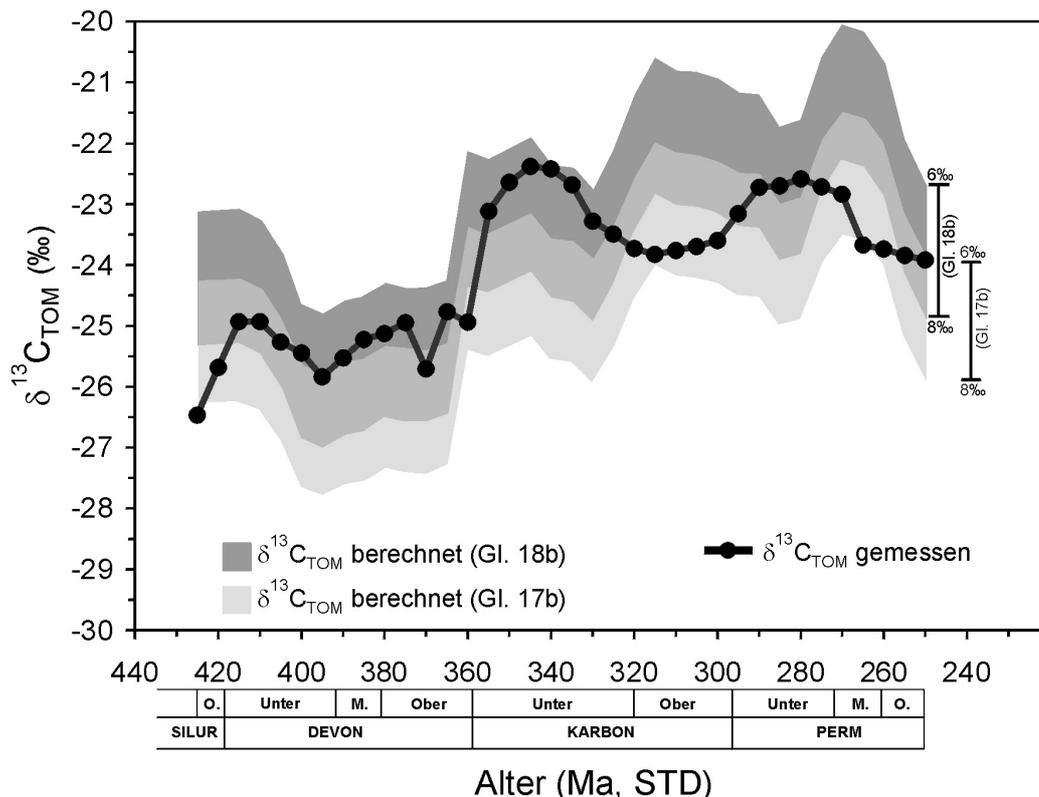
**Abb. 34:** Ableitung der Isotopenzusammensetzung des atmosphärischen CO<sub>2</sub> (δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub>) im Paläozoikum aus dem Datensatz zeitgleicher mariner biogener Karbonate nach Veizer et al. (1999). Alle der im Original auf der Harland-Zeitskala (Harland et al., 1990) basierenden Alter der δ<sup>13</sup>C<sub>carb</sub> Werte sind auf die Angaben in der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland 2002 (Deutsche Stratigraphische Kommission, 2002) umgerechnet worden. Die Kurve gibt den gleitenden Mittelwert (20/5) ± 1‰ wieder.

Mit Hilfe der  $\delta^{13}C_{CO_2}$ -Werte können nun die beiden in Kapitel 2.4 vorgestellten Gleichungen nach Gröcke (2002; Gl. 17b) und Arens et al. (2000; Gl. 18b) zur Berechnung einer Isotopenzusammensetzung der paläozoischen Landpflanzen genutzt werden. Dabei ist es zulässig, den Parameter  $\delta^{13}C_{Pflanze}$  durch  $\delta^{13}C_{TOM}$  zu ersetzen, denn die primäre Isotopie der Pflanzen ist seit dem Paläozoikum nicht wesentlich durch diagenetische Einflüsse alteriert worden. Für die Berechnung wurden jeweils die gleitenden Mittelwerte mit einem 20Ma Fenster und 5Ma Schrittweite verwendet.

$$\delta^{13}C_{Pflanze} = \delta^{13}C_{CO_2} - 20,22\text{‰} \quad (17b)$$

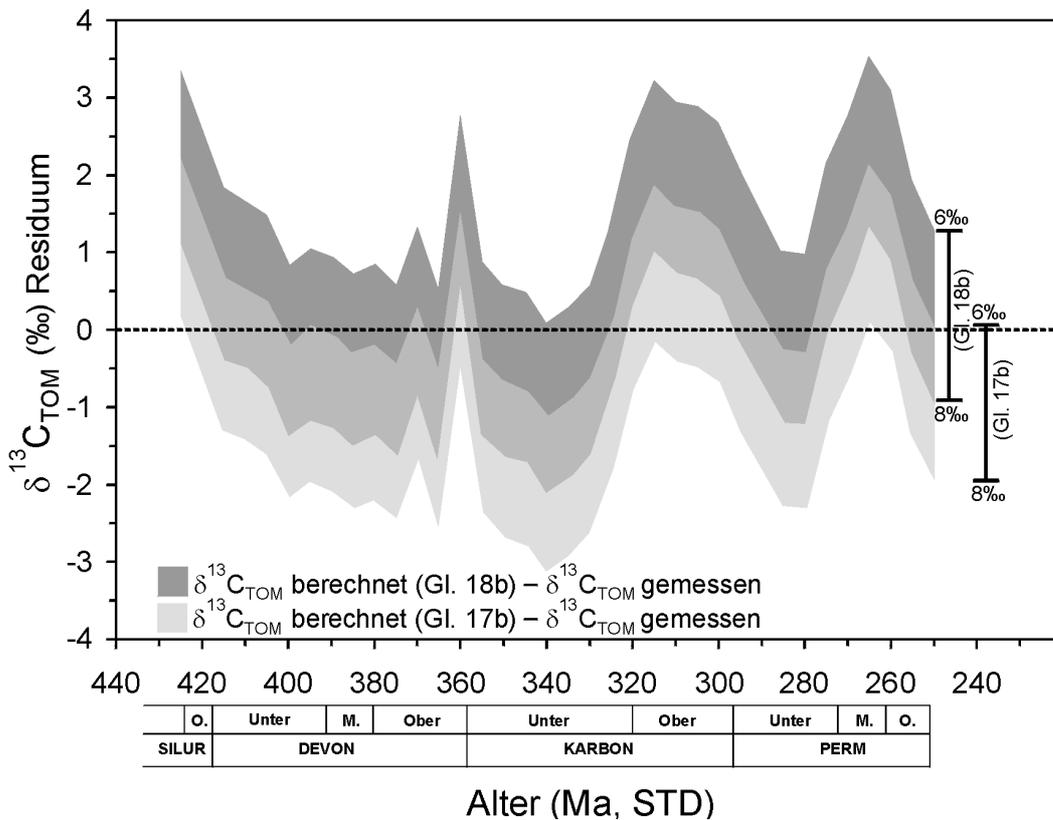
$$\delta^{13}C_{Pflanze} = 1,1(\delta^{13}C_{CO_2}) - 18,67\text{‰} \quad (18b)$$

Aus dem Vergleich zwischen den errechneten Kurven nach Gröcke und Arens unter Einbeziehung des Unsicherheitsfaktors aus Gleichung 20 lassen sich mehrere Schlüsse ziehen (Abb. 35).



**Abb. 35:** Vergleich berechneter Werte für  $\delta^{13}C_{TOM}$  nach Gröcke (2002; 17b) und Arens et al. (2000; 18b) und dem gemessenen  $\delta^{13}C_{TOM}$ . Die grau hinterlegten Flächen geben den Unsicherheitsbereich für die Fraktionierung zwischen  $\delta^{13}C_{carb}$  und  $\delta^{13}C_{CO_2}$  an (-6‰ bzw. -8‰).

Die Richtung der Trends stimmt bei allen Methoden in etwa überein. Auch liegt der gemessene  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  nur einmal im Silur außerhalb der Unsicherheitsgrenzen. Allerdings gibt es signifikante Unterschiede hinsichtlich der Richtung der Trends in einzelnen Zeitscheiben, z.B. im Übergang vom Unterkarbon zum Oberkarbon. Aus den berechneten und gemessenen Isotopenwerten wurde ein Residualplot errechnet (Abb. 36), indem der gleitende Mittelwert der gemessenen Daten jeweils von den berechneten Kurven subtrahiert wurde.



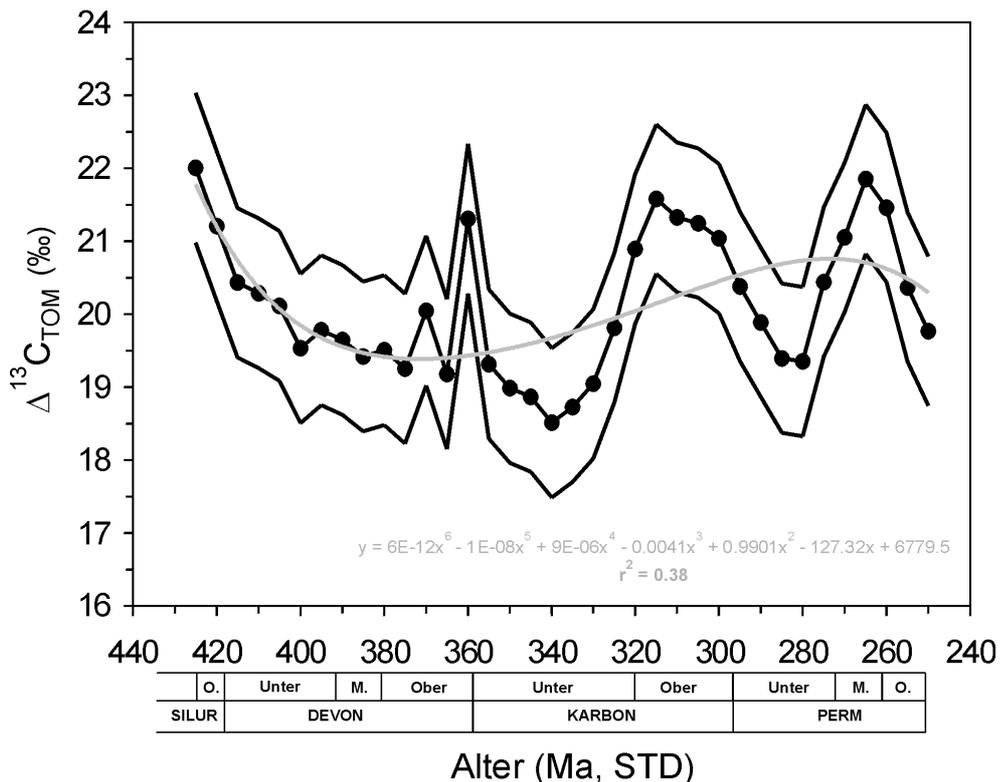
**Abb. 36:** Residuen berechneter  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$  bezogen auf die Kurve der gemessenen Daten (schwarze, gestrichelte Linie).

In dieser Abbildung sind die Abweichungen wesentlich deutlicher erkennbar. Scheinbar ist die Fraktionierung über den Zeitraum des Paläozoikums nicht konstant geblieben. Auffallend ist vor allem der starke Kurzzeitpeak nahe der Devon-Karbon Grenze. Aus der Betrachtung der Daten in Abbildung 35 lässt sich entnehmen, dass es sich vermutlich um ein Berechnungsartefakt handelt. Der parallele Anstieg der berechneten und der gemessenen Werte an diesem Punkt in Abbildung 35 ist zeitlich minimal versetzt.

Hierdurch ergibt sich die große Differenz in der abgeleiteten Kurve von Abbildung 36.

Daneben geht aus dieser Darstellung hervor, dass die Berechnungen mit dem Ansatz nach Gröcke (2002) durchgehend negativere Werte ergeben. Ein theoretischer Grund dafür wurde in Kapitel 2.4 angedeutet. Der Faktor  $a$  in der vereinfachten Gleichung (13) kann zu hohe Werte für diffusionsbedingte Fraktionierung vorgeben, da hier nur die maximal mögliche Fraktionierung (4,4‰) ohne einschränkende Wirkung z.B. der schwächeren Diffusion in Wasser ( $a_1$ : 0,7‰) berücksichtigt wird. Diese kann auf dem Weg des CO<sub>2</sub> zu den Zellen in den Interzellularräumen u.a. durch zeitweise Diffusion an Zellwänden auftreten. Für Gröckes Gleichung (17b) bedeutet dies, dass der Term 20,22 möglicherweise zu groß ist.

Mit den vorliegenden Daten kann die Frage geprüft werden, ob die Gesamtfractionierung  $\Delta$  im Verlauf der Erdgeschichte (des Paläozoikums) variierte. Dazu wurde nach der Gleichung von Farquhar et al. (1982; Farquhar et al., 1989; Gl. 12) der Wert für  $\Delta$  aus den vorliegenden Daten berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 37 dargestellt.



**Abb. 37:** Berechnung der Fraktionierung  $\Delta^{13}C$  nach Farquhar et al. (1982). Die obere und untere Linie geben den Unsicherheitsbereich an.

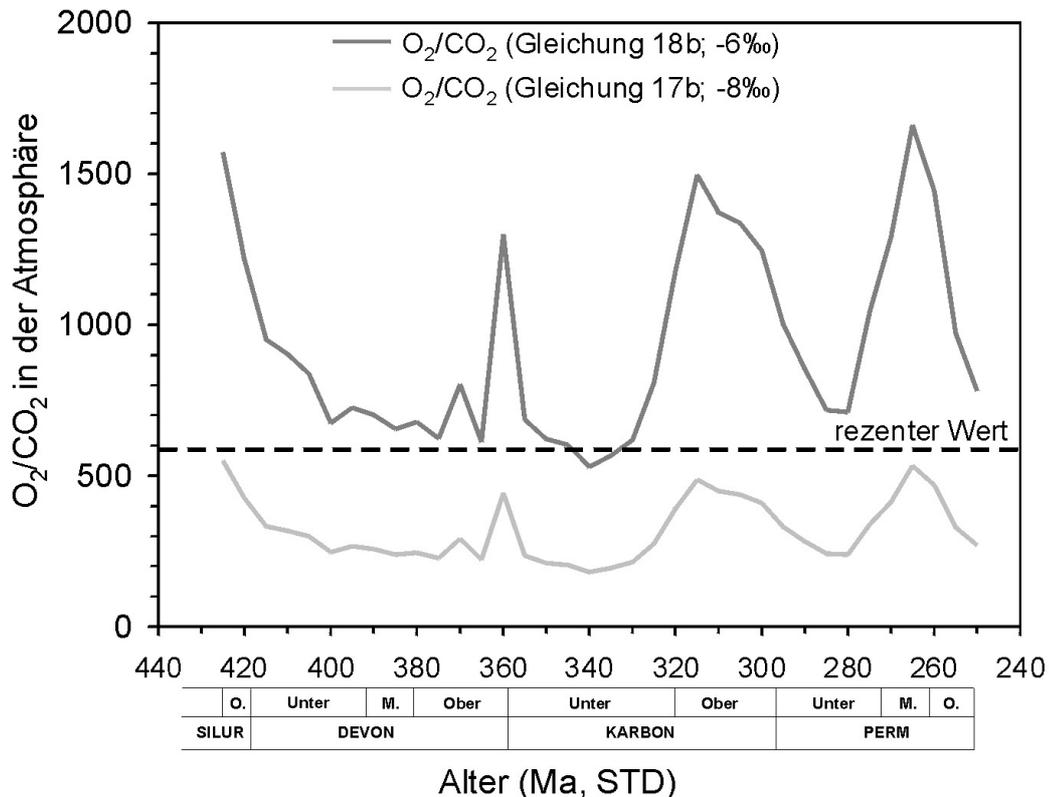
Das Diagramm in Abbildung 37 impliziert starke Variationen der Gesamtfractionierung. Nach stetigem Absinken der Werte vom Silur bis zum Unterkarbon, unterbrochen durch einen scharfen Peak an der Devon-Karbon Grenze, ist im Oberkarbon ein deutliches Maximum erkennbar, das von einem Rückgang und einem erneuten Maximum gefolgt wird. Die hohen Werte im Silur sind möglicherweise auf die geringe Probandichte zurückzuführen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass in dieser Frühphase der Landpflanzen evolution die Fraktionierungsoptionen im Gegensatz zu den rezenten C<sub>3</sub>-Pflanzen noch nicht determiniert waren. Die Anpassung eines Polynoms 6. Ordnung deutet eine schwache Signifikanz eines langfristigen Trends der  $\Delta^{13}\text{C}$  Werte mit einem Maximum im ausgehenden Paläozoikum an ( $r^2=0,38$ ). Werden mesozoische Werte in die Berechnung aufgenommen (Daten aus Strauss & Peters-Kottig, 2003) ergibt sich für das Fraktionierungsmaximum eine höhere Korrelation ( $r^2=0,66$ ). Die untergeordneten, kürzeren Trends im Oberkarbon könnten ebenfalls signifikant sein und die tatsächlichen Bedingungen realistischer widerspiegeln. In der Tat fällt gerade der etwa 40Ma lange Peak mit hohen Fraktionierungswerten im Oberkarbon mit dem bereits erwähnten Maximum der O<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre zusammen (Kap. 6.2.2; Berner et al., 2003). Da durch Experimente bekannt ist, dass die Isotopenfraktionierung von rezenten Landpflanzen unter erhöhten Sauerstoffgehalten in der Umgebungsluft deutlich erhöht wird (z.B. Beerling et al., 2002; s. Kap. 2.4), könnte der  $\Delta$ -Peak dieses O<sub>2</sub>-Maximum widerspiegeln. Andererseits ist die Peaklänge von 40Ma kürzer als die bei Berner (2003; vgl. Abb. 17) angegebene.

Es besteht die Möglichkeit aus den berechneten Daten die Atmosphärenzusammensetzung im Paläozoikum als Verhältnis von O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> abzuschätzen. Dazu wird eine modifizierte Form der Gleichung von Beerling et al. (2002) angewendet. In der Studie von Beerling et al. (2002) wurde die Gleichung durch Auswertung von Wachstumsversuchen an fünf verschiedenen rezenten Angiospermen bzw. Cycadeen unter variablen CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> Partialdrücken entwickelt.

Der entsprechende quantitative Zusammenhang ist folgendermaßen definiert:

$$O_2 / CO_2 = \exp [0,3189 * (\Delta^{13}C_{foss} - \Delta^{13}C_{ext}) + 6,24] \quad (21)$$

$O_2/CO_2$  ist hierbei das Verhältnis der Absolutkonzentrationen von Sauerstoff und Kohlendioxid,  $\Delta^{13}C_{foss}$  und  $\Delta^{13}C_{ext}$  geben die Fraktionierung von fossilen und rezenten Pflanzen an. In der modifizierten Formel wird der Term  $(\Delta^{13}C_{foss} - \Delta^{13}C_{ext})$  durch  $(\Delta^{13}C_{TOM\ berechnet} - \Delta^{13}C_{TOM\ gemessen})$  aus den in der vorliegenden Arbeit berechneten bzw. gemessenen Daten ersetzt. Es sind zwei Ergebnisse möglich, je nachdem ob die Gleichung nach Gröcke (2002) oder diejenige nach Arens et al. (2000) Verwendung findet. Dazu werden die Unsicherheitsgrenzen für die Isotopenfraktionierung zwischen  $\delta^{13}C_{CO_2}$  und  $\delta^{13}C_{carb}$  (vgl. Abb. 34) in die Berechnung aufgenommen. Das Ergebnis der Berechnung mit einem postulierten minimalen und einem maximalen Verhältnis  $O_2/CO_2$  ist in Abbildung 38 dargestellt. Der rezente Wert liegt innerhalb der geschätzten Variationsbreite. Die Frage nach der Signifikanz der altersbezogenen kürzeren Peaks ist nur qualitativ zu beantworten. Das  $O_2/CO_2$  Verhältnis im Oberkarbon könnte die für diesen Teil des Paläozoikums vermutete hohe  $O_2$ -Konzentration (bis 35%) widerspiegeln.



**Abb. 38:** Berechnete  $O_2/CO_2$ -Verhältnisse für das ausgehende Paläozoikum. Die Kurven repräsentieren den maximalen bzw. minimalen geschätzten Wert. Der rezente Wert ist als gestrichelte schwarze Linie bei  $O_2/CO_2 = 583$  abgebildet.

## 9.2 Ausblick: Quantifizierung von Stoffflüssen

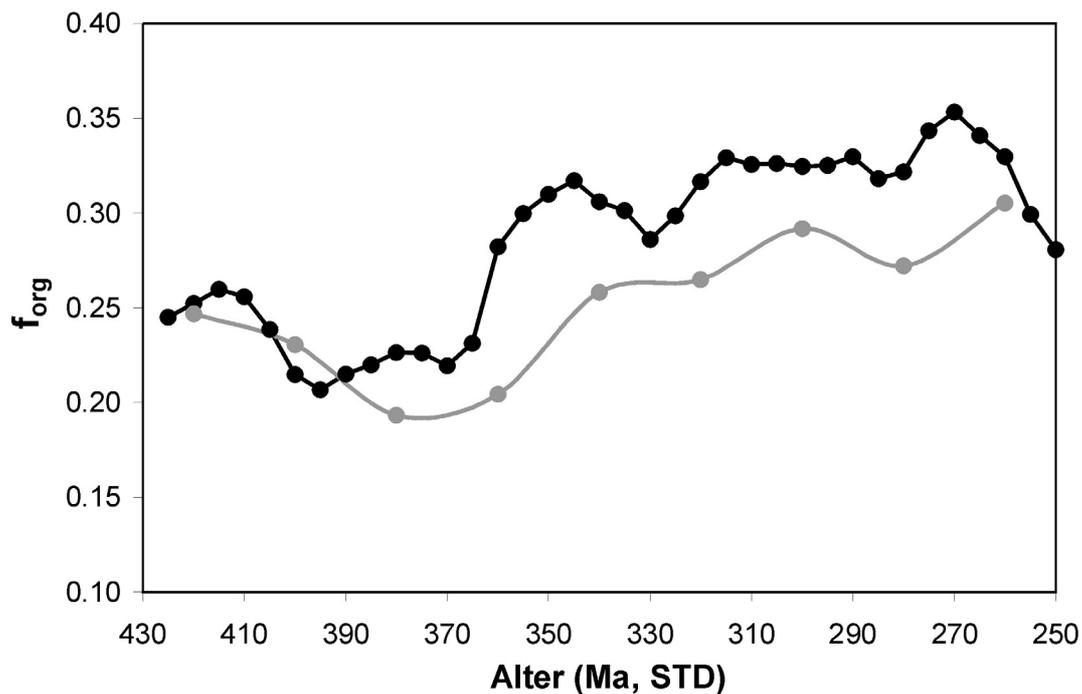
Die bisher betrachteten Daten bieten keinen unmittelbar quantitativen Einblick in die Größe der Reservoirs im globalen Kohlenstoffkreislauf oder die Stoffflüsse zwischen diesen Reservoirs. Die gezeigten Ergebnisse belegen qualitativ die Verbindung von terrestrischer Biosphäre, Atmosphäre und Ozean. Der Ansatz für eine quantitative Bestimmung liegt in einer Modellierung des Systems. Bezogen auf die Atmosphäre im Paläozoikum wurde dies von einer Reihe von Autoren durchgeführt (z.B. Berner, 1991, 1994, 2003; Berner & Kothavala, 2001; Berner et al., 2003; Veizer et al., 2000; Rothman, 2002). Daneben gibt es Arbeiten zu Massenbilanzierungen im engeren Sinne (z.B. Berner & Canfield, 1989; Hayes et al., 1999; Rothman et al., 2003). Die Implementierung des terrestrischen Anteils der Biosphäre in solche Modelle ist bisher fast nur in Rezentstudien (Kaplan & Prentice, 2002), oder für die jüngere Erdgeschichte durchgeführt worden (François et al., 1999); im Paläozoikum ist das terrestrische organische Material, zumal bezüglich der Isotopenzusammensetzung, nur untergeordnet betrachtet worden (Beerling & Woodward, 2001).

Die Isotopenzusammensetzung des terrestrischen organischen Materials kann über eine einfache Gleichung mit derjenigen des marinen anorganischen Isotopensignals in Verbindung gebracht werden, indem eine Massenbilanzierung mit der Berechnung des Anteils der  $C_{org}$ -Ablagerung an der gesamten Kohlenstoff-Deposition durchgeführt wird (vgl. Hayes et al., 1999). Die entsprechende Gleichung lautet:

$$f_{org} = [\delta_a - (-5)] / (\delta_a - \delta_o) \quad (22)$$

$f_{org}$  gibt dabei den Anteil der  $C_{org}$  Ablagerung an,  $\delta_a$  bezeichnet den  $\delta^{13}C_{carb}$ , der Faktor -5 gibt die Isotopenzusammensetzung des gesamten Inputs im Kohlenstoffkreislauf in Promille wieder und  $\delta_o$  ist der  $\delta^{13}C_{TOM}$ .

In Abbildung 39 ist die zeitliche Entwicklung von  $f_{org}$  im Verlauf des Paläozoikums dargestellt. Daneben ist hier auch die entsprechende Kurve für die Berechnung nicht des terrestrischen sondern ausschließlich des marinen  $C_{org}$  eingezeichnet (graue Kurve; Daten aus Hayes et al., 1999).



**Abb. 39:** Anteil der terrestrischen  $C_{org}$ -Ablagerung an der gesamten Kohlenstoff-Deposition im Verlauf des Paläozoikums (grau= $f_{org}$  aus  $\delta^{13}C$  von marinem  $C_{org}$ ; Hayes et al., 1999)

Aus beiden Kurven geht prinzipiell eine Zunahme der  $C_{org}$ -Ablagerung im Verlauf des Paläozoikums hervor. Dieses Ergebnis stützt die entsprechende Hypothese, dass organisches, an  $^{12}C$  angereichertes Material dem System entzogen wurde, mit allen erwähnten Implikationen bezüglich der Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks und Verringerung des Kohlendioxidpartialdrucks in der paläozoischen Atmosphäre (Berner & Kothavala, 2001; Berner et al., 2003; vgl. Kap. 6.2.2).

Die Höhe der Werte ist unterschiedlich, was darauf zurückzuführen ist, dass das marine organische Material negativere  $\delta^{13}C$ -Werte aufweist ( $\sim -28\text{‰}$ ; Hayes et al., 1999) als das terrestrische. Es ist daher nicht zulässig, einen gemittelten Wert für die Isotopenfraktionierung von organischem Material anzuwenden.

Um zu weitergehenden quantitativen Aussagen über die Stoffflüsse zu gelangen ist ein aufwendigeres Modell notwendig. Ein möglicher Ansatz wurde von Y. Godd ris erarbeitet (schriftliche Mitteilung, 2003) und wird im folgenden erläutert (s. auch Godd ris & François (1996).

Zunächst wird die Terminologie festgelegt:

## 9 Informationen aus abgeleiteten Signalen

---

- $F_{sw}$  = kontinentale Silikatverwitterung  
 $F_{cw}$  = kontinentale Karbonatverwitterung  
 $F_{ow}$  = kontinentale Kerogenverwitterung  
 $F_{vol}$  =  $CO_2$  Entgasung, inkl. MOR  
 $F_{odt}$  = Ablagerung terrestrischen organischen Kohlenstoffs  
 $F_{od}$  = Ablagerung marinen organischen Kohlenstoffs  
 $F_{cd}$  = Ablagerung von Karbonat  
 $\delta_{ow}$  =  $\delta^{13}C$  für verwitterndes Kerogen (-25‰)  
 $\delta_{cw}$  =  $\delta^{13}C$  sedimentärer Karbonate (0‰)  
 $\delta_{vol}$  =  $\delta^{13}C$  für  $CO_2$  Entgasung (zwischen -1‰ und -5‰)  
 $\epsilon_p$  = Isotopenfraktionierung bei mariner Photosynthese  
 $\delta_{oc}$  =  $\delta^{13}C$  von Meerwasser, z.B. Daten aus Veizer et al. (1999)  
 $\delta_{odt}$  =  $\delta^{13}C$  Werte der eigenen TOM Messungen

In der ersten Gleichung wird der Langzeit-Status des Kohlenstoffkreislaufs formuliert:

$$\begin{aligned}
 F_{cw} + F_{ow} + F_{vol} &= F_{cd} + F_{od} + F_{odt} \\
 F_{cw} + F_{sw} &= F_{cd}
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Dazu kann nun ein vereinfachter Proportionalitätsfaktor zwischen den Verwitterungsflusses definiert werden, der annimmt, dass sie alle nur vom Oberflächenabfluss abhängig sind.

$$\begin{aligned}
 F_{cw} &= \beta * F_{sw} \quad (\beta \sim 2) \\
 F_{ow} &= \alpha * F_{sw} \quad (\alpha \sim 1)
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Für das Kohlenstoffisotopenbudget gilt dann:

$$F_{cw} * \delta_{cw} + F_{ow} * \delta_{ow} + F_{vol} * \delta_{vol} = F_{od}(\delta_{oc} - 10 - \epsilon_p) + F_{odt} * \delta_{odt} + F_{cd} * \delta_{oc}
 \tag{25}$$

Es ergibt sich also das Problem, dass in fünf Gleichungen sechs unbekannte Variablen auftreten, nämlich die verschiedenen Fluxraten ( $F$ ). Außerdem sind einige Variablen konstant gesetzt, z.B. der  $\delta^{13}C$  von „altem“ Kerogen (-25‰). Hier besteht die Gefahr eines Zirkelschlusses, da dieses Kerogen die Isotopenwerte des marinen und terrestrischen Materials darstellt, welches gerade nicht konstant bleibt. Ein Lösungsansatz für Gleichung (25) ist möglicherweise die genaue Definition des Strontiumbudgets als Maß für die Verwitterung. Abschließend lässt sich feststellen, dass für quantitative Aussagen eine weitergehende Modellierung mit einer Auflösung der Fluxraten notwendig wäre.

**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). *Organic Geochemistry*, **29**: 315-323.
- Aga, O.J., Dalland, A., Elverhøi, A., Thon, A. & Worsley, D. (1986) The geological history of Svalbard. Aske Trykkeri AS, Stavanger, 121 S.
- Alekseev, A.S., Kononova, L.I. & Nikishin, A.M. (1996) The Devonian and Carboniferous of the Moscow Syncline (Russian Platform): stratigraphy and sea-level changes. *Tectonophysics*, **268**: 149-168.
- 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. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **353**: 113-130.
- Algeo, T.J., Scheckler, S.E. & Maynard, J.B. (2001) Effects of the Middle to Late Devonian spread of vascular land plants on weathering regimes, marine biotas and global climate. In: Gensel, P.G. & Edwards, D. (eds.) *Plants invade the land, evolutionary & environmental perspectives*. Columbia University Press, New York: 213-236.
- Allison, C.E., Francey, R.J. & Krummel, P.B. (2003)  $\delta^{13}\text{C}$  in  $\text{CO}_2$  from the CSIRO GASLAB Flask Sampling Network. In: Trends Online: A Compendium of Data on Global Change. [http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/allison-csiro/allcsiro\\_gaslab.html](http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/allison-csiro/allcsiro_gaslab.html). (24.10.2003).
- Ambrose, S.H. & Katzenberg, M.A. (eds.) (2000) *Biogeochemical Approaches to Paleo-dietary Analysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York u.a., 269 S.
- Andersen, T.B. (1998) Extensional tectonics in the Caledonides of southern Norway, an overview. *Tectonophysics*, **285**: 333-351.
- Ando, A., Kakegawa, T., Takashima, R. & Saito, T. (2002) New perspective on Aptian carbon isotope stratigraphy: data from  $\delta^{13}\text{C}$  records of terrestrial organic matter. *Geology*, **30**: 227-230.
- Andrews, H.N., Gensel, P.G. & Forbes, W.H. (1974) An apparently heterosporous plant from the Middle Devonian of New Brunswick. *Palaeontology*, **17**: 387-408.
- Andrews, J.E., Tandon, S.K. & Dennis, P.F. (1995) Concentration of carbon dioxide in the Late Cretaceous atmosphere. *Journal of the Geological Society, London*, **152**: 1-3.
- Ares, A., Fownes, J.H. & Sun, W. (2000) Genetic differentiation of intrinsic water-use efficiency in the Hawaiian native *Acacia koa*. *International Journal of Plant Sciences*, **161**: 909-915.
- Arens, N.C., Jahren, A.H. & Amundson, R. (2000) Can  $\text{C}_3$  plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide? *Paleobiology*, **26**: 137-164.

- Arrhenius, S. (1896) The influence of the carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (5th Series)*, **41**: 237-276.
- Arthaud, F. & Matte, P. (1977) Late Paleozoic strike-slip faulting in southern Europe and northern Africa: result of a right lateral shear zone between the Appalachians and the Urals. *Bulletin of the Geological Society of America*, **88**: 1305-1320.
- Arthur, M.A., Dean, W.E., Claypool, G.E. (1985) Anomalous  $^{13}\text{C}$  enrichment in modern marine organic carbon. *Nature*, **315**: 216-218.
- Bachtadse, V., Schätz, M.R., Zwing, A., Tait, J.A. & Soffel, H.C. (1998) Paleogeography of the Paleozoic terranes in the variscan and alpine foldbelts. *Terra Nostra*, **98/2**: 12-15.
- Baertschi, T. (1953) Die Fraktionierung der natürlichen Kohlenstoffisotopen im Kohlendioxydstoffwechsel grüner Pflanzen. *Helvetica Chimica Acta*, **36**: 773-781.
- Banks, H.P. (1975) Reclassification of Psilophyta. *Taxon*, **24**: 401-413.
- Barbour, M.M., Walcroft, A.M. & Farquhar, G.D. (2002) Seasonal variation in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of cellulose from growth rings of *Pinus radiata*. *Plant, Cell and Environment*, **25**: 1483-1499.
- Barker, C.E. (1996) A comparison of vitrinite reflectance measurements made on whole-rock and dispersed organic matter concentrate mounts. *Organic Geochemistry*, **24**: 251-256.
- Barker, C.E. & Pawlewicz, M.J. (1994) Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures, a comparison of methods. In: Mukhopadhyay, P.K. & Dow, W.G. (eds.) Vitrinite reflectance as a maturity parameter, applications and limitations. ACS Symposium Series, Vol. 570. American Chemical Society, Washington, D.C.: 216-229.
- Barnes, C.R. (1999) Paleooceanography and paleoclimatology, an Earth system perspective. *Chemical Geology*, **161**: 17-35.
- Beck, C.B. (1981) Archaeopteris and its role in vascular plant evolution. In: Niklas, K.J. (ed.) Paleobotany, paleoecology, and evolution, Vol. 1. Praeger, New York: 193-230.
- Beerbower, R., Boy, J.A., DiMichele, W.A., Gastaldo, R.A., Hook, R., Hotton, N. III, Phillips, T.L., Scheckler, S.E. & Shear, W.A. (1992) Paleozoic terrestrial ecosystems. In: Behrensmeyer, A.K., Damuth, J.D., DiMichele, W.A., Potts, R., Sues, H.-D. & Wing, S.L. (eds.) Terrestrial ecosystems through time. University of Chicago Press, Chicago, London: 205-325.
- Beerling, D.J. (1996) Ecophysiological responses of woody plants to past  $\text{CO}_2$  concentrations. *Tree Physiology*, **16**: 389-396.
- Beerling, D.J. (1997) Interpreting environmental and biological signals from the stable carbon isotope composition of fossilized organic and inorganic carbon. *Journal of the Geological Society, London*, **154**: 303-309.

- Beerling, D.J. (2002) Low atmospheric CO<sub>2</sub> levels during the Permo-Carboniferous glaciation inferred from fossil lycopsids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **99**: 12567-12571.
- Beerling, D.J. & Berner, R.A. (2000) Impact of a Permo-Carboniferous high O<sub>2</sub> event on the terrestrial
- Beerling, D.J. & Woodward, F.I. (2001) Vegetation and the terrestrial carbon cycle: modelling the first 400 million years. Cambridge University Press, Cambridge, 405 S.
- Beerling, D.J. & Royer, D.L. (2002) Fossil plants as indicators of the Phanerozoic global carbon cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **30**: 527-556.
- Beerling, D.J., Lake, J.A., Berner, R.A., Hickey, L.J., Taylor, D.W. & Royer, D.L. (2002) Carbon isotope evidence implying high O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios in the Permo-Carboniferous atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 3757-3767.
- Bender, M.M. (1968) Mass spectrometric studies of carbon-13 variations in corn and other grasses. *Radiocarbon*, **10**: 468-472.
- Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K. & Hodson, R.E. (1987) Depletion of <sup>13</sup>C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. *Nature*, **329**: 708-710.
- van Bergen, P.F. & Poole, I. (2002) Stable carbon isotopes of wood: a clue to palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **182**: 31-45.
- Berner, R.A. (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over phanerozoic time. *Global and Planetary Change*, **1**: 97-122.
- Berner, R.A. (1991) A model for atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **291**: 339-376.
- Berner, R.A. (1994) GEOCARBII: a revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **294**: 56-91.
- Berner, R.A. (1998) The carbon cycle and CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time: the role of land plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **353**: 75-82.
- Berner, R.A. (2001a) The effect of the rise of land plants on atmospheric CO<sub>2</sub> during the Paleozoic. In: Gensel, P.G. & Edwards, D. (eds.) *Plants invade the land, evolutionary & environmental perspectives*. Columbia University Press, New York: 173-178.
- Berner, R.A. (2001b) Modeling atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 685-694.
- Berner, R.A. (2003) The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, **426**: 323-326.
- Berner, R.A., Lasaga, A.O. & Garrels, R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the last 100 million years. *American Journal of Science*, **283**: 641-683.
- Berner, R.A. & Canfield, D.E. (1989) A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **289**: 59-91.

- Berner, R.A. & Maasch, K.A. (1996) Chemical weathering and controls on atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>: fundamental principles were enunciated by J.J. Ebelmen in 1845. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 1633-1637.
- Berner, R.A. & Kothavala, Z. (2001) GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **301**: 182–204.
- Berner, R.A., Petsch, S.T., Lake, J.A., Beerling, D.J., Popp, B.N., Lane, R.S., Laws, E.A., Westley, M.B., Cassar, N., Woodward, F.I. & Quick, W.P. (2000) Isotope fractionation and atmospheric oxygen: implications for Phanerozoic O<sub>2</sub> evolution. *Science*, **287** : 1630-1633.
- Berner, R.A., Beerling, D.J., Dudley, R., Robinson, J.M. & Wildman, R.A. (2003) Phanerozoic Atmospheric Oxygen. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **31**: 105-134.
- Berner, U. & Streif, H. (Hrsg.) (2001) Klimafakten – Der Rückblick, ein Schlüssel für die Zukunft. Schweizerbart, Stuttgart, 238 S.
- Berry, J.A. & Troughton, J.H. (1974) Carbon isotope fractionation by C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> plants in ‘closed’ and ‘open’ atmospheres. *Annual Report of the Director of the Department of Plant Biology*, **73**: 785-790.
- Bestougeff, M.A. (1980) Summary of global coal resources and reserves. Geographic and geologic repartition. *Oil & Gas Science and Technology*, **35**: 353-366.
- Bigeleisen, J. (1949) The validity of the use of tracers to follow chemical reactions. *Science*, **110**: 14-16.
- Bigeleisen, J. (1965) Chemistry of isotopes. *Science*, **147**: 463-471.
- Bluth, G.J.S. & Kump, L.R. (1991) Phanerozoic paleogeology. A new dimension to geochemical cycling models. *American Journal of Science*, **291**: 284-308.
- Bocherens, H. Friis, E.M., Mariotti, A. & Pedersen, K.R. (1993) Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: palaeoecological implications. *Lethaia*, **26**: 347-358.
- Bocherens, H., Mashkour, M., Billiou, D., Pellé, E. & Mariotti, A. (2001) A new approach for studying prehistoric herd management in arid areas: intra-tooth isotopic analyses of archaeological caprine from Iran. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, **332**: 67-74.
- Boerjan, W., Ralph, J. & Baucher, M. (2003) Lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, **54**: 519-546.
- Borradaile, G. (2003) Statistics of Earth science data. Their distribution in time, space and orientation. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 351 S.
- Botz, R. & Müller, G. (1981) Mineralogie, Petrographie, anorganische Geochemie und Isotopen-Geochemie der Karbonatgesteine des Zechstein 2. *Geologisches Jahrbuch, Reihe D*, **47**: 3-112.
- Boucot, A.J. & Gray, J. (2001) A critique of Phanerozoic climatic models involving changes in the CO<sub>2</sub> content of the atmosphere. *Earth-Science Reviews*, **56**: 1-159.

- Boyce, C.K., Cody, G.D., Fogel, M.L., Hazen, R.M., Alexander, C.M.O'D. & Knoll, A.H. (2003) Chemical evidence for cell wall lignification and the evolution of tracheids in Early Devonian plants. *International Journal of Plant Science*, **164**: 691-702.
- Brady, P.V. & Carroll, S.A. (1994) Direct effects of CO<sub>2</sub> and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 1853-1856.
- Braun, A. (1997) Vorkommen, Untersuchungsmethoden und Bedeutung tierischer Cuticulae in kohligen Sedimentgesteinen des Devons und Karbons. *Palaeontographica, B*, **245**: 83-156.
- Briscoe, H.V.A. & Robinson, P.L. (1925) A redetermination of the atomic weight of boron. *Journal of the Chemical Society*, **127**: 696.
- Broadmeadow, M.S.J., Griffiths, H., Maxwell, C. & Borland, A.M. (1992) The carbon isotope ratio of plant organic material reflects temporal and spatial variations in CO<sub>2</sub> within tropical forest formations in Trinidad. *Oecologia*, **89**: 435-441.
- Broecker, W.S. (1997) Will our ride into the greenhouse future be a smooth one? *GSA Today*, **7**: 1-6.
- Brooks, A. & Farquhar, G.D. (1985) Effect of temperature on the CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> specificity of ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase and the rate of respiration in the light. *Planta*, **165**: 397-406.
- Brooks, J.R., Flanagan, L.B., Buchmann, N. & Ehleringer, J.R. (1997) Carbon isotope composition of boreal plants: functional grouping of life forms. *Oecologia*, **110**: 301-311.
- Broutin, J., Chateauneuf, J.-J., Galtier, J. & Ronchi, A. (1999): L'Autunien d'Autun restet-il une référence pour les dépôts continentaux du Permien inférieur d'Europe? Apport des données paléobotaniques. *Géologie de la France*, **2**: 17-31.
- Browne, M.A.E., Dean, M.T., Hall, I.H.S., McAdam, A.D., Monro, S.K. & Chisholm, J.I. (1999) A lithostratigraphical framework for the Carboniferous rocks of the Midland Valley of Scotland. British Geological Survey Research Report, RR/99/07. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, 30 S.
- Browne, M.A.E., Smith, R.A. & Aitken, A.M. (2002) Stratigraphical framework for the Devonian (Old Red Sandstone) rocks of Scotland south of a line from Fort William to Aberdeen. British Geological Survey Research Report, RR/01/04. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, 67 S.
- Brugnoli, E., Hubick, K.T., von Caemmerer, S., Wong, S.C. & Farquhar, G.D. (1988) Correlation between the carbon isotope discrimination in leaf starch and sugars of C<sub>3</sub> plants and the ratio of intercellular and atmospheric partial pressures of carbon dioxide. *Plant Physiology*, **88**: 1418-1424.
- Brugnoli, E., Scartazza, A., Lauteri, M., Monteverdi, M.C. & Máguas, C. (1998) Carbon isotope discrimination in structural and non-structural carbohydrates in relation to productivity and adaptation to unfavorable conditions. In: Griffiths, H. (ed.) Stable iso-

- topes: integration of biological, ecological, and geochemical processes. BIOS Scientific Publishers, Oxford: 133-146.
- Brugnoli, E. & Farquhar, G.D. (2000) Photosynthetic fractionation of carbon isotopes. In: Leegood, R.C., Sharkey, T.D. & von Caemmerer, S. (eds) *Photosynthesis: physiology and metabolism, Advances in Photosynthesis*, Vol. 9. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: 399-434.
- Budyko, M.I., Ronov, A.B. & Yanshin, Y.L. (1987) *History of the Earth's atmosphere*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 139 S.
- Bustin, R.M., Cameron, A.R., Grieve, D.A. & Kalkreuth, W.D. (1989) *Coal petrology. Its principles, methods, and applications. Short course notes, Vol. 3. Geological Association of Canada, Ottawa*, 230 S.
- von Caemmerer, S. & Evans, J.R. (1991) Determination of the average partial pressure of CO<sub>2</sub> in chloroplasts from leaves of several C<sub>3</sub> species. *Australian Journal of Plant Physiology*, **18**: 287-305.
- von Caemmerer, S. & Furbank, R.T. (2003) The C<sub>4</sub> pathway: an efficient CO<sub>2</sub> pump. *Photosynthesis Research* **77**: 191–207.
- Callendar, G.S. (1938) The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **64**: 223-237.
- Calvin, M. & Benson, A.A. (1948) The path of carbon in photosynthesis. *Science*, **107**: 476-480.
- Calvin, M. & Bassham, J.A. (1962) *The photosynthesis of carbon compounds*. Benjamin, New York, 127 S.
- Canuel, E.A., Cloen, J.E., Ringelberg, D.B., Guckert, J.B. & Rau, G.H. (1995) Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay. *Limnology and Oceanography*, **40**: 67-81.
- Carls, P. (2003) Tornquist's Sea and the Rheic Ocean are illusive. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, **242**: 89-109.
- Cecil, C.B. (1990) Paleoclimate controls on stratigraphic repetition of chemical siliciclastic rocks. *Geology*, **18**: 533-536.
- Cerling, T.E. (1991) Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *American Journal of Science*, **291**: 377-400.
- Cerling, T.E. (1999) Stable carbon isotopes in paleosol carbonates. In: Thiry, M. & Coincon, S. (eds.) *Palaeoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits. Special Publications of The International Association of Sedimentologists*, 27. Blackwell Scientific Publishing, Oxford: 43-60.
- Cerling, T.E. & Harris, J.M. (1999) Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies. *Oecologia*, **120**: 347-363.
- Chesnut, D.R. (1996) Geologic framework for the coal-bearing rocks of the Central Appalachian Basin. *International Journal of Coal Geology*, **31**: 55-66.

- Chlupáč, I. & Vacek, F. (2003) Thirty years of the first international stratotype: the Silurian-Devonian boundary at Klonk and its present status. *Episodes*, **26**: 10-15.
- Cleal, C.J. & Thomas, B.A. (1995) Palaeozoic palaeobotany of Great Britain. Chapman and Hall, London, 295 S.
- Cleland, W.W., O'Leary, M.H. & Northrop, D.B. (1977) Isotope effects on enzyme-catalyzed reactions. University Park Press, Baltimore, 303 S.
- Cleveland, W.S. (1979) Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots. *Journal of the American Statistical Association*, **74**: 829-836.
- Collinson, J.W., Isbell, J.L., Elliot, D.H., Miller, M.F. & Miller, J.M.G. (1994) Permian Triassic Transantarctic Basin. In: Veevers, J.J. & Powell, C.McA. (eds.) Permian-Triassic Pangean Basins and foldbelts along the Panthalassan margin of Gondwanaland. Memoir of the Geological Society of America, Vol. 184. Geological Society of America, Boulder: 173-222.
- Comstock, J.P. & Ehleringer, J.R. (1993) Stomatal response to humidity in common bean (*Phaseolus vulgaris*): implications for maximum transpiration rate, water-use efficiency, and productivity. *Australian Journal of Plant Physiology*, **20**: 669-691.
- Condie, K. & Sloan, R. (1998) Origin and evolution of Earth: principles of historical geology. Prentice Hall, New Jersey, 498 S.
- Condon, A.G., Richards, R.A. & Farquhar, G.D. (1987) Carbon isotope discrimination is positively correlated with grain yield and dry matter production in field-grown wheat. *Crop Science*, **27**: 996-1001.
- Conte, M.H. & Weber, J.C. (2002) Plant biomarkers in aerosols record isotopic discrimination of terrestrial photosynthesis. *Nature*, **417**: 639-641.
- Cooper, K.M. (1984) Physiology of VA mycorrhizal associations. In: Powel, C.L. & Bagyaraj, D.J. (eds.) VA Mycorrhiza. CRC Press, Boca Raton: 155-186.
- Cooper-Driver, G.A. (2001) Biological roles for phenolic compounds in the evolution of early land plants. In: Gensel, P.G. & Edwards, D. (eds.) Plants invade the land, evolutionary & environmental perspectives. Columbia University Press, New York: 159-172.
- Coplen, T.B. (1995) Discontinuance of SMOW and PDB. *Nature*, **375**: 285.
- Cowling, S.A. (1999) Plants and temperature – CO<sub>2</sub> uncoupling. *Science*, **285**: 1500-1501.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **3**: 53-92.
- Craig, H. (1954a) Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. *The Journal of Geology*, **62**: 115-149.
- Craig, H. (1954b) Carbon-13 variations in sequoia rings and the atmosphere. *Science*, **119**: 141-143.
- Crowley, T.J. & North, G.R. (1991) Paleoclimatology. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, Vol. 18. Oxford University Press, Oxford, 339 S.

- Czimczik, C.I., Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., Werner, R.A. & Schulze, E.-D. (2002) Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry*, **33**: 1207-1223.
- Dean, E.D., Arthur, M.A. & Claypool, G.E. (1986) Depletion of  $^{13}\text{C}$  in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal? *Marine Geology*, **7**: 119-157.
- Degens, E.T. (1969) Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: Eglinton, G. & Murphy, M.T. (eds.) *Organic geochemistry: methods and results*. Springer, Heidelberg: 304-329.
- Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz, P. & Fontes, J.C. (eds.) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Vol. 1, The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York: 329-406.
- DeNiro, M.J. (1987) Stable isotopy and archaeology. *American Scientist*, **75**: 182-195.
- DeNiro, M.J. & Epstein, S. (1978) Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**: 495-506.
- Deutsche Stratigraphische Kommission (Hrsg.) (2002) *Stratigraphische Tabelle von Deutschland 2002*. Deutsche Stratigraphische Kommission, Potsdam.
- Dickens, J.M. (1996) Problems of a Late Palaeozoic glaciation in Australia and subsequent climate in the Permian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **125**: 185-197.
- DiMichele, W.A. (2000) Carboniferous Coal Swamp Forests. In: Briggs, D.E.G. & Crowther, P.R. (eds.) *Palaeobiology II*. Blackwell Scientific Publishing, Oxford: 79-82.
- Dismukes, G.C., Klimov, V.V., Baranov, S.V., Kozlov, Y.N., DasGupta, J. & Tyryshkin, A. (2001) The origin of atmospheric oxygen on Earth: The innovation of oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **98**: 2170-2175.
- Donovan, L.A., & Ehleringer, J.R. (1991) Ecophysiological differences among pre-reproductive and reproductive classes of several woody species. *Oecologia*, **86**: 594-597.
- Donovan, L.A., & Ehleringer, J.R. (1992) Contrasting water-use patterns among size and life-history classes of a semi-arid shrub. *Functional Ecology*, **6**: 482-488.
- Doyle, J.A. (1998) Phylogeny of vascular plants. *Annual Review of Ecology and Systematics*, **29**: 567-599.
- Drozdowski, G. (1993) The Ruhr coal basin (Germany) structural evolution of an autochthonous foreland basin. *International Journal of Coal Geology*, **23**: 231-250.
- Dudley, R. (2000) The evolutionary physiology of animal flight: paleobiological and present perspectives. *Annual Review of Physiology*, **62**: 135-155.
- Duranceau, M., Ghashghaie, J., Badeck, F., Deléens, E. & Cornic, G. (1999)  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  respired in the dark in relation to  $\delta^{13}\text{C}$  of leaf carbohydrates in *Phaseolus vulgaris* L. under progressive drought. *Plant, Cell and Environment*, **22**: 515-523.
- Ebelmen, J.J. (1845) Recherches sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Annales des mines*, **7**: 3-66.

- Edwards, D. (1993) Cells and tissues in the vegetative sporophytes of early land plants. *New Phytologist*, **125**: 225-247.
- Edwards, D. & Edwards, D.S., (1986) A reconsideration of the Rhyniophytina Banks. In: Spicer, R.A. & Thomas, B.A. (eds.) Systematic and taxonomic approaches in palaeobotany. Systematics Association Special Publication, Vol. 31. Clarendon Press, Oxford: 199-220.
- Edwards, D. & Wellman, C. (2001) Embryophytes on land: Ordovician to Lochkovian (Lower Devonian) record. In: Gensel, P.G. & Edwards, D. (eds.) Plants invade the land, evolutionary & environmental perspectives. Columbia University Press, New York: 3-28.
- Edwards, G. (1999) Tuning up crop photosynthesis. *Nature Biotechnology*, **17**: 22-23.
- Ehleringer, J.R. (1978) Implications of quantum yield differences to the distributions of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> grasses. *Oecologia*, **31**: 255-267.
- Ehleringer, J.R., Field, C.B., Lin, Z.F. & Kuo, C.Y. (1986) Leaf carbon isotope ratio and mineral composition in subtropical plants along an irradiance cline. *Oecologia*, **70**: 520-526.
- Ehleringer, J.R., Phillips, S.L. & Comstock, J.P. (1992) Seasonal variation in the carbon isotopic composition of desert plants. *Functional Ecology*, **6**: 396-404.
- Ehleringer, J.R. & Cerling, T.E. (1995) Atmospheric CO<sub>2</sub> and the ratio of intercellular to ambient CO<sub>2</sub> concentrations in plants. *Tree Physiology*, **15**: 105-111.
- Ehleringer, J.R. & Cerling, T.E. (2002) C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> photosynthesis. In: Mooney, H.A. & Canadell, J.G. (eds.) Encyclopedia of global environmental change. Vol. 2, The Earth system: biological and ecological dimensions of global environmental change. Wiley, New York: 186-190.
- Ehleringer, J.R., Cerling, T.E. & Helliker, B.R. (1997) C<sub>4</sub> photosynthesis, atmospheric CO<sub>2</sub>, and climate. *Oecologia*, **112**: 285-299.
- Ekart, D.D., Cerling, T.E., Montanez, I.P. & Tabor, N.J. (1999) A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: implications for paleoatmospheric carbon dioxide. *American Journal of Science*, **299**: 805-827.
- Elick, J. M. (1999) Elevated atmospheric CO<sub>2</sub> levels and expansion of early vascular land plants; stable isotope evidence from the Battery Point Fm. (Early to Middle Devonian), Gaspé Bay, Canada. *GSA annual meeting abstracts*, **31**: 159.
- Elvert, M., Suess, E., Greinert, J. & Whiticar, M.J. (2000) Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. *Organic Geochemistry*, **31**: 1175-1187.
- Erwin, D.H. (1992) A preliminary classification of evolutionary radiations. *Historical Biology*, **6**: 133-147.
- Erwin, D.H. (1996) Permian global bio-events. In: Walliser O.H. (ed.) (1996) Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 251-264.

- Erwin, D.H., Bowring, S.A. & Yugan, J. (2002) End-Permian mass extinctions: a review. In: Koeberl, C. & MacLead, K.G. (eds.) Catastrophic events and mass extinctions: impacts and beyond. Geological Society of America Special Paper, Vol. 356. Geological Society of America, Boulder: 363-383.
- Evans, J.R., Sharkey, T.D., Berry, J.A. & Farquhar, G.D. (1986) Carbon isotope discrimination measured concurrently with gas exchange to investigate CO<sub>2</sub> diffusion in leaves of higher plants. *Australian Journal of Plant Physiology*, **13**: 281-292.
- Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Högberg, P., Linder, S., Mackenzie, F.T., Moore III, B., Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, V. & Steffen, W. (2000) The global carbon cycle: a test of our knowledge of Earth as a system. *Science*, **290**: 291-296.
- Fanning, U., Edwards, D. & Richardson, J.B. (1992) A diverse assemblage of early land plants from the Lower Devonian of the Welsh Borderland. *Botanical Journal of the Linnean Society*, **109**: 161-188.
- Farquhar, G.D. (1980) Carbon isotope discrimination by plants: effects of carbon dioxide concentration and temperature via the ratio of intercellular and atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations. In: Pearman, G.I. (ed.) Carbon dioxide and climate; Australian research. Australian Academy of Science, Canberra: 105-107.
- Farquhar, G.D. (1983) On the nature of carbon isotope discrimination in C<sub>4</sub> species. *Australian Journal of Plant Physiology*, **10**: 205-226.
- Farquhar, G.D., O'Leary, M.H. & Berry, J.A. (1982) On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves. *Australian Journal of Plant Physiology*, **9**: 121-137.
- Farquhar, G.D. & Richards, R.A. (1984) Isotopic composition of plant carbon correlates with water-use efficiency of wheat genotypes. *Australian Journal of Plant Physiology*, **11**: 539-552.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R. & Hubick, K.T. (1989) Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **40**: 503-537.
- Faure, K., de Wit, M.J. & Willis, J.P. (1995) Late Permian global coal hiatus linked to <sup>13</sup>C depleted CO<sub>2</sub> flux into the atmosphere during final consolidation of Pangea. *Geology*, **23**: 507-510.
- Faure, K. & Cole, D. (1999) Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **152**: 189-213.
- Feist, R., Echtler, H., Galtier, J. & Mouthier, B. (1994) Biostratigraphy and Dynamics of the Nonmetamorphic Sedimentary Record. In: Keppie, J.D. (ed.) Pre-Mesozoic geology in France and related areas. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 289-304.
- Fernandez, I., Mahieu, N. & Cadisch, G. (2003) Carbon isotopic fractionation during decomposition of plant materials of different quality. *Global Biogeochemical Cycles*, **17**: 1075 (11 S.)

- Foster, C.B., Logan, G.A., Summons, R.E., Gortler, J.D. & Edwards, D.S. (1997) Carbon isotopes, kerogen types and the Permian-Triassic boundary in Australia: implications for exploration. *APPEA Journal*, **37**: 472-488.
- Fox, J. (2000) Nonparametric simple regression: smoothing scatterplots. Sage Publications, Thousand Oaks, London, New Delhi, 83 S.
- Frakes, L.A., Francis, E. & Syktus, J.I. (1992) Climate modes of the Phanerozoic, the history of the Earth's climate over the past 600 million years. Cambridge University Press, Cambridge, 286 S.
- Franke, W. (1994) The North Variscan foreland. In: Dallmeyer, R.D., Franke, W. & Weber, K. (eds.): Pre-Permian geology of Central and Eastern Europe. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 138-150.
- Franke, W. (2000) The mid-European segment of the Variscides: tectonostratigraphic units, terrane boundaries and plate tectonic evolution. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O. & Tanner, D. (eds.) Orogenic processes: quantification and modelling in the Variscan Belt. Geological Society Special Publications, Vol. 179. The Geological Society London, London: 35-61.
- François, L., Godd ris, Y., Warnant, P., Ramstein, G., de Noblet, N. & Lorenz, S. (1999) Carbon stocks and isotopic budgets of the terrestrial biosphere at mid-Holocene and last glacial maximum times. *Chemical Geology*, **159**: 163-189.
- Freeman, K.H. & Hayes, J.M. (1992) Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO<sub>2</sub> levels. *Global Biogeochemical Cycles*, **6**: 185-198.
- Friedli, H., L tscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. & Stauffer, B. (1986) Ice core record of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries. *Nature*, **324**: 237-238.
- Friend, A.D., Woodward, F.I. & Switsur, V.R. (1989) Field measurements of photosynthesis, stomatal conductance, leaf nitrogen and δ<sup>13</sup>C along altitudinal gradients in Scotland. *Functional Ecology*, **3**: 117-122.
- Fritz, P. & Fontes, J.Ch. (1980) Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1, The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 545 S.
- Fry, B., Scalan, R.S. & Parker, P.L. (1977) Stable carbon isotope evidence of two sources of organic matter in coastal sediments; seagrasses and plankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**: 1875-1877.
- Fry, B. & Sherr, E.B. (1984) δ<sup>13</sup>C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions in Marine Science*, **27**: 13-47.
- Furbank, R.T. & Taylor, W.C. (1995) Regulation of photosynthesis in C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> plants: a molecular approach. *The Plant Cell*, **7**: 797-807.
- Gaitzsch, B.G. (1998) Dynamik unterkarboner Sedimentationsr ume im  stlichen Saxothuringikum – ein  berblick. *Freiberger Forschungshefte*, **C 471**: 74-76.
- Galimov, E.M. (1985) The biological fractionation of isotopes. Academic Press, San Diego u.a., 261 S.

- Garrels, R.M. & Lerman, A. (1984) Coupling of the sedimentary sulfur and carbon cycles – an improved model. *American Journal of Science*, **284**: 989-1007.
- Gat, J.R. (1998) Stable isotopes, the hydrological cycle and the terrestrial biosphere. In: Griffiths, H. (ed.) Stable isotopes: integration of biological, ecological, and geochemical processes. BIOS Scientific Publishers, Oxford: 397-407.
- Gat, J.R., Matsui, E. & Salati, E. (1985) The effect of deforestation on the water cycle in the Amazon Basin: an attempt to reformulate the problem. *Acta Amazonica*, **15**: 307-310.
- Gates, D.M., Strain, B.R. & Weber, J.A. (1983) 15 Ecophysiological effects of changing atmospheric CO<sub>2</sub> concentration. In: Lange, O.L., Nobel, P.S. & Ziegler, O.H. (eds.) Physiological plant ecology IV. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 503-526.
- Gensel, P.G. & Andrews, H.N. (1984) Plant life in the Devonian. Praeger, New York, 380 S.
- Gensel, P.G., Kotyk, M.E. & Basinger, J.F. (2001) Morphology of above- and below-ground structures in Early Devonian (Pragian-Emsian) plants. In: Gensel, P.G. & Edwards, D. (eds.) Plants invade the land, evolutionary & environmental perspectives. Columbia University Press, New York: 83-102.
- Ghashghaie, J., Duranceau, M., Badeck, F.-W., Cornic, G., Adeline, M.-T. & Deleens, E. (2001)  $\delta^{13}\text{C}$  of CO<sub>2</sub> respired in the dark in relation to  $\delta^{13}\text{C}$  of leaf metabolites: comparison between *Nicotiana sylvestris* and *Helianthus annuus* under drought. *Plant, Cell and Environment*, **24**: 505-515.
- Ghosh, J.G., Tripathy, A., Rakotosolofo, N.A. & de Wit, M.J. (1998) Organic carbon isotope variation of plant remains: chemostratigraphical markers in terrestrial Gondwana sequences. *Journal of African Earth Sciences*, **27** (Supplement): 185-186.
- Ghosh, Pr., Ghosh, P., Bhattacharya, S.K. (2001) CO<sub>2</sub> levels in the Late Paleozoic and Mesozoic atmosphere from soil carbonate and organic matter, Satpura basin, Central India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **170**: 219-236.
- Gillon, J.S., Borland, A.M., Harwood, K.G., Roberts, A., Broadmeadow, M.S.J. & Griffiths, H. (1998) Carbon isotope discrimination in terrestrial plants. Carboxylations and decarboxylations. In: Griffiths, H. (ed.) Stable isotopes: integration of biological, ecological, and geochemical processes. BIOS Scientific Publishers, Oxford: 111-131.
- Gillon, J.S. & Griffiths, H. (1997) The influence of (photo)respiration on carbon isotope discrimination in plants. *Plant, Cell and Environment*, **20**: 1217-1230.
- Goddéris, Y. & François, L.M. (1996) Balancing the Cenozoic carbon and alkalinity cycles: constraints from isotopic records. *Geophysical Research Letters*, **23**: 3743-3746.
- Gorter, J.D., Foster, C.B. & Summons, R.E. (1994) Carbon isotopes and the Permian-Triassic boundary in the north Perth, Bonaparte and Carnarvon Basins, Western Australia. *PESA Journal*, **23**: 21-38.
- Gottlieb, O.R. & Borin, M.R. de M.B. (1999) Bioconnectivity: a blueprint for biodiversity? *Pure and Applied Chemistry*, **71**: 1635-1642.

- Graham, J.B., Dudley, R., Aguilar, N.M. & Gans, C. (1995) Implications of the late Palaeozoic oxygen pulse for physiology and evolution. *Nature*, **375**: 117-120.
- Graham, L.E. (1993) Origin of land plants. Wiley, New York, 287 S.
- Graham, L.E., Cook, E. & Busse, J.S. (2000) The origin of plants: body plan changes contributing to a major evolutionary radiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **97**: 4535-4540.
- Gray, J. (1984) Ordovician-Silurian land plants: the interdependence of ecology and evolution. In: Bassett, M.G. & Lawson, J.D. (eds.) Autecology of Silurian organisms. Special Papers in Palaeontology, Vol. 32: 281-95.
- Griffing, D.H., Bridge, J.S. & Hotton, C.L. (2000) Coastal-fluvial palaeoenvironments and plant palaeoecology of the Lower Devonian (Emsian), Gaspé Bay, Quebec, Canada. In: Friend, P.F. & Williams, B.P.J. (eds.) New perspectives on the Old Red Sandstone. Geological Society Special Publication, Vol. 180. The Geological Society London, London: 61-84.
- Griffiths, R.P., Baham, J.E. & Caldwell, B.A. (1994) Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **26**: 331-337.
- Gröcke, D.R. (1998) Carbon-isotope analyses of fossil plants as a chemostratigraphic and palaeoenvironmental tool. *Lethaia*, **31**: 1-13.
- Gröcke, D.R. (2002) The carbon isotope composition of ancient CO<sub>2</sub> based on higher-plant organic matter. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London, A*, **360**: 633-658.
- Gudlaugsson, S.T., Faleide, J.I., Johansen, S.E. & Breivik, A.J. (1998) Late Paleozoic structural development of the South-Western Barents Sea. *Marine and Petroleum Geology*, **15**: 73-102.
- Gutzmer, J. & Beukes, N.J. (1998) Earliest laterites and possible evidence for terrestrial vegetation in the Early Proterozoic. *Geology*, **26**: 263-266.
- Guy, R.D. & Reid, D.M. (1986) Photosynthesis and the influence of CO<sub>2</sub>-enrichment on <sup>13</sup>C values in a C<sub>3</sub> halophyte. *Plant Cell and Environment*, **9**: 65-72.
- Guy, R.D., Reid, D.M. & Krouse, H.R. (1980) Shifts in carbon isotope ratios of two C<sub>3</sub> halophytes under natural and artificial conditions. *Oecologia*, **44**: 241-247.
- Guy, R.D., Reid, D.M. & Krouse, H.R. (1986) Factors affecting the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of inland halophytes. Controlled studies on growth and isotopic composition of *Puccinella nuttalliana*. *Canadian Journal of Botany*, **64**: 2693-2699.
- Guy, R.D., Fogel, M.F., Berry, J.A., & Hoering, T.C. (1987) Isotope fractionation during oxygen production and consumption by plants. In: Biggins, J. (ed.) Progress in photosynthetic research III. Martinus Nijhoff, Dordrecht: 597-600.
- Habgood, K.S., Edwards, D. & Axe, L. (2002) New perspectives on Cooksonia from the Lower Devonian of the Welsh Borderland. *Botanical Journal of the Linnean Society*, **139**: 339-359.
- Hall, R.L. (1967) Those late corn dates: isotopic fractionation as a source of error in carbon-14 dates. *The Michigan Archaeologist*, **13**: 171-180.

- Hanba, Y.T., Kogami, H. & Terashima, I. (2003) The effect of internal CO<sub>2</sub> conductance on leaf carbon isotope ratio. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **39**: 5-13.
- Hansen, H.J., Lojen, S., Toft, P., Dolenc, T., Tong, J., Michelsen, P. & Sarkar, A. (2000) Magnetic susceptibility and organic carbon isotopes of sediments across some marine terrestrial Permo-Triassic boundaries. In: Yin, H., Dickins, J.M., Shi, G.R. & Tong, J. (eds.): Permian-Triassic evolution of Tethys and western Circum-Pacific. Elsevier, Amsterdam: 271-289.
- Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.E., Smith, A.G. & Smith, D.G. (1990) A geologic time scale 1989. Cambridge University Press, Cambridge, 263 S.
- Hasegawa, T. (2003) Possible application of carbon-isotope stratigraphy for East Asian clastic sequences: a tool for correlation or paleoenvironments. *Memoir of the Fukui Prefectural Dinosaur Museum*, **2**: 149-152.
- Hatakka, A. (2001) Biodegradation of lignin. In: Steinbüchel, A., Hofrichter, M. (eds.) Biopolymers, a multivolume handbook. Vol. 1: Lignin, humic substances and coal.. Wiley-VCH, Weinheim: 129-180.
- Hatch, M. D. & Slack, C. R. (1966) Photosynthesis by sugarcane leaves. A new carboxylation reaction and the pathway of sugar formation. *Biochemical Journal*, **101**: 103-11.
- Hatch, J.R., Avcin, M.J., & Van Dorpe, P.E. (1984) Element geochemistry of Cherokee Group coals (Middle Pennsylvanian) from south-central and southeastern Iowa. Iowa Geological Survey Technical Paper, Vol. 5. Iowa Geological Survey, Iowa City, 108 S.
- Hatcher, Jr., R.D. (1989) Appalachians introduction. In: Hatcher, Jr., R.D., Thomas, W.A. & Viele, G.W. (eds.) The Appalachian-Ouachita orogen in the United States. The Geology of North America, Vol. F2. Geological Society of America, Boulder: 1-6.
- Hayes, J.M., Strauss, H. & Kaufman, A.J. (1999) The abundance of <sup>13</sup>C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology*, **161**: 103-125.
- Heckman, D.S., Geiser, D.M., Eidell, B.R., Stauffer, R.L., Kardos, N.L. & Hedges, S.B. (2001) Molecular Evidence for the early colonization of land by fungi and plants. *Science*, **293**: 1129-1133.
- Hedberg, H.D. (ed.) (1976) International stratigraphic guide. Wiley, New York, 200 S.
- Hedges, J.I., Cowie, G.L., Ertel, J.R., Barbour, R.J. & Hatcher, P.G. (1985) Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**: 701-711.
- Hedges, S.B., Chen, H., Kumar, S., Wang, D.Y.C., Thompson, A.S. & Watanabe, H. (2001) A genomic timescale for the origin of eukaryotes. *BMC Evolutionary Biology*, **1** (10 S.).
- Heimhofer, U., Hochuli, P.A., Burla, S., Andersen, N. & Weissert, H. (2003) Terrestrial carbon-isotope records from coastal deposits (Algarve, Portugal): a tool for chemostratigraphic correlation on an intrabasinal and global scale. *Terra Nova*, **15**: 8-13.

- Henk, A. (1993) Late orogenic evolution in the Variscan Internides: the Saar-Nahe Basin, Southwest Germany. *Tectonophysics*, **223**: 273-290.
- Hibberd, J.M. & Quick, W.P. (2002) Characteristics of C<sub>4</sub> photosynthesis in stems and petioles of C<sub>3</sub> flowering plants. *Nature*, **415**: 451-454.
- Hillier, S.J. & Marshall, J.E.A. (1988) A rapid technique to make polished thin sections of sedimentary organic matter concentrates. *Journal of Sedimentary Petrology*, **58**: 754-755.
- Hilton, J. (1998) Review of the fossil evidence for the origin and earliest evolution of the seed-plants. *Acta Botanica Sinica*, **40**: 981-987.
- Hoefs, J. & Frey, M. (1976) The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**: 945-951.
- Hoefs, J. (1997) Stable isotope geochemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 202 S.
- Holland, H.D. (1978) The chemistry of the atmosphere and oceans. Wiley, New York, 351 S.
- Holser, W.T., Magaritz, M. & Ripperdan, R.L. (1996) Global isotopic events. In: Walliser, O.H. (ed.) Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 63-88.
- Holser, W.T. (1997) Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **132**: 173-182.
- Holz, M. (1999) Early Permian sequence stratigraphy and palaeophysiographic evolution of the Paraná Basin in southernmost Brazil. *Journal of African Earth Sciences*, **29**: 51-61.
- Horodyski, R.J. & Knauth, L.P. (1994) Life on land in the Precambrian. *Science*, **263**: 494-498.
- Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K. & Johnson, C.A. (eds.) (2001) Climate change 2001: the scientific basis. Cambridge University Press, Cambridge, 944 S.
- Hubick, K.T., Farquhar, G.D. & Shorter, R. (1986) Correlation between water-use efficiency and carbon isotope discrimination in devers peanut. (*Arachis*) germplasm. *Australian Journal of Plant Physiology*, **13**: 803-816.
- Hubick, K.T. Hammer, G.L., Farquhar, G.D. Wade, L.J., von Caemmerer, S. & Henderson, S.A. (1990) Carbon isotopic discrimination varies genetically in C<sub>4</sub> species. *Plant Physiology*, **91**: 534-537.
- Hyde, W.T., Crowley T.J., Tarasov, L. W. & Peltier R. (1999) The Pangean ice age: studies with a coupled climate-ice sheet model. *Climate Dynamics*, **15**: 619-629.
- ICCOP (1998) The new vitrinite classification (ICCP system 1994). *Fuel*, **77**: 349-358.
- Isbell, J.L. & Cúneo, N.R. (1996) Depositional framework of Permian coal bearing strata, Southern Victoria Land, Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **125**: 217-238.

- Ismail, A., Hall, A.E. & Bray, E.A. (1994) Drought and pot size effects on transpiration efficiency and carbon isotope discrimination of cowpea accessions and hybrids. *Australian Journal of Plant Physiology*, **21**: 23-35.
- ISO (1992) ISO-31-0: 1992, Quantities and units, part 0: general principles. International Organization for Standardization, Genève, 21 S.
- Izart, A., Randell, S., Vail, G.B., Vachard, D., Le Nindre, Y., Vaslet, D., Fauvel, J.P., Süß, P., Kossovaya, O., Zhongquiang, C., Maslo, A. & Stovba, S. (2003) Sequence stratigraphy and correlation of late Carboniferous and Permian in the CIS, Europe, Tethyan area, North Africa, Arabia, China, Gondwanaland and the USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **196**: 59-84.
- Jacoby, W.G. (1997) Statistical graphics of univariate and bivariate data. Quantitative applications in the social sciences, Vol. 117. Sage Publications, Thousand Oaks, London, New Delhi, 98 S.
- Jasper, J.P. & Gagosian, R.B. (1990) The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pigmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 1117-1132.
- Jeffrey, C. (1962) The origin and differentiation of the archegoniate land plants. *Botaniska Notiser*, **115**: 446-454.
- Jenkins, R.B., Landenberger, B. & Collins, W.J. (2002) Late Palaeozoic retreating and advancing subduction boundary in the New England Fold Belt, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, **49**: 467-489.
- Jin, Y.G., Wang, Y., Wang, W., Shang, Q.H., Cao, C.Q. & Erwin, D.H. (2000) Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic boundary in South China. *Science*, **289**: 432-436.
- Joachimski, M.M. (1997) Comparison of organic and inorganic carbon isotope patterns across the Frasnian-Famennian boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **132**: 133-145.
- Joachimski, M.M., Pancost, R.D., Freeman, K.H., Ostertag-Henning, C. & Buggisch, W. (2002) Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **181**: 91-109.
- Johnson, R.C. & Tieszen, L.L. (1993) Carbon isotope discrimination, water relations, and gs exchange in temperate grass species and accessions. In: Ehleringer J.R., Hall, A.E. & Farquhar, G.D. (eds.) Stable isotopes and plant carbon-water relations. Academic Press, San Diego u.a.: 281-296.
- Jones, T.P. (1994) <sup>13</sup>C enriched Lower Carboniferous fossil plants from Donegal, Ireland: carbon isotope constraints on taphonomy, diagenesis and palaeoenvironment. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **81**: 53-64.
- Jones, T.P. & Chaloner, W.G. (1991) Fossil charcoal, its recognition and palaeoatmospheric significance. *Global and Planetary Change*, **97**: 39-50.
- Judd, W.S., Campbell, C.S., Kellogg, E.A., Stevens, P.F. & Donoghue, M.J. (2002) Plant systematics: a phylogenetic approach. Sinauer, Sunderland, 576 S.

- Kaplan, J.O. & Prentice, I.C. (2002) The stable carbon isotope composition of the terrestrial biosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, **16**: 1060-1071.
- Kasting, J.F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science*, **259**: 920-926.
- Keeley, J.E. & Rundel, P.W. (2003) Evolution of CAM and C<sub>4</sub> carbon-concentrating mechanisms. *International Journal of Plant Sciences*, **164** (Supplement): S 55-S 77.
- Keeling, C.D. (1961) A mechanism for cyclic enrichment of carbon-12 by terrestrial plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **24**: 299-313.
- Keeling, C.D., Whorf, T.P., Wahlen, M. & van der Plicht, J. (1995) Interannual extremes in the rate of carbon dioxide since 1980. *Nature*, **375**: 666-670.
- Keith, M.L. & Weber, J.N. (1964) Carbon and oxygen isotopic compositions of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **28**: 1787-1816.
- Kelly, J.F. (2000) Stable isotopes of carbon and nitrogen in the study of avian and mammalian trophic ecology. *Canadian Journal of Zoology*, **78**: 1-27.
- Kenrick, P. (2000) The relationships of vascular plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **355**: 847-855.
- Kenrick, P. & Crane, P.R. (1997) The origin and early evolution of plants on land. *Nature*, **389**: 33-39.
- Kerp, H. & Krings, M. (1999) Light microscopy of cuticles. In: Jones, T.P. & Rowe, N.P. (eds.) Fossil plants and spores: modern techniques. The Geological Society, London, 396 S.
- Kirnbauer, T. (1991) Geologie, Petrologie und Geochemie der Pyroklastika des Unteren Ems/Unterdevon (Porphyroide) im südlichen Rheinischen Schiefergebirge. *Geologische Abhandlungen Hessen*, **92**: 1-228.
- Klemme, H.D. & Ulmishek, G.F. (1991) Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, **75**: 1809-1851.
- Kluge, M. (1999) Ökologische Anpassungen: Crassulaceen-Säurestoffwechsel und C<sub>4</sub>-Photosynthese. In: Häder, D.P. (ed.) Photosynthese. Thieme, Stuttgart, New York: 194-215.
- 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, P.L. (1998) Isotopic reconstruction of past continental environments. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **26**: 573-613.
- Koch, P.L., Zachos, J.C. & Gingerich, P.D. (1992) Correlation between isotope records in marine and continental carbon reservoirs near the Palaeocene/Eocene boundary. *Nature*, **358**: 319-322.
- Kolata, D.R. & Nelson, W.J. (1991) Tectonic history of the Illinois Basin. In: Leighton, M.W., Kolata, D.R., Oltz, D.F. & Eidel, J.J. (eds.) Interior Cratonic Basins. AAPG memoir, Vol. 51. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa: 263-285.
- Körner, C., Farquhar, G.D., Roksandic, Z. (1988) A global survey of carbon isotope discrimination in plants from high altitude. *Oecologia*, **74**: 623-632.

- Körner, C., Farquhar, G.D. & Wong, S.C. (1991) Carbon isotope discrimination by plants follows latitudinal and altitudinal trends. *Oecologia*, **88**: 30-40.
- Korte C., Veizer J., Leythaeuser D., Below R. & Schwark L. (2001) Evolution of Permian and Lower Triassic  $\delta^{13}\text{C}$  in marine and terrigenous organic material. *Terra Nostra*, **2001/4**: 30-34.
- Kortschak, H.P., Hartt, C.E. & Burr, G.O. (1965) Carbon dioxide fixation in sugarcane leaves. *Plant Physiology*, **40**: 209-213.
- Kotarba, M.J. (1990) Isotopic geochemistry and habitat of the natural gases from the Upper Carboniferous Zacler coal-bearing formation in the Nowa Ruda coal district (Lower Silesia, Poland). *Organic Geochemistry*, **16**: 549-560.
- Kotarba, M.J. & Clayton, J.L. (2003) A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. *International Journal of Coal Geology*, **55**: 73-94.
- Kozaki, A. & Takeba, G. (1996) Photorespiration protects  $\text{C}_3$  plants from photooxidation. *Nature*, **384**: 557-560.
- Kroopnick, P. (1985) The distribution of  $^{13}\text{C}$  in  $\Sigma\text{CO}_2$  in the world oceans. *Deep-Sea Research*, **32**: 57-84.
- Krull, E.S. (1998) Paleoenvironmental and carbon isotopic studies ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) from terrestrial and marine strata across the Permian-Triassic boundary in Antarctica and New Zealand. PhD dissertation, Eugene, University of Oregon, 208 S.
- Krull, E.S. & Retallack, G.J. (2000)  $\delta^{13}\text{C}$  depth profiles from paleosols across the Permian-Triassic boundary: evidence for methane release. *Bulletin of the Geological Society of America*, **112**: 1459-1472.
- Kump, L.R. (2002) Reducing uncertainty about carbon dioxide as a climate driver. *Nature*, **419**: 188-190.
- Kump, L.R. & Arthur, M.A. (1999) Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chemical Geology*, **161**: 181-198.
- Kvale, E.P., Fraser, G.S., Archer, A.W., Zawistoski, A., Kemp, N. & McGough, P. (1994) Evidence of seasonal precipitation in Pennsylvanian sediments of the Illinois basin. *Geology*, **22**: 331-334.
- Labandeira, C.C. (1998) Early history of Arthropod and vascular plant associations. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **26**: 329-377.
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., de Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R. & Taylor, P.D.P. (eds.) (2003) Atomic weights of the elements: review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **75**: 683-800.
- Lasaga, A.C. (1989) A new approach to isotopic modeling of the variation of atmospheric oxygen through the Phanerozoic. *American Journal of Science*, **289**: 411-435.
- Lawlor, D.W. (2001) Photosynthesis. Bios, Oxford, 386 S.
- Leary, R.L. (1975) Early Pennsylvanian palaeogeography of an upland area, Western Illinois, USA. *Bulletin de la Société belge de Géologie*, **84**: 19-31.

- Leavitt, S.W. & Long, A. (1982) Evidence for  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  fractionation between tree leaves and wood. *Nature*, **298**: 742-743.
- Leavitt, S.W. & Long, A. (1986) Stable-carbon isotope variability in tree foliage and wood. *Ecology*, **67**: 1002-1010.
- Leavitt, S.W. & Long, A. (1991) Seasonal stable-carbon isotope variability in tree rings: possible paleoenvironmental signals. *Chemical Geology*, **87**: 59-70.
- Leavitt, S.W. & Lara, A. (1994) South American tree rings show declining  $\delta^{13}\text{C}$  trend. *Tellus*, **46 B**, 152-157.
- Lecuyer, C. & Paris, F. (1997) Variability in the  $\delta^{13}\text{C}$  of lower Palaeozoic palynomorphs; implications for the interpretation of ancient marine sediments. *Chemical Geology*, **138**: 161-170.
- Ledru, P., Costa, S. & Echtler, H. (1994) Structure. In: Keppie, J.D. (ed.) Pre-Mesozoic geology in France and related areas. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 289-304.
- Leegood, R.C. (1997) The regulation of  $\text{C}_4$ -photosynthesis. *Advances in Botanical Research*, **26**: 251-316.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 3573-3584.
- Lenton, T.M. & Watson, A.J. (2000) Redfield revisited 2. What regulates the oxygen content of the atmosphere? *Global Biogeochemical Cycles*, **14**: 249-268.
- LePage, B.A. & Pfefferkorn, H.W. (2001) Did ground cover change over geologic time? In: Gastaldo, R.A. & DiMichele, W.A. (eds.) Phanerozoic terrestrial ecosystems. The Paleontological Society Papers, Vol. 6. The Paleontological Society, New Haven: 171-182.
- Le Roux-Swarthout, D., Terwilliger, V., Christianson, M., Martin, C. & Madhavan, S. (2000) Carbon isotope discrimination correlates with a range of ratios of phosphoenolpyruvate to total carboxylase activities found in two  $\text{C}_3$  species. *Journal of Plant Physiology*, **157**: 489-493.
- Li, Z.X. & Powell, C.McA. (2001) An outline of the palaeogeographic evolution of the Australasian region since the beginning of the Neoproterozoic. *Earth Science Reviews*, **53**: 237-277.
- Littke, R., Bükler, C., Hertle, M., Karg, H., Stroetmann-Heinen, V. & Oncken, O. (2000) Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O. & Tanner, D. (eds.) Orogenic processes: quantification and modelling in the Variscan Belt. Geological Society Special Publications, Vol. 179. The Geological Society London, London: 231-255.
- Liu, D.M., Tu, J.Q. & Jin, K.L. (2003) Organic petrology of potential source rocks in the Tarim Basin, NW China. *Journal of Petroleum Geology*, **26**: 105-124.
- Lloyd, J. & Farquhar, G.D. (1994)  $^{13}\text{C}$  discrimination during  $\text{CO}_2$  assimilation by the terrestrial biosphere. *Oecologia*, **99**: 201-215.

- Lockheart, M.J., van Bergen, P.F. & Evershed, R.P. (1997) Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids observed in the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant derived sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, **26**: 137-153.
- Lucas, Y. (2001) The role of plants in controlling rates and products of weathering. Importance of Biological Pumping. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **29**: 135-163.
- Maass, I., Künstner, E., Hübner, H., Nitzsche, H.-M., Schütze, H. & Zschiesche, M. (1975) Der Einfluß der petrographischen Zusammensetzung von Kohlen und bituminösen Sedimenten auf die stoffliche und isotope Zusammensetzung von Inkohlungs-gasen künstlicher Nachinkohlungsreaktionen. *Zeitschrift für angewandte Geologie*, **21**: 472-481.
- MacFadden, B.J., Wang, Y., Cerling, T.E. & Anaya, F., (1994) South American fossil mammals and carbon isotopes: a 25 million-year sequence from the Bolivian Andes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **107**: 257-268.
- Madhavan, S., Treichel, I. & O'Leary, M.H. (1991) Effects of relative humidity on carbon isotope fractionation in plants. *Botanica Acta*, **104**: 292-294.
- Magaritz, M. (1989) <sup>13</sup>C minima follow extinction events: a clue to faunal radiation. *Geology*, **17**: 337-340.
- Magaritz, M., Krishnamurthy, R.V. & Holser, W.T. (1992) Parallel trends in organic and inorganic carbon isotopes across the Permian/Triassic boundary. *American Journal of Science*, **292**: 721-739.
- Maroco, J.P., Ku, M.S.B., Lea, P.J., Dever, L.V., Leegood, R.C., Furbank, R.T. & Edwards, G.E. (1998) Oxygen requirement and inhibition of C<sub>4</sub> photosynthesis. *Plant Physiology*, **116**: 823-832.
- Marshall, J.E.A. & House, M.R. (2000) Devonian stage boundaries in England, Wales and Scotland. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, **225**: 85-90.
- Mastalerz, M., Kvale, E.P. Stankiewicz, B.A. & Portle, K. (1999) Organic geochemistry in Pennsylvanian tidally-influenced sediments from SW Indiana. *Organic Geochemistry*, **30**: 57-73.
- Matte, P. (2001) The Variscan collage and orogeny (480-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: a review. *Terra Nova*, **13**: 122-128.
- Maynard, J.B. (1981) Carbon isotopes as indicators of dispersal patterns in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin. *Geology*, **9**: 262-265
- McBride, J.H. & Nelson, W.J. (1999) Style and origin of mid-Carboniferous deformation in the Illinois Basin, USA - ancestral Rockies deformation? *Tectonophysics*, **305**: 249-273.
- McKerrow, W.S, Mac Niocaill, C., Ahlberg, P.E., Calyton, G., Cleal, C.J. & Eagar, R.M.C. (2000) The Late Palaeozoic relations between Gondwana and Laurussia. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O. & Tanner, D. (eds.) Orogenic processes: quantifica-

- tion and modelling in the Variscan Belt. Geological Society Special Publications, Vol. 179. The Geological Society London, London: 9-20.
- McKinney, C.R., McCrea, J.M., Epstein, S., Allen, H.A. & Urey, H.C. (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments*, **21**: 724-730.
- Medina, E., Montes, G., Cuevas, E. & Roksandic, Z. (1986) Profiles of CO<sub>2</sub> concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  values in tropical rainforests of the upper Rio Negro Basin, Venezuela. *Journal of Tropical Ecology*, **2**: 207-217.
- Meinzer, F.C., Goldstein, G. & Grantz, D.A. (1993) Carbon isotope discrimination and gas exchange in coffee during adjustment to different moisture regimes. In: Ehleringer, J.R., Hall, A.E. & Farquhar, G.D. (eds.) Stable isotopes and plant carbon/water relations. Academic Press, San Diego u.a.: 327-345.
- Melander, L. & Saunders, W.H. (1980) Reaction rates of isotopic molecules. Wiley, New York, 331 S.
- Melzer, E. & Schmidt, H.L. (1987) Carbon isotope effects on the pyruvate dehydrogenase reaction and their importance for relative carbon-13 depletion in lipids. *The Journal of Biological Chemistry*, **262**: 8159-8164.
- Meyer-Berthaud, B. (2000) Premiers arbres. Le modèle Archaeopteris. *Journal de la Société de Biologie*, **194**: 65-70.
- Milton, M.J.T. & Wielgosz, R.I. (2002) Use of the international system of units (SI) in isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **16**: 2201-2204.
- Montañez, I.P., Tabor, N.J., Ekart, D. & Collister, J.W. (2000) Evolution of Permian atmospheric pCO<sub>2</sub> as derived from Permo-Pennsylvanian pedogenic proxies. In: (anonymous) IGC 31, Rio de Janeiro, August 2000, extended abstracts volume.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C. & Staverman, W.H. (1974) Carbon isotope fractionations between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, **22**: 169-176.
- Mora, C.I., Driese, S.G. & Colarusso, L.A. (1996) Middle to Late Paleozoic atmospheric CO<sub>2</sub> levels from soil carbonate and organic matter. *Science*, **271**: 1105-1107.
- Mora, C.I. & Driese, S.G. (1999) Palaeoenvironment, palaeoclimate and stable carbon isotopes of Palaeozoic red-bed palaeosols, Appalachian Basin, USA and Canada. In: Thiry, M. & Coincon, S. (eds.) Palaeoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits. Special Publications of The International Association of Sedimentologists, 27. Blackwell Scientific Publishing, Oxford: 61-84.
- Morante, R., Veevers, J.J., Andrew, A.S. & Hamilton, P.J. (1994) Determination of the Permian-Triassic boundary in Australia from carbon isotope stratigraphy. *The APEA Journal*, **34**: 330-336.
- Moulton, K.L., & Berner, R.A., (1998) Quantification of the effect of plants on weathering: studies in Iceland. *Geology*, **26**: 895-898.

- 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. *American Journal of Science*, **300**: 539-570.
- Müller, A. & Voss, M. (1999) The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, II.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  ratios of organic matter – sources and sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **145**: 17-32.
- Murphey, B.F. & Nier, A.O. (1941) Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *Physical Review*, **59**: 771–772.
- Nambudiri, E.M.V., Tidwell, W.D., Smith, B.N. & Hebbert, N.P. (1978) A  $\text{C}_4$  plant from the Pliocene. *Nature*, **276**: 816-817.
- Neales, T.F., Fraser, M.S. & Roksandic, Z. (1983) Carbon isotopic composition of the halophyte *Disphyma clavellatum* (Haw.) Chinnock (Aizoaceae) as affected by salinity. *Australian Journal of Plant Physiology*, **10**: 437-444.
- Newman, J.W., Parker, P.L. & Behrens, E.W. (1973) Organic carbon isotope ratios in Quaternary cores from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**: 225-238.
- Nguyen Tu, T.T., Kvaček, J., Uličný, D., Bocherens, H., Mariotti, A. & Broutin, J. (2002) Isotope reconstruction of plant palaeoecology: a case study of Cenomanian floras from Bohemia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **183**: 43-70.
- Nickrent, D.L., Parkinson, C.L., Palmer, J.D. & Duff, R.J. (2000) Multigene phylogeny of land plants with special reference to bryophytes and the earliest land plants. *Molecular Biology and Evolution*, **17**: 1885-1895.
- Nier, A.O. & Gulbransen, E.A. (1939) Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *Journal of the American Chemical Society*, **61**: 697-698.
- Niklas, K.J. (1997) The evolutionary biology of plants. The University of Chicago Press, Chicago, London, 449 S.
- Oczlon, M.S. (1992) Gondwana and Laurussia before and during the Variscan Orogeny in Europe and related areas. *Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen*, **53**: 1-56.
- O’Leary, M.H. (1981) Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, **20**: 553-567.
- O’Leary, M.H. (1984) Measurement of the isotopic fractionation associated with diffusion of carbon dioxide in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, **88**: 823-825.
- O’Leary, M.H. (1988) Carbon isotopes in photosynthesis. *BioScience*, **38**: 328-336.
- Otto-Bliesner, B.L. (1995) Continental drift, runoff and weathering feedbacks: implications from climate model experiments. *Journal of Geophysical Research*, **100**: 11537-11548.
- Pagani, M., Freeman, K.H. & Arthur, M.A. (2000) Isotope analyses of molecular and total organic carbon from Miocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 37-49.

- Park, R. & Epstein, S. (1960) Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **21**: 110-126.
- Parrish, J.T. (1982) Upwelling and petroleum source beds, with reference to Paleozoic. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, **66**: 750-777.
- Peisker, M. (1982) The effect of CO<sub>2</sub> leakage from bundle sheath cells on carbon isotope discrimination in C<sub>4</sub> plants. *Photosynthetica*, **16**: 533-541.
- Pendall, E., Betancourt, J.L. & Leavitt, S.W. (1999) Paleoclimatic significance of  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values in piñon needles from packrat middens spanning the last 40.000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **147**: 53-72.
- Peterson, B.J., Howarth, R.W. & Garritt, R.H. (1985) Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs. *Science*, **227**: 1361-1363.
- Petsch, S.T. & Berner, R.A. (1998) Coupling the long-term geochemical cycles of carbon, phosphorus, sulfur, and iron: the effect on atmospheric O<sub>2</sub> and the isotopic records of carbon and sulfur. *American Journal of Science*, **298**: 246-262.
- Piepjohn, K., Brinkmann, L., Grewing, A. & Kerp H. (2000) New data on the age of the uppermost ORS and the lowermost post-ORS strata in Dickson Land (Spitsbergen) and implications for the age of the Svalbardian deformation. In: Friend, P.F. & Williams, B.P.J. (eds.) New perspectives on the Old Red Sandstone. Geological Society Special Publication, Vol. 180. The Geological Society London, London: 603-609.
- Pierrehumbert, R.T. (2002) The hydrologic cycle in deep-time climate problems. *Nature*, **419**: 191-198.
- Polley, H.W., Johnson, H.B., Marino, B.D. & Mayeux, H.S. (1993) Increase in C<sub>3</sub> plant wateruse efficiency and biomass over glacial to present CO<sub>2</sub> concentrations. *Nature*, **361**: 61-64.
- Popp, B.N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Dore, J.E., Hanson, K.L. & Wakeham, S.G. (1998) Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**: 69-77.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goni, M.A., Sparrow, M.A. & Eversmeyer, B. (1994) Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 3035-3048.
- Prave, A.R. (2002) Life on land in the Proterozoic: evidence from the Torridonian rocks of northwest Scotland. *Geology*, **30**: 811-814.
- Prentice, I.C., Farquhar, G.D., Fasham, M.J.R., Goulden, M.L., Heimann, M., Jaramillo, V.J., Kheshgi, H.S., Le Quéré, C., Scholes, R.J. & Wallace, D.W.R. (2001) The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In: Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K. & Johnson, C.A. (eds.) (2001) Climate change 2001: the scientific basis. Cambridge University Press, Cambridge: 183-238.
- Preston, T. (1992) The measurement of stable isotope natural abundance variations. Commissioned review. *Plant, Cell and Environment*, **15**: 1091-1097.

- Quast, A. (2002) Calcretes aus jungpaläozoischen Bodenbildungen: ein möglicher Proxy für die CO<sub>2</sub>-Konzentration der Paläoatmosphäre. Univ. Diss., Georg-August-Universität Göttingen, 146 S.
- Qiu, Y.-L., Cho, Y., Cox, J.C. & Palmer, J.D. (1998) The gain of three mitochondrial introns identifies liverworts as the earliest land plants. *Nature*, **394**: 671-674.
- von Raumer, J.F., Stampfli, G.M., Borel, G. & Bussy, F. (2002) Organization of pre-Variscan basement areas at the north-Gondwanan margin. *International Journal of Earth Sciences*, **91**: 35-52.
- Raven, J.A. (1977) The evolution of vascular land plants in relation to supracellular transport processes. In: Woolhouse, H.W. (ed.) *Advances in botanical research*, Vol. 5. Academic Press, San Diego u.a.: 153-219.
- Raven, J.A. (1998a) Phylogeny, palaeoatmospheres and the evolution of phototrophy. In: Griffiths, H. (ed.) *Stable isotopes: integration of biological, ecological, and geochemical processes*. BIOS Scientific Publishers, Oxford: 323-345.
- Raven, J.A. (1998b) Extrapolating feedback processes from the present to the past. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **353**: 19-28.
- Raven, J.A. (2000) Land plant biochemistry. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **355**: 833-846.
- Raven, J.A. (2002) Evolutionary options. *Nature*, **415**: 375-376.
- Raven, J.A. & Farquhar, G.D. (1990) The influence of N metabolism and organic synthesis on the natural abundance of C isotopes in plants. *New Phytologist*, **116**: 505-529.
- Raven, J.A. & Edwards, D. (2001) Roots: evolutionary origins and biogeochemical significance. *Journal of Experimental Botany*, **52**: 381-401.
- Raven, J.A., Johnston, A.M., Kübler, J.E., Korb, R., McInroy, S.G., Handley, L.L., Scrimgeour, C.M., Walker, D.I., Beardall, J., Vanderklift, M., Fredriksen, S. & Dunton, K.H. (2002) Mechanistic interpretation of carbon isotope discrimination by marine macroalgae and seagrasses. *Functional Plant Biology*, **29**: 355-378.
- Read, D.J., Duckett, J.G., Francis, R., Ligrone, R. & Russell, A. (2000) Symbiotic fungal associations in 'lower' land plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **355**: 815-831.
- Redding, C.E., Schoell, M., Monin, J.C. & Durand, B. (1980) Hydrogen and carbon isotopic composition of coals and kerogens. *Physics and Chemistry of the Earth*, **12**: 711-723.
- Redecker, D., Koder, R. & Graham, L.E. (2000) Glomalean fungi from the Ordovician. *Science*, **289**: 1920-1921.
- Reitlinger, E.A., Vdovenko, M.V., Guvbareva, V.X. & Shcherbakov, O.A. (1996) Lower Carboniferous, European part of the USSR. In: Wagner, R.H., Winkler Prins, C.F. & Granados, L.F. (eds.) *The Carboniferous of the world, III. The former USSR, Mongolia, Middle Eastern Platform, Afghanistan, and Iran*. IUGS publication, Vol. 33. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid: 23-54.

- Remy, W., Gensel, P.G. & Hass, H. (1993) The gametophyte generation of some early Devonian land plants. *International Journal of Plant Sciences*, **154**: 35-58.
- Remy, W., Taylor, T.N., Hass, H. & Kerp, H. (1994) Four hundred-million-year-old vesicular arbuscular mycorrhizae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **91**: 11841-11843.
- Remy, W. & Hass, H. (1996) New information on gametophytes and sporophytes of *Aglaophyton major* and inferences about possible environmental adaptations. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **90**: 175-193.
- Renzaglia, K.S., Duff, R.J., Nickrent, D.L. & Garbary, D.J. (2000) Vegetative and reproductive innovations of early land plants: implications for a unified phylogeny. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **355**: 769-793.
- Retallack, G.J. (1997) Early forest soils and their role in Devonian global change. *Science*, **276**: 583-585.
- Retallack, G.J. & Krull, E.S. (1999) Landscape ecological shift at the Permian-Triassic boundary in Antarctica. *Australian Journal of Earth Sciences*, **46**: 785-812.
- Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Ovalle, A.R.C., Silva, C.A.R. & Martinelli, L.A. (1990) Nature of POC transport in a mangrove ecosystem: a carbon stable isotopic study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **30**: 641-645.
- Ricken, W., Schrader, S., Oncken, O. & Plesch, A. (2000) Turbidite basin and mass dynamics related to orogenic wedge growth: the Rheno-Hercynian case. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O. & Tanner, D. (eds.) *Orogenic processes: quantification and modelling in the Variscan Belt*. Geological Society Special Publications, Vol. 179. The Geological Society London, London: 257-280.
- Robinson, J.M. (1990) Lignin, land plants, and fungi: biological evolution as affecting Phanerozoic oxygen balance. *Geology*, **15**: 607-610.
- Robinson, J.M. (1996) Atmospheric bulk chemistry and evolutionary megasymbiosis. *Chemosphere*, **33**: 1641-1653.
- Rock, N.M.S. (1988) Numerical geology. A source guide, glossary and selective bibliography to geological uses of computers and statistics. Lecture notes in Earth sciences, Vol. 18. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 427 S.
- Roeske, C.A. & O'Leary, M.H. (1984) Carbon isotope effects on the enzyme-catalyzed carboxylation of ribulose biphosphate. *Biochemistry*, **23**: 6275-6284.
- Ronov, A.B. (1982) The Earth's sedimentary shell, quantitative patterns of its structure, compositions and evolution. The 20th V. I. Vernadskiy Lecture, 1978. *International Geology Review*, **24**: 1313-1388.
- Rossmann, A., Butzenlechner, M. & Schmidt, H.-L. (1991) Evidence for a nonstatistical carbon isotope distribution in natural glucose. *Plant Physiology*, **96**: 609-614.
- Rothman, D.H. (2002) Atmospheric carbon dioxide levels for the last 500 million years. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **99**: 4167-4171.
- Rothman, D.H., Hayes, J.M. & Summons, R.E. (2003) Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **14**: 8124-8129.

- Rothwell, G.W. & Scheckler, S.E. (1988) Biology of ancestral gymnosperms. In: Beck, C.B. (ed.) Origin and evolution of Gymnosperms. Columbia University Press, New York: 85-134.
- Rowe, N.P. (2000): The insides and outsides of plants: the long and chequered evolution of secondary growth. In: Spatz, H.-C. & Speck, T. (eds.) Plant biomechanics 2000. Proceedings of the 3rd plant biomechanics conference, Freiburg-Badenweiler. Thieme, Stuttgart, New York: 129-140.
- Rye, R. & Holland, H.D. (2000) Life associated with a 2.76 Ga ephemeral pond? Evidence from Mount Roe #2 paleosol. *Geology*, **28**: 483-486.
- Sackett, W.M. (1964) The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Marine Geology*, **2**: 173-185.
- Sackett, W.M. (1986) Use of stable carbon isotope composition of organic carbon in sedimentological studies on tropical marine systems. *The Science of the Total Environment*, **58**: 139-149.
- Sackett, W.M. & Thompson, R.R. (1963) Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediment of eastern gulf coast, Gulf of Mexico. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, **47**: 525-531.
- Sage, R.F. (2002) C<sub>4</sub> photosynthesis in terrestrial plants does not require Kranz anatomy. *Trends in Plant Science*, **7**: 283-285.
- Sanderson, M.J. (2003) Molecular data from 27 proteins do not support a Precambrian origin of land plants. *American Journal of Botany*, **90**: 954-956.
- Schäfer, A. (1986) Die Sedimente des Oberkarbons und Unterrotliegenden im Saar-Nahe-Becken. *Mainzer geowissenschaftliche Mitteilungen*, **15**: 239-365.
- Scharpenseel, H.W., Becker-Heidmann, P., Neue, H.U. & Tsutsuki, K. (1989) Bomb-carbon, <sup>14</sup>C-dating and <sup>13</sup>C-measurements as tracers of organic matter dynamics as well as of morphogenetic and turbation processes. *The Science of the Total Environment*, **81/82**: 99-110.
- Scheffler, K., Hoernes, S. & Schwark, L. (2003) Global changes during Carboniferous-Permian glaciation of Gondwana: linking polar and equatorial climate evolution by geochemical proxies. *Geology*, **31**: 605-608.
- Schidlowski, M., Eichman, R. & Junge, C.E. (1975) Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. *Precambrian Research*, **2**: 1-69.
- Schidlowski, M. (2001) Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept. *Precambrian Research*, **106**: 117-134.
- von Schirnding, Y., van der Merwe, N.J. & Vogel, J.C. (1982) Influence of diet and age on carbon isotope ratios in ostrich eggshell. *Archaeometry*, **24**: 3-20.
- Schleser, G.H. (1992)  $\delta^{13}\text{C}$  pattern in a forest tree as an indicator of carbon transfer in trees. *Ecology*, **73**: 1922-1925.
- Schleser, G.H., Frielingsdorf, J. & Blair, A. (1999) Carbon isotope behaviour in wood and cellulose during artificial aging. *Chemical Geology*, **158**: 121-130.

- Schlittgen, R. & Streitberg, B. (1994) Zeitreihenanalyse. Oldenbourg, München, Wien, 571 S.
- Schmidt, H.-L., Kexel, H., Butzenlechner, M., Schwarz, S., Gleixner, G., Thimet, S., Werner, R. & Gensler, M. (1995) Non-statistical isotope distribution in natural compounds: mirror of their biosynthesis and key for their origin assignment. In: Wada, E., Yoneyama, T., Minagawa, M., Ando, T. & Fry, B.D. Stable isotopes in the biosphere. Kyoto University Press, Kyoto: 17-35.
- Schneider, J.W. & Roscher, M. (2001) Correlation chart: Thuringian Forest Basin / Saale Basin. Correlation chart: Döhlen Basin / Erzgebirge Basin / Krkonoše-Piedmont Basin / Intra Sudetic Basin / N-Sudetic Basin. Correlation chart: English Midlands / N-France / N-German Depression / Polish Depression. Correlation chart: Lodève Basin / Massif Central / Saar Nahe Basin / Thuringian Forest Basin / Saale Basin / S-Alps Val Gardena / Donetz Basin / S-Ural Aird. <http://www.geo.tu-freiberg.de/palaeo/downloads.html>. (24.10.2003).
- Schneider, J.W., Schretzenmayr, S. & Gaitzsch, B.G. (1998) Rotliegend reservoirs at the margin of the southern Permian Basin; excursion guide. Field trips to the EAGE workshop Leipzig 1998. *Leipziger Geowissenschaften*, 7: 15-44.
- Schnell, R. (1994) Graphisch gestützte Datenanalyse. Oldenbourg, München, Wien, 371 S.
- Schoell, M. (1984) Recent advances in petroleum isotope geochemistry. *Organic Geochemistry*, 6: 645-663.
- Schopf, J.W., & Klein, C. (1992) The Proterozoic biosphere: A multidisciplinary study. Cambridge University Press, Cambridge, 1348 S.
- Schuepp, P.H. (1993) Leaf boundary layers. *New Phytologist*, 125: 477-507.
- Schumm, S.A. (1968) Speculations concerning paleohydrologic controls of terrestrial sedimentation. *Bulletin of the Geological Society of America*, 79: 1572-1588.
- Schwartzman, D.W. & Volk, T. (1989) Biotic enhancement of weathering and the habitability of earth. *Nature*, 340: 457-460.
- Schwarzkopf, T. & Schoell, M. (1985) Die Variation der C- und H-Isotopenverhältnisse in Kohlen und deren Abhängigkeit von Maceralzusammensetzung und Inkohlungsgrad. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, 33: 161-168.
- Schweitzer, H.-J. (1983) Die Unterdevonflora des Rheinlandes. 1. Teil. *Palaeontographica, Abteilung B*, 189: 1-138.
- Scotese, C.R. (2003) PALEOMAP Project. <http://www.scotese.com> (15.11.2003).
- Scott, A.C. (2000) The Pre-Quaternary history of fire. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 164: 297-345.
- Seidel, G. (2003) Geologie von Thüringen. Schweizerbart, Stuttgart, 601 S.
- Sephton, M.A., Looy, C.V., Veefkind, F.J., Brinkhuis, H., De Leeuw, J.W. & Visscher, H. (2002) Synchronous record of  $\delta^{13}\text{C}$  shifts in the oceans and atmosphere at the end of the Permian. In: Koeberl, C & MacLead, K.G. (eds.) Catastrophic events and mass

- extinctions: impacts and beyond. Geological Society of America Special Paper, Vol. 356. Geological Society of America, Boulder: 455-462.
- Sepkoski, J.J. (1996) Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. In: Walliser, O.H. (ed.) Global events and event stratigraphy. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 35-51.
- Shackleton, H.J. (1987) The carbon isotopic record of the Cenozoic: history of organic carbon burial and of oxygen in the ocean and atmosphere. In: Brooks, J. (ed.) Marine petroleum source rocks. Geological Society Special Publication, Vol. 26. Blackwell Scientific Publications, Oxford: 423-434.
- Shaviv, N.J. & Veizer, J. (2003) Celestial driver of Phanerozoic climate? *GSA Today*, **13**: 4-10.
- Shear, W.A. (1991) The early development of terrestrial ecosystems. *Nature*, **351**: 283-289.
- Sheen, J. (1999) C<sub>4</sub> Gene Expression. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **50**: 187-217.
- Shultz, D.J. & Calder, J.A. (1976) Organic carbon <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C variations in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**: 381-385.
- Simoneit, B.R.T., Schoell, M., Stefanova, M., Stojanova, G., Nosyrev, I.E. & Goranova, M. (1995) Composition of the extract from a Carboniferous bituminous coal. 2. Compound-specific isotope analysis. *Fuel*, **74**: 1194-1199.
- Slater, C., Preston, T. & Weaver, L.T. (2001) Stable isotopes and the international system of units. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **15**: 1270-1273.
- Smedley, M.P., Dawson, T.E., Comstock, J.P., Donovan, L.A., Sherill, D.E., Cook, C.S. & Ehleringer, J.R. (1991) Seasonal carbon isotope discrimination in a grassland community. *Oecologia*, **85**: 314-320.
- Smith, B.N. & Epstein, S. (1971) Two categories of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios for higher plants. *Plant Physiology*, **47**: 380-384.
- Sofer, Z., Zumberge, J.E. & Lay, V. (1986) Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration of crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) Basin. *Organic Geochemistry*, **10**: 377-389.
- Sperry, J.S. (2003) Evolution of water transport and xylem structure. *International Journal of Plant Sciences*, **164** (Supplement): S 115-127.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., & Teichmüller, R. (1982) Stach's textbook of coal petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 535 S.
- van Staal, C.R., Dewey, J.F., Mac Niocaill, C. & McKerrow, W.S. (1998) The Cambrian-Silurian tectonic evolution of the Northern Appalachians and British Caledonides; history of a complex, west and southwest Pacific-type segment of Iapetus. In: Blundell, D.J. & Scott, A.C. (eds.) Lyell; the past is the key to the present. Geological Society Special Publication, Vol. 143. The Geological Society London, London: 199-242.

- Stankiewicz, B.A., Scott, A.C., Collinson, M.E., Finch, P., Möslle, B., Briggs, D.E.G. & Evershed, R.P. (1998) Molecular taxonomy of arthropod and plant cuticles from the Carboniferous of North America: implications for the origin of kerogen. *Journal of the Geological Society, London*, **155**: 453-462.
- Steuber, T. & Veizer, J. (2002) Phanerozoic record of plate tectonic control of seawater chemistry and carbonate sedimentation. *Geology*, **30**: 1123-1126.
- Stollhofen, H. (1994) Vulkaniklastika und Siliziklastika des basalen Oberrotliegend im Saar-Nahe-Becken (Sw-Deutschland): Terminologie und Ablagerungsprozesse. *Mainzer geowissenschaftliche Mitteilungen*, **23**: 95-138.
- Strauss, H., Des Marais, D.J., Hayes, J.M., Lambert, J.M. & Summons, R.E. (1992) Procedures of whole rock and kerogen analysis. In: Schopf, J.W. & Klein, C. (eds.) *The Proterozoic biosphere*. Cambridge University Press, Cambridge: 701-702.
- Strauss, H. (1999) Geological evolution from isotope proxy signals – sulfur. *Chemical Geology*, **161**: 89-101.
- Strauss, H. & Peters-Kottig, W. (2003) The Paleozoic to Mesozoic carbon cycle revisited: the carbon isotopic composition of terrestrial organic matter. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**, 15 S.
- Strother, P.K., Al-Hajri, S. & Traverse, A. (1996) New evidence for land plants from the lower Middle Ordovician of Saudi Arabia. *Geology*, **24**: 55-58.
- Stuiver, M. & Deevey, E.S. (1962) Yale natural radio carbon measurements VII. *Radio-carbon*, **4**: 250-262.
- Süss, M.P. (1996) Sedimentologie und Tektonik des Ruhr-Beckens: Sequenzstratigraphische Interpretation und Modellierung eines Vorlandbeckens der Varisziden. *Bonner Geowissenschaftliche Studien*, **20**: 1-147.
- Süss, M.P., Schäfer, A. & Drozdowski, G. (2001) A sequence stratigraphic model for the Lower Coal Measures (Upper Carboniferous) of the Ruhr district, north-west Germany. *Sedimentology*, **48**: 1171-1179.
- Sweeney, J.J. & Burnham, A.K. (1990) Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, **74**: 1559-1570.
- Switsur, R. & Waterhouse, J. (1998) Stable isotopes in tree ring cellulose. In: Griffiths, H. (ed.) *Stable isotopes: integration of biological, ecological, and geochemical processes*. BIOS Scientific Publishers, Oxford: 303-321.
- Szaran, J. (1998) Carbon isotope fractionation between dissolved and gaseous carbon dioxide. *Chemical Geology*, **150**: 331-337.
- Tabor, N.J. & Montañez, I.P. (2002) Shifts in Late Paleozoic atmospheric circulation over western equatorial Pangea: insights from pedogenic mineral  $\delta^{18}\text{O}$  compositions. *Geology*, **30**: 1127-1130.
- Tait, J., Bachtadse, V., Franke, W. & Soffel, H. (1997): Geodynamic evolution of the European Variscan fold belt: palaeomagnetic and geological constraints. *Geologische Rundschau*, **86**: 585-598.

- Tait, J., Schätz, M. Bachtadse, V., & Soffel, H. (2000) Palaeomagnetism and Palaeozoic palaeogeography of Gondwana and European terranes. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O. & Tanner, D. (eds.) Orogenic processes: quantification and modelling in the Variscan Belt. Geological Society Special Publications, Vol. 179. The Geological Society, London: 21-34.
- Tan, F.C. & Strain, P.M. (1979) Organic carbon isotope ratios in recent sediments in the St. Lawrence Estuary and the Gulf of St. Lawrence. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **8**: 213-225.
- Tans, P.P. (1998) Why carbon dioxide from fossil fuel burning won't go away. In: Macalady, D.L. (ed.) Perspectives in Environmental Chemistry. Oxford University Press, New York: 271-291.
- Tardy, Y., N'Koukou, R. & Probst, J.-L. (1989) The global water cycle and continental erosion during Phanerozoic time (570 my). *American Journal of Science*, **289**: 455-483.
- Tauber, H. (1967) Copenhagen radiocarbon measurements VIII, geographic variations in atmospheric C<sup>14</sup> activity. *Radiocarbon*, **9**: 246-257.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., & Robert, P. (1998) Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 704 S.
- Taylor, T.N. (1994) The fossil history of Ascomycetes. In: Hawksworth, D.L. (ed.) Ascomycete systematics: problems and perspectives in the nineties. Plenum Press, New York: 167-174.
- Taylor, T.N., Hass, H. & Kerp, H. (1997) A cyanolichen from the Lower Devonian Rhynie Chert. *American Journal of Botany*, **84**: 992-1004.
- Tegelaar, E.W., Kerp, J.H.F., Visscher, H., Schenck, P.A. & De Leeuw, J.W. (1991) Bias of the paleobotanical record as a consequence of variations in the chemical composition of higher vascular plant cuticles. *Paleobiology*, **77**: 149-170.
- Teichmüller, M., (1987) Recent advances in coalification studies and their application to geology. In: Scott, A.C. (ed.) Coal and coal-bearing strata: recent advances. Geological Society Special Publication, Vol. 32. Blackwell Scientific Publications, Oxford, Boston: 127-169.
- Tieszen, L.L. (1991) Natural variations in the carbon isotope values of plants: implications for archaeology, ecology, and paleoecology. *Journal of Archaeological Science*, **18**: 227-248.
- Ting, F.T.C. (1978) Petrographic techniques in coal analysis. In: Karr, Jr., C. (ed.) Analytical methods for coal and coal products. Academic Press, San Diego u.a.: 3-26.
- Toft, N.L., Anderson, J.E. & Nowak, R.S. (1989) Water use efficiency and carbon isotope composition of plants in a cold desert environment. *Oecologia*, **80**: 11-18.
- Tolbert, N.E. (1997) The C<sub>2</sub> oxidative photosynthetic carbon cycle. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **48**: 1-25.
- Torsvik, T.H., Smethurst, M.A., Meert, J.G., van der Voo, R., McKerrow, W.S., Brasier, M.D., Sturt, B.A. & Walderhaug, H.J. (1996) Continental break-up and collision in the

- Neoproterozoic and Palaeozoic - A tale of Baltica and Laurentia. *Earth Science Reviews*, **40**, 229-258.
- Tukey, J.W. (1977) Exploratory data analysis. Addison-Wesley, Reading, 688 S.
- Turekian, V.C., Macko, S., Ballentine, D., Swap, R.J. & Garstang, M. (1998) Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns: laboratory studies. *Chemical Geology*, **152**: 181-192.
- Twitchett, R.J., Looy, C.V., Morante, R., Visscher, H. & Wignall, P.B. (2001) Rapid and synchronous collapse of marine and terrestrial ecosystems during the end-Permian biotic crisis. *Geology*, **29**: 351-354.
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S. & McKinney, C.R. (1951) Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and southeastern United States. *Bulletin of the Geological Society of America*, **62**: 399-416.
- Vai, G.B. (2001) GSSP, IUGS and IGC: an endless story toward a common language in the Earth sciences. *Episodes*, **24**: 29-31.
- Veizer, J. & Hoefs, J. (1976) The nature of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**: 1387-1395.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. & Strauss, H. (1999)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**: 59-88.
- Veizer, J., Godderis, Y. & François, L.M. (2000) Evidence for decoupling of atmospheric  $\text{CO}_2$  and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature*, **408**: 698-701.
- Vestal, J.R. (1993) Cryptoendolithic communities from hot and cold deserts: speculation on microbial colonization and succession. In: Miles, J. & Walter, D.H.O. (eds.) Primary succession on land. Special publication of the British Ecological Society, No. 12. Blackwell Scientific Publications, Oxford: 5-16.
- Vigran, J.O., Stemmerik, L. & Piasecki, S. (1999) Stratigraphy and depositional evolution of the uppermost Devonian-Carboniferous (Tournaisian-Westphalian) non-marine deposits in North-East Greenland. *Palynology*, **23**: 115-152.
- Villanueva, J., Grimalt, J.O., Cortijo, E., Vidal, L. & Labeyrie, L. (1997) A biomarker approach to the organic matter deposited in the North Atlantic during the last climatic cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 4633-4646.
- Virgona, J.M., Hubick, K.T., Rawson, H.M., Farquhar, G.D. & Downes, R.W. (1990) Genotypic variation in transpiration efficiency, carbon isotope discrimination and carbon allocation during early growth in sunflower. *Australian Journal of Plant Physiology*, **17**: 207-214.
- Visser, J.N.J. (1997) A review of the Permo-Carboniferous glaciation in Africa. In: Martini, I.P. (ed.) Late glacial and postglacial environmental changes: Quaternary, Carboniferous-Permian, and Proterozoic. Oxford University Press, New York: 169-191.
- Voet, D., Voet, J.G. & Pratt, C.W. (2002) Lehrbuch der Biochemie. Wiley-VCH, Weinheim, 1062 S.

- Vogel, J.C. (1980) Fractionation of the carbon isotopes during photosynthesis. *Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse*, Jg. 1980, Abh. 3. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 29 S.
- Walker, J.C.G., Hays, P.B. & Kasting, J.F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research*, **86**: 9776-9782.
- Walliser, O.H. (1996) Global events in the Devonian and Carboniferous. In: Walliser O.H. (ed.) *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 225-249.
- Walton, D.W.H. (1993) The effects of cryptogams on mineral substrates. In: Miles, J. & Walter, D.H.O. (eds.) *Primary succession on land*. Special publication of the British Ecological Society, No. 12. Blackwell Scientific Publications, Oxford: 33-53.
- Wang, K., Geldsetzer, H.H.J. & Krouse, H.R. (1994) Permian-Triassic extinction: organic  $\delta^{13}\text{C}$  evidence from British-Columbia, Canada. *Geology*, **22**: 580-584.
- Watanabe, Y., Naraoka, H., Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C. & Ohmoto, H. (1997) Carbon, nitrogen, and sulfur geochemistry of Archean and Proterozoic shales from the Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 3441-3459.
- Watanabe, Y., Martini, J.E.J. & Ohmoto, H. (2000) Geochemical evidence for terrestrial ecosystems 2.6 billion years ago. *Nature*, **408**: 574-578.
- Wellman, C.H. & Richardson, J.B. (1993) Terrestrial plant fossils from Silurian inliers of the Midland Valley of Scotland. *Palaeontology*, **36**: 155-193.
- Wellman, C.H. & Gray, J. (2000) The microfossil record of early land plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, B*, **355**: 717-732.
- Wellman, C.H., Osterloff, P.L. & Mohiuddin, U. (2003) Fragments of the earliest land plants. *Nature*, **425**: 282-285.
- Wenger, L.M., Baker, D.R., Chung, H.M. & McCulloh, T.H. (1988) Environmental control of carbon isotope variations in Pennsylvanian black-shale sequences, Midcontinent, U.S.A. *Organic Geochemistry*, **13**: 765-771.
- Whiticar, M.J. (1996) Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. *International Journal of Coal Geology*, **32**: 191-215.
- Whiticar, M.J. & Faber, E. (1986) Methane oxidation in sediment and water column environments – isotope evidence. *Organic Geochemistry*, **10**: 759-768.
- Wickman, F.E. (1941) On a new possibility of calculating the total amount of coal and bitumen. *Geologiska Föreningens i Stockholm förhandlingar*, **63**: 419-421.
- Wickman, F.E. (1952) Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2**: 243-254.
- Wickman, F.E. (1953) Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Inkohlung verändert? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **3**: 244-252.
- Wilkinson, D.M. (2001) Mycorrhizal evolution. *TRENDS in Ecology and Evolution: research update*, **16**: 64-65.

- Winter, K. & Smith, J.A.C. (eds.) (1996) Crassulacean acid metabolism: biochemistry, ecophysiology and evolution. Ecological Studies. Analysis and Synthesis, Vol. 114. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 449 S.
- Winter, K. & Holtum, J.A.M. (2002) How closely do the  $\delta^{13}\text{C}$  values of crassulacean acid metabolism plants reflect the proportion of  $\text{CO}_2$  fixed during day and night? *Plant Physiology*, **129**: 1843-1851.
- de Wit, M.J., Ghosh, J.G., de Villiers, S., Rakotosolofo, N., Alexander, J., Tripathi, A. & Looy, C. (2002). Multiple organic carbon isotope reversals across the Permo-Triassic Boundary of terrestrial Gondwana sequences: clues to extinction patterns and delayed ecosystem recovery. *The Journal of Geology*, **110**: 227-240.
- Wright, V.P. & Vanstone, S.D. (1991) Assessing the carbon dioxide content of ancient atmospheres using palaeocalcretes: theoretical and empirical constraints. *Journal of the Geological Society, London*, **148**: 945-947.
- Wright, G.C., Nageswara Rao, R.C. & Farquhar, G.D. (1994) Water-use efficiency and carbon isotope discrimination in peanut under water deficit conditions. *Crop Science*, **34**: 92-97.
- Wu, Y., Zhang, J., Li, D.J., Wie, H. & Lu, R.X. (2003) Isotope variability of particulate organic matter at the PN section in the East China Sea. *Biogeochemistry*, **65**: 31-49.
- Wynn, J.G. (2000) Paleosols, stable carbon isotopes and paleoenvironmental interpretation of Kanapoi, Northern Kenya. *Journal of Human Evolution*, **39**: 411-432.
- Wynn-Williams, D.D. (1993) Microbial processes and initial stabilization of fellfield soil. In: Miles, J. & Walter, D.H.O. (eds.) Primary succession on land. Special publication of the British Ecological Society, No. 12. Blackwell Scientific Publications, Oxford: 17-32.
- Yapp, C.J., Poths, H. (1996) Carbon isotopes in continental weathering environments and variations in ancient atmospheric  $\text{CO}_2$  pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, **137**: 71-82.
- Young, G.C. & Turner, S. (2000) Devonian microvertebrates and marine-nonmarine correlation in East Gondwana: overview. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, **223**: 453-470.
- Zhang, J., Marshall, J.D. & Jaquish, B.C. (1993) Genetic differentiation in carbon isotope discrimination and gas exchange in *Pseudotsuga menziesii*. *Oecologia*, **93**: 80-87.
- Ziegler, P.A. (1990) Geological atlas of Western and Central Europe. Shell Internationale Petroleum Maatschappij B.V., Den Haag, 233 S.
- Zimmerman, J., & Ehleringer, J.R. (1990) Carbon isotope ratios are correlated with irradiance levels in the Panamanian orchid *Catasetum viridiflavum*. *Oecologia*, **83**: 247-249.

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Beaufort Fm.	Südafrika	261.7	-23.1	1.2				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Beaufort Fm.	Südafrika	261.7	-22.8	1.2				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.5	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.6	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.9	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.5	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.6	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-23.0	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-23.7	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-23.8	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-23.6	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-23.1	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.4	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-21.7	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.9	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.6	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-21.7	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-21.3	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-22.5	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Grootegeeluk Fm.	Südafrika	267.7	-21.3	4.9				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.3	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.0	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-21.9	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.4	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-21.3	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-23.6	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-21.9	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-21.9	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.3	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.1	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.6	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-23.7	3.5				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Pietermaritzburg Fm.	Südafrika	281.2	-23.4	1.7				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Pietermaritzburg Fm.	Südafrika	281.2	-22.6	1.7				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Pietermaritzburg Fm.	Südafrika	281.2	-22.2	1.7				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Pietermaritzburg Fm.	Südafrika	281.2	-22.5	1.7				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Pietermaritzburg Fm.	Südafrika	281.2	-23.4	1.7				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Pietermaritzburg Fm.	Südafrika	281.2	-23.7	1.7				kühl gemäßigt	Faure et al. (1995)
Catskill Formation, N.Y.	USA	365.8	-24.8	7.8				arid	Maynard (1981)
Olentangy Shale, OH	USA	357.8	-25.6	9.8				arid	Maynard (1981)
Huron Shale, OH	USA	365.8	-26.3	7.8				arid	Maynard (1981)
Kamenskaja 3	Weißrussland	365.8	-28.7	7.8				arid	BGR unpublizierte Daten
Sosnowskaja 33	Weißrussland	365.8	-25.4	7.8				arid	BGR unpublizierte Daten
Pittsburgh Coal, Monongahela Fm.	USA	300.1	-24.2	0.4				tropisch	Redding et al. (1980)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.2	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.6	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.6	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.4	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.4	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.5	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.5	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.5	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Piast, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.0	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.4	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.3	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.6	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.0	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.1	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.9	2.8				tropisch	Kotarba (1990)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.8	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-24.5	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.8	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Zeche Slupiec, Zacler Fm.	Polen	312.3	-23.6	2.8				tropisch	Kotarba (1990)
Kelly No. 1, Rogers Co., Marmaton Gp.	USA	308.0	-22.9	3.0				tropisch	Wenger et al. (1988)
Goslar Z1, K9	Deutschland	257.0	-25.6	1.0	0.6			arid	Botz & Müller (1981)
Sellin Z3 K18	Deutschland	253.8	-24.4	0.8	2.6			arid	Botz & Müller (1981)
Sellin Z3, K16-2	Deutschland	253.8	-24.6	0.8	2.0			arid	Botz & Müller (1981)
Sellin Z3 K16	Deutschland	253.8	-24.8	0.8	2.1			arid	Botz & Müller (1981)
Sellin Z3 K17	Deutschland	253.8	-24.9	0.8	2.1			arid	Botz & Müller (1981)
Sellin Z3 K 18-2	Deutschland	253.8	-24.9	0.8	2.0			arid	Botz & Müller (1981)
Kallmoor Z1 K7	Deutschland	257.0	-24.5	1.0	2.2			arid	Botz & Müller (1981)
Kallmoor Z1 K5	Deutschland	257.0	-24.9	1.0	2.2			arid	Botz & Müller (1981)
Sellin Z3 K15	Deutschland	253.8	-25.2	0.8	2.4			arid	Botz & Müller (1981)
Kallmoor Z1 K2-1	Deutschland	257.0	-24.7	1.0	2.2			arid	Botz & Müller (1981)
Kallmoor Z1 K2-2	Deutschland	257.0	-25.6	1.0	2.2			arid	Botz & Müller (1981)
East Kirrton Quarry	Großbritannien	329.3	-23.2	2.8				tropisch	Jones (1994)
East Kirrton Quarry	Großbritannien	329.3	-25.1	2.8	0.4			tropisch	Jones (1994)
Muckros Head	Irland	334.0	-17.7	10.0				tropisch	Jones (1994)
Muckros Head	Irland	334.0	-19.2	10.0	1.8			tropisch	Jones (1994)
Muckros Head	Irland	334.0	-16.5	10.0		inkohltes Gewebe		tropisch	Jones (1994)
Muckros Head	Irland	334.0	-17.8	10.0		inkohltes Gewebe		tropisch	Jones (1994)
Muckros Head	Irland	334.0	-18.4	10.0		inkohltes Gewebe		tropisch	Jones (1994)
Bloomsburg	USA	420.0	-27.4	1.0		disperses OM (Gesamtgestein)		arid	Mora et al. (1996)
Catskill, Sherman Creek Mb.	USA	365.8	-27.2	7.8		disperses OM (Gesamtgestein)		arid	Mora et al. (1996)
Maccrady	USA	348.5	-23.8	3.0		disperses OM (Gesamtgestein)		arid	Mora et al. (1996)
Conenaugh	USA	304.5	-23.6	3.5		disperses OM (Gesamtgestein)		tropisch	Mora et al. (1996)
Dunkard	USA	294.5	-23.5	4.5		disperses OM (Gesamtgestein)		tropisch	Mora et al. (1996)
Rhein-Westf. Becken; Flöz Tristan	Deutschland	309.5	-23.5	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Kobold	Deutschland	309.5	-22.7	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Baldur	Deutschland	309.5	-23.8	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Zollverein 2+3	Deutschland	312.3	-23.3	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Tristan	Deutschland	309.5	-23.9	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Z	Deutschland	312.3	-23.8	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz S	Deutschland	312.3	-23.5	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Siegfried	Deutschland	309.5	-23.1	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Donar	Deutschland	309.5	-23.4	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Baldur	Deutschland	309.5	-24.1	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Z	Deutschland	312.3	-22.7	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Freya	Deutschland	309.5	-23.8	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Odin	Deutschland	309.5	-23.9	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Parsifal	Deutschland	309.5	-23.7	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Parsifal	Deutschland	309.5	-24.6	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken	Deutschland	310.8	-23.9	5.8				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken	Deutschland	310.8	-23.6	5.8				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Parsifal	Deutschland	309.5	-24.3	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Loki	Deutschland	309.5	-23.5	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz S	Deutschland	312.3	-23.3	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken;	Deutschland	310.8	-23.4	5.8				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Parsifal	Deutschland	309.5	-24.6	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Parsifal	Deutschland	309.5	-24.7	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken;	Deutschland	310.8	-23.5	5.8				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Tristan	Deutschland	309.5	-23.9	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Tristan	Deutschland	309.5	-24.5	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Zollverein 2+3	Deutschland	312.3	-23.9	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Zollverein 7	Deutschland	312.3	-22.7	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Albert 3	Deutschland	315.0	-23.8	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Mathilde/Hugo	Deutschland	315.0	-23.3	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Parsifal	Deutschland	309.5	-23.8	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Rubezahl	Deutschland	309.5	-23.9	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Tristan	Deutschland	309.5	-23.9	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz C	Deutschland	312.3	-23.2	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Hagen 1	Deutschland	309.5	-24.2	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz P4	Deutschland	312.3	-23.9	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Zollverein 2+3	Deutschland	312.3	-23.6	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz P4	Deutschland	312.3	-24.2	1.3				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Bochum Fm.	Deutschland	315.0	-23.5	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Mathilde/Hugo	Deutschland	315.0	-23.2	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Bohrung Max Planck	Deutschland	310.8	-24.7	5.8				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Rhein.-Westf. Becken; Flöz Freya	Deutschland	309.5	-24.3	1.5				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Bohrung Max Planck	Deutschland	310.8	-23.9	5.8				tropisch	Schwarzkopf & Schoell (1985)
Boice 1, Nebraska	USA	365.8	-28.0	7.8		Kohle		arid	Yapp & Poths (1996)
Battery Point Fm., Gaspe	Kanada	399.5	-25.5	7.5		inkohltes Gewebe		arid	Elick (1999)
Battery Point Fm., Gaspe	Kanada	399.5	-28.3	7.5		inkohltes Gewebe		arid	Elick (1999)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
VEG-1	Algerien	413.0	-24.8	1.5		Kutikulen		warm gemäßigt	Lecuyer & Paris (1997)
VEG-2, La Salle Fm.	Frankreich	371.5	-23.3	2.0		inkohliertes Gewebe		arid	Lecuyer & Paris (1997)
Upper Clear Fork, Texas	USA	278.3	-22.6	5.5		dispersedes OM (Gesamtgestein)		arid	Montañez et al. (2000)
Middle Clear Fork, Texas	USA	278.3	-22.8	5.5		dispersedes OM (Gesamtgestein)		arid	Montañez et al. (2000)
Lower Clear Fork, Texas	USA	278.3	-22.6	5.5		dispersedes OM (Gesamtgestein)		arid	Montañez et al. (2000)
Lower Clear Fork, Texas	USA	278.3	-22.6	5.5		Kohle (Fusain)		arid	Montañez et al. (2000)
Waggoner Ranch, Texas	USA	278.3	-20.4	5.5		Kohle (Fusain)		arid	Montañez et al. (2000)
Waggoner Ranch, Texas	USA	278.3	-20.0	5.5		dispersedes OM (Gesamtgestein)		arid	Montañez et al. (2000)
Archer City, Texas	USA	290.0	-21.7	6.0		dispersedes OM (Gesamtgestein)		arid	Montañez et al. (2000)
Bohrung UB150, Zeche Ibbenbüren	Deutschland	310.3	-24.1	0.8	2.7	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Bohrung UB150, Zeche Ibbenbüren	Deutschland	311.8	-25.4	0.8	3.2	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Zeche Ibbenbüren	Deutschland	312.3	-23.7	1.3	3.8	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Bohrung Westfeld 1	Deutschland	312.3	-24.0	1.3	3.9	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Bohrung Westfeld 2	Deutschland	312.3	-23.3	1.3	4.3	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Plesberg, Flöz Dreibänke	Deutschland	306.5	-24.2	1.5	5.4	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Plesberg, Flöz Mitteleibz	Deutschland	306.5	-24.9	1.5	6.5	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Plesberg	Deutschland	306.5	-24.1	1.5	6.4	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Mammoth no. 8	USA	308.0	-24.3	4.0	2.4	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Mammoth no. 9	USA	308.0	-23.5	4.0	2.7	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Mammoth no. 8	USA	308.0	-24.3	4.0	3.1	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Little Orchard	USA	308.0	-25.8	4.0	3.4	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Lykens	USA	308.0	-24.2	4.0	4.8	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Buck Mountain	USA	308.0	-24.2	4.0	5.0	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Primrose	USA	308.0	-24.0	4.0	5.1	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Mammoth	USA	308.0	-24.4	4.0	5.1	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Buck Mountain	USA	308.0	-23.5	4.0	5.2	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Buck Mountain	USA	308.0	-23.5	4.0	5.7	Kohle		tropisch	Ader et al. (1998)
Motur Fm.	Indien	266.5	-23.3	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-23.1	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Motur Fm.	Indien	266.5	-23.6	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-23.0	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-21.9	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-24.1	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-21.4	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-25.1	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
Motur Fm.	Indien	266.5	-24.0	6.0				kühl gemäßigt	Ghosh et al. (2001)
New Brunswick, Can	Kanada	399.5	-25.4	7.5		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Gaspé, Quebec, Can	Kanada	399.5	-26.3	7.5		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Schoharie Co., NY	USA	384.0	-21.3	3.0		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Pottsville, PA	USA	316.0	-24.3	4.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Ottsville, PA	USA	314.0	-23.1	6.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Valley Head, WV	USA	365.8	-24.0	7.8		inkohites Gewebe	warm gemäßigt	warm gemäßigt	Beerling et al. (2002)
St. Clair, PA	USA	314.0	-24.1	6.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Stradonitz	Tschechien	308.0	-22.3	4.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
?	Europa	306.0	-24.2	10.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Waldenburg, Silesia	Deutschland	304.0	-23.8	8.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Gilboa, NY	USA	384.0	-24.4	3.0		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Escuminac, Quebec	Kanada	377.3	-28.1	3.8		inkohites Gewebe	warm gemäßigt	warm gemäßigt	Beerling et al. (2002)
Hancock, NY	USA	365.8	-25.4	7.8		inkohites Gewebe		warm gemäßigt	Beerling et al. (2002)
Pulaski Co., WV	USA	348.0	-23.5	10.0		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Cannelton, PA	USA	308.5	-23.8	3.5		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
St. Clair, PA	USA	308.5	-23.6	3.5		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Lawrence, KS	USA	302.5	-25.0	2.5		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Hilbersdorf	Deutschland	290.0	-27.0	6.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Newcastle, NSW	Australien	255.0	-24.7	4.0		inkohites Gewebe		kühl gemäßigt	Beerling et al. (2002)
Lodeve	Frankreich	255.0	-23.6	4.0		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Gera, Saxony	Deutschland	255.0	-25.2	4.0		inkohites Gewebe		arid	Beerling et al. (2002)
Chemnitz	Deutschland	290.0	-24.9	6.0		inkohites Gewebe		tropisch	Beerling et al. (2002)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.4	4.0		disperses OM (Gesamtgestein)	0.16	kühl gemäßigt	Krull (1998)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.0	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.16	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.43	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.4	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	2.82	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	3.60	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.3	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	4.50	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.2	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	4.50	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-23.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.24	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.0	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.73	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.7	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.98	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-26.0	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.37	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.37	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.9	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.65	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.3	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.38	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.68	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.4	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.53	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.9	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.33	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.8	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.33	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.4	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.74	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.7	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.45	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.40	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.40	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	3.76	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-23.6	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.00	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-22.3	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.80	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-22.9	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.80	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-23.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.28	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-23.2	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.93	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.23	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.24	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.7	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.61	kühl gemäßigt	Krull (1998)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.6	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.75	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-23.7	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.70	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-23.8	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.70	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.3	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.96	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.2	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.92	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.2	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.80	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.7	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.70	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.34	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.40	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.2	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.40	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-24.4	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.52	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Graphite Peak	Antarktis	255.0	-25.9	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.50	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-23.4	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-20.0	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-24.3	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-25.0	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-23.6	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-22.9	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-24.0	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-23.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-22.8	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-22.8	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-23.2	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-24.9	4.0		Kohle		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-24.2	4.0		Kohle		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-24.5	4.0		Kohle		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-23.6	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	2.71	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Mt. Crean	Antarktis	255.0	-25.1	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.0	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.27	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-24.7	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.39	kühl gemäßigt	Krull (1998)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Allan Hills	Antarktis	266.5	-22.8	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.63	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-21.1	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	3.54	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-24.0	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	8.98	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.1	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.28	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.1	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.26	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-24.9	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	3.14	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-24.0	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.28	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.9	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	5.59	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.5	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	6.87	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.5	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	6.47	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.6	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.20	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.3	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	6.37	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Allan Hills	Antarktis	266.5	-23.4	6.0	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.13	kühl gemäßigt	Krull (1998)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-24.2	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-24.0	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-23.9	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-23.6	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-23.9	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-24.1	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
Bohrung Woodada 2	Australien	252.0	-23.6	1.0		inkohletes Gewebe		kühl gemäßigt	Gorter et al. (1994)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.5	5.8		inkohletes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-25.0	5.8		inkohletes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.4	5.8		inkohletes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-23.9	5.8		inkohletes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.6	5.8		inkohletes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.1	5.8		inkohletes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-23.9	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.0	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.3	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.9	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.2	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-25.1	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.0	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-24.7	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-23.7	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-25.7	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-25.3	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
British Geological Survey specimen	Großbritannien	310.8	-25.5	5.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Beerling (2002)
Midcontinent	USA	308.0	-24.6	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-24.6	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-24.8	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-24.8	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-24.9	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-25.1	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-25.3	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-25.3	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-25.4	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Midcontinent	USA	308.0	-25.6	3.0		Kohle		tropisch	Hatch et al. (1984)
Wettin , Sachsen-Anhalt	Deutschland	297.5	-21.6	2.5				tropisch	Korte et al. (2001)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Manebach, Thüringen	Deutschland	296.0	-22.4	1.0				tropisch	Korte et al. (2001)
Manebach, Thüringen	Deutschland	296.0	-22.3	1.0				tropisch	Korte et al. (2001)
Goldlauter, Thüringen	Deutschland	293.5	-23.3	1.5				tropisch	Korte et al. (2001)
Goldlauter, Thüringen	Deutschland	293.5	-25.8	1.5				tropisch	Korte et al. (2001)
Goldlauter, Thüringen	Deutschland	293.0	-22.7	1.0				tropisch	Korte et al. (2001)
Roccapalumba, Sizilien	Italien	281.8	-23.3	2.3		inkohliertes Gewebe		arid	Korte et al. (2001)
Roccapalumba, Sizilien	Italien	281.8	-22.9	2.3		inkohliertes Gewebe		arid	Korte et al. (2001)
Roccapalumba, Sizilien	Italien	281.8	-21.9	2.3		inkohliertes Gewebe		arid	Korte et al. (2001)
Iuka, Sydney Becken	Australien	262.0	-25.0	1.5				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Iuka, Sydney Becken	Australien	262.0	-24.0	1.5				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Iuka, Sydney Becken	Australien	262.0	-24.7	1.5				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	261.0	-22.0	0.5				arid	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	260.3	-23.0	0.3				arid	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	260.3	-22.4	0.3				arid	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	260.3	-22.1	0.3				arid	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	260.3	-22.4	0.3				arid	Korte et al. (2001)
Sydney Becken	Australien	260.3	-23.0	0.3				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Sydney Becken	Australien	260.3	-23.3	0.3				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Sydney Becken	Australien	260.3	-21.7	0.3				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Sydney Becken	Australien	260.3	-22.2	0.3				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	259.0	-21.8	1.0				arid	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	259.0	-23.2	1.0				arid	Korte et al. (2001)
Butterloch, Dolomiten	Italien	259.0	-23.2	1.0				arid	Korte et al. (2001)
Iuka, Sydney Basin	Australien	259.0	-25.0	1.0				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Iuka, Sydney Basin	Australien	259.0	-23.8	1.0				kühl gemäßigt	Korte et al. (2001)
Bohrung DP1, TierBerg Fm.	Südafrika	272.0	-23.0	4.0		disperses OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung DP1, TierBerg Fm.	Südafrika	272.0	-22.9	4.0		disperses OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung DP1, TierBerg Fm.	Südafrika	272.0	-24.1	4.0		disperses OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung DP1, TierBerg Fm.	Südafrika	272.0	-24.1	4.0		disperses OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung DP1, Prince Albert Fm.	Südafrika	283.0	-23.1	7.0		disperses OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Bohrung DP1, Prince Albert Fm.	Südafrika	283.0	-23.2	7.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rondekop, Prince Albert Fm.	Südafrika	283.0	-22.8	7.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rondekop, Prince Albert Fm.	Südafrika	283.0	-22.3	7.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Laingsburg, Collingham Fm.	Südafrika	270.3	-22.0	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Laingsburg, Collingham Fm.	Südafrika	270.3	-22.2	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Laingsburg, Collingham Fm.	Südafrika	270.3	-24.8	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Laingsburg, Collingham Fm.	Südafrika	270.3	-23.1	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Laingsburg, Collingham Fm.	Südafrika	270.3	-22.9	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Laingsburg, Collingham Fm.	Südafrika	270.3	-22.5	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.4	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.7	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-23.1	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-23.0	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.1	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-23.5	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-24.1	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.3	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Rietspruit coal-mine, Vryheid Fm.	Südafrika	276.0	-22.5	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung 2TG, Estrada Nova Fm., Paraná Becken	Brasilien	272.0	-23.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung 2TG, Estrada Nova Fm., Paraná Becken	Brasilien	272.0	-23.5	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung 2TG, Estrada Nova Fm., Paraná Becken	Brasilien	272.0	-23.8	4.0		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung 2TG, Palermo Fm., Paraná Becken	Brasilien	281.5	-23.2	5.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung 2TG, Palermo Fm., Paraná Becken	Brasilien	281.5	-24.0	5.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Bohrung 2TG, Palermo Fm., Paraná Becken	Brasilien	281.5	-23.7	5.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Bohrung 2TG, Palermo Fm., Paraná Becken	Brasilien	281.5	-23.6	5.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		kühl gemäßigt	Faure & Cole (1999)
Zwickau	Deutschland	306.5	-23.4	1.5		Kohle		tropisch	Maass et al. (1975)
Ostrava, Flöz Radim	Slowakei	321.5	-24.2	5.0		Kohle		tropisch	Maass et al. (1975)
Dobruška-Kirchhain	Deutschland	331.5	-23.3	2.0	3.5	Kohle		tropisch	Maass et al. (1975)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.9	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.7	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.4	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.5	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.5	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.9	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.5	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.8	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.2	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.2	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-23.7	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.0	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-23.4	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-24.5	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.1	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.2	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.3	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.5	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.7	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.5	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-28.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-28.6	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-27.4	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-23.2	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.8	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-22.9	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-24.0	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-23.8	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-21.7	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-27.2	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-28.0	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-30.0	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Jimsar, NW China	China	251.8	-29.7	0.8				tropisch	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-23.7	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-23.5	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-23.2	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-23.5	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-23.2	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-22.7	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-22.1	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-25.3	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-24.8	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-25.0	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-24.6	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-25.8	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-27.2	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-27.0	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-24.9	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-24.3	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-24.6	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-25.7	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-24.6	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-25.2	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Banspetali, Bihar Province	Indien	251.3	-25.0	0.3				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.1	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.8	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.2	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.0	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.1	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-22.7	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-22.8	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-22.9	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.0	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.1	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-22.9	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.2	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.3	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.8	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-22.9	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.7	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-25.6	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.0	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.0	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.3	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.0	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-25.1	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-22.5	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.5	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-23.2	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.5	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.8	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-25.7	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Newlands open cut mine, Bowen Becken	Australien	251.7	-24.2	0.7				kühl gemäßigt	Hansen et al. (2000)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-23.1	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-22.8	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.4	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-23.8	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.0	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-23.9	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-26.1	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-23.5	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-25.2	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-25.1	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.9	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-25.2	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.8	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.9	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.8	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-25.6	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-23.8	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-24.7	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Bohrung Denison NS-20, Bowen Becken	Australien	256.4	-25.1	1.4				kühl gemäßigt	Morante et al. (1994)
Oberschlesisches Becken; Zeche Anna	Polen	323.3	-24.3	3.3	0.8	Kohle		tropisch	Kolarba & Clayton (2003)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Oberschlesisches Becken; Zechen Brzeszcze	Polen	318.1	-23.7	0.9	0.8	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Brzeszcze	Polen	315.0	-23.7	1.5	0.8	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Halemba	Polen	318.1	-24.0	0.9	0.9	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Jastrzębie	Polen	318.1	-24.1	0.9	1.2	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Krupinski	Polen	315.0	-24.0	1.5	0.9	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Miechowice	Polen	318.1	-24.0	0.9	0.9	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Miechowice	Polen	318.1	-24.0	0.9	0.9	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Morcinek	Polen	315.0	-23.9	1.5	1.1	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Morcinek	Polen	315.0	-23.2	1.5	1.0	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Morcinek	Polen	315.0	-23.6	1.5	0.9	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Moszczenica	Polen	318.1	-23.7	0.9	1.2	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Moszczenica	Polen	318.1	-23.4	0.9	1.2	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Moszczenica	Polen	323.3	-23.8	3.3	1.2	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Niwka-Mod	Polen	318.1	-24.5	0.9	0.6	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Paskov	Polen	323.3	-24.0	3.3	1.5	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Pniówek	Polen	315.0	-24.2	1.5	1.0	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Silesia	Polen	312.3	-23.6	1.3	0.7	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Silesia	Polen	312.3	-23.2	1.3	0.7	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechen Silesia	Polen	312.3	-24.3	1.3	0.6	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Oberschlesisches Becken; Zeche Wesoła	Polen	318.1	-23.9	0.9	0.7	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zeche Zofiówka	Polen	315.0	-23.7	1.5	1.1	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Piast	Polen	315.0	-23.2	1.5	1.3	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Słupiec	Polen	312.3	-23.8	1.3	1.1	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Słupiec	Polen	315.0	-23.4	1.5	1.1	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Thorez	Polen	323.3	-23.9	3.3	1.4	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Victoria	Polen	323.3	-23.7	3.3	2.0	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Victoria	Polen	315.0	-23.6	1.5	1.8	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Victoria	Polen	323.3	-24.1	3.3	4.3	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Wałbrzych	Polen	315.0	-23.4	1.5	1.1	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Wałbrzych	Polen	315.0	-23.8	1.5	2.0	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zeche Wałbrzych	Polen	323.3	-23.7	3.3	2.0	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Lublin Becken; Zeche Bogdanka	Polen	312.3	-23.4	1.3	0.7	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Lublin Becken; Zeche Bogdanka	Polen	312.3	-23.3	1.3	0.7	Kohle		tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zeche Anna	Polen	323.3	-24.2	3.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zeche Brzeszcze	Polen	323.3	-23.9	3.3	0.8			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zeche Brzeszcze	Polen	318.1	-23.5	0.9	0.8			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zeche Brzeszcze	Polen	315.0	-23.7	1.5	0.8			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zeche Brzeszcze	Polen	315.0	-23.5	1.5	0.8			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Oberschlesisches Becken; Zechte Halemba	Polen	318.1	-22.9	0.9	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Halemba	Polen	318.1	-22.4	0.9	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Jastrzębie	Polen	318.1	-24.1	0.9				tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Jastrzębie	Polen	318.1	-23.1	0.9				tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Krupijski	Polen	315.0	-24.0	1.5	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Krupijski	Polen	315.0	-23.5	1.5	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Mlechowice	Polen	318.1	-23.1	0.9	0.8			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Morcinek	Polen	315.0	-24.1	1.5	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Morcinek	Polen	315.0	-23.6	1.5	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Morcinek	Polen	315.0	-23.9	1.5	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Morcinek	Polen	315.0	-23.6	1.5	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Moszczenica	Polen	318.1	-24.0	0.9	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Moszczenica	Polen	318.1	-24.0	0.9	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Moszczenica	Polen	318.1	-23.4	0.9	1.1			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Moszczenica	Polen	323.3	-23.7	3.3	1.2			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Paskov	Polen	323.3	-23.7	3.3	1.5			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Pniówek	Polen	315.0	-23.8	1.5	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Pniówek	Polen	315.0	-23.6	1.5	0.9			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechte Wessola	Polen	312.3	-23.4	1.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Oberschlesisches Becken; Zechе Wesola	Polen	312.3	-23.7	1.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechе Wesola	Polen	312.3	-23.8	1.3	0.6			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechе Wesola	Polen	312.3	-23.7	1.3	0.6			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechе Wesola	Polen	318.1	-22.4	0.9	0.6			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechе Wesola	Polen	318.1	-22.9	0.9	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Oberschlesisches Becken; Zechе Zoflowka	Polen	315.0	-23.9	1.5				tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	315.0	-22.8	1.5	1.4			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	312.3	-23.2	1.3	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	315.0	-22.6	1.5	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	323.3	-23.4	3.3	1.3			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	323.3	-23.4	3.3	2.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	315.0	-22.9	1.5	2.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	323.3	-23.1	3.3	4.2			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	315.0	-23.6	1.5	1.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	315.0	-23.6	1.5	2.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Niederschlesisches Becken; Zechе Walbrzych	Polen	323.3	-23.6	3.3	2.0			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Lublin Becken; Zechе Bogdanka	Polen	312.3	-23.1	1.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Lublin Becken; Zechе Bogdanka	Polen	312.3	-23.4	1.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Lublin Becken; Zechе Bogdanka	Polen	312.3	-23.6	1.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)
Lublin Becken; Zechе Bogdanka	Polen	312.3	-23.5	1.3	0.7			tropisch	Kotarba & Clayton (2003)

## Anhang 1: Literaturdaten

Probenbezeichnung	Land	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion ( $R_m$ %)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Literaturangaben
Lublin Becken; Zeche Bogdanka	Polen	312.3	-23.4	1.3	0.7			tropisch	Kolarba & Clayton (2003)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-21.6	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-23.9	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-23.6	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-24.4	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-24.2	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-23.2	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-22.8	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-22.7	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Brazil Fm.; Illinois Becken; Indiana USA	USA	311.3	-23.8	2.3				tropisch	Mastalerz et al. (1999)
Rhynie Chert; Schottland	Großbritannien	408.0	-23.58	1.0				arid	Boyce et al. (2003)
Rhynie Chert; Schottland	Großbritannien	408.0	-24.10	1.0				arid	Boyce et al. (2003)
Rhynie Chert; Schottland	Großbritannien	408.0	-24.02	1.0				arid	Boyce et al. (2003)
Olentangy shale; Ohio	USA	357.8	-20.67	9.8				arid	Boyce et al. (2003)

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie		
0001a	Brazil Fm.	Illinois Becken	Roaring Creek	USA	311.3	-24.37	2.3	0.6	Kohle	tropisch	Tonstein	
0001b	Brazil Fm.	Illinois Becken	Roaring Creek	USA	311.3	-24.62	2.3	0.6	Kutikulen	tropisch	Tonstein	
0001c	Brazil Fm.	Illinois Becken	Roaring Creek	USA	311.3	-24.28	2.3	0.6	inkohltes Gewebe	tropisch	Tonstein	
0001d	Brazil Fm.	Illinois Becken	Roaring Creek	USA	311.3	-24.60	2.3	0.6	Kutikulen	tropisch	Tonstein	
0001e	Brazil Fm.	Illinois Becken	Roaring Creek	USA	311.3	-24.63	2.3	0.6	Kutikulen	tropisch	Tonstein	
0001f	Brazil Fm.	Illinois Becken	Roaring Creek	USA	311.3	-25.10	2.3	0.6	Kutikulen	tropisch	Tonstein	
0002			Bohrung: Vilui Fluss	Russland	262.8	-25.75	2.3		inkohltes Gewebe	kühl gemäßigt	Tonstein	
0003			Bohrung PK-640; Usa Fluss	Russland	266.5	-22.76	1.5		Kutikulen	kühl gemäßigt	Tonstein	
0004a	Lawrence shale Fm.; Douglas Gp.	Illinois Becken	Lone Star Lake Spillway	USA	299.0	-24.22	3.0	0.7	Kutikulen	tropisch	Tonstein	
0004b	Lawrence shale Fm.; Douglas Gp.	Illinois Becken	Lone Star Lake Spillway	USA	299.0	-24.05	3.0	0.7	Kutikulen	tropisch	Tonstein	
0007	Tula Group	Moscow Becken	Moscow	Russland	332.0	-24.60	5.5	0.4	Kohle	tropisch	Tonstein	
0008	Tula Group	Moscow Becken	Moscow	Russland	332.0	-23.03	5.5	0.4	Kohle	tropisch	Tonstein	
0009	Tula Group	Moscow Becken	Moscow	Russland	332.0	-21.99	5.5	0.4	Kohle	tropisch	Tonstein	
0010			Workuta	Russland	266.5	-23.03	1.5	1.08	Kohle	kühl gemäßigt	Tonstein	
0011	Mumien Fm.; Andree Land Gp.		Dickson Land	Spitzbergen	332.0	-22.28	5.5	0.88	Kohle	tropisch	Tonstein	
0013	Hainichen Subgp.	Erzgebirge Becken	Borna-Hainichen	Deutschland	330.7	-22.91	1.4	0.57	Kohle	tropisch	Tonstein	
0015			Butterloch/ Bletterbach gorge	Italien	260.8	-22.63	0.8		Kutikulen	arid	Feinsandstein	
0016	La Garde Fm.		New Brunswick	Kanada	399.5	-24.14	7.5	1.53	Kutikulen	arid	Tonstein	
0017			Gilboa-Blenheim	USA	384.0	-22.65	3.0		Kutikulen	arid	Feinsandstein	
0017x			Gilboa-Blenheim	USA	384.0	-25.33	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	arid	Feinsandstein	
0018	Battery Point Fm.; Gaspé Sandstone Gp.		Gaspé Bay	Kanada	399.5	-26.17	7.5		Kutikulen	arid	Feinsandstein	
0018x	Battery Point Fm.; Gaspé Sandstone Gp.		Gaspé Bay	Kanada	399.5	-26.26	7.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.16	kühl gemäßigt	Feinsandstein
0019	Panther Mountain Fm.		Gilboa	USA	384.0	-20.88	3.0		Kutikulen	warm gemäßigt	Tonstein	
0020			Zeche Dechen	Deutschland	309.5	-23.83	1.5		inkohltes Gewebe (Megasporen)	tropisch	Tonstein	
0021x			Baker	USA	365.8	-29.96	7.8	0.85	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.12	arid	Feinsandstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0022	Brandenberg Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Steinbruch Köster,+D107 Hagen-Ambrock	388.3	-25.24	1.3	2.7	Kutikulen	arid	Feinsandstein
0023		Saar - Nahe Becken	Bous-Völklingen	306.5	-21.88	1.5		Kohle	tropisch	
0024	Sulzbach Fm., Obere	Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen; Eichenschacht	310.3	-23.78	0.8		Kohle	tropisch	
0025	Sulzbach Fm., Obere	Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen	310.3	-23.99	0.8		Kohle	tropisch	
0026	Sulzbach Fm., Obere	Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen	310.3	-24.36	0.8		Kohle	tropisch	
0027	Sulzbach Fm., Obere	Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen	310.3	-25.50	0.8		Kohle	tropisch	
0028	Essen Fm., Untere	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Consolidation	312.9	-24.02	0.6		Kohle	tropisch	
0029	Bochum Fm., Obere	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Consolidation	314.3	-23.73	0.8		Kohle	tropisch	
0030	Bochum Fm., Obere	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Consolidation	313.5	-24.25	0.2		Kohle	tropisch	
0031		Autun Becken	Veuvrotte	294.0	-23.42	6.0		Kohle	tropisch	
0032			Presberg	306.5	-23.80	1.5	5.2	Kohle	tropisch	
0033	Sulzbach Fm., Obere	Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen	310.3	-22.78	0.8		inkohltes Gewebe	3.68	tropisch
0034	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Consolidation	314.3	-24.68	0.8		Kohle	tropisch	
0035	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Consolidation	314.3	-23.81	0.8		Kohle	tropisch	
0036			Decazeville (Massif Central)	296.5	-23.46	8.5		Kohle	tropisch	
0037			Walheim, Aachen	365.8	-22.11	7.8	1.77	inkohltes Gewebe	arid	Feinsandstein
0037x			Walheim, Aachen	365.8	-22.94	7.8	1.77	disperses OM (Gesamtgestein)	0.26	Feinsandstein
0040	Umm Irma Fm.		Nordostufer des Toten Meeres	253.0	-23.28	2.0		Kutikulen	arid	
0041a			"Nacabalkach"	303.8	-23.55	0.8	0.41	Kutikulen	tropisch	
0041b			"Nacabalkach"	303.8	-24.13	0.8	0.41	inkohltes Gewebe	tropisch	
0042	Assise de Carrieres	Blanzy-Montceau Becken	Blanzy-Montceau	300.8	-22.90	0.8		Kohle	tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0043	Assise de Montceau	Blanzy-Montceau Becken	Frankreich	302.3	-21.23	0.8	Kohle		tropisch	
0044	Ibbenbüren Fm., Untere	Ibbenbüren, Westfeld	Deutschland	310.3	-24.29	0.8	inkohliges Gewebe		tropisch	Tonstein
0045	Manebach Fm.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	Deutschland	296.0	-22.22	1.0	1.66	inkohliges Gewebe	tropisch	Tonstein
0046	McAlester Fm.; Krebs Gp.	Arkoma Becken	USA	308.8	-23.82	0.8	inkohliges Gewebe		tropisch	Siltstein
0047	Leukersdorf Fm., Untere	Erzgebirge Becken	Deutschland	289.3	-23.04	0.8	Kohle		tropisch	
0048	Assise de Carrieres	Blanzy-Montceau Becken	Frankreich	300.8	-23.10	0.8	Kohle		tropisch	
0049	Heusweiler Fm., U./O. Grenze	Saar - Nahe Becken	Deutschland	302.3	-24.15	0.8	Kohle		tropisch	
0050	Jeckenbach Subfm.; Lebach Subgp.	Aisenz	Deutschland	296.0	-21.75	0.5	inkohliges Gewebe		tropisch	Tonstein
0050x	Jeckenbach Subfm.; Lebach Subgp.	Aisenz	Deutschland	296.0	-23.40	0.5	disperses OM (Gesamtgestein)	1.18	tropisch	Tonstein
0051	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	Deutschland	306.5	-24.97	1.5	0.7	inkohliges Gewebe	tropisch	Tonstein
0052		Puertollano Becken	Spanien	301.9	-22.19	0.4	0.7	inkohliges Gewebe	tropisch	
0054	Schistes et psammities de Fooz Vesdre	Synclorium de la Lac de la Gileppe, Eupen	Belgien	411.9	-19.67	2.6	2.93	inkohliges Gewebe	arid	Siltstein
0055	Schistes et psammities de Fooz Vesdre	Synclorium de la Lac de la Gileppe, Eupen	Belgien	411.9	-23.45	2.6	2.8	inkohliges Gewebe	arid	Siltstein
0056	Schistes et psammities de Fooz Vesdre	Synclorium de la Lac de la Gileppe, Eupen	Belgien	411.9	-26.30	2.6	2.9	inkohliges Gewebe	arid	
0057		Autun-Epinac Becken	Frankreich	300.4	-23.88	0.4	Kohle		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0058		Liege Coal Becken	Belgium	315.8	-22.84	0.8	inkohliges Gewebe		tropisch	Tonstein
0059	Schistes Cuirassees	Pont de Bourran	Frankreich	302.3	-22.62	0.8	inkohliges Gewebe		tropisch	Siltstein
0060		La Machine / Decize (Nievre, Central Massif)	Frankreich	302.3	-23.25	0.8	inkohliges Gewebe		tropisch	Tonstein
0061	Assise de Millery	Margenne/Autun	Frankreich	292.8	-23.15	1.3	inkohliges Gewebe		tropisch	Siltstein
0062		Faulquemont	Frankreich	306.5	-24.57	1.5	inkohliges Gewebe		tropisch	Tonstein
0063	Assise du Banel	La Richardie	Frankreich	302.3	-21.69	0.8	0.93	inkohliges Gewebe	tropisch	Tonstein
0064		Ronchamp	Frankreich	302.3	-22.23	0.8	1.14	inkohliges Gewebe	tropisch	
0065		Faulquemont	Frankreich	305.8	-23.03	0.8	inkohliges Gewebe		tropisch	Tonstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0065x		Fauquemont	305.8	-24.79	0.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.70	tropisch	Tonstein
0066		Ronchamp	302.3	-23.98	0.8		Kohle		tropisch	
0067		La Machine (Massif Central)	302.3	-23.10	0.8		inkohltes Gewebe		tropisch	
0068	Assise de Blanzly	Blanzly-Montceau Becken	302.3	-22.88	0.8	0.7	inkohltes Gewebe		tropisch	Feinsandstein
0069	Assise de Blanzly	Blanzly-Montceau Becken	302.3	-23.24	0.8	0.7	Kohle		tropisch	
0070		Tamaris / Alés	303.0	-24.31	1.5		inkohltes Gewebe		tropisch	Siltstein
0071	Oka Fm.	Russland	332.0	-22.22	5.5		Kohle		tropisch	
0072		Moscow Becken	334.0	-22.06	10.0	0.4	Kohle		tropisch	
0073	Plattendolomit (Ca3); Leine Folge	Norddeutsches Becken	253.8	-24.62	0.8		Kutikulen		arid	Tonstein
0073x	Plattendolomit (Ca3); Leine Folge	Norddeutsches Becken	253.8	-25.71	0.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.03	arid	Tonstein
0074	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-24.76	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0075	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-24.07	1.5	0.62	Kohle		tropisch	
0076	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-23.82	1.5	0.65	Kohle		tropisch	
0077	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-24.72	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0078	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-24.02	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0079	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-23.25	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0080	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-23.31	1.5	0.73	Kohle		tropisch	
0081	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-24.80	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0082	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	306.5	-24.10	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0083	Mainowski Fm.	Moscow Becken	332.0	-21.43	5.5	0.4	Kohle		tropisch	
0084	Ecca Gp., Karoo Supergp.	Karoo Becken	266.5	-25.26	6.0		Kohle		kühl gemäßigt	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ (‰)	Altersfehler (-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0085	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz, Deutschlandschacht	306.5	-22.60	1.5	0.55	Kohle		tropisch	
0086	Ecca Gp., Karoo Supergp.	Wankie (Hwange) Becken Victoria falls	273.3	-23.69	7.3		Kohle		kühl gemäßigt	
0087	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz, AF 181	306.5	-22.71	1.5	0.54	Kohle		tropisch	
0088		Erzgebirge Becken Glösa/Chemnitz	332.0	-22.64	5.5		Kohle		tropisch	
0089	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Zwickau, Tiefbauschacht	306.5	-24.05	1.5	0.72	Kohle		tropisch	
0090	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Zwickau, Tiefbauschacht	306.5	-24.11	1.5	0.73	Kohle		tropisch	
0091	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz, Deutschlandschacht	306.5	-22.76	1.5	0.57	Kohle		tropisch	
0092	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Zwickau, Vertrauensschacht	306.5	-22.86	1.5	0.72	Kohle		tropisch	
0093	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz, AF 175	306.5	-23.12	1.5	0.54	Kohle		tropisch	
0094	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz	306.5	-23.84	1.5	0.54	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0095	Plattendolomit (Ca3); Leine Folge	Norddeutsches Becken Frohburg-Kohren (Ziegeleiteich)	253.8	-24.04	0.8		Kutikulen		arid	Tonstein
0096	Assise de Blanzay	Blanzay-Montceau Becken Montceau les Mines	302.3	-23.04	0.8	0.67	inkohles Gewebe		tropisch	Feinsandstein
0097	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz	306.5	-24.54	1.5	0.6	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0098	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz, Deutschlandschacht 2	306.5	-24.46	1.5	0.6	Kohle		tropisch	
0099	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Zwickau ?, R.B.S.	306.5	-22.30	1.5	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0100	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Lugau-Oelsnitz	306.5	-24.14	1.5	0.6	inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0101	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Zwickau ?, R.B.S.	306.5	-23.31	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0102	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken Zwickau ?, R.B.S.	306.5	-22.26	1.5	0.7	Kohle		tropisch	
0103	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken Freital-Zauckerode	296.0	-22.74	2.0	1	Kohle		tropisch	
0104	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken Schacht A. Teuchert 2	296.0	-23.58	2.0	1	Kohle		tropisch	
0105	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken Potschappel, Schacht Heidenschanze	296.0	-22.51	2.0	1	Kohle		tropisch	
0106	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken Zauckerode	296.0	-23.81	2.0	1	Kohle		tropisch	
0107	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken Schacht Gittersee	296.0	-24.13	2.0	1	Kohle		tropisch	
0108	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken Schacht Heidenschanze	296.0	-23.26	2.0	1	Kohle (Fusain)		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie		
0109	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken	Schacht Gittersee 2	Deutschland	296.0	-23.17	2.0	1	Kohle	tropisch		
0111	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken	Schacht Gittersee 2	Deutschland	296.0	-24.39	2.0	1	Kohle	tropisch		
0112		Nanquieres		Frankreich	302.3	-22.61	0.8		inkohltes Gewebe	tropisch		
0113x	Schistes et psammities de Fooz	Synclorium de la Vesore	Lac de la Gileppe, Eupen	Belgium	411.9	-25.97	2.6	2.9	disperses OM (Gesamtgestein)	0.15	arid	Tonstein
0114		Svatonovice-Hronov Becken	Zabokrký	Tschechien	300.8	-22.00	0.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Siltstein
0115	Grés du Dourdou = Viála Fm.	St. Afrique Becken	Mas de Granet	Frankreich	288.3	-22.75	1.8		Kutikulen		tropisch	Feinsandstein
0116	Stätteberg Fm.	Werra Folge	Frankenberg-Rodenbach, Steinbruch Bötzel	Deutschland	257.0	-21.50	1.0		inkohltes Gewebe		arid	Feinsandstein
0117		Perdasdefogu Becken	Rio Perdas de Fogu	Italien	292.8	-23.70	1.3	1.37	inkohltes Gewebe		arid	Tonstein
0117b		Perdasdefogu Becken	Rio Perdas de Fogu	Italien	292.8	-22.89	1.3	1.37	inkohltes Gewebe		arid	Tonstein
0118x	Brandenberg Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Steinbruch Köster,+D242 Hagen-Ambrock	Deutschland	388.3	-27.55	1.3	2.74	disperses OM (Gesamtgestein)	0.04	arid	Siltstein
0119x	Wahnbach Fm.		Steinbruch Kleu	Deutschland	406.0	-24.77	0.5		disperses OM (Gesamtgestein)	0.26	arid	
0120	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken	Freital-Zauckerode	Deutschland	296.0	-21.07	2.0	1	Kohle		tropisch	
0121b	Jeckenbach Subfm.; Lebach Subgp.	Saar - Nahe Becken	Alsens	Deutschland	296.0	-23.71	0.5		Kutikulen		tropisch	Tonstein
0123	Ibbenbüren Fm., Untere		Ibbenbüren, Westfeld	Deutschland	310.3	-22.96	0.8		inkohltes Gewebe		tropisch	Tonstein
0124a	Grés de Wépion		Fooz-Wépion	Belgien	403.3	-23.53	3.8		Kutikulen		arid	
0124x	Grés de Wépion		Fooz-Wépion	Belgien	403.3	-24.35	3.8		disperses OM (Gesamtgestein)	0.29	arid	
0125x	Brandenberg Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Milspe-Vörde, Aske Tal	Deutschland	388.3	-27.03	1.3		disperses OM (Gesamtgestein)	0.07	arid	Feinsandstein
0127x	Nellenköpfchen Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Alken, Mosel	Deutschland	399.0	-25.26	0.5		disperses OM (Gesamtgestein)		arid	Siltstein
0129x	Manebach Fm.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	Manebach, Forstmeisterweg	Deutschland	296.0	-17.66	1.0		disperses OM (Gesamtgestein)	0.26	tropisch	Siltstein
0130x	Goldlauter Fm.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	Nesselbach Tal	Deutschland	293.5	-21.00	1.5	1.98	disperses OM (Gesamtgestein)	0.68	tropisch	Siltstein
0132	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	Lugau-Oelsnitz, Deutschlandschacht 2	Deutschland	306.5	-23.53	1.5	0.6	inkohltes Gewebe		tropisch	
0133x	Niederhäslich Fm.	Döhlen Becken	Freital-Hainsberg	Deutschland	291.0	-20.65	3.0	1	disperses OM (Gesamtgestein)	1.44	tropisch	Feinsandstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS		Probenherkunft				Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0133	Niederhäslich Fm.	Döhlen Becken	Freital-Hainsberg	Deutschland	291.0	-20.72	3.0	1	Kutikulen		tropisch	Feinsandstein	
0134x	Niederhäslich Fm.	Döhlen Becken	Bohrung HG 6509/86	Deutschland	291.0	-23.35	3.0	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.50	tropisch		
0135x	Niederhäslich Fm.; Kalkstein Mb.	Döhlen Becken	Bohrung Gittersee 5/51	Deutschland	291.0	-21.76	3.0	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.24	tropisch		
0136x	Niederhäslich Fm., basaler Teil	Döhlen Becken	Bohrung Freital 15/60	Deutschland	293.0	-20.56	1.0	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.26	tropisch	Siltstein	
0137x	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken	Niederpestwitz	Deutschland	296.0	-21.11	2.0	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.25	tropisch		
0139x	Döhlen Fm.; Elbe-Zone	Döhlen Becken	Bohrung Freital 15/60	Deutschland	296.0	-19.59	2.0	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.72	tropisch	Siltstein	
0140	Kounov Mb.; Slany Fm.	Zentral-Böhmisches Becken	Kounov	Tschechien	302.3	-27.10	0.8	0.56	inkohltes Gewebe		tropisch		
0141a	Göttelborn Fm. - Dilsburg Fm. Grenze Becken	Saar - Nahe Becken		Deutschland	303.4	-23.70	0.4	0.8	Kutikulen		tropisch		
0141x	Göttelborn Fm. - Dilsburg Fm. Grenze Becken	Saar - Nahe Becken		Deutschland	303.4	-23.26	0.4	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.14	tropisch		
0142x			Grossbritannien		332.0	-25.79	5.5	0.51	dispersed OM (Gesamtgestein)	3.97	arid		
0143a	Plattendolomit (Ca3); Leine Folge	Norddeutsches Becken	Frohburg-Kohren (Ziegelteich)	Deutschland	253.8	-24.18	0.8		inkohltes Gewebe		arid		
0143b	Plattendolomit (Ca3); Leine Folge	Norddeutsches Becken	Frohburg-Kohren (Ziegelteich)	Deutschland	253.8	-24.44	0.8		Kutikulen		arid		
0144x	Zwickau Fm.	Erzgebirge Becken	Lugau-Oelsnitz	Deutschland	306.5	-23.45	1.5	0.62	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.44	tropisch		
0145x	Hangenberg Sandstein	Rheinisches Schiefergebirge	Becke Oese	Deutschland	358.2	-21.39	0.2		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.26	arid	Mittel-Grobsandstein	
0146x	Niederhäslich Fm.	Döhlen Becken	Freital	Deutschland	291.0	-20.72	3.0	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.08	tropisch		
0147a	Leukersdorf Fm., U.	Erzgebirge Becken	Wüstenbrand bei Chemnitz	Deutschland	289.3	-22.79	0.8	0.76	Kutikulen		tropisch	Feinsandstein	
0147b	Leukersdorf Fm., U.	Erzgebirge Becken	Wüstenbrand bei Chemnitz	Deutschland	289.3	-22.36	0.8	0.76	Kutikulen		tropisch	Feinsandstein	
0148x		Massif Central	Decize	Frankreich	302.3	-22.02	0.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.85	tropisch		
0149b	Assise de Muse	Autun Becken	Muse	Frankreich	296.8	-26.34	0.8		Kutikulen		tropisch	Tonstein	
0149c	Assise de Muse	Autun Becken	Muse	Frankreich	296.8	-26.43	0.8		Kutikulen		tropisch	Tonstein	
0151a	Klerf Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Bad Münstereifel	Deutschland	399.0	-26.87	0.5	1.1	Kutikulen		arid		

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie	
0151x	Klerf Fm.	Rheinisches Schiefergebirge Bad Münstereifel	Deutschland	399.0	-26.13	0.5	1.1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.83	arid	
0161	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	Jordanien	253.0	-23.61	2.0		Kutikulen		arid	Mittel-Grobsandstein
0169	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Kassenberg 1	Deutschland	316.9	-23.64	0.4	3.4	inkohles Gewebe		tropisch	
0179a	Wettin Subfm.	Saale Senke (NE) Plötz bei Halle/Saale	Deutschland	300.4	-21.39	0.3		Kutikulen		tropisch	
0179x	Wettin Subfm.	Saale Senke (NE) Plötz bei Halle/Saale	Deutschland	300.4	-22.34	0.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.95	tropisch	
0180x	Bacov-Grauhorizont	Boskovicer Furche Bacov	Tschechien	289.0	-28.80	1.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	2.66	tropisch	
0181x	Netzkater Fm.	Ifeld Becken	Deutschland	295.5	-19.63	1.0	1.02	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.07	tropisch	
0183x	Hangende Alaunschiefer	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-24.99	0.9	4.5	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.12	tropisch	
0184	Zone der Grauwacken und Quarzite	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-24.25	0.9	3.6	inkohles Gewebe		tropisch	
0185	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-23.63	0.9	3.5	inkohles Gewebe		tropisch	
0186	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-24.16	0.9	3.8	inkohles Gewebe		tropisch	
0186x	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-24.13	0.9	3.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.68	tropisch	
0187x	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-23.94	0.9	3.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.49	tropisch	
0190	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-23.57	0.9	3.2	inkohles Gewebe		tropisch	
0191x	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-22.60	0.9	3.5	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.12	tropisch	
0194	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-24.11	0.9	3.2	inkohles Gewebe		tropisch	
0195	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-23.30	0.9	3.1	inkohles Gewebe		tropisch	
0196	Ziegelschieferzone	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	Deutschland	318.1	-23.32	0.9	3.1	inkohles Gewebe		tropisch	
0201	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Lippemulde 2	Deutschland	308.8	-23.72	0.8		inkohles Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0202	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Lippermulde 2	Deutschland 311.7	-24.20	0.7		inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0203	Dorsten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Lippermulde 2	Deutschland 310.3	-23.77	0.8	1	inkohles Gewebe		tropisch	
0204	Dorsten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Lippermulde 3	Deutschland 310.3	-24.85	0.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0207	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.42	0.4	2	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0208x	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.49	0.4	2	disperses OM (Gesamtgestein)	1.36	tropisch	
0209x	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.65	0.4	1.9	disperses OM (Gesamtgestein)	0.75	tropisch	
0210x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 315.8	-23.47	0.8	1.8	disperses OM (Gesamtgestein)	0.82	tropisch	
0211x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 315.8	-23.41	0.8	1.8	disperses OM (Gesamtgestein)	1.59	tropisch	
0212x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 315.8	-23.31	0.8	1.8	disperses OM (Gesamtgestein)	0.76	tropisch	
0213	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.09	0.4	1.9	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0214	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.55	0.4	2	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0215	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.79	0.4	1.9	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0216	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.96	0.4	1.9	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0217	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.16	0.4	1.9	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0218	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	Deutschland 316.9	-23.15	0.4	1.9	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0219x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Jackerather Horst	315.8	-24.13	0.8	1.7	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.42	tropisch	
0220	Hangende Alaunschiefer	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	323.3	-28.64	3.3	4.4	inkohles Gewebe		tropisch	
0220x	Hangende Alaunschiefer	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	323.3	-28.02	3.3	4.4	dispersed OM (Gesamtgestein)	3.49	tropisch	
0221	Hangende Alaunschiefer	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	323.3	-28.47	3.3	4.3	inkohles Gewebe		tropisch	
0221x	Hangende Alaunschiefer	Rheinisches Schiefergebirge Bohrung Schwalmtal 1001/85	323.3	-27.39	3.3	4.3	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.30	tropisch	
0222	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.56	0.8	1.8	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0223	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.63	0.8	1.7	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0223b	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.12	0.8	1.7	Kohle (Fusain)		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0224	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.90	0.8	1.7	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0225x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	314.3	-23.73	0.8	1.6	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.20	tropisch	
0226x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	314.3	-23.61	0.8	1.6	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.91	tropisch	
0227x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.60	0.8	1.6	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.09	tropisch	
0228x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-24.08	0.8	1.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.29	tropisch	
0229x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.36	0.8	1.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.03	tropisch	
0230x	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen 1	315.8	-23.93	0.8	1.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	8.59	tropisch	
0231	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken Bohrung 36; Doberlug-Kirchhain	331.5	-23.88	2.0	3.5	inkohles Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0232x	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken	Bohrung 13; Doberlug-Kirchhain	331.5	-27.07	2.0	3.18	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.11	tropisch	
0233x	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken	Bohrung 13; Doberlug-Kirchhain	331.5	-24.92	2.0	3.2	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.75	tropisch	Feinsandstein
0234x	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken	Bohrung 13; Doberlug-Kirchhain	331.5	-24.57	2.0	3.2	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.82	tropisch	Feinsandstein
0235x	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken	Bohrung 13; Doberlug-Kirchhain	331.5	-24.59	2.0	3.2	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.48	tropisch	Tonstein
0236	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken	Bohrung 13; Doberlug-Kirchhain	331.5	-24.41	2.0	3.14	inkohles Gewebe		tropisch	
0237	Doberlug Subgp.	Erzgebirge Becken	Bohrung 13; Doberlug-Kirchhain	331.5	-25.29	2.0	3.2	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0238	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	311.7	-24.68	0.7	0.9	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0238x	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	311.7	-23.02	0.7	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.28	tropisch	Tonstein
0240x	Donnersberg Fm., Nahe Subgp.	Saar - Nahe Becken	Hirschhorn	314.3	-23.14	0.8	1.6	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.74	tropisch	
0241	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.65	0.8	1.6	inkohles Gewebe		tropisch	Feinsandstein
0241x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.84	0.8	1.6	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.87	tropisch	Feinsandstein
0242	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	312.9	-23.21	0.7		inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0242x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	312.9	-21.66	0.7		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.08	tropisch	Tonstein
0243	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	312.9	-23.41	0.7		inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0243x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	312.9	-23.86	0.7		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.18	tropisch	Tonstein
0244	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	311.7	-23.97	0.7	1	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0244x	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Im Felde 3	311.7	-24.27	0.7	1	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Tonstein
0245x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Lippermulde 2	312.9	-24.41	0.7		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.13	tropisch	Feinsandstein
0246	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Specking 1	308.8	-23.94	0.8	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0246x	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Specking 1	308.8	-24.10	0.8	0.7	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.92	tropisch	Tonstein
0247	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Specking 1	308.8	-24.21	0.8	0.67	inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0247x	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Specking 1	308.8	-23.48	0.8	0.67	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.43	tropisch	Siltstein
0248	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum 1	314.3	-24.02	0.8	1.6	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0249	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum 1	314.3	-23.82	0.8	1.5	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0250	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum 1	314.3	-23.89	0.8	1.4	inkohles Gewebe		tropisch	
0251	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	314.3	-24.06	0.8	1.3	inkohles Gewebe		tropisch	
0252	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	314.3	-22.31	0.8	1.2	Kohle		tropisch	
0253	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	314.3	-23.54	0.8	1.2	Kohle		tropisch	
0254	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	314.3	-23.45	0.8	1.2	Kohle		tropisch	
0255	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	314.3	-22.42	0.8		Kohle		tropisch	
0256	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	314.3	-24.04	0.8		Kohle		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0257	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	314.3	-23.47	0.8	inkohltes Gewebe		tropisch	
0258	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-23.40	0.7	Kohle (Fusain)		tropisch	
0258b	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-23.55	0.7	inkohltes Gewebe		tropisch	
0259	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-21.82	0.7	Kohle		tropisch	
0260	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-22.91	0.7	Kohle		tropisch	
0261	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-23.24	0.7	Kohle		tropisch	
0262	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-23.29	0.7	Kohle		tropisch	
0263	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood (east of), embankment of Route 10	USA	317.8	-24.22	1.3	Kohle		tropisch	
0264	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood (east of), embankment of Route 10	USA	317.8	-22.39	1.3	Kohle		tropisch	
0265	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood (east of), embankment of Route 10	USA	317.8	-23.30	1.3	Kohle		tropisch	
0266	Stätteberg Fm.	Norddeutsches Becken	Bohrung A192-B01(Frankenbergr IV)	Deutschland	257.0	-21.49	1.0	Kutikulen		arid	
0266b	Stätteberg Fm.	Norddeutsches Becken	Bohrung A192-B01(Frankenbergr IV)	Deutschland	257.0	-21.03	1.0	Kutikulen		arid	
0266x	Stätteberg Fm.	Norddeutsches Becken	Bohrung A192-B01(Frankenbergr IV)	Deutschland	257.0	-21.38	1.0	dispersed OM (Gesamtgestein)	3.80	arid	
0267x	Oderheimer Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Münsterappel 1	Deutschland	295.0	-25.93	0.5	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.18	tropisch	Tonstein
0268x	Oderheimer Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Münsterappel 1	Deutschland	295.0	-20.85	0.5	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.59	tropisch	Tonstein
0269x	Oderheimer Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Münsterappel 1	Deutschland	295.0	-21.49	0.5	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.33	tropisch	Feinsandstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0270	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	311.7	-22.96	0.7	Kohle (Fusain)	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0271	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	311.7	-23.90	0.7	inkohles Gewebe	tropisch	Feinsandstein
0271x	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	311.7	-24.35	0.7	disperses OM (Gesamtgestein)	0.96	Feinsandstein
0272	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	311.7	-23.82	0.7	inkohles Gewebe	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0273	Essen Fm. / Horst Fm. Grenze	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	312.3	-24.03	0.3	inkohles Gewebe	tropisch	Feinsandstein
0274	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	312.9	-23.39	0.7	inkohles Gewebe	tropisch	Feinsandstein
0275	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	312.9	-22.80	0.7	inkohles Gewebe	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0276	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	312.9	-24.03	0.7	Kohle	tropisch	
0277	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	312.9	-22.49	0.7	Kohle	tropisch	
0278	Dorsten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	310.3	-23.00	0.8	Kohle	tropisch	
0279	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung im Felde 2	Deutschland	312.9	-23.67	0.7	Kohle	tropisch	
0280	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-22.52	0.8	Kohle	tropisch	
0281	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-22.95	0.8	inkohles Gewebe	tropisch	Siltstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft				Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0282	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-25.41	0.8	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0283	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.94	0.8	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0284	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.93	0.8	0.7	Kohle		tropisch	Feinsandstein
0285	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-24.13	0.8	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	Feinsandstein
0286	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood (east of), embankment of Route 10	USA	317.8	-26.20	1.3	0.92	Kohle		tropisch	
0287	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood (east of), embankment of Route 10	USA	317.8	-27.22	1.3	0.9	Kohle		tropisch	
0288	Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Glen Almond	Grossbritannien	399.5	-25.53	7.5		Kutikulen	0.16	arid	Feinsandstein
0288x	Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Glen Almond	Grossbritannien	399.5	-25.29	7.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		arid	Feinsandstein
0289x	Quartz Conglomerate Gp.		Taffs Well near Tongwynlais	Grossbritannien	365.8	-24.35	7.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.15	arid	Feinsandstein
0290	Teith Fm., Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Ballanucator Farm	Grossbritannien	399.5	-26.56	7.5	1.3	Kutikulen		arid	Feinsandstein
0290x	Teith Fm., Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Ballanucator Farm	Grossbritannien	399.5	-26.71	7.5	1.3	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.55	arid	Feinsandstein
0291x	Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Keltie Burn (Keltie Water)	Grossbritannien	399.5	-25.61	7.5	0.97	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.36	arid	Siltstein
0292	Shirehampton Beds		Avon Gorge near Bristol	Grossbritannien	358.2	-20.34	0.2		inkohles Gewebe		arid	Siltstein
0292x	Shirehampton Beds		Avon Gorge near Bristol	Grossbritannien	358.2	-21.71	0.2		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.19	arid	Siltstein
0293	Gharif Fm., Obere; Unit B	Huqf Uplift	Haushi Area, east of Ghaba	Oman	270.3	-20.24	2.3		Kohle (Fusain)		arid	
0294		Puertollano Coal Becken	Ciudad Real	Spanien	301.9	-24.45	0.4		inkohles Gewebe	10.73	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0295	Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Auchensail Quarry	Grossbritannien	399.5	-24.03	7.5		Kutikulen		arid	Feinsandstein
0295x	Strathmore Gp.	Strathmore Becken	Auchensail Quarry	Grossbritannien	399.5	-25.49	7.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.35	arid	Feinsandstein
0298	Luisenthal Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	307.3	-23.66	0.8	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	
0299	Luisenthal Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	307.3	-25.63	0.8	0.66	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0300	Luisenthal Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	307.3	-24.22	0.8	Kohle		tropisch	
0301	Geisheck Fm. / Luisenthal Fm. Grenze	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308	-24.42	0.2	inkohltetes Gewebe		tropisch	Tonstein
0302	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-24.94	0.8	Kohle		tropisch	
0303x	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-23.25	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)	3.74	tropisch	Tonstein
0304	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-25.81	0.8	Kohle		tropisch	
0305	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-25.40	0.8	Kohle		tropisch	
0306	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-25.80	0.8	Kohle		tropisch	
0307	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-24.37	0.8	Kohle		tropisch	
0308	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	308.8	-25.06	0.8	Kohle		tropisch	
0309	Gharif Fm., U.; Unit B	Huqf Uplift	Haushi Area, east of Ghaba	270.3	-19.66	2.3	Kohle (Fusain)		tropisch	
0309b	Gharif Fm., U.; Unit B	Huqf Uplift	Haushi Area, east of Ghaba	270.3	-20.09	2.3	Kohle (Fusain)		tropisch	
0310	Götteleborn Fm. - Dilsburg Fm. Grenze	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	303.4	-23.60	0.4	Kohle		tropisch	
0311x	Götteleborn Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	303.8	-27.57	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.33	tropisch	
0314x	Götteleborn Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	303.8	-23.91	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)		tropisch	Feinsandstein
0315x	Götteleborn Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	303.8	-24.00	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.36	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0316	Götteleborn Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	303.8	-22.73	0.8	inkohltetes Gewebe		tropisch	
0317x	Götteleborn Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	303.8	-23.15	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.43	tropisch	Siltstein
0318x	Heiligenwald Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-22.40	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)		tropisch	Tonstein
0319x	Heiligenwald Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-23.76	0.8	dispersedes OM (Gesamtgestein)		tropisch	Siltstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOTM}}$ (‰)	Altersfehler (±-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0320x	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-21.16	0.8	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	
0321	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.21	0.8	0.8	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0322	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.69	0.8	0.81	Kohle		tropisch	
0323	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-23.43	0.8	0.7	inkohles Gewebe		tropisch	
0324	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.47	0.8	0.8	inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0325	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-23.74	0.8	0.8	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0327x	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.30	0.8	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.79	tropisch	Feinsandstein
0328x	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.53	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	2.15	tropisch	Siltstein
0329	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.03	0.8	0.9	inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0329x	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.53	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.70	tropisch	Siltstein
0330	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.01	0.8	0.9	Kohle		tropisch	
0332x	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	305.8	-24.50	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.74	tropisch	Feinsandstein
0336x	Heusweiler Fm., U. Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	302.3	-22.22	0.8	0.7	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.40	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0340x	Heusweiler Fm., U. Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	302.3	-22.16	0.8	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0342x	Heusweiler Fm., U. Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	302.3	-23.01	0.8	0.95	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.52	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0343x	Heusweiler Fm., U. Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	302.3	-23.21	0.8	0.95	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0344x	Heusweiler Fm., U. Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	302.3	-22.52	0.8	0.97	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Feinsandstein
0345	Dilsburg Fm./Heusweiler Fm. U. Grenze Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	303	-24.61	0.2	0.97	Kohle		tropisch	
0346	Dilsburg Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	303.2	-24.09	0.2	1	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie	
0346x	Dilsburg Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	303.2	-23.40	0.2	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.50	tropisch	Tonstein
0347x	Dilsburg Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	303.2	-24.14	0.2	1	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Feinsandstein
0348x	Dilsburg Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	303.2	-21.83	0.2	1	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Siltstein
0349	Dilsburg Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	303.2	-23.67	0.2	1	inkohles Gewebe		tropisch	Feinsandstein
0350x	Fish Bed Fm.	Glenbuck Loch, Hagshaw Hills inlier	Grossbritannien	426.8	-25.09	1.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.09	arid	Siltstein
0351x	Slot Burn Fm.	South Hill Farm (Quarry east of...), Leshmahagow	Grossbritannien	426.8	-29.47	1.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.17	arid	Tonstein
0352x		Greenock Bridge	Grossbritannien	426.8	-29.00	1.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.40	arid	Siltstein
0353x	Slot Burn Fm.	Leshmahagow, Birkenhead Burn, Midland Valley	Grossbritannien	426.8	-31.37	1.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.19	arid	Siltstein
0354x	Logan Fm.	Leshmahagow, southern margin of Midland Valley	Grossbritannien	426.8	-22.03	1.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.05	arid	Tonstein
0355x	Slot Burn Fm.	Leshmahagow, southern margin of Midland Valley	Grossbritannien	426.8	-26.06	1.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.12	arid	Tonstein
0356x	Cowie Fm., Stonehaven Gp.	Stonehaven, northeast Midland Valley	Grossbritannien	424.3	-22.80	1.3	1.2	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.08	arid	Tonstein
0357x	"Lower Old Red Sandstone" basale Teile	Oban, Lorne Plateau, Grampian Highlands	Grossbritannien	417.0	-26.04	1.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.08	arid	Tonstein
0358x	Difton Gp., Lower Old Red Sandstone	North Brown Clees Hill	Grossbritannien	416.0	-26.16	1.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.06	arid	Feinsandstein
0359x	Arbuthnott Gp.	Strathmore Becken	Grossbritannien	416.5	-23.68	1.5	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.13	arid	Tonstein
0361x	Sandy's Creek Beds	Sandy's Creek, northern Midland Valley	Grossbritannien	414.5	-26.13	1.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.20	arid	Siltstein
0362x	"Lower Old Red Sandstone"	Bohrung Rhyinie 97/2, Rhyinie outlier	Grossbritannien	408.0	-25.93	2.0	1.1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.29	arid	Tonstein
0363x	Millibui Sandstone Gp.	Orcadian Becken	Grossbritannien	387.5	-27.63	3.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.07	arid	Siltstein
0364	Wettin Subfm.	Saale Senke (NE)	Deutschland	300.4	-21.63	0.4		Kohle		tropisch	
0365x	Gehren Subgp. (oberer Teil)	Saale Senke (SW)	Deutschland	298.0	-23.58	1.0	1.35	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	
0366x	Zbonek-Svitavka Grauhorizont	Boskovicer Furche	Tschechien	291.0	-27.30	1.0	0.73	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.43	tropisch	Tonstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0367x	Goldlauter Fm., U. Thüringer Wald	Saale Senke, (SW) Pochwerkgrund bei Goldlauter	294.3	-22.80	0.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.41	tropisch	Siltstein
0368x	Möhrenbach Fm., llimai Sedimente	Saale Senke (SW) Thüringer Wald	300.5	-25.26	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Tonstein
0369	Oberhof Fm., U.	Saale Senke (SW) Thüringer Wald	291.0	-22.61	1.0	1	inkohliertes Gewebe		tropisch	Tonstein
0370x	Wangjiazhai Fm.	Wangjiazhai Mine, Shuicheng District	251.2	-27.58	0.2	0.89	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.34	tropisch	
0371	Taiyuan Fm.	Yang-Shu-Ling coal - mine, Pingquan district	291.5	-20.94	4.5		inkohliertes Gewebe		tropisch	
0372x	Tuileries - Loiras Fm.	Lodève Becken	292.3	-22.62	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.13	tropisch	Tonstein
0373x	Tuileries - Loiras Fm.	Lodève Becken	292.3	-24.53	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.23	tropisch	Tonstein
0374x	Tuileries - Loiras Fm.	Lodève Becken	292.3	-22.29	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.08	tropisch	Tonstein
0375x	Tuileries - Loiras Fm.	Lodève Becken	292.3	-21.72	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.17	tropisch	Tonstein
0376x	Pérites de St. Rome	St. Afrique Becken	292.3	-19.50	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.13	tropisch	Tonstein
0377x	Tuileries - Loiras Fm.	Lodève Becken	292.3	-26.29	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.58	tropisch	Tonstein
0378x	Pérites de St. Rome	St. Afrique Becken	292.3	-27.34	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.55	tropisch	Feinsandstein
0379x		Lodève Becken, Merifons Facies	260.5	-20.82	2.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.04	tropisch	Tonstein
0380x	Grés du Dourdou	St. Afrique Becken	288.8	-22.96	2.3		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.06	tropisch	Tonstein
0382	Buckley Fm., U.	Skaar Ridge	253.0	-23.84	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0383	Buckley Fm., U.	Mt. Achenar	253.0	-23.08	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0384	Weller Coal Measures	Allan Hills	266.5	-22.93	6.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0385	Breathitt Fm., Poltsville Series	Lewis Creek, Leslie County	311.2	-24.46	2.2		Kohle		tropisch	
0386	Buckley Fm., U.	Antarktis	253.0	-23.00	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0387	Buckley Fm., U.	Antarktis	253.0	-22.80	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0389	Buckley Fm., U.	Antarktis	253.0	-23.93	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0391	Buckley Fm., U.	Antarktis	253.0	-23.54	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0392	Carbondale Fm.	USA	306.5	-24.24	1.5		Kohle		tropisch	
0393	Weller Coal Measures	Allan Hills	266.5	-25.34	6.0		Kohle		kühl gemäßigt	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0394	Weller Coal Measures	Allan Hills	266.5	-25.66	6.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0395	Buckley Fm., U.	Mt. Acherar	253.0	-22.86	2.0		Kohle		kühl gemäßigt	
0397	Leukersdorf Fm., Untere	Chemnitz, Frankenberg Straße	289.3	-22.27	0.8		Kohle		tropisch	
0398	Frankenberg Fm.	Early Molasse; Erzgebirge Becken	330.7	-23.10	1.4		inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0399	Frankenberg Fm.	Early Molasse; Erzgebirge Becken	330.7	-22.61	1.4		inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0400x	Goldlauter Fm., U.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	292.8	-21.29	0.8		disperses OM (Gesamtgestein)	1.30	tropisch	Siltstein
0401x	Manebach Fm.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	296.0	-23.02	1.0		disperses OM (Gesamtgestein)	2.49	tropisch	Tonstein
0402x	Möhrenbach Fm., limal Sedimente	Saale Senke (SW) Thüringer Wald	300.5	-23.72	0.5		disperses OM (Gesamtgestein)	0.63	tropisch	Tonstein
0403x	Goldlauter Fm., U.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	294.3	-21.79	0.8		disperses OM (Gesamtgestein)	2.60	tropisch	Siltstein
0404x	Oberhof Fm., U.	Thüringer Wald Becken	289.0	-25.11	1.0		disperses OM (Gesamtgestein)	1.10	tropisch	Tonstein
0406x	Goldlauter Fm., U.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	292.8	-24.55	0.8		disperses OM (Gesamtgestein)	0.85	tropisch	Tonstein
0410x	Oberhof Fm., U.	Thüringer Wald Becken	289.0	-24.16	1.0		disperses OM (Gesamtgestein)	0.23	tropisch	Tonstein
0411x	Manebach Fm.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	296.0	-21.78	1.0		disperses OM (Gesamtgestein)	2.36	tropisch	Tonstein
0418x		Orcadian Becken	377.3	-25.38	3.8		disperses OM (Gesamtgestein)	0.26	arid	Feinsandstein
0422	Lower Limestone Fm.	Aberlady/Gosford Bay	327.9	-23.47	1.4	0.58	Kohle		warm gemäßigt	
0427	Lower Limestone Fm.	Catcraig/Barns Ness	327.9	-23.51	1.4	0.62	Kohle		warm gemäßigt	
0431	Lower Limestone Fm.	Catcraig/Barns Ness	327.9	-23.07	1.4		Kohle		warm gemäßigt	
0440	Scremerston Coal Gp.	Cove Bay	333.4	-21.74	1.2		Kohle		warm gemäßigt	
0442	Scremerston Coal Gp.	Cove Bay	333.4	-22.86	1.2		Kohle		warm gemäßigt	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0443	Scremerston Coal Gp.	Cove Bay	333.4	-21.55	1.2		Kohle		warm gemäßigt	
0453a	Lower Limestone Fm.	Berwick upon Tweed	327.9	-23.51	1.4		Kutikulen		warm gemäßigt	
0453b	Lower Limestone Fm.	Berwick upon Tweed	327.9	-22.86	1.4		inkohltes Gewebe		warm gemäßigt	
0454	Lower Limestone Fm.	Berwick upon Tweed	327.9	-22.82	1.4		Kohle		warm gemäßigt	
0460x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-23.16	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.20	tropisch	
0460a	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.12	3.0		inkohltes Gewebe		tropisch	
0460b	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.84	3.0		inkohltes Gewebe		tropisch	
0464a	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.90	3.0	1.12	inkohltes Gewebe		tropisch	
0464b	Cementstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-22.15	3.0	1.12	Kutikulen		tropisch	
0464c	Cementstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-22.56	3.0	1.12	inkohltes Gewebe (inkohltes Gewebe (Megasporen))		tropisch	
0464d	Cementstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-22.39	3.0	1.12	inkohltes Gewebe		tropisch	
0467x	Cementstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-20.95	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.50	tropisch	
0469x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-22.06	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.27	tropisch	Feinsandstein
0470x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.40	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.69	tropisch	
0475x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.12	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.50	tropisch	Tonstein
0480x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.44	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.67	tropisch	Siltstein
0481x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.36	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.62	tropisch	Feinsandstein
0482x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.63	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.95	tropisch	Feinsandstein
0486x	Cemenstone Gp.	Burmmouth Bay, Scottish Borders	348.5	-21.83	3.0		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.63	tropisch	Feinsandstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler ( $\pm$ Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0499	Anstruther Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	340.0	-21.57	3.5		Kohle		tropisch	
0502	Anstruther Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	340.0	-22.92	3.5		Kohle		tropisch	
0504	Anstruther Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	340.0	-21.82	3.5	0.68	Kohle		tropisch	
0505	Anstruther Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	340.0	-22.89	3.5		Kohle		tropisch	
0506	Anstruther Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	340.0	-22.16	3.5		Kohle		tropisch	
0513a	Pittenweem Fm.	St. Andrews Castle	337.5	-22.74	2.5		Kohle		tropisch	
0513b	Pittenweem Fm.	St. Andrews Castle	337.5	-21.25	2.5		Kohle (Fusain)		tropisch	
0520	Passage Fm.	Edinburgh; Joppa Beach	316.1	-22.06	5.3		Kohle		tropisch	
0523	Pittenweem Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	337.5	-21.72	2.5		Kohle		tropisch	
0525	Pittenweem Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	337.5	-25.49	2.5		Kohle		tropisch	
0530	Pittenweem Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	337.5	-21.84	2.5		Kohle		tropisch	
0532	Pittenweem Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	337.5	-23.78	2.5		Kutikulen		tropisch	
0532b	Pittenweem Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	337.5	-22.55	2.5		Kutikulen		tropisch	
0538	Pathhead Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	331.2	-23.00	1.9		Kohle		tropisch	
0542	Pathhead Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	331.2	-23.18	1.9		Kohle		tropisch	
0543	Pathhead Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	331.2	-23.57	1.9		Kohle		tropisch	
0547	Pathhead Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	331.2	-24.01	1.9		Kohle		tropisch	
0551	Pathhead Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	331.2	-23.22	1.9	0.49	Kohle		tropisch	
0552a	Pathhead Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	331.2	-23.84	1.9		Kohle (Fusain)		tropisch	
0554	Lower Limestone Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	327.9	-22.97	1.4	0.7	Kutikulen		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0554b	Lower Limestone Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	327.9	-22.51	1.4	0.7	Kutikulen		tropisch	
0554c	Lower Limestone Fm.	shore between Anstruther and St. Monance	327.9	-23.96	1.4	0.7	inkohliertes Gewebe (Megasporen)		tropisch	
0565		shore near Sydney; south bar	304.8	-22.86	0.3		Kutikulen		tropisch	
0567		Butterloch/ Bletterbach gorge	260.5	-21.08	1.0		inkohliertes Gewebe		arid	
0568x	Wiebelsaat Fm.	Rheinisches Schiefergebirge Kahlenberg bei Marienheide	395.5	-25.10	3.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.51	arid	Feinsandstein
0569	Campo Chico Fm.	Venezuela	379.2	-24.45	1.8		Kohle		warm gemäßigt	
0570	Campo Chico Fm.	Venezuela	379.2	-23.18	1.8		Kohle		warm gemäßigt	
0571x	Dundee Fm., Arbuthnot Gp.	Aberlemno	413.4	-20.59	4.1		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.15	arid	
0574x	Long Quarry Fm.	Capel Horeb	419.3	-27.72	1.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.40	arid	
0575x	Milford Haven Gp.	Freshwater East	418.3	-27.21	0.8		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.25	arid	Feinsandstein
0576x	Middle Old Red Sandstone	Navity	389.5	-26.36	2.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.26	arid	
0576b	Middle Old Red Sandstone	Navity	389.5	-26.43	2.5		Kutikulen		arid	
0576a	Middle Old Red Sandstone	Navity	389.5	-26.22	2.5		Kutikulen		arid	
0578		Brecon Beacons Quarry; Dyfed	408.2	-23.07	1.2	1.77	inkohliertes Gewebe		arid	
0578x		Brecon Beacons Quarry; Dyfed	408.2	-26.59	1.2		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.09	arid	
0582x	Odernheim Fm.	Bohrung Münsterappel 1	295.0	-22.29	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.75	tropisch	Siltstein
0583x	Odernheim Fm.	Saar - Nahe Becken	295.0	-20.95	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.66	tropisch	
0584x	Odernheim Fm.	Saar - Nahe Becken	295.0	-21.22	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.48	tropisch	Tonstein
0585x	Odernheim Fm.	Saar - Nahe Becken	295.0	-24.38	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	1.23	tropisch	Siltstein
0586x	Odernheim Fm.	Saar - Nahe Becken	295.0	-21.15	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.65	tropisch	Siltstein
0588x	Odernheim Fm.	Saar - Nahe Becken	295.0	-21.66	0.5		dispersed OM (Gesamtgestein)	0.67	tropisch	Siltstein
0590		Saar - Nahe Becken	304.5	-25.35	0.3		inkohliertes Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0591	Dorsten Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Franz Haniel	310.3	-23.76	0.8	1	inkohles Gewebe		tropisch	
0592	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Vierbaumer Heide	312.9	-24.02	0.7	1.1	inkohles Gewebe		tropisch	
0593		Rheinisches Schiefergebirge	s. Neroth bei Daun	403.3	-25.65	3.8	1.34	inkohles Gewebe		arid	Tonstein
0594		Rheinisches Schiefergebirge	s. Neroth bei Daun	403.3	-24.02	3.8	1.2	inkohles Gewebe		arid	Tonstein
0595x		Rheinisches Schiefergebirge	Fuchshofen bei Antweiler	403.3	-26.16	3.8	2.64	disperses OM (Gesamtgestein)	1.11	arid	Tonstein
0596x		Rheinisches Schiefergebirge	Hilberath bei Altenahr	403.3	-26.32	3.8	2.85	disperses OM (Gesamtgestein)	0.84	arid	Tonstein
0597x	Klerf Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Münsterfeld	399.0	-26.60	0.5	1.1	disperses OM (Gesamtgestein)	3.03	arid	Siltstein
0598	Klerf Fm.	Rheinisches Schiefergebirge		399.0	-24.79	0.5	1.12	inkohles Gewebe		arid	Tonstein
0599	Klerf Fm.	Rheinisches Schiefergebirge		399.0	-26.03	0.5	2.4	inkohles Gewebe		arid	Tonstein
0601	Klerf Fm.	Rheinisches Schiefergebirge		399.0	-25.26	0.5	2.1	inkohles Gewebe		arid	Tonstein
0602	Bredeneck Fm.	Rheinisches Schiefergebirge	Lukasweg bei Solingen	413.3	-28.41	1.8		Kohle		arid	
0603	Sprockhövel Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Wetter	317.3	-23.46	0.3		Kohle		tropisch	
0607	Sprockhövel Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Wetter	317.3	-22.55	0.3		Kohle		tropisch	
0608	Sprockhövel Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Wetter	317.3	-22.33	0.3		Kohle		tropisch	
0609	Sprockhövel Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken		316.8	-22.75	0.3		inkohles Gewebe		tropisch	
0611	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Sophia Jacoba	312.9	-22.68	0.7		inkohles Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0612	Bochum Fm. / Essen Fm. Grenze	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Werne 7	Deutschland	313.5	-23.38	0.2	1	inkohltetes Gewebe	tropisch	
0613	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Loevenich 1962	Deutschland	314.3	-23.69	0.8		inkohltetes Gewebe	tropisch	
0614	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Pattbergshächte, Rheinpreussen AG	Deutschland	314.3	-23.98	0.8		inkohltetes Gewebe	tropisch	
0615	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Bockum-Hövel 2	Deutschland	312.9	-23.63	0.7	0.95	inkohltetes Gewebe	tropisch	
0617	Dorsten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Franz Haniel	Deutschland	310.3	-22.99	0.8		inkohltetes Gewebe	tropisch	
0620	Ibbenbüren Fm., U.		Schafberg, Ibbenbüren	Deutschland	310.3	-25.75	0.8		inkohltetes Gewebe	tropisch	
0623	Wittingham coal ; Jerrys Plains Subgp.		Baywater Colliery, Hunter Valley	Australien	263.5	-23.15	3.0		Kohle	kühl gemäßigt	
0624	Tsingyuan Fm.		Ciyao Coal Mine, Yushuliang Tal, Jingyuan	China	322.8	-23.77	3.8		Kohle	tropisch	
0625		Sydney Becken	Port Kombala	Australien	255	-25.51	4.0		Kohle	kühl gemäßigt	
0626		Sydney Becken	Port Kombala	Australien	255	-24.89	4.0		Kohle	kühl gemäßigt	
0627		Sydney Becken	Port Kombala	Australien	255	-25.25	4.0		Kohle	kühl gemäßigt	
0628		Sydney Becken	Port Kombala	Australien	255	-24.23	4.0		Kohle	kühl gemäßigt	
0629	Shansi Fm.		Quiligou	China	291.0	-24.86	6.0		Kohle	tropisch	
0631 x	Lauterecken Fm.	Saar - Nahe Becken	Am Wingertsberg bei Odenbach	Deutschland	297.0	-23.03	0.5		dispersedes OM (Gesamtgestein)	tropisch	Siltstein
0634	Breitenbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Altenkirchen V 1	Deutschland	300.8	-28.17	0.8		Kohle	tropisch	
0637 x	Breitenbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Habach V 1	Deutschland	300.8	-26.34	0.8		dispersedes OM (Gesamtgestein)	tropisch	
0640	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood, embankment of Route 10	USA	317.8	-23.18	1.3	0.9	Kohle	tropisch	
0643	Pocahontas Fm.	Appalachian Becken	Garwood, embankment of Route 10	USA	317.8	-22.96	1.3	0.9	inkohltetes Gewebe	tropisch	
0644	Ibbenbüren Fm.		Ibbenbüren	Deutschland	309.5	-23.77	1.5		inkohltetes Gewebe	tropisch	
0645	Ibbenbüren Fm.		Ibbenbüren	Deutschland	309.5	-23.52	1.5		inkohltetes Gewebe	tropisch	
0646	Ibbenbüren Fm.		Ibbenbüren	Deutschland	309.5	-24.50	1.5		inkohltetes Gewebe	tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0647	lbbenbüren Fm.	lbbenbüren	Deutschland	309.5	-23.51	1.5		inkohltes Gewebe		tropisch	
0648	lbbenbüren Fm.	lbbenbüren	Deutschland	309.5	-23.72	1.5		inkohltes Gewebe		tropisch	
0649	lbbenbüren Fm.	lbbenbüren	Deutschland	309.5	-23.68	1.5		inkohltes Gewebe		tropisch	
0651a	Lembeck Fm.	Bohrung Lippermulde 2	Deutschland	308.8	-23.67	0.8	0.78	inkohltes Gewebe		tropisch	
0656	Lembeck Fm.	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.55	0.8	0.70	inkohltes Gewebe		tropisch	
0657	Lembeck Fm.	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-25.41	0.8	0.70	inkohltes Gewebe		tropisch	
0658	Lembeck Fm.	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.89	0.8	0.60	inkohltes Gewebe		tropisch	
0659	Lembeck Fm.	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.69	0.8	0.70	inkohltes Gewebe		tropisch	
0660	Dorsten Fm.	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.30	0.8	0.70	inkohltes Gewebe		tropisch	
0661	Lembeck Fm.	Bohrung Specking 1	Deutschland	308.8	-23.57	0.8	0.70	inkohltes Gewebe		tropisch	
0662	Horst Fm.	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	311.7	-22.67	0.7	0.80	Kohle (Fusain)		tropisch	
0664	Bochum Fm.	Bohrung Peikum1	Deutschland	314.3	-23.92	0.8	1.11	inkohltes Gewebe		tropisch	
0666	Bochum Fm.	Bohrung Peikum1	Deutschland	314.3	-22.54	0.8	1.30	inkohltes Gewebe		tropisch	
0667	Bochum Fm.	Bohrung Peikum1	Deutschland	314.3	-23.77	0.8	0.88	inkohltes Gewebe		tropisch	
0668	Bochum Fm.	Bohrung Peikum1	Deutschland	314.3	-23.71	0.8	1.10	inkohltes Gewebe		tropisch	
0669	Bochum Fm.	Bohrung Peikum1	Deutschland	314.3	-23.45	0.8	1.60	inkohltes Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0670	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.97	0.8	1.00	inkohltes Gewebe		tropisch	
0671	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.43	0.8	1.3	inkohltes Gewebe		tropisch	
0672	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-24.24	0.8	1	inkohltes Gewebe		tropisch	
0673	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-24.36	0.8	1.2	inkohltes Gewebe		tropisch	
0674	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.27	0.8	1	inkohltes Gewebe		tropisch	
0675	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.78	0.8	1.1	inkohltes Gewebe		tropisch	
0676	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.11	0.8	1	inkohltes Gewebe		tropisch	
0677	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.84	0.8	1	inkohltes Gewebe		tropisch	
0678	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Siepen1	Deutschland 315.8	-23.24	0.8	1.6	inkohltes Gewebe		tropisch	
0679	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Sandbochum 1	Deutschland 312.9	-23.97	0.7	0.8	Kohle		tropisch	
0680	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken Bohrung Peikum1	Deutschland 314.3	-23.62	0.8	1.6	inkohltes Gewebe		tropisch	
0682	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland 309.5	-24.76	1.5	0.9	Kohle		tropisch	
0684	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland 309.5	-25.22	1.5	0.9	Kohle		tropisch	
0685	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland 309.5	-24.95	1.5	0.9	Kohle		tropisch	
0686	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland 309.5	-24.44	1.5	0.9	Kohle		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0687	Saer - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	309.5	-23.53	1.5	0.9	Kohle		tropisch	
0692	Illinois Becken	Peoria	303.3	-23.59	1.3		inkohliges Gewebe		tropisch	
0694		Oceja de la Peña	304.8	-22.88	0.3		Kohle		tropisch	
0695	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	253.0	-23.45	2.0		Kutikulen		tropisch	
0696	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	253.0	-20.94	2.0		Kohle (Fusain)		tropisch	
0697	Manebach Fm.	Saale Senke, (SW) Thüringer Wald	296.0	-22.47	1.0		Kohle		tropisch	
0698x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-22.78	0.2		dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.35	tropisch	Tonstein
0699x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-23.80	0.2		dispersedes OM (Gesamtgestein)	3.59	tropisch	Feinsandstein
0700x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-23.15	0.2		dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.56	tropisch	Siltstein
0701x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-29.52	0.2		dispersedes OM (Gesamtgestein)	11.29	tropisch	Siltstein
0702x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-24.90	0.2		dispersedes OM (Gesamtgestein)		tropisch	Siltstein
0702	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-24.93	0.2		inkohliges Gewebe		tropisch	Siltstein
0704	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	341.5	-22.39	4.0		Kohle		tropisch	
0705	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	341.5	-22.66	4.0		Kohle		tropisch	
0706x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	351.0	-28.29	1.5		dispersedes OM (Gesamtgestein)	1.39	tropisch	Siltstein
0707x	Trail Ø Gp.	Trail Ø Island	358.2	-22.86	0.2		dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.74	tropisch	
0714x	Trail Ø Gp.	Geographical Society Ø Island	341.5	-21.91	4.0		dispersedes OM (Gesamtgestein)	0.21	tropisch	Tonstein
0715x	Trail Ø Gp.	Geographical Society Ø Island	341.5	-21.91	4.0		dispersedes OM (Gesamtgestein)	1.26	tropisch	Tonstein
0723	Trail Ø Gp.	Gauss Halvø Island	332.8	-22.80	0.8	0.9	Kutikulen		tropisch	
0728a	Trail Ø Gp.	Gauss Halvø Island	332.8	-22.40	0.8	0.86	inkohliges Gewebe (Megasporen)		tropisch	
0728b	Trail Ø Gp.	Gauss Halvø Island	332.8	-22.35	0.8	0.86	Kohle (Fusain)		tropisch	
0732	Trail Ø Gp.	Geographical Society Ø Island	341.5	-21.27	4.0	0.91	Kohle		tropisch	
0738	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	253.0	-21.72	2.0		Kohle (Fusain)		tropisch	
0739		Frankenberg-Geismar	257.0	-22.35	1.0		Kohle (Fusain)		arid	
0740		Frankenberg-Geismar	257.0	-20.34	1.0		Kohle (Fusain)		arid	
0741	Vryheid Fm.	Karoo Becken	276.0	-23.27	3.0		Kohle		kühl gemäßigt	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0741a	Vryheid Fm.	Karoo Becken	South Africa	-25.79	3.0		Kohle (Fusain)		kühl gemäßigt	
0743x	Ursa Sandstein, Tunheim Serie	Bäreninsel	Bäreninsel, Ostküste	-23.64	7.8		disperses OM (Gesamtgestein)	0.86	tropisch	Siltstein
0747	Mimerdalen Fm.; André Land Gp.		Muninelva Fluss; Dickson Land	-27.57	3.9	0.75	Kutkullen		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0748x	Mimerdalen Fm.; André Land Gp.		Muninelva Fluss; Dickson Land	-28.00	3.9		disperses OM (Gesamtgestein)	1.16	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0749x	Mimerdalen Fm.; André Land Gp.		Torelva Canyon, Tordalen	-27.95	3.8		disperses OM (Gesamtgestein)	0.68	tropisch	Tonstein
0750	Hørbyebreen Fm., Billefjorden Gp.		Pyramiden; Dickson Land	-22.26	9.5		Kohle		tropisch	
0752	Mimerdalen Fm.; André Land Gp.		Muninelva Fluss; Dickson Land	-24.81	3.9		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0753	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Bonifatius; Essen-Kray	-23.81	0.8		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0754	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Joachim; Essen-Kray	-23.17	0.8		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0755		Rheinisch-Westfälisches Becken	Hagen-Vorhalle	-24.19	0.8		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0756	Witten Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Zeche Joachim ; Essen-Kray	-23.45	0.8		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0757	Saarbrücken Gp., U. Becken	Saar - Nahe Becken	Zeche Heinitz	-24.22	2.9		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0758	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	B227 bei Velbert	-23.62	0.4		Kohle		tropisch	
0759			Bohrung Peer	-23.59	1.5		inkohlttes Gewebe		tropisch	
0760	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	-21.86	0.9	0.38	Kohle		kühl gemäßigt	
0761	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	-22.17	0.9	0.43	Kohle		kühl gemäßigt	
0762	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	-22.29	1.0	0.46	Kohle		kühl gemäßigt	
0763	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	-22.12	1.9	0.46	Kohle		kühl gemäßigt	
0764	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	-22.46	1.9	0.5	Kohle		kühl gemäßigt	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0765	Jeckenbach Subfm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	296.0	-19.65	0.5	inkohlttes Gewebe		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0766	Bochum Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	314.3	-23.07	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0766b	Bochum Fm., U.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	314.3	-23.10	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0767	Lembeck Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	308.8	-23.64	0.8	inkohlttes Gewebe	0.7	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0769	Jeckenbach Subfm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	296.0	-20.49	0.5	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0770	Heusweiler Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	302.3	-22.75	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0772			Deutschland	310.8	-23.29	5.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0773a	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	Jordanien	253.0	-22.43	2.0	Kutikulen		arid	
0773b	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	Jordanien	253.0	-23.25	2.0	Kutikulen		arid	
0773c	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	Jordanien	253.0	-23.38	2.0	Kutikulen		arid	
0773d	Umm Irma Fm.	Nordostufer des Toten Meeres	Jordanien	253.0	-23.08	2.0	Kutikulen		arid	
0774	Heusweiler Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	302.3	-23.03	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0776			Deutschland	310.8	-23.57	5.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0776b			Deutschland	310.8	-23.86	5.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0777		Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	314.3	-24.70	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0778	Essen Fm. - Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	312.3	-23.96	1.3	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0779	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	312.9	-23.65	0.7	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0780		Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	314.3	-22.98	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0782	Heusweiler Fm.	Saar - Nahe Becken	Deutschland	302.3	-22.93	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
Becken										
0784	Heusweiler Fm.	Saar - Nahe Becken	Zeche Reisbach	Deutschland	302.3	-22.46	0.8	inkohltes Gewebe	tropisch	
0785			Decize	Frankreich	302.3	-22.60	0.8	inkohltes Gewebe	tropisch	
0787	Battery Point Fm.; Gaspé Sandstone Gp.		Gaspé Bay	Kanada	399.5	-24.86	7.5	inkohltes Gewebe	arid	
0788	Battery Point Fm.; Gaspé Sandstone Gp.		Gaspé Bay	Kanada	399.5	-27.25	7.5	Kuttkulen	arid	
0792	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	Brasilien	278.7	-21.89	0.9	Kohle	kühl gemäßigt	
0793	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	Brasilien	283.7	-22.95	1.9	Kohle	kühl gemäßigt	
0794	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	Brasilien	279.0	-23.04	0.5	Kohle	kühl gemäßigt	
0795	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Recreio Mine	Brasilien	278.7	-23.26	0.9	Kohle	kühl gemäßigt	
0797	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	279.0	-22.06	0.5	Kohle	kühl gemäßigt	
0798	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	279.0	-21.79	0.5	Kohle	kühl gemäßigt	
0799	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	279.0	-21.77	0.5	Kohle	kühl gemäßigt	
0800	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	279.0	-21.72	0.5	Kohle	kühl gemäßigt	
0801	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	279.5	-21.73	0.2	Kohle	kühl gemäßigt	
0802	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	282.9	-19.68	1.1	Kohle	kühl gemäßigt	
0803	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	282.9	-19.67	1.1	Kohle	kühl gemäßigt	
0804	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	282.9	-21.94	1.1	Kohle	kühl gemäßigt	
0805	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	283.7	-21.76	1.9	Kohle	kühl gemäßigt	
0806	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	283.7	-21.70	1.9	Kohle	kühl gemäßigt	
0807	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Candiota Mine	Brasilien	284.8	-20.74	0.8	Kohle	kühl gemäßigt	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0808	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Malha II Norte Mine	Brasilien	282.20	-22.36	3.4	Kohle	kühl gemäßigt	
0809	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Morrozine Mine	Brasilien	282.20	-22.56	3.4	Kohle	kühl gemäßigt	
0810	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Morrozine Mine	Brasilien	282.2	-21.07	3.4	Kohle	kühl gemäßigt	
0811	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Morrozine Mine	Brasilien	282.2	-20.89	3.4	Kohle	kühl gemäßigt	
0812	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Morrozine Mine	Brasilien	282.2	-22.07	3.4	Kohle	kühl gemäßigt	
0813	Rio Bonito Fm.; Guata Gp.	Paraná Becken	Fontanela Mine	Brasilien	282.2	-21.43	3.4	Kohle	kühl gemäßigt	
0814	Heusweiler Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Peterswald 1, Zeche Ens Dorf	Deutschland	302.3	-24.81	0.8	inkohlt Gewebe	tropisch	
0816	Luisenthal Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	307.7	-22.71	0.4	inkohlt Gewebe	tropisch	
0817	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	308.8	-24.67	0.8	Kohle	tropisch	
0819	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	308.8	-24.21	0.8	inkohlt Gewebe	tropisch	
0820	Geisheck Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	308.8	-25.24	0.8	inkohlt Gewebe	tropisch	
0821	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	309.5	-24.37	1.5	Kohle	tropisch	
0822	Sulzbach Fm. / Geisheck Fm. Grenze	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	308.8	-25.42	0.8	Kohle	tropisch	
0823	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	309.5	-25.32	1.5	Kohle	tropisch	
0824	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	309.5	-23.29	1.5	Kohle	tropisch	
0825	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	309.5	-24.49	1.5	Kohle	tropisch	
0826	Sulzbach Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Fürstenhausen - Ost 1, Zeche Luisenthal	Deutschland	309.5	-25.16	1.5	Kohle	tropisch	
0828	Heusweiler Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	Deutschland	302.3	-22.35	0.8	inkohlt Gewebe	tropisch	
0829	Heiligenwald Fm.	Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	Deutschland	306.5	-23.05	1.5	inkohlt Gewebe	tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0830	Heiligenwald Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Wemmetweiler Nord, Zeche Reden	Deutschland	306.5	-23.59	1.5	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0831	Heusweiler Fm., U/O. Grenze Saar - Nahe Becken	Steinbruch Schäfer	Deutschland	302.3	-21.97	0.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0832	Pottsville Fm. Appalachian Becken	Audennied Village	USA	311.2	-23.73	6.2	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0833	Zonguldak Becken	Bohrung AK 15; Zonguldak	Türkei	309.5	-23.00	1.5	Kohle		tropisch	
0834	Zonguldak Becken	Bohrung AK 15; Zonguldak	Türkei	309.5	-23.75	1.5	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0835	Zonguldak Becken	Bohrung AK 15; Zonguldak	Türkei	310.8	-23.85	5.8	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0836	Heusweiler Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Saarwellingen - Hoxberg, Zeche Ensberg	Deutschland	302.3	-23.38	0.8	Kohle	1	tropisch	
0837	Heusweiler Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Saarwellingen - Hoxberg, Zeche Ensberg	Deutschland	302.3	-23.07	0.8	inkohlttes Gewebe	1	tropisch	
0838a	Dilsburg Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Saarwellingen - Hoxberg, Zeche Ensberg	Deutschland	303.2	-25.31	0.2	Kohle (Fusain)	1	tropisch	
0838b	Dilsburg Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Saarwellingen - Hoxberg, Zeche Ensberg	Deutschland	303.2	-23.63	0.2	Kohle	1	tropisch	
0839	Göttelborn Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Saarwellingen - Hoxberg, Zeche Ensberg	Deutschland	303.4	-24.87	0.4	Kohle	1	tropisch	
0840	Göttelborn Fm. Saar - Nahe Becken	Bohrung Saarwellingen - Hoxberg, Zeche Ensberg	Deutschland	303.4	-25.58	0.4	Kohle	0.97	tropisch	
0842	Rheinisch-Westfälisches Becken		Deutschland	312.7	-23.09	4.7	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0843	Rheinisch-Westfälisches Becken		Deutschland	312.3	-23.53	4.3	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0844	Rheinisch-Westfälisches Becken		Deutschland	312.7	-23.34	4.7	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0845	Rheinisch-Westfälisches Becken		Deutschland	312.3	-23.85	4.3	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0847	Rheinisch-Westfälisches Becken		Deutschland	312.3	-22.76	4.3	inkohlttes Gewebe		tropisch	
0848	Rheinisch-Westfälisches Becken		Deutschland	308.7	-23.25	8.7	inkohlttes Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0849	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	312.3	-23.37	4.3		inkohles Gewebe		tropisch	
0850	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	305.5	-23.32	5.5		inkohles Gewebe		tropisch	
0851	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	312.3	-23.59	4.3		inkohles Gewebe		tropisch	
0852	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	312.0	-24.05	7.0		inkohles Gewebe		tropisch	
0857	Rheinisch-Westfälisches Becken	Deutschland	312.3	-22.78	4.3		inkohles Gewebe		tropisch	
0858	Sakaka Fm.	Al-Laqt Bohrung, Al-Jawf	384.0	-24.05	3.0		Kutikulen		arid	
0859	Bochum Fm.	Zeche Königsborn 3/4, Altenböge-Bönen	314.3	-24.48	0.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0860	Witten Fm.	Zeche Königsborn, Bönen	316.8	-23.56	0.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0861	Witten Fm.	Zeche Königsborn, Bönen	316.8	-23.44	0.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0862		Deutschland	310.8	-23.55	5.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0863		Deutschland	310.8	-24.69	5.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0864		Deutschland	310.8	-24.96	5.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0865		Deutschland	306.5	-25.22	1.5		inkohles Gewebe		tropisch	
0866		Deutschland	310.8	-23.58	5.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0867		Essen-Werden	310.8	-23.17	5.8		inkohles Gewebe		tropisch	
0868		Deutschland	306.5	-25.35	1.5		inkohles Gewebe		tropisch	
0870	Sprockhövel Fm.	Bohrung Waitrop 1	316.9	-23.01	0.4		inkohles Gewebe		tropisch	
0871	Sprockhövel Fm.	Bohrung Waitrop 1	316.9	-23.19	0.4		inkohles Gewebe		tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie
0872	Sprockhövel Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Waitrop 1	Deutschland	316.9	-22.98	0.4	inkohles Gewebe		tropisch	
0873	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	314.3	-23.79	0.8	Kohle	1.3	tropisch	
0874	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-22.89	0.7	Kohle	0.9	tropisch	
0875	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-22.64	0.7	inkohles Gewebe	0.84	tropisch	
0876	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-23.39	0.8	inkohles Gewebe	1.01	tropisch	
0877	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-24.50	0.7	inkohles Gewebe	0.9	tropisch	
0878	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-22.95	0.7	inkohles Gewebe	0.8	tropisch	
0879	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	311.7	-23.48	0.7	Kohle (Fusain)		tropisch	
0879a	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	311.7	-24.08	0.7	Kohle	0.76	tropisch	
0881	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-22.77	0.7	inkohles Gewebe	0.84	tropisch	
0882	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-23.11	0.7	Kohle	0.81	tropisch	
0883	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	311.7	-22.83	0.7	inkohles Gewebe	0.8	tropisch	
0884	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-23.15	0.7	Kohle (Fusain)		tropisch	
0884a	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-24.02	0.7	Kohle	0.8	tropisch	

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft			Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (+-Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie	
0886	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-23.25	0.7	0.85	Kohle	tropisch		
0887	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-23.66	0.7	0.86	Kohle	tropisch		
0888	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-22.56	0.7	0.85	inkohliges Gewebe	tropisch		
0889	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-24.10	0.7	0.8	Kohle (Fusain)	tropisch		
0889a	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-23.73	0.7	0.8	Kohle	tropisch		
0890	Heusweiler Fm., U./O. Grenze	Saar - Nahe Becken	Zeche Reisbach	Deutschland	302.3	-22.67	0.8	0.58	inkohliges Gewebe	tropisch		
0891	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Sandbochum 1	Deutschland	312.9	-23.09	0.7	0.8	Kohle	tropisch		
0892	Horst Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	311.7	-23.88	0.7	0.8	inkohliges Gewebe	tropisch		
0893	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-24.17	0.7	0.8	inkohliges Gewebe	tropisch		
0895	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Overberge 1	Deutschland	312.9	-22.17	0.7	0.8	inkohliges Gewebe	tropisch		
0897		Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen	Deutschland	309.5	-24.39	1.5	0.8	Kutikulen	tropisch		
0897b		Saar - Nahe Becken	Zeche Dechen	Deutschland	309.5	-24.51	1.5	0.8	inkohliges Gewebe (Megasporen)	tropisch		
0898	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Pelikum 1	Deutschland	312.9	-24.09	0.7	0.8	inkohliges Gewebe	tropisch		
0898x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Pelikum 1	Deutschland	312.9	-23.85	0.7	0.8	disperses OM (Gesamtgestein)	1.33	tropisch	
0899x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Pelikum 1	Deutschland	312.9	-23.89	0.7	0.8	disperses OM (Gesamtgestein)	1.65	tropisch	Feinsandstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (±Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie		
0900x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	312.9	-23.86	0.7	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.30	tropisch	Tonstein
0901x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	312.9	-24.10	0.7	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.63	tropisch	Tonstein
0902x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	312.9	-24.29	0.7	0.8	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.62	tropisch	Tonstein
0903x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	312.9	-24.01	0.7	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.77	tropisch	Tonstein
0904x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	312.9	-24.94	0.7	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.98	tropisch	Tonstein
0905x	Essen Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	312.9	-24.73	0.7	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.78	tropisch	Tonstein
0906	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-22.18	0.8	0.9	inkohles Gewebe		tropisch	Siltstein
0906x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-22.57	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	4.60	tropisch	Siltstein
0907	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-24.06	0.8	0.9	Kohle (Fusain)		tropisch	Mittel-Grobsandstein
0907x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-23.28	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.54	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0908	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-24.08	0.8	0.9	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0908x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-24.16	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.94	tropisch	Tonstein
0909	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-23.37	0.8	0.9	inkohles Gewebe		tropisch	Tonstein
0909x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-23.85	0.8	0.9	dispersed OM (Gesamtgestein)		tropisch	Tonstein
0910x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	Deutschland	314.3	-24.26	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.40	tropisch	Tonstein

## Anhang 2: Eigene Daten

Probe Nr. MS	Probenherkunft		Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}C_{TOM}$ (‰)	Altersfehler (-/+Ma)	Vitrinit-reflexion (Rm%)	Organisches Material	TOC (%)	Klimazone	Lithologie	
0911x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.95	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.69	tropisch	Feinsandstein
0912x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-24.06	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.63	tropisch	Siltstein
0913x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.84	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.50	tropisch	Tonstein
0914x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.77	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	1.09	tropisch	Feinsandstein
0915x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-24.06	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.43	tropisch	Mittel-Grobsandstein
0916x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.84	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.74	tropisch	Siltstein
0917x	Bochum Fm.	Rheinisch-Westfälisches Becken	Bohrung Peikum 1	314.3	-23.66	0.8	1	dispersed OM (Gesamtgestein)	0.57	tropisch	Siltstein

### Anhang 3: Taxonomische Zuordnung

Probe Nr. MS	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Taxonomische Zuordnung	Probe Nr. MS	Alter (Ma, STD)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOM}}$ (‰)	Taxonomische Zuordnung
0001b	311.3	-24.62	Pteridospermales	0675	314.3	-23.78	Calamites
0001c	311.3	-24.28	Pteridospermales	0680	314.3	-23.62	Calamites
0001d	311.3	-24.60	Pteridospermales	0692	303.3	-23.59	Trigonocarpus starkianus
0001e	311.3	-24.63	Pteridospermales	0753	315.8	-23.81	Lepidodendron aculeatum
0001f	311.3	-25.10	Pteridospermales	0754	314.3	-23.17	Calamites
0007	332.0	-24.60	Eskdalia	0755	315.8	-24.19	Lepidodendron
0015	260.8	-22.63	Coniferales	0756	315.8	-23.45	Pteridospermales
0016	399.5	-24.14	Bitelaria dubjanski	0757	313.7	-24.22	Lepidodendron dichotomum
0017	384.0	-22.65	Tetraxylopteris schmidtii	0759	315.0	-23.59	Sigillaria tessellata
0018	399.5	-26.17	Renalia hueberi	0766	314.3	-23.07	Lepidodendron
0019	384.0	-20.88	Leclercqia complexa	0766b	314.3	-23.10	Pteridospermales
0037	365.8	-22.11	Rhacophyton condrusorum	0776b	310.8	-23.86	Lepidodendron
0044	310.3	-24.29	Lepidodendron aculeatum	0769	296.0	-20.49	Sigillaria
0050	296.0	-21.75	Coniferales	0770	302.3	-22.75	Cordaites
0058	315.8	-22.84	Sigillaria	0772	310.8	-23.29	Sigillaria
0059	302.3	-22.62	Calamites	0774	302.3	-23.03	Whittleseyia
0062	306.5	-24.57	Lepidodendron	0776	310.8	-23.57	Lepidodendron obovatum
0065	305.8	-23.03	Pteridospermales	0777	314.3	-24.70	Lepidodendron
0070	303.0	-24.31	Lepidodendron	0778	312.3	-23.96	Sigillaria
0094	306.5	-23.84	Sigillaria	0779	312.9	-23.65	Palaeostachya
0095	253.8	-24.04	Quadrocladus	0780	314.3	-22.98	Sphenophyllum
0097	306.5	-24.54	Calamites	0782	302.3	-22.93	Pteridospermales
0100	306.5	-24.14	Calamites cruciatus	0784	302.3	-22.46	Pteridospermales
0116	257.0	-21.50	Coniferales	0787	399.5	-24.86	Crenaticaulis verruculosus
0231	331.5	-23.88	Lepidodendron losseni	0788	399.5	-27.25	Pertica varia
0324	305.8	-24.47	Sigillaria	0814	302.3	-24.81	Pteridospermales
0329	305.8	-24.03	Pteridospermales	0828	302.3	-22.35	Cordaites
0346	303.2	-24.09	Pteridospermales	0831	302.3	-21.97	Sigillaria ichthyolepis
0565	304.8	-22.86	Neuropteris ovata	0832	311.2	-23.73	Lepidocarpon linearifolium
0591	310.3	-23.76	Lepidodendron	0837	302.3	-23.07	Sigillaria
0592	312.9	-24.02	Lepidodendron obovatum	0842	312.7	-23.09	Sigillaria elegans
0609	316.8	-22.75	Sigillaria cancriformis	0843	312.3	-23.53	Sigillaria mamillaris
0611	312.9	-22.68	Lepidodendron obovatum	0844	312.7	-23.34	Sigillaria hexagona
0612	313.5	-23.38	Lepidophloios laricinus	0845	312.3	-23.85	Sigillaria elongata
0613	314.3	-23.69	Sigillaria boblayi	0847	312.3	-22.76	Sigillaria tessellata
0614	314.3	-23.98	Sigillaria cf. boblayi	0848	308.7	-23.25	Calamites undulatus
0615	312.9	-23.63	Sigillaria rugosa	0849	312.3	-23.37	Sigillaria boblayi
0617	310.3	-22.99	Cordaites	0850	305.5	-23.32	Crucicalamites cruciatus
0620	310.3	-25.75	Lepidodendron cf. aculeatum	0851	312.3	-23.59	Sigillaria tessellata
0644	309.5	-23.77	Sigillaria	0852	312.0	-24.05	Lepidodendron aculeatum
0645	309.5	-23.52	Cordaites	0857	312.3	-22.78	Ulodendron
0646	309.5	-24.50	Sigillaria	0859	314.3	-24.48	Lepidodendron aculeatum
0647	309.5	-23.51	Sigillaria	0860	316.8	-23.56	Sigillaria
0648	309.5	-23.72	Lepidophyllum	0863	310.8	-24.69	Pteridospermales
0649	309.5	-23.68	Lepidodendron	0864	310.8	-24.96	Pteridospermales
0659	308.8	-23.69	Sigillaria	0867	310.8	-23.17	Cordaites
0661	308.8	-23.57	Sigillaria	0868	306.5	-25.35	Pteridospermales
0667	314.3	-23.77	Sigillaria	0890	302.3	-22.67	Cordaites



