

**Hochauflösende Untersuchungen von Biomarkern an  
epikontinentalen Schwarzschiefern des Unteren Toarciums  
(Posidonienschiefer, Lias  $\epsilon$ ) von SW-Deutschland**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von  
Andreas Frimmel  
aus Metzingen

2003

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2002

Dekan: Prof. Dr. Dr. hc. Muharrem Satir

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. Lorenz Schwark

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Oschmann

3. Berichterstatter: Prof. Dr. Ralf Littke

*«Aber da untereinander die Klammern der Urelemente  
Völlig verschieden sie binden und ewiglich dauert der Urstoff,  
Hält sich der Dinge Bestand solange, bis die einzelne Bindung  
Einer genügenden Kraft, um jene zu sprengen, begegnet.»*

*Lukrez (um 99 v. Chr. - 55 v. Chr.)*

*Über die Natur der Dinge (De rerum natura)*



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1998 bis Juli 2002 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Sonderforschungsbereiches 275 (*Klimagekoppelte Prozesse in meso- und känozoischen Geoökosystemen*) am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen. Sie war Teil eines Projektes, dessen interdisziplinärer Arbeitsansatz von Herrn Prof. Dr. W. Oschmann (Universität Frankfurt a.M.) ausgearbeitet wurde. Für die interessante Aufgabenstellung sowie die Betreuung und die Übernahme des Korreferates bedanke ich mich bei ihm herzlich.

Die gesamten organisch-geochemischen Analysen wurden am Geologischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Schwark (Universität zu Köln), dessen intensive Betreuung und wissenschaftliche Begleitung durch die Welt der organischen Geochemie maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Für seine ständige Diskussionsbereitschaft und seinen Ideenreichtum sowie für die Übernahme des Hauptreferates danke ich ihm.

Herrn Prof. Dr. R. Littke (RWTH Aachen) gilt mein Dank für die Übernahme des zweiten Korreferates.

Herrn Prof. Dr. A. Freiwald (Universität Erlangen) danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Unterstützung, die er mir zukommen ließ.

Bei Frau Dr. A. Schmid-Röhl und Herrn Dr. H.-J. Röhl (Universität Tübingen) möchte ich mich für die gemeinsamen Jahre der freundschaftlichen Zusammenarbeit, den intensiven Gedankenaustausch, die zahlreichen wertvollen Diskussionen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskriptes bedanken. Diese Arbeit hätte ohne die produktive Arbeitsatmosphäre nur halb so viel Freude gemacht!

In diesem Zusammenhang möchte ich auch die ehemaligen Bewohnerinnen des „Wintergartens“ Rainart Haberer und Stephanie Kadelbach erwähnen, die durch ihre gute Laune und mit vielen Vollkornkekse zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Dr. A. Munnecke (Universität Erlangen) danke ich für die anregenden Gespräche und Hinweise.

Für die Diskussionen über die Hopan-Genese bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Rohmer (Universität Straßburg), Herrn Prof. Dr. Poralla (Universität Tübingen) und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Kannenberg (Universität Tübingen).

Ferner möchte ich folgenden Personen Dank sagen:

Frau Dipl. Chem.-Ing. B. Stapper (Universität zu Köln) für die Betreuung der Laborarbeiten, die Durchführung der GC-MS-Analytik und für die Hilfestellungen bei der GC-MS-Auswertung;

Frau R. Lösing für die Einweisung und zahlreichen Tipps im Nasschemielabor;

Frau S. Strecker (Universität zu Köln) für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse des organischen Materials;

Herrn Dr. M. Joachimski (Universität Erlangen), der die Bestimmung der Karbonatisotopie durchführte;

Herrn Dr. G. Lüniger und Herrn Dipl.-Geol. R. Meier (Universität zu Köln) für die Rock Eval-Messungen.

Den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden der Arbeitsgruppe „Organische Geochemie“ von Herrn Prof. Dr. D. Leythaeuser/Priv.-Doz. Dr. L. Schwark (Universität zu Köln) bin ich für ihre freundschaftliche Aufnahme und die vielen wertvollen Tipps im Umgang mit den Analysegeräten zu besonderem Dank verpflichtet.

Meinen Freunden danke ich herzlich für die Rückenstärkung und Aufmunterung, die sie mir während der Zeit der Anfertigung dieser Arbeit zukommen ließen. Vor allem Hartmut Schmid und Isabell Kaspar-Balomatis sei an dieser Stelle gedankt, die Teile des Manuskriptes lasen.

Herr Dr. Ludger Hüning (Universitätsbibliothek Tübingen) übernahm freundlicherweise die Korrektur der Endfassung.

Bei meinen Eltern möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken, da sie mir während der gesamten Zeit durch ihr Verständnis und ihre Unterstützung ein sehr wertvoller Rückhalt waren.

Von ganzem Herzen danke ich aber Dir, Ursula. Ohne Dich wäre diese Arbeit undenkbar gewesen. Für Deine unendliche Geduld 1000 Dank!

## Zusammenfassung

Die detaillierte Beprobung eines Komposit-Profiles des Posidonienschiefers (Unteres Toarcium, Lias  $\epsilon$ ) aus dem Raum Dotternhausen (Südwestdeutschland) hat einen hochauflösenden organisch-geochemischen Datensatz geliefert.

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die genaue Charakterisierung und Beschreibung der Zusammensetzung des organischen Materials anhand von Biomarkern und stabilen Isotopen. Ein interdisziplinärer Arbeitsansatz hat es ermöglicht, die organisch-geochemischen Ergebnisse mit den durch pauschalgeochemische (SCHMID-RÖHL, 1999), paläoökologische und sedimentologische Methoden (RÖHL, 1998) gewonnen Erkenntnissen zu kombinieren. Ziel dieser Arbeit war es, die Kopplung klimatischer und ozeanographischer Faktoren mit der Sauerstoffverfügbarkeit und damit die Lebensbedingungen am Meeresboden und in der nahen Wassersäule der epikontinentalen Schwarzschiefer zu rekonstruieren.

Das organische Material im Bereich der *falciferum*- und *bifrons*-Zone ist überwiegend mariner Herkunft (Kerogen-Typ II) und lässt sich hauptsächlich von phytoplanktonischen Organismen ableiten. Dagegen sind die Mergel der *tenuicostatum*-Zone durch eine erhöhte Beteiligung von terrigenem organischem Material geprägt (Kerogen-Typ II-III).

Die sequenzstratigraphische Entwicklung des Meeresspiegels im Posidonienschiefer von Südwestdeutschland, die sich anhand des  $C_{27}/C_{29}$ -Steran-Verhältnisses sowie durch sedimentologische und paläoökologische Beobachtungen ableiten lässt, steht im engen Zusammenhang mit den Veränderungen der Sauerstoffverfügbarkeit im Posidonienschiefer-Meer. Verschiedene Redoxparameter (z.B. Pr/Ph,  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  und Arylisoprenoid-Verhältnis) und Alkalinitätsparameter (z.B. Diasterane/Sterane und  $Ts/(Ts + Tm)$ ) folgen dem Verlauf der Meeresspiegelkurve 3. Ordnung nach HAQ et al. (1988) und lassen sich gut mit den untergeordneten Zyklen 4. Ordnung korrelieren. Sie zeigen die längerfristigen Veränderungen der Redox- und pH-Bedingungen zuverlässig an. Während der Ablagerung der Schwarzschiefer herrschten überwiegend dysoxische bis anoxische Bedingungen vor. Besonders die Sedimente der *exaratum*-Subzone, die bei niedrigem Meeresspiegelstand abgelagert wurden, zeigen extrem stagnierende Bedingungen und maximalen  $O_2$ -Mangel an. Kurzzeitige Besiedlungsphasen des Meeresboden belegen aber auch rasche Fluktuationen in der Sauerstoffverfügbarkeit.

Grüne photoautotrophe Schwefelbakterien (*Chlorobiaceen*), die die „photic zone anoxia“ zum Zeitpunkt der Ablagerung belegen, sind in allen Proben durch Arylisoprenoide nachgewiesen. Die Konzentration der Arylisoprenoide sowie das  $\delta^{13}C$ -Isotopensignal des organischen Materials und des Karbonats zeigen alle einen kovarianten Verlauf zur Meeresspiegelkurve. Die negative Isotopen-Exkursion in der *exaratum*-Subzone lässt sich durch eine über längere Zeit in der photischen Zone liegende Redoxgrenze erklären, unter welcher sich isotopisch leichtes  $CO_2$  aus dem Recycling von organischem Material anreichern konnte.

Erstmals konnten neben sulfatreduzierenden Bakterien durch langkettige Isoprenoide (*i-C*<sub>22</sub>, *i-C*<sub>23</sub>, PMI und Squalan) auch methanogene Archaeobakterien im Posidonienschiefer von Südwestdeutschland identifiziert werden. Das Zusammenwirken methanoxidierender und sulfatreduzierender Bakterien im Bereich der anaeroben Methanoxidations-Zone führte zu einer Zunahme der Alkalinität im Porenwasser, die eine Fällung von Karbonat zur Folge hatte. Leichte  $\delta^{13}C_{Karb}$ -Werte im Unteren Stein bis zu -11 ‰ belegen, dass bei der Ausfällung der Karbonate durch mikrobielle Methanoxidation entstandenes  $CO_2$  beteiligt war.

Weitere steuernde Faktoren für den Ablagerungsraum sind neben der Meeresspiegelentwicklung die paläogeographische und klimatische Rahmensituation. Ein Passat/Monsun-Zirkulationssystem verursachte einen saisonalen Wechsel von sommerlichen Monsunregen und winterlichen Trockenperioden. Es stellte sich im Nordsommer eine ästuarine Zirkulation mit einer positiven Wasserbilanz und leicht erniedrigter Salinität im Oberflächenwasser ein. Im Nordwinter herrschte dagegen eine antiästuarine Zirkulation mit negativer Wasserbilanz vor. Während des Sommers existierte eine saline Schichtung der Wassersäule und eine Redoxgrenze, die zeitweise im Bereich der photischen Zone lag. Im Winter sank höher salines Oberflächenwasser aufgrund seiner höheren Dichte ab und führte zu einer Durchmischung des Wasserkörpers. Bei einem mittleren Meeresspiegel (*exaratum*-Subzone) führte die schwache antiästuarine Zirkulation zu keiner vollständigen Durchmischung des Wasserkörpers, so dass ganzjährig anoxische Bedingungen vorherrschten. Bei niedrigem Meeresspiegel der *tenuicostatum*-Zone sorgte Wind- und Wellenaktivität für eine Durchmischung des Wasserkörpers und verursachte so eine langfristige Sauerstoffverfügbarkeit am Boden.

## Abstract

High-resolution organic-geochemical data were collected from a composite section of the Lower Toarcian Posidonia Shale from the SW-German Dotternhausen area. Special emphasis was given to detailed investigation of organic matter composition by biomarker and stable-isotope analysis. The interdisciplinary approach combined geochemical, organic-geochemical, palaeoecological and sedimentological results of the Posidonia Shale. The subject of this study was to reconstruct the coupling of climatic and oceanographic factors to oxygen availability and thus the living conditions at the sediment/water interface and in the closely overlying waterbody of the epicontinental depositional environment suitable for black shale formation.

The organic material deposited during the *falciferum* and *bifrons* Zone is predominantly of marine origin (kerogen type II) and is mainly derived from phytoplanktonic organisms. By contrast, the marls of the *tenuicostatum* Zone are marked by a increased portion of terrestrial organic material (kerogen type II-III).

The sequence stratigraphic development of the sea-level curve in the Posidonia Shale of SW-Germany, which can be derived from the  $C_{27}/C_{29}$ -sterane ratios as well as from sedimentological and palaeoecological observations, closely corresponds to changes of oxygen availability in the Posidonia shale sea. Redox parameters (e.g. Pr/Ph, (Pr + Ph)/(n-C<sub>17</sub> + n-C<sub>18</sub>)) and aryl isoprenoids ratios) and alkalinity parameters (e.g. diasterane/sterane and Ts/(Ts + Tm)) show a trend which corresponds to the 3<sup>rd</sup> order sea-level curve and exhibit a good correlation with the subordinated 4<sup>th</sup> order cycles. They reliably indicate the long-term fluctuations of the redox and pH conditions. Predominantly, dysoxic to anoxic conditions prevailed during the deposition of the black shales. Especially the sediments of the *exaratum* Subzone, which were deposited during a relative sea-level lowstand, point to extremely stagnant conditions inducing anoxia within the benthic environment. Nevertheless, short-termed benthic colonisation gives evidence for rapid fluctuations in oxygen availability.

Presence of green photoautotrophic sulfur bacteria (*Chlorobiaceae*), which points to photic zone anoxia in the depositional environment, was proven by aryl isoprenoid occurrence in all registered samples. The concentration of the aryl isoprenoids as well as the  $\delta^{13}C$  values in both organic matter and carbonates show a covariant trend to the sea-level curve. The negative isotope excursion during *exaratum* Subzone resulted from the recycling of isotopically light CO<sub>2</sub> derived from the mineralisation of organic material. This CO<sub>2</sub> was accumulated below the redox boundary situated within the photic zone over a longer period of time.

Long chain isoprenoids (i-C<sub>22</sub>, i-C<sub>23</sub>, PMI and squalane) provide first evidence for archaea beside sulfate reducing bacteria in the Posidonia Shale of southwest Germany. Consortia of methane oxidizing and sulfate reducing bacteria within the range of the anaerobic methane oxidation zone caused an increase of alkalinity in the pore water, which resulted in carbonate precipitation. Light  $\delta^{13}C_{carb}$  values approaching -11 ‰ in the 'Unterer Stein' (*exaratum* Subzone) prove that isotopically very light CO<sub>2</sub> derived from microbial methane oxidation was incorporated into diagenetic carbonates.

Apart from the sea-level changes, further controlling factors for the depositional environment are palaeogeography and climate. A trade-wind/monsoon circulation system caused a seasonal change of summer monsoon rains and winter dry periods. During the northern hemisphere summer, an estuarine circulation with a positive water balance and surface water with slightly reduced salinity was established. By contrast, an anti-estuarine circulation with negative water balance prevailed during the north winter. In summer, a density-stratified water body existed and a redox boundary was occasionally situated closely to the photic zone. Surface water of slightly increased salinity and higher density sank to the bottom and led to a mixing of the water body in winter. During an intermediate sea-level stand (*exaratum* Subzone), the weak anti-estuarine circulation was unable to mix the water column and caused anoxic conditions during the whole year. At times of low sea-level stand (*tenuicostatum* Zone), a wind and wave induced mixing of the water column caused long-term oxic conditions in the benthic environment.

## Abkürzungsverzeichnis

---

AIP	Arylisoprenoid-Verhältnis
ASE	Accelerated Solvent Extractor (beschleunigte Lösungsmittlextraktion)
<i>Bb</i>	<i>Bositra buchi</i> -Assoziation
<i>BB</i>	Bioturbation + Benthosfauna
<i>BH</i>	Bioturbationshorizonte
$C_{\text{ges}}$	Gesamtkohlenstoff
$C_{\text{org}}$	organischer Kohlenstoff
$[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$	Konzentration der im Wasser gelösten $\text{CO}_2$ -Spezies
$\text{CO}_2(\text{atm})$	$\text{CO}_2$ der Atmosphäre
CPI	Carbon Preference Index
$\delta^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}$ : $^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis in ‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ali}}$	Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope $^{13}\text{C}$ zu $^{12}\text{C}$ der Aliphatenfraktion
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Aro}}$	Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope $^{13}\text{C}$ zu $^{12}\text{C}$ der Aromatenfraktion
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$	$\delta^{13}\text{C}$ -Werte des karbonatischen Kohlenstoffs
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	$\delta^{13}\text{C}$ des organischen Kohlenstoffs
$\delta^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}$ : $^{18}\text{O}$ -Isotopenverhältnis in ‰
DCM	Dichlormethan
DIC	dissolved inorganic carbon (gelöster anorganischer Kohlenstoff bestehend aus $\text{CO}_2(\text{aq})$ , $\text{HCO}_3^-$ und $\text{CO}_3^{2-}$ )
<i>Dp</i>	<i>Discina papyracea</i> -Assoziation
Eh	Reduktionspotenzial
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HH	Homohopane
HI	hydrogen index (Wasserstoff-Index)
HST	highstand systems tract
i- $\text{C}_x$	geradkettige Isoprenoidalkane mit x Kohlenstoffatomen
IRM-GC-MS	ion ratio monitoring Gaschromatographie-Massenspektrometrie
<i>jM</i>	juvenile Muscheln
<i>kBf</i>	keine Benthosfauna
LST	lowstand systems tract
m/z	Massen/Ladungs-Verhältnis
mfz	maximum flooding zone
MPLC	Medium-Pressure-Liquid-Chromatography (Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie)
MS	Massenspektrometrie
<i>Ms</i>	<i>Meleagrinella substriata</i> -Assoziation
MW	Mittelwert
N	Stickstoff
n- $\text{C}_x$	n-Alkan mit x Kohlenstoffatomen
NSO	Stickstoff-Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, Fraktion der Heterokomponenten
OAE	oceanic anoxic event
OEP	Odd over Even Preference
OI	oxygen index (Sauerstoff-Index)
OM	organisches Material
OSC	organic sulphur compounds
<i>Pd</i>	<i>Pseudomytiloides dubius</i> -Assoziation

<i>Pd/Dd</i>	<i>Pseudomytiloides/Discina</i> -Assoziation
PDB	<b>P</b> ee <b>D</b> ee <b>B</b> elemnite
Ph	<b>Ph</b> ytan
PI	<b>p</b> roduction <b>i</b> ndex (Produktions-Index)
PMI	2,6,10,15,19- <b>P</b> entamethylicosan
Pr	<b>P</b> ristan
PZA	<b>p</b> hotic <b>z</b> one <b>a</b> noxia
REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
RIC	<b>r</b> econstructed <b>i</b> on <b>c</b> urrent (rekonstruierter Totalionenstrom)
Rr	Vitrinitreflexion
S <sub>ges</sub>	Gesamtschwefel
SIM	<b>S</b> ingle <b>I</b> on <b>M</b> onitoring (Einzelionen-Modus)
TADS	triaromatische <b>D</b> inosteroide
TAS	triaromatischen <b>S</b> teroide
TC	<b>T</b> otal <b>C</b> arbon (Gesamtkohlenstoff)
TIC	<b>T</b> otal <b>I</b> norganic <b>C</b> arbon (anorganischer Kohlenstoff)
Tm	C <sub>27</sub> 17α(H)-Trisnorhopan
TOC	<b>t</b> otal <b>o</b> rganic <b>c</b> arbon (organischer Kohlenstoff)
TOC <sub>kfb</sub>	organischer Kohlenstoffgehalt bezogen auf karbonatfreie Gesteinsbasis
Ts	C <sub>27</sub> 18α(H)-Trisnorneohopan
TST	transgressive systems tract
US	<b>U</b> nterer <b>S</b> tein

# Inhaltsverzeichnis

---

Vorwort

Zusammenfassung/Abstract

Abkürzungsverzeichnis

<b>1 Einführung</b> .....	1
<b>1.1 Molekulare Geobiologie</b> .....	1
Organisches Material in Sedimenten .....	1
<b>1.2 Molekulare Taphonomie</b> .....	2
<b>1.3 Problemstellung und Zielsetzung</b> .....	3
<b>1.4 Geologischer und geographischer Rahmen</b> .....	4
1.4.1 Paläogeographie .....	5
1.4.2 Gliederung und Profilbeschreibung des Posidonienschiefers .....	5
1.4.3 Faziesbereiche .....	7
1.4.4 Sequenzstratigraphische Zuordnung des Unteren Toarciums von Südwestdeutschland .....	7
<b>2 Methodik</b> .....	11
<b>2.1 Probennahme und Datenerhebung</b> .....	11
<b>2.2 Arbeitsgang und Analysenüberblick</b> .....	11
<b>2.3 Elementaranalytik</b> .....	11
<b>2.4 Rock Eval-Pyrolyse</b> .....	12
<b>2.5 Extraktion des organischen Materials</b> .....	13
<b>2.6 Fraktionierung von Kohlenwasserstoffgruppen</b> .....	13
<b>2.7 Gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)</b> .....	14
<b>2.8 Isotopengeochemie</b> .....	14
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Analysen .....	14
<b>3 Ergebnisse</b> .....	15
<b>3.1 Elementaranalyse</b> .....	15
Karbonatgehalt (TIC) .....	15
Organischer Kohlenstoff (TOC, $\text{C}_{\text{org}}$ ) .....	15
Schwefel (S) .....	15
Stickstoff (N) .....	15
<b>3.2 Kohlenstoffisotopie des organischen Materials (<math>\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}</math>) und des Karbonats (<math>\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}</math>)</b> .....	18
$\delta^{13}\text{C}$ des organischen Materials .....	18
$\delta^{13}\text{C}$ des Karbonats .....	18
<b>3.3 Organisch-geochemische Analysen</b> .....	18
3.3.1 Rock Eval-Pyrolyse.....	18
3.3.2 Extraktausbeute .....	20
3.3.3 Stoffgruppenzusammensetzung des organischen Materials.....	21
3.3.4 Aliphatische Kohlenwasserstoffe .....	21
Azyklische Alkane .....	21
n-Alkane .....	21
Isoprenoide .....	24
Zyklische Alkane.....	27
Triterpanoide .....	27

Trizyklische Terpanoide .....	27
Pentazyklische Terpanoide (Hopane) .....	27
Sterane .....	31
3.3.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe .....	33
Arylisoprenoide .....	33
Triaromatische Steroide .....	36
Diaromatische Diterpenoide .....	39
<b>4 Diskussion .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1 Ursprung und Erhaltung des primären organischen Materials .....</b>	<b>40</b>
4.1.1 Herkunft der Lipide .....	40
4.1.2 Erhaltung des organischen Materials .....	41
4.1.3 Zusammensetzung des organischen Materials als Proxi für die Meeresspiegelentwicklung .....	43
4.1.4 Salinität .....	45
<b>4.2 Redoxbedingungen .....</b>	<b>51</b>
4.2.1 Sedimentologische und palökologische Hinweise .....	51
4.2.2 Molekulare Redoxparameter .....	52
Pristan und Phytan .....	53
4.2.3 Entwicklung euxinischer Bedingungen im Verlauf der unteren und mittleren <i>falciferum</i> -Zone .....	56
Molekulare Fossilien anoxigener photoautotropher Bakterien .....	56
CO <sub>2</sub> -Recycling Effekt .....	58
4.2.4 Molekulare Hinweise für anaerobe Methanoxidation durch Archaeobakterien .....	61
Anaerobe Methanoxidation in rezenten Sedimenten .....	61
4.2.5 Alkalinität des Porenwassers .....	65
4.2.6 Bakterielle Sulfatreduktion und Karbonatfällung .....	66
4.2.7 Auswirkungen der Ablagerungsbedingungen auf die Verteilung der Hopane im Posidonien- schiefer .....	69
4.2.8 Vergleich der molekular-geochemischen mit den palökologischen Daten .....	73
<b>4.3 Ablagerungsmodell .....</b>	<b>75</b>
4.3.1 Synthese der organo-geochemischen, geochemischen, sedimentologischen und palökologischen Ergebnisse .....	75
<b>5 Schlussfolgerung und Ausblick .....</b>	<b>80</b>
<b>6 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>82</b>
<b>7 Anhang .....</b>	<b>94</b>
<b>7.1 Tabellarische Auflistung der Analysenergebnisse .....</b>	<b>94</b>
<b>7.2 Molekülstrukturen .....</b>	<b>108</b>

## Lebenslauf



Die Ozeane spielen für die Stabilität des Klimas eine bedeutende Rolle, besonders als dauerhafte Speicher für das Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), das nach dem Wasserdampf das wichtigste Treibhausgas der Erdatmosphäre ist. Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) durch den Menschen werden die natürlichen Schwankungen des atmosphärischen Kohlendioxids ( $\text{CO}_2(\text{atm})$ ) überlagert. Eine Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration kann mit einer Temperaturzunahme der Erdatmosphäre verbunden sein und in der nahen Zukunft zu Klimaveränderungen führen (z.B. HAY et al., 1997).

Die  $\text{CO}_2$ -Menge in der Atmosphäre hat sich im Verlauf der Erdgeschichte mehrfach stark verändert. Aufgrund der hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen herrschte im Mesozoikum ein überwiegend ausgeglichenes Treibhausklima. Im Jura beispielsweise überstiegen die  $\text{CO}_2(\text{atm})$ -Konzentrationen die heutigen Gehalte um ein Vielfaches. Manche Autoren gehen von einer ca. 4-fachen  $\text{CO}_2$ -Anreicherung (BERNER, 1991, 1992, 1994; MCELWAIN & CHALONER, 1996), andere sogar von einer 6- bis 12-fachen Konzentration aus (CERLING, 1991). Für die Kreide werden im Vergleich zu heute etwa doppelt so hohe  $\text{CO}_2(\text{atm})$ -Gehalte angenommen (BERNER, 1994; RAU et al., 1989). Eine Vorhersage der möglichen Klimaveränderungen ist schwierig. Setzt sich der Trend hin zu steigenden atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Werten fort, dann ist es wahrscheinlich, dass sich unser heutiges „Icehouse“-Klima in ein „Greenhouse“-Klima verwandelt. Aus diesem Grund kommt der Erforschung solcher Greenhouse-Klimasysteme aus vergangener Zeit und dem komplexen Kohlenstoffkreislauf eine besondere Bedeutung zu.

## 1.1 Molekulare Geobiologie

Das sedimentäre organische Material enthält eine Reihe unterschiedlicher Indikatoren, die zur Rekonstruktion der verschiedenen marinen Geoökosysteme verwendet werden können und die damit dazu beitragen, die Zusammenhänge zwischen Klimageschehen und geo-biologischen Prozessen zu verstehen. Sowohl die Produktion als auch die Erhaltung des organischen Materials sind von Umweltveränderungen betroffen. Organisch-geochemische Untersuchungen helfen bei der näheren Charakterisierung des organischen Materials, das sich in den verschiedenen Environments hinsichtlich seiner Menge, Herkunft und Zusammensetzung deutlich unterscheidet.

### Organisches Material in Sedimenten

Der Transport von Kohlenstoff aus dem Oberflächenwasser zum Meeresboden ist ein zentraler Prozess im globalen

Stoffkreislauf. Dieser Transport bewirkt Veränderungen im Chemismus des Ozeanwassers und der Atmosphäre, versorgt die am Meeresboden lebenden Organismen mit Nahrung und fixiert Umweltsignale im Sediment. Bis der Kohlenstoff und die mit ihm assoziierten biogenen Verbindungen den Meeresboden erreichen und Teil der Geosphäre werden, wirken unterschiedliche physikalische, chemische und geologische Prozesse auf ihn ein. Dabei werden verschiedenste Informationen im Sediment gespeichert. So können marine Sedimente, die reich an organischem Kohlenstoff sind, als „Archive“ für fossile Umweltbedingungen betrachtet und zur Rekonstruktion paläozeanographischer und paläoklimatischer Bedingungen herangezogen werden.

Täglich werden riesige Mengen organischen Materials (OM) von Primärproduzenten wie Algen oder photo- und chemoautotrophen Bakterien produziert. Man nimmt an, dass in den Weltmeeren gegenwärtig pro Jahr  $20\text{-}30 \cdot 10^9$  t Kohlenstoff durch die Photosynthese des Phytoplanktons gebunden werden (BERGER, 1989). In marinen Ökosystemen ist die phototrophe Primärproduktion durch die Eindringtiefe des Lichtes in den Wasserkörper beschränkt. Der Bereich des Wassers, in dem die Lichtintensität für die Photosynthese ausreicht, wird als photische Zone bezeichnet und reicht im offenen Ozean im allgemeinen bis in eine Tiefe von 150 m. Zusätzlich wird das Wachstum der Organismen durch die Verfügbarkeit von Nährstoffen, sowie von der Temperatur und der Ionenkonzentration (Salinität) des Wassers bestimmt. Zu den produktivsten Bereichen in den Ozeanen gehören heute die Upwelling-Gebiete entlang der Westküste Afrikas sowie Nord- und Südamerikas. Weitere Bereiche mit hoher Primärproduktion sind z.B. Kontinentalschelfbereiche, epikontinentale Flachmeere, Küstenbereiche und Seen. Der größte Teil des in der photischen Zone produzierten OM (ca. 95 %) wird bereits im Oberflächenwasser durch heterotrophe Organismen wieder verwertet. In Abhängigkeit von der Wassertiefe erreicht nur ein sehr geringer Anteil den Meeresboden. Die Nährstoffversorgung aus der Wassersäule führt zu einer Stimulation benthischer Organismenaktivität, die das OM weiter modifiziert und abbaut. Nur ein kleiner Rest von 0,1 - 1 % (DE LEEUW et al., 1995) wird Bestandteil des Sediments.

Die natürlichen Variationen der Umweltbedingungen beeinflussen die mikrobiellen Abbauprozesse im Sediment, wodurch das Ergebnis der Umwandlung des OM beträchtliche Unterschiede aufweisen kann. Ein kritischer Faktor ist die Sauerstoffverfügbarkeit. Unter oxidierenden Bedingungen erfolgt die Mineralisierung des organischen Materials sehr schnell. Deshalb hat die Position der Redoxgrenze oder Redoxsprungschicht (Grenzbereich zwischen

oxischen und anoxischen Bedingungen) für die Diagenese des OM in Sedimenten besondere Bedeutung. Sie ist durch eine starke Änderung im Redoxpotenzial gekennzeichnet, das im wesentlichen durch mikrobielle Oxidations- und Reduktionsprozesse bestimmt wird. Lage und Ausdehnung der Sprungschicht sind daher unmittelbarer Ausdruck der mikrobiellen Aktivität. Redoxgrenzen können sich unter stagnierenden Bedingungen sowohl in der Wassersäule als auch im Sediment ausbilden (KÖSTER, 1993).

Die Bildungsverhältnisse und Ablagerungsbedingungen für organisch reiche, fossile Sedimente (Sapropel, Schwarzschiefer, allgemein Erdölmuttergesteine) sind vielfältig und von verschiedenen steuernden Faktoren abhängig. Die Gewichtung der einzelnen Faktoren ist dabei für die jeweiligen Ablagerungsräume unterschiedlich. Längere Zeit ging man davon aus, dass hohe TOC-Gehalte in Sedimenten auf anoxische Bedingungen am Boden und in der Wassersäule (DEMAISON & MOORE, 1980) zurückzuführen sind. Andere Autoren (PEDERSEN & CALVERT, 1990; CALVERT et al., 1991, 1992) vertreten hingegen die Ansicht, eine gesteigerte Primärproduktion im Oberflächenwasser sei ausschlaggebend für eine TOC-Anreicherung im Sediment.

## 1.2 Molekulare Taphonomie

Der Kohlenstoff ist in lebenden Organismen im wesentlichen in vier chemischen Stoffklassen gebunden. Die drei wichtigsten Klassen sind die Proteine, die Kohlehydrate und die Lipide. Höhere Pflanzen enthalten zusätzlich Lignin. Im allgemeinen wird durch Mikroorganismen die Konzentration aller Verbindungsklassen reduziert. Wasserlösliche organische Makromoleküle, die leicht durch Hydrolyse in ihre wasserlöslichen Monomere gespalten werden können, haben ein geringes Erhaltungspotenzial. Dagegen werden wasserunlösliche Verbindungen und hydrolyseresistente Makromoleküle selektiv im sedimentären OM angereichert. So sind Kohlenhydrate und Proteine weniger stabil und werden während der Diagenese fast vollständig reduziert. Die resistenteren Lipide und Lignine hingegen bleiben zum Teil in ihrer ursprünglichen Form oder nur geringfügig verändert im Sediment erhalten.

Sedimentäres OM besteht am Ende der Diagenese aus durchschnittlich 95 % Kerogen. Als Kerogen wird der Teil des OM bezeichnet, der in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. In der klassischen Theorie von TISSOT & WELTE (1984) wird angenommen, dass Kerogen größtenteils aus Makromolekülen besteht, die durch zufällige Polymerisation und Kondensation teilweise zersetzter Biopolymere (Polysaccharide, Proteine) entstanden sind. Die Entdeckung resistenter, nicht hydrolysierbarer Biomakromoleküle innerhalb von Pflanzenkultikeln und Algenzellwänden (NIP et al., 1986; LARGEAU et

al., 1986; GOTH et al., 1988) führte zu einer Neubewertung des klassischen Modells (TEGELAAR et al., 1989). Darin wird die selektive Erhaltung von Biopolymeren hervorgehoben. Das Kerogen besteht demnach aus einer Mischung beständiger, z.T. geringfügig veränderter Biomakromoleküle. Obschon diese Verbindungen nur einen geringen Beitrag zum Aufbau in den Organismen leisten, werden diese stabileren Moleküle gegenüber weniger resistenten Biopolymeren angereichert. Um die makromolekularen Bestandteile untersuchen zu können, müssen diese durch eine gesteuerte chemische oder thermische Zersetzung (Pyrolyse) in charakteristische Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht überführt werden. Diese Komponenten können dann mittels GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) analysiert werden.

Eine relativ kleine Menge des OM von etwa 5 % besteht aus Bitumen. Dabei handelt es sich um den in organischen Lösungsmitteln (z.B. Methanol, Dichlormethan, Hexan) löslichen Teil. Das Bitumen besteht überwiegend aus Verbindungen, die den Lipiden zugeordnet werden können. Diese Verbindungen unterliegen während der Sedimentation, der Dia- und der Katagenese systematisch-strukturellen Umformungen, die das Kohlenstoffgerüst mehr oder weniger stark verändern. Trotzdem können diese Verbindungen aufgrund des molekularen Grundgerüsts eindeutig auf biologische Vorläuferverbindungen bestimmter Organismen zurückgeführt werden. Sie werden deshalb als geochemische Fossilien oder Biomarker bezeichnet (EGLINGTON et al., 1964; EGLINGTON & CALVIN, 1967; TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS 1993; HUNT, 1996; PETERS & MOLDOWAN, 1993). Im Laufe der Diagenese werden bestimmte funktionelle Gruppen entweder reduziert (d.h. ungesättigte Verbindungen werden hydriert und in aliphatische Kohlenwasserstoffe überführt) oder aromatisiert. Dabei kommt es zu einer Dehydrierung innerhalb bestehender Ringsysteme. Obwohl viele Biomarker in fossilen Sedimenten chemotaxonomisch sehr bedeutsam sind, ist die Konzentration eines Biomarkers im Sediment nicht notwendigerweise ein quantitatives Abbild des Beitrags, den ein Organismus zum organischen Material geleistet hat (SINNINGHE DAMSTÉ & SCHOUTEN, 1997). Biomarker bestimmen ihre Beziehung zu anderen Molekülen und Ionen und damit ihre selektive Erhaltung während der Diagenese durch die verschiedenen Molekülstrukturen sowie bestimmte funktionelle Gruppen (z.B. Doppelbindungen und Carbonyl-Gruppen). Je nach Ablagerungsmilieu können während der frühen Diagenese ungesättigte Verbindungen mit reduziertem anorganischem Schwefel reagieren und zur Bildung schwefelreicher Makromoleküle führen (z.B. SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989b; SINNINGHE DAMSTÉ & DE LEEUW, 1990). Ein Teil der Biomarker wird so zumindest zeitweise in die Struktur des Kerogens eingebunden und ist somit der Extraktion unzugänglich.

### 1.3 Problemstellung und Zielsetzung

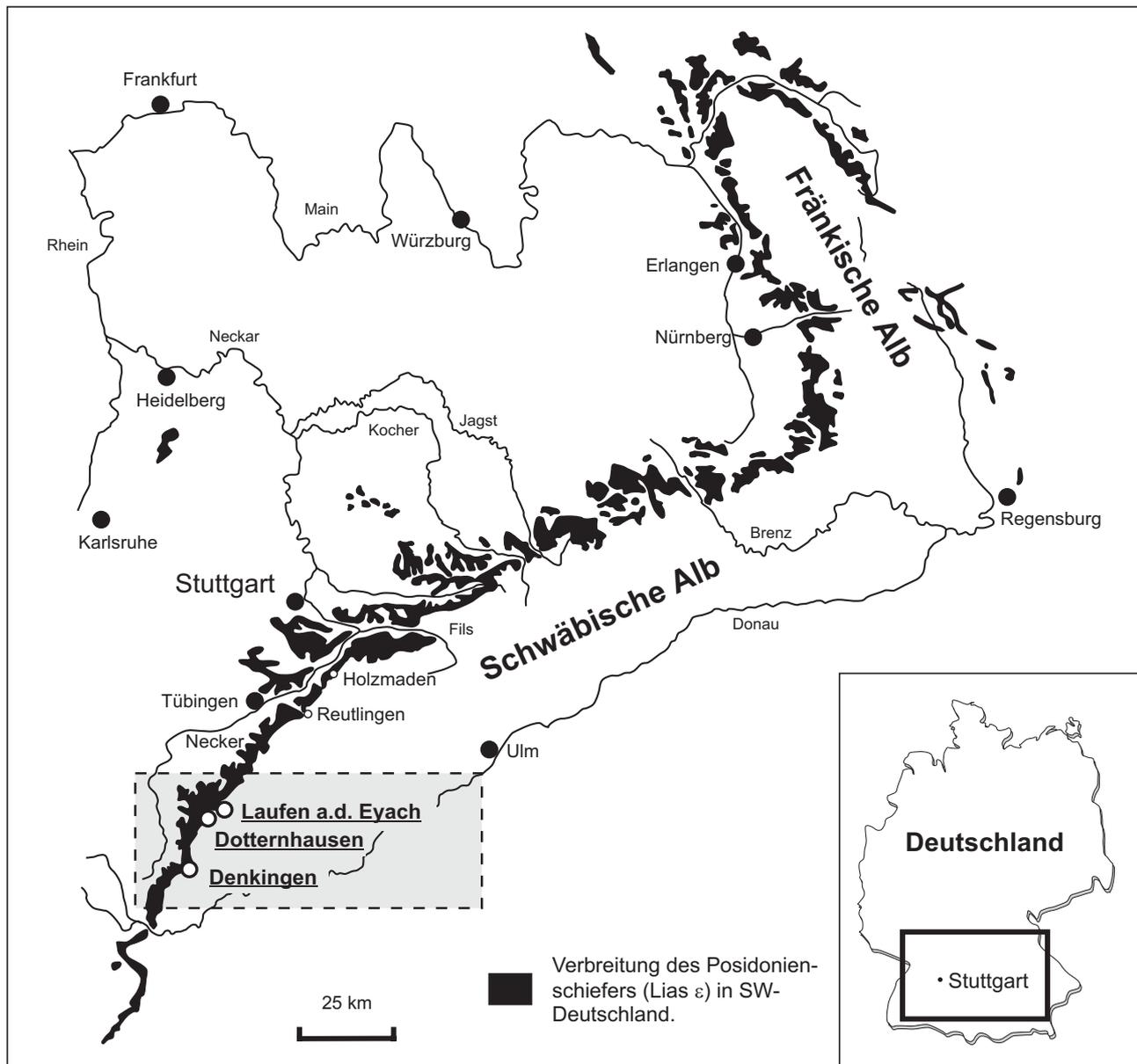
Sehr häufig entstanden Schwarzschiefer (bituminöse Tonsteine) während klimatischer Greenhouse-Perioden. Dabei handelt es sich um Zeiträume mit relativ hohen globalen Durchschnittstemperaturen, längerfristig ansteigendem Meeresspiegel (2. Ordnung) und geringem Temperaturgradienten zwischen den Polen und dem Äquator. Bekannte Beispiele dafür sind die in den jurassischen Epikontinentalmeeren West- und Mitteleuropas entstandene Schwarzschiefer. Sie erreichen eine besonders weite Verbreitung im Unteren Toarcium (Lias  $\epsilon$ ) und stehen seit Anfang des 19. Jahrhunderts immer wieder im Mittelpunkt des geowissenschaftlichen Interesses. Damit zählen sie inzwischen zu den am besten untersuchten mesozoischen Gesteinen. Aufgrund der einzigartig gut erhaltenen Fossilien erlangte der Posidonienschiefer schon früh weltweite Beachtung. Überreste von Vertebraten und Invertebraten sind teilweise in einem so guten Zustand, dass noch heute die Umriss von Weichteilen erkennbar sind. Einen umfangreichen historischen Überblick geben URLICHS et al. (1994) und OSCHMANN (1995).

In den vergangenen Jahren erforschten zahlreiche Autoren die Entstehungsbedingungen des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. Für die bisher aufgestellten Modelle zur Rekonstruktion der Ablagerungsbedingungen wurden die Erkenntnisse palökologischer (z.B. POMPECKJ, 1901; HAUFF, 1921; KAUFMAN, 1978, 1981; SEILACHER, 1980, 1982; PRAUSS & RIEGEL, 1989; PRAUSS et al., 1991; RÖHL, 1998), isotope-geochemischer (KÜSPERT, 1982, 1983; MOLDOWAN et al., 1986; SCHMID-RÖHL, 1999; SCHOUTEN et al., 2000) und molekular-geochemischer (Küspert, 1982, 1983; MOLDOWAN et al., 1986; VAN KAAM-PETERS, 1997) Untersuchungen herangezogen. Die weltweite Verbreitung der bituminösen Fazies in den Epikontinentalmeeren und der Tethysrand-Region während des Unteren Toarciums wird seit einiger Zeit als Folge eines globalen anoxischen Ereignisses (oceanic anoxic event; OAE) erklärt (JENKYN, 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON, 1986, 1997; JENKYN et al., 2001). Diese Annahme beruht auf einem deutlichen Wechsel des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Isotopen-Signals in der oberen *exeratum*-Subzone zu schwereren Werten hin. Entsprechend dem kreidezeitlichen Cenoman-Turon OAE (SCHLANGER et al., 1987; ARTHUR et al., 1988) wird die positive Isotopenexkursion dahingehend interpretiert, dass große Mengen an organischem Material dem aeroben bakteriellen Abbau entgehen und im Sediment eingebettet werden konnten. Durch die hohe Erhaltungsrate von organischem Material wurde dem Ozean leichtes  $^{12}\text{C}$  entzogen. Das verbleibende ozeanische Kohlenstoffreservoir reichernte sich mit  $^{13}\text{C}$  an, welches bei der Photosynthese und Karbonatfällung eingebaut wurde. Das ursprüngliche Modell von JENKYN (1985, 1988)

sieht die Hauptursache für die Schwarzschiefer-Genese im Unteren Toarcium in der Verlagerung der Sauerstoff-Minimum-Zone im Verlauf der Transgression aus dem Ozean in die epikontinentalen Becken hinein. Organisch-geochemische Studien belegen hingegen, dass die Gründe für die Schwarzschiefergenese von regionalen Steuerungsfaktoren abhängig ist (FARRIMOND et al., 1989, 1994; HOLLANDER et al., 1991; VAN KAAM-PETERS, 1997; SCHOUTEN et al., 2000). In Südwestdeutschland, dem Pariser Becken und in England weisen organisch als auch anorganischer Kohlenstoff eine negative Isotopenexkursion in der unteren *falciferum*-Zone auf. In vielen Fällen ist der Trend zu den leichten Isotopenwerten deutlicher ausgeprägt als die nachfolgende positive Exkursion, die letztlich nur als eine Rückkehr zu den Ausgangswerten zu betrachten ist. Um die ausgeprägte negative Isotopenexkursion an der Basis der Schwarzschiefer-Fazies zu erklären, werden von HESSELBO et al. (2000) die Dissoziation von Methanhydraten aus dem Sediment angenommen. Ein vielversprechendes Modell, das die Ursachen für die Entstehung der Schwarzschiefer im Unteren Toarcium zu erklären versucht, wurde von SÆLEN et al. (1998, 2000) präsentiert. Die zu Grunde liegende Datenbasis weist jedoch - wie die meisten vorhergehenden Arbeiten mit organisch-geochemischem Schwerpunkt (KÜSPERT, 1982, 1983; MOLDOWAN et al., 1986; VAN KAAM-PETERS, 1997) - eine nur geringe stratigraphische Auflösung auf. Eine umfassende Synthese, die sowohl sedimentologische, palökologische, paläogeographische als auch isotope- und molekular-geochemische Untersuchungsmethoden integriert, wurde bisher nicht unternommen.

Der Posidonienschiefer von Südwestdeutschland wird seit vielen Jahrzehnten hinsichtlich verschiedener Themenschwerpunkte untersucht. Dabei konnten zwar Teilaspekte seiner Genese erklärt, jedoch zu keiner Synthese zusammengefasst werden. Deshalb wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 275 (*Klimagekoppelte Prozesse in meso- und känozoischen Geoökosystemen*) an der Universität Tübingen in einem neuen multidisziplinären Ansatz palökologische, sedimentologische (RÖHL, 1998) und geochemische Untersuchungen (SCHMID-RÖHL, 1999) an den Schwarzschiefern des Lias  $\epsilon$  in Südwestdeutschland unternommen. Innerhalb dieses Projektes liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit vornehmlich auf organisch-geochemischen und isotope-geochemischen Fragestellungen. Ziel dieses Projektes ist es, die Kopplung klimatischer und ozeanographischer Faktoren mit der Sauerstoffverfügbarkeit im Benthosmilieu der Schwarzschiefer zu untersuchen.

Im Vordergrund der Untersuchungen steht zunächst die detaillierte Charakterisierung und Beschreibung der Zusammensetzung des organischen Materials anhand von Biomarkern und stabilen Isotopen. Sie sollen Erkenntnisse



**Abbildung 1:** Geographische Lage der untersuchten Posidonienschiefer-Profile Südwestdeutschlands (nach URLICHS et al., 1994).

über die Kopplung von Primärproduktion im Oberflächenwasser und den Vorgängen am Meeresboden liefern. Die Korrelation der Biomarkerverteilung mit den faunistischen Daten soll zeigen, wie sich die Sauerstoffverfügbarkeit und damit die Lebensbedingungen am Meeresboden und in der nahen Wassersäule verändert haben. Frühere Arbeiten von MOLDOWAN et al. (1986) und einer Arbeitsgruppe des NIOZ um SINNINGHE DAMSTÉ (VAN KAAM-PETERS, 1997) wurden mit einer geringen stratigraphischen Auflösung am selben Profil durchgeführt. Die geringe Probendichte kann jedoch kurzfristige Änderungen im Ablagerungsmilieu nicht erfassen. Durch die hochauflösende Beprobung können Lücken gefüllt und der Verlauf einzelner Biomarker-Verhältnisse komplett abgebildet werden. Die bereits

von anderen Autoren für den Posidonienschiefer festgestellten Schwankungen etablierter molekularer Redoxparameter können dadurch ergänzt, miteinander verglichen und gegebenenfalls korrigiert werden.

Schließlich sollen die Ergebnisse der organischen Geochemie mit den neu gewonnenen Kenntnissen der sequenzstratigraphischen Analyse (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) kombiniert und in einem möglichst widerspruchsfreien Ablagerungsmodell integriert werden.

#### 1.4 Geologischer und geographischer Rahmen

Die bearbeiteten Proben stammen aus dem oberen Unterjura (Unteres Toarcium, Lias  $\epsilon$ ) in Südwestdeutschland.

Der Posidonienschiefer streicht dort in einem schmalen Streifen im nordwestlichen Vorland der Schwäbisch-Fränkischen Alb aus (Abbildung 1). Verglichen mit den liegenden und hangenden Schichten bildet er aufgrund seiner höheren Widerstandsfähigkeit gegenüber Verwitterung eine kleine Geländestufe und meist mehrere Kilometer breite Verebnungsflächen in der Schichtstufenlandschaft. Die Profilaufnahme und Beprobung erfolgte im Steinbruch und an einem Bohrkern der Firma ROHRBACH ZEMENT in Dotternhausen bei Balingen, ca. 45 km südwestlich von Tübingen. Des Weiteren wurden zwei im Tübinger Geologischen Institut zur Verfügung stehende BEB-Bohrkerne untersucht. Die Bohrkerne aus Denklingen (BEB 1012; 1978) und Laufen a.d. Eyach (BEB 1008; 1978) wurden etwa 15 km südsüdwestlich beziehungsweise 10 km östlich von Dotternhausen abgeteuft. Die geographische Lage der genannten Lokalitäten sind in einer Übersichtskarte dargestellt (Abbildung 1).

#### 1.4.1 Paläogeographie

Der Superkontinent Pangäa, in dem fast die gesamten Kontinentalgebiete vereint waren, entstand im Verlauf des ausgehenden Paläozoikums durch die Kollision von Gondwana und Laurussia. Er bestimmte mit seiner enormen Landmasse das Mesozoikum. Während der Trias und des Unteren Jura waren die Landmassen nahezu symmetrisch über die nördliche und südliche Hemisphäre verteilt (Abbildung 2A). Zwischen den beiden riesigen Festlandmassen Laurasia und Gondwana befand sich das europäische Epikontinentalmeer. Nach ZIEGLER (1982, 1983, 1988) lag dieser Bereich in den Subtropen zwischen 30° und 40° nördlicher Breite. Die paläogeographische Rahmensituation führte zur Ausbildung eines Mega-Monsunsystems (PARRISH, 1993), das Mitteleuropa einen kräftigen Südwest- beziehungsweise Nordost-Monsun bescherte (RÖHL et al., 2001). Aufgrund eisfreier Polkappen waren die Temperaturgradienten von den Polen zum Äquator gering, so dass sich im Unteren Jura ein überwiegend warmes und humides Klima entwickeln konnte.

Verstärkte tektonische Aktivitäten und Krustendehnungen im Bereich der späteren Riftzonen kündigten gegen Ende der Trias das bevorstehende Zerbrechen Pangäas an. Als Folge dieser größeren Plattenbewegungen entfernte sich Gondwana von Laurasia. In dem Maße, wie sich die beiden Kontinentalblöcke voneinander trennten, dehnte sich die Tethys über das Gebiet des heutigen Mittelmeeres nach Westen aus und überflutete große Teile Süd- und Mitteleuropas (Abbildung 2 B).

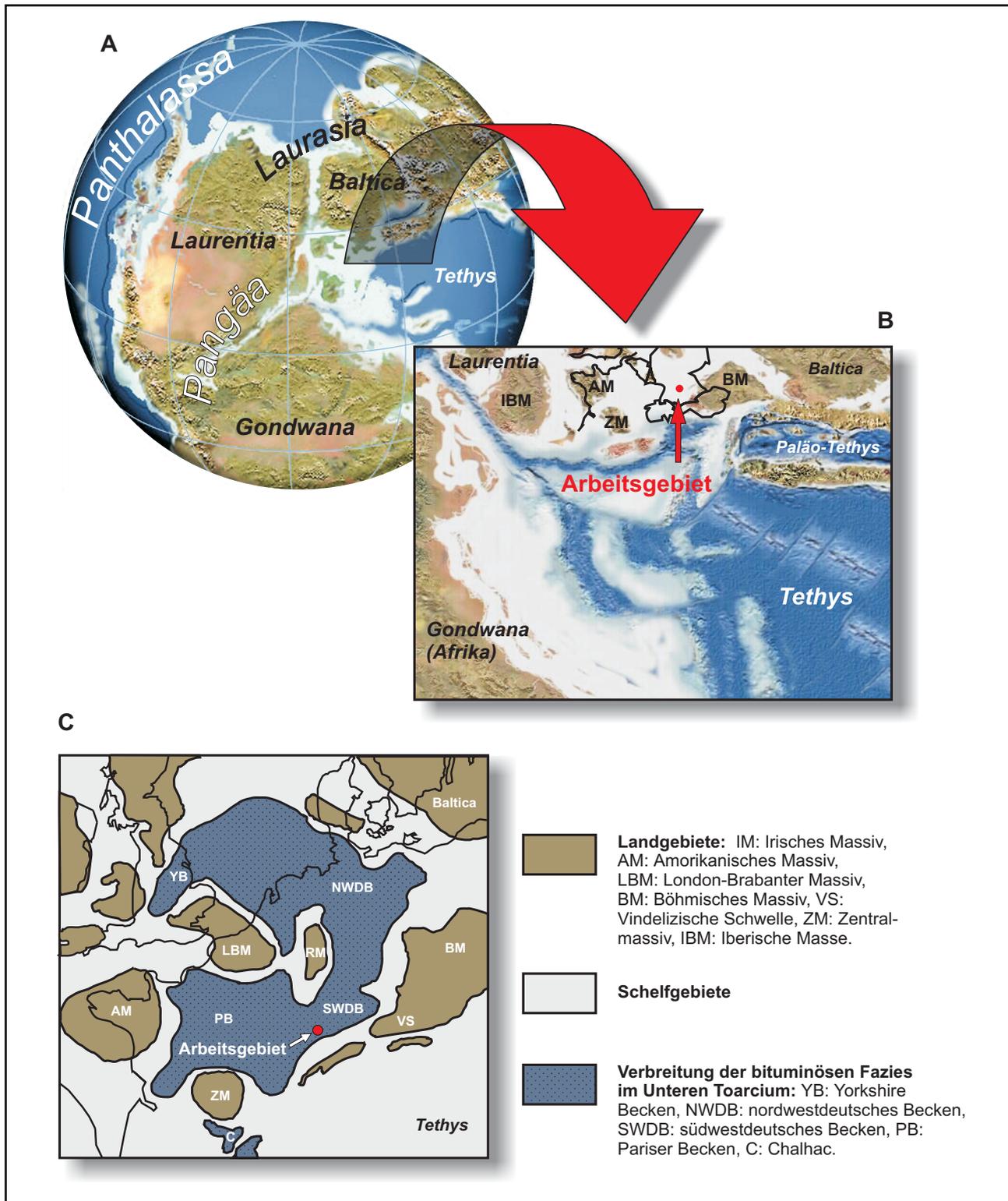
Im Unteren Toarcium ist eine der bedeutendsten Transgressionen (HALLAM, 1981, 2001; HAQ et al., 1988) des Juras zu verzeichnen, in deren Verlauf weite Teile der europäischen Schelfgebiete überflutet wurden (Abbildung 2 C).

Zum ersten Mal im Verlauf des Mesozoikum bildete sich im Sinemur eine Meeresverbindung zwischen der Arktis im Norden und der Tethys im Süden aus. Organisch reiche Sedimente wurden dabei in zahlreichen, relativ flachen Becken auf den europäischen Schelfgebieten und an den Kontinentalrändern im Tethysbereich abgelagert. Ihre maximale Verbreitung erreichten die Schwarzschiefer im Laufe der *falciferum*-Zone. Die wichtigsten Vorkommen sind heute beispielsweise die „Schistes Cartons“ in Frankreich (z.B. TISSOT et al., 1971; RIEGRAF, 1982), der „jet rock“ des Yorkshire-Becken (z.B. HALLAM, 1967) und der „Posidonienschiefer“ des nordwestdeutschen (z.B. LOH et al., 1986) und des südwestdeutschen Beckens. Weitere Vorkommen von Schwarzschiefern gleichen Alters sind außerhalb Europas auch aus Tunesien (GAUDANT et al., 1972), Marokko (GUEX, 1973), Kanada (HALL, 1984; STRONACH, 1984), Japan (TANABE, 1983, 1984, 1991), Madagaskar (BESAIRIE & COLLIGNON, 1972), Argentinien (GRÖSCHKE et al., 1989) und Alaska (MAGOON & CLAYPOOL, 1984; JENKYNS, 1988) bekannt.

Im südwestdeutschen Raum entwickelte sich ein flaches, inselreiches Schelfmeer, das durch die „Hessische Straße“, die sich zwischen dem Böhmischem und dem Rheinischen Massiv befand, mit dem nordwestdeutschen Becken in Verbindung stand. Zur Tethys im Süden bestand eine mehr oder weniger offene Meeresverbindung (RIEGRAF, 1985). In Richtung Westen stand eine Verbindung über die „Burgundische Pforte“ zum Pariser Becken offen. Das Rheinische Massiv im Nordwesten, die Alemannische Schwelle im Süden und die im Osten liegende Böhmisches Masse mit ihrer nach Südwesten vorspringenden Vindelizischen Halbinsel bildeten die Küstenlinien des epikontinentalen Flachmeeres Südwestdeutschlands (Abbildung 2 C).

#### 1.4.2 Gliederung und Profilbeschreibung des Posidonienschiefers

Die vorliegende Arbeit verwendet die lithostratigraphische Gliederung nach QUENSTEDT (1843, 1858) und die biostratigraphische nach RIEGRAF et al. (1984) bzw. RIEGRAF (1985). Für die weitere Unterteilung des Posidonienschiefers ist auch die stratigraphische Gliederung nach HAUFF (1921) gebräuchlich, die eine Kombination von römischen und arabischen Zahlen (I<sub>1</sub>-I<sub>3</sub>, II<sub>1</sub>-II<sub>11</sub>, und III) verwendet. Einzelne Leithorizonte tragen die alten Bezeichnungen der „Schieferbrecher“, die für den gesamten südwestdeutschen Raum Gültigkeit besitzen. Die folgende Profilbeschreibung basiert überwiegend auf den Arbeiten von RÖHL (1998) und SCHMID-RÖHL (1999). Abbildung 3 zeigt ein synthetisches, idealisiertes Komposit-Profil des Lias ε von Südwestdeutschland mit den für diese Arbeit bedeutsamen Einteilungen und Gliederungen sowie die Lage der bearbeiteten Proben im Profil. Eine Zusammenstellung und kurze



**Abbildung 2:** **A:** Globale paläogeographische Situation im Unteren Jura. Vor ca. 185 Millionen Jahre existierte noch der Superkontinent Pangäa. In ihm waren alle Kontinente zu einer Landmasse vereint (verändert nach BLAKEY, 2001). **B:** Die vergrößerte paläogeographische Rekonstruktion zeigt die ausgedehnte Verbreitung eines flachen Meeres in Mittel- und Südeuropa (verändert nach BLAKEY, 2001). **C:** Am Ende des Unteren Juras (Unteres Toarcium) entstanden auf den europäischen Schelfgebieten zahlreiche relativ flache Becken, in denen es zur Ablagerung organisch reicher Sedimente (Lias ε, Posidonienschiefer) kam (nach ZIEGLER, 1982).

Beschreibung aller bearbeiteten Proben ist in Tabelle 1 enthalten.

Das Untere Toarcium wird in drei Ammoniten-Zonen (*tenuicostatum*, *falciferum* und *bifrons*) und einige Subzonen (*paltum* bis *fibulatum*) unterteilt (RIEGRAF et al., 1984; RIEGRAF, 1985) (Abbildung 3). Die Basis des Lias  $\epsilon$  ist nur biostratigraphisch durch das Auftreten der Ammonitengattung *Dactyloceras* und das Verschwinden der Gattung *Pleuroceras* festgelegt. Der Posidonienschiefer besteht aus Mergeln und mergeligen Tonen, in die einige Kalkbänke zwischengeschaltet sind. Hellgraue, stark bioturbirte Mergel (Mudstones) mit einer diversen Makrobenthofauna (Blaugraue Mergel: I<sub>1</sub>; Aschgraue Mergel: I<sub>4</sub>) bilden die Basis des Lias  $\epsilon$ . Zwei geringmächtige Schwarzschieferhorizonte sind in diese Fazies im Bereich der oberen *paltum*- bzw. *clevelandicum*-Subzone eingeschaltet. Der untere Horizont wird als Tafelfleins (I<sub>2</sub>) bezeichnet, der zum Hangenden hin in einen Seegrasschiefer-Horizont (I<sub>3</sub>) übergeht. Eine zweite Seegrasschiefer-Lage ist im Hangenden in den Aschgrauen Mergeln (I<sub>4</sub>) eingeschaltet. Die Seegrasschiefer verdanken ihren Namen den Spurenfossilien *Chondrites*, die den Sedimenten ihr typisches seegrasähnliches Aussehen verleihen. Im oberen Teil der *semicelatum*-Subzone setzt mit den Schichtgliedern Koblenzer (II<sub>1</sub>), Hainzen (II<sub>2</sub>), Fleins (II<sub>3</sub>) eine kontinuierliche, deutlich laminierte, dunkle Schwarzschieferfazies (Ölschiefer) ein, die sich bis zur Subzonen-Grenze *elegans/falciferum* erstreckt. Neben dem lithofaziellen ist auch ein faunistischer Wechsel zu beobachten. Statt einer relativ diversen Benthofauna tritt eine auf nur wenige Horizonte beschränkte monotypische Benthobesiedelung auf. Zwischen Fleins (II<sub>1</sub>) und Unterem Stein (II<sub>3</sub>) treten deutlich laminierte Sedimente des Unteren Schiefers (II<sub>4</sub>) mit den höchsten TOC-Werten (SCHMID-RÖHL, 1999) innerhalb des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland auf. Der ebenfalls laminierte Untere Stein zeichnet sich durch seine stark variierende Mächtigkeit aus und ist im Aufschluss als lithostratigraphischer Leithorizont leicht zu erkennen. Die Steinplatte ist eine nichtlaminierte Kalkbank, die in den Mittleren Schiefer (II<sub>6</sub>, II<sub>7</sub>) eingeschaltet ist und besitzt im Gegensatz zum Oberen Stein, der dieses Schichtglied nach oben hin abschließt, keinen Leitwert. Die darüber folgenden Profilschnitte Oberer und Wilder Schiefer sind nur noch undeutlich laminiert. Das Profil wird nach oben mit einer als Hartgrund ausgebildeten Kalkbank (Fucoideengrenzbank) abgeschlossen. Die Fucoideengrenzbank bildet die Grenze zum Lias  $\zeta$  und ist im gesamten südwestdeutschen Raum diskontinuierlich ausgebildet (RIEGRAF, 1985).

### 1.4.3 Faziesbereiche

RÖHL (1988) und RÖHL et al. (2001) konnten unter Berücksichtigung der TOC-Gehalte, der Fazies und der Lamina-

tion der Sedimente (O'BRIEN, 1990; O'BRIEN & SLATT, 1990) drei verschiedene Faziestypen unterscheiden:

**Bioturbirte Mudstones**, wie die hellgrauen Mergel (Obere Blaugraue Mergel, I<sub>1</sub> und Aschgraue Mergel, I<sub>4</sub>) sind mit einer relativ diversen Benthofauna assoziiert und treten hauptsächlich innerhalb der *tenuicostatum*-Zone auf. Sie sind stark bioturbirt und weisen mit 0,5-1 % die geringsten TOC-Gehalte innerhalb des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland auf.

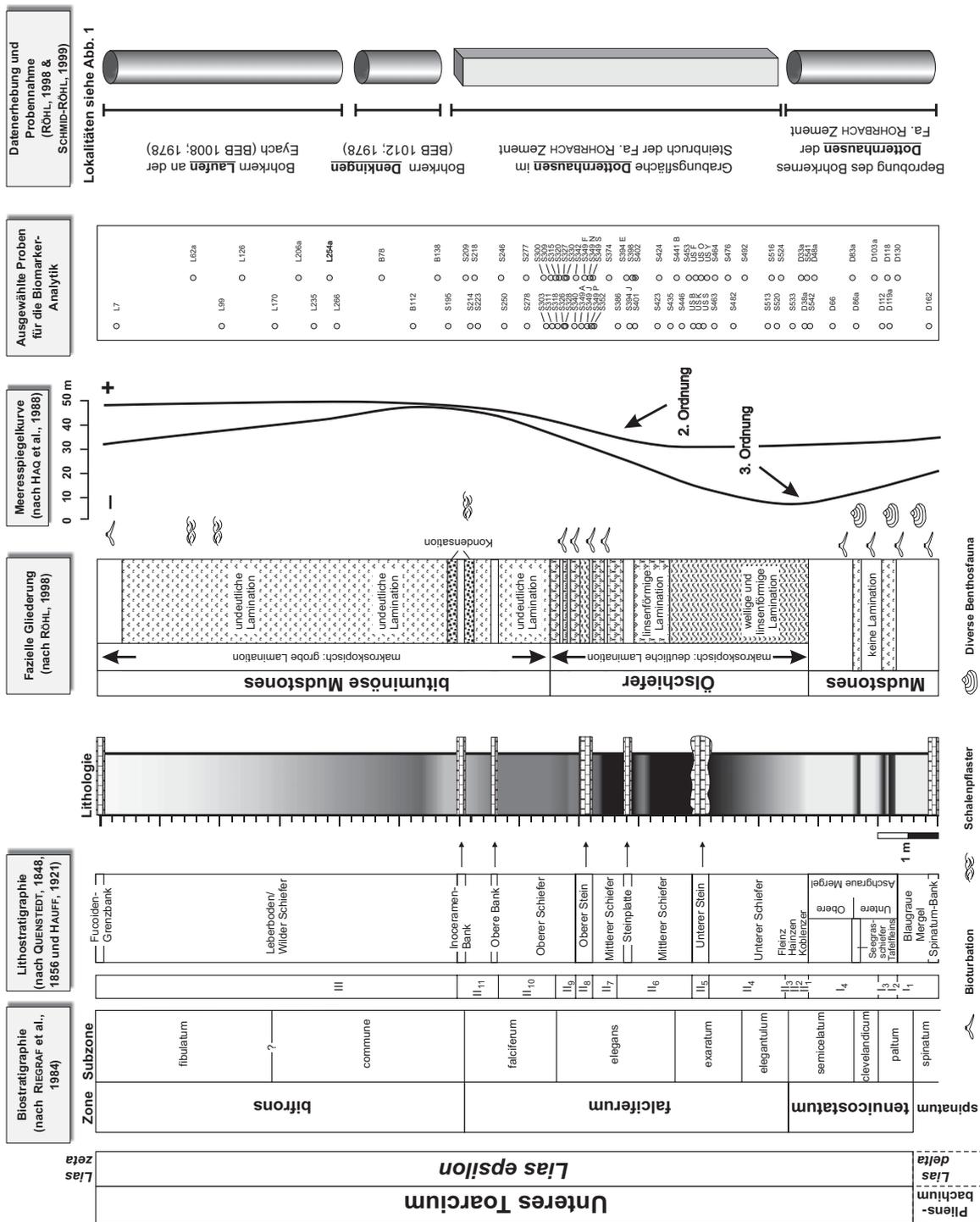
**Bituminöse Mudstones** beinhalten zwischen 1 und 10 % TOC und machen den größten Teil des Profils aus. Diese Fazies ist undeutlich, in Teilbereichen auch nicht laminiert und kommt ab der *falciferum*-Subzone bis zum Top des Profils vor. Sie setzt sich besonders aus Tonmineralen, Quarzkörnern, kompaktierten, karbonatreichen Peloiden (faecal pellets) und feindispers in der Matrix verteiltem organischem Material und Pyrit zusammen. Homogene Schalenpflaster, die überwiegend aus *Bositra buchi* bestehen, demonstrieren kurzzeitige epifaunale Besiedlungsphasen in der oberen *bifrons*-Zone. Stärker kondensierte Lagen im Bereich der Inoceramenbank wurden dagegen bevorzugt von der Muschel *Pseudomytiloides* besiedelt.

**Laminierte Ölschiefer** sind im wesentlichen auf die untere und mittlere *falciferum*-Zone (Unterer und Mittlerer Schiefer) beschränkt und sind mit mehr als 10 % TOC die am stärksten mit Bitumen angereicherten Gesteine. Sie sind deutlich makroskopisch und mikroskopisch laminiert und beinhalten keine Benthofauna. Im Gegensatz zu den bituminösen Mudstones dominieren in den Ölschiefen größere Coccolithen-reiche faecal pellets (> 1 mm), und *Tasmanales*-Algen (< 20  $\mu$ m) sind häufiger anzutreffen. Zahlreiche Horizonte mit Juvenilschalen sind aus dem Mittleren Schiefer zwischen Unterem und Oberem Stein anzutreffen. Sie belegen gescheiterte Besiedlungsversuche während kurzer Phasen der Sauerstoffverfügbarkeit am Meeresboden.

In die Ölschiefer-Fazies sind die karbonatischen Leithorizonte Unterer Stein und Oberer Stein eingeschaltet und wie diese deutlich laminiert. Diese Horizonte gehören per definitionem aufgrund ihrer vergleichsweise geringen TOC-Gehalte (< 2 %) zu den bituminösen Schiefen. Ihre geringen TOC-Gehalte lassen sich auf Verdünnungseffekte aufgrund eines höheren Karbonatanteils (> 80 %) zurückführen, der nicht nur durch eine erhöhte Primärproduktion sondern auch durch frühdigenetische Karbonatfällung verursacht worden ist.

### 1.4.4 Sequenzstratigraphische Zuordnung des Unteren Toarciums von Südwestdeutschland

Generell wird das Untere Toarcium mit einem maximalen globalen Meeresspiegelanstieg im Unteren Jura in Zusammenhang gebracht. Es wird angenommen, dass die Haupt-



**Abbildung 3:** Idealierte Profilabfolge und -gliederung des Unteren Toarcium von Südwestdeutschland unter Angabe der Probenhorizonte. Für die Biomarkeranalytik wurden 82 Proben ausgewählt. Aufgrund der Verwitterung und aus geländetechnischen Gründen im Bereich der Grabungsstelle wurden für die geochemischen Untersuchungen zusätzlich die BEB-Bohrkerne Denkingen und Laufen a.d. Eyach beprobt. Die eustatische Meeresspiegelentwicklung war ein Hauptsteuerfaktor im Posidonienschiefer-Meer und spiegelt sich in der Mikro- und Biofazies wider.

Tabelle 1: Liste der bearbeiteten Proben.

Ammoniten-Biosubzone	Probe	Teufe [cm]	Laminationstyp	Fauneninhalt	Sequenzstratigraphische Zuordnung	Sonstiges
<i>fibulatum</i>	L7	-172,4	keine Lamination	<i>BB</i>	○	
	L62a	-44,3	undeutliche Lamination	<i>Pd</i>	○	Dichte Schalenpflaster mit Muscheln
	L99	3,5	undeutliche Lamination	<i>Bb</i>	○	Dichte Schalenpflaster mit Muscheln
	L126	37,5	undeutliche Lamination	<i>Bb</i>	○	
	L170	92,2	undeutliche Lamination	<i>Bb</i>	○	
	L206a	131,9	undeutliche Lamination	<i>Bb</i>	○	Dichte Schalenpflaster mit Muscheln
<i>commune</i>	L235	157,4	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	○	
	L254a	183,5	undeutliche Lamination	<i>Pd</i>	○	
	L266	195,8	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	○	
	B78	270,6	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	○	
	B112	323,0	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	○	
	B138	363,9	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	○	
	S195	381,8	undeutliche Lamination	<i>jM+Pd</i>	◇	Konzentration phosphatischer Fischreste
	S209	411,0	undeutliche Lamination	<i>Pd/Dp</i>	◇	Schalenpflaster mit Muscheln; Kondensation
	S214	418,6	undeutliche Lamination	<i>Pd/Dp</i>	◇	Schalenpflaster mit Muscheln; Kondensation
	S218	425,7	undeutliche Lamination	<i>Pd/Dp</i>	◇	Schalenpflaster mit Muscheln; Kondensation
	S223	431,3	undeutliche Lamination	<i>Pd</i>	◇	
<i>falciferum</i>	S246	470,0	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	●	
	S250	475,5	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	●	
	S277	512,0	deutliche Lamination	<i>jM</i>	●	
	S278	513,5	deutliche Lamination	<i>jM</i>	●	
	S300	541,3	deutliche Lamination	<i>jM</i>	●	
	S303	545,4	deutliche Lamination	<i>jM</i>	●	
	S309	553,2	deutliche Lamination	<i>kBf</i>	●	
	S311	555,5	linsenförmige Lamination	<i>Bb</i>	●	
	S315	561,1	linsenförmige Lamination	<i>Bb</i>	●	
	S318	564,5	linsenförmige Lamination	<i>Bb</i>	●	
	S320	567,0	linsenförmige Lamination	<i>Bb</i>	●	
	S326	575,1	linsenförmige Lamination	<i>Bb</i>	●	
	S327	575,8	linsenförmige Lamination	<i>BB</i>	●	
	S328	577,6	linsenförmige Lamination	<i>BB</i>	●	
	S330	579,5	linsenförmige Lamination	<i>jM</i>	●	
	S340	592,6	linsenförmige Lamination	<i>kBf</i>	●	
	S342	595,2	keine Lamination	<i>BH</i>	●	
	S349 A	604,2	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	●	‘Oberer Stein’ Kalkbank
	S349 F	609,5	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	●	‘Oberer Stein’ Kalkbank
	S349 J	613,9	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	●	‘Oberer Stein’ Kalkbank
S349 N	618,8	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	●	‘Oberer Stein’ Kalkbank	
<i>elegans</i>	S349 P	620,5	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	●	‘Oberer Stein’ Kalkbank
	S349 S	623,5	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	●	‘Oberer Stein’ Kalkbank
	S352	625,5	keine Lamination	<i>BB</i>	★	
	S374	650,3	linsenförmige Lamination	<i>jM</i>	★	
	S386	665,2	linsenförmige Lamination	<i>kBf</i>	★	
	S394 E	679,5	keine Lamination	<i>kBf</i>	★	‘Steinplatte’ Kalkbank
	S394 J	684,5	keine Lamination	<i>kBf</i>	★	‘Steinplatte’ Kalkbank
	S398	689,5	linsenförmige Lamination	<i>kBf</i>	★	
	S401	693,5	linsenförmige Lamination	<i>jM</i>	★	
	S402	694,3	linsenförmige Lamination	<i>kBf</i>	★	
	S423	731,2	linsenförmige Lamination	<i>kBf</i>	★	
<i>exaratum</i>	S424	734,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>jM</i>	★	
	S435	753,0	wellige und linsenf. Lamination	<i>jM</i>	★	
	S441 B	763,4	wellige und linsenf. Lamination	<i>Ms</i>	★	
	S446	772,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>jM</i>	★	
	S453	783,7	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	
	US B	791,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	‘Unterer Stein’ Kalkbank
	US F	795,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	‘Unterer Stein’ Kalkbank
	US K	800,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	‘Unterer Stein’ Kalkbank
	US O	804,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	‘Unterer Stein’ Kalkbank
	US S	808,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	‘Unterer Stein’ Kalkbank
	US Y	814,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	☆	‘Unterer Stein’ Kalkbank
	S463	826,2	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	★	
	S464	827,4	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	★	
	S465	829,7	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	★	
S476	848,9	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	★		
S482	858,0	wellige und linsenf. Lamination	<i>Pd</i>	★		
S492	877,0	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	★		

Fortsetzung von **Tabelle 1.**

Ammoniten-Biosubzone	Probe	Teufe [cm]	Laminationstyp	Fauneninhalt	Sequenz-stratigraphische Zuordnung	Sonstiges
<i>elegantulum</i>	S513	915,5	wellige und linsenf. Lamination	<i>Pd</i>	★	
	S516	921,9	wellige und linsenf. Lamination	<i>Pd</i>	★	
	S520	930,8	wellige und linsenf. Lamination	<i>kBf</i>	★	
	S524	937,7	wellige und linsenf. Lamination	<i>Pd</i>	★	
	S533	957,0	wellige und linsenf. Lamination	<i>Bb</i>	★	Fleins;
	D33a	971,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>Bb</i>	★	
	D38a	977,2	wellige und linsenf. Lamination	<i>Bb</i>	★	Hainzen
	S541	981,0	wellige und linsenf. Lamination	<i>BB</i>	★	
	S542	986,1	wellige und linsenf. Lamination	<i>Bb</i>	★	Koblenzer;
<i>semicelatum</i>	D48a	993,5	keine Lamination	<i>BB</i>	★	
	D66	1023,8	keine Lamination	<i>BB</i>	★	
	D83a	1057,0	keine Lamination	<i>BB</i>	★	
	D86a	1063,0	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	△	Seegrasschiefer
<i>cleveladicum</i>	D103a	1093,6	keine Lamination	<i>BB</i>	△	
	D112	1106,6	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	△	Tafelfleins
<i>paltum</i>	D118	1115,3	undeutliche Lamination	<i>BB</i>	△	Tafelfleins
	D119a	1118,7	undeutliche Lamination	<i>kBf</i>	△	Tafelfleins
	D130	1132,3	keine Lamination	<i>BB</i>	○	
<i>spinatum</i>	D162	1184,6	keine Lamination	<i>BB</i>	○	'Spinatum-Bank' Kalkbank

Abkürzungen:

- |                |  |    |  |
|----------------|--|----|--|
| <i>Pd</i> :    | <i>Pseudomytiloides dubius</i> -Assoziation  | L: | Bohrung Laufen a.d. Eyach                              |
| <i>Dp</i> :    | <i>Discina papyracea</i> -Assoziation        | S: | Proben aus dem Steinbruch von Dotternhausen            |
| <i>Bb</i> :    | <i>Bositra buchi</i> -Assoziation            | D: | Bohrung aus dem Steinbruch von Dotternhausen           |
| <i>Ms</i> :    | <i>Meleagrinea substriata</i> -Assoziation   | B: | Bohrung Denkingen                                      |
| <i>Pd/Dd</i> : | <i>Pseudomytiloides/Discina</i> -Assoziation |    |  |
| <i>kBf</i> :   | keine Benthosfauna                           | ○  | HST: highstand systems tract                           |
| <i>BB</i> :    | Bioturbation + Benthosfauna                  | ◇  | mfz: maximum flooding zone                             |
| <i>jM</i> :    | juvenile Muscheln                            | ●  | TST: upper transgressive systems tract                 |
| <i>BH</i> :    | Bioturbationshorizonte                       | ★  | TST: lower transgressive systems tract                 |
|                |  | ☆  | TST: lower transgressive systems tract (Unterer Stein) |
|                |  | ▲  | LST: lowstand systems tract                            |

transgression des übergeordneten Zyklus 2. Ordnung innerhalb der oberen *falciferum*-Zone stattgefunden hat (z.B. HALLAM, 1981, 1988, 1992, 2001; BESSEREAU et al., 1995; DE GRACIANSKY et al., 1998). Nach der sequenzstratigraphischen Interpretation von HAQ et al. (1988) umfasst das

Untere Toarcium einen vollständig entwickelten Zyklus 3. Ordnung (Upper Absaroka B-4.3), der Teil des übergeordneten Zyklus 2. Ordnung (Upper Absaroka B-4) ist und dessen Haupttransgression im Grenzbereich der *falciferum/bifrons*-Zone stattgefunden hat (vgl. Abbildung 3).

### 2.1 Probennahme und Datenerhebung

Als Ausgangsbasis für die vorliegende Arbeit dienten Probenmaterial und Analysenergebnisse, die im Rahmen der Dissertationen von H.-J. RÖHL (1998) und A. SCHMID-RÖHL (1999) sowie der Diplomarbeit von A. FRIMMEL (1998) gewonnen wurden.

Das Probenmaterial wurde im Steinbruch der Firma ROHRBACH ZEMENT in Dotternhausen durch den im Zentimeterabstand erfolgten Abbau eines ca. 12 m mächtigen Profils des Lias  $\epsilon$  entnommen. Auf einer ca. 6-8 m<sup>2</sup> großen Grabungsfläche konnten Faunenelemente bestimmt, gezählt und anschließend statistisch ausgewertet werden. Bei der Sedimententnahme wurde darauf geachtet, dass die einzelnen Proben nur wenige Millimeter (durchschnittlich 3 mm) des Profils zusammenfassen, um den „time averaging-Effekt“ gering zu halten und um eine möglichst hohe zeitliche Auflösung zu erreichen. Durch die hochauflösende Beprobung dieses Profils stand ein Datensatz mit ca. 750 Proben für die weiteren Analysen zur Verfügung. Die Profile aus den Bohrungen Denkingen (ca. 450 Proben) und Laufen a.d. Eyach (304 Proben) lieferten zusätzlich umfangreiches Probenmaterial sowie die dazugehörigen geochemischen Datensätze. Diese konnten ersatzweise für die obersten 1,5 m, die in Dotternhausen von Verwitterungserscheinungen betroffen sind, herangezogen werden.

### 2.2 Arbeitsgang und Analysenüberblick

Alle Proben wurden zunächst am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen auf ihren Gehalt an Gesamtkohlenstoff ( $C_{\text{ges}}$ , TC), organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ , TOC), Stickstoff (N) und Gesamtschwefel ( $S_{\text{ges}}$ ) hin untersucht. Die Screening-Daten wurden verwendet, um grobe Trends und interne Zyklen zu identifizieren und um die Probenauswahl für die Biomarker- und Rock Eval-Analytik optimal zu treffen. Anschließend wurden 119 Proben für die weitere nasschemische Analytik ausgewählt.

Mittels „Beschleunigter-Lösungsmittel-Extraktion“ (ASE) wurde das lösliche organische Material von der Gesteinsmatrix getrennt und damit der weiteren organischen Analytik zugänglich gemacht. Unter Berücksichtigung der Gesamtextraktausbeute wurden 82 Proben ausgewählt und anschließend das Gesamtextrakt mit Hilfe der Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie (MPLC) in eine Aliphaten-, eine Aromaten- und eine Heterokomponentenfraktion aufgetrennt.

Die hochkomplexen Kohlenwasserstoffgemische der Aliphaten- und der Aromatenfraktion wurden für detailliertere Untersuchungen mittels Gaschromatographie (GC)

in ihre einzelnen Bestandteile aufgetrennt und durch den Einsatz der Massenspektrometrie (MS) der qualitativen und quantitativen Auswertung zugänglich gemacht.

Im Isotopen-Massenspektrometer wurde das Verhältnis der stabilen Isotope  $^{13}\text{C}$  zu  $^{12}\text{C}$  der Aliphaten-, der Aromaten- und der Heterokomponentenfraktion an 55 Proben bestimmt. Das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Verhältnis im organischen Material wurde an insgesamt 94 Proben ermittelt. Daneben konnten die Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse des Karbonats (98 Proben) gemessen werden. Die schematische Darstellung des Analyseanges ist in Abbildung 4 dargestellt.

### 2.3 Elementaranalytik

Die Elementaranalyse erfolgte am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen von A. SCHMID-RÖHL und H.-J. RÖHL mit dem für den vollautomatischen Analyseablauf entwickelten Elementaranalysator VARIO EL der Firma ELEMENTAR.

Die Sedimentproben des Posidonienschiefers wurden auf ihren Gehalt an Kohlenstoff (C), Schwefel (S) und Stickstoff (N) nach der von SCHMID-RÖHL (1999) beschriebenen Arbeitsweise untersucht. Für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (Total Organic Carbon, TOC) wird das Probenmaterial üblicherweise entkarbonatisiert, wohingegen zur Messung des Gesamtkohlenstoffs (Total Carbon, TC), Gesamtstickstoffs ( $N_{\text{ges}}$ ) und Gesamtschwefels ( $S_{\text{ges}}$ ) das Material direkt eingesetzt werden kann. Aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffs und des organischen Kohlenstoffs errechnet man den Gehalt des im Karbonat gebundenen Kohlenstoffs (Total Inorganic Carbon, TIC).

Die Messungen basieren im Allgemeinen auf dem oxidativen Aufschluss der Probensubstanz, wobei als Detektor eine Wärmeleitfähigkeitsmesszelle verwendet wird. Als Träger- und Spülgas wird Helium eingesetzt. Der Aufschluss der zu analysierenden Probe erfolgt durch oxidative Verbrennung in einer mit Sauerstoff angereicherten Helium-Atmosphäre bei einer Temperatur bis ca. 1150 °C. Dazu werden die Proben in Zinnschiffchen eingewogen. Bei der Verbrennung entstehen aus elementarem Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel die Oxidationsprodukte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , und  $\text{SO}_3$ .

An einem nachgeschaltetem Kupfer-Reduktionsrohr werden Stickoxide und Schwefeloxide bei 850 °C zu molekularem Stickstoff und Schwefeldioxid reduziert. Die Trennung der Verbindungen erfolgt in Trennsäulen nach dem Prinzip der Gaschromatographie. Anschließend werden sie einzeln und nacheinander von dem Trägergas Helium in die Wärmeleitfähigkeitsmesszelle gespült und detektiert.

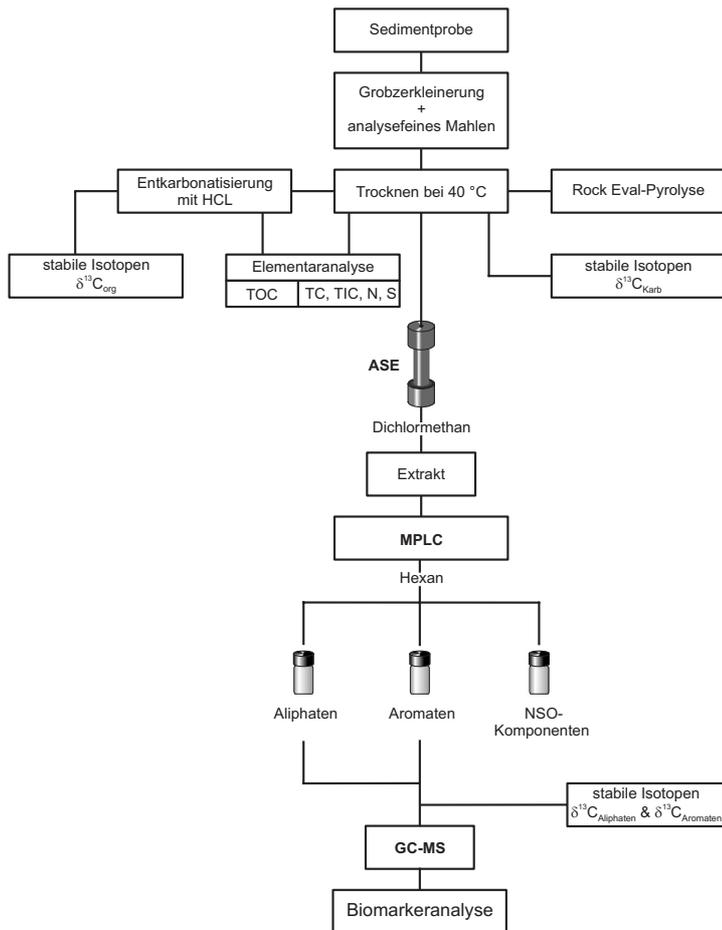


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Analyseweges.

## 2.4 Rock Eval-Pyrolyse

Als häufig angewandte und zuverlässige Methode zur Charakterisierung eines Gesteins in Hinblick auf Qualität, Herkunft, Gehalt und Reife des organischen Materials hat sich die Rock Eval-Analyse (ESPITALIÉ et al., 1977; TISSOT & WELTE, 1984; PETERS, 1986) etabliert.

Die Messungen erfolgten am Institut für Geologie der Universität zu Köln mit einem ROCK-EVAL II PLUS der Firma VINCI TECHNOLOGIES. Um das Gerät zu kalibrieren, wurde der Standart 55.000 des Instituts Français du Pétrol verwendet.

Die Einwaagemenge der zu analysierenden Probe orientierte sich an deren TOC-Gehalt, wonach zwischen 60 und 120 mg der analysesein gemahlene, getrocknete Proben in Stahltiegel eingewogen wurden. Bei der Analyse findet eine temperaturkontrollierte Pyrolyse statt, wobei organische Verbindungen aus dem Gesteinsmaterial freigesetzt und gemessen werden. Zu Beginn der Messungen wird das Analysesystem drei Minuten lang mit Helium gespült, um Atmosphärgase wie Kohlendioxid und Sauerstoff auszutreiben. Das gemahlene Probenmaterial wird automatisch in den Ofen transportiert, der über ein Temperaturpro-

gramm gesteuert wird. Dabei werden kontinuierlich Kohlenwasserstoffe aus dem Material freigesetzt und mit Detektoren gemessen.

Die Messung erfolgt in drei Schritten: Bei Anfangstemperaturen von 300 °C werden die freien Kohlenwasserstoffe (Bitumen) bis ca. C<sub>30</sub> in die Gasphase überführt. Mit dem Flammenionisations-Detektor (FID) werden sie als S<sub>1</sub>-Wert registriert und quantitativ in mg Kohlenwasserstoffe pro g Gestein [mg KW/g Gestein] angegeben. Die Temperatur wird anschließend linear mit 25 °C pro Minute auf 550 °C erhöht und eine Minute lang gehalten. Dabei werden aus dem unlöslichen organischen Material (Kerogen) Kohlenwasserstoffe bis ca. C<sub>40</sub> thermisch freigesetzt. Die Komponenten werden wieder vom FID detektiert und als S<sub>2</sub>-Wert quantifiziert und in mg KW/g Gestein angegeben. Die Temperatur (C°), die die maximale Kohlenwasserstoffausbeute aus dem Kerogen bewirkt, wird als T<sub>max</sub> bezeichnet. Das während der Aufheizphase im Temperaturbereich bis 390 °C freigesetzte CO<sub>2</sub> wird in einem Molekularsieb aufgefangen, das nach der Pyrolyse erhitzt wird um das CO<sub>2</sub> freizusetzen. Das gewonnene CO<sub>2</sub> wird an einem Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) registriert und als S<sub>3</sub>-Wert in mg CO<sub>2</sub>/g Gestein angegeben.

Der S<sub>1</sub>-Wert bezeichnet die Menge an freien Kohlenwasserstoffen, die bereits aus dem Kerogen generiert wurde. Der S<sub>2</sub>-Wert gibt hingegen die Menge an organischem Material an, die noch nicht in freie Kohlenwasserstoffe umgewandelt ist. Der S<sub>3</sub>-Wert schließlich steht für die Menge des während der Pyrolyse aus dem Kerogen generierten CO<sub>2</sub>.

Aus den S<sub>2</sub>- und S<sub>3</sub>-Werten der Rock Eval-Analyse lassen sich durch Normierung auf TOC weitere, für die Faziescharakterisierung wichtige Parameter wie der Wasserstoff-Index HI und der Sauerstoff-Index OI errechnen. Da diese beiden Werte nicht vom Gesamtgehalt des im Gestein enthaltenen organischen Materials abhängig sind, können sie wie die H/C- und O/C-Verhältnisse aus der Elementaranalyse verwendet werden (ESPITALIÉ et al., 1977; TISSOT & WELTE, 1984). Die Parameter werden in einem modifizierten VAN KREVELEN-Diagramm aufgetragen, um den Kerogentyp des organischen Materials zu bestimmen.

Berechnung des Wasserstoff-Index (HI) und des Sauerstoff-Index (OI) aus den Werten der Rock Eval-Analyse:

$$HI [mg KW/g TOC] = S_2/TOC \times 100$$

$$OI [mg CO_2/g TOC] = S_3/TOC \times 100$$

Der Produktions-Index (PI) ist ein Maß für die thermische Umwandlung von Kerogen in freie Kohlenwasserstoffe und kann somit als Reifeparameter verwendet werden (TISSOT & WELTE, 1984). Um Imprägnationen und Kontaminationen durch migrierende Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, hat sich der PI als äußerst sinnvoll erwiesen. In solchen Fällen treten im Vergleich zu den benachbarten Proben ungewöhnlich hohe PI-Werte und niedrigere  $T_{\max}$ -Werte auf (PETERS, 1986). Die Berechnung des PI erfolgt nach folgender Formel:

$$PI = S_1 / (S_1 + S_2)$$

Der  $T_{\max}$ -Wert gibt die Temperatur an, bei der die größte Menge an Kohlenwasserstoff aus dem Kerogen freigesetzt wird. Dieser steigt mit zunehmender thermischer Beanspruchung des Materials an und ist somit ein weiterer wichtiger Reifeindikator. Neben der Reife ist  $T_{\max}$  auch von der Art des organischen Materials abhängig, da unterschiedlich hohe Energien benötigt werden, um die verschiedenen Bindungsarten zu spalten.  $T_{\max}$  wird deshalb auch zur Bestimmung des Kerogentyps verwendet (LANGFORD & BLANC-VALLERON, 1990).

## 2.5 Extraktion des organischen Materials

Durch Extraktion werden die löslichen organischen Komponenten unter Einsatz organischer Lösungsmittel von der Gesteinsmatrix getrennt, um diese der weiteren Analytik zugänglich zu machen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Screening-Analytik wurden feingemahlene Proben (< 0,2 mm) der Extraktion zugeführt. Dafür kam eine ASE 200 - ACCELERATED SOLVENT EXTRACTOR - der Firma DIONEX zum Einsatz.

Zur Gewinnung des extrahierbaren organischen Materials wurden in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt 10-30 g der feingemahlene Probe eingewogen. Um eine zu starke Kompaktion des Gesteinspulvers zu verhindern, wurde 3,5 g in Dichlormethan (DCM) vorextrahierte Diatomeenerde untergemischt. Zum Schutz der Auslassöffnung vor feinkörnigem Probenmaterial wurde vor dem Befüllen der Extraktionszelle (verschraubbarer Stahlzylinder) ein vorextrahierter Zellulosefilter eingelegt. Danach wurden 5 g in HCl aktiviertem Kupfer zugegeben, das zur Bindung von elementarem Schwefel als Kupfersulfid dienen soll. Geschieht dies nicht, besteht die Gefahr, dass sich elementarer Schwefel während des Analysegangs in der Aliphatenfraktion des Extrakts anreichert. Ein zweiter Filter wurde auf das Kupfer gelegt, bevor die Mischung aus Probenmaterial und Diatomeenerde eingefüllt wurde. Um zu verhindern, dass Probenmaterial nach oben hin austritt, wurde ein letzter Filter eingesetzt.

Die Extraktionszelle wurde in der ASE unter 50 bar

Druck mit DCM gefüllt und auf die Extraktionstemperatur von 75 °C aufgeheizt. Anschließend folgte eine zwanzigminütige statische Extraktion. Nach Öffnen der Ventile wurde das Extrakt in Probengläschen aufgefangen und die Extraktionszelle mit DCM gespült. Um den Extraktverlust möglichst gering zu halten, wurden Extrakt- und Lösungsmittelreste aus der Extraktionszelle und den Leitungen mit Stickstoff in das Probengläschen ausgeblasen.

Das Extrakt wurde dann im Rotationverdampfer (LABO ROTA S 300) der Firma RESONA TECHNICS durch Abdestillieren des Lösungsmittels eingengt, in vorgewogene Probengläschen überführt und nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittelrestes zur Bestimmung der Extraktausbeute ausgewogen.

## 2.6 Fraktionierung von Kohlenwasserstoffgruppen

Die Fraktionierung der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Heterokomponenten aus dem Gesamtextrakt wird unter Verwendung der „Medium-Pressure-Liquid-Chromatography“ (MPLC) (RADKE et al., 1980), einem Gerät der Firma KÖHNEN-WILLSCH, vorgenommen.

Das Extrakt wird in n-Hexan gelöst. Schwerlösliches organisches Material wird mit Hilfe eines Ultraschallbades in Lösung gebracht. Nur die Lösung wird mit einer Spritze in die Probenschleife injiziert. Dabei werden je Probe maximal 42 mg/ml Extrakt mit der MPLC getrennt.

Das in n-Hexan gelöste Extrakt wird zunächst über eine Vorsäule geführt, die mit einer stationären Phase aus thermisch desaktiviertem Kieselgel unterschiedlicher Körnung gefüllt ist. Die polaren Heterokomponenten werden adsorbtiv an das gröbere, thermisch desaktivierte Kieselgel der Vorsäule gebunden, welches die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe passieren lässt. Die in der mobilen Phase verbleibenden Aromaten und Aliphaten werden auf einer mit thermisch aktiviertem Kieselgel (stationären Phase) gefüllten Hauptsäule getrennt. Dabei werden die Aliphaten in Lösungsmittelflussrichtung von der Säule eluiert, während die Aromaten aufgrund ihrer höheren Polarität auf der Säule verbleiben. Nach vollständiger Elution der Aliphaten wird der Lösungsmittelfluss durch die Säule invertiert und die Aromaten werden von der Säule eluiert. Die einzelnen Fraktionen werden getrennt aufgefangen. Die vollständige Trennung der Fraktionen wird von einem UV-Detektor, der die UV-Absorption bei 254 nm misst, sowie einem Differentialrefraktometer kontrolliert und von einem Schreiber aufgezeichnet. Dadurch ist beispielsweise die Anreicherung von elementarem Schwefel in der Aliphatenfraktion frühzeitig zu erkennen. Im Anschluss an die Trennung werden mit einem azeotropen Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Methanol (93:7) die auf der Vorsäule

verbliebenen Heterokomponenten eluiert. Abschließend werden die einzelnen Extraktfraktionen im Rotationsverdampfer eingengt, in vorgewogene Autosamplergläschen überführt und die Fraktionen bis zum vollständigen Verlust des Lösungsmittels eingedampft und ausgewogen.

## 2.7 Gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die Aliphaten- und Aromatenfraktionen wurden durch einen Gaschromatographen HP 5890 SERIE II aufgetrennt und von einem direkt gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer HP 5989A detektiert. Um eine Quantifizierung der Absolutkonzentrationen für die gesättigten Kohlenwasserstoffe vornehmen zu können, wurde für die n-Alkane ein n-C<sub>24</sub>D<sub>50</sub>- und für die zyklischen Alkane (z.B. Hopane und Sterane) ein D<sub>4</sub>-Cholestan-Standard zugegeben. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe kam ein 1,1-Binaphtyl-Standard zur Anwendung.

Für die Auftrennung der Aliphaten kam im GC eine Kapillarsäule HP 5 (50 m, 0,2 mm ID, Filmdicke: 0,33 µm) und für die Aromaten eine HP5TA (50 m, 0,2 mm ID, Filmdicke: 0,33 µm) zum Einsatz. Helium diente als Trägergas (Flussrate: 1,1 ml/min). Die Injektion erfolgte über einen „splitless injector“ bei einer Temperatur von 300 °C (2 min isotherm). Das Temperaturprogramm des Ofens erhöhte zunächst die Temperatur von anfänglich 70 °C mit 10 °C/min auf 140 °C, und in einem zweiten Schritt mit 3 °C/min auf eine Temperatur von 320 °C, die anschließend 20 min gehalten wurde.

Das Massenspektrometer wurde im EI-Modus mit einer Elektronenenergie von -70 eV betrieben. Für die Aromaten- und die Aliphatenfraktion wählte man den Full-SCAN-Modus, dessen Datenacquisition den Bereich der Massen/Ladungs-Verhältnisse (m/z) 50 bis 550 umfasste. Um eine bessere Quantifizierung von Molekülgruppen der Biomarker für den Posidonienschiefer zu erreichen, wurde die Aliphatenfraktion zusätzlich im Einzelionen-Modus (SIM-Modus) analysiert.

Auswertung und Peakflächenintegration erfolgten mit dem RTE-Integrator der MS-Chemstation Software, Version 2.0 der Firma HEWLETT-PACKARD. Die Identifikation der detektierten Verbindungen erfolgte nach der relativen Retentionszeit und dem Vergleich der Massenspektren mit bereits publizierten Spektren oder mit der im Datensystem enthaltenen Bibliothek.

## 2.8 Isotopengeochemie

### δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub>- und δ<sup>13</sup>C<sub>Karb</sub>-Analysen

Die isotopengeochemische Analyse der organischen Kohlenwasserstoffverbindungen wurde an einem HERAEUS Elementaranalysator CHN-O-Rapid, gekoppelt mit einem FINNIGAN MAT DELTA S-Massenspektrometer in der Palä-

ontologischen Abteilung des Geologischen Instituts der Universität zu Köln durchgeführt.

Mit Hilfe der Massenspektrometrie wurde an den Proben das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope <sup>13</sup>C zu <sup>12</sup>C (δ<sup>13</sup>C) des organischen Materials gemessen. Zusätzlich wurden 52 Proben des Posidonienschiefers auf die δ<sup>13</sup>C-Werte der Aliphaten- und Aromatenfraktionen (δ<sup>13</sup>C<sub>Ali</sub> und δ<sup>13</sup>C<sub>Aro</sub>) hin untersucht.

Der Kohlenstoff des organischen Materials wird bei der Verbrennung als CO<sub>2</sub> freigesetzt und gemessen. Um sicherzustellen, dass die gemessene Isotopenzusammensetzung derjenigen des organischen Kohlenstoffes entspricht, muss das feingemahlene Probenmaterial entkarbonatisiert werden. Die bei der Messung verwendete Probenmenge orientiert sich am TOC-Gehalt, bezogen auf karbonatfreie Gesteinsbasis (TOC<sub>kfb</sub>).

Für die Messung des Kohlenstoff-Isotopenverhältnisses der Aliphaten- und Aromatenfraktion werden die ausgewogenen Extrakte mit DCM verdünnt, so dass in 20 µl Lösungsmittel maximal 300 µg Substanz gelöst sind. Die flüssige Probe wurde anschließend in Zinnkapseln überführt, das Lösungsmittel eingedampft und die Kapseln versiegelt.

Die Karbonate-Isotope (C und O) wurden im Isotopenlabor des Instituts für Geologie und Mineralogie der Universität Erlangen bestimmt.

Der δ<sup>13</sup>C<sub>karb</sub>-Gehalt wurde an feingemahlenden Sedimentproben bestimmt. Bei 75°C wurde mit 100 %iger Phosphorsäure das karbonatische CO<sub>2</sub> freigesetzt. Die Messung erfolgte über eine online-Karbonatpräparationsanlage, an die ein FINNIGAN MAT 252-Massenspektrometer angeschlossen ist. Isotopenverhältnisse sind als δ-Wert in ‰ gegen PDB angegeben. Zur Kalibrierung dienten die Standardsubstanzen IAEA CO-1 und NBS 19.

Der δ-Wert wird nach folgender Gleichung berechnet:

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

Bereits existierende geochemische Screening-Parameter (SCHMID-RÖHL 1999) und palökologische/sedimentologische Befunde (RÖHL 1998) waren wichtige Vorbewertungskriterien bei der Probenauswahl für die vorliegende Arbeit. Bei einer hohen Probenanzahl erleichtern Screening-Parameter die Auswahl einzelner Proben. Sie gewährleisten, dass genügend organisches Material im Gestein vorhanden ist und dass über die Elementaranalytik hinaus weiterführende aufwendige organisch-geochemischen Analysen mit Aussicht auf Erfolg angewandt werden können.

Die umfangreichen und detaillierten geochemischen und isotopen-geochemischen Untersuchungen sowie Rock Eval-Analysen an einem Posidonienschiefer-Profil von Dotternhausen (Südwestdeutschland) sind die Grundlage dieser Arbeit. Zusätzliche hochauflösende geochemische Datensätze (organischer Kohlenstoff, Karbonat, Schwefel, Stickstoff) haben die etwa 15 bzw. 10 km entfernten Referenzprofile Denkingen und Laufen a.d. Eyach geliefert (vgl. Abbildung 1). Trotz der Abweichungen in Bezug auf die Gesamtmächtigkeiten der Profile weisen die untersuchten geochemischen Parameter eine sehr gute laterale Übereinstimmung auf (SCHMID-RÖHL et al. 1999). Stark verwitterte Profilabschnitte am Top der Grabungsstelle Dotternhausen konnten so durch Proben aus den Referenzprofilen vervollständigt werden.

Im Wesentlichen ist die Darstellung der Ergebnisse aus der Elementar-, Rock Eval- und Isotopenanalyse bereits erfolgt (sehr ausführliche Darstellung in SCHMID-RÖHL 1999, SCHMID-RÖHL et al. 1999, RÖHL et al. 2001) und wird hier nur kurz zusammengefasst und durch neue Erkenntnisse ergänzt.

### 3.1 Elementaranalyse

Organisch-geochemische Untersuchungen setzen voraus, dass das Gestein genügend organisches Material enthält. Der TOC-Gehalt ist ein Maß für den im organischen Material gebundenen Kohlenstoff und liefert neben TC-, TIC- und  $S_{ges}$ -Werten Hinweise über das Ausmaß der Primärproduktion, die Sedimentationsbedingungen, die Sedimentationsrate und Erhaltungsrate des organischen Materials. Eine große Bedeutung erhält der TOC-Gehalt auch deshalb, weil sehr viele Ergebnisse auf TOC normiert werden. Um den Verdünnungseffekt zu berücksichtigen, der durch schwankende Karbonatgehalte unterschiedlich stark den organischen Anteil beeinflusst, wird der Gehalt an TOC auf die karbonatfreie Basis ( $TOC_{kfb}$ ) normiert. Die Analyseergebnisse der Elementaranalytik sind tabellarisch im Anhang wiedergegeben (s. Tabelle A1).

**Karbonatgehalt (TIC).** Aus der Differenz von Ge-

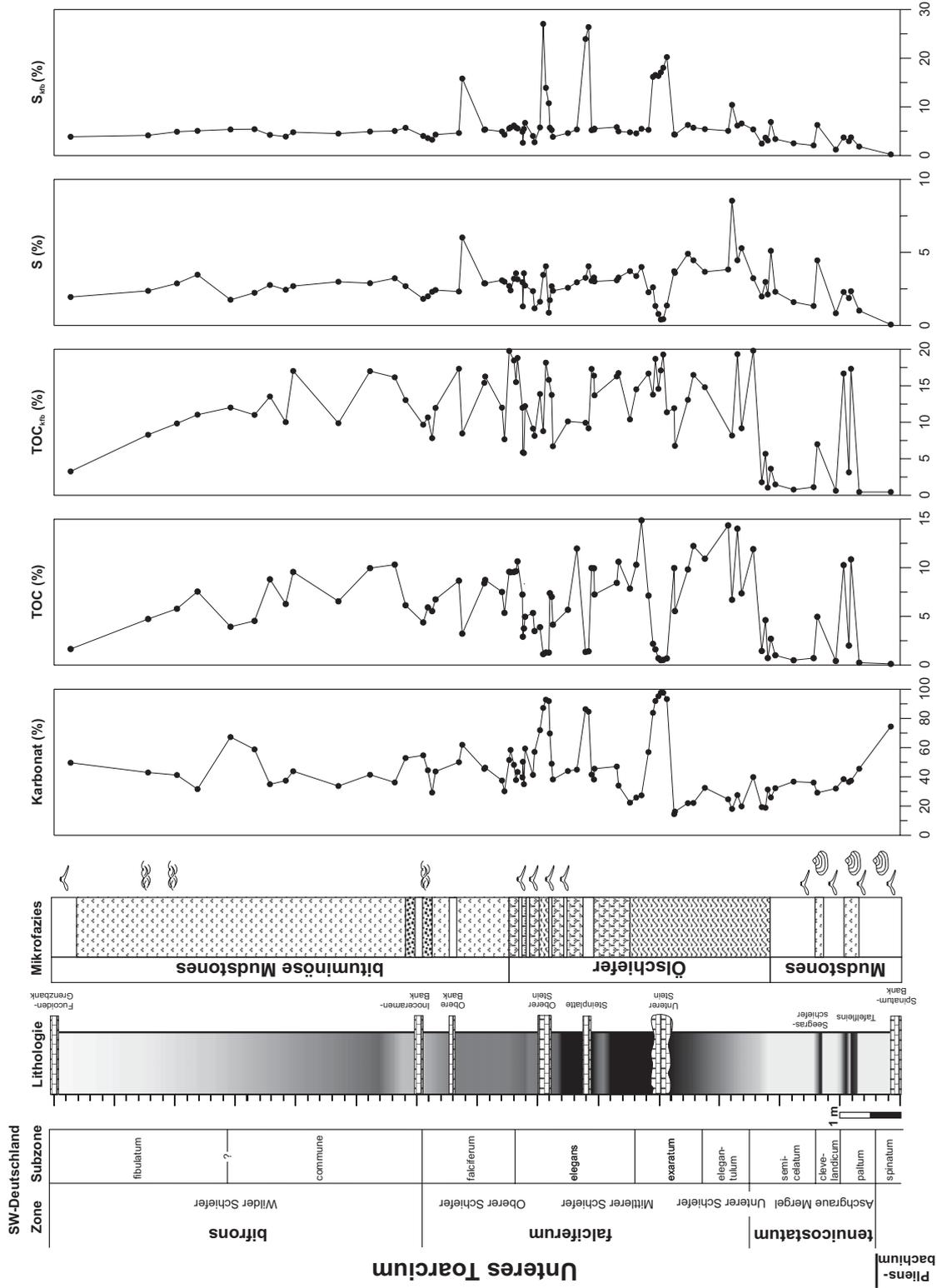
samtkohlenstoff (TC) und dem organischen Kohlenstoff (TOC) ergibt sich der Anteil des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC). Durch Multiplikation des Karbonatkohlenstoffs mit dem stöchiometrischen Faktor 8,34 für Kalziumkarbonat lässt sich der Karbonatgehalt errechnen. Als Hauptlieferant des Karbonats ist vor allem das kalkige Nannoplankton (*Coccolithen* und *Schizosphaerellen*) anzusehen (KÜSPERT, 1983). Die Entwicklung des Gesamtkarbonatgehalts ist in Abhängigkeit von der Teufe in Abbildung 5 dargestellt.

Die Karbonatgehalte schwanken zwischen 14 und 97 %. Die höchsten Werte wurden mit 80 bis 97 % in den Kalkbänken ermittelt. In den Schwarzschiefern liegt der Mittelwert dagegen bei ca. 40 %, wobei die karbonatärmsten Proben aus dem Unteren Schiefer stammen (s. Tabelle A1).

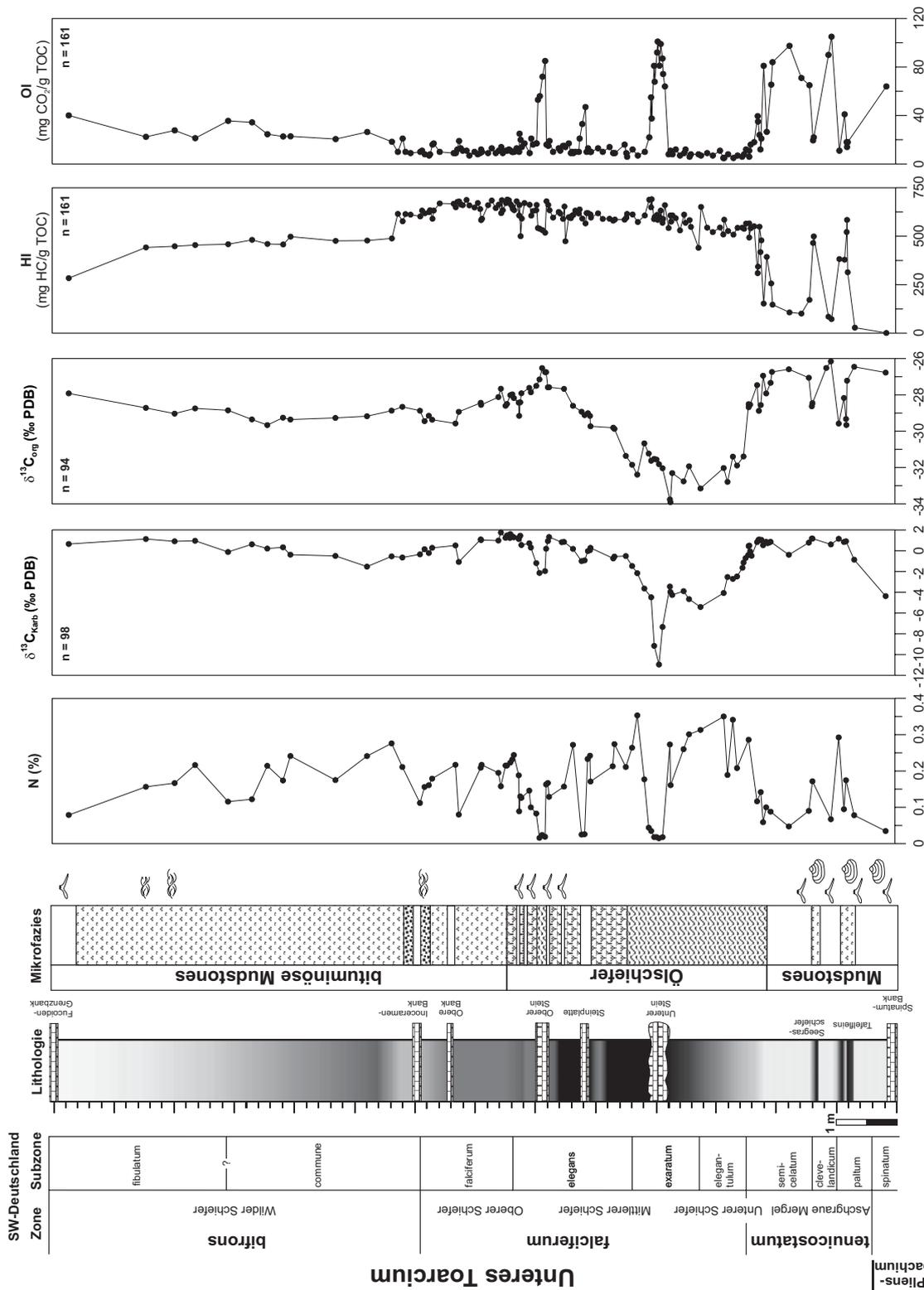
**Organischer Kohlenstoff (TOC,  $C_{org}$ ).** Die Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) ergab für die untersuchten Lias  $\epsilon$ -Proben Werte zwischen 0,2 und 16 %. Die höchsten Konzentrationen werden in der Ölschiefer-Fazies der unteren *falciferum*-Zone (*elegantulum*- und *exeratum*-Subzone) erreicht. Die TOC-Gehalte sind in den bioturbierten Mergeln der *tenuicostatum*-Zone mit durchschnittlich 1 % stark erniedrigt. Lediglich der zwischengeschaltete Tafelfleins und die Seegrasschiefer lassen sich mit Gehalten bis 4,5 % TOC davon abgrenzen. Die Karbonatbänke machen sich im Verlauf der TOC-Kurve (vgl. Abbildung 5, s. Tabelle A1) durch herabgesetzte TOC-Gehalte mit durchschnittlich 1,5 % bemerkbar, die sich auf Verdünnungseffekte zurückführen lassen.

**Schwefel (S).** Durchschnittlich liegt der Schwefel-Gehalt des Posidonienschiefer bei 2,7 %, wobei die Gehalte zwischen 0,2 und 13 % schwanken. Der Verlauf der Schwefel-Kurve ist ähnlich ausgebildet, aber wesentlich unruhiiger als der des organischen Kohlenstoffs. Die niedrigsten Schwefel-Gehalte sind an der Profilbasis (Blaugraue und Aschgraue Mergel) anzutreffen. Mit Durchschnittswerten von 4,2 % verfügt der Untere Schiefer über die höchsten Schwefel-Anteile. Beseitigt man den Verdünnungseffekt durch die Berechnung des Schwefelgehaltes auf karbonatfreier Basis ( $S_{kfb}$ ), so ergeben sich nur bei den Karbonatbänken Oberer und Unterer Stein signifikant höhere Werte (vgl. Abbildung 5, s. Tabelle A1).

**Stickstoff (N).** Die Entwicklung des N-Gehaltes über das Profil hinweg zeigt einen nahezu parallelen Verlauf zur TOC-Kurve (vgl. Abbildung 6). Die Werte schwanken dabei zwischen 0,1 und 0,4 % und liegen im Mittel bei 0,17 % (s. Tabelle A1). Eine sehr gute Korrelation von TOC und N belegt, dass nahezu der gesamte Stickstoff im organischen Material gebunden ist.



**Abbildung 5:** Ergebnisse der Elementaranalyse im Profil des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Karbonatgehalt (%), TOC (%), TOC<sub>org</sub> (%), S (%), S<sub>sh</sub> (%), letztere auch auf karbonatfreie Basis berechnet.



**Abbildung 6:** Ergebnisse der Stickstoff- und Kohlenstoffisotopen-Untersuchung sowie der Rock Eval-Analyse im Profil des Posidonienschiefers (Lias  $\epsilon$ ) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: N (%),  $\delta^{13}C_{carb}$  (‰ PDB),  $\delta^{13}C_{org}$  (‰ PDB), HI (mg KW/g TOC) und OI (mg CO<sub>2</sub>/g TOC).

### 3.2 Kohlenstoffisotopie des organischen Materials ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) und des Karbonats ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ )

**$\delta^{13}\text{C}$  des organischen Materials.** An 91 Proben wurde das Isotopenverhältnis des Kohlenstoffs des organischen Materials gemessen. Davon wurden 52 Proben aus dem Bereich der *falciferum*-Zone zusätzlich auf die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte der Aromaten- und Aliphatenfraktion ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ali}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Aro}}$ ) hin untersucht.

Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte des Lias  $\epsilon$  von Südwestdeutschland variieren zwischen -33,9 und -26,2 ‰ PDB (MW: -29,5 ‰) (vgl. Abbildung 6, s. Tabelle A1). Im basalen Bereich des Profils sind innerhalb der Blaugrauen und Aschgrauen Mergel (*tenuicostatum*-Zone) relativ schwere Werte mit durchschnittlich -26,76 ‰ nachzuweisen. Mit -28,97 ‰ ergeben sich für die zwischengeschalteten Schichten des Tafelfleins und Seegrasschiefer wesentlich leichtere Werte. Mit dem Beginn der eigentlichen Schwarzschieferfazies findet in der unteren *falciferum*-Zone (*elegantulum*- und *exeratum*-Subzone) eine kontinuierliche Abnahme hin zu extrem leichten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten mit durchschnittlich -32,1 ‰ statt (Min: -33,9 ‰, Max: -30,7 ‰). Darüber folgt ein Wechsel zurück zu relativ schweren Isotopen-Werten in der oberen *elegans*- und unteren *falciferum*-Subzone (MW: -27,8). Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte schwanken in der obersten *falciferum*- und *bifrons*-Zone um durchschnittlich -29,1 ‰.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der Aliphaten- und Aromatenfraktionen im Bereich der *falciferum*-Zone weisen einen weitgehend parallelen Verlauf zur  $\delta^{13}\text{C}$ -Kurve des gesamten organischen Materials (Kerogen) auf. Wie erwartet steigt der  $^{13}\text{C}$ -Gehalt mit zunehmender Polarität der Fraktionen an (Aliphaten < Aromaten < Kerogen). Insgesamt sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Aliphaten durchschnittlich um 2 ‰, die der Aromaten um 1,2 ‰ leichter als die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte. Die annähernd konstanten Verhältnisse der Fraktionen zueinander unterstreichen die Homogenität des organischen Materials (s. Tabelle A1).

**$\delta^{13}\text{C}$  des Karbonats.** Die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffes der Karbonate wurden an 98 Proben bestimmt. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte des Profils von Südwestdeutschland liegen zwischen -10,96 und +1,76 ‰ PDB (MW: -0,56 ‰) (Abbildung 6, s. Tabelle A1). Die Proben aus den Karbonathorizonten sind im Vergleich zu den umgebenden bituminösen Mergeln deutlich erniedrigt (MW: -3,9 ‰). Ursache dafür ist die frühdiagenetische Zementation der Karbonate im Bereich der Sulfatreduktionszone (KÜSPERT, 1977, 1982, 1983; SCHMID-RÖHL, 1999; RÖHL et al., 2001). Lässt man die Karbonatbänke außer Acht, ergibt sich für das Gesamtprofil eine Variationsbreite der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte von -5,42 bis +1,76 ‰. Durchschnittlich liegen die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte der bituminösen Mergel vom Top bis ca. 6 m Tiefe und die der basalen bioturbirten Mergel (*tenuicostatum*-Zone) um 0 ‰. Somit liegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte in einem Bereich,

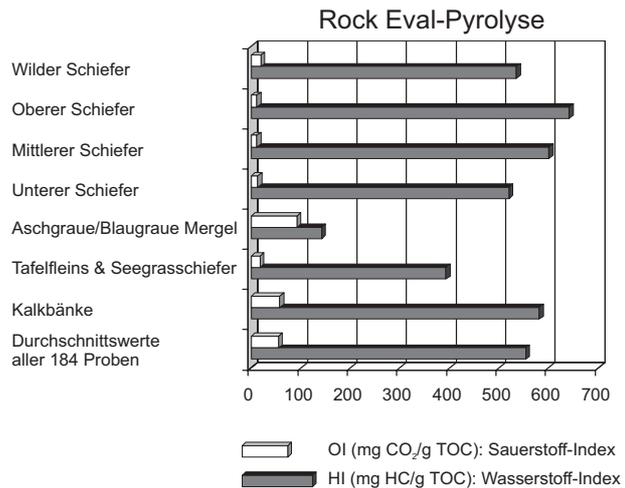
wie er für rezente marine Karbonate festgestellt worden ist (TYSON, 1995). Innerhalb der Ölschiefer-Fazies (*elegantulum*- bis *elegans*-Subzone) nehmen die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte bis zur mittleren *exeratum*-Subzone permanent ab, gehen dann zu schwereren Werten über, bis sie im Bereich der Grenze *tenuicostatum/falciferum*-Zone zu den Ausgangswerten zurückkehren.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse des Karbonats und des organischen Materials zeigen einen auffallend parallelen, und wie SCHMID-RÖHL (1999) und RÖHL et al. (2001) herausstellen konnten, zudem einen ähnlichen Verlauf wie die Meeresspiegelkurve nach HAQ et al. (1988).

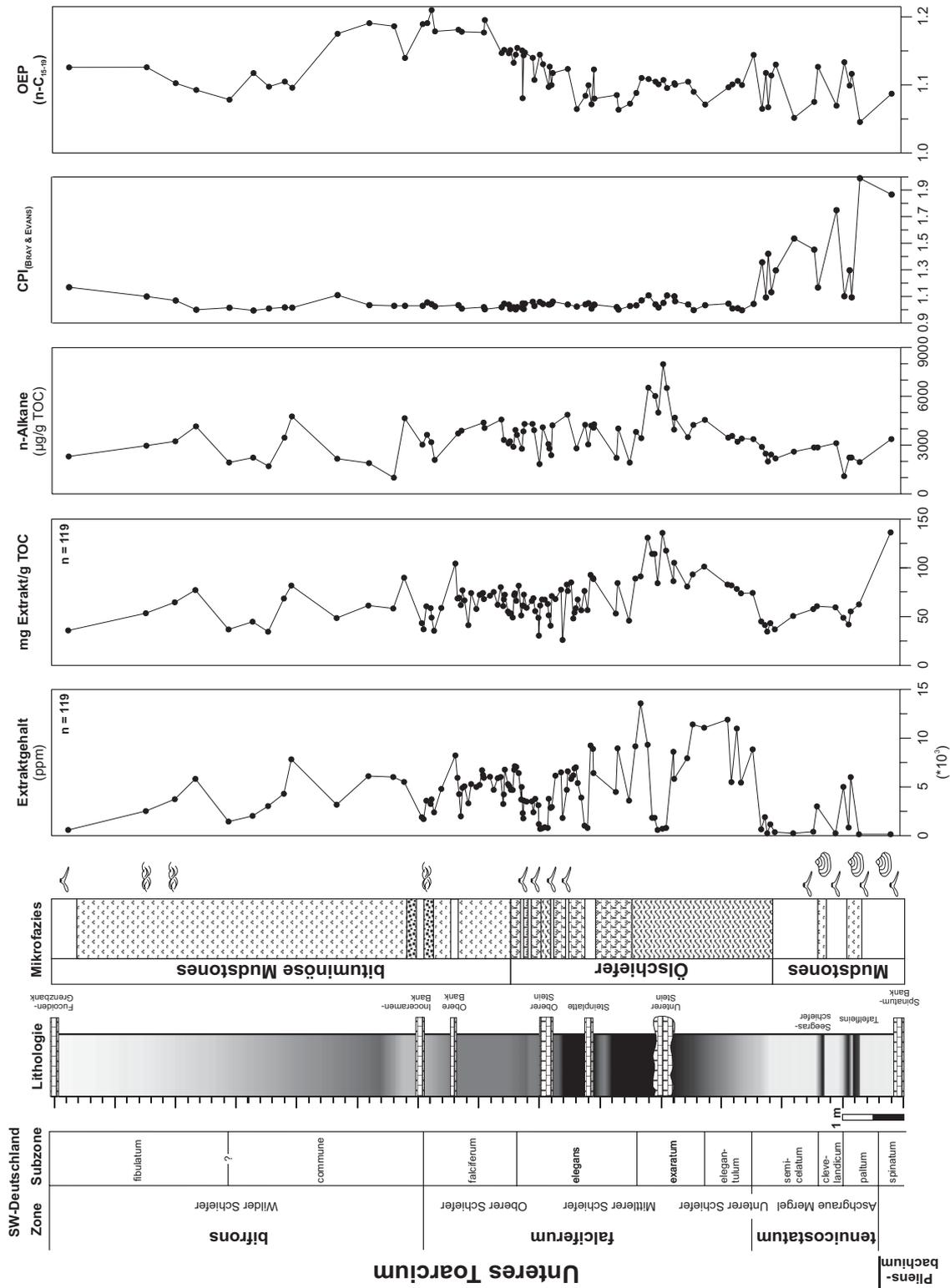
### 3.3 Organisch-geochemische Analysen

#### 3.3.1 Rock Eval-Pyrolyse

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits Rock Eval-Analysen an verschiedenen Profilen des Lias  $\epsilon$  durchgeführt. So untersuchten MOLDOWAN et al. (1986), ROTZAL (1990), BAUER (1991), LITKE et al. (1991a), VAN KAAM-PETERS (1997), SCHMID-RÖHL (1999) und SCHOUTEN et al. (2000) bereits den südwestdeutschen Posidonienschiefer. Das Untere Toarcium von Norddeutschland (LITKE et al., 1991b, c), das Pariser Becken (ESPITALIÉ et al., 1977, 1988; HOLLANDER et al., 1991) und das Becken von England (SÆLEN et al., 2000) wurden ebenfalls untersucht. Innerhalb der vorliegenden Arbeit konnte auf die Daten von SCHMID-RÖHL (1999) zurückgegriffen und durch Messungen an den Bohrungen Denkingen und Laufen



**Abbildung 7:** Verteilung der HI- und OI-Durchschnittswerte innerhalb der einzelnen Profilabschnitte des Posidonienschiefers (Lias  $\epsilon$ ) von Südwestdeutschland. Die bioturbirten Asch-/Blaugrauen Mergel belegen eine deutliche HI-Abreicherung. HI-Werte des Tafelfleins und der Seegrasschiefer sind gegenüber der bituminösen Fazies ebenfalls abgereichert.



**Abbildung 8:** Ergebnisse organischer Summenparameter und der molekular-geochemischen Untersuchung im Profil des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Im Gegensatz zum Extraktgehalt (ppm) macht sich ein Verdünnungseffekt in der *exaratum*-Subzone durch Karbonat in dem auf TOC normiert Bitumengehalt nicht bemerkbar; Absolutanteile in (µg/g TOC) für die n-Alkane; CPI-Wert nach BRAY & EVANS (1961) ermittelt nach den n-Alkanen C<sub>25</sub> bis C<sub>35</sub>; OEP-Verhältnis zwischen n-C<sub>15</sub> und n-C<sub>9</sub>.

a.d. Eyach ergänzt werden. Somit ist die Interpretation der Rock Eval-Analyse (SCHMID-RÖHL, 1999) bereits erfolgt und wird hier nur kurz zusammengefasst und durch neue Ergebnisse ergänzt. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Teufe in Abbildung 6 dargestellt. In die Berechnung und Darstellung relevanter Durchschnittsparameter in Diagrammen wurden die Daten von SCHMID-RÖHL (1999) mit einbezogen. Insgesamt sind an 184 Sedimentproben Messungen durchgeführt worden.

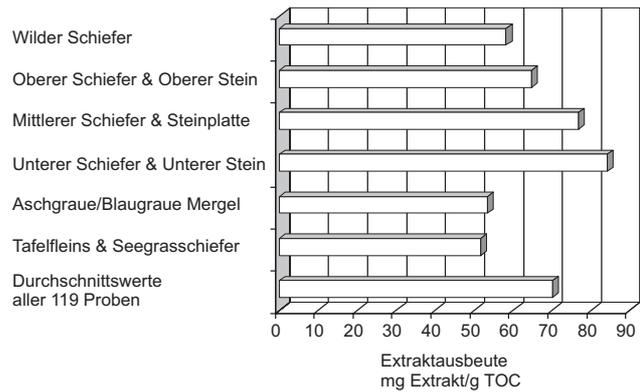
Im Durchschnitt liegen die HI-Werte bei 553 mg HC/g TOC (s. Tabelle A2). Innerhalb der bituminösen Fazies sind nur geringe Schwankungen zu erkennen (Abbildung 6). Etwas erniedrigte HI-Werte zeigen dabei die geringmächtigen Bioturbationshorizonte im Bereich des Oberen Steins. Proben aus Bereichen mit kurz- und längerfristiger Benthosbesiedlung zeigen dagegen keine Veränderung in der Erhaltung des organischen Materials an. Um solche Änderungen in der Zusammensetzung und Erhaltung des organischen Materials besser darstellen zu können, wurden die Proben nach einzelnen Profilabschnitten getrennt und in einem Balkendiagramm aufgetragen (Abbildung 7). Innerhalb der einzelnen Profilabschnitte weist der Obere Schiefer die höchsten HI-Werte auf, wohingegen die bioturbierten Aschgrauen und Blaugrauen Mergel der *tenuicostatum*-Zone eine deutliche HI-Abreicherung belegen. Die OI-Werte variieren zwischen 5 und 101 mg CO<sub>2</sub>/g TOC (MW: 23 mg CO<sub>2</sub>/g TOC; s. Tabelle A2).

Die Pyrolysetemperatur, bei der die maximale Menge an Kohlenwasserstoff freigesetzt wird, wird als T<sub>max</sub> bezeichnet. Im Durchschnitt liegt sie bei 423 °C und schwankt zwischen 411 und 433 °C (s. Tabelle A2). Die Temperaturen belegen erneut die geringe Reife des organischen Materials, die bereits durch Vitritreflexionswerte von R<sub>m</sub> 0,5 % (KÜSPERT, 1983; BAUER, 1991; ROTZAL, 1990; PRAUSS, 1991) bekannt ist.

Der Produktionsindex PI zeichnet sich durch erhöhte Werte im Bereich der Aschgrauen/Blaugrauen Mergel und der Spinatum-Bank aus (s. Abbildung 3). Innerhalb der bituminösen Fazies schwanken die Werte geringfügig um 0,067 (s. Tabelle A2).

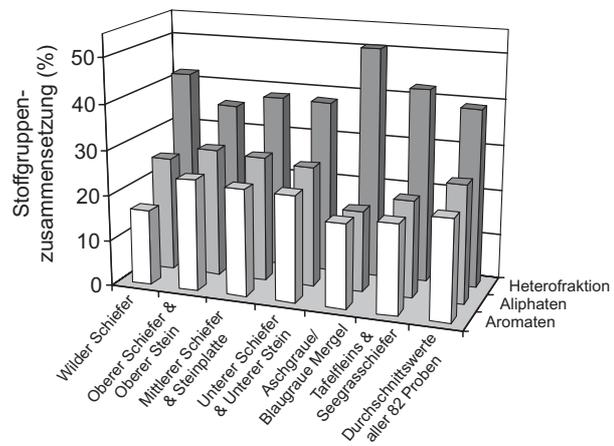
### 3.3.2 Extraktausbeute

Für die Extraktion wurden insgesamt 119 Proben ausgewählt. Abbildung 8 zeigt die Entwicklung der Extraktausbeuten mit der Teufe. Die Extraktgehalte liegen im Posidonienschiefer zwischen 150 und 13570 ppm (MW: 4523 ppm; s. Tabelle A2). Innerhalb der Aschgrauen Mergel und der Karbonatbänke sind die geringsten Ausbeuten zu verzeichnen. Die höchsten Werte werden um den Unteren Stein erreicht. Die auf TOC normierten Bitumengehalte ergeben zwischen 26 und 172 mg/g TOC (MW: 68,4 mg/g TOC; s. Tabelle A2). Verdünnungseffekte lassen sich in karbonat-



**Abbildung 9:** Variation der Extraktausbeuten innerhalb der einzelnen Profilabschnitte des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland. Die bioturbierten Asch-/Blaugrauen Mergel als auch Tafelfeins und Seegrasschiefer weisen die geringsten Extraktausbeuten auf.

reichen Proben durch die Normierung auf TOC herausrechnen. Die höchsten Werte treten im und um den Unteren Stein sowie der Spinatum-Bank auf. Der Bitumengehalt der Probe S 327 ist mit 171,8 [mg Extrakt/g TOC] ungewöhnlich hoch und geht vermutlich auf einen Analysefehler zurück. (Sämtliche auf TOC normierten Parameter dieser Probe sind in den folgenden Teufenplots und Korrelationsdiagrammen nicht berücksichtigt worden.) Insgesamt enthalten die Aschgrauen Mergeln zusammen mit den Seegrasschiefern und dem Tafelfeins die durchschnittlich geringsten Extraktgehalte (53,5 und 51,7 mg Extrakt/g TOC). Darüber folgt der Untere Schiefer (mit US) mit den höchsten Durchschnittsgehalten (84,2 mg Extrakt/g TOC), die in den darüberliegenden Profilabschnitten bis zum Top einen abnehmenden Trend aufzeigen (Abbildung 9).



**Abbildung 10:** Prozentuale Fraktionenverteilung innerhalb der Extrakte einzelner Profilabschnitte des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland.

### 3.3.3 Stoffgruppenzusammensetzung des organischen Materials

Für die weitere Biomarkeranalyse wurden 82 Proben ausgewählt. Ihre Auswahl fand unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden geochemischen Screening-Parameter und der palökologischen/sedimentologischen Befunde statt.

Die Auftrennung der Extrakte mittels MPLC erbrachte für die Heterokomponenten-Fraktion/NSO-Komponenten durchschnittlich 39 %, für die Aliphatenfraktion 26 % und für die Aromatenfraktion 22 % (s. Tabelle A2). Detaillierter ist die prozentuale Verteilung der Fraktionen für die einzelnen Profilabschnitte in einem Balkendiagramm (Abbildung 10) dargestellt. Innerhalb der Aschgrauen Mergel wurde ein NSO-Anteil von über 50 % ermittelt, der auf den oxidierten Zustand der organischen Substanz zurückgeht.

### 3.3.4 Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Eine qualitative Übersicht über die Zusammensetzung der Aliphatenfraktion konnte durch die jeweiligen GC-MS Aufnahmen erstellt werden. Charakteristisch für die Struktur einer Verbindung sind Fragment-Ionen, die aus Molekül-Ionen im Ionisierungsbereich eines Massenspektrometers entstehen. Sie werden zur Identifizierung von Verbindungen mit gemeinsamen Struktureinheiten verwendet. Diese Eigenschaft ermöglicht es, die Verteilung bestimmter Biomarker darzustellen und eliminiert den Einfluss koeluerierender Verbindungen, die zu falschen Integrationsergebnissen führen.

Für den Posidonienschiefer sind in Abbildung 11 exemplarisch unterschiedliche Fazies-Typen mit den dazugehörigen Chromatogrammen der Aliphatenfraktion mit den Elutionsbereichen der n-Alkane, Sterane und Terpane dargestellt. Die Identifizierung der n-Alkane von n-C<sub>13</sub> bis n-C<sub>35</sub> und der Isoprenoide erfolgt anhand von GC-MS Aufnahmen im Full-SCAN-Modus. Abbildung 12 zeigt vier typische m/z 85 Fragmentogramme, in denen die wichtigsten Verbindungen indiziert sind. Eine Auswertung von n-Alkanen < C<sub>13</sub> wurde nicht vorgenommen, da im niedermolekularen Bereich mit hohen Evaporationsverlusten gerechnet werden muss.

Die Integration der n-Alkane und der Isoprenoide erfolgt anhand des Massenchromatogramms m/z 85. Da der Response-Faktor für die Isoprenoide von dem der n-Alkane abweicht, wurden die authentischen Werte für Pristan und Phytan und die der benachbarten n-Alkane aus dem rekonstruierten Gesamtionenchromatogramm (RIC) ermittelt.

### Azyklische Alkane

**n-Alkane.** Die Gesamtsumme aller n-Alkane - auf den Anteil des organischen Materials normiert - ergibt im Durch-

schnitt 3500 [µg/g TOC] und variiert dabei zwischen den Extremwerten 8967 und 997 [µg/g TOC] (Proben S 327 und B 138; s. Tabelle A3). Die teufenabhängige Entwicklung der n-Alkan-Verteilung ist der Abbildung 8 zu entnehmen.

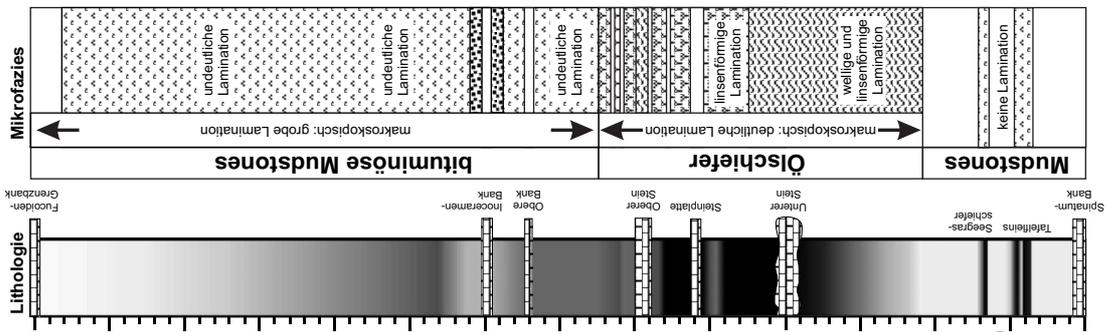
Die Alkanfraktionen (Abbildung 12) enthalten eine Serie homologer n-Alkane von n-C<sub>13</sub> bis n-C<sub>35</sub>. Generell dominieren die n-Alkane n-C<sub>15</sub> bis n-C<sub>17</sub>, die als Indikator für marine Algen (BLUMER et al., 1971; BRASELL et al., 1983; TISSOT & WELTE, 1984; VOLKMAN & MAXWELL, 1986; VOLKMAN, 1988) gelten. Langkettige n-Alkane von n-C<sub>27</sub> bis n-C<sub>33</sub> sind im Posidonienschiefer von untergeordneter Bedeutung und führen in der Regel zu einer nur schwach ausgebildeten bimodalen n-Alkanverteilung. Abweichend verhalten sich dagegen der Untere Stein, insbesondere die Probe US K, und die Aschgrauen Mergel (z.B. Probe D 103a). Im Unteren Stein treten die kurzkettigen zugunsten der langkettigen n-Alkane zurück und zeigen ein relativ ausgeglichenes, bimodales Verteilungsmuster. Eine Dominanz der ungeradzahigen n-Alkane n-C<sub>27</sub> bis n-C<sub>31</sub>, die den bevorzugten Beitrag terrestrischer Pflanzenwaxe widerspiegeln, ist wie bei den Aschgrauen Mergeln nicht zu erkennen.

Aus dem Verteilungsmuster der n-Alkane (n-C<sub>25</sub> bis n-C<sub>33</sub>) wird das Verhältnis der ungeradzahigen zu den geradzahigen n-Alkanen als CPI (Carbon-Preference-Index) angegeben (BRAY & EVANS, 1961). Ergänzend wird der OEP (Odd over Even Preference) angegeben, um die n-Alkan-Verteilung spezifischer Kettenlängenbereiche näher zu kennzeichnen (SCALAN & SMITH, 1970). Mit Hilfe dieser Parameter können Informationen über die Reife, das Ablagerungsmilieu und die Zusammensetzung des organischen Materials gewonnen werden. Die CPI-Werte des Lias ε von Südwestdeutschland schwanken zwischen 0,99 und 1,99 und betragen im Mittel 1,1 (s. Tabelle A3). Anhand der CPI-Werte kann das Gesamtprofil in zwei Faziesbereiche unterteilt werden (Abbildung 8): im basalen Profiltail (*tenuicostatum*-Zone) sind innerhalb der nicht laminierten, bioturbirten Aschgrauen Mergel relativ hohe Werte von durchschnittlich 1,6 festzustellen. In den zwischengeschalteten Schwarzschiefern, Tafelfleins (I<sub>2-3</sub>) und Seegrasschiefer, sind die CPI-Werte durch einen höheren Anteil an geradzahigen n-Alkanen mit durchschnittlich 1,16 zu geringeren Werten hin verschoben. Mit Einsetzen der kontinuierlichen Schwarzschieferfazies streuen die CPI-Werte um 1.

Größere Variationen zeigen hingegen die kurz- und mittelkettigen n-Alkane. TEN HAVEN et al. (1985, 1988) verwendeten das bevorzugte Auftreten von n-C<sub>22</sub> und n-C<sub>24</sub> als Faziesparameter. Die Berechnung des Verhältnisses (n-C<sub>22</sub> + n-C<sub>24</sub>/n-C<sub>21</sub> + n-C<sub>23</sub>) ermöglicht eine klare Unterscheidung der nicht laminierten, bioturbirten Mudstones mit niedrigen Werten von den laminierten, bituminösen Mudstones und Ölschiefern mit höheren Werten (Abbil-

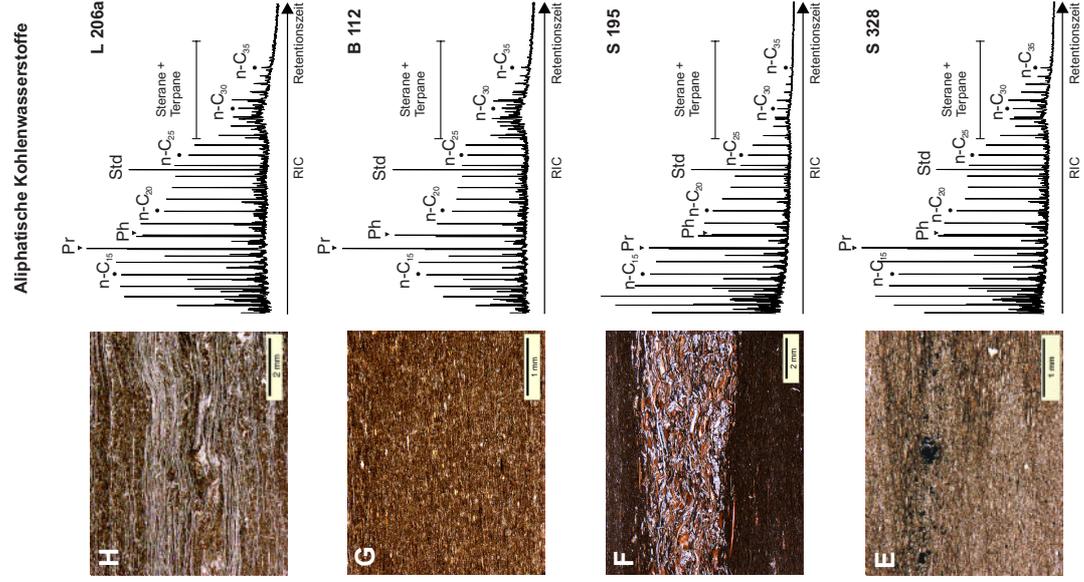
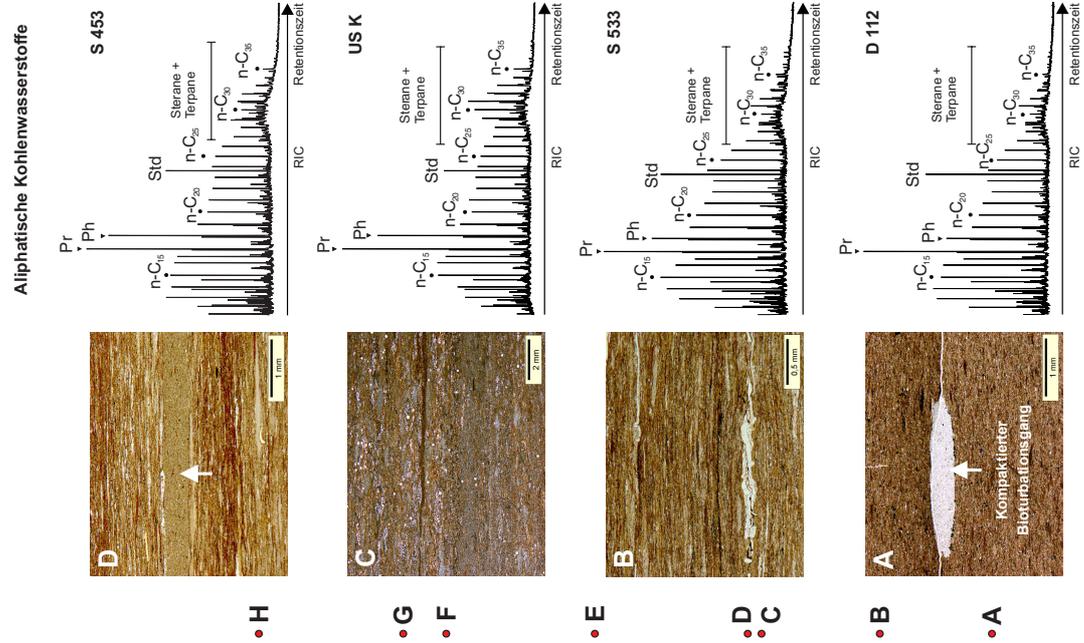
SW-Deutschland  
Zone Subzone

bifrons	Wilder Schiefer	fibulatum
	?	
falciferum	Obere Schiefer	falciferum
	Mittlere Schiefer	elegans
	Untere Schiefer	exaratum
tennicostatum	Aschraue Mergel	elegantulum
	semitenacellum	
	clavellandicum	
	pallium	
spinarium		



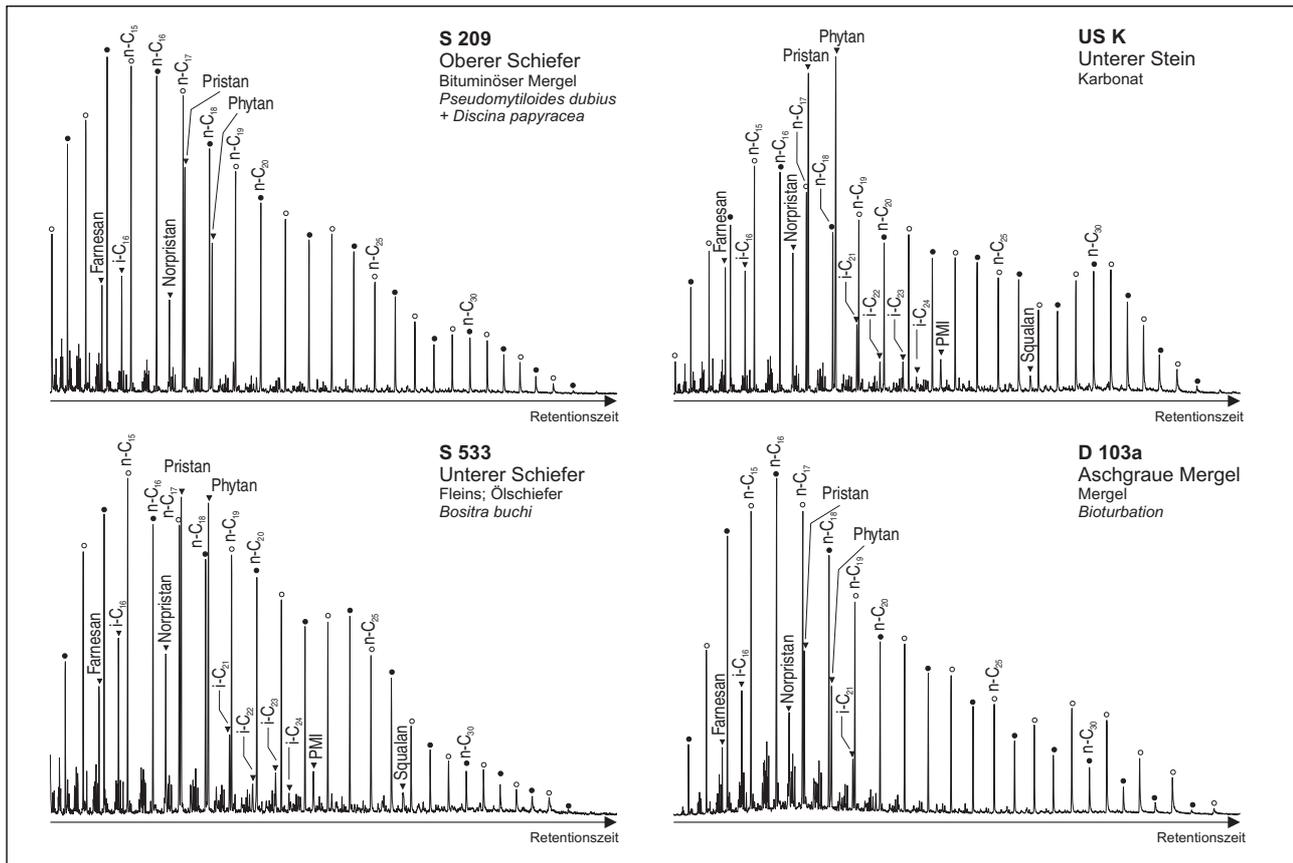
Unteres Torcium

Pliensbachium



**Abbildung 11:** Exemplarische Darstellung der Fazies- und Laminationstypen im Posidonienschiefer von Südwestdeutschland (Datenbank TOARCIUM; RÖHL, 2000) mit den dazugehörigen Chromatogrammen der Aliphatenfraktion.

- A** Dünnschliff aus dem Tafelfleins ( $I_2$ ), dem ersten geringmächtigen Schwarzschieferhorizont in der oberen *palatum*-Subzone. Die helle, an organischem Material abgereicherte, ovale Struktur in der Mitte des Bildes, entstand durch Bioturbationstätigkeit von *Chondrites sp.* und *Planolites sp.*. Der anfänglich kreisrunde Gangquerschnitt wurde durch Kompaktion zusammengedrückt. Die Lamination ist undeutlich ausgebildet.  
D 112; Maßstab = 1 mm; Dotternhausen.  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,10; Pr/Ph = 2,21.
- B** Wellige Lamination in der oberen *semicelatum*-Subzone (Fleins,  $II_3$ ) setzt mit Beginn der kontinuierlichen Schwarzschiefersedimentation ein. Deutliche Lamination mit Peloiden (> 1 mm), organischem Material und Lagen feindispersen Pyrit (schwarz). Zusätzlich treten Schalen von *Bositra buchi* (vormals *Posidonia*) auf.  
S 533; Maßstab = 0,5 mm; Dotternhausen.  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,04; Pr/Ph = 1,54.
- C** Wellige Lamination im Unteren Stein ( $II_5$ ), *exaratum*-Subzone. Das deutlich laminierte Gefüge wird verursacht durch lagig angeordnete, kaum kompaktierte Peloiden, die voneinander durch dünne Laminae aus Tonmineralen, Quarzkörner, Pyrit, Kalzispähren und organischem Material getrennt sind.  
US K; Maßstab = 2 mm; Dotternhausen.  
Bimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,02; Pr/Ph = 1,11.
- D** Kombination einer welligen und linsenförmigen Lamination im Mittleren Schiefer ( $II_6$ ), *exaratum*-Subzone. Ein deutlicher Farbwechsel im Sediment wird durch Schwankungen hinsichtlich Peloidgehalt und Pyritkonzentration verursacht. Große Pelloide (faecal pellets) sind als kompaktierte, helle Linsen zu erkennen. Organisches Material erscheint dunkelbraun, Pyrit schwarz. Nach oben und unten scharf begrenzt ist in der Bildmitte eine Siltlage (Pfeil) zu erkennen, die das Ergebnis eines distalen Sturmereignisses ist.  
S 453; Maßstab = 1 mm; Dotternhausen.  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,11; Pr/Ph = 1,18.
- E** Linsenförmige Lamination in einem Bioturbationshorizont aus der *elegans*-Subzone ( $II_9$ ).  
S 328; Maßstab = 1 mm; Dotternhausen.  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,01; Pr/Ph = 1,87.
- F** Kondensationshorizont, sog. Schlackenhorizont (Kloake) oberhalb der Inoceramenbank; *commune*-Subzone (III). Stark kondensierte Lagen enthalten einen hohen Anteil phosphatischer Fischreste (Wirbel, Gräten) und stellen geringmächtige „bone beds“ dar.  
S 195; Maßstab = 2 mm; Dotternhausen.  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,03; Pr/Ph = 1,91.
- G** Undeutliche Lamination im Bereich der *commune*-Subzone (III) durch faecal pellets von meist geringer (< 1 mm) Größe. Neben Tonmineralen, feindispersen Pyrit und diffus verteiltem organischem Material ist in diesem Bereich das gehäufte Auftreten von Tasmaniten typisch.  
B 112; Maßstab = 1 mm; Denkingen.  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 1,03; Pr/Ph = 1,47.
- H** Undeutliche Lamination durch dicht aufeinander folgende Schalenhorizonte von *Bositra buchi*; *bifrons*-Zone.  
L 206a; Maßstab = 2 mm; Laufen a.d. Eyach  
Unimodale Verteilung der n-Alkane: CPI = 0,99; Pr/Ph = 1,65.



**Abbildung 12:** Ergebnisse der GC-MS-Analyse. Die Massenfragmentogramme  $m/z$  85 zeigen die Verteilung der n-Alkane (offene Kreis: ungeradzahlige n-Alkane; gefüllte Kreise: geradzahlige n-Alkane) und der Isoprenoide (gefüllte Dreiecke) für vier unterschiedliche, repräsentative Lithofaziestypen des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. Die Zahlen geben jeweils die Kettenlänge der Verbindung an. PMI: 2,6,10,15,19-Pentamethylcosan.

dung 13; s. Tabelle A3). Das OEP-Verhältnis zwischen  $n\text{-C}_{15}$  und  $n\text{-C}_{19}$  zeigt eine zunehmende Bevorzugung der ungeradzahligen n-Alkane innerhalb der *falciferum*- bis zur unteren *commune*-Subzone (Abbildung 8; s. Tabelle A3). Durch signifikant erniedrigte Anteile der kurzkettenigen ungeradzahligen n-Alkane zeichnet sich die aus den Bioturbationshorizonten stammende Probe S 327 und die Aschgrauen Mergeln aus.

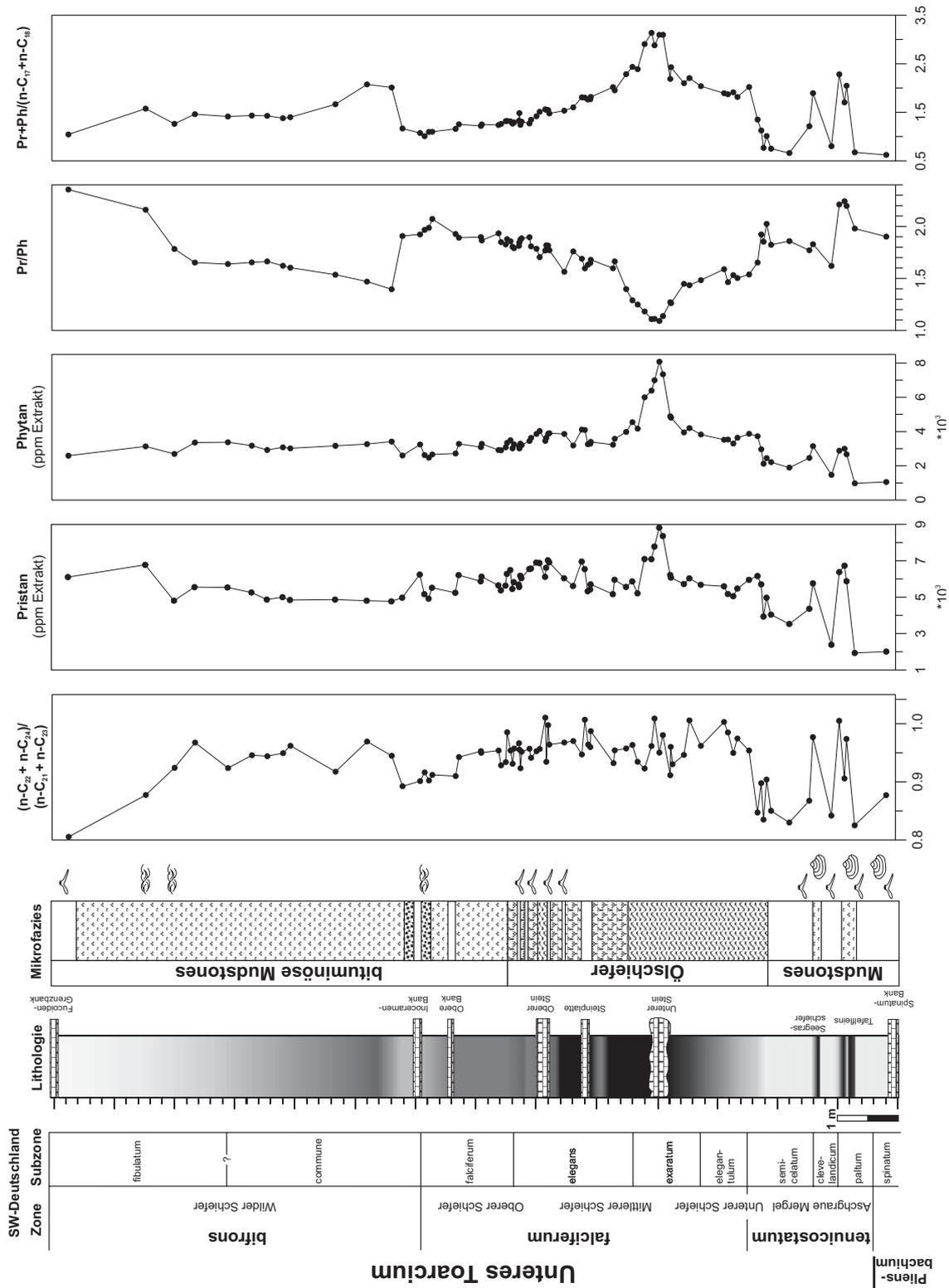
**Isoprenoide.** Reguläre Isoprenoidalkane treten in den Proben des Posidonienschiefers in Form von Farnesane,  $i\text{-C}_{16}$ , Norpristan, Pristan I (vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2) und Phytan II auf (Abbildung 12). Längerkettige Isoprenoide sind mit abnehmender Konzentration von  $i\text{-C}_{21}$  bis  $i\text{-C}_{24}$  nachgewiesen. Das Isoprenoid  $\text{C}_{25}$  (PMI: 2,6,10,15,19-Pentamethylcosan; III) ist in allen Proben enthalten, tritt aber in den bioturbirten Aschgrauen Mergeln nur in geringen Konzentrationen auf. Die Konzentrationen sind mit denen des  $i\text{-C}_{23}$  vergleichbar. Im Bereich der Ölschieferfazies (*elegantulum*- bis *elegans*-Subzone) ist Squalan (IV) als weiteres Isoprenoid nachgewiesen (Abbildung 12). Fehlende Molekül-Ionen und die zum Teil

sehr geringe Konzentration der Verbindung führen meist zur Überbetonung koeluvierender Komponenten, die so eine eindeutige Identifizierung verhindern.

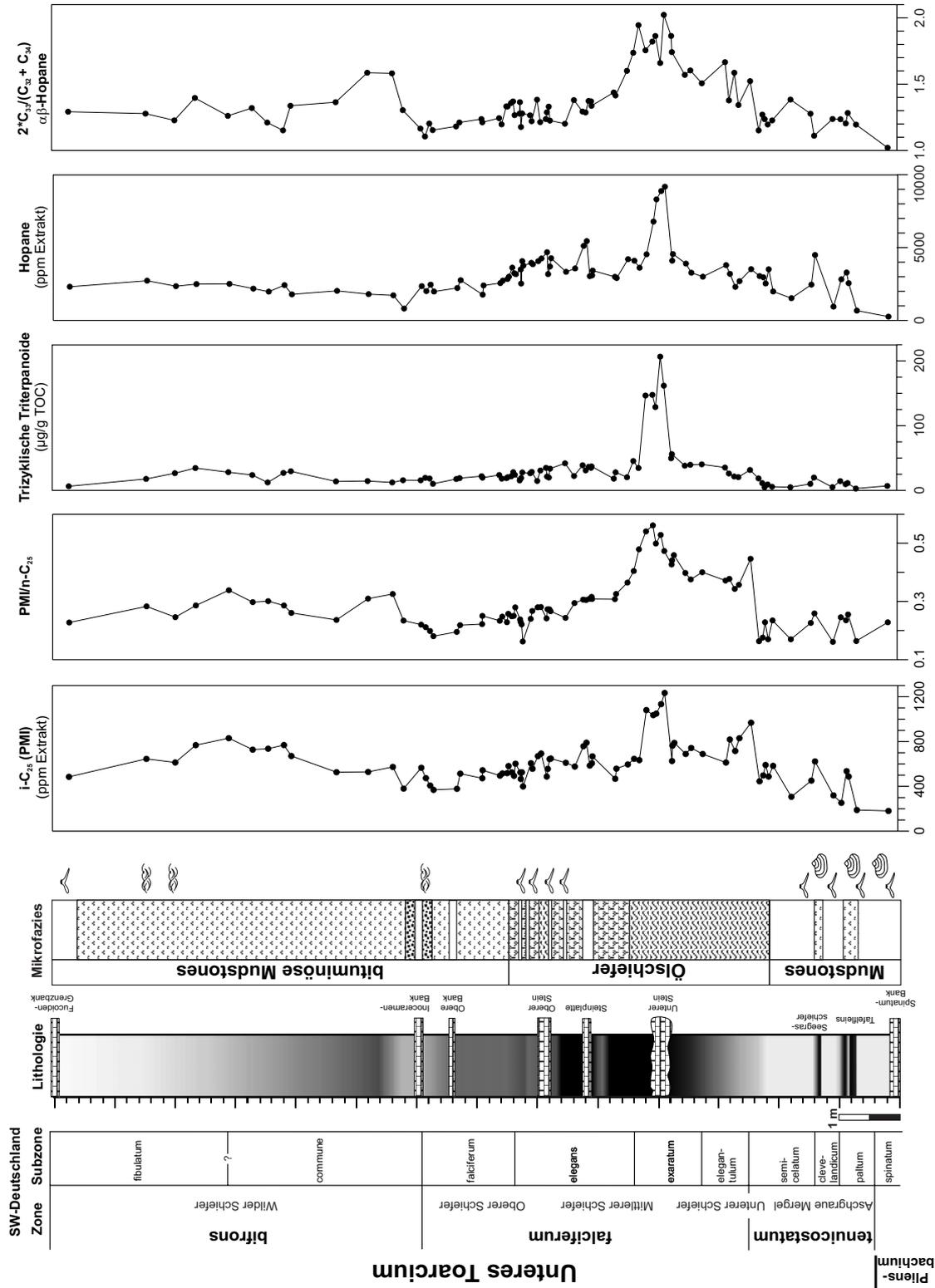
#### Pristan und Phytan

Das Verhältnis der Isoprenoide Pristan (Pr) zu Phytan (Ph) wird zum einen zur Faziescharakterisierung verwendet, zum anderen dazu, die Reife eines Sediments zu bestimmen. DIDYK et al., (1978) machen Redoxbedingungen für entsprechende Pr/Ph-Verhältnisse verantwortlich. Pr/Ph-Verhältnisse  $< 1$  entstehen unter reduzierenden Bedingungen, wobei bevorzugt Phytan gebildet wird. Nachfolgende Arbeiten haben die Abhängigkeit des Pr/Ph-Verhältnisses von unterschiedlichen Vorläuferverbindungen nachgewiesen und damit seine uneingeschränkte Verwendbarkeit in Frage gestellt (TEN HAVEN et al., 1987; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Abbildung 13 gibt die teufenabhängigen Veränderung des Pr/Ph-Verhältnisses und die weitgehend parallel verlaufenden Pristan- und Phytan-Konzentrationen des Extraktes wieder. Die durchschnittlich höchsten Konzentrationen für Pristan und Phytan werden mit 8007 ppm bzw. 7201 ppm



**Abbildung 13:** Ergebnisse der molekular-geochemischen Untersuchung im Profil des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Verhältnis der Summe n-C<sub>22</sub> und n-C<sub>24</sub> gegenüber der Summe n-C<sub>21</sub> und n-C<sub>23</sub>; Absolutanteile der Verbindungen Pristan und Phytan in (ppm) des Extraktes; Pr/Ph-Verhältnis; Verhältnis der Isoprenoide Pr und Ph gegenüber den n-Alkanen C<sub>17</sub> und C<sub>18</sub>.



**Abbildung 14:** Ergebnisse der molekular-geochemischen Untersuchung im Profil des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Quantifizierung von  $i-C_{25}$  (PMI) in ppm-Anteilen des Gesamtextraktes;  $i-C_{25}/n-C_{25}$ -Verhältnis; Konzentration der trizyklischen Triterpenoide in ( $\mu\text{g/g TOC}$ ) und der Hopane in ppm des Gesamtextraktes; Verhältnis des  $C_{33}\alpha\beta$ -Hopan zur Summe  $C_{32}$  und  $C_{34}\alpha\beta$ -Hopane.

(s. Tabelle A3) im Unteren Stein erreicht. Höhere Pristan-Konzentrationen wurden auch für den Tafelfleins und die Seegrasschiefer ermittelt, die mit durchschnittlich 6183 ppm mit denen der hangenden Schwarzschieferfazies vergleichbar sind. Werden Pristan und Phytan auf TOC normiert (MW: 400 bzw. 255  $\mu\text{g/g}$  TOC), so lässt sich diese Entwicklung ebenfalls verfolgen (s. Tabelle A3).

Das Verhältnis der Isoprenoide Pristan und Phytan liegt im Durchschnitt bei 1,7 (Min: 1,09; Max: 2,35; s. Tabelle A3). Niedrigste Werte wurden in den Proben des Unteren Steins festgestellt. Die Entwicklung zu kleineren Werten lässt sich als Trend bereits ab dem Fleins verfolgen. Oberhalb des US nehmen die Verhältnisse stetig zu. Dies zeigt deutlich, dass das Pr/Ph-Verhältnis unabhängig von der lithofaziellen Entwicklung ist. Oberhalb der Inoceramenbank ist das Verhältnis erneut herabgesetzt, steigt danach an und erreicht am Top des Profils sein Maximum.

Das Verhältnis der Isoprenoide Pristan und Phytan zu den im Gaschromatogramm benachbart eluierenden n-Alkanen  $C_{17}$  und  $C_{18}$  sind weitere Parameter, die für die Charakterisierung des Ablagerungsmilieus, wie z.B. Redoxpotential und Salinität, von Bedeutung sind. Das Verhältnis der Summe der Isoprenoide (Pr + Ph) gegen die Summe der n-Alkane ( $n-C_{17} + n-C_{18}$ ) zeigt im Posidonienschiefer mit Ausnahme der *tenuicostatum*-Zone einen umgekehrten Kurvenverlauf wie das Pr/Ph-Verhältnis. In (Abbildung 13; s. Tabelle A4) ist der teufenabhängige Verlauf der  $(\text{Pr} + \text{Ph})/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnisses dargestellt.

PMI wurde hauptsächlich in methanogenen Archaeobakterien identifiziert (HOLZER et al., 1979, TORNABENE et al., 1979, RISATTI et al., 1984). Die Quantifizierung dieser Verbindung in ppm-Anteile des Gesamtextrakt ergab Schwankungen von 187 ppm in den Aschgrauen Mergeln und bis zu 1281 ppm im Unteren Stein (Abbildung 14; s. Tabelle A3). Im Verhältnis  $i-C_{25}/n-C_{25}$  wird der Anteil methanogener Archaeobakterien dem mariner Algen gegenüber gestellt (Abbildung 14; s. Tabelle A4). Da das  $n-C_{25}$  nur geringe Schwankungen im Posidonienschiefer-Profil aufzeigt, können Veränderungen innerhalb des Parameters auf Variationen des Inputs oder der Aktivität methanogener Archaeobakterien zurückgeführt werden. Das Verhältnis weist den selben Kurvenverlauf wie das  $(\text{Pr} + \text{Ph})/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnis auf.

### Zyklische Alkane

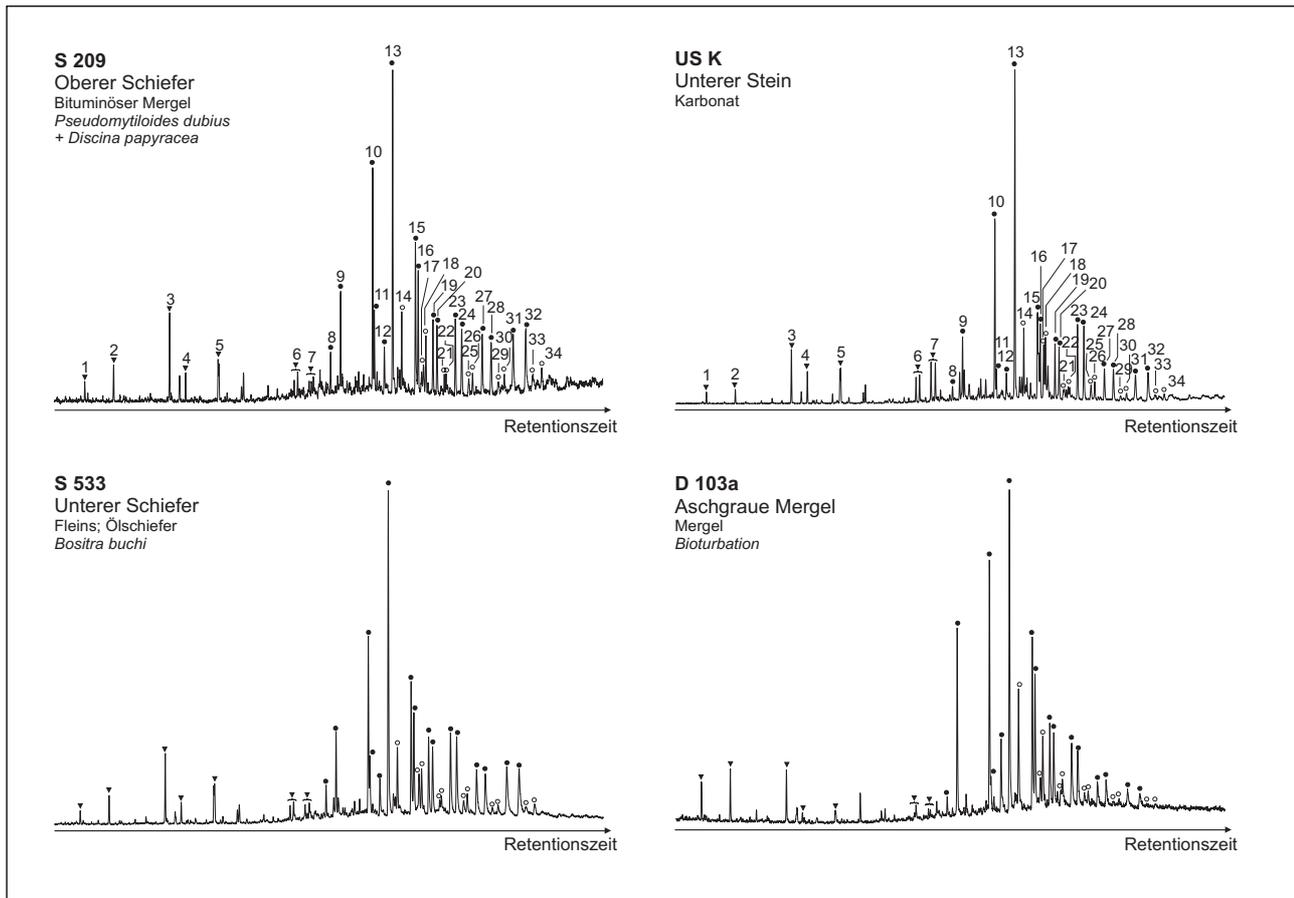
**Triterpanoide.** In den Alkanfraktionen des Posidonienschiefers konnten trizyklische und pentazyklische Triterpanoide nachgewiesen werden. Die Identifizierung erfolgte anhand von m/z 191 Massenfragmentogrammen (SIM-Modus). Eine exemplarische Peakidentifizierung ist der Abbildung 15 zu entnehmen. Die Namen der Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Trizyklische Terpanoide.** In den Proben des Posidonienschiefers konnten  $C_{20}/3$  bis  $C_{25}/3$  und  $C_{28}/3$  bis  $C_{29}/3$  trizyklische Triterpane identifiziert werden.  $C_{25}/3$  und alle nachfolgend größeren Homologe besitzen in ihrer Seitenkette an der C22-Position ein asymmetrisches C-Atom, so dass 22R und 22S Stereoisomere entstehen (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Die Absolutkonzentration der trizyklischen Terpanoide auf TOC normiert variiert zwischen 3 und 207  $\mu\text{g/g}$  TOC (Tabelle A5).

**Pentazyklischen Terpanoide (Hopane).** Bakteriohopantetrol, ein  $C_{35}$ -Hopanoid, ist bisher nur in Zellmembranen von Prokaryonten gefunden worden und kommt als biologischen Vorläufer von pentazyklischen Triterpenoiden in Frage (OURISSON et al., 1982).

Im lebenden Organismus existieren nur funktionalisierte Lipide, die infolge der Diagenese durch Abspalten einer OH-Gruppe und durch die Auflösung der dadurch entstandenen Doppelbindung (Hydrierung) in gesättigte Kohlenwasserstoffe überführt werden. Hydrierte Hopane kommen wie ihre biologischen Vorläufer in der  $17\beta(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$ - (seltener  $17\beta(\text{H})$ ,  $21\alpha(\text{H})$ -) Konfiguration der Wasserstoffatome an den C17- und C21-Kohlenstoffatomen vor (ROHMER et al., 1992). Diese Konfiguration ist jedoch thermodynamisch instabil und geht mit zunehmender Reife in die stabilere  $17\beta(\text{H})$ ,  $21\alpha(\text{H})$  (Moretane, **VIa**, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2)- und  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$ -Konfiguration (**VIb**) über. Da Hopane aber bereits in rezenten Sedimenten enthalten sind, werden neben der Kontamination mit fossilen Kohlenwasserstoffen als Ursache für die Isomerisation auch säurekatalysierte und bakterielle Reaktionen angenommen (RIES-KAUTT & ALBRECHT, 1989). Das zyklische Grundgerüst der Hopane besteht aus 30 Kohlenstoffatomen und einer an Position C21 anhängenden Seitenkette (**VI**, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2), von der sich durch sukzessives Abspalten einer Methylgruppe Tetrakishomohopane, Trishomohopane, Bishomohopane und Homohopane ( $C_{31}$ - bis  $C_{34}$ - $\alpha\beta$  Hopane) und letztlich das  $C_{30}$ -Hopan ableiten lassen (ROHMER et al., 1992). Die  $C_{27}$ - bis  $C_{30}$ -Trisnorhopane bis Hopan können als unterschiedliche Abbauprodukte degradierter Homohopane gesehen werden.  $C_{28}$ - $\alpha\beta$  Hopane sind selten oder nicht vorhanden.

Ab einer Anzahl von 31 Kohlenstoffatomen ist in der Seitenkette ein zusätzliches chirales Zentrum an C22 verfügbar, das die Bildung von zwei Epimeren 22R und 22S erlaubt. Die ausschließlich biogene R-Konfiguration (**VIb**) erweist sich im Verlauf der Reifung als thermodynamisch instabil und wechselt in die stabilere S-Konfiguration (**VIc**), bis sich ein Gleichgewicht von 60% 22S und 40% 22R eingestellt hat. Dies entspricht einer relativ geringen Reife mit einer Vitrinitreflexion von 0,5 %  $R_r$  (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986). Mit zunehmender Reife ist keine weitere Veränderung der Epimerverhältnisse mehr möglich.



**Abbildung 15:** Ergebnisse der GC-MS-Analysen vier verschiedener Proben des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. Die charakteristischen Massenfragmentogramme  $m/z$  191 zeigen die Verteilung der trizyklischen und pentazyklischen Terpene (Hopane): gefüllte Dreiecke repräsentieren trizyklische Terpene, gefüllte Kreise stehen für  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -Hopane und offene Kreise für  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ -Hopane (Moretane). Die Zahlen beziehen sich auf die Namen der Komponenten die in Tabelle 2 aufgelistet sind.

Im Posidonienschiefer sind homologe Hopanserien von  $C_{27}$  und  $C_{29}$  bis  $C_{35}$  Hopanen enthalten. Die Identifikation und Integration erfolgte anhand des für Hopane charakteristischen Massenfragments  $m/z$  191 (SIM-Modus). Die Verteilung der Hopane wird von den  $C_{30}$ -Homohopanen bestimmt, wobei generell die Konzentrationen zu den nieder- als auch zu den höhermolekularen Hopanen hin abnehmen. Die Absolutkonzentration der Hopane beträgt durchschnittlich 3243 ppm des Gesamtextraktes bzw. 238  $\mu\text{g/g}$  TOC. In beiden Fällen besitzt der Untere Schiefer, insbesondere der Untere Stein die höchsten Konzentrationen, die zum Top des Profils hin abnehmen (Abbildung 14; s. Tabelle A4).

Bevorzugtes Auftreten von länger-kettigen  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Hopanen, wie sie als Proxi für erhöhte Salinität von TEN HAVEN et al. (1985, 1988) oder als Redoxparameter (PETERS & MOLDOWAN, 1991) beschrieben sind, ist in der *falciferum*-Zone, besonders im Oberen Stein sowie der *falciferum*-Subzone zu beobachten (Abbildung 16; s. Tabelle A4). Erhöhte Anteile von  $C_{33}$ -Hopane, wie sie bereits von

SCHOELL et al. (1991) (zitiert in PETERS & MOLDOWAN, 1991) mitgeteilt wurden, sind in zunehmenden Maße um den Unteren Stein und oberhalb der Inoceramen-Bank festzustellen und können auf Beiträge spezieller Bakterienarten hinweisen. Das bevorzugte Auftreten der  $C_{33}$ -Hopane wird durch die Berechnung des  $2 * C_{33} / (C_{32} + C_{34})$   $\alpha\beta$ -Hopan-Verhältnisses in Abbildung 14 (s. Tabelle A5) dargestellt.

Interessanterweise konnten vor allem um den Unteren Stein (*exaratum*-Subzone) Methylhopane (VII, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2) nachgewiesen werden, die sich durch das Massenfragment  $m/z$  205 von den Hopanen unterscheiden (Abbildung 17). Die pseudohomologe Serie der  $C_{28}$  und  $C_{30}$ - $C_{36}$  Methylhopane eluieren nahe vor den korrespondierenden Hopanen und deuten auf  $2\alpha$ -Methylhopane hin, die eine zusätzliche Methylgruppe am A-Ring in Position C2 besitzen (SUMMONS & JAHNKE, 1990; SUMMONS & JAHNKE, 1992).  $2\alpha$ -Methylhopane sind als Hinweis für den Eintrag von Cyanobakterien oder methylo-trophe Bakterien gewertet worden (ROHMER et al., 1984;

Tabelle 2: Identifizierte Hopane.

Peak	Kurzform	Name der Verbindung (m/z 191)	Formel
1	C <sub>20</sub> /3	C <sub>20</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub>
2	C <sub>21</sub> /3	C <sub>21</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub>
3	C <sub>23</sub> /3	C <sub>23</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub>
4	C <sub>24</sub> /3	C <sub>24</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub>
5	C <sub>25</sub> /3	C <sub>25</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub>
6	C <sub>28</sub> /3	C <sub>28</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
7	C <sub>29</sub> /3	C <sub>29</sub> -trizyklisches Terpan	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
8	Ts	18 $\alpha$ (H),-22,29,30-Trisnorneohopan	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
9	Tm	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopan	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
10	C <sub>29</sub> $\alpha$ $\beta$ -Norhopan	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-30-Norhopan	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
11	C <sub>29</sub> -Ts	18 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-30-Norneohopan	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
12	C <sub>29</sub> $\beta$ $\alpha$ -Norhopan	17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-30-Norhopan (=Normoretan)	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
13	C <sub>30</sub> $\alpha$ $\beta$ -Hopan	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Hopan	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
14	C <sub>30</sub> $\beta$ $\alpha$ -Hopan	17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Hopan (=Moretan)	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
15	C <sub>31</sub> $\alpha$ $\beta$ -S-Hopan	(22S)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Homohopan	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
16	C <sub>31</sub> $\alpha$ $\beta$ -R-Hopan	(22R)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Homohopan	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
17	C <sub>31</sub> $\beta$ $\alpha$ -S-Hopan	(22S)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Homomoretan	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
18	C <sub>31</sub> $\beta$ $\alpha$ -R-Hopan	(22R)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Homomoretan	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
19	C <sub>32</sub> $\alpha$ $\beta$ -S-Hopan	(22S)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Bishomohopan	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
20	C <sub>32</sub> $\alpha$ $\beta$ -R-Hopan	(22R)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Bishomohopan	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
21	C <sub>32</sub> $\beta$ $\alpha$ -S-Hopan	(22S)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Bishomomoretan	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
22	C <sub>32</sub> $\beta$ $\alpha$ -R-Hopan	(22R)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Bishomomoretan	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
23	C <sub>33</sub> $\alpha$ $\beta$ -S-Hopan	(22S)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Trishomohopan	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
24	C <sub>33</sub> $\alpha$ $\beta$ -R-Hopan	(22R)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Trishomohopan	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
25	C <sub>33</sub> $\beta$ $\alpha$ -S-Hopan	(22S)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Trishomomoretan	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
26	C <sub>33</sub> $\beta$ $\alpha$ -R-Hopan	(22R)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Trishomomoretan	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
27	C <sub>34</sub> $\alpha$ $\beta$ -S-Hopan	(22S)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Tetrakishomohopan	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>
28	C <sub>34</sub> $\alpha$ $\beta$ -R-Hopan	(22R)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Tetrakishomohopan	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>
29	C <sub>34</sub> $\beta$ $\alpha$ -S-Hopan	(22S)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Tetrakishomomoretan	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>
30	C <sub>34</sub> $\beta$ $\alpha$ -R-Hopan	(22R)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Tetrakishomomoretan	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>
31	C <sub>35</sub> $\alpha$ $\beta$ -S-Hopan	(22S)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Pentakishomohopan	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>
32	C <sub>35</sub> $\alpha$ $\beta$ -R-Hopan	(22R)-17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Pentakishomohopan	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>
33	C <sub>35</sub> $\beta$ $\alpha$ -S-Hopan	(22S)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Pentakishomomoretan	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>
34	C <sub>35</sub> $\beta$ $\alpha$ -R-Hopan	(22R)-17 $\beta$ (H)-21 $\alpha$ (H)-Pentakishomomoretan	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>

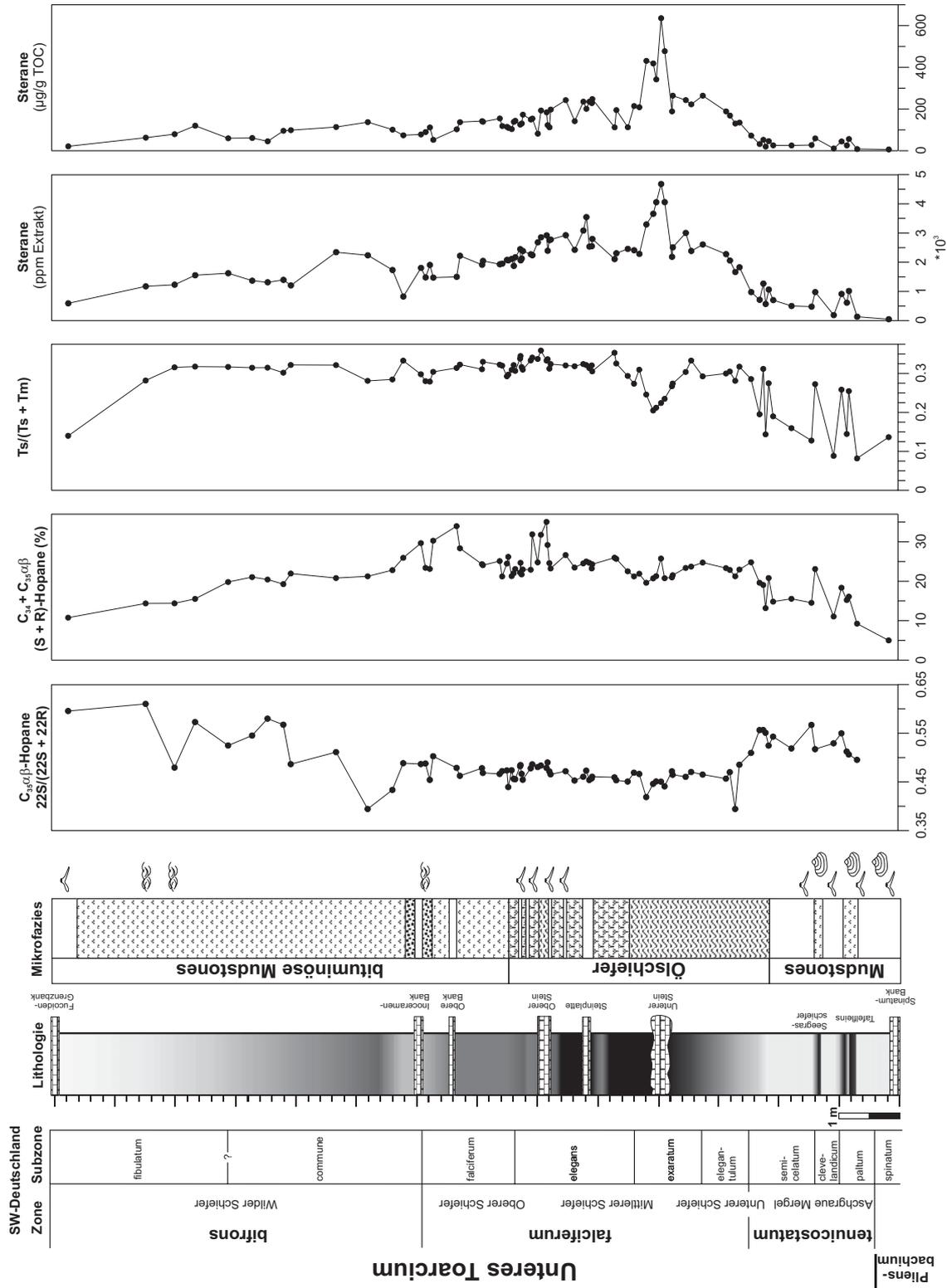
BISSERET et al., 1985; ZUNDEL & ROHMER, 1985). Für jedes Hopan bzw. Moretan existiert ein korrespondierendes Methylhopan von geringerer Intensität, deren Verteilungsmuster gleich ausgebildet ist. Aufgrund fast identischer Retentionszeiten der Hopane und Methylhopane ist eine Quantifizierung nicht möglich.

Zur Bestimmung der Reife des organischen Materials werden üblicherweise die C<sub>31</sub>- bis C<sub>35</sub>-Homohopane in  $\alpha$  $\beta$ -Konfiguration verwendet. Dazu wird das Verhältnis der S- und R-Isomere am Kohlenstoffatom C22 in der Form 22S/(22S + 22R) ermittelt.

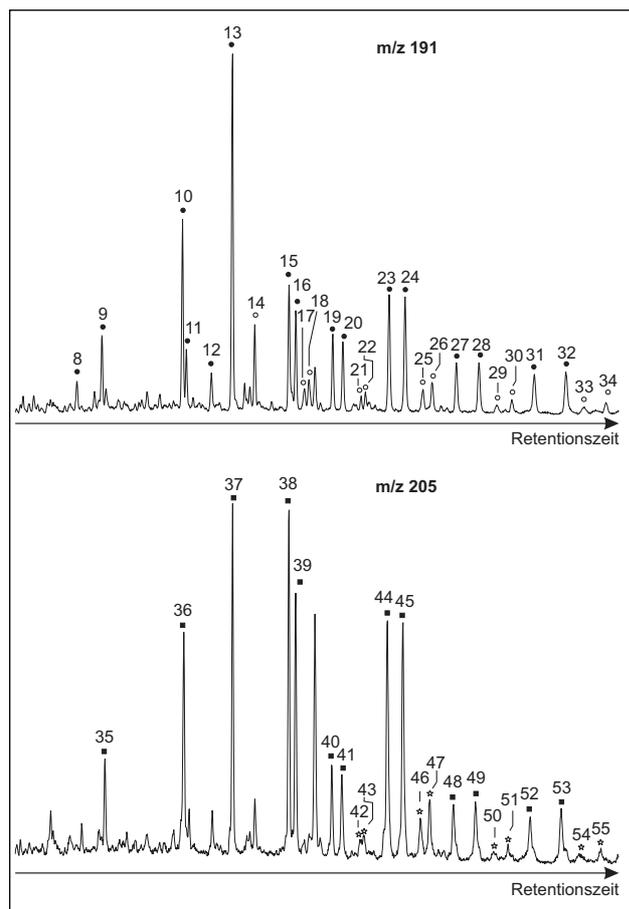
Die Durchschnittswerte von 0,50 (C<sub>32</sub>- und C<sub>33</sub>-Homologe) und 0,49 (C<sub>34</sub>-Homologe) ergeben, dass das Equilibrium im Posidonienschiefer noch nicht vollständig erreicht ist. Es zeigt sich weiter, dass das 22S/(22S + 22R)-Verhältnis

der C<sub>35</sub>-Homohopane mit Einsetzen der Schwarzschieferfazies von durchschnittlich 0,52 in der *tenuicostatum*-Zone auf Werte um 0,47 absinken, die dann in der *bifrons*-Zone zu den Ausgangswerten zurückkehren (Abbildung 16; s. Tabelle A5).

Mit zunehmender Reife zeigt C<sub>27</sub> 17 $\alpha$ (H)-Trisnorhopan (Tm) eine geringere Stabilität als C<sub>27</sub> 18 $\alpha$ (H)-Trisnorneohopan (Ts), dessen relative Konzentration in Folge zunimmt. Dadurch verschiebt sich das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis zu höheren Werten (SEIFERT & MOLDOWAN, 1978). Das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis zeigt zusätzlich eine Abhängigkeit vom organischen Ausgangsmaterial und reagiert sensibel auf Veränderungen der Redoxbedingungen im Sedimentationsraum (MOLDOWAN et al., 1986), wobei Tm vermehrt unter oxidierenden Bedingungen auftreten soll.



**Abbildung 16:** Ergebnisse der molekular-geochemischen Untersuchung im Profil des Posidoniumschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Verhältnis der 22S zu 22S + 22R Isomere der C<sub>35</sub>αβ-Hopane; Anteil der C<sub>34</sub> + C<sub>35</sub>αβ (S + R)-Hopane in (%); Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis; Konzentration der Sterane in (μg/g TOC) und (ppm) des Extraktes.



**Abbildung 17:** Ergebnisse der GC-MS-Analyse. Die Massenspektren  $m/z$  191 (SIM) und  $m/z$  205 (SIM) zeigen die Verteilung der Hopane und Methylhopane in Probe S 446 des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. Gefüllte Kreise repräsentieren  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -Hopane und offene Kreise  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ -Hopane (Moretane). Die Zahlen beziehen sich auf die Namen der Komponenten die in Tabelle 2 bzw. 3 aufgelistet sind.

Des Weiteren wird das  $Ts/(Ts + Tm)$ -Verhältnis durch Alkalinität (MOLDOWAN et al., 1986) und Salinität (RULLKÖTTER & MARZI, 1988) beeinflusst.

In Abbildung 16 (s. Tabelle A5) ist der tiefenabhängigen Kurvenverlauf des  $Ts/(Ts + Tm)$ -Verhältnis dargestellt. Die Verhältniswerte sind in den bioturbirten Aschgrauen Mergeln und der Probe L7 mit einem Mittelwert von 0,13 am geringsten. Innerhalb der *exaratum*-Subzone, insbesondere im Unteren Stein werden sukzessive Werte bis 0,2 erreicht. Auch hier ist, wie bereits bei den Verhältnissen  $Pr/Ph$  und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  beschrieben (vgl. Abbildung 13), eine stetige Ab- bzw. Zunahme der Werte im Übergang von Ölschieferfazies-Karbonatbank-Ölschieferfazies zu erkennen.

**Sterane.** Biologische Vorläufer der Sterane sind die  $C_{27}$ - bis  $C_{30}$ -Sterole eukaryontischer Organismen. Vergleichbar den Hopanen in Prokaryonten, wirken die Sterole verstär-

**Tabelle 3:** Identifizierte Methylhopane.

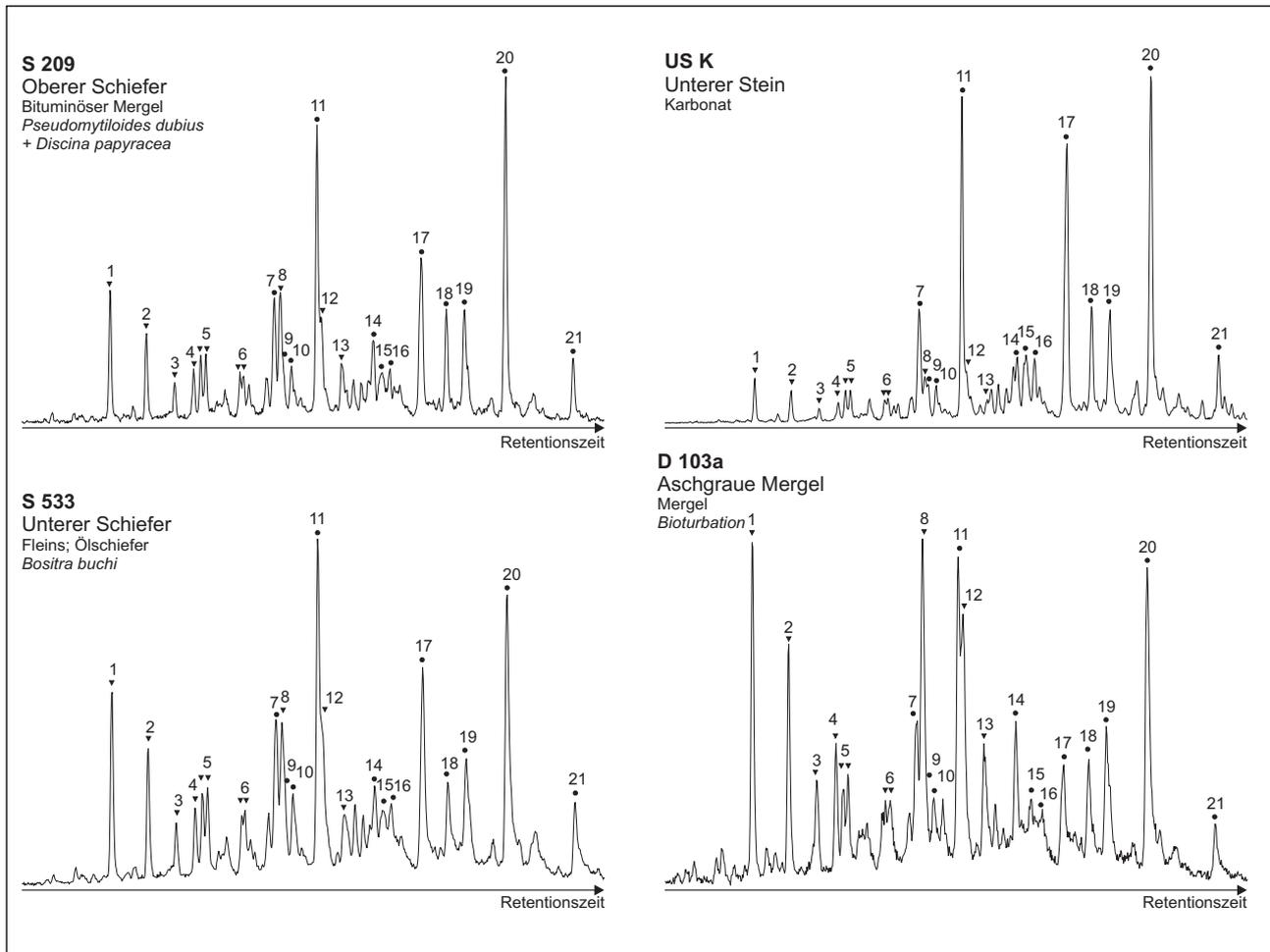
Peak	Name der Verbindung ( $m/z$ 205)
35	2-Methyl- $17\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorhopan
36	2-Methyl- $18\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -30-Norneohopan
37	2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Hopan
38	(22S) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Homohopan
39	(22R) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Homohopan
40	(22S) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Bishomohopan
41	(22R) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Bishomohopan
42	(22S) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Bishomomoretan
43	(22R) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Bishomomoretan
44	(22S) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Trishomohopan
45	(22R) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Trishomohopan
46	(22S) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Trishomomoretan
47	(22R) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Trishomomoretan
48	(22S) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Tetrakishomohopan
49	(22R) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ - Pentakishomomoretan
50	(22S) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Tetrakishomomoretan
51	(22R) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Tetrakishomomoretan
52	(22S) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Pentakishomohopan
53	(22R) 2-Methyl- $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -Pentakishomohopan
54	(22S) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ -Pentakishomomoretan
55	(22R) 2-Methyl- $17\beta(H)$ -21 $\alpha(H)$ - Pentakishomomoretan

kend in den Zellmembranen der Eukaryonten und helfen beim Aufbau der Membrangeometrie. Die Umwandlung der Sterole in Sterane (**VIII - VIIIc**, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2) erfolgt ohne Verlust eines C-Atoms, so dass man davon ausgehen kann, dass die Kohlenstoffanzahl der im Extrakt vorkommenden Sterane identisch ist mit derjenigen im ursprünglich lebenden Organismus. Neben den regulären Steranen treten zusätzlich diagenetisch überprägte Sterane, sogenannte Diasterane (**X - Xc**, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2), auf. Sie unterscheiden sich durch Methylgruppen an den C5- und C14-Atomen und Wasserstoff-Atomen an Position C10 und C13.

Die Identifizierung und die quantitative Erfassung der Sterane und Diasterane erfolgte mittels der Massenspektren  $m/z$  217, 218 und 259. Abbildung 18 stellt exemplarisch die Identifizierung der einzelnen Sterane und Diasterane anhand des Massenfragments  $m/z$  217 für unterschiedliche Proben des Posidonienschiefers dar.

Die Gesamtkonzentration der Sterane beträgt durchschnittlich 1968 ppm des Gesamtextraktes bzw. 147  $\mu\text{g/g}$  TOC (s. Tabelle A5). Die jeweils höchsten Konzentrationen werden im US erreicht.

Das Verteilungsmuster der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ - $\alpha\alpha\alpha$ -Sterane (**VIIIa**) ist meist von hohen  $C_{29}$ - und geringen  $C_{28}$ -Anteile ( $C_{29} \gg C_{28} < C_{27} \gg C_{30}$ ) gekennzeichnet. Deutliche Unterschiede in der Steroidverteilung sind in zwei Abschnitten des Profils zu beobachten: zum einen zeichnet sich der



**Abbildung 18:** Ergebnisse der GC-MS-Analysen vier verschiedener Proben des Posidonienschiefers Südwestdeutschland. Die charakteristischen Massenfragmentogramme  $m/z$  217 zeigen die Verteilung der Sterane und Diasterane. Die Zahlen beziehen sich auf die Namen der Komponenten die in Tabelle 4 aufgelistet sind.

Grenzbereich *falciferum/bifrons*-Zone durch höhere  $C_{27}$ -Konzentrationen ( $C_{27} > C_{29} > C_{28} \gg C_{30}$ ) aus, während die Karbonate des US durch höhere  $C_{28}$ -Anteile ( $C_{28} > C_{29} > C_{27} \gg C_{30}$ ) geprägt sind. In Abbildung 19 ist der Vergleich der  $C_{29}$ -Sterane mit den der  $C_{27}$ - und  $C_{28}$ -Steranen als Verhältnis der  $C_{27}/C_{29}$ - bzw.  $C_{28}/C_{29}$ - $\alpha\alpha\alpha$ R-Sterane gegen die Teufe aufgetragen (s. Tabelle A6).

Neben den  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Steranen treten in allen Proben geringe Konzentrationen von  $C_{30}$ -Sterane auf (**IX**), die Markermoleküle für marine Verhältnisse sind (PETERS & MOLDOWAN, 1993).  $C_{30}$ -Sterane sind normalerweise nicht nachweisbar, wenn das organische Material eine hohe Reife besitzt, biodegradiert wurde oder hohe Anteile terrestrischen Materials aufweist. Der  $C_{30}$ -Steran-Index errechnet sich aus dem Verhältnis von  $C_{30}$  zur Summe der  $C_{27}$ - bis  $C_{30}$ - $\alpha\alpha\alpha$ -Steranen. Über das Profil hinweg schwanken die Werte zwischen 3,45 und 8,3 (Abbildung 19; s. Tabelle A6).

Verhältnisse von Diasteranen (**X**) gegenüber regulären Steranen (**VIII**) werden häufig verwendet, um eine Unter-

scheidung von klastisch und karbonatisch dominierten Erdölmuttergesteinen zu treffen. Nach der klassischen Interpretation entstehen Diasterane bei Reifung des Sediments durch katalytische Wirkung von Tonmineralien (RUBINSTEIN et al., 1975; SIESKIND et al., 1979). Hohe Konzentrationen dieser Komponenten wurden aber auch in tonarmen-karbonatischen Milieus beobachtet (PALACAS et al., 1984). MOLDOWAN et al. (1986) beschreiben eine starke Abhängigkeit von den pH/Eh-Bedingungen während der sehr frühen Diagenese.

Im Posidonienschiefer variiert das Verhältnis der Di-/regulären Sterane zwischen 0,21 und 1,56 und ist in der teufenabhängigen Kurve der Abbildung 19 (s. Tabelle A6) dargestellt. In den basalen bioturbirten Mergeln werden die höchsten Werte erreicht. Niedrigste Werte sind in den Karbonaten des US zu beobachten und fallen mit den niedrigsten Pr/Ph-, den höchsten  $(Pr+Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  bzw. niedrigeren  $Ts/(Ts + Tm)$ -Verhältnissen zusammen.

Das Verhältnis der regulären Sterane zu den  $17\alpha(H)$ -

Tabelle 4: Identifizierte Sterane.

Peak	Kurzform	Name der Verbindung (m/z 217)	Formel
1	C <sub>27</sub> β $\alpha$ S-Dia	(20S)-13β(H),17α(H)-Diacholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
2	C <sub>27</sub> β $\alpha$ R-Dia	(20R)-13β(H),17α(H)-Diacholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
3	C <sub>27</sub> αβS-Dia	(20S)-13α(H),17β(H)-Diacholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
4	C <sub>27</sub> αβR-Dia	(20R)-13α(H),17β(H)-Diacholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
5	C <sub>28</sub> β $\alpha$ S-Dia	(20S)-13β(H),17α(H)-24-Methyldiacholestan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
6	C <sub>28</sub> β $\alpha$ R-Dia	(20R)-13β(H),17α(H)-24-Methyldiacholestan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
7	C <sub>27</sub> α $\alpha$ S	(20S)-5α,14α(H),17α(H)-Cholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
8	C <sub>29</sub> β $\alpha$ S-Dia	(20S)-13β(H),17α(H)-24-Ethyldiacholestan	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
9	C <sub>27</sub> ββR	(20R)-5α,14β(H),17β(H)-Cholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
10	C <sub>27</sub> ββS	(20S)-5α,14β(H),17β(H)-Cholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
11	C <sub>27</sub> α $\alpha$ R	(20R)-5α,14α(H),17α(H)-Cholestan	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
12	C <sub>29</sub> β $\alpha$ R-Dia	(20R)-13β(H),17α(H)-24-Ethyldiacholestan	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
13	C <sub>30</sub> β $\alpha$ R-Dia	(20R)-5α,13α(H),17β(H)-24-Propyldiacholestan	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>
14	C <sub>28</sub> α $\alpha$ S	(20S)-5α,14α(H),17α(H)-24-Methylcholestan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
15	C <sub>28</sub> ββR	(20R)-5α,14β(H),17β(H)-24-Methylcholestan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
16	C <sub>28</sub> ββS	(20S)-5α,14β(H),17β(H)-24-Methylcholestan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
17	C <sub>28</sub> α $\alpha$ R	(20R)-5α,14α(H),17α(H)-24-Methylcholestan	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
18	C <sub>29</sub> α $\alpha$ S	(20S)-5α,14α(H),17α(H)-24-Ethylcholestan	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
19	C <sub>29</sub> αβR	(20R)-5α,14α(H),17β(H)-24-Ethylcholestan	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
20	C <sub>29</sub> α $\alpha$ R	(20R)-5α,14α(H),17α(H)-24-Ethylcholestan	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
21	C <sub>30</sub> α $\alpha$ R	(20R)-5α,14α(H),17α(H)-24-Propylcholestan	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>

Hopane dokumentiert die Bedeutung der bakteriellen Tätigkeit im Sediment und ermöglicht es, den Beitrag eukaryontischer (hauptsächlich Algen und höhere Pflanzen) und prokaryontischer Organismen (Bakterien) zum organischen Material abzuschätzen (Abbildung 19). Hohe Steran-Konzentrationen, verbunden mit Steran/Hopan-Verhältnissen  $\geq 1$ , sind für marine Milieus typisch, dagegen sind in terrestrischen Ablagerungsräumen geringe Steran-Konzentrationen in Kombination mit niederen Steran/Hopan-Verhältnissen anzutreffen (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Geringe Steran/Hopan-Verhältnisse ( $< 0,5$ ) treten im Posidonienschiefer in der *tenuicostatum*-Zone auf. Höhere Werte mit Verhältnissen von 1,24 bis 1,49 werden oberhalb der Inoceramen-Bank erreicht.

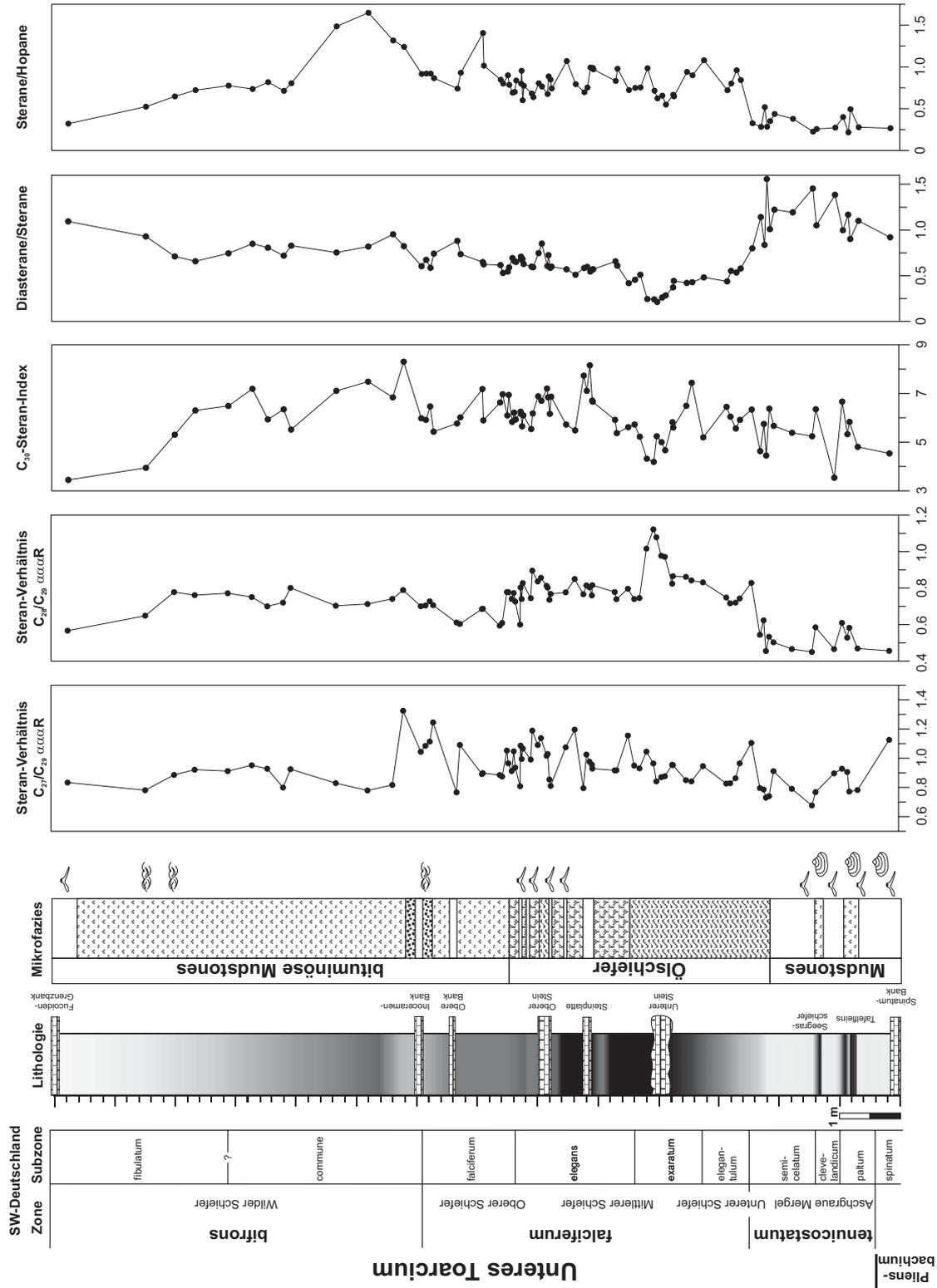
### 3.3.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Aromatenfraktionen des Posidonienschiefers setzen sich hauptsächlich aus Naphtalen und Phenanthren sowie deren methylierten Homologen zusammen. Schwefelhaltige aromatische Kohlenwasserstoffe treten in Form von Dibenzothiophenen und ihren mono-, di- und trimethylierten Analogen auf. Diese Komponenten geben kaum Hinweise auf bestimmte Organismengruppen oder Milieubedingungen und scheiden deshalb im Rahmen dieser Arbeit für die weitere Betrachtung aus. Neben den oben genannten Verbindungen wurden Arylisoprenoide (V, vgl. Mole-

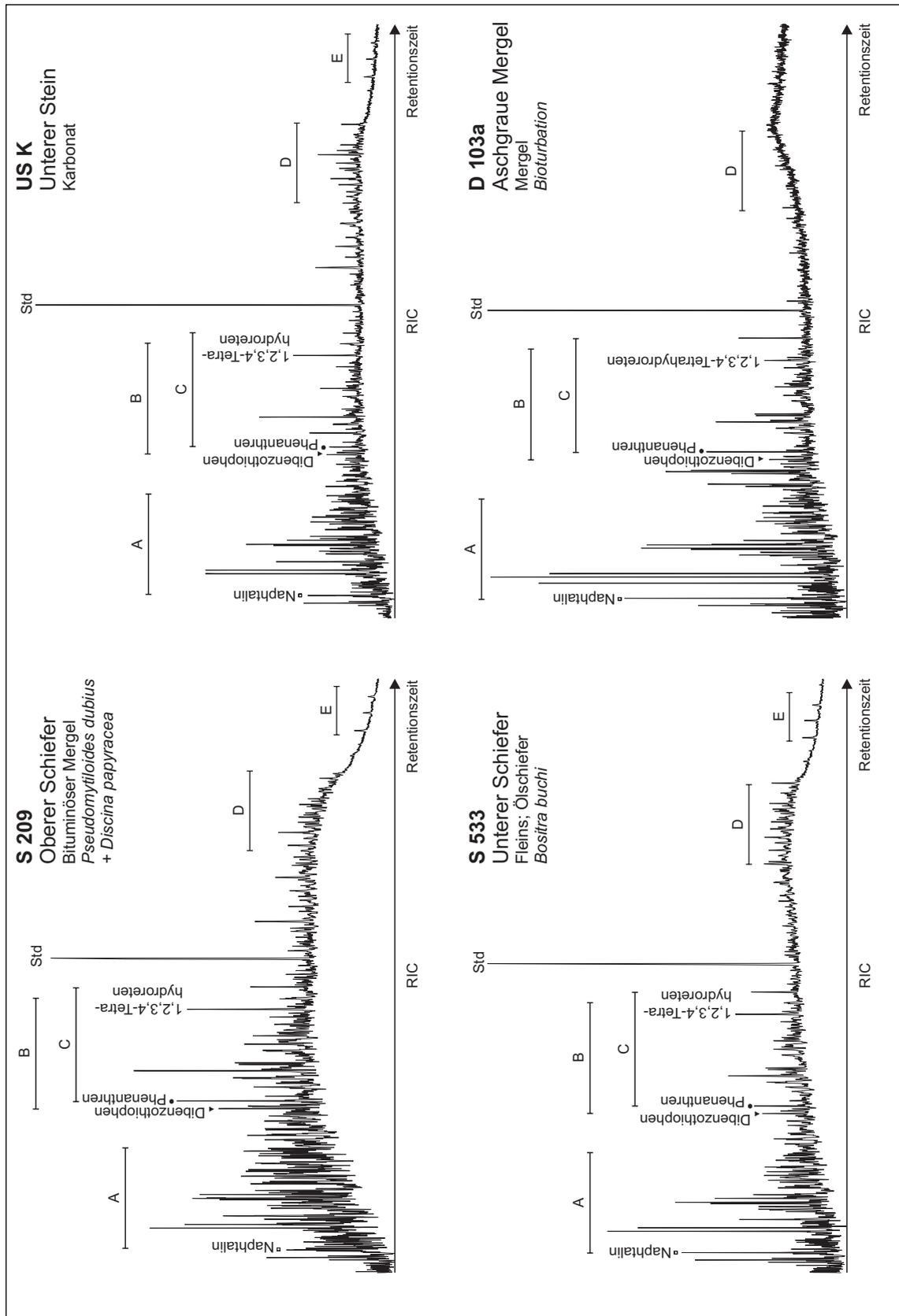
külstruktur in Kap. 7.2), aromatische Steroide (XII-XIV), methylierte Chromane (XI) und das diaromatische 1,2,3,4-Tetrahydroreten (XV) nachgewiesen. Sie stellen für die weiteren Quantifizierungen die bedeutsamsten Komponenten. Exemplarisch sind in Abbildung 20 die Elutionsbereiche der unterschiedlichen Verbindungsklassen dargestellt.

**Arylisoprenoide.** Arylisoprenoide (V, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2) entstehen während der frühen Diagenese aus dem diaromatischen Carotinoid Isorenieraten (HARTGERS et al., 1994c). Dieses akzessorische Pigment wird exklusiv von dem braunen Stamm der Grünen Schwefelbakterien *Chlorobiaceen* biosynthetisiert (SIREVÅGE et al., 1977), das eine irreguläre (tail-to-tail) Isoprenoidkette und ein typisches 1-alkyl-2,3,6-trimethyl-Substitutionsmuster an den beiden aromatischen Ringen besitzt (LIAAEN-JENSEN, 1978a, b). *Chlorobiaceen* sind obligat anaerobe photoautotrophe Bakterien, die sowohl Licht zur Photosynthese als auch H<sub>2</sub>S als Protonendonator benötigen. Somit sind diese Bakterien an anoxische Bereiche innerhalb der photischen Zone gebunden und damit Anzeiger für „photic zone anoxia“ (SUMMONS & POWELL 1986; HARTGERS et al., 1994c; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993c; KOOPMANS et al., 1996a).

Die Identifizierung und die Quantifizierung der Arylisoprenoide erfolgte mit den Hauptfragmenten m/z 133 und 134. Arylisoprenoide sind in allen Proben des Posidonienschiefers nachgewiesen, auch in jenen Proben, die



**Abbildung 19:** Ergebnisse der molekular-geochemischen Untersuchung im Profil des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Verhältnis der  $C_{27}/C_{29}$ - und  $C_{28}/C_{29}$ - $\alpha\alpha\alpha$ R-Sterane;  $C_{30}$ -Steran-Index; Verhältnis der Diasterane zu den Steranen; Verhältnis der Sterane zu den Hopanen.



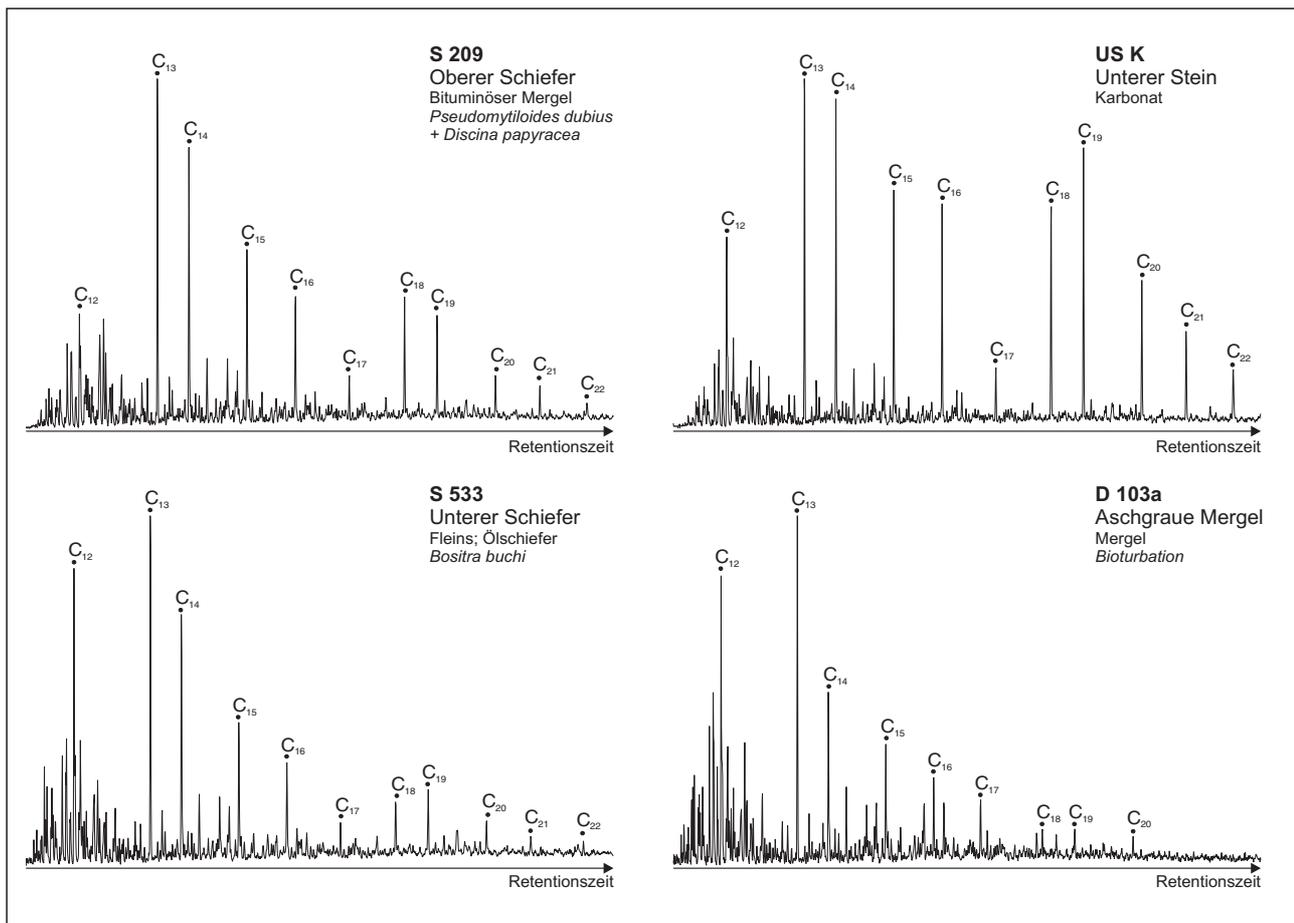
**Abbildung 20:** Ergebnisse der GC-MS-Analyse von vier verschiedenen Proben des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. In den Chromatogrammen (RIC) der Aromatenfraktion sind die Elutionsbereiche bestimmter Verbindungen mit Großbuchstaben markiert: A = Naphtaline, B = Dibenzothiophene, C = Phenantrene, D = aromatische Steroide, E = Benzohopane; Std = Standard.

aus Bereichen mit Bioturbation (Aschgraue Mergel) und Benthosfauna stammen. In Abbildung 21 sind anhand unterschiedlicher Proben exemplarisch die pseudohomologen Serien ( $C_{13}$  bis  $C_{22}$ ) der monoaromatischen 2,3,6-trimethylsubstituierten Isoprenoide dargestellt.

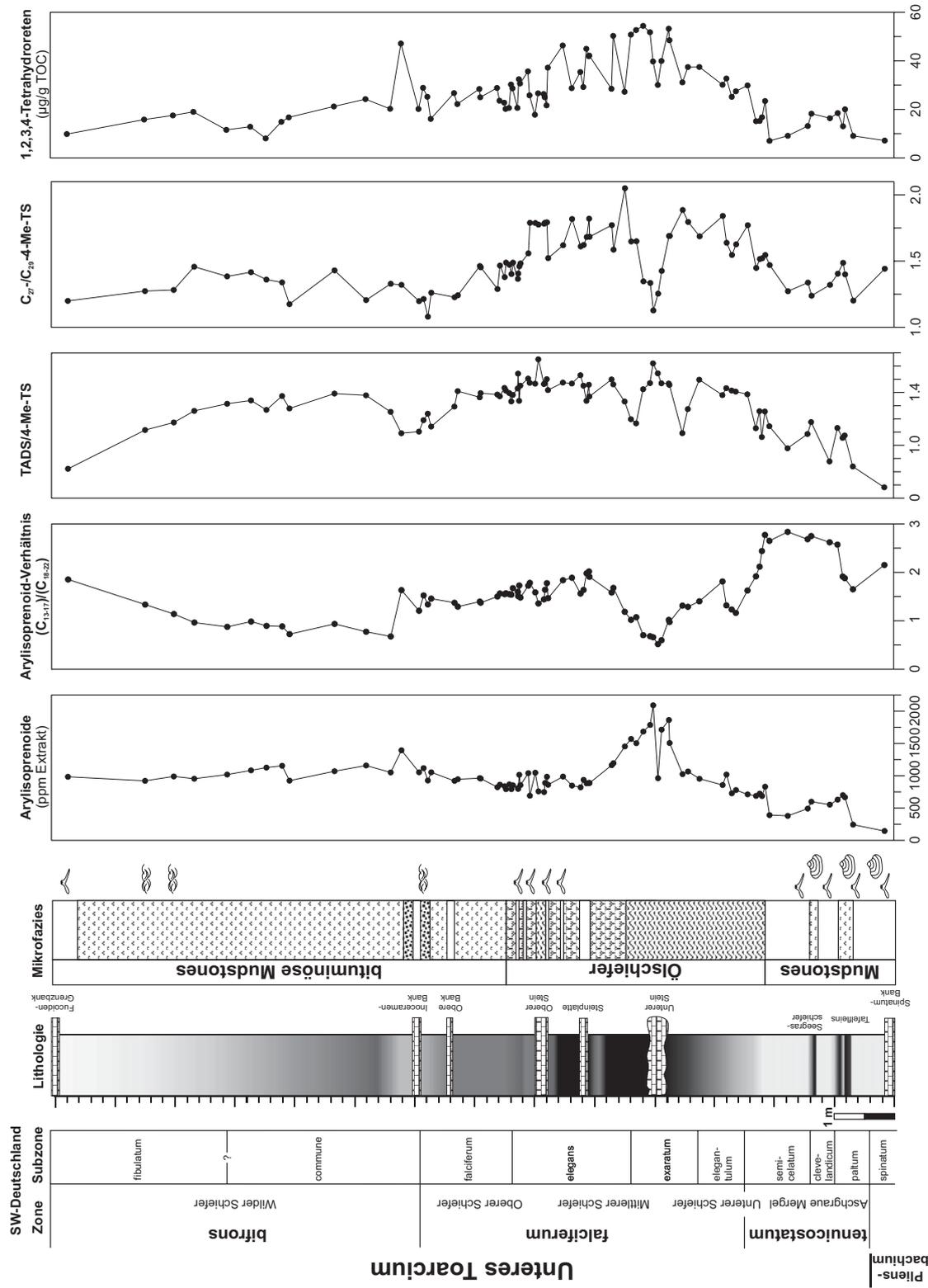
Die auf TOC normierten Gehalte sind in Abbildung 22 (s. Tabelle A7) gegen die Teufe aufgetragen. Deutlich erhöhte Konzentrationen werden im Unteren und Mittleren Schiefer, besonders aber im Unteren Stein erreicht. Schwankungen innerhalb des Verteilungsmuster der Arylisoprenoide können vereinfacht durch die Berechnung des Verhältnisses der kurz- zu den langkettigen Verbindungen ( $(C_{13} - C_{17}) / (C_{18} - C_{22}) = \text{Arylisoprenoid-Verhältnis: AIP-Verhältnis}$ ) wiedergegeben werden. Der Kurvenverlauf ist zu dem des Pr/Ph-Verhältnisses weitgehend parallel, bzw. gegenläufig zu dem des  $(Pr + Ph) / (n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnis. Die Werte schwanken dabei zwischen 0,52 und 2,84 (Abbildung 22, s. Tabelle A7). Im Bereich um den Unteren Stein und oberhalb der Inoceramen-Bank dominieren die langkettigen Arylisoprenoide, was in einem Verhältnis  $< 1$  zum Ausdruck kommt. Kurz-kettige Verbindungen treten

hingegen bevorzugt in den bioturbirten Aschgrauen Mergeln auf (AIP-Verhältnis  $> 2$ ).

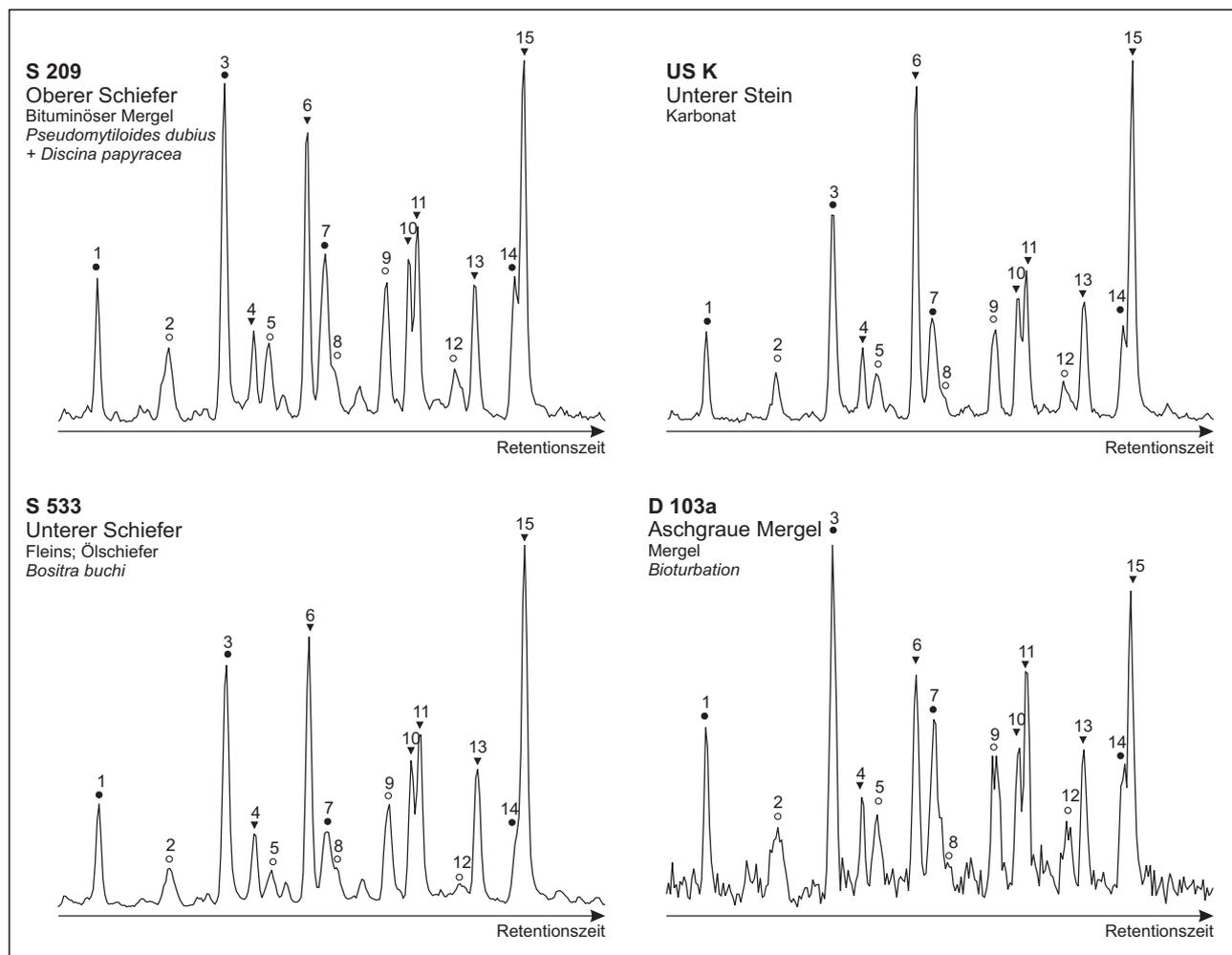
**Triaromatische Steroide.** Die triaromatischen Steroide im Posidonienschiefer gehen wahrscheinlich ebenso wie ihre nichtaromatisierten Gegenparts aus einem Beitrag von Algen hervor. Die Vorläuferverbindungen der Dinosterane sind Dinosterole, die reichlich und fast ausschließlich in rezenten Dinoflagellaten vorkommen (WITHERS, 1987, VOLKMAN et al., 1993). Untersuchungen an organischem Material mesozoischer und jüngerer Gesteine haben eine Beziehung zwischen der Häufigkeit der Dinosteroide und den fossil überlieferten Dinoflagellaten aufgezeigt (MOLDOWAN et al., 1996). Neben den gesättigten Dinosteranen treten auch die verwandten triaromatischen Dinosteroide (TADS, XII, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2) mit 4,23,24-Trimethylsubstitutionsmuster auf. Zusätzlich konnten triaromatische 3- und 4-Methyl-24-Ethylcholesteroide (3- und 4-Methyl-TS, XIII und XIV, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2) identifiziert werden. Diese wurden in verschiedenen Ölen und Bitumen mittelproterozoischen



**Abbildung 21:** Ergebnisse der GC-MS-Analyse. Die Massenfragmentogramme m/z 134 zeigen die Verteilung der Arylisoprenoide in den Aromatenfraktionen von vier verschiedenen Proben des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. Die Zahlen geben jeweils die Kettenlänge der Verbindung an.



**Abbildung 22:** Ergebnisse der molekular-geochemischen Untersuchung im Profil des Posidonienschiefers (Lias ε) von Südwestdeutschland gegen die Tiefe aufgetragen: Quantifizierung der Arylisoprenoide in ppm-Anteilen des Gesamtextraktes; Verhältnis der kurz- zu den langkettigen Arylisoprenoide (C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>/C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>); Verhältnis TADS/4-Methyl-TS und das Verhältnis C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub>-4-Methyl-TS; Konzentration von 1,2,3,4-Tetrahydroretene in (µg/g TOC).



**Abbildung 23:** Ergebnisse der GC-MS-Analyse. Die Massenfragmentogramme  $m/z$  245 zeigen die Verteilung der triaromatischen Steroide in den Aromatenfraktionen von vier verschiedenen Proben des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland. Gefüllte Kreise: 4-Methyl-triaromatische Steroide; Offene Kreise: 3-Methyl-triaromatische Steroide; gefüllte Dreiecke: triaromatische Dinosteroide. Die Zahlen beziehen sich auf die Namen der Komponenten die in Tabelle 5 aufgelistet sind.

**Tabelle 5:** Identifizierte spezielle triaromatische Steroide.

Peak	Kurzform	Name der Verbindung ( $m/z$ 245)
1	C <sub>27</sub> -4-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>27</sub> -4-Methyl-24-Ethylcholesterioide
2	C <sub>27</sub> /C <sub>28</sub> -3-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>27</sub> /C <sub>28</sub> -3-Methyl-24-Ethylcholesterioide
3	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> -4-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> -4-Methyl-24-Ethylcholesterioide
4	TADS	Triaromatische Dinosteroide
5	C <sub>29</sub> -3-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>29</sub> -3-Methyl-24-Ethylcholesterioide
6	TADS	Triaromatische Dinosteroide
7	C <sub>29</sub> -4-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>29</sub> -4-Methyl-24-Ethylcholesterioide
8	C <sub>28</sub> -3-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>28</sub> -3-Methyl-24-Ethylcholesterioide
9	C <sub>28</sub> -3-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>28</sub> -3-Methyl-24-Ethylcholesterioide
10	TADS	Triaromatische Dinosteroide
11	TADS	Triaromatische Dinosteroide
12	C <sub>29</sub> -3-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>29</sub> -3-Methyl-24-Ethylcholesterioide
13	TADS	Triaromatische Dinosteroide
14	C <sub>29</sub> -4-Methyl-TS	Triaromatische C <sub>29</sub> -4-Methyl-24-Ethylcholesterioide
15	TADS	Triaromatische Dinosteroide

bis spätkreidezeitlichen Alters gefunden und zeigen geringe bzw. keine signifikanten zeitbedingten Variationen und sind unspezifische Marker für unterschiedliche Algenarten (MOLDOWAN et al., 1995). Das triaromatische 4-Methyl-24-Ethylcholesteroid ist ein Diageneseprodukt des 4-Methyl-24-Ethylcholesterol, das sowohl in Dinoflagellaten als auch untergeordnet in *Prymnesiophyceae* (z. B. Coccolithen) zu finden ist (VOLKMAN et al., 1990). Triaromatische Steroide werden üblicherweise mittels GC-MS anhand des Ionenfragments  $m/z$  245 analysiert. Eine vorläufige Zuordnung der Komponenten erfolgt beispielhaft für verschiedene Proben des Posidonienschiefers anhand des Ionenchromatogramm  $m/z$  245 (Abbildung 23). Spezielle triaromatische Steroide konnten in allen Proben des Posidonienschiefer-Profiles identifiziert werden.

Das Verhältnis TADS/4-Methyl-TS und das  $C_{27}/C_{29}$ -4-Methyl-TS ist in Abbildung 22 (s. Tabelle A7) über das Posidonienschieferprofil aufgetragen. Der Verlauf der Kurven ist weitgehend parallel, wobei sich im Bereich des Unteren Steins beide Verhältnisse gegenläufig verhalten. Zwei Besonderheiten des  $C_{27}/C_{29}$ -4-Methyl-TS-Verhältnisses sind hervorzuheben: der plötzliche Anstieg der  $C_{27}/C_{29}$ -Werte auf ca. 1,6 im Oberen Stein und im Gegenzug die kontinu-

ierlich abnehmenden Werte im Unteren Stein.

**Diaromatische Diterpenoide.** In den Aromatenfraktionen des Posidonienschiefers wurde 1,2,3,4-Tetrahydroreten (**XV**, vgl. Molekülstruktur in Kap. 7.2), ein diaromatisches Diterpenoid identifiziert (Abbildung 20). Als Vorläufer für das Abietan-Derivat Tetrahydroreten kommt unter anderem die Abietinsäure in Betracht, die in rezenten Arten von Koniferen nachgewiesen ist (SIMONEIT & MAZUREK, 1982; SIMONEIT et al., 1986). Das 1,2,3,4-Tetrahydroreten kann als Zwischenprodukt beim Abbau der Abietinsäure zu Reten entstehen. Weitere Abietan-Derivate wie Reten oder Simonellit, die zu den häufigsten aromatischen Diterpenoiden in Sedimenten gehören (SIMONEIT, 1986), konnten aber nicht in den Extrakten nachgewiesen werden.

Betrachtet man die absoluten Mengen von 1,2,3,4-Tetrahydroreten über das Profil hinweg, so lässt die Quantifizierung in ppm des Gesamtextraktes sowie die Normierung auf den organisch gebundenen Kohlenstoff einen parallelen Verlauf erkennen (Abbildung 22; s. Tabelle A7). Die jeweils höchsten Konzentrationen werden in den Proben des Mittleren Schiefers (MW: 520 ppm bzw. 39  $\mu\text{g}/\text{TOC}$ ) erreicht.

## 4 Diskussion

---

Im nachfolgenden Kapitel werden Biomarker und stabile Isotopen des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland diskutiert. Ihre Erhaltung liefert Hinweise auf die ursprüngliche Vergesellschaftung von Primärproduzenten und Destruenten des Paläo-Ökosystems „Posidonienschiefer- Meer“.

### 4.1 Ursprung und Erhaltung des primären organischen Materials

#### 4.1.1 Herkunft der Lipide

Die n-Alkan-Verteilung im Posidonienschiefer (Abbildung 11) ist mit Ausnahme einiger Proben aus der *tenuicostatum*-Zone (s. Abbildung 12; D 103a) und des Unteren Steins (s. Abbildung 12; Probe US K) unimodal ausgebildet. Die Dominanz der kurzkettigen n-Alkane n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>17</sub> und n-C<sub>19</sub> ist überwiegend auf marine Algen und Cyanobakterien zurückzuführen. Neben den n-Alkanen gibt auch das Kerogen Hinweise auf die Zusammensetzung des organischen Materials. In einem S<sub>2</sub>/TOC-Diagramm (LANGFORD & BLANC-VALLERON, 1990) liegen die Ergebnisse der Proben entlang einer im Feld des Kerogen-Typs II verlaufenden Linie (Abbildung 24) und bestätigen die vornehmlich marine Abstammung des organischen Materials. Auf ein hohes Algenwachstum deutet die Zunahme der ungeradzahligem kurzkettigen n-Alkane, die parallel zum Meeresspiegelanstieg im Bereich der *falciferum*- und der unteren *commune*-Subzone verläuft (vgl. Abbildung 9).

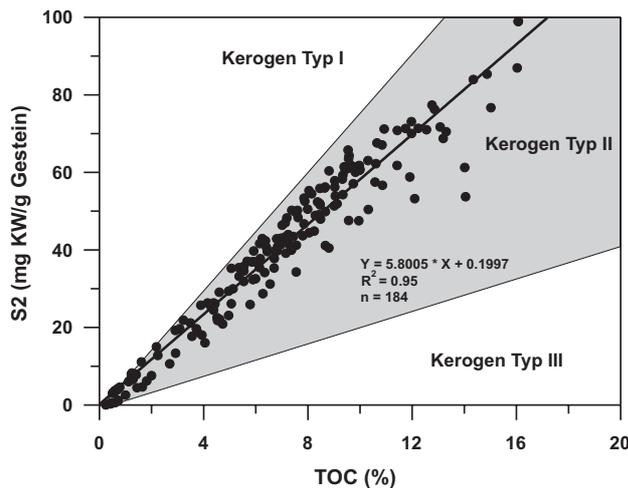
Die isoprenoiden Alkane von Farnesan, i-C<sub>16</sub>, Norpristan, Pristan (I) und Phytan (II) konnten in den Posidonienschiefer-Proben identifiziert werden. Desweiteren treten Isoprenoide mit einer Kettenlänge > C<sub>21</sub> auf, die eine Beteiligung von Archaeobakterien an der Diagenese des organischen Materials wahrscheinlich machen. Letztere werden in einem gesonderten Kapitel behandelt (s. Kap. 4.2.4). Pristan ist das dominierende Isoprenoid, das den Gehalt an Phytan grundsätzlich übersteigt. Die Gehalte an Farnesan, iso-C<sub>16</sub>, Norpristan und Pristan bleiben weitgehend gleich. Die Präsenz der Isoprenoide kann zum überwiegenden Teil auf das Chlorophyll-a mariner Algen zurückgeführt werden (VOLKMAN & MAXWELL, 1986). Eine Beteiligung des Chlorophylls terrestrischer Pflanzen an der Bildung der Isoprenoide kann in den Mergeln der *tenuicostatum*-Zone nicht ausgeschlossen werden. Zusätzliche Faktoren, die sich auf die Phytol-Diagenese und damit auf die Verteilung von Pristan und Phytan auswirken können, werden an anderer Stelle diskutiert (s. Kap. 4.2.2). Besonders hohe Konzentrationen von Pristan und Phytan

werden im Bereich um den Unteren Stein erreicht und deuten damit eine höhere Bioproduktivität an oder weisen auf bessere Erhaltungsbedingungen des organischen Materials aufgrund stärker reduzierender Bedingungen hin. Durch Farnesan ist der Beitrag von anoxygenen photoautotrophen Bakterien angezeigt. Das Bakteriochlorophyll dieser Bakterien ist statt mit einer Phytolseitenkette meist mit einem Farnesol verestert (z.B. TINDALL & GRANT, 1986; SCHLEGEL, 1992).

Die TOC-ärmeren bioturbirten Mergel der *tenuicostatum*-Zone sind durch die Dominanz der n-C<sub>21</sub> und n-C<sub>23</sub> Alkane gegenüber den n-C<sub>22</sub> und n-C<sub>24</sub> Alkanen charakterisiert (Abbildung 8). Andere jurassische Gesteine, wie z.B. die des Kimmeridge Clay von Dorset (VAN KAAM-PETERS, 1997) oder des Malm ζ der Fränkischen Alb (SCHWARK et al., 1998) weisen eine vergleichbare n-Alkanverteilung auf. Die n-C<sub>21</sub>- und n-C<sub>23</sub>-Alkane sind im Kimmeridge Clay (VAN KAAM-PETERS, 1997) im Vergleich zu anderen n-Alkanen deutlich mit <sup>13</sup>C angereichert und werden durch eine nicht näher bestimmbare Veränderung innerhalb der Primärproduzenten erklärt. Diese Untersuchungen belegen, dass n-C<sub>23</sub> Alkane von unterschiedlichen Quellen stammen können. Eine biologische Vorläuferverbindung für n-C<sub>23</sub> Alkane ist in marinen Systemen bis heute unbekannt.

*Cyanophyceen* und andere aerobe Bakterien gehörten im Ökosystem des Posidonienschiefer-Meeres neben den Algen zu den wichtigsten Primärproduzenten. Zeugen einer intensiven bakteriellen Tätigkeit sind die hohen Hopan-Gehalte, die auf Lipide aus Bakterienzellwänden zurückzuführen sind (OURISSON et al., 1984; OURISSON & ALBRECHT, 1992; OURISSON & ROHMER, 1992; ROHMER et al., 1992). Hopane sind bisher hauptsächlich in aeroben Bakterien nachgewiesen. Cyanobakterien sind typische Vertreter innerhalb stratifizierter Wasserkörper. Als photoautotrophe Mikroorganismen verwenden sie Licht als Energiequelle, Wasser als Elektronendonator und CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffquelle. Durch geringe Ansprüche sind sie an extreme Standorte angepasst. Die höchsten Hopan-Konzentrationen (Abbildung 14) findet man dementsprechend in der *exaratum*-Subzone, dem Profilbereich mit der ausgeprägtesten Stratifizierung und mit streng anoxischen Bedingungen (s. Kap. 4.5.3). Der bessere Erhaltungszustand der Hopane spiegelt die mikrobielle Aktivität innerhalb der durchlüfteten Wassersäule oberhalb der Redoxgrenze wider.

Das Auftreten der ungeradzahligem n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> und n-C<sub>31</sub> Alkane in marinen Sedimenten gilt als Indikator für den Eintrag terrestrischer Pflanzenmaterials (EGLINTON & HAMILTON, 1967). Höhere Pflanzen schützen sich gegen das Austrocknen durch Wachse, wie z. B. die Kutikularwachse



**Abbildung 24:** Charakterisierung des Kerogen Typs durch Auftragen der freigesetzten Pyrolysatmenge (S<sub>2</sub>) gegen den Gehalt anorganischem Kohlenstoff in einem Diagramm nach LANGFORD & BLANC-VALLERON (1990). Die untersuchten Proben liegen alle im für den Kerogentyp II (marines OM) typischen Bereich. Proben die einen höheren Anteil terrigenen organischen Materials aufweisen, lassen sich durch diese Form der Darstellung nicht differenzieren.

der Blätter. Pflanzliche Wachse enthalten Alkohole, Fettsäuren und Ketone, aber auch langkettige n-Alkane, wobei n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> und n-C<sub>31</sub> überwiegen. Die ungeradzahligen n-Alkane werden durch enzymatische Dekarboxylierung der entsprechenden langkettigen gesättigten Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen biosynthetisiert (KILLOPS & KILLOPS, 1993; HUNT, 1996). Obwohl inzwischen vermutet wird, dass eventuell auch marines Phytoplankton an der Synthese von n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> und n-C<sub>31</sub> Alkanen beteiligt sein kann (BRASELL et al., 1983; FREEMAN et al., 1994), sind die langkettigen n-Alkane in der *tenuicostatum*-Zone nahezu ausschließlich auf Pflanzenwachse terrigenen Ursprungs zurückzuführen. Ein höherer Anteil von Pflanzenresten wird für diesen Bereich auch durch den kohlepetrographisch erbrachten Nachweis von Vitrinit und Huminit angezeigt (PRAUSS et al., 1991). Eine Entwicklung des Kerogens hin zu vermehrt terrigener Prägung ist aus der Darstellung zur Differenzierung der Kerogentypen (Abbildung 24) jedoch nicht zu entnehmen. Die im Posidonienschiefer auftretenden Pflanzenreste beschränken sich hauptsächlich auf Baumstämme, Äste, Zweige und Zapfen von Koniferen und seltener auf Reste von Schachtelhalmen (z.B. SCHMIDT-KALER et al., 1992; KELLER & WILDE, 2000). Ein terrestrischer Einfluss ist für das gesamte Untere Toarcium durch Koniferen-Pollen, insbesondere *Inaperturopollenites orbiculatus* nachgewiesen, die vermutlich äolisch in das Ablagerungsgebiet transportiert wurden. Zwischen Fleins und Steinplatte tritt dieser Pollen besonders häufig auf und erreicht im Unteren Stein

einen Anteil von bis zu 99 % aller Palynomorphen (WILLE, 1982). Ebenso ist in diesem Bereich das Abietan-Derivat 1,2,3,4-Tetrahydroreten angereichert (Abbildung 20, 22), welches auf sekretiertes Harz von Koniferen zurückzuführen ist (SIMONEIT et al., 1986) und wahrscheinlich fluviatil eingebracht wurde. Weitere Diageneseprodukte der Abietensäure, wie z. B. Simonellit oder Reten, sind neben dem Molekül Tetrahydroreten in den Proben des Posidonienschiefers nicht nachzuweisen. Des Weiteren deutet auch die n-Alkan-Verteilung im Zentrum des Unteren Steins (Probe US K, s. Abbildung 11 und 12) auf einen leicht gesteigerten Eintrag terrigenen Pflanzenmaterials hin.

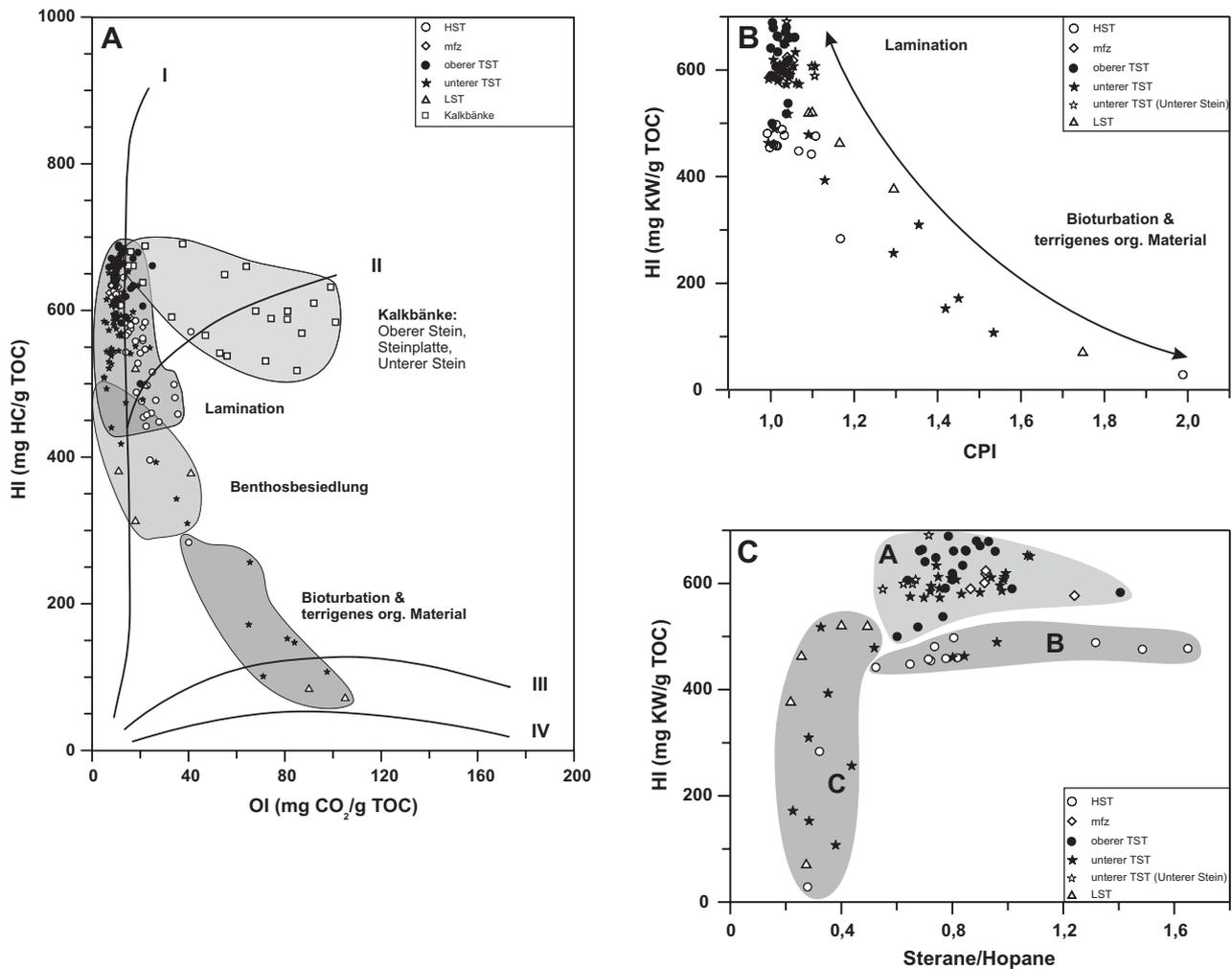
#### 4.1.2 Erhaltung des organischen Materials

Der HI-Wert der Rock Eval-Analyse stellt einen wichtigen Parameter für den Erhaltungsgrad des organischen Materials dar und ermöglicht in Kombination mit Biomarker-Verhältnissen eine Unterscheidung sequenzstratigraphischer Einheiten für das südwestdeutsche Posidonienschiefer-Profil (vgl. Tabelle 1, Abbildung 26). Inwieweit der HI-Wert den Erhaltungsgrad und damit die Reaktivität des organischen Materials zum Zeitpunkt der Sedimentation repräsentiert, wurde von mehreren Autoren ausführlich diskutiert (PRATT, 1984; DEAN et al., 1986; DEAN & ARTHUR, 1989). Nach Meinung der Autoren ist die Anwendung des Parameters lediglich auf Sedimente mit geringem organischen Material beschränkt, wie sie für den Posidonienschiefer mit T<sub>max</sub>-Werten von durchschnittlich 424 °C und Vitrinitreflexionswerten um 0,5 % R<sub>m</sub> (z.B. KÜSPERT, 1983; PRAUSS et al., 1991) belegt sind.

Die sedimentologische Entwicklung im Gebiet um Dotternhausen verläuft kontinuierlich über die Pliensbach/Toarcium-Grenze hinweg. Das Untere Toarcium ist vollständig repräsentiert. Fazielle Unterschiede werden aus der Gesamtzusammensetzung des organischen Materials deutlich und in einem HI/OI-Diagramm, dem „modifizierten VAN KREVELLEN-Diagramm“ (ESPITALIÉ et al., 1977; PETERS, 1986), dargestellt (Abbildung 25 A). So weisen die bioturbirten Mergel aus dem Bereich des LST und des unteren TST (*tenuicostatum*-Zone) deutlich geringere HI-Werte und erhöhte OI-Werte auf.

Hohe HI-Werte sind generell dann anzutreffen, wenn das organische Material unter reduzierenden Bedingungen abgelagert wurde. Oxidierende Verhältnisse äußern sich dagegen durch erniedrigte HI-Werte und eine korrelative Zunahme der OI-Werte, wobei die hohen OI-Werte in den Karbonatbänken des Posidonienschiefers offensichtlich aus der partiellen Freisetzung von CO<sub>2</sub> aus der Karbonatfraktion während der Pyrolyse resultieren (SCHMID-RÖHL, 1999).

Die Biomarker-Verteilung in den Aliphatenfraktionen der *tenuicostatum*-Zone deutet auf eine erhöhte Beteili-



**Abbildung 25:** A: Charakterisierung des Kerogens im modifizierten VAN KREVELEN-Diagramm. Im Diagramm ist die Beziehung zwischen dem Wasserstoff-Index (HI) und dem Sauerstoff-Index (OI) aus der Rock Eval-Pyrolyse dargestellt (ESPITALIÉ et al., 1986; PETERS, 1986). Die Proben aus den Karbonatbänken zeigen deutlich höhere OI-Werte, da im Verlauf der Pyrolyse ein Teil des CO<sub>2</sub> aus der Karbonatfraktion freigesetzt wurde. Proben aus den Bereichen mit Benthosbesiedlung und mit Anteilen von terrigenem organischem Material fallen durch eine Abnahme des HI- und einer Zunahme des OI-Wertes auf. B: Eine negative Korrelation der HI-Werte mit dem CPI (BRAY & EVANS, 1961) ergibt sich durch die Zunahme von terrigenem organischem Material. C: Im Diagramm ist das Steran/Hopane-Verhältnis gegen den HI-Wert aufgetragen. Es lassen sich unterschiedliche Ablagerungssysteme des Posidonienschiefers durch verschiedene Erhaltungsraten des organischen Materials voneinander abgrenzen.

Die sequenzstratigraphischen Abkürzungen beziehen sich auf den in **Abbildung 26** dargestellten Meeresspiegelverlauf.

**HST:** highstand systems tract, **LST:** lowstand systems tract, **mfz:** maximum flooding zone, **TST:** unterer und oberer transgressiv systems tract.

gung von Landpflanzen am organischen Material hin (Abbildung 8, 12, Probe D 103a). Die gute Übereinstimmung zwischen dem Carbon Preference Index (CPI; BRAY & EVANS, 1961) und dem HI unterstützt diese Interpretation (Abbildung 25 B). Langkettige n-Alkane mit einer Dominanz der ungeradzahligen n-Alkane n-C<sub>25</sub> bis n-C<sub>33</sub> sind hier insgesamt stärker vertreten und spiegeln den Beitrag terrestrischer Pflanzenwachse wider (BRAY & EVANS, 1961; EGLINGTON et al., 1962). Eine weitere Ursache für die Erniedrigung des Wasserstoff-Index und die Erhöhung des Sauerstoff-Index in den bioturbirten Mergeln liegt im

verstärkten Abbau der organischen Substanzen während langfristig guter Belüftung des Bodenwassers. Gleiche Beobachtungen wurden von PRATT (1984) und SIMONS & KENIG (2001) gemacht. PRATT untersuchte mit Hilfe der Rock Eval-Analyse den Einfluss von unterschiedlich starker Bioturbationstätigkeit auf die Zusammensetzung des organischen Materials. Sie entdeckte dabei eine deutliche Abnahme des HI- und eine Zunahme des OI-Wertes mit zunehmender Bioturbation. Dementsprechend finden sich innerhalb der laminierten Schwarzschieferfazies des Posidonienschiefers hohe HI-Werte, geringfügig schwankende

OI-Werte, aber deutlich reduzierte HI-Werte in den durch Sauerstoffzutritt charakterisierten Bereichen mit Benthosbesiedelung (Abbildung 25 A).

Die auf den Meeresspiegeltiefstand (**LST**, vgl. Abbildung 26) folgende langsame Transgression kommt im Anstieg des Wasserstoff-Gehaltes des organischen Materials zum Ausdruck (Abbildung 25 C, Feld C), obgleich er nur von einem geringen Anstieg des Steran/Hopan-Verhältnisses begleitet wird, welches die Relation des primären Input photosynthetischer Algen zur bakteriellen Tätigkeit widerspiegelt. Geringe Steran-Konzentrationen und niedrige Steran/Hopan-Verhältnisse sind häufig Begleiter von bakteriell aufgearbeitetem organischem Material (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Die geringe Erhaltungsrate und der im Verhältnis zu den Steranen größere Hopan-Anteil zeigen, dass der bakterielle Einfluss in den bioturbirten Mergeln des Posidonienschiefer-Meeress am größten war und dass während der Ablagerung genügend metabolisierbares OM vorlag, das den Bakterien als Nahrungsgrundlage diente und zu den niedrigen HI-Werten führte. Umgekehrt sind vollmarine Bedingungen während der Transgression (**TST**) durch HI-Werte über 500 und Steran/Hopan-Verhältnisse von 0,5 bis 1,4 angezeigt (Abbildung 25 C, Feld A). Dies ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass mehr Algenmaterial in den anoxisch bis dysoxischen Ablagerungsmilieus erhalten blieb, da wesentlich weniger organische Substanz durch Bakterien remineralisiert werden konnte. Eine kürzere Verweildauer des absinkenden detritischen Materials in der Wassersäule wird auch durch die höhere Partikelgröße der faecal pellets (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) angezeigt. Neben Sauerstoffmangel scheint auch die Wassertiefe einen wesentlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des organischen Materials zu besitzen. So wird marines organisches Material in der Regel leichter abgebaut als terrigenes Material (HEATH et al., 1977), doch erreichen größere Partikel kompaktierten organischen Materials (faecal pellets) aufgrund der höheren Sinkgeschwindigkeit schneller den Meeresboden als unkompaktiertes Material (PRAHL & CARPENTER, 1979). Eine vollständige Unterscheidung zwischen den beiden dynamischen Ablagerungssystemen kann durch das HI vers. Steran/Hopan-Diagramm erzielt werden (Abbildung 25 C, Feld A und C).

Des Weiteren können Proben aus dem Bereich des **HST** differenziert werden (Abbildung 25 C, Feld B), die während einer Periode mit einem relativ hohen Meeresspiegel sedimentiert wurden. Der Grund des gesteigerten Abbaus und der intensiveren Remineralisation von organischem Material lag in diesem Fall an der größeren Wassertiefe und den verbesserten Sauerstoffverhältnissen in dem nun tieferen Meeresbecken. Die längere Verweildauer der absinkenden faecal pellets in der Wassersäule wird durch ihre verringerte Größe (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes

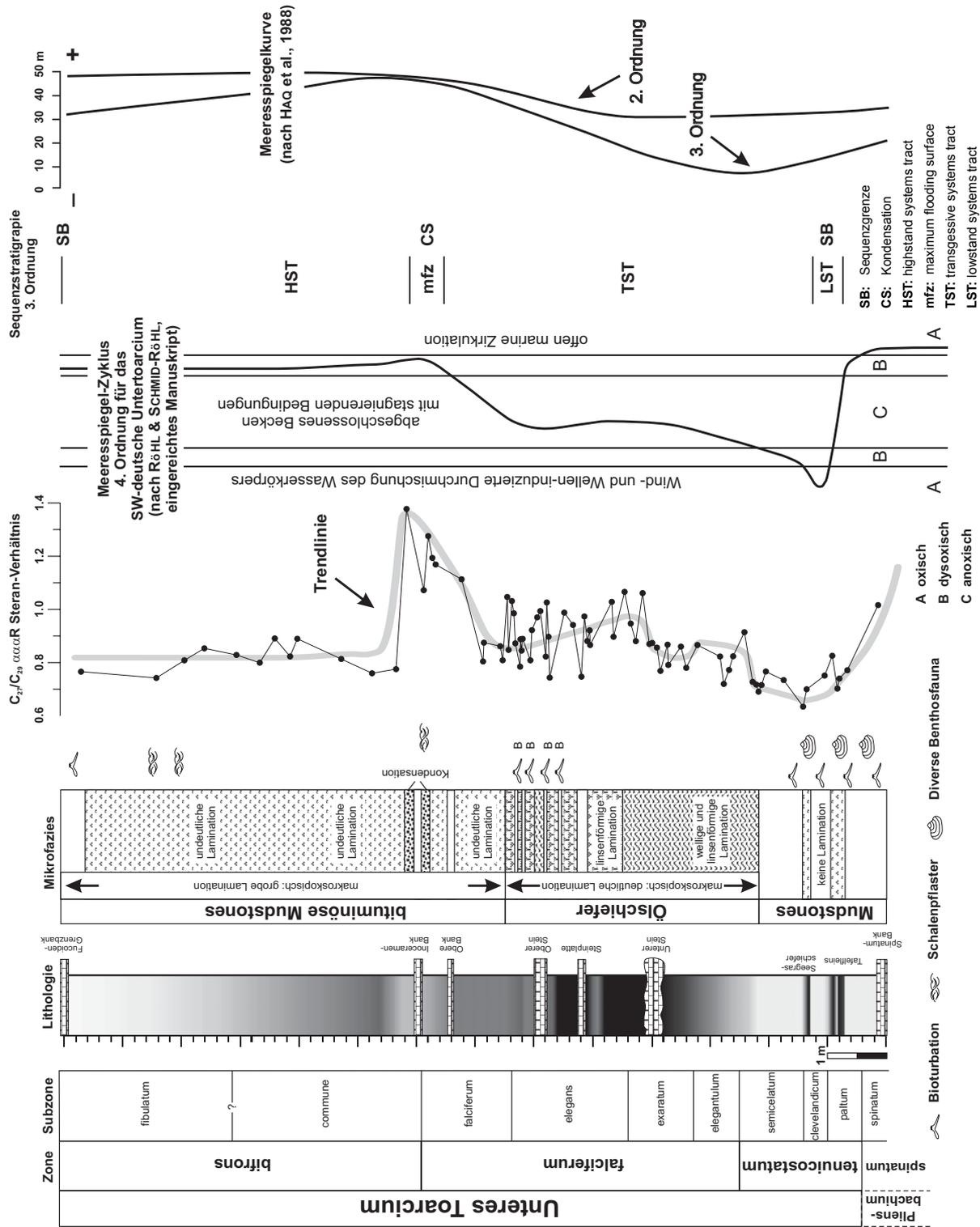
Manuskript) angezeigt.

Während des **LST** und des frühen **TST** (vgl. Abbildung 26) sind innerhalb der *tenuicostatum*-Zone die Schwarzschieferhorizonte Tafelfleins und Seegrasschiefer in die bioturbirten Mergel eingeschaltet. Sobald der ansteigende Meeresspiegel einen bestimmten Schwellenwert überschritten hatte, bewirkte die Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen den Beginn der Schwarzschiefersedimentation unterhalb der Sturmwellenbasis. Auf der Grundlage biofazieller Untersuchungen wird angenommen, dass der Wechsel zwischen diesen gegensätzlichen Ablagerungsregimen schon durch einen Meeresspiegelanstieg von weniger als 10 m verursacht worden ist (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript).

#### 4.1.3 Zusammensetzung des organischen Materials als Proxi für die Meeresspiegелentwicklung

Die steuernden Faktoren, die zur Ausprägung des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland führten, wurden von verschiedenen Autoren diskutiert (s. Kap. 1.3). Fasst man alle Phänomene zusammen, kann gefolgert werden, dass auf die unter marinen Bedingungen entstandenen Mergel (Blaugrauer Mergel) des oberen Pliensbach bzw. unteren Toarcium eine Regression folgte. Dies ist durch Aufarbeitungshorizonte an der Basis zahlreicher Profile in weiten Teilen Europas zu beobachten. Der nachfolgende Meeresspiegelanstieg kann ebenfalls anhand der anerkannten eustatischen Meeresspiegelkurven von HALLAM (1981, 1988, 1992, 2000); BESSERAU et al., (1995); DE GRACIANSKY et al., (1998) und HAQ et al. (1988) nachvollzogen werden. Eine Untergliederung der Meeresspiegelkurve 3. Ordnung nach HAQ et al. (1988) wurde von RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) für das Untere Toarcium von Südwestdeutschland präsentiert (Meeresspiegelzyklen 4. Ordnung; Abbildung 26) und basiert vornehmlich auf sedimentologischen und paläontologischen Beobachtungen (RÖHL et al. 2001).

Innerhalb des Untersuchungsgebietes verursachte die bis in den Bereich der oberen *elegans*-Subzone hinein andauernde Transgression eine relative Eintiefung des Ablagerungsraumes auf ca. 40-60 m. Darauf folgte später ein weiterer Anstieg bis zu einer maximalen Wassertiefe von ca. 80 m. Die „maximum flooding zone“ (**mfz**) fällt an der Grenze *falciferum*-/*bifrons*-Zone mit einem länger anhaltenden Zeitraum der Kondensation („major condensed section“ nach HAQ et al. 1988) zusammen. Dieser Zeitpunkt kennzeichnet gleichzeitig die Basis des „highstand system tract“ (**HST**), der sich im Untersuchungsgebiet über die gesamte *bifrons*-Zone erstreckt. Eine ähnliche Entwicklung weist die Anreicherung des organischen Materials auf, bei dem der Verdünnungseffekt durch das Karbonat berücksichtigt wurde (vgl. Abbildung 5;  $TOC_{kfb}$ ). In der oberen



**Abbildung 26:** Das  $C_{27}/C_{29, \alpha, \alpha, R}$  Steran-Verhältnis im Profil des Posidonienschiefer von Südwestdeutschland spiegelt den Meeresspiegelverlauf nach RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) und damit den bathymetrischen Trend des Posidonienschiefer-Meeres wider. Zum Vergleich ist die übergeordnete Meeresspiegelkurve nach HAQ et al. (1988) dargestellt.

*semicelatum*-Subzone setzt abrupt die Erhaltung von organischem Material ein und repräsentiert die Entwicklung eines typischen „basal transgressive black shales“ (WIGNALL, 1991, 1994), die unter nur geringer Wasserbedeckung von einigen Zehnermetern stattgefunden hat. Die von RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) zusammengestellte Isopachenkarte zeigt darüber hinaus, dass das Posidonienschiefer-Meer in zahlreiche Becken und Schwellen gegliedert war. Dadurch wurden bei niedrigem Meeresspiegelstand einzelne tiefere Teilbecken von der Wasserzirkulation des epikontinentalen Flachmeeres abgeschnürt. Dies kann zu überwiegend stagnierenden Bedingungen mit einer ausgeprägten Dichteschichtung des Wasserkörpers und Sauerstoffmangel bzw. Anoxia am Meeresboden und innerhalb der Wassersäule geführt haben.

Das Verhältnis zwischen den  $C_{27}$ - und  $C_{29}$ - $\alpha\alpha\alpha$ R Steranen stellt ein geeignetes Biomarker-Verhältnis dar, das auf die ursprüngliche Arbeit von HUANG & MEINSCHEN, (1979) zurückgeht und den Meeresspiegelverlauf und damit die bathymetrischen Trends im Posidonienschiefer-Meer wiedergibt. Durch die Verteilung der Kohlenstoffzahl der Sterane ist eine Differenzierung unterschiedlicher Organismen möglich, die einen Beitrag zum sedimentären organischen Material geleistet haben. Obwohl unterschiedliche Faktoren diesen Parameter beeinflussen können, wird er allgemein zur Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen verwendet (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Die relative Verteilung der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Sterole unterscheidet sich deutlich in marinen, lakustrinen, und terrestrischen Sedimenten (HUANG & MEINSCHEN, 1979). Sind vor allem  $C_{27}$ -Sterane vorherrschend, die als Biomarker für voll marine Algen gelten, deutet dies auf eine Zunahme der marinen Bedingungen hin. Dagegen überwiegen  $C_{29}$ -Sterane, wenn vermehrt Steroide von Landpflanzen und von Algen aus ästuarinen und küstennahen Gebieten eingetragen werden. Das  $C_{27}/C_{29}$ - $\alpha\alpha\alpha$ R Steran-Verhältnis weist eine deutliche Übereinstimmung mit dem Verlauf der Meeresspiegel-Kurve 3. Ordnung (HAQ et al., 1988) und 4. Ordnung (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) auf (Abbildung 26). Voll marine Bedingungen zu Zeiten der Mergelsedimentation des oberen Pliensbach zeigen  $C_{27}/C_{29}$ -Verhältnisse um 1,0, worauf in der untersten *tenuicostatum*-Zone ein rascher Rückgang der Werte bis auf 0,63 folgt und die regressive Phase des LST widerspiegelt. Die untere Sequenzgrenze liegt im zentralen Bereich der *cleavelandicum*-Subzone. Sie steht in klarer Übereinstimmung mit den palökologischen und sequenzstratigraphischen Interpretationen von RÖHL 1998, RÖHL et al. 2001 und RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) und mit den zuvor diskutierten Rock Eval- und Biomarker-Resultaten.

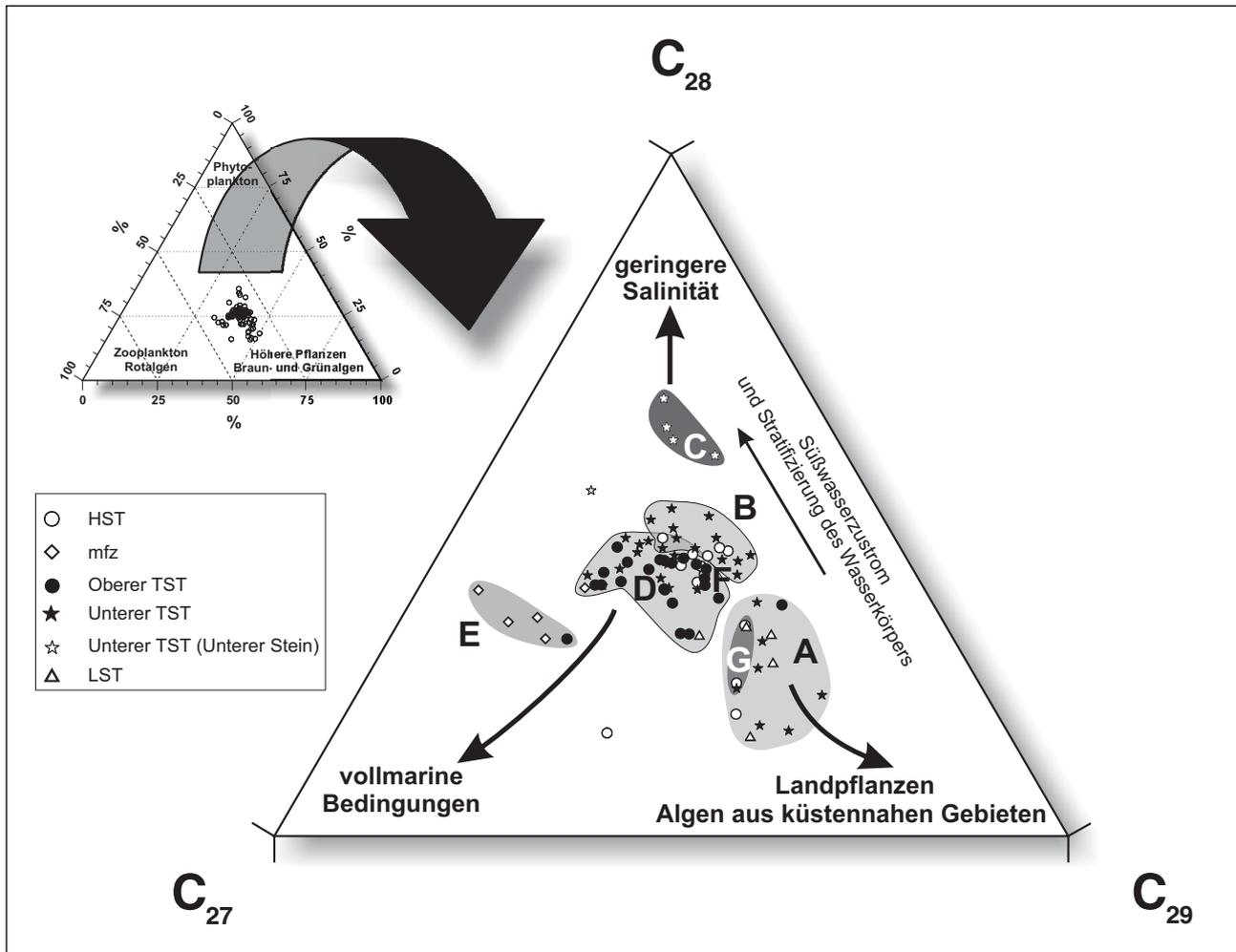
Der Meeresspiegelanstieg im folgenden TST führt in der mittleren *exaratum*-Subzone zu  $C_{27}/C_{29}$ -Verhältnissen um 0,87. Eine Abnahme der Steran-Verhältnisse auf Werte

um 0,8 zeigt, dass während der Sedimentation des Unteren Steins der Anstieg des Meeresspiegels unterbrochen wurde und es für kurze Zeit zu einem Stillstand in der Meeresspiegelentwicklung oder zu einer Verflachung des Beckens kam (Abbildung 26). Im direkt darauffolgenden transgressiven Ast steigen die  $C_{27}/C_{29}$ -Verhältnisse bis 1,07, und die anschließende Abnahme der Steran-Verhältnisse auf 0,8 -0,85 deutet eine erneute leichte Verflachung des Ablagerungsraumes bis in die mittlere *falciferum*-Subzone hinein an. Auf diesen zwischenliegenden Meeresspiegeltiefstand 4. Ordnung (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) folgt ein relativ rascher Meeresspiegelanstieg, der durch  $C_{27}/C_{29}$ -Verhältnisse von annähernd 1,4 angezeigt wird (Abbildung 26) Dieser sehr begrenzte Bereich befindet sich an der Grenze der *falciferum/bifrons*-Zone, die der **mfz** 3. Ordnung entspricht und mit länger anhaltenden Kondensationsprozessen zusammenfällt (HAQ et al., 1988; RÖHL et al., 2001; RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript). Stark kondensierte Lagen in diesem Bereich lassen sich anhand von aufkonzentriertem phosphatischem Material erkennen (Abbildung 11 F). Ausgehend von diesen sedimentologischen Befunden der **mfz** ist von einer langen Sedimentationszeit auszugehen, die mit einer geringeren Akkumulationsrate verbunden ist. Die verringerte Akkumulationsrate des organischen Materials ist im Gesamtgehalt (Abbildung 5) und im Erhaltungsgrad (Abbildung 6) des organischen Materials dokumentiert. So ist die stark ausgeprägte Exkursion des  $C_{27}/C_{29}$ -Verhältnisses zum einen auf erhöhten Input mariner Algen und zum anderen auf eine verringerte Sedimentationsrate während dieser Zeit zurückzuführen. Im Zusammenhang mit dem nachfolgendem HST im Hangenden des Profils ist eine Rückkehr der  $C_{27}/C_{29}$ -Verhältnisse auf Werte zwischen 0,75 bis 0,9 zu verzeichnen, die den Ausgangswerten unterhalb der **mfz** entsprechen. Abweichende Steran-Verhältnisse in der unteren und mittleren *falciferum*-Zone treten in Verbindung mit Proben auf, die durch intensive Karbonatdiagenese beeinflusst sind.

#### 4.1.4 Salinität

Den Einfluss einer Überschichtung weiter Teile des Epikontinentalmeeres mit Süß- bzw. Brackwasser im Unteren Toarcium wurde bereits von einigen Autoren diskutiert (LOH et al., 1986; JENKYN, 1988; PRAUSS & RIEGEL, 1989; BRUMSACK, 1991; LITKE et al., 1991b, PRAUSS et al., 1991; SÆLEN et al., 1996; SCHMID-RÖHL, 1999; RÖHL et al., 2001).

Nach dem vom Meeresspiegel und Klima gesteuerten Modell für den Posidonienschiefer von SCHMID-RÖHL (1999) und RÖHL et al. (2001) fanden saisonale Wechsel, bei insgesamt monsunalem Klima, durch eine ästuarine Zirkulation im Sommer und eine antiästuarine Zirkula-

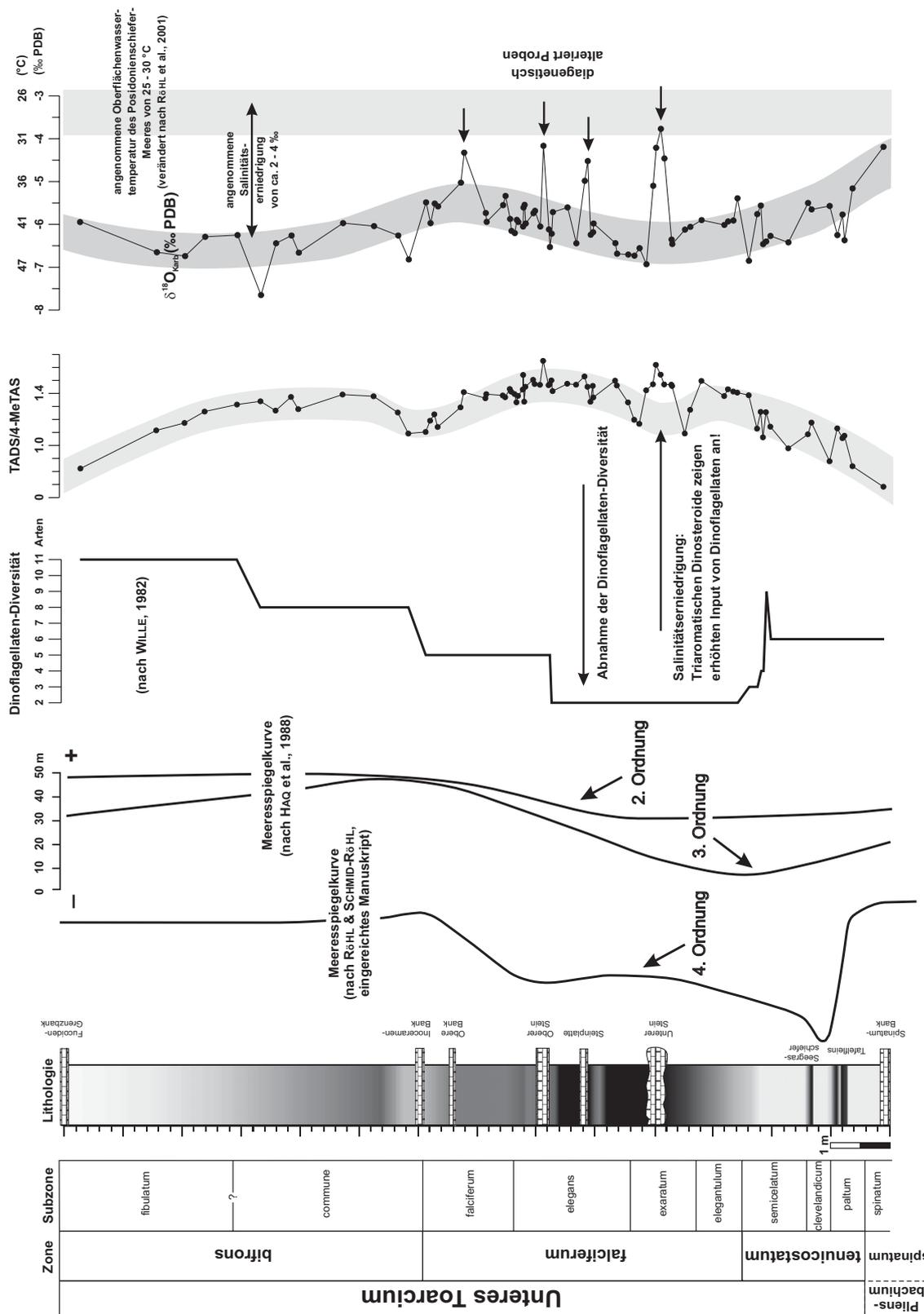


**Abbildung 27:** Prozentuale Verteilung der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha R$  Sterane für die Proben des Posidonienschiefer von Südwestdeutschland. Proben aus dem Bereich des anfänglich niedrigen Meeresspiegelstandes (**LST**, *tenuicostatum*-Zone) weisen einen hohen Anteil an  $C_{29}$ -Steranen auf, die von Steroiden aus Landpflanzen und von Algen aus ästuarinen und küstennahen Gebieten abgeleitet werden können (Feld **A**). Der Anteil der  $C_{28}$ -Sterane nimmt mit langsam ansteigendem Meeresspiegel zu (Feld **B**) und ist in der mittleren *exaratum*-Subzone (Unterer Stein) besonders angereichert (Feld **C**). Hier findet für kurze Zeit ein Stillstand in der Meeresspiegelentwicklung oder eine Verflachung des Beckens statt, wobei die  $C_{28}$ -Sterane möglicherweise auf eine erhöhte Produktion des organischen Materials in einem von Süßwasser beeinflussten Milieu hindeuten. Das Verteilungsmuster der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Sterane ist im Bereich der **mfz** durch sehr hohe Anteile an  $C_{27}$ -Steranen geprägt und lässt auf zunehmend offenmarine Bedingungen schließen (Feld **E**). Eine detaillierte Diskussion erfolgt im Text.

tion in den Wintermonaten statt (s. Kapitel 4.6.1). Nach besagtem Modell herrschte im mitteleuropäischen Raum im Nordsummer ein feuchter Südwest-Monsun vor, der dem Epikontinentalmeer und dem angrenzenden Festland große Niederschlagsmengen bescherte. Eine verstärkte Zufuhr von Flusswasser führte zu einer Verbrackung des Oberflächenwassers und sorgte zudem für einen gesteigerten Nährstoffeintrag. Umgekehrt sorgten im Nordwinter trockene Winde eines Nordost-Passates für hohe Evaporationsraten im Posidonienschiefer-Meer.

Diese Interpretation wird in nahezu idealer Weise durch die Steroid-Zusammensetzung bestätigt und ergänzt. In der Darstellung (Abbildung 27) der prozentualen Anteile der

$C_{27}$ -,  $C_{28}$ - und  $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$  Sterane im ternären Diagramm (HUANG & MEINSCHEN, 1979) zeigen Proben aus dem Bereich des anfänglich niedrigen Meeresspiegelstandes (**LST**, *tenuicostatum*-Zone) hohe  $C_{29}$ -Werte, die von Steroiden aus Landpflanzen und von Algen aus ästuarinen und küstennahen Gebieten abgeleitet werden können (Abbildung 27 Feld **A**). Hohe CPI-Werte sowie Huminit- und Vitrit-Mazerale (PRAUSS et al. 1991) sind hier ebenfalls stärker vertreten und bestätigen den erhöhten Anteil terrestrischer Pflanzenwachse (vgl. Abbildung 8, 12). Mit langsam steigendem Meeresspiegel 4. Ordnung (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) nimmt der Anteil der  $C_{28}$ -Sterane stetig zu (Abbildung 27 Feld **B**), was



**Abbildung 28:** Die Sauerstoff-Isotopie zeigt einen in etwa parallelen, das TADS/4-MeTAS-Verhältnis einen entgegengesetzten Verlauf zur Meeresspiegelkurve nach HAQ et al. (1988). Die Rekonstruktion der Paläotemperatur über die O-Isotopie ergibt für den Posidonienschiefer zu hohe Wassertemperaturen. Bei Annahme einer Wassertemperatur von 25 bis 30 °C lassen sich die  $\delta^{18}O_{Karr}$ -Werte mit leicht erniedrigten Salinitätswerten erklären. Bei verringerter Salinität nimmt die Diversität der Dinoflagellaten ab, wohingegen einzelne angepasste Arten mit hohem Vermehrungspotential begünstigt werden, was in steigenden TADS/4-MeTAS-Verhältnissen zum Ausdruck kommt.

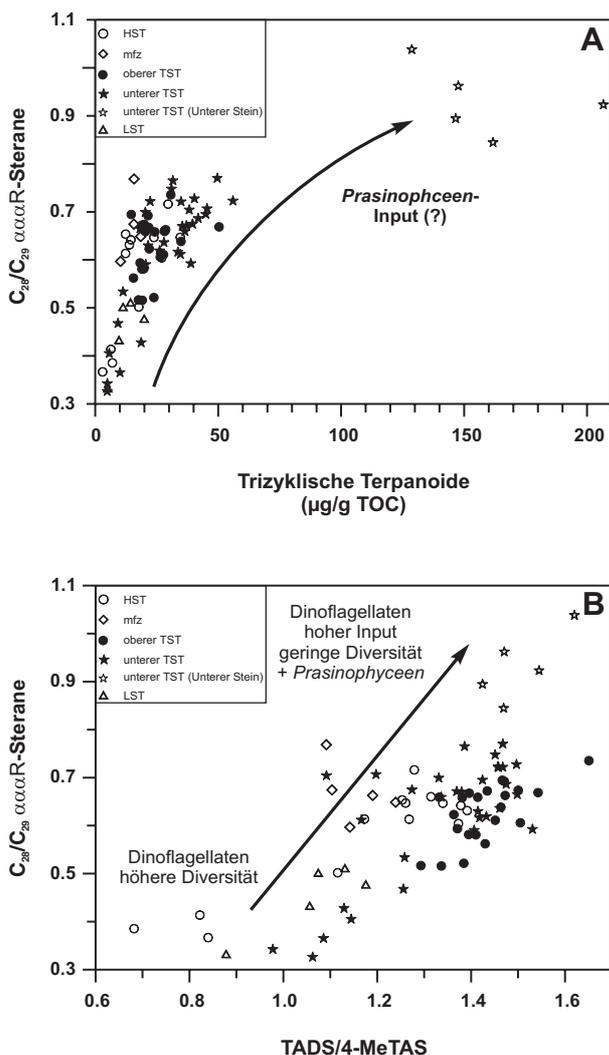
auf eine erhöhte Produktion des organischen Materials in einem von Süßwasser beeinflussten Milieu hindeutet. Besonders hohe Anteile an  $C_{28}$ -Sterane sind in der mittleren *exaratum*-Subzone (Unterer Stein) angereichert, dem Bereich, in dem der Meeresspiegelanstieg stagnierte (Abbildung 27 Feld C). Auf eine erniedrigte Salinität in diesem Bereich weisen auch die von SCHMID-RÖHL (1999) und RÖHL et al. (2001) ermittelten  $\delta^{18}O$ -Werte der Karbonatfraktion der Posidonienschiefer-Sedimente, die im Schnitt bei -6 ‰ liegen. Diese Werte zeigen einen deutlichen Trend hin zu leichteren Werten bis -6,5 ‰ in der *exaratum*-Subzone, die nachfolgend auf -5,5 ‰ im Bereich der Inoceramenbank ansteigen (Abbildung 28). Das Karbonat stammt mit Ausnahme der Karbonatbänke im wesentlichen von Coccolithophoriden und Schizospherellen, die generell gut erhalten sind und hinsichtlich der Artenzusammensetzung keine signifikanten Variationen aufzeigen (HEM-LEBEN & ROSCHER 1980). In den Hartteilen des kalkigen Nannoplankton wurde das O-Isotope-Verhältnis fixiert. Es spiegelt (im Idealfall) die ursprüngliche O-Isotopenzusammensetzung des Oberflächenwassers wider, das im allgemeinen durch die Paläotemperatur und Paläosalinität gesteuert wird. Die Autoren postulieren im Bereich der *exaratum*-Subzone und für die Inoceramenbank, unter Annahme realistischer Oberflächenwassertemperaturen tropischer bis subtropischer Gebiete von 25 bis 30 °C (Abbildung 28), eine Salinitätserniedrigung von 4 bzw. 2 ‰ im Vergleich zu normal marinem Oberflächenwasser. Auch SÆLEN et al. (1996) errechneten mit Hilfe von Isotopenanalysen an Belemnitenrostren für die zeitgleiche Whitby Formation Großbritanniens eine bis zu 5 ‰ erniedrigte Salinität des Oberflächenwassers. In Folge der angenommenen eingeschränkten salinen Zirkulation, die normalerweise sauerstoffhaltiges Wasser in die tieferen Wasserschichten transportiert, sind nicht nur die Benthosorganismen im Mitleidenschaft gezogen (RÖHL, 1998) worden, sondern auch die Primärproduzenten.

So beobachteten LOH et al. (1986), PRAUSS & RIEGEL (1989) und PRAUSS et al. (1991) innerhalb der Schwarzschiefer-Fazies das Verschwinden von Dinoflagellaten und Acritarchen, die statt dessen durch *Prasinophyceen* und sphäroidale Palynomorphen ('sphericals') ersetzt werden. Gleichzeitig nimmt der prozentuale Anteil von Alginit- und Bituminit-Mazeralen zu (PRAUSS et al., 1991). Sie führen als Ursache dafür eine erniedrigte Salinität im Bereich der photischen Zone des Posidonienschiefer-Meeres an. Demgegenüber belegte WILLE (1980, 1982) das durchgehende Vorkommen von Dinoflagellaten über das gesamte Posidonienschiefer-Profil Südwestdeutschlands hinweg, das aber eine deutliche Veränderung in der Artendiversität zeigt (Abbildung 28). Dieses Ergebnis wird durch den Nachweis von  $C_{30}$ -Steranen (Abbildung 18), bei denen es sich mehrheitlich um Methylsterane handelt, und triaromatischen Di-

nosteroiden (Abbildung 23) in den gesamten untersuchten Proben unterstützt. Eine Erniedrigung des  $C_{30}$ -Sterane-Index (Abbildung 19) belegt für die Bereiche um den Unteren Stein einen Rückgang der Dinoflagellaten, was mit den Beobachtungen von WILLE (1980, 1982) übereinstimmt, der zwischen Fleins und der Steinplatte mit nur noch 1-2 Arten (*Apiodinium globrum*, *Argentiella bituminosa*) eine stark reduzierte Dinoflagellaten-Diversität dokumentierte (Abbildung 28). WILLE & GOCHT (1979) fanden darüber hinaus in den selben Bereichen Dinoflagellate-Zysten mit geschlossenen Opercula. Im Normalfall verlässt der Protoplast nach Öffnen des Operculums die Zyste, die das benthische Ruhestadium der Dinoflagellaten repräsentiert. Sehr wahrscheinlich waren die Dinoflagellaten aufgrund langanhaltender anoxischer Verhältnisse am Meeresboden nicht in der Lage, ihren Lebenszyklus zu vollenden.

Eine ähnliche Entwicklung wie bei der Dinoflagellaten-Diversität wurde von WILLE (1980, 1982) im Posidonienschiefer für *Prasinophyceen* (Grünalgen) beschrieben. Aus dieser Gruppe sind die Gattungen *Tasmanites*, *Cymatiosphaera*, *Leiosphaeridia* und *Pterosphaeridia* am häufigsten anzutreffen (WILLE & GOCHT, 1979). Die Gattung *Tasmanites* beispielsweise kommt in Teilbereichen des Fleins (II<sub>3</sub>) und im Wilden Schiefer (III) in hoher Anzahl vor, im Unteren Schiefer tritt sie jedoch selten auf (vgl. Abbildung 3 und 28).

Einige *Prasinophyceen* besitzen einen hohen Anteil an  $C_{28}$ -Steranen (PATTERSON, 1971; VOLKMAN et al., 1984). Eine Dominanz der  $C_{28}$ -Sterane wird häufig auf einen starken Beitrag lakustriner Algen zurückgeführt (z.B. HUANG & MEINSCHEN, 1979; HUNT, 1996 und Zitate darin). GRANTHAM & WAKEFIELD, (1988) führen erhöhte Werte an  $C_{28}$ -Steranen auf eine zunehmende Diversität des Planktons, insbesondere der Diatomeen, Coccolithen und Dinoflagellaten zurück, die heute die Hauptorganismengruppen in den Ozeanen bilden. Diatomeen treten erst ab der Kreide massenhaft auf und scheiden von daher als Quelle für die  $C_{28}$ -Sterane aus. Die gute Übereinstimmung des  $C_{28}/C_{29}$ -Verhältnisses mit der Konzentration der trizyklischen Terpene begünstigt dagegen die Annahme einer Abstammung der  $C_{28}$ -Sterane von *Prasinophyceen* (Abbildung 29 A). Hohe Konzentrationen trizyklischer Terpene sind aus den Gesteinen des Tasmanite oil shale bekannt, in denen die Grünalgen-Gattung *Tasmanites* sehr häufig auftritt, weshalb diese Algen die Quelle der trizyklischen Terpene zu sein scheint (VOLKMAN et al., 1989; AQUINO NETO et al., 1992; REVILL et al., 1994; GREENWOOD et al., 2000). *Tasmanales*-Algen besitzen eine hohe Toleranz gegenüber Abweichungen von normal-marinen Bedingungen. Einzelbeobachtungen haben ergeben, dass die *Prasinophyceen* in ökologischen Krisenzeiten erhebliche Vorteile gegenüber anspruchsvolleren Gruppen des Phytoplanktons haben und durch den Konkurrenzausfall begünstigt werden. *Prasino-*



**Abbildung 29: A:** Korrelationsdiagramm des  $C_{28}/C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha$ R-Steran-Verhältnisses und der Konzentration trizyklischer Triterpenoide in ( $\mu\text{g/g TOC}$ ). *Prasinophyceen* (Grünalgen) scheinen eine mögliche Quelle der trizyklischen Triterpenoide und  $C_{28}$ -Sterane zu sein. *Tasmanales*-Algen gehören zu den *Prasinophyceen* und sind im Posidonienschiefer in großer Zahl zu finden. Mikroskopische Untersuchungen ergaben eine deutliche Abnahme der Anzahl von *Tasmaniten* im Bereich der *exaratum*-Subzone (WILLE, 1982; RÖHL, 1998). Dagegen erreichen die Biomarker im Unteren Stein ihre Maximalwerte.

**B:** Vergleich des  $C_{28}/C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha$ R-Steran-Verhältnisses und dem Verhältnis der triaromatischen Dinosteroide zu den 4-Methyl-triaromatischen Steroiden (TADS/4-MeTAS). Die positive Korrelation der Parameter zeigt, dass sowohl der Anteil der *Prasinophyceen* als auch der Dinoflagellaten unter stagnierenden Bedingungen zunimmt. Vermutlich besaßen beide Gruppen während ökologische Krisenzeiten, ausgelöst durch eine Verbrückung des Oberflächenwassers im Posidonienschiefer-See, erhebliche Vorteile gegenüber anspruchsvolleren Gruppen des Phytoplanktons.

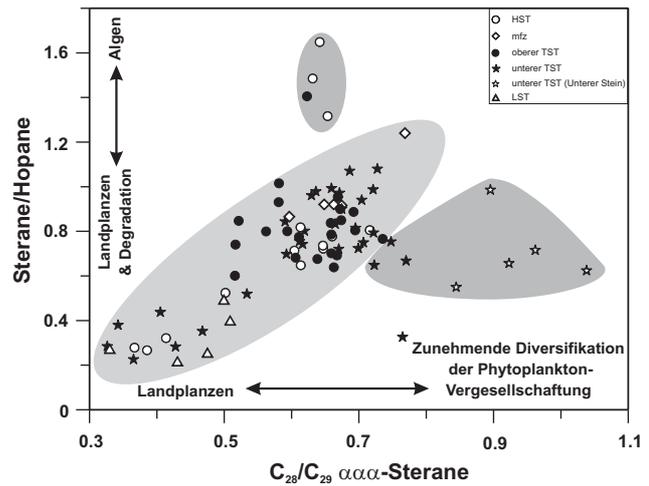
*phyceen* sind besonders charakteristisch für Wasserkörper mit einer salinitätsbedingten Dichteschichtung (RIEGEL, 1993). Da *Tasmanales*-Algen im Posidonienschiefer in Dünnschliffen und palynologischen Präparaten nachzuweisen sind (WILLE, 1982; RÖHL, 1998), kann man davon ausgehen, dass trizyklische Terpane als Biomarker für *Tasmanales* verwendet werden können. Ebenso deutet die Korrelation des  $C_{28}/C_{29}$ -Verhältnis mit dem Verhältnis TADS/4-MeTAS (Abbildung 28 und 29 B) auf eine zunehmende Erniedrigung der Salinität im Oberflächenwasser des Posidonienschiefers hin, die mit einer Umgestaltung der phytoplanktonischen Primärproduzenten einhergeht. Es scheint zunächst widersprüchlich, dass derjenige Anteil der TADS im Bereich der *exaratum*-Subzone, der aufgrund fehlender Zysten eine stark reduzierte Dinoflagellaten-Diversität vorgibt und erniedrigte  $C_{30}$ -Steran-Indizes aufweist, am höchsten ist. Dinoflagellaten-Zysten sind in vielen mesozoischen Schwarzschiefern von untergeordneter Bedeutung (TYSON, 1995). Autochthone Dinoflagellaten-Populationen, die keine Zysten ausbilden, besitzen Schutzblättchen aus nichterhaltungsfähiger Zellulose und entwickeln sich in modernen Ozeanen hauptsächlich bei einer eingeschränkten Zirkulation und einer zunehmenden Stratifizierung der Wassersäule. Dadurch wird deutlich, dass die Überlieferung von Dinoflagellaten unter Umständen ein unvollständiges Bild des Auftretens dieser Primärproduzenten zur Zeit der Sedimentation wiedergibt. Unter solchen Umständen treten statt der Dinoflagellaten andere planktonische Organismen, wie z.B. Mikroflagellaten, Cyanobakterien und *Prasinophyceen* auf (TYSON, 1995). Die parallele Entwicklung der  $C_{28}/C_{29}$ - und der Hopan/Steran-Verhältnisse und die davon abweichende Exkursion des Unteren Steins mit  $C_{28}/C_{29}$ -Verhältnisse  $> 0,8$  (Abbildung 30) zeigt nochmals deutlich den Wechsel innerhalb der Phytoplankton-Vergesellschaftung in diesem Bereich. Darüber hinaus wird sehr deutlich, dass neben frühdia genetischen Prozessen auch primäre Ursachen für die Entstehung dieser Karbonatbank verantwortlich waren.

Dinoflagellaten aus dem Jura sind nach LOH et al. (1986) strikt an normalmarine, euhaline Bedingungen mit durchschnittlichem Nährstoffangebot gebunden. Die Salinitätserniedrigung des Oberflächenwassers stresst die meisten Organismen, die dort leben; solche Bereiche werden deshalb nur von euryhalinen Formen toleriert. Offensichtlich war nur eine geringe Anzahl von Dinoflagellaten in der Lage, sich an die Salinitätsschwankungen anzupassen, die in der *elegantulum*-Subzone einsetzten und ihren Höhepunkt im Bereich des Unteren Steins hatten. Sie waren offensichtlich Opportunisten, sogenannte r-Strategen (WISSEL, 1989), unter den Dinoflagellaten, die für sich einen Vorteil durch kurzzeitig verbesserte Wachstumsbedingungen nutzen und sich dadurch rasch reproduzieren konnten. Die Fülle von Dinoflagellaten-Zysten in

den Sedimenten des Schwarzen Meeres, die während einer Brackwasserüberschichtung abgelagert wurden, zeigen die bedeutende Rolle dieser Algen während dieser Periode auf (BOON et al., 1979).

Durch einen leichten Meeresspiegelrückgang in der oberen *elegans*-Subzone (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) wurde die Schichtung des Wasserkörpers in Folge von Sturmereignissen zeitweise aufgelöst, so dass sich zusehends Phytoplankton mit einem höheren Anteil an C<sub>27</sub>- und einer geringeren Beteiligung der C<sub>28</sub>-Sterane etablieren konnte (Abbildung 27 Feld D). Das Verteilungsmuster der C<sub>27</sub>- bis C<sub>29</sub>-Sterane ist im Bereich der *mfz* im Vergleich zu den C<sub>29</sub>- und C<sub>28</sub>-Steranen durch sehr hohe Anteile an C<sub>27</sub>-Steranen geprägt (C<sub>27</sub> > C<sub>29</sub> > C<sub>28</sub>) und lässt auf zunehmend offenermarine Bedingungen schließen. Das Zooplankton besitzt ebenso wie die meisten Rotalgen (*Rhodophyceen*) einen hohen Prozentsatz an C<sub>27</sub>-Sterolen, insbesondere an Cholesterol (PATTERSON, 1971). Unabhängig von der Steran-Verteilung entspricht auch die n-Alkanverteilung im Posidonienschiefer, die im Bereich der *falciferum/bifrons*-Zone eindeutig unimodal ausgebildet ist (Abbildung 11F, Abbildung 12, Probe S 209), einem gesteigerten marinen Algeninput. Die anwachsende Dominanz der n-C<sub>15</sub> bis n-C<sub>19</sub> Alkane verläuft ab dem Oberen Stein konform mit dem ansteigenden Meeresspiegel 4. Ordnung (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript; vgl. Abbildung 8 OEP<sub>(15-19)</sub> und Abbildung 26) Einen vergleichbaren Trend weisen die Steran/Hopan-Verhältnisse (Abbildung 19 und 30) auf, die die Relation des primären Input photosynthetischer Algen zur bakteriellen Tätigkeit widerspiegeln und mit Maximalwerten bis 1,2 im Bereich des Meeresspiegelhöchststandes eine gesteigerte Primärproduktion anzeigen. Entscheidend für die Höhe der Primärproduktion ist das Nährstoffangebot, das den Algen in der euphotischen Zone zur Verfügung steht. Denkbar ist, dass sich durch eine anhaltende Transgression die Wasserzirkulation intensiviert und neue Verbindungswege zu den umliegenden epikontinentalen Teilbecken, zur Tethys und dem Protoatlantik im Norden geschaffen wurden. Zum einen wurden durch die Vertikaldurchmischung der Wassersäule Nährstoffe dem Oberflächenwasser neu zugeführt. Zum anderen wurden während der Transgression weite Festlandsareale überflutet und Beckenränder aufgearbeitet, wobei vermehrt Nährstoffe aus den Küstenebenen freigesetzt wurden.

In den im Anschluss an die *mfz* folgenden Schwarzschiefern, die in der Frühphase des **HST** 3. Ordnung gebildet worden sind, ändern sich die ökologischen Rahmenbedingungen im Posidonienschiefer-Meer. Der Anteil des Zooplanktons wurde reduziert. Dafür nimmt der Anteil der C<sub>28</sub>- und C<sub>29</sub>-Sterane und damit möglicherweise der Input von *Prasinophyceen* wieder zu, die annähernd den Ausgangswerten unterhalb der *mfz* entsprechen (Abbil-



**Abbildung 30:** Vergleich des C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> ααR-Steran-Verhältnisses und dem Verhältnis der Sterane zu den Hopanen. Die gleichsinnige Zunahme der C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub>- und der Hopan/Steran-Verhältnisse und besonders die davon abweichende Position des Unteren Steins mit C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub>-Verhältnisse > 0,8 lässt sich durch einen Wechsel innerhalb der Phytoplankton-Vergesellschaftung erklären. Sehr deutlich geht daraus hervor, dass neben frühdia genetischen Prozessen auch primäre Ursachen für die Entstehung der Karbonatbank Unterer Stein verantwortlich waren. Proben aus dem **HST** lassen hohe Steran/Hopan-Verhältnisse bis 1,6 erkennen und deuten für diesen Bereich eine erhöhte Primärproduktion an. Der Eintrag von terrigenem organischem Material und eine verstärkte bakterielle Tätigkeit führt zu hohen C<sub>29</sub>-Sterananteilen und geringen Steran/Hopan-Verhältnissen.

dung 27 Feld F). Hohe Steran/Hopan-Verhältnisse bis 1,6 (Abbildung 30) und die Dominanz kurzkettiger n-Alkane indizieren für diesen Bereich eine fortgesetzt hohe Primärproduktion. Sauerstoffmangel im Benthosmilieu wird durch verschiedene Redoxparameter (z.B. Pr/Ph-, Pr + Ph/n-C<sub>17</sub> + n-C<sub>18</sub>- und Arylisoprenoid-Verhältnis) angezeigt. Möglicherweise konnte die Benthosfauna den organischen Detritus nicht mehr vollständig remineralisieren. Der Überschuss musste am Boden bakteriell aufgearbeitet werden. Dies hatte in kürzester Zeit Sauerstoffmangel zur Folge, die die Besiedlungsversuche von Muscheln beispielsweise behinderte und eine Rekolonisation verhinderte (RÖHL, 1998). Die dadurch im Vergleich zum Liegenden höheren TOC-Werte und das Fehlen von Benthosorganismen ist nach RÖHL (1998) mit einem „maximum flooding black shale“ (WIGNALL 1994) zu vergleichen.

An der Grenze des Lias ε/ζ, dem obersten Abschnitt des **HST** wird durch einen Aufarbeitungshorizont erneut eine Regression des Meeresspiegels erkennbar. Proben unterhalb dieses Bereichs dokumentieren eine vergleichbare Steran-Verteilung (C<sub>29</sub> > C<sub>27</sub> > C<sub>28</sub>) wie die des basalen Abschnitts („Tafelfleins“ und „Seegrasschiefer“) und damit einen erhöhten Eintrag von terrigenem organischem

Material (Abbildung 27 Feld G). Die Verteilung der Sterane im ternären Diagramm spiegelt unabhängig von den sedimentologischen und palökologischen Ergebnissen den Meeresspiegelverlauf nach HAQ et al. (1988) und RÖHL & SCHMID-RÖHL, (eingereichtes Manuskript) und damit den bathymetrischen Trend im Posidonienschiefer-Meer wider. Die Steran-Verteilung zeichnet eine vollständige Meeresspiegelentwicklung 3. Ordnung nach.

## 4.2 Redoxbedingungen

Die Sauerstoff- bzw. Schwefelwasserstoffsättigung in der Wassersäule und im Sediment bestimmen das Redoxpotential (Eh). Die Sauerstoffverfügbarkeit reguliert die Lebensbedingungen am Meeresboden und in der bodennahen Wassersäule und ist insofern von zentraler Bedeutung für das Auftreten bestimmter Faunengemeinschaften. Sinkt der Sauerstoffgehalt im Wasser, nehmen Diversität, Individuengröße und die heterotrophe Biomasse ab. Der Anteil schalentragender Organismen reduziert sich zugunsten kleinerer Weichkörperorganismen. Bei weiter abnehmenden Sauerstoffgehalten verschwinden auch diese, da ein an freien Sauerstoff gebundenes Leben nicht mehr möglich ist (RHOADS & MORSE, 1971). Längerfristige Sauerstoffmangelverhältnisse in marinen Milieus zwingen Organismen, insbesondere die Benthosorganismen, zu speziellen morphologischen und physiologischen Anpassungen und zu Veränderungen im Lebenszyklus (OSCHMANN, 1994a).

Oxidative Vorgänge finden in der gesamten Wassersäule statt und führen zu einer fortlaufenden Sauerstoffzehrung. Bleibt eine Durchmischung der oberen und unteren Wasserschichten aus, kann es bei hoher Primärproduktion zu einem vollständigen Sauerstoffverbrauch kommen. Die  $O_2/H_2S$ -Grenze durchbricht dabei rasch die Sedimentoberfläche und bewegt sich in die Wassersäule hinein. In anaeroben Milieus sind sulfatreduzierende Bakterien von Bedeutung. Sie bilden bei der anaeroben Remineralisation des organischen Materials Schwefelwasserstoff, der sich im Sediment und in der Wassersäule anreichert. Durch die Bildung von Schwefelwasserstoff nehmen sie entscheidenden Einfluss auf die Erhaltung der labilen Bestandteile des organischen Materials (DEMAISON & MOORE, 1980).

In Bereichen mit einer ausreichenden Sauerstoffkonzentration erfolgt eine aerobe Remineralisation des organischen Materials zu  $CO_2$  und  $H_2O$ , woran Prokaryonten und Eukaryonten beteiligt sind. Die Aerobier zerlegen die makromolekularen Komponenten (z. B. Kohlenhydrate) in einfachere Moleküle, wobei sich höhermolekulare Komponenten ( $> C_3$ ), die nicht als Substrat von Anaerobiern verwendet werden, im Sediment anreichern (SEIBOLD & BERGER, 1982). Die Umsetzung organischer Stoffe unter reduzierenden und anaeroben Bedingungen erfolgt ausschließlich

durch anaerob-heterotrophe und fermentierende Bakterien. Hierzu werden in der Reihenfolge abnehmender Energieausbeute endständige Elektronenakzeptoren ( $NO_3^-$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $CO_2$ ) genutzt (JØRGENSEN, 2000). Die hohen Sulfatkonzentrationen im Meerwasser schränken in der Regel die Aktivität methanogener Bakterien ein, weshalb sie für den Abbau von OM relativ unbedeutend sind. Zur Charakterisierung von Sauerstoffmangelmilieus werden sowohl geochemische als auch palökologische Kriterien herangezogen, die in TYSON & PEARSON (1991) zusammenfassend dargestellt sind. Üblicherweise bedient man sich der ursprünglich von RHOADS & MORSE (1971) eingeführten Klassifikation, wobei Konzentrationen gelösten Sauerstoffes im Wasser  $> 1,0$  [ml  $O_2/l$   $H_2O$ ] als aerob,  $0,1$  bis  $1,0$  [ml  $O_2/l$   $H_2O$ ] als dysaerob und  $0$  bis  $0,1$  [ml  $O_2/l$   $H_2O$ ] als anaerob bezeichnet werden. Euxinische Verhältnisse zeichnen sich durch gelöstes  $H_2S$  in der Wassersäule aus. Häufig auftretende Horizonte, angereichert mit Schalenresten benthonischer Organismen innerhalb organisch reicher Sedimente, werden als „exaerob“ (SAVRDA & BOTTJER 1987) oder „episodisch dysaerob“ (RAISWELL & BERNER, 1985) bezeichnet. OSCHMANN (1991b, 1994a) nennt solche zyklisch (saisonal) auftretenden  $O_2$ -Fluktuationen im Benthosmilieu auch als „poikiloaerob“.

In der Regel sind normal marine Milieus durch eine artenreiche benthonische Fauna und starke Bioturbation gekennzeichnet. Dagegen nimmt in dysaeroben Bereichen die benthonische Aktivität ab, was zu einer verringerten Häufigkeit von bioturbierten Sedimenten, bis hin zum völligen Verschwinden von Benthosorganismen im anoxischen Milieu führt. Diese Sedimente werden als dunkle Laminite abgelagert, die in euxinischen Milieus zusätzlich feinverteilte framboide und euhedrale Pyrite aufweisen (RAISWELL & BERNER, 1985; SAWLOWICZ, 1993).

### 4.2.1 Sedimentologische und palökologische Hinweise

In den Sedimenten des Posidonienschiefers sind zahlreiche Horizonte belegt, die Hinweise auf benthisches Leben geben. Jedoch war die Benthosbesiedelung im Posidonienschiefer-Meer meist nur von sehr kurzer Dauer. RÖHL (1998) konnte über die Benthosfaunenanalyse neun Faunengemeinschaften unterscheiden. Zusammen mit den unterschiedlichen Laminationsmustern des Sediments und den geochemischen Daten wurden den Faunenassoziationen und -vergesellschaftungen relative Sauerstoff-Werte von 1 (anoxisch) bis 7 (längerfristig oxisch) zugeordnet. Die daraus resultierende detaillierte Paläosauerstoffkurve für das gesamte Untere Toarcium belegt eine enge Kopplung der Milieubedingungen an die Entwicklung des Meeresspiegels (RÖHL, 1998; SCHMID-RÖHL, 1999; RÖHL et al., 2001). Demnach herrschten im Benthosmilieu des Posidonienschiefer-Meeres überwiegend anoxische Ver-

hältnisse, die aber immer wieder durch kurzzeitige Zufuhr sauerstoffreichen Wassers unterbrochen wurden und kurzfristige Phasen (wenige Wochen bis Jahre) der Benthosbesiedelung ermöglichten.

Die Substratfestigkeit war neben der Sauerstoffverfügbarkeit ein weiterer limitierender Faktor für die Benthosfauna im Posidonienschiefer. Im Liegenden und Hangenden des Oberen Steins treten beispielsweise juvenile Muscheln, die eine gescheiterte Benthosbesiedelung anzeigen, neben einer infaunalen Weichbodenfauna auf und indizieren als limitierenden Faktor eine mangelnde Substratfestigkeit (RÖHL, 1998).

Die Faziesentwicklung (Biofazies, Mikrofazies) des Unteren Toarcium von Südwestdeutschland steht in engem Zusammenhang mit der Bathymetrie und den Redoxbedingungen des Ablagerungsraumes, also den paläozeanographischen Rahmenbedingungen (RÖHL, 1998; SCHMID-RÖHL, 1999; RÖHL et al., 2001). Die Wasserzirkulation war im Posidonienschiefer-Meer in der unteren *falciferum*-Zone, bedingt durch den niedrigen Meeresspiegel stark eingeschränkt, so dass langanhaltende anoxische Verhältnisse entstanden und jegliches benthisches Leben ausschlossen. Deutlich laminierte, TOC-reiche Sedimente kamen dabei zur Ablagerung. Die anoxischen Verhältnisse wurden gelegentlich von sehr kurzen Phasen des O<sub>2</sub>-Zutritts unterbrochen, die durch „event communities“ belegt sind. Gut belüftetes Bodenwasser existierte bei hohem Meeresspiegelstand in der oberen *falciferum*-Subzone (Inoceramen-Bank) und führten zur Besiedlungen des Meeresbodens über mehrere Jahrzehnte hinweg. Kondensierte Horizonte und erniedrigte TOC-Werte sind für diese Bereiche charakteristisch. Zeiten mit einem mittleren Meeresspiegelstand erlaubten unter günstigeren Verhältnissen sporadische Besiedlung. Diese Bereiche sind durch eine undeutliche Lamination gekennzeichnet. Die bioturbierten Mergel der *tenuicostatum*-Zone mit ihrem geringen Anteil an organischem Material und einer diversen Benthosfauna zeigen langfristig sehr gut belüftetes Bodenwasser unter normal marinen Bedingungen an.

Zur näheren Charakterisierung des Paläomilieus ist die Betrachtung des Schwefelgehaltes geeignet, da dieser in vielen marinen Sedimenten enthalten ist. Proben aus verschiedenen Bereichen mit gleichem Fauneninhalt wurden von SCHMID-RÖHL (1999) herangezogen und in einem gemeinsamen C/S-Diagramm (RAISWELL & BERNER, 1985) dargestellt. Die in diesem Diagramm aufgetragenen TOC- und S-Werte erlauben es, anhand der Lage der Regressionsgeraden Aussagen über die Sauerstoffverhältnisse in der Wassersäule und am Meeresboden zu machen. Dabei hat sich für den Posidonienschiefer gezeigt, dass der Vergleich der palökologischen Befunde mit den geochemischen Parametern ein geeignetes Hilfsmittel zur Rekonstruktion der Milieubedingungen ist. Jedoch können sehr kurze oder sai-

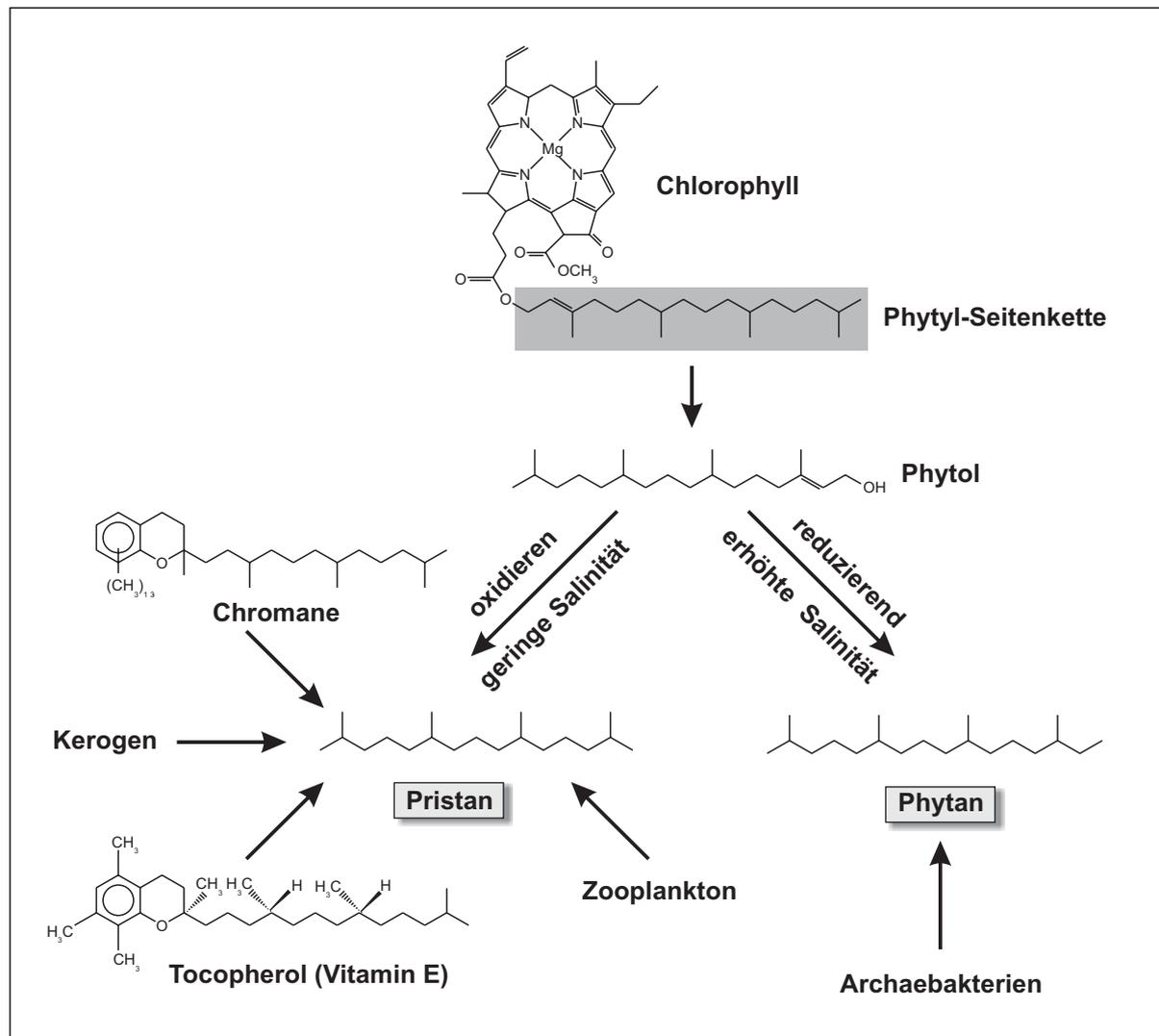
sonal auftretende Besiedlungsphasen, die auf kurzfristige Schwankungen der Redoxgrenze zurückzuführen sind, mit dieser Methode nicht erfasst werden.

Ein repräsentatives Bild der Paläoumweltbedingungen kann aus der Kombination verschiedener methodischer Ansätze gewonnen werden. Faziesbestimmende Parameter werden von mehreren Faktoren beeinflusst. Eine Korrektur dieser Einflüsse ermöglicht der Vergleich mit anderen Indikatoren, bei denen nur ein Faktor ausschlaggebend ist. Eine Schlussfolgerung über die Redoxbedingungen resultiert letztlich aus einer Interpretation verschiedener Einzelergebnisse, die gegeneinander abgewogen werden müssen. Voraussetzung für die Bewertung molekularer Redoxparameter ist deshalb die fundierte Kenntnis der sedimentologischen und palökologischen Ergebnisse. Dabei ist zu beachten, dass die für die geochemischen Untersuchungen verwendeten Proben eine Zeitspanne von einigen 100 bis 1000 Jahren repräsentieren und damit ein über diesen Zeitraum gemittelt Signal darstellen. Demgegenüber repräsentieren die palökologischen Befunde kurzzeitige Ereignisse von Wochen, Monaten oder einigen Jahren, die kaum eine Auswirkung auf die geochemischen Ergebnisse haben. Nicht immer müssen Abweichungen dieser Parameter vom bisher etablierten Trend im Profil des Posidonienschiefers redoxbedingten Ursachen zugeprochen werden.

#### 4.2.2 Molekulare Redoxparameter

Eine ausgeprägte negative Isotopen-Exkursion ist im gesamten südwestdeutschen Posidonienschiefer-Becken und vielen anderen Teilen Europas zu beobachten. Um dieses Phänomen zu erklären, wurden drei gegensätzliche Modelle aufgestellt: einerseits sollen sich anoxische Verhältnisse aus dem Ozean in die flachen Schelfmeere verlagert haben (JENKYN, 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON, 1986, 1997), andererseits soll leichtes CO<sub>2</sub>, das aus dem Abbau von organischem Material entstanden ist, innerhalb der produktiven photischen Zone recycelt worden sein (KÜSPERT, 1982, 1983; VAN KAAM-PETERS, 1997; RÖHL et al., 2001). HESSELBO et al. (2000) nehmen dagegen an, dass Veränderungen der thermohalinen Wasserzirkulation und der Wassertemperatur in der Tethys zur Destabilisierung von Gashydraten im Meeresboden führten, wodurch große Mengen an Methan freigesetzt wurden, die heute in einer negativen Kohlenstoffisotopen-Exkursion nachweisbar sind.

Für die untere und mittlere *falciferum*-Zone des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland, in deren Bereich die negative Isotopen-Exkursion fällt, wurde bereits in der Vergangenheit festgestellt, dass die Sedimentabfolge unter langfristig anoxischen Bedingungen in Verbindung mit bakterieller Sulfatreduktion abgelagert wurden. Für diesen



**Abbildung 31:** Zusammenfassung der Diagenesebedingungen und der potenziellen Vorläuferverbindungen, die zur Pristan- und Phytan-Entstehung beitragen können.

Bereich konnte eine bis in die photische Zone reichende Redoxgrenze nachgewiesen werden (VAN KAAM-PETERS, 1997; SCHOUTEN et al., 2000). Zahlreiche Biomarker-Verhältnisse können diese Interpretation bestätigen, wie z.B. die kovarianten Verläufe des Pr/Ph-, (Pr + Ph)/(n-C<sub>17</sub> + n-C<sub>18</sub>)-, Diasterane/Sterane-, Ts/(Ts + Tm)- und des Arylisoprenoid-Verhältnisses. Diese Redox-Proxis zeigen einen Zusammenhang mit der Meeresspiegelentwicklung. Deutlich ist eine Korrelation mit der Meeresspiegelkurve 3. Ordnung nach HAQ et al. (1988), besonders aber mit der 4. Ordnung nach RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) ausgebildet.

#### Pristan und Phytan

Ein geeigneter molekularer Indikator zur Charakterisierung der Redoxbedingungen ist das Verhältnis der Isoprenoide Pristan (i-C<sub>19</sub>) und Phytan (i-C<sub>20</sub>) (POWELL & MCKIRDY, 1973; DIDYK et al., 1978). Das Verhältnis weist einen paral-

lelen Entwicklungstrend zur C-Isotopenexkursion und Arylisoprenoid-Konzentration auf (vgl. Abbildung 6 und 22).

Der zur Photosynthese erforderliche Pflanzenfarbstoff Chlorophyll besteht aus einem Porphyrinring, der mit einem Seitenkettenalkohol Phytol verestert ist. Pristan (Pr) und Phytan (Ph) können aus der Phytyl-Seitenkette des Chlorophyll a, b und c gebildet werden, wobei man Chlorophyll a und c hauptsächlich in marinem Plankton findet. Durch Hydrolyse wird Phytol aus dem Chlorophyll freigesetzt. Danach vollzieht sich in Abhängigkeit von den Milieubedingungen während der Ablagerung ein frühdiagenetischer Umbau des Phytols (Abbildung 31). Unter oxidischen Bedingungen wird Phytol oxidiert und durch anschließende Decarboxylierung und Hydrierung zu Pristan abgebaut. Dagegen wird unter anoxischen Bedingungen Phytol zu Dihydrophytol reduziert und nach Wasserabspaltung und einer weiteren Reduktion zu Phytan umgewandelt. Die

funktionalisierten Zwischenprodukte können zum Teil auch über C-S-Bindungen in der Kerogenmatrix fixiert werden. Da Pristan bevorzugt unter oxischen Bedingungen gebildet wird, resultiert daraus ein Pristan/Phytan-Verhältnis von  $> 1$ . Unter anoxischen Bedingungen überwiegt die Bildung von Phytan, was sich in einem Pristan/Phytan-Verhältnis von  $< 1$  widerspiegelt.

In allen untersuchten Proben des Posidonienschiefer-Profils dominiert Pristan über Phytan, was in einem mittleren Pr/Ph-Verhältnis von 1,7 zum Ausdruck kommt. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch KÜSPERT (1983), MOLDOWAN et al. (1986), VAN KAAM-PETERS (1997), FRIMMEL (1998) und SCHOUTEN et al. (2000). Würde man den Absolutwert des Pr/Ph-Verhältnis per se anwenden, resultierten daraus oxidierende Bedingungen für die gesamte Ablagerungsperiode des Lias  $\epsilon$ , was den bisherigen Erkenntnissen anderer Untersuchungsmethoden deutlich widersprechen würde. Deshalb muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Absolutzahlen des Pr/Ph-Verhältnisses im Posidonienschiefer nicht mit dem klassischen Interpretationsansatz (POWELL & MCKIRDY, 1973; DIDYK et al., 1978) übereinstimmen.

Die Pr/Ph-Verhältnisse variieren um 1,1 für die Proben, die unter streng anoxischen Bedingungen abgelagert wurden – hier treten die leichtesten C-Isotopenwerte und die höchsten TOC- und Schwefel-Gehalte zusammen mit deutlich laminierten Sedimenten ohne Benthosfauna auf. Verhältnisse um 2,3 wurden in stark bioturbirten Sedimenten und solchen, die durch terrigenes organisches Material beeinflusst sind (Aschgraue Mergel), ermittelt. Mit Ausnahme der zuletzt genannten Proben hat ein zusätzlicher Eintrag von terrigenem organischem Material keinen Einfluss auf das Pr/Ph-Verhältnis. Der klassische Diagenesepfad für Phytol in reduzierenden, marinen Milieus kann somit nicht zur Erklärung für Pr/Ph-Verhältnisse zwischen 1,1 und 2 herangezogen werden. Um die Dominanz des Pristans über das Phytan erklären zu können, müssen alternative Quellen, aus denen sich die höheren Absolutgehalte an Pristan ableiten lassen, gesucht werden. (Abbildung 31).

Wie bereits in vielen anderen Fällen gezeigt worden ist, besitzen Pristan und Phytan neben Chlorophyll noch andere potentielle Vorläuferverbindungen, wodurch die uneingeschränkte Anwendbarkeit des Isoprenoid-Verhältnisses in Frage gestellt wird (TEN HAVEN et al., 1987). Isoprenoidale Lipide von Archaeobakterien kommen für Phytan als zusätzliche Quelle in Frage. Pristan kann auch aus Zooplankton und Tocopherol (Vitamin E) stammen (GOOSENS et al., 1984). Tocopherole sind Bestandteil der meisten photosynthetischen Mikroorganismen und dort an die Chloroplasten gebunden. Methyl-Chromane (SINNINGHE-DAMSTÉ et al., 1987), die eventuell als fröhdiagenetische Reaktionsprodukte von Phytol mit Alkylphenol (LI

et al., 1995) entstehen können, sind infolge des diagenetischen Abbaus im Sediment als eine weitere externe Quelle für Pristan anzusehen. Eine mögliche Salinitätsabhängigkeit der Isoprenoid-Verteilung (TEN HAVEN et al., 1987; SCHWARK & PÜTTMANN, 1990; SCHWARK, 1992) muss ebenfalls in Betracht gezogen werden, da im hypersalinen Bereich halophile Bakterien leben, die Phytanyl lipide (ALBRECHT et al., 1976) besitzen und das Verhältnis von Pristan und Phytan erniedrigen. Darin spiegelt sich eine salinitätsbedingte Wachstumsrate der Bakterien wider, die anoxische Bedingungen vortäuscht (DE LEEUW & SINNINGHE-DAMSTÉ, 1990). Hohe Phytankonzentrationen sind auch aus mesosalinen Ablagerungsräumen beschrieben worden (BARBE et al., 1990). Diese Problematik zeigt die Notwendigkeit auf, die Pristan/Phytan-Verhältnisse mit anderen unabhängigen Redoxparametern zu vergleichen. Die thermische Beeinflussung des organischen Materials kann zur Freisetzung von Pristan aus dem Kerogen führen. Eine solche Erhöhung des Pr/Ph-Verhältnisses kann aufgrund der geringen Reife ausgeschlossen werden. Hohe Salinität erniedrigt das Pr/Ph-Verhältnis und würde es auf Werte  $< 0,6$  herunterdrücken. Ein gesteigerter Input an terrestrischem organischem Material könnte dagegen das Pr/Ph-Verhältnis erhöhen, was aber aufgrund der hohen HI-Werte und der n-Alkan-Verteilung, mit Ausnahme der basalen Mergel (*tenuicostatum*-Zone), ausgeschlossen werden kann.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die ungewöhnlich hohen Pr/Ph-Verhältnisse besteht darin, eine Zunahme der Vitamin-E-Verbindungen (Tocopherol) aus dem Algen- und Zooplankton-Input anzunehmen. Ebenso kommen Chromane als weitere potentielle Vorläuferverbindungen für Pristan in Frage, die in allen Proben des Posidonienschiefers nachzuweisen sind (Abbildung 31).

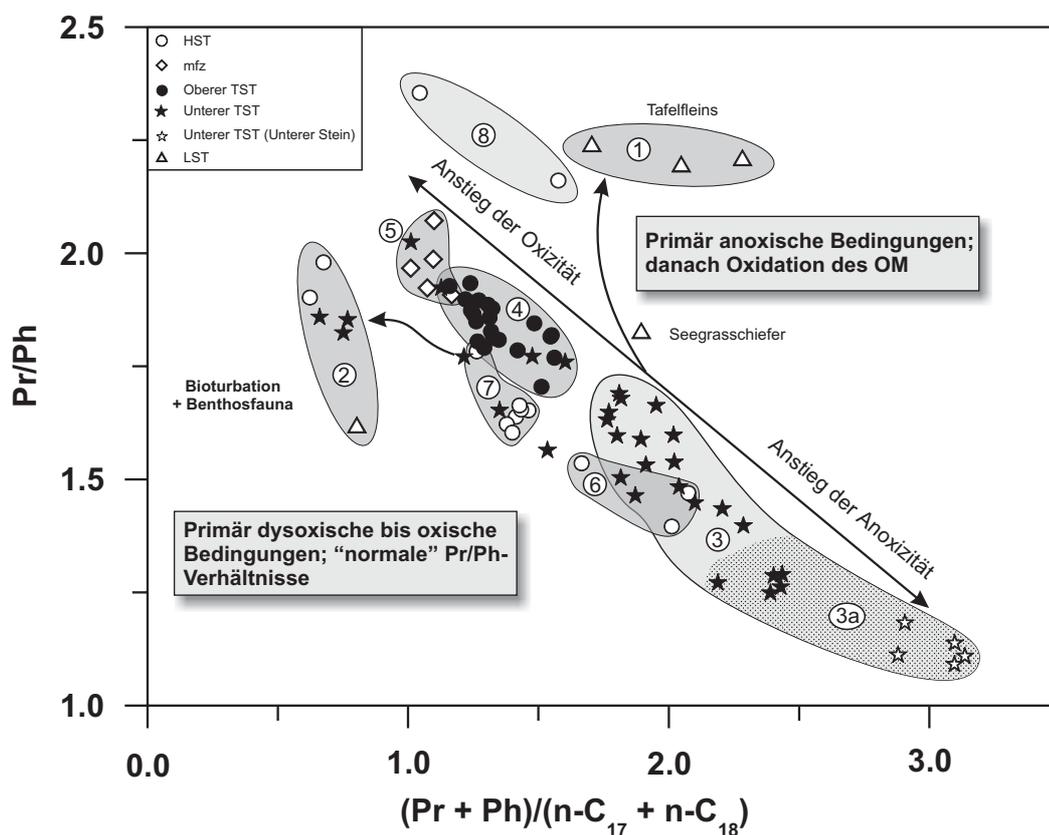
Die für die Synthese der Chromane verantwortlichen Organismen sind bisher nicht bekannt. Chromane können als fröhdiagenetische Reaktionsprodukte des Phytols entstehen, welches möglicherweise dem Chlorophyll entstammt, und werden durch Kondensation mit Alkylphenol gebildet (LI et al., 1995). Einmal angegriffenes Phytol kann nicht mehr mit Phenolen reagieren und zu Pristan abgebaut werden. Dagegen können intakte C<sub>20</sub>-Isoprenoide zu Chromanen umgesetzt werden, die dann während der Diagenese im Sediment nur zu Pristan abgebaut werden. Die Erhöhung des Pristan-Anteils und damit des Pr/Ph-Verhältnisses lässt sich zum Teil mit dem Abbau von methylierten Chromanen erklären. Diese Umwandlung ist aber nicht quantifizierbar, da die Ausgangsmenge der Chromane und das Maß der Umsetzung in Pristan unbekannt sind. Die endgültige Klärung der Vorläufer-Produkt-Beziehung wird von einer komponentenspezifischen Isotopenanalyse der Chromane erwartet.

Nicht nur das Verhältnis der Isoprenoide Pristan zu

Phytan, sondern auch ihr Verhältnis zu den im Gaschromatogramm benachbart stehenden n-Alkanen  $n-C_{17}$  und  $n-C_{18}$  ist für die Charakterisierung der Redoxbedingungen von Bedeutung. Das Verhältnis der Isoprenoide zu den n-Alkanen besitzt keinerlei genetische Verbindung oder Vorläufer/Produkt-Beziehung. Unter  $O_2$ -reicheren Bedingungen bleiben bevorzugt die n-Alkane  $n-C_{17}$  und  $n-C_{18}$  erhalten, während unter anoxischen Bedingungen Isoprenoide die dominierenden Verbindungen sind. Beide Parameter weisen einen fast identischen Verlauf mit der Meeresspiegel-Kurve 4. Ordnung nach RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) auf und zeigen demnach die Kopplung der Redoxbedingungen an bathymetrische Veränderungen im Posidonienschiefer-See auf.

Wie die Abbildung 32 verdeutlicht, besteht für die Proben des Posidonienschiefers eine negative Korrelation zwischen dem Pr/Ph- und den  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnissen. Die Abhängigkeit der Parameter voneinander kommt durch eine Zunahme der anoxischen Verhältnisse

im Sediment und der Wassersäule zustande. Abweichend vom allgemeinen Trend innerhalb der Schwarzschieferfazies verhalten sich die Proben der *tenuicostatum*-Zone. Innerhalb dieser Proben lassen sich die regressiven Schwarzschiefer, Tafelfleins und Seegrasschiefer, mit Pr/Ph- und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnissen um 2,2 bzw. 2 (Abbildung 32, Feld 1) von den Blaugrauen und Aschgrauen Mergel mit Werten um 1,8 und 0,8 (Abbildung 32, Feld 2) unterscheiden. Letztere zeigen erwartungsgemäß hohe Eh-Werte, die auf einen Meeresspiegeltiefstand mit Wind und/oder Wellen induzierter Durchmischung der Wassersäule oder besserer Durchlüftung des Ablagerungsraumes zurückgehen. Die Redoxgrenze befand sich im Sediment und wird vor allem durch eine diverse Benthofauna und durch Bioturbation angezeigt. Seegrasschiefer und Tafelfleins, die im Vergleich zu den umgebenden Mergeln unter primär reduzierenderen Bedingungen entstanden sind, lassen dagegen eine signifikante Zunahme des Pr/Ph-Verhältnisses bis zu 2,2 erkennen. Während



**Abbildung 32:** Im Diagramm sind die Redoxparameter  $Pr/Ph$  und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  gegeneinander aufgetragen. Die negative Korrelation beider Parameter zeigt, dass das  $Pr/Ph$ -Verhältnis trotz des wahrscheinlichen Einflusses externer Quellen auf die Pristan- und Phytan-Genese Gültigkeit als relativer Redoxparameter besitzt. Die Proben der *tenuicostatum*-Zone (Feld 1 und 2) weichen vom generellen Trend ab. Innerhalb dieser Proben unterscheiden sich die regressiven Schwarzschiefer, Tafelfleins und Seegrasschiefer (LST, Feld 1), mit  $Pr/Ph$ - und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnissen um 2,2 bzw. 2 von den Blaugrauen und Aschgrauen Mergeln mit Werten um 1,8 und 0,8 (Feld 2). Letztere lassen sich durch hohe Eh-Werte erklären, die auf eine bessere Durchlüftung des Ablagerungsraumes zurückgehen. Dagegen erfolgt die Interpretation der Proben in Feld 1 dahingehend, dass die Zunahme des  $Pr/Ph$ -Verhältnisses auf das nachträgliche Einwirken von Porenwasser und dessen Redoxpotential der überlagernden Mergel zurückgeht.

das Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnis Werte zeigt, wie sie für geringe Eh-Werte im Posidonienschiefer typisch sind, deutet das Pr/Ph-Verhältnis auf oxidierende Bedingungen hin. Zusätzliches Pristan, das aus dem Chlorophyll terrigener Pflanzen gebildet wurde, ist im Vergleich zu den Aschgrauen Mergeln aufgrund geringerer CPI-Werte nicht angezeigt. Die klare Differenzierung der regressiven Schwarzschiefer durch höhere Pr/Ph-Verhältnisse ist wohl durch die nachfolgende bessere Durchlüftung der Wassersäule und des Sediments zu erklären (MOLDOWAN et al., 1986). Die bevorzugte Erhaltung der Isoprenoide gegenüber den n-Alkanen spricht demgegenüber für primär reduzierende Bedingungen. Ausgehend von anoxischen Verhältnissen am Meeresboden stellte sich nachfolgend eine längerfristige O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit bis in das Sediment hinein ein, die zur Ansiedelung von in- und epifaunalen Benthosorganismen (Aschgraue Mergel) führte (RÖHL, 1998). Die Etablierung sekundär aerober Verhältnisse in Seegrasschiefer und Tafelfleins ist durch die Spurenfossilien *Chondrites* und *Planolites* belegt (s. Abbildung 11 A), die die maximale Eindringtiefe substratfressender Organismen in das Sediment anzeigen (z.B. SAVRDA et al., 1991). Während in den Mergeln die n-Alkane vorherrschen, sind in Tafelfleins und Seegrasschiefer die Isoprenoide die dominierende Spezies. Zusätzlich wurden bei der sekundären Oxidation des organischen Materials im Sediment die diagenetischen Zwischenprodukte von Pristan und Phytan beeinflusst, wodurch das Pr/Ph-Verhältnis zu Gunsten des Pristans verschoben wurde (Abbildung 32, Feld 1). In diesem Fall würden die hohen Pr/Ph-Verhältnisse nicht die sedimentären Bedingungen der Schwarzschiefer reflektieren, sondern den nachträglichen Einfluss von Porenwasser und dessen Redoxpotential, das während der Ablagerung der hangenden Mergel vorherrschend war. Um die hohen Verhältnisse von Ni zu V innerhalb der TOC-reichen Schiefer der *tenuicostatum*-Subzone (MOLDOWAN et al., 1986) zu erklären, wurde ebenfalls die Möglichkeit einer reversiblen Reaktion diskutiert, die auf eine etwaige Veränderung der Porenwasserchemie durch die überlagernden Mergel zurückzuführen wäre (VAN KAAM-PETERS, 1997).

Des Weiteren lassen sich Proben aus unterschiedlichen sequenzstratigraphischen Einheiten voneinander unterscheiden. Erwartungsgemäß können für die Sedimente des unteren TST (untere *falciferum*-Zone; Abbildung 32, Feld 3), insbesondere im zentralen Bereich der *exaratum*-Subzone (Abbildung 32, Feld 3a), die unter extrem stagnierenden Bedingungen und ohne Sauerstoff abgelagert wurden, geringste Eh-Werte abgeleitet werden. Nach RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) verstärkte sich im Anschluss die Wasserzirkulation durch einen geringfügig absinkenden Meeresspiegel in der *elegans*-Subzone (Abbildung 32, Pr/Ph Feld 3 < Feld 5) und führte damit vermehrt Sauerstoff in das Posidonienschiefer-Becken.

Dieser Meeresspiegelmrückgang ist sedimentologisch an mehreren geringmächtigen bioturbierten Horizonten (vgl. Abbildung 11 E) zu erkennen, die eine länger anhaltende Sauerstoffverfügbarkeit im Benthosmilieu anzeigen und vermutlich durch Sturmereignisse induziert wurden. Dies wird für diese Horizonte durch erhöhte Pr/Ph-Verhältnisse von durchschnittlich 1,82 bestätigt. Signifikante Veränderungen der hydrodynamischen Bedingungen an der Grenze *falciferum/bifrons*-Zone (**mfz**) führten zu Pr/Ph-Verhältnissen um 2 und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Werten bis 1, die hohe Eh-Werte und damit eine sehr gut durchlüftete Wassersäule und vollmarine Bedingungen anzeigen (Abbildung 32, Feld 5). Infolge eines relativ schnellen Meeresspiegelanstiegs kam es dabei über einen längeren Zeitraum hinweg zu Kondensationsprozessen (vgl. Abbildung 11 F). Die beiden Parameter Pr/Ph und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  zeigen mit Werten von 1,4 bzw. 2, dass sich während des unteren HST (untere *bifrons*-Zone, Abbildung 32, Feld 6) erneut anoxische Bedingungen etablieren konnten. Diese wurden im oberen HST zunehmend von kurzen dysaeroben Perioden unterbrochen, die durch Horizonte mit Benthosbesiedlung belegt sind (Abbildung 32, Feld 7). Durchschnittlich entsprechen die  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnisse der unteren *bifrons*-Zone mit 1,92 in etwa den Werten des Tafelfleins mit einem Wert von 2. Auch RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) kommen durch den Vergleich der Laminationstypen der Sedimente (O'BRIEN & SLATT, 1990; vgl. Abbildung 11 A und G) zu dem Schluss, dass die hydrodynamischen Verhältnisse der *bifrons*-Zone vergleichbar mit denen sind, die bei der Entstehung der regressiven Schwarzschiefer der *paltum*-Subzone wirksam waren. In beiden Fällen ist die Lamination undeutlich ausgebildet und wird auf ein moderates Energieniveau aufgrund verstärkter Zirkulation und einer mächtigeren durchlüfteten Wassersäule zurückgeführt. Die höchsten Pr/Ph-Werte werden im obersten HST unterhalb der Fucoidegrenzbank erreicht und fallen in Abbildung 32, Feld 8 in den Bereich, der bereits oben für den Tafelfleins beschrieben wurde.

#### 4.2.3 Entwicklung euxinischer Bedingungen im Verlauf der unteren und mittleren *falciferum*-Zone

##### Molekulare Fossilien anoxygener photoautotropher Bakterien

Carotinoide sind im Pflanzenreich weit verbreitet, werden aber auch in Bakterien, einschließlich verschiedener nicht photosynthese treibender Bakterien, Pilzen und im Tierreich gefunden. Tiere sind selbst jedoch nicht in der Lage, Carotinoide zu bilden, so dass diese Verbindungen in der Regel auf pflanzliche Nahrung zurückgeht. Die Carotinoide sind als sekundäre Farbstoffe in den Pigmentsystemen der Chloroplasten enthalten und wirken am Prozess der

Lichtabsorption und als Energieüberträger bei der Photosynthese mit (LAWLOR, 2001). Dies ist besonders für marines Phytoplankton und Bakterien von Bedeutung, da es die Fähigkeit dieser Organismen verbessert, auch bei wenig Licht die Photosynthese zu treiben. Damit sind sie in der Lage, Licht im blauen Bereich des Lichtspektrums zu absorbieren, das im Wasser die größte Eindringtiefe besitzt (KILLOPS & KILLOPS, 1993). Den Carotinoiden wird außerdem eine Schutzfunktion gegen freie Radikale zugeschrieben, die schädliche Reaktionen mit zellulären Verbindungen verursachen können (LAWLOR, 2001).

Die meisten der natürlich vorkommenden Carotinoide sind Tetraterpene, d. h. C<sub>40</sub>-Moleküle, die aus acht Isopren-Einheiten zusammengesetzt sind. Aufgrund unterschiedlicher funktioneller Gruppen wird zwischen Carotinoiden, reinen Kohlenwasserstoffverbindungen ohne zusätzliche Gruppen und den sauerstoffhaltigen Xanthophyllen unterschieden. Es gibt verschiedene Carotinoide, die nur in bestimmten Spezies von photosynthetisch aktiven Bakterien zu finden sind. Aromatische Carotinoide beispielsweise werden nur von anaeroben photoautotrophen Bakterien gebildet (SCHMIDT, 1978).

Das wahrscheinlich am häufigsten anzutreffende diaromatische Carotinoid, das von dem braunen Stamm der photosynthetisch aktiven Grünen Schwefelbakterien (*Chlorobiaceen*) biosynthetisiert wird, ist das Isorenieraten (LIAAEN-JENSEN, 1978a, b). Diese Bakterien leben obligat anaerob und sind in der Lage für die Photosynthese Licht mit extrem geringer Intensität sowie H<sub>2</sub>S als Protonendonator zu verwenden. Ihr Vorhandensein belegt eine Ausdehnung der anoxischen Wassersäule bis in die photische Zone hinein (SUMMONS & POWELL, 1986; HARTGERS et al., 1994c; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993; KOOPMANS et al., 1996a). Über den Nachweis von Carotinoiden der Bakteriengattung *Chlorobium* in holozänen Sedimenten des Schwarzen Meeres konnte REPETA (1993) Fluktuationen der Chemokline rekonstruieren. Neben dem Pigment Isorenieraten wurden in jüngster Zeit auch diagenetisch entstandene Produkte, wie z.B. Arylisoprenoide und kondensierte Carotinoide, einer kritischen Bewertung als Biomarker für „photic zone anoxia“ (PZA) unterzogen (z.B. SUMMONS & POWELL, 1986, 1987; HARTGERS et al. 1993, 1994b; REPETA, 1993; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993; GRICE et al., 1996b; KOOPMANS et al., 1996a; VAN KAAM-PETERS 1997; SINNINGHE DAMSTÉ & SCHOUTEN, 1997; SCHMID-RÖHL 1999; SÆLEN et al., 2000; SCHOUTEN et al., 2000; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001). Ihre Präsenz in unterschiedlichen Erdölmuttergesteinen macht deutlich, dass Anoxia nachweislich ein bestimmender Umweltfaktor ist, der die Erhaltung des organischen Materials mitkontrolliert. Die bakteriellen aromatischen Carotinoide tragen damit zur Klärung der Frage bei, ob organisch reiche Sedimente durch eine gesteigerte Primärproduktion im Ober-

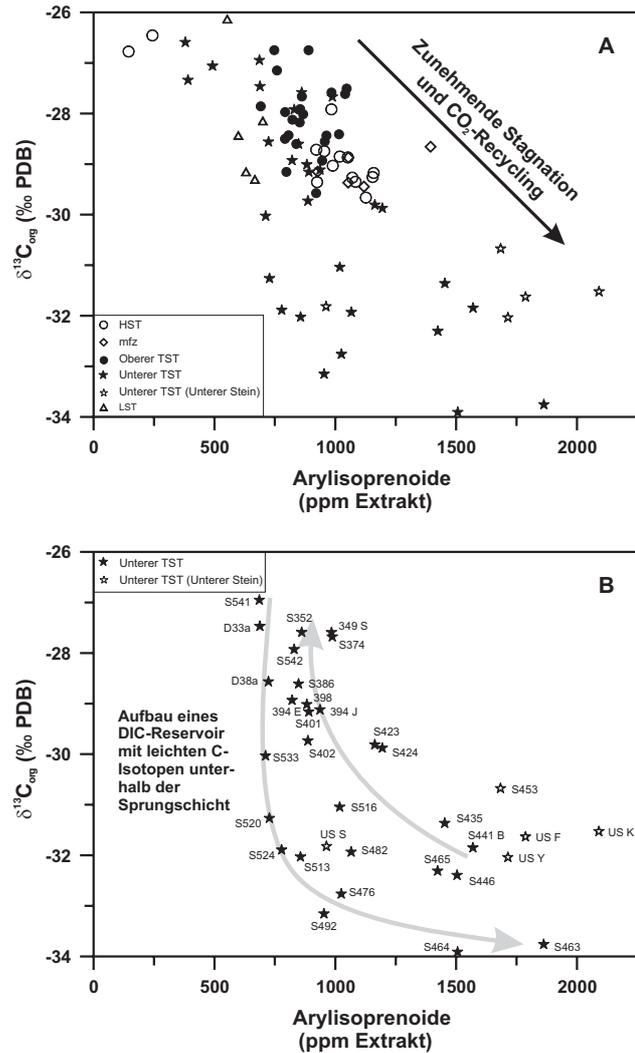
flächenwasser (PEDERSEN & CALVERT, 1990; CALVERT et al., 1991, 1992) oder aber durch anoxische Bedingungen am Boden und in der Wassersäule (DEMAISON & MOORE, 1980) entstanden sind.

Das Pigment Isorenieraten ist durch eine an C<sub>20</sub> irregular (tail-to-tail) verknüpfte Isoprenoidkette und ein typisches 1-alkyl-2,3,6-trimethyl-Substitutionsmuster an den beiden aromatischen Ringen charakterisiert (LIAAEN-JENSEN, 1978a, b). Verbindungen mit einer 2,3,6-/3,4,5-Substitution sind bisher nur von Ölproben des Pripyat River Basin aus devonischer Zeit bekannt und scheinen einem heute ausgestorbenen Stamm Grüner Schwefelbakterien anzugehören (CLIFFORD et al., 1998). Aufgrund des reversen TCA-Zyklus (SIREVÅG et al., 1977) weist die von *Chlorobiaceen* gebildete Biomasse im Vergleich zu Algenlipiden ungewöhnlich schwere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf (-15 bis -18 ‰; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993c; GRICE et al., 1996b; KOOPMANS et al., 1996a; VAN KAAM-PETERS, 1997). Während der frühen Diagenese entstanden zahlreiche unterschiedliche Molekülstrukturen aus Isorenieraten. Trotz der Veränderungen innerhalb der Molekülstruktur bleibt das  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal erhalten, so dass ihr Ursprung eindeutig hergeleitet werden kann (SUMMONS & POWELL 1986; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993; GRICE et al., 1996b; KOOPMANS et al., 1996a). Durch Reduktion von Isorenieraten entsteht im Sediment das Isorenieratan. Verschiedenste Derivate werden im Verlauf komplizierterer Reaktionen durch Sulfurisation, Hydrogenisierung, Aromatisierung, Expulsion und Zyklisierung gebildet (KOOPMANS et al., 1996a; GRICE et al., 1996b; SINNINGHE DAMSTÉ & SCHOUTEN, 1997, SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001). Ferner kommt es durch die Spaltung der C-C-Bindungen zur Entstehung einer Reihe kurzketziger Verbindungen, wie z.B. den Arylisoprenoiden (SUMMONS & POWELL, 1986; HARTGERS et al., 1994c).

KOOPMANS et al. (1996b) schränken die Relevanz der Arylisoprenoide in Bezug auf ihre Bedeutung als Indikator für die Präsenz Grüner Schwefelbakterien ein. Sie konnten zeigen, dass Arylisoprenoide auch als Diageneseprodukt von  $\beta$ -Caroten entstehen kann, welches nicht von *Chlorobiaceen* synthetisiert wird. Es scheint fraglich, ob dieser unter Laborbedingungen beobachtete Diageneseprozess in dieser Weise so auch unter natürlichen Bedingungen ablaufen kann. SÆLEN et al. (2000) geben zu bedenken, dass  $\beta$ -Caroten ein weit verbreitetes akzessorisches Pigment in phototrophen Organismen ist und dass es unter Annahme des von KOOPMANS et al. (1996b) vorgeschlagenen Diagenesepfadens rätselhaft erscheint, warum  $\beta$ -Isorenieraten und Arylisoprenoide nicht allgemein als Biomarker in Sedimenten zu finden sind. Im bis zu 2000 m tiefen Schwarzen Meer befindet sich die Chemokline bei ca. 150 bis 200 m. In dem darunter befindlichen anoxischen Wasserkörper ist das für *Chlorobiaceen* typische Bakteriochlorophyll-e

(Bchl-e) enthalten, wobei nur im Sediment  $\beta$ -Isorenieraten vorkommt. Dagegen wurden in den Sedimenten des Louisiana-Shelfs hohe Konzentrationen von Bchl-e, jedoch aber kein  $\beta$ -Isorenieraten gemessen (CHEN et al., 2001). CHEN et al. (2001) nehmen an, dass Schwankungen in der Abbaurrate und Verweildauer der Komponenten in der Wassersäule als Ursache für das Vorhandensein bzw. Fehlen von Bchl-e anzusehen sind.  $\beta$ -Caroten und  $\beta$ -Carotan sind im Posidonienschiefer nicht nachgewiesen (van KAAM-PETERS, 1997; SCHOUTEN et al., 2000). So sind die Arylisoprenoide im Posidonienschiefer wohl ausschließlich als Degradationsprodukte von Isorenieraten anzusehen und können als Biomarker für PZA verwendet werden.

Arylisoprenoide sind in allen Proben des Posidonienschiefers nachgewiesen und belegen die Präsenz von *Chlorobiaceen* und damit PZA zum Zeitpunkt der Ablagerung. Dieser Befund wird durch den Nachweis von Isorenieraten in Aromatensubfraktionen des gleichen Profils unterstützt (van KAAM-PETERS, 1997). Die Entwicklung der Arylisoprenoid-Konzentration folgt dem generellen Trend anderer Redoxparameter sowie dem Verlauf der  $\delta^{13}C_{org}$ - und  $\delta^{13}C_{Karb}$ -Werte und erreicht in der *exaratum*-Subzone die höchsten Werte. Es ist anzunehmen, dass die Chemokline über längere Zeit in der euphotischen Zone gelegen hat. Neben Isorenieraten konnte VAN KAAM-PETERS (1997) das Carotinoid Chlorobactan nachweisen. Das biologische Vorläufermolekül Chlorobactan wird ausschließlich von dem grünen Stamm der Grünen Schwefelbakterien (*Chlorobiaceen*) biosynthetisiert (DE WIT & CAUMETTE, 1995; SCHOUTEN et al., 2001). Dieser Bakterienstamm benötigt für die Photosynthese mehr Licht als die braun gefärbten Chlorobium-Spezies (PFENNIG, 1989). Aus dem Cadagno See (Schweiz) und dem Ace Lake (Antarktis) ist Chlorobactan ebenfalls bekannt (SCHAEFFER et al., 1998; SCHOUTEN et al., 2001). In beiden Fällen handelt es sich um flache, meromiktische Seen, die ein intensives  $CO_2$ -Recycling und eine zwischen 8 und 12 m unterhalb der Wasseroberfläche liegende Chemokline aufweisen. Die Chemokline lag im Posidonienschiefer-See von Südwestdeutschland demnach in einer wesentlich geringeren Wassertiefe, als dies heute im Schwarzen Meer der Fall ist. Zudem nehmen RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) für den südwestdeutschen Posidonienschiefer im Bereich der oberen *semicelatum*- bis unteren *elegans*-Subzone eine geringe Wassertiefe von ca. 50 m an. Zusammen mit einer flachliegenden Chemokline waren für das autotrophe Plankton ausreichende Bedingungen geschaffen, um bei der Photosynthese leichtes  $C_{org}$  aus dem mit  $CO_2$ -angereichertem tieferen Wasserkörper zu verwenden und damit die Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung des DIC in den oberen Wasserschichten zu beeinflussen.



**Abbildung 33:** A: Korrelationsdiagramm von  $\delta^{13}C_{org}$  und der Arylisoprenoid-Konzentration in ppm des extrahierten organischen Materials. Arylisoprenoide sind molekulare Fossilien anaerober photoautotropher Bakterien, die als Anzeiger von „photic zone anoxia“ (PZA) fungieren und damit ein Redox-Proxi für die Wassersäule des Posidonienschiefer-Meeres darstellen. Die negative Korrelation mit den  $\delta^{13}C_{org}$ -Isotopen belegen den Zusammenhang zwischen der Lage der Chemokline in der Wassersäule und dem  $CO_2$ -Recycling.

**B:** Separate Darstellung der Proben aus der *semicelatum*- bis oberen *elegans*-Subzone (II1 bis II7). In den Sedimenten der oberen *semicelatum*- bis *elegantulum*-Subzone reflektieren die relativ invariablen Arylisoprenoid-Konzentrationen und die leichter werdende  $\delta^{13}C_{org}$ -Werte die Entwicklung hin zu einer stabileren Chemokline in der Wassersäule.

### CO<sub>2</sub>-Recycling Effekt

Bei der Photosynthese wird bevorzugt  $^{12}C$  in organische Verbindungen eingebaut. In den oberflächennahen Wasserschichten reichert sich  $^{13}C$  im anorganisch gelösten Kohlenstoff an. Absinkendes organisches Material wird in tie-

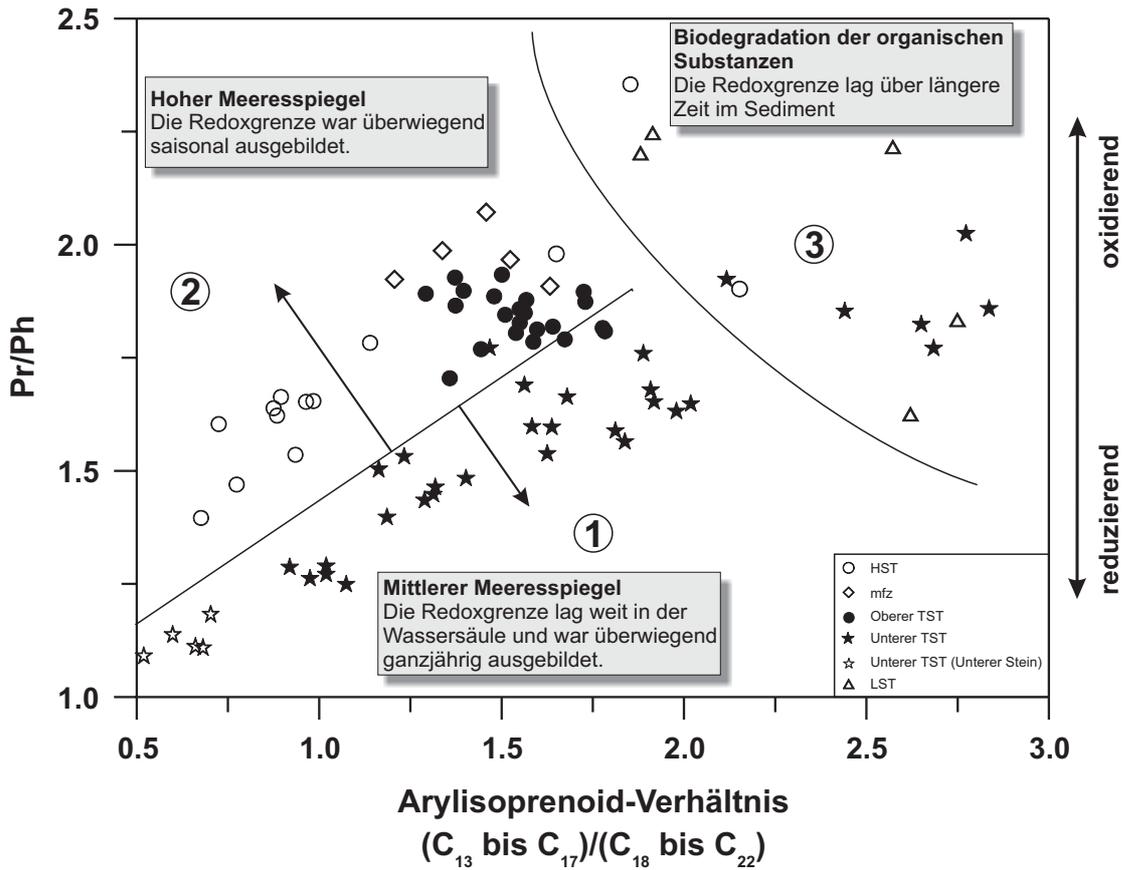
feren Wasserschichten remineralisiert und leichtes  $^{12}\text{CO}_2$  in das Wasser abgegeben. Kommt die Wasserzirkulation zum Erliegen, reichert sich im anoxischen Tiefenwasser leichtes  $\text{CO}_2$  an, das im wesentlichen durch fortgesetzten anaeroben Abbau des organischen Materials durch sulfatreduzierende Bakterien freigesetzt wird. Isotopisch leichtes  $\text{CO}_2$  hat nur dann eine Auswirkung auf das  $\delta^{13}\text{C}$  des gelösten  $\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser und damit auf  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ , wenn die  $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ -Grenze im Bereich der photischen Zone liegt. In Fällen, in denen sich die Chemokline in der photischen Zone befand, war ein effektiver Austausch des  $\text{CO}_2$  aus anoxischem Wasser (hohe  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  und leichtes  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) mit dem des Oberflächenwassers (niedere  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  und schweres  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) gewährleistet. Die Bedeutung von recyceltem  $\text{CO}_2$  ist dann am größten, wenn das effektive Volumen der Wassermassen gering, die Verweildauer des Tiefenwassers lang und der Diffusionsweg zwischen Sediment und der euphotischen Zone möglichst kurz ist (TYSON, 1995).

Die Tatsache, dass sich die Isotopenverhältnisse des organischen und karbonatischen Kohlenstoffs parallel zu negativen Werten in der *exaratum*-Subzone hin entwickeln (Abbildung 9), wurde bereits von KÜSPERT (1982, 1983) und MOLDOWAN et al. (1986) an Stichprobenserien in Südwestdeutschland und von HOLLANDER et al. (1991) im Pariser Becken festgestellt. Aus dem parallelen Verlauf der beiden Kurven kann gefolgert werden, dass die Fixierung von organischem und karbonatischem Kohlenstoff gleichzeitig aus einem gemeinsamen Kohlenstoffreservoir stattgefunden hat. Demnach gehen Veränderungen des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$  auf Veränderungen des gelösten  $\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser zurück. Bestätigt wird dies durch Ergebnisse komponentenspezifischer Isotopenanalysen an 20S und 20R 13 $\beta$ ,17 $\alpha$ (H)-Diacholestan und anderen Lipiden des Phytoplanktons, wie etwa Pristan, Phytan und den n-Alkanen  $\text{C}_{16}$  bis  $\text{C}_{19}$  (van KAAM-PETERS, 1997; SCHOUTEN et al., 2000), die exakt dem  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Kurvenverlauf folgen. Die negative Exkursion der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in der *exaratum*-Subzone läßt sich am plausibelsten durch das Recycling-Modell von KÜSPERT (1982, 1983) erklären.

Der Gehalt der Arylisoprenoide in (ppm) im extrahierbaren organischen Material nimmt mit sinkenden  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten zu und zeigt die enge Verbindung mit den Redoxbedingungen und der Intensität des Recycling an. In Abbildung 33 A sind die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte dem Gehalt an Arylisoprenoiden gegenübergestellt. Die gute Korrelation der beiden Parameter kann als Hinweis gedeutet werden, dass die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte von der Dauer des PZA abhängig sind. Sedimente, deren Ablagerung zu Zeiten höchster Sauerstoffverfügbarkeit in der Wassersäule und am Boden stattfand, weisen die höchsten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte und niedrigsten Arylisoprenoid-Konzentrationen auf. Hierzu gehören die Aschgrauen und Blaugrauen Mergel sowie Proben unter-

halb der Fucoidengrenzbank am Top des Lias  $\epsilon$ -Profils. Damit sind episodische Anoxia-Phasen auch für Bereiche mit Benthosbesiedelung belegt. Bereits in der oberen *semicelatum*-Subzone intensiviert sich das  $\text{CO}_2$ -Recycling in Verbindung mit zunehmend stagnierenderen Bedingungen. Dies kommt in den zunehmend leichteren  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten zum Ausdruck (Abbildung 33 B), obgleich sie nur von einem sehr geringen Anstieg der Arylisoprenoid-Konzentration bis 1000 ppm begleitet werden. Offensichtlich lag die Redoxgrenze über längere Zeit relativ stabil innerhalb der photischen Zone, so dass sich unterhalb der fast undurchlässigen Sprungschicht ein bodennahes DIC-Reservoir mit hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen und leichter C-Isotopenzusammensetzung aufbauen konnte. Die Meeresspiegelkurven 3. Ordnung nach HAQ et al. (1988) und RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) zeigen für diesen Bereich langanhaltende Stillwasserbedingungen an, in deren Verlauf sich die Redoxgrenze weiter in die photische Zone hinein verlagerte und die Arylisoprenoid-Gehalte in der *exaratum*-Subzone bis auf 2000 ppm ansteigen ließ. Dies wird durch weitere Redoxparameter belegt, die für diesen Bereich innerhalb der Schwarzschieferfazies die schlechtesten Lebensbedingungen anzeigen. Erhöhte HI-Werte, TOC- und S-Gehalte zeigen verbesserte Erhaltungsbedingungen und eine verstärkte Sulfatreduktion an (SCHMID-RÖHL, 1999). Für einen anoxischen Wasserkörper spricht auch das nahezu vollständige Fehlen von Benthos und Nekton in diesem Teil des Profils (RÖHL, 1998). Gleichzeitig werden größere Mengen leichten Kohlenstoffs, der durch mehrfaches Recycling von organischen Substanzen entstanden ist, durch Entrainment-Prozesse dem durchlüfteten Oberflächenwasser zugeführt und in Form von  $\text{CO}_2$  den Primärproduzenten zur Verfügung gestellt. Diese Recycling-Prozesse verursachten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte bis zu -34 ‰. Die ursprünglichen Ausgangswerte werden unter Aufhebung des  $\text{CO}_2$ -Recycling während der oberen *elegans*-Subzone wieder erreicht. Nach SCHOUTEN et al. (2000) und RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) geht die sukzessive Aufhebung des Recyclings auf einen geringfügigen Rückgang des Meeresspiegels 4. Ordnung zurück.

Nicht nur die Gesamtkonzentration der Arylisoprenoide, die als Abbauprodukte von diaromatischen Carotinoiden zu sehen sind, zeigt einen engen Zusammenhang mit den Redoxbedingungen im Posidonienschiefer-Meer, sondern auch das Verhältnis kurzkettiger ( $\text{C}_{13}$  bis  $\text{C}_{17}$ ) zu längerkettigeren ( $\text{C}_{18}$  bis  $\text{C}_{22}$ ) Arylisoprenoide. Die Dominanz des Pristans über das Phytan geht mit einer Zunahme des Arylisoprenoid-Verhältnisses einher und ist auf Schwankungen der Redoxbedingungen und auf die sich verändernde Lage der Chemokline in der Wassersäule während oder kurz nach der Ablagerung zurückzuführen



**Abbildung 34:** Im Diagramm ist das Pristan/Phytan-Verhältnis dem Verhältnis von kurzketigen zu langketigen Arylisoprenoiden gegenübergestellt. Zunehmende Pr/Ph-Verhältnisse gehen mit einer Erhöhung des Arylisoprenoid-Verhältnisses einher und sind auf die sich verändernde Lage der Chemokline in der Wassersäule und auf den Meeresspiegelstand zurückzuführen.

(Abbildung 34). Eine jeweils positive Korrelation ist für Proben zu erkennen, die in Bezug auf das Gesamtprofil, zum Zeitpunkt eines niedrigeren (Abbildung 34, Feld 1, unterer TST) oder eines hohen Meeresspiegels (Abbildung 34, Feld 2, oberer TST, mfz, HST) sedimentiert wurden.

Um die schwankenden Arylisoprenoid-Verhältnisse erklären zu können, muss von einer fluktuierenden Redoxgrenze ausgegangen werden, die zu einem episodischen Absterben anaerober *Chlorobiaceen* geführt hat. Die carotinoiden Vorläuferverbindungen der Arylisoprenoide wurden im Sediment eingebettet. Bricht die Schichtung der Wassersäule zusammen, kommt es zu einer nachträglichen Zersetzung der organischen Substanzen. Unter oxisch/dysoxischen Bedingungen können Mikroorganismen länger-kettige Moleküle metabolisieren. Das hat zur Folge, dass kurz-kettige Degradationsprodukte im Sediment angereichert werden. In anaeroben Milieus nimmt der Anteil der Organismen ab, die in der Lage sind, organisches Material weiter abzubauen. Damit reichern sich verhältnismäßig mehr länger-kettige ( $C_{18}$  bis  $C_{22}$  Arylisoprenoide) als kurz-kettige ( $C_{13}$  bis  $C_{17}$  Arylisoprenoide) Moleküle an.

Eine mikro- und makroskopisch deutlich ausgebildete Lamination bzw. Paralleltexur für den unteren TST deutet extreme Stillwasserbedingungen an, wobei von einer Wassertiefe von etwa 40 bis 60 m auszugehen ist (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript). Die Redoxgrenze lag dabei weit in der Wassersäule, war überwiegend ganzjährig ausgebildet und bewirkte aufgrund der stark und langfristig anoxischen Bedingungen eine Verringerung des Pr/Ph-Verhältnisses. Unterhalb der bis in die photische Zone reichenden Chemokline konnte sich isotopisch leichtes  $CO_2$  aus dem Recycling von organischem Material anreichern. Da Remineralisierungsprozesse durch aerobe Bakterien nur eine untergeordnete Rolle spielten, konnten sich höhere Gesamtkonzentrationen von Arylisoprenoiden in diesem Bereich erhalten (Abbildung 33 B), wobei die länger-kettigen Komponenten überwiegen. Mit steigendem Meeresspiegel intensivierte sich der Wasseraustausch mit der Tethys. Aufgrund der besseren Wasserzirkulation gelangte immer häufiger sauerstoffreichereres Wasser in die tieferen Wasserschichten. Die bessere Durchlüftung ist in den höheren Pr/Ph-Werten (Abbildung 34, Feld 2) dokumentiert.

Die höchsten Pr/Ph-Werte und Anteil kurzketziger Arylisoprenoide weisen intensiv bioturbirte und von terrogenem organischem Material beeinflusste Sedimente auf (Abbildung 34, Feld 3).

#### 4.2.4 Molekulare Hinweise für anaerobe Methanoxidation durch Archaeobakterien

Dem Austritt von Gasen oder Lösungen aus den Meeresedimenten wurde in jüngster Zeit vermehrt Aufmerksamkeit geschenkt. Solche submarinen Gas- oder Fluidquellen werden als „Vents“ oder - bei nur geringem Austritt von Porenwasser oder von durch das Sediment perkolierenden Gasen - als „Seeps“ bezeichnet. Kohlenwasserstoff- und Gas-Seeps (sog. „cold seeps“) sind bekannte Phänomene im Bereich von Subduktionszonen und passiven Kontinentalränder (PAULL et al., 1984; KULM et al., 1986; DANDO et al., 1991). Ein charakteristisches Merkmal dieser Seeps ist das Auftreten von Karbonatzementen im Umkreis der Austrittsstellen. Solche Karbonate weisen eine extrem leichte Kohlenstoffisotopenzusammensetzung mit  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werten bis -66,7 ‰ auf (RITGER et al., 1987). Leichte  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte deuten darauf hin, dass bei der Ausfällung der Karbonate ein durch mikrobielle Methanoxidation entstandenes  $\text{CO}_2$  beteiligt war. Aufgrund der typischen Isotopensignatur konnte vom Karbon bis ins Holozän der Nachweis erbracht werden, dass bei der Karbonatfällung methanogen entstandenes  $\text{CO}_2$  beteiligt war.

#### Anaerobe Methanoxidation in rezenten Sedimenten

Methan wird im Sediment von methanogenen Archaea produziert und ist das Endprodukt des anaeroben Abbaus von organischem Material. Neben dem Methananteil, der in die Wassersäule entweicht und von aeroben methanotrophen Bakterien verwertet wird, findet eine anaerobe Oxidation des Methans im Sediment statt. Fast der gesamte Anteil des weltweit produzierten Methans wird so in marinen Sedimenten oder im Wasser in  $\text{CO}_2$  überführt (REEBURGH, 1982).

Untersuchungen in marinen Sedimenten haben gezeigt, dass anaerobe Methanoxidation in Verbindung mit Sulfatreduktion an der Basis der Sulfatreduktionszone auftritt (IVERSEN & JØRGENSEN, 1985). Generell ist die Methanoxidations-Zone 10-50 cm mächtig und befindet sich in rezenten Sedimenten etwa 10-100 cm unterhalb der Sediment/Wasser-Grenze (RAISWELL, 1988). In Sedimenten des Kattegat und Skagerrak fanden IVERSEN & JØRGENSEN (1985) am Übergang von methanreichen zu sulfathaltigen Horizonten, der in ca. 1-2 m Sedimenttiefe liegt, ein Maximum von Sulfatreduktion und anaerober Methanoxidation. DANTO et al. (1991) fanden in Sedimenten aus einem Nordsee-Pockmark das Maximum der Sulfatreduktion in einer Sedimenttiefe von 10-25 cm vor, das

von einem massiven Rückgang der Methankonzentration begleitet war. Für diesen Prozess scheint ein Konsortium von Archaea und sulfatreduzierenden Bakterien verantwortlich zu sein (HOEHLER et al., 1994), das von BOETIUS et al. (2000) inzwischen isoliert und identifiziert werden konnte. Nach einem aus diesen Erkenntnissen abgeleiteten Modell wird Methan ( $\text{CH}_4$ ) von methanogenen Bakterien in einer „reversen Methanogenese“ durch Oxidation in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  überführt. Gleichzeitig wird der  $\text{H}_2$ -Partialdruck durch sulphatreduzierende Bakterien niedrig gehalten und die Reaktion dadurch beschleunigt. Bei der anaeroben Methanoxidation:

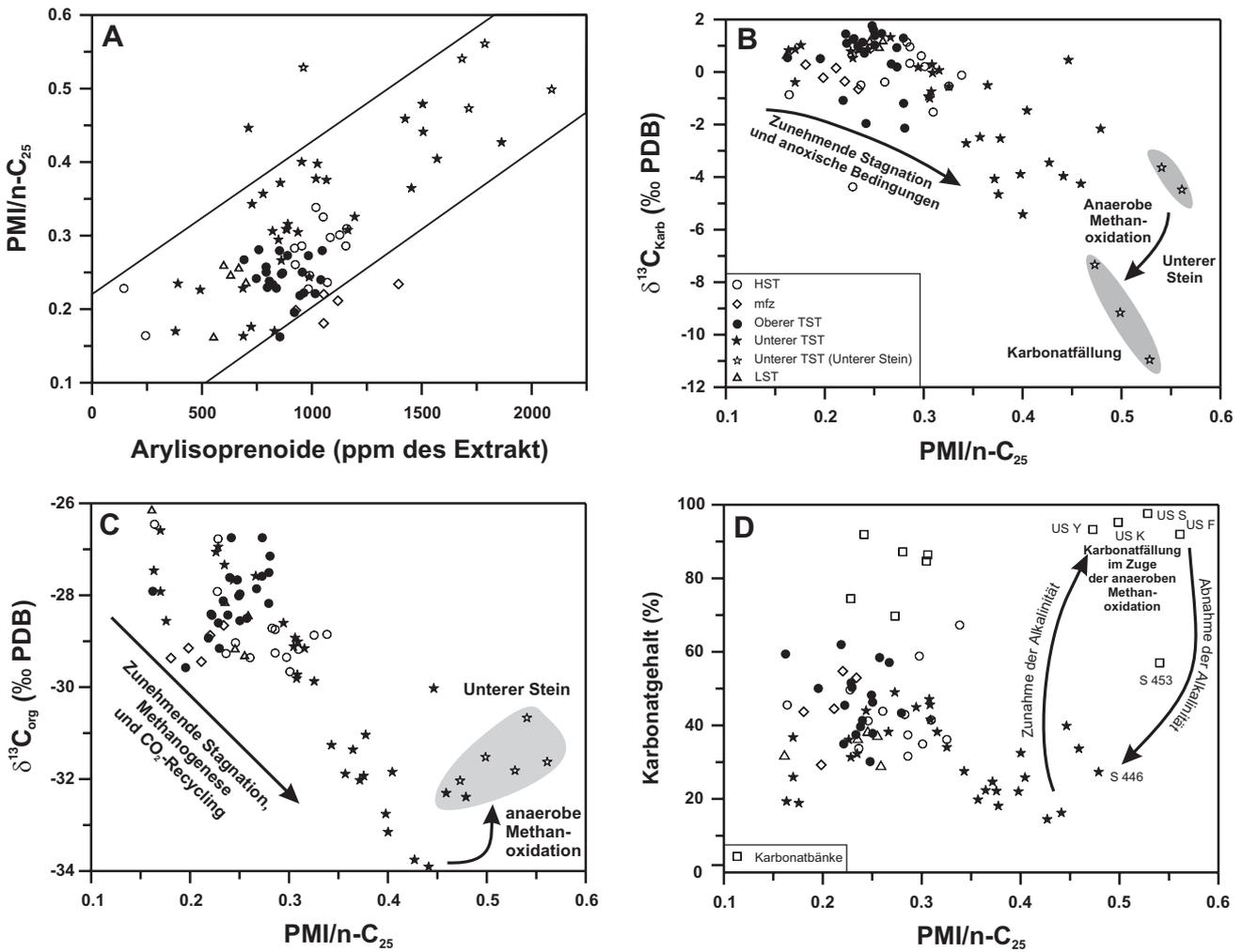


werden dem Porenwasser Bikarbonationen zugeführt, die abgereichert sind an  $^{13}\text{C}$ . Mit dieser Reaktion ist eine Erhöhung der Alkalinität verbunden, die zu einer Übersättigung mit  $\text{CaCO}_3$  führt und schließlich die Fällung von Karbonat zur Folge hat (RITGER et al., 1987).

Durch Analysen organischer Komponenten und der Isotopenzusammensetzung von Lipiden in rezenten und fossilen Sedimenten konnte der Nachweis für die Beteiligung methanogener Archaeobakterien bei der anaeroben Methanoxidation erbracht werden (ELVERT et al., 1999; HINRICHS et al., 1999a; PANCOST et al., 2000, 2001; PECKMANN et al., 1999a; THIEL et al., 1999, 2001). 2,6,10,15,19-Pentamethylcosan (PMI) und ihre ungesättigten Derivate sind zusammen mit den anderen  $\text{C}_{20}$ - bis  $\text{C}_{40}$ -Isoprenoiden sowohl in rezenten und fossilen Sedimenten, als auch in den Lipidfraktionen einiger Archaeobakterien, speziell den Methanogenen, gefunden worden (TORNABENE et al., 1979; RISATTI et al., 1984; SCHOUTEN et al., 1997; SUMMONS et al., 1998). Dementsprechend werden diese Verbindungen als sedimentäre Biomarker für Archaeobakterien verwendet.

Zusätzlich zu den sulphatreduzierenden Bakterien zeigen auch andere Verbindungen die Beteiligung methanogener Archaeobakterien am Abbau der organischen Substanzen im Sediment des Posidonienschiefers an. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals über die Verbindungen  $i\text{-C}_{22}$ ,  $i\text{-C}_{23}$ , PMI und Squalan für den Posidonienschiefer von Südwestdeutschland nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 12, 14). Bisherige komponentenspezifische Isotopenanalysen an Lipiden desselben Profils haben keine Hinweise für  $^{12}\text{C}$ -reiche Biomarker von Archaea oder Bakterien erbracht (SCHOUTEN et al., 2000). Ein Grund lag in der geringen Anzahl an Proben, wodurch z.B. der Bereich um den Unteren Stein, der die höchsten Konzentrationen an PMI aufzeigt, keine Beachtung fand.

Es ist bereits nachgewiesen, dass die Sedimente der unteren und mittleren *falciferum*-Zone (sie entspricht dem unteren TST) während permanent anoxischer Bedingun-



**Abbildung 35:** Vergleich des PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnisses und (A) der Arylisoprenoid-Konzentration in ppm des extrahierten organischen Materials, (B) der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ - und (C)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Isotopenwerte sowie (D) des Karbonatgehaltes in (%). Die Diagramme dienen dazu, den Einfluss der anaeroben Methanoxidation im Bereich des unteren TST (besonders der *exaratum*-Subzone) darzustellen. Die Korrelationen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit den PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnissen zeigen (B und C), dass reoxidiertes Methan in der Wassersäule erneut während der Photosynthese fixiert wurde. Isotopisch leichtes organisches Material reichte sich dadurch im Sediment an. Im Bereich der *exaratum*-Subzone wurde ein Teil des organischen Materials bei der Bildung von Methan verbraucht. Das residuale organische Material des Untersten Steins wurde dadurch um 1,5 bis 2 ‰ schwerer (C). Archaeobakterien reoxidierten das Methan (Zone der anaeroben Methanoxidation), wodurch sich leichtes  $^{12}\text{C}$  im Porenwasser anreichte. Eine Zunahme der Alkalinität im Porenwasser führte zu einer Karbonatfällung, wobei das leichte  $\text{CO}_2$  mit den gelösten Kalzium-Ionen reagierte (B, D).

gen in Verbindung mit einer intensiven bakteriellen Sulfatreduktion entstanden sind. Der kovariante Verlauf der Arylisoprenoid-Konzentration zum PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnis (Abbildung 35 A) zeigt neben der bakteriellen Sulfatreduktion den anaeroben Abbau des organischen Materials unter Beteiligung methanogener Archaeobakterien an. Hohe Arylisoprenoid-Konzentrationen bis 2000 ppm belegen langanhaltendes Anoxia bis in den photischen Bereich hinein. Die Aktivität von methanogenen Archaea im Sediment hat in dem Maße zugenommen, wie sich die Chemokline in den stagnierenden Wasserkörper hinein verlagerte. Dies ist besonders in der *exaratum*-Subzone

(Unterster Stein) der Fall, einhergehend mit einer maximalen negativen Isotopenexkursion, in der für eine kurze Zeit ein Stillstand der Transgression eingetreten ist. Hier treten zusammen mit den höchsten PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnissen und PMI-Konzentrationen die leichtesten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Isotopenwerte auf (Abbildung 35 B und C). Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte des Untersten Steins weichen mit bis -11 ‰ und PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnisse bis 0,55 deutlich von den übrigen Werten der Schwarzschiefer ab und bedürfen einer besonderen Erklärung.

In einem relativ geringmächtigen und stratifizierten Wasserkörper wurde verstärkt isotopisch leichtes  $\text{CO}_2$ , das

unterhalb der Chemokline aus remineralisiertem, mehrfach recyceltem organischem Material entstanden ist, von Phyto- und Bakterioplankton assimiliert. Der Trend zu leichteren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und höheren PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnissen zeigt (Abbildung 35 B und C), dass reoxidiertes Methan in der Wassersäule erneut während der Photosynthese fixiert wurde, wodurch sich isotopisch leichtes organisches Material im Sediment angereichert hat.

Während der frühen Diagenese wurden im Bereich des Unteren Steins (unterhalb der Sulfatreduktionszone) durch Fermentationsprozesse weitere methanogene Substanzen zur Bildung von Methan abgebaut. Diese tiefere Zone im Sediment wird als Methanogenesezone bezeichnet. In diesem Bereich ist Sulfat in verschwindend geringen Konzentrationen vorhanden; Methan reichert sich dagegen im Porenwasser an (IVERSEN & JØRGENSEN, 1985). Dadurch wurde das in dieser Zone verbleibende organische Material im Unteren Stein isotopisch um 1,5 bis 2 ‰ schwerer (Abbildung 6 und Abbildung 35 C). Ein Teil des freigesetzten Methans konnte nicht in die darüberliegende Wassersäule entweichen, sondern wurde statt dessen im Sediment von methanotrophen Archaeobakterien reoxidiert (Zone der anaeroben Methanoxidation), wobei es zu einer Anreicherung von <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> im Porenwasser kam. Das Zusammenwirken methanoxidierender und sulfatreduzierender Bakterien hat eine Zunahme der Alkalinität im Porenwasser verursacht, die eine diagenetische Karbonatfällung auslöste. Bei der syndimentären Kalkbildung des Unteren Steins reagierte das leichte CO<sub>2</sub> spontan mit den im Porenwasser gelösten Kalziumionen. Dieser Vorgang ist in den extrem leichten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werten von bis zu -11 ‰ der Karbonatbank dokumentiert (Abbildung 35 B). Die Bindung hoher Karbonatgehalte des Unteren Steins lässt sich - im Diagramm gegeneinander aufgetragen - an den hohen PMI/n-C<sub>25</sub>-Verhältnisse von zwischen 0,45 und 0,6 anschaulich darstellen (Abbildung 35 D). Die außergewöhnlich leichten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte und die im Gegenzug schwerer werdenden  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Werte lassen sich durch ein mikrobielles Konsortium an der Basis der Sulfatreduktionszone erklären, wie bereits von anderen Autoren für marine Sedimente beschrieben (ELVERT et al., 1999; HINRICHS et al., 1999a; BOETIUS et al., 2000; PANCOST et al., 2000, 2001; THIEL et al., 1999, 2001).

Aufgrund stark reduzierender Bedingungen und der weit in der photischen Zone liegenden Redoxgrenze ist davon auszugehen, dass sich die anaerobe Methanoxidationszone im Bereich der *exaratum*-Subzone nahe der Sediment/Wassergrenze befunden hat (Abbildung 36). Eine Unterbrechung des Meeresspiegelanstiegs zu dieser Zeit, wie anhand des C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> Steran-Verhältnis abgeleitet, hat anhaltend zu relativ stabilen Umweltbedingungen geführt, so dass sich unterhalb der Sulfatreduktionszone eine anaerobe Methanoxidationszone ausbilden konnte, die sich

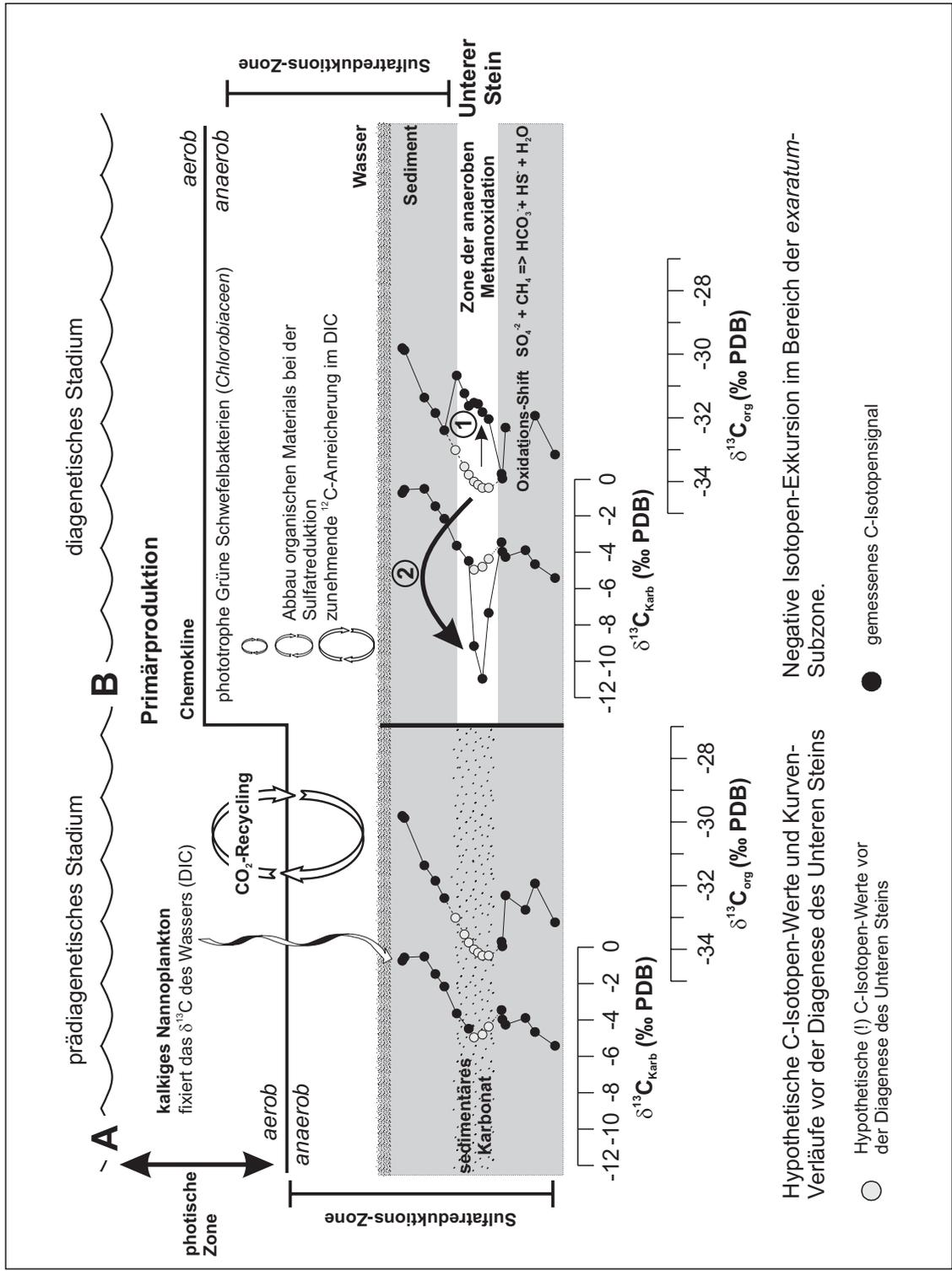
über längere Zeit in einem diskreten Bereich innerhalb des Sediments hielt.

Hinweise auf methylotrophe Bakterien geben C<sub>28</sub> - C<sub>36</sub> 2 $\alpha$ -Methylhopane (SUMMONS & JAHNKE, 1990, 1992; ROHMER et al, 1992, PETERS & MOLDOWAN, 1993), die besonders im Liegenden und Hangenden des Unteren Steins nachweisbar sind (Abbildung 17). Viele der methylotrophen Bakterien sind auch methanotroph, d.h. sie sind in der Lage, Methan und einige andere Einkohlenstoffverbindungen als Elektronendonatoren für die Energiegewinnung zu nutzen (SCHLEGEL, 1992). Für die Oxidation des Methans benötigen diese Bakterien Sauerstoff, weshalb methanotrophe Bakterien obligate Aerobier sind. Methan, das vor bzw. nach der Etablierung der anaeroben Methanoxidations-Zone biogen im Sediment der *exaratum*-Subzone produziert wurde, ist in die Wassersäule aufgestiegen und wurde von aeroben methanotrophen Bakterien reoxidiert, bevor es in die Atmosphäre entweichen konnte. Diese Bakterien sind oft im Bereich der Chemokline konzentriert, in einem Bereich also, in dem das Methan des anaeroben Wasserkörpers auf Sauerstoff der aeroben Zone trifft (HANSON & HANSON, 1996).

Diese Ergebnisse liefern die ersten Hinweise für methanogene Archaeobakterien sowie für ein Konsortium von Archaeobakterien und sulfatreduzierenden Bakterien, die für eine effiziente Beseitigung von Methan in den Sedimenten des Posidonienschiefer-Meereres gesorgt haben. Somit kann für den Posidonienschiefer anhand der langkettigen Isoprenoide und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Unteren Steins ein kompletter Methanogenese-Zyklus abgeleitet werden.

Die niedrigen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Materials des unteren TST (*exaratum*-Subzone) werden von einigen Autoren (KÜSPERT, 1982, 1983; VAN KAAM-PETERS, 1997; SÆLEN, 1995; SCHMID-RÖHL, 1999; SÆLEN et al., 2000; SCHOUTEN et. al. 2000; RÖHL et al., 2001) durch Recycling von <sup>12</sup>C-reichem organischem Material bei der Sulfatreduktion unter zunehmend stagnierenderen Bedingungen und mit einer weit in der photischen Zone liegenden Redoxgrenze erklärt. Des Weiteren muss davon ausgegangen werden, dass durch aerobe Oxidation von Methan zusätzlich geringe Mengen von leichtem CO<sub>2</sub>, dem DIC des Oberflächenwassers zugeführt wurden, was den negativen Isotopen-Effekt verstärkte, sofern es nicht in der anaeroben Methanoxidationszone als Karbonat fixiert wurde.

So unterstreichen Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit die Interpretationen von KÜSPERT (1982, 1983), VAN KAAM-PETERS (1997), SCHMID-RÖHL (1999), SCHOUTEN et. al. (2000) und RÖHL et al. (2001), insofern sie die Ursache der negativen Isotopenexkursion in lokalen/regionalen Veränderungen der Redoxbedingungen und des Recycling-Effekts sehen und nicht etwa in der



**Abbildung 36:** Modell zur Interpretation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenwerte im Unterer Stein.

**A:** Ein relativer Meeresspiegeltiefstand führte zu eingeschränkter Zirkulation im Becken. Durch Recycling von  $^{12}\text{C}$  aus dem Abbau organischen Materials wird  $\delta^{13}\text{C}$  im Oberflächenwasser erniedrigt. Ein gemeinsames DIC-Reservoir stand sowohl dem organischen Material als auch dem Karbonat als C-Quelle zur Verfügung und führte zum angenommenen parallelen Verlauf der  $\text{C}_{\text{carb}}$ - und  $\text{C}_{\text{org}}$ -Kurven.

**B:** Die anhaltende Abgeschlossenheit des Beckens verstärkte die anaeroben Verhältnisse. An der Basis der Sulfatreduktions-Zone wurde Methan beim anaeroben Abbau von isotopisch leichter organischer Substanz gebildet (1). Die angenommenen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte des Unterer Steins wurden von ca. -34 ‰ zu den heute messbaren Isotopensignalen hin verschoben. Der diagenetisch gebildete Zement wurde aus dem Porenwasser der anaeroben Methanoxydations-Zone ausgefällt (2). Dabei wurde die primäre Zusammensetzung durch leichtes  $\text{CO}_2$  aus der Oxidation von Methan und teilweise aus der Lösung sedimentären Karbonats verändert. Dieser Prozess könnte zu den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werten bis -11 ‰ geführt haben.

Negative Isotopen-Exkursion im Bereich der exaratum-Subzone.

Hypothetische C-Isotopen-Werte und Kurvenverläufe vor der Diagenese des Unterer Steins

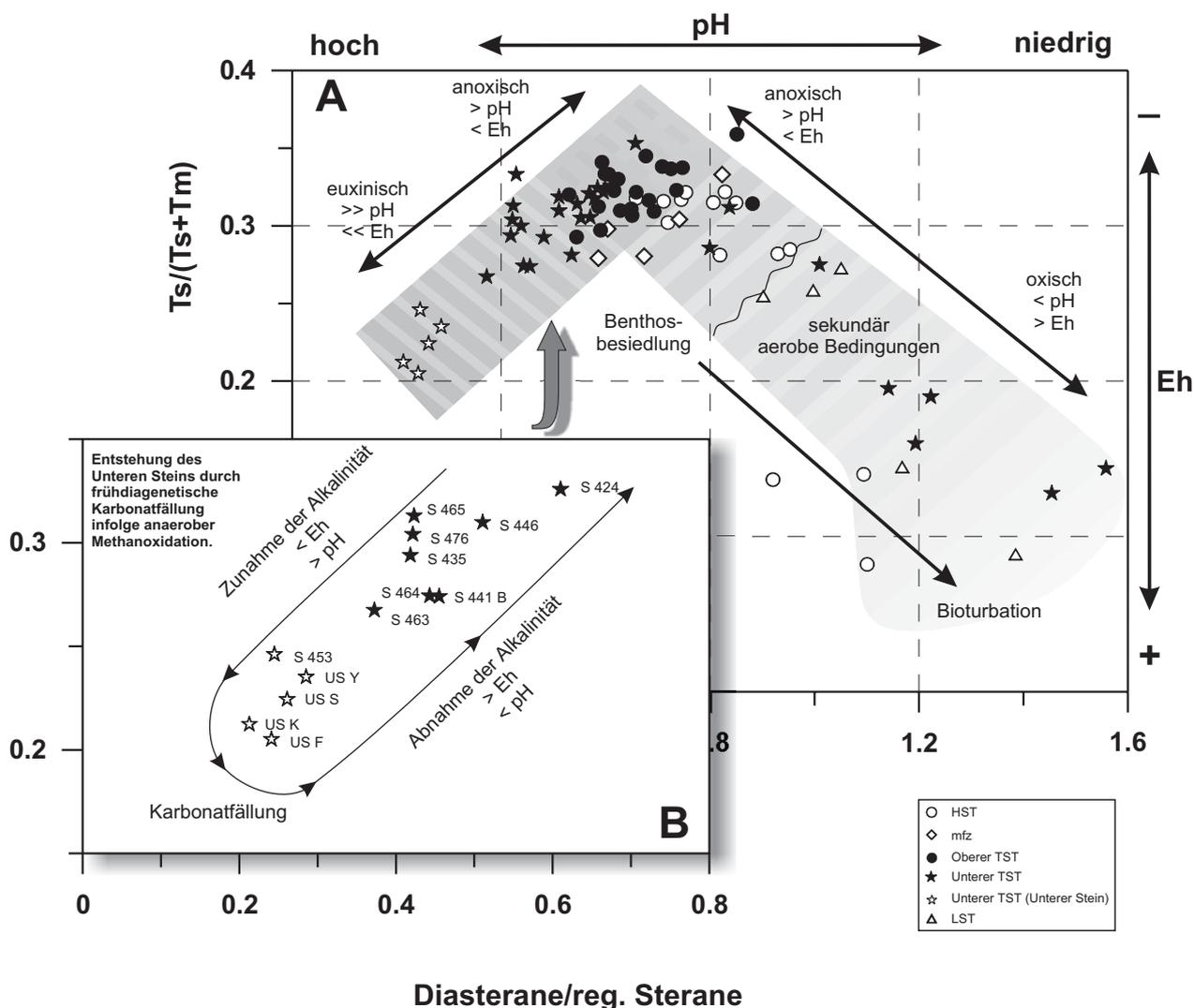
● gemessenes C-Isotopensignal

Freisetzung von Gashydraten (HESSELBO et al., 2000) oder in Änderungen anderer Mechanismen, die den CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre kontrollierten (JENKYN & CLAYTON, 1986). Auch PRAUSS & RIEGEL (1989), die einen Wechsel innerhalb der primärproduzierenden Organismenvergesellschaftungen in Betracht ziehen, weichen von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ab.

#### 4.2.5 Alkalinität des Porenwassers

Die Bedeutung der Sterane und der Diasterane als wichtige Produkte der Sterol-Diagenese sowie die Bedeutung der Umwandlung der bakteriellen Vorläuferstruktur C<sub>27</sub>-17α(H)-Trisnorhopan (Tm) in das stabilere C<sub>27</sub>-18α(H)-Trisnorhopan (Ts) wurde für unterschiedliche Sedimentationsräume untersucht. Für beide von einem

gemeinsamen Vorläufer abstammende Komponenten gilt, dass in Abhängigkeit von den Redoxbedingungen unterschiedliche Diagenesepfade der Ausgangsverbindungen möglich sind. Sowohl das Verhältnis der Diasterane zu den regulären Steranen als auch das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis reagieren empfindlich auf thermische Reife und Schwankungen im Tonmineralgehalt des Sediments (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Bei gleichbleibender Organofazies sind diese Verhältnisse verlässliche Reifeindikatoren. Da die thermische Belastung des organischen Materials für den Posidonienschiefer als gering eingestuft werden kann (T<sub>max</sub>: 423 °C) und über das Profil hinweg kaum Änderungen festzustellen sind, das Diasteran/Steran- und das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis aber deutliche Schwankungen aufweist, kann diese Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen werden.



**Abbildung 37: A und B:** In den Korrelationsdiagrammen ist das Verhältnis der pentacyclischen Triterpenoide Ts/(Ts + Tm) gegen das Diasteran/Steran-Verhältnis aufgetragen. Die Parameter reagieren empfindlich auf frühdiaogenetische Veränderungen der Redoxbedingungen im Porenwasser des Posidonienschiefers.

Basierend auf den Vorarbeiten von KIRK & SHAW (1975) und RUBINSTEIN et al. (1975) wird als Auslöser für die Umwandlung der Sterane in Diasterane eine azidische Katalyse durch das Porenwasser oder an Tonmineralen (VAN KAAM-PETERS et al., 1998a) diskutiert. Ähnliche Abhängigkeiten werden auch für das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis angenommen (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Die Verhältnisse hängen weiterhin von den pH- und Eh-Werten ab.

Niedrige Diasteran/Steran-Verhältnisse entstehen unter anoxischen Bedingungen, in tonarmen Sedimenten und Karbonaten bei niedrigen Eh- und hohen pH-Werten. Hohe Verhältnisse werden hingegen generell in Tonsteinen gefunden. Unter bestimmten Bedingungen können bei geringen pH- und hohen Eh-Werten auch in Karbonaten (PALACAS et al., 1984; MOLDOWAN et al., 1992; VAN KAAM-PETERS, 1997) und Tonsteinen (MOLDOWAN et al., 1986) hohe Diasteran/Steran-Verhältnisse entstehen. Ungewöhnlich niedrige Ts/(Ts + Tm)-Verhältnisse werden in Karbonaten (MCKIRDY et al., 1984), hohe Ts/(Ts + Tm)-Verhältnisse bei erniedrigtem Eh- und hohen pH-Werten in Tonsteinen (MOLDOWAN et al., 1986) und häufig bei erhöhter Salinität auch in Karbonaten (RULLKÖTTER & MARZI, 1988) angetroffen.

Eine verstärkte Abhängigkeit von den Redoxbedingungen wurde für die Diasteranbildung und für die Schwankungen im Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis im Posidonienschiefer von MOLDOWAN et al. (1986) beschrieben. In einem x/y-Diagramm (Abbildung 37 A), in dem die Diasteran/Steran-Verhältnisse gegen die Ts/(Ts + Tm)-Verhältnisse aufgetragen sind, ergeben sich für die Proben der *spinatum*- bis *elegantulum*-Subzone (unterer **HST**, **LST**, Basis des unteren **TST**) sowie für die Proben aus dem Bereich der *falciferum*- bis einschließlich *fibulatum*-Subzone (**mfz**, oberer **HST**) eine negative Korrelation. Für den Bereich *elegantulum*- bis *elegans*-Subzone ist hingegen eine positive Korrelation festzustellen. Der Vergleich der Parameter zeigt sowohl für bioturbirte Proben als auch solche mit Benthosbesiedelung, dass die rearrangierten Diasterane und Tm (erhöhtes Diasteran/Steran- und erniedrigtes Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis) bei niederen pH- und Eh-Werten während der frühen Diagenese gebildet werden. Zusätzlich werden bei der anschließenden Bioturbation bevorzugt Sterane und Tm metabolisiert, da Diasterane und Ts resistenter gegenüber Biodegradation sind. Dysoxische bis anoxische Bedingungen bei hohem pH- und erniedrigtem Eh-Wert werden für den Oberen und Wilden Schiefer (**mfz**, oberer **HST**) angezeigt.

Von MOLDOWAN et al. (1986) wurde eine Übergangszone „T“ definiert, die sich im Bereich des Fleins, Hainzen und Koblenzer befindet. An der Basis dieses Abschnitts ist das Diasteran/Steran-Verhältnis noch relativ hoch und mit dem Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis negativ korreliert, was eine geringere Anoxizität anzeigen würde. Dagegen wird

die Zunahme der anoxischen Verhältnisse im Porenwasser des Sediments durch eine Erniedrigung der Ni/(Ni + V)-Verhältnisse angezeigt (MOLDOWAN et al., 1986). Demzufolge spiegeln die höheren Vanadium-Konzentrationen möglicherweise die primär anoxischen Bedingungen im Sediment wider, wohingegen die molekularen Redoxparameter die durch die Benthosbesiedelung angezeigten sekundär aeroben Verhältnisse wiedergeben.

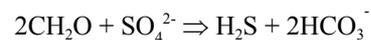
In der *exaratum*- und *elegans*-Subzone variiert interessanterweise das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis parallel zum Diasteran/Steran-Verhältnis und zeigt eine gleichsinnige Abnahme im Diagramm (Abbildung 37 B). Dies wird mit dem Anstieg der Alkalinität (niedere Eh- und höhere pH-Werte) des Porenwassers zum Unteren Stein hin erklärt, der sich durch den zunehmend euxinischen Charakter des Posidonienschiefermeeres ergeben hat und letztlich die Ausfällung von Karbonaten zur Folge hatte. Im Hangenden des Unteren Steins lassen die Werte eine Rückkehr von stark alkalisch-anoxischen zu azidischen und dysoxischen Bedingungen im Porenwasser erkennen.

Der Einfluss auf das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis durch einen qualitativ veränderten Eintrag an organischem Material ist im Gegensatz zu MOLDOWAN et al. (1986) nicht zu erkennen. Dagegen macht der Vergleich des Diasteran/Steran- und des Ts/(Ts + Tm)-Verhältnisses mit anderen Redoxparametern deutlich, dass die Korrelationen primär durch die Balance zwischen pH und Redoxpotential während der frühen Diagenese gesteuert werden.

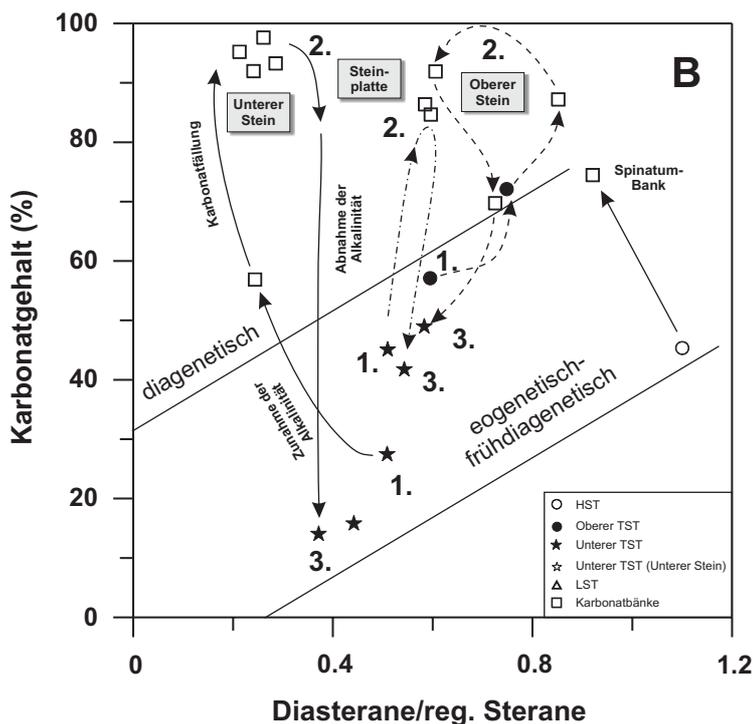
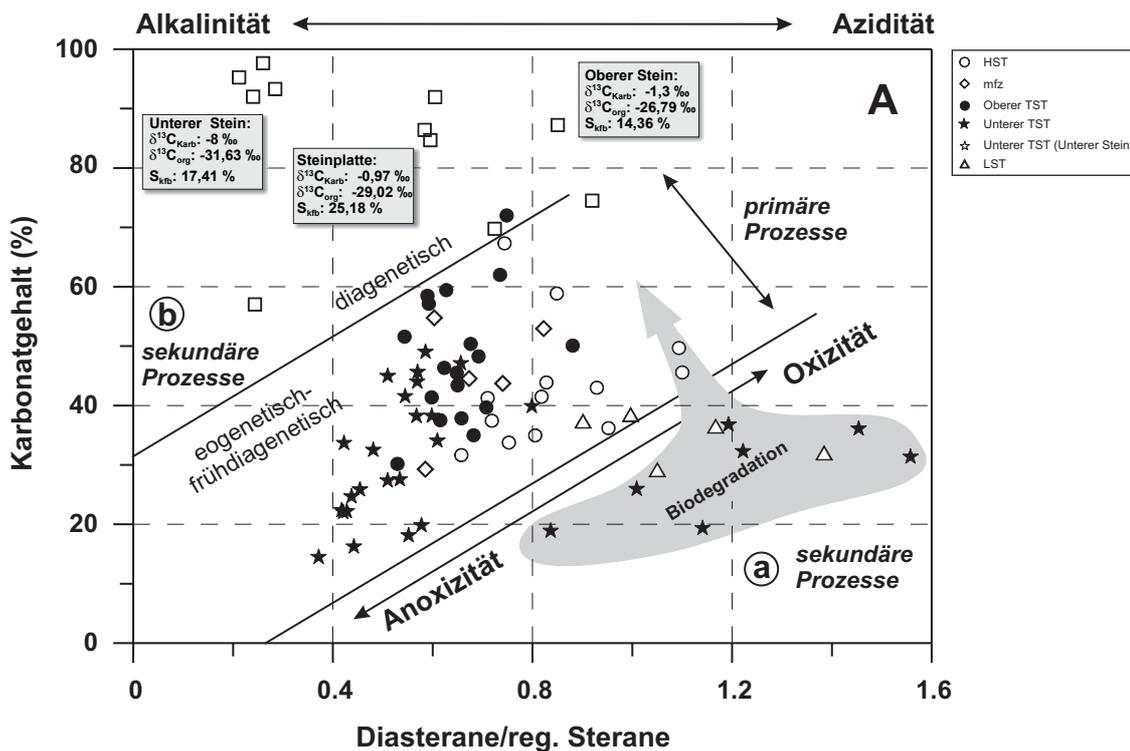
#### 4.2.6 Bakterielle Sulfatreduktion und Karbonatfällung

Eogenetische bis diagenetische Prozesse, die in marinen Sedimenten auf das OM einwirken, finden in verschiedenen geochemischen Zonen statt. Nach JØRGENSEN (2000) können diese im wesentlichen als oxische Zone, suboxische Zone, Sulfatreduktionszone und Fermentationszone beschrieben werden.

Unter reduzierenden Bedingungen wird organisches Material von sulfatreduzierenden Bakterien abgebaut. Sulfat gelangt über Diffusion oder Bioturbation aus dem Meerwasser in das Porenwasser des Sediments. Die Sulfatreduktion lässt sich durch die allgemeine Formel:



beschreiben. Ihre Prozesse finden in den Porenräumen in unmittelbarer Umgebung des organischen Materials statt. Über 90 % des im Porenwasser gelösten Schwefelwasserstoffs können in die Wassersäule entweichen und dort wieder zu Sulfat oxidiert werden (JØRGENSEN, 1977). Bei einem Überangebot an organischem Material und bei früh erfolgtem O<sub>2</sub>-Verbrauch kann sich die reduzierende Zone vom Sediment bis weit in die darüberliegende Wassersäule erstrecken. Die Reduktion von Sulfat kann nun in der



**Abbildung 38 A und B:** In den Korrelationsdiagrammen ist der Karbonatgehalt (%) gegen das Verhältnis der Diasterane zu den regulären Steranen aufgetragen. Das Diasteran/Steran-Verhältnis wird maßgeblich durch die Redoxbedingungen (pH, Eh) im Porenwasser des Posidonienschiefers bestimmt. Durch Abbau von organischem Material entstehen dysoxische bis anoxische Bedingungen, die den pH- und Eh-Wert des Porenwassers verändern und im alkalischen Milieu zu geringen Diasteran/Steran-Verhältnissen führen. Sekundäre Prozesse wirken sich **a)** auf die Erhaltung des organischen Materials und **b)** auf die Karbonatfällung aus.

**B:** Schematisches Diagramm zur Erläuterung der Karbonatdiagenese in Abhängigkeit von der Alkalinität im Sediment des Posidonienschiefer-Meeres. Sulfatreduktion verursacht eine Zunahme der Alkalinität, die zu einer Übersättigung von  $\text{HCO}_3^-$  und schließlich zur Karbonatfällung führt (Diagenesezüge 1 bis 3).

gesamten anoxischen Wassersäule stattfinden. Entstehende Zerfallsprodukte des OM agieren allesamt als schwache Säuren, wodurch der pH-Wert im Porenwasser sinkt (CASTANIER et al., 2000). Unter diesen Umständen kann es zur Anlösung von Kalkgehäusen, Kalkschalen und zu einem Anstieg der Gesamtsumme der CO<sub>2</sub>-Spezies kommen. Wird dem Porenwasser durch die Bildung von Metallsulfiden H<sub>2</sub>S entzogen, so kommt es zu einer Erhöhung des pH-Wertes, der mit einer Übersättigung an HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sowie CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> einhergeht. Dies hat die Fällung von Karbonat zur Folge. Das beim Abbau von organischem Material durch sulfatreduzierende Bakterien entstehende isotopisch leichte CO<sub>2</sub> entspricht in seiner C-Isotopenzusammensetzung in etwa dem organischen Ausgangsmaterial und wird bei der Karbonatfällung in das Karbonat eingebaut (IRWIN et al., 1977, KÜSPERT, 1983).

Für die Bildung der Kalkbänke des Posidonienschiefers sind zwei verschiedene Möglichkeiten anzunehmen: eine primäre Entstehung aus kalkigem Phyto- und Nanoplankton (*Coccolithen* und *Schizosphaerellen*) und sedimentiertem Karbonatmikrit und/oder eine sekundäre diagenetische Entstehung. Mit Hilfe der Abbildung 38 soll der Einfluss beider Faktoren auf die Entstehung der Karbonatbänke gezeigt werden.

Für den größten Teil der Proben liegt eine positive Korrelation von Karbonatgehalt (%) und dem Diasteran/Steran-Verhältnis vor. Abweichende Verhältnisse weisen dagegen die Karbonatbänke des Unteren Steins, der Steinplatte und z.T. des Oberen Steins auf. Proben aus Horizonten mit Benthosbesiedlung und Bioturbation (*tenuicostatum*-Zone, Top des Posidonienschiefer Profils) sind im Vergleich zu ihren im Profil benachbarten Proben zu geringeren Karbonatgehalten und höheren Diasteran/Steran-Werten hin verschoben.

In Abbildung 38 können eogenetische bis frühdiagenetische und diagenetische Prozesse unterschieden werden. Die Karbonatfraktion des Posidonienschiefers besteht überwiegend aus *Coccolithophoriden* und *Schizosphaerellen*, die mit Ausnahme der Karbonatbänke gut erhalten sind (SCHMID-RÖHL, 1999, RÖHL et al. 2001). Die Zunahme des Karbonatgehaltes geht auf einen Anstieg des kalkigen Phytoplanktons zurück, der mit einem leichten Meeresspiegelanstieg einhergeht. Bei den frühdiagenetischen Prozessen, d.h. während oder kurz nach der Sedimentation, kommt es durch den Abbau von organischem Material in Verbindung mit bakterieller Sulfatreduktion zur Ausbildung eines dysoxischen bzw. anoxischen Milieus, was zu Veränderungen der pH- und Eh-Bedingungen im Porenwasser führt. Die durch Mikroben freigesetzten ungesättigten Sterole werden über verschiedene Zwischenstufen in ihre gesättigten Analoge umgewandelt (MACKENZIE et al., 1982a, KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Sind die Bedingungen dysoxisch-sauer, findet statt einer Reduktion der intermediären Sterene eine Umlagerung zu Diasterenen und anschließend zu Diasteranen statt. Dagegen entstehen in anoxisch-basischen Milieus im Sediment bevorzugt Sterane. Phasen mit längerer Sauerstoffverfügbarkeit am Boden des Posidonienschiefermeeres werden durch Proben mit Benthosbesiedlung und Bioturbation belegt. Ausgehend von primär anoxischen Verhältnissen im Meeresboden stellte sich in der Folgezeit eine längerfristige Sauerstoffverfügbarkeit ein, die zur Ansiedlung von Benthosorganismen (Bereich Koblenzer bis Fleins, Top des Profils) und Bioturbation (Aschgraue Mergel) führte (RÖHL, 1998). Diese Organismen metabolisieren bevorzugt Sterane und ihre Vorläuferverbindungen und reichern dadurch Diasterane an, die resistenter gegen Abbau sind (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Verschiedene Untersuchungen ergaben, dass Diasterane in verhältnismäßig großen Mengen in den Ölen und Bitumen tonarmer Kalksteine auftreten (z. B. PALACAS et al., 1984; CONNAN et al., 1985; VAN KAAM-PETERS, 1997b). Um den Effekt von Tonmineralen auf das Diasteran/Steran-Verhältnisse zu überprüfen, wurde die Tonmineralzusammensetzung unterschiedlicher Sedimentgesteine (Unteres Toarcium von Südwestdeutschland und Kimmeridge Clay von Südengland) analysiert, deren Diasteran/Steran-Verhältnisse ein weites Verteilungsspektrum aufweisen (VAN KAAM-PETERS et al., 1998a). Der Probensatz aus dem Unteren Toarcium von Südwestdeutschland enthält lediglich eine Probe aus einer Karbonatbank, der Oberen Schlacke im Bereich der Inoceramen-Bank. Dabei zeigten die Analysenergebnisse, dass keine Korrelation zwischen dem Diasteran/Steran-Verhältnissen und dem Tongehalt besteht. Es scheint aber, wie die positive Korrelation mit dem Ton/TOC-Verhältnis aufzeigt, eine Abhängigkeit von der Tonmineralverfügbarkeit für diagenetische Reaktionen zu bestehen. Diese Korrelation kann nach Meinung der Autoren die manchmal hohen Diasteran/Sterane-Verhältnisse in den Rohölen erklären, die von karbonatischen Muttergesteinen abgeleitet werden. Basierend auf den Konzentrationen der regelulären und umgelagerten Steroide, werden im Sediment die Diasterene zum einen in Diasterane umgewandelt und zum anderen abgebaut, und zwar in einem Verhältnis, das hauptsächlich von der Verfügbarkeit der Tonminerale abhängig ist. Es wird angenommen, dass die Wasserstoffatome, die für Reduktion der Diasterene benötigt werden, von den Wassermolekülen in den Zwischenlagen der Tonminerale stammen.

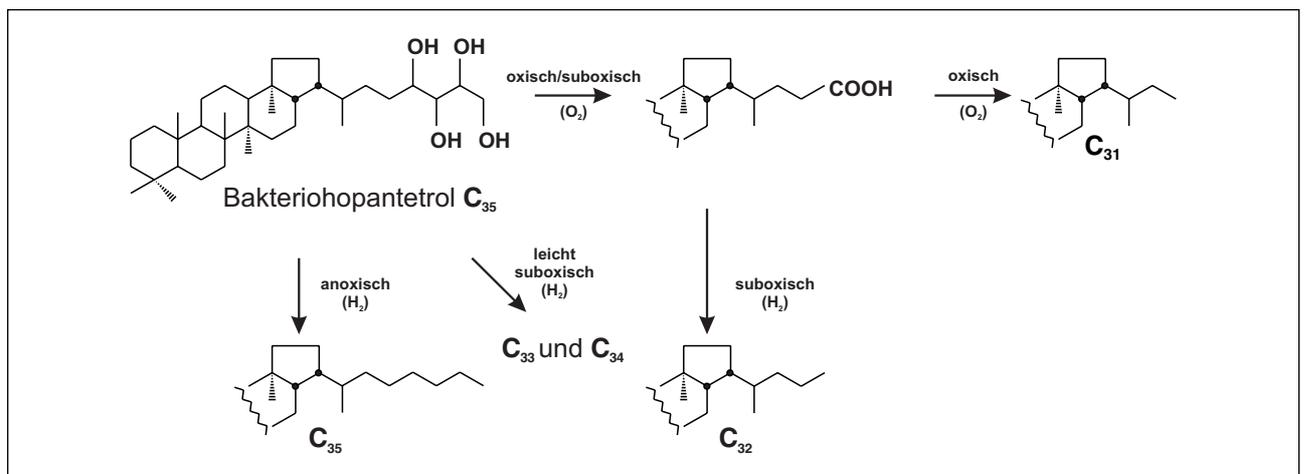
Für die Kalkbänke des Posidonienschiefers lassen REM-Untersuchungen im Oberen Stein und der Steinplatte neben relativ gut erhaltenen *Coccolithen* und *Schizosphaerellen* vereinzelt Kristallneubildungen erkennen (SCHMID-RÖHL, 1999). Ein hoher Anteil an Kristallneubildungen und schlecht erhaltenes Nanoplankton ist

dagegen im Unteren Stein zu finden, der am stärksten von diagenetischer Kalkfällung betroffen ist. Darauf deuten auch die insbesondere um den Unteren Stein abnehmenden Diasteran/Steran-Verhältnisse und ansteigenden Karbonatgehalte. Nach dem Verlauf der Kurven unterschiedlicher Redoxparameter sind im Bereich des unteren TST (*exaratum*-Subzone), besonders aber um den Unteren Stein, die stärksten reduzierenden Bedingungen festzustellen. Die Umgebung des Unteren Steins zeigt eine zunehmende Aktivität sulfatreduzierender Bakterien, die in einem Konsortium mit methanogenen Archaea auftreten. Oxidiertes Methan reichert sich als leichtes  $\text{CO}_2$  im Porenwasser an, das bei der Karbonatprecipitation im Bereich der anaeroben Methanoxidationszone eingebaut wird. Wird dem Porenwasser durch die Fällung von Sulfiden  $\text{H}_2\text{S}$  entzogen, wird es zunehmend alkalisch (Erniedrigung des Diasteran/Steran-Verhältnisses), was zu einer Übersättigung an  $\text{HCO}_3^-$  und zur einer Fällung von  $\text{CaCO}_3$  führt (Diagenese-pfad 1 bis 3 in Abbildung 38 B). So sinkt beispielsweise das  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Signal der Probe US S im Zentrum des Unteren Steins auf  $-11\text{‰}$  und ist damit um  $6,5\text{‰}$  leichter als die Probe US F am Rand. Nach der Interpretation von SCHMID-RÖHL (1999) setzt sich der frühdiagenetisch gebildete Zement, der aus dem Porenwasser der Sulfatreduktionszone ausgefällt wurde, zum einen aus leichtem, dem Abbau von organischen Material entstammenden  $\text{CO}_2$ , zum anderen aus der teilweisen Lösung des sedimentären Karbonats zusammen. Eine ähnliche Entstehung ist für die Karbonate der Steinplatte und des Oberen Steins anzunehmen, wobei dort die diagenetischen Einflüsse geringer waren. Betrachtet man den Oberen Stein, Steinplatte und Spinatum-Bank im Vergleich mit der sie umgebenden Schwarzschieferfazies, so spielen die Archaeobakterien im Gegensatz zum Unteren Stein keine Rolle. Die Lebensbedingungen im Bereich der Karbonatbänke werden vom Unteren Stein

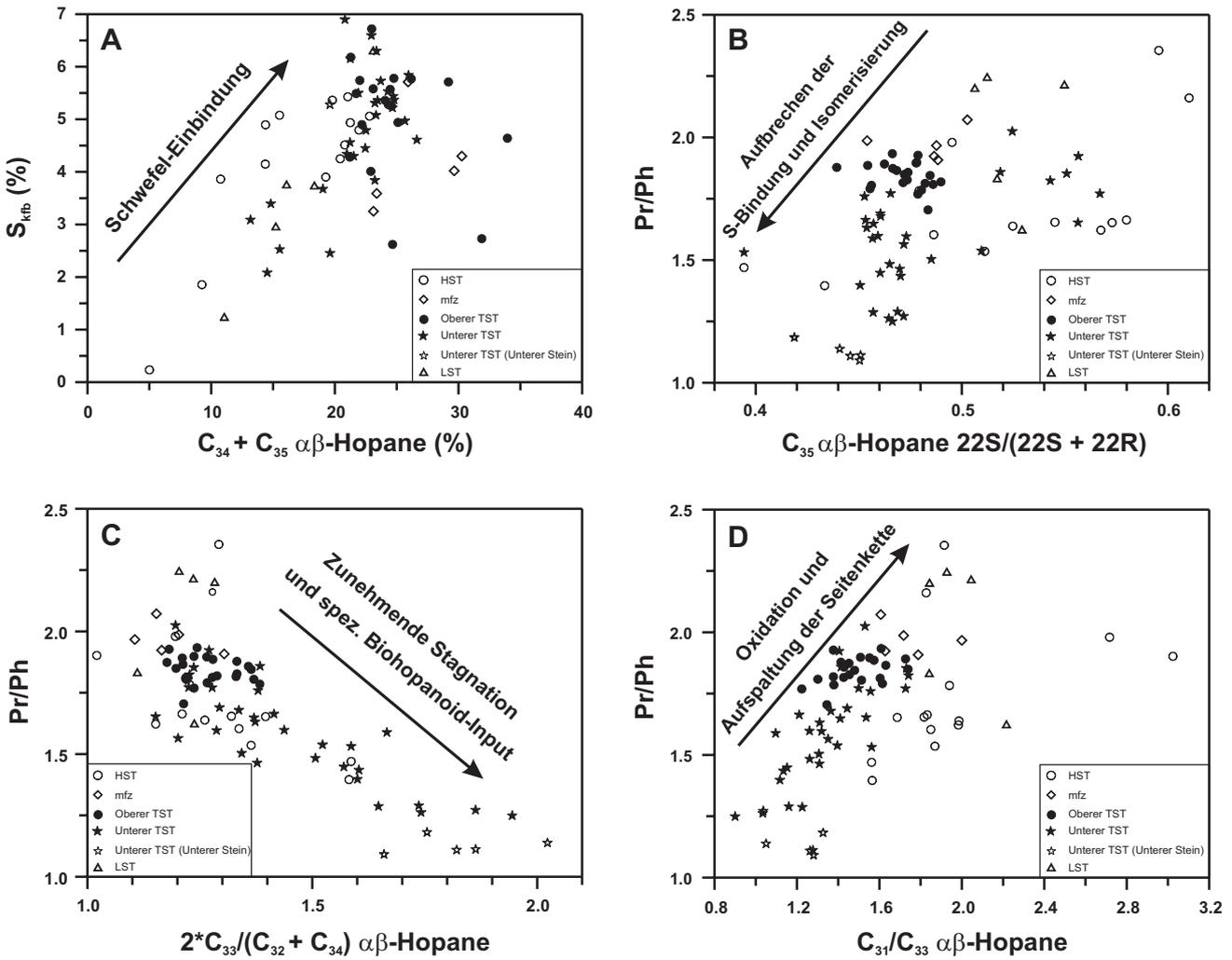
über die Steinplatte bis hin zum Oberen Stein günstiger. Das Diasteran/Steran-Verhältnis der Karbonatbänke wird zum Hangenden größer und zeigt eine relative Abnahme der Alkalinität und Anoxizität im Porenwasser an.

#### 4.2.7 Auswirkungen der Ablagerungsbedingungen auf die Verteilung der Hopane im Posidonienschiefer

Bakterien (Eubakterien und Cyanobakterien) sind die Hauptquellen für Hopanoide im Sediment (OURISSON & ALBRECHT, 1992; OURISSON & ROHMER, 1992). Die Hopanoide besitzen eine verlängerte Seitenkette und lassen sich von  $\text{C}_{35}$  Bakteriohopanpolyolen oder deren Derivate, wie z.B. Bakteriohopantetrol (s. Abbildung 39) ableiten (OURISSON et al., 1979; ROHMER et al., 1992). Sie sind Bestandteile der Zellmembranen und dienen dazu, die Membran zu verstärken (ENSMINGER et al., 1974; ROHMER et al., 1992). Somit erfüllen die Hopanoide in den Membranen der Prokaryonten eine ähnliche Funktion wie die Steroide in eukaryontischen Zellen. Im Sediment wirken auf die  $\text{C}_{35}$  Hopanpolyole unterschiedliche diagenetische Prozesse ein, in deren Verlauf ein breites Spektrum pseudohomologer Serien von Hopan-Derivaten entstehen (SINNINGHE DAMSTÉ et al. 1995 und dort zitierte Literatur). Frühdiagenetische Veränderungen der Hopanoide schließen Defunktionalisierungsreaktionen und stereochemische Änderungen an den Kohlenstoffatomen C17, C21 und C22 mit ein. Biosynthetisch erzeugte Hopanoide treten überwiegend in der  $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})$  22R-Konfiguration auf. Nach der Diagenese sind Umwandlungen zu beobachten, welche die Konfiguration betreffen, die hauptsächlich zu einer Mischung von  $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$  22R- und  $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$  22S-Stereoisomeren führen. Um die Änderungen der Konfigurationen zu erklären, sind verschiedene Prozesse vorgeschlagen worden: Isomerisation,



**Abbildung 39:** Mögliche diagenetische Entwicklungswege der Homohopane unter oxidierenden bzw. reduzierenden Sedimentationsbedingungen (nach MOLDOWAN et al., 1992).

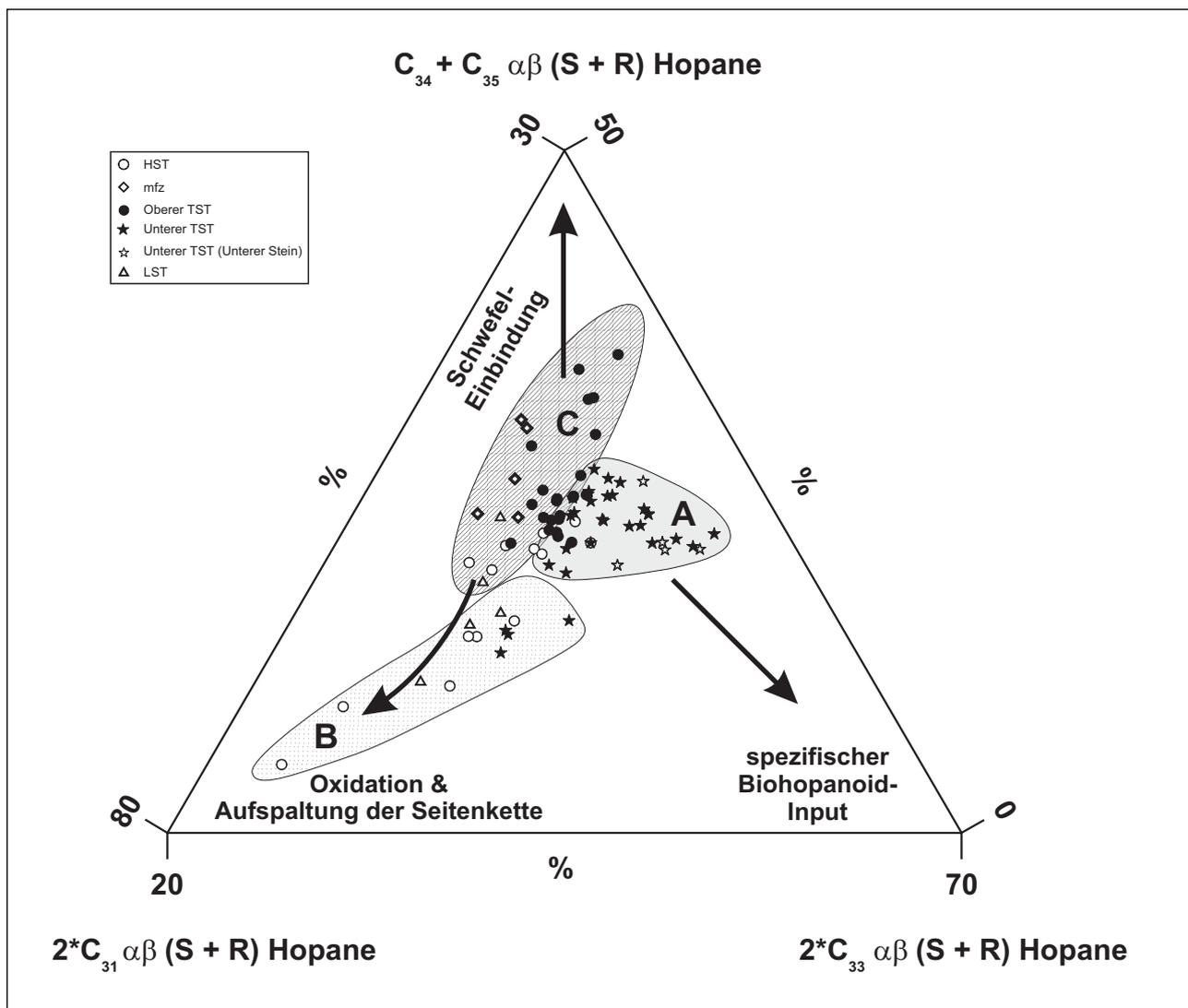


**Abbildung 40:** (A) Korrelationsdiagramm des prozentualen Anteils der  $C_{34} + C_{35}$   $\alpha\beta$ -Hopane gegen den karbonatfrei berechneten Gesamtschwefelgehalt (%). Eine positive Korrelation beider Parameter lässt sich erkennen. Sie wird durch die selektive Erhaltung der langkettigen Hopan-Homologe über C-S-Bindungen in das Kerogen erklärt. (B) Korrelation der Isomerisierung an C22 der  $C_{35}$ -Hopane und dem Pr/Ph-Verhältnis. (C) Korrelationsdiagramm  $2 \cdot C_{33} / (C_{32} + C_{34})$   $\alpha\beta$ -Hopane und Pr/Ph. (D) Korrelationsdiagramm  $C_{31} / C_{33}$   $\alpha\beta$ -Hopane und Pr/Ph. Eine ausführliche Diskussion der Diagramme erfolgt im Text.

bevorzugte Zersetzung des  $17\beta(H), 21\alpha(H)$ -Isomers und unterschiedliche Freisetzungsraten von Hopanen aus dem Kerogen (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980; SINNINGHE DAMSTHÉ et al., 1995b).

Die Aufnahme von Schwefel (Sulfurisation) ist ein bedeutender Mechanismus, um die Hopane in die makromolekulare Struktur des Kerogens einzubinden (DE LAS HERAS et al., 1997; VAN KAAM-PETERS & SINNINGHE DAMSTÉ, 1997; KÖSTER et al., 1997) und die Hopane zugleich vor dem schnellen Abbau der Seitenkette schützen. Dies hat Einfluss auf die Anzahl der Kohlenstoff-Atome der Hopanmoleküle und auf das 22S/(22S + 22R)-Isomeren-Verhältnis. Die relative Verteilung der  $C_{31}$ - bis  $C_{35}$ - $17\alpha(H), 21\beta(H)$  22S und 22R Homohopane ist ein in marinen Ölen weithin angewandter und akzeptierter Indikator, um das Redoxpo-

tential zu bestimmen, das während oder unmittelbar nach der Sedimentation der Erdölmuttergesteine vorherrschend war (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Häufig treten hohe  $C_{35}$ -Homohopane-Konzentrationen innerhalb von marinen, karbonatischen oder evaporitischen Ablagerungsräumen auf. Generell wird dies mit stark reduzierenden marinen Bedingungen (niedriger Eh) während der Ablagerung interpretiert (PETERS & MOLDOWAN, 1991). Ist der relative Anteil der  $C_{33}$ -,  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Homohopane höher als der Anteil der niedrigeren Homologe, wurde das Sediment unter stark reduzierenden marinen Bedingungen ohne frei verfügbaren Sauerstoff abgelagert. Dagegen wird das Vorläufermolekül Bakteriohopantetrol bei Sauerstoffverfügbarkeit zu einem  $C_{32}$ -Alkohol oxidiert, der nach fortgesetzter Oxidation eine Carboxylgruppe abgibt und dadurch in ein  $C_{31}$ -Hopanoid



**Abbildung 41:** Die relative Verteilung der  $C_{31}$ -,  $C_{33}$ - und  $C_{34} + C_{35}$ - $\alpha\beta$  (S + R) Hopane des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland wird beeinflusst von einem speziellen Biohopanoid-Input (A), sowie teilweise erfolgter Seitenkettenoxidation (B) und Sulfurisation (C).

umgewandelt wird. Unter Sauerstoffmangel-Bedingungen entsteht dagegen ein  $C_{32}$ -Hopanoid (Abbildung 39). Treten komplexere Bakteriohopanvorläufer mit unterschiedlichen oder verschiedenen langen Seitenketten auf, wird das Diageneseschema komplizierter. Bei der Sulfatreduktion ist  $H_2S$  eines der anfallenden Reaktionsprodukte, das entweder mit reaktivem Eisen (Fe-Oxide, Fe-Hydroxide) zu Pyrit reagieren kann (BERNER 1970, 1982, 1984; BERNER & RAISWELL, 1983, 1985) oder sich während der Diagenese mit organischen Substanzen verbindet und sogenannte OSC-Verbindungen (organic sulphur compounds) bildet (KOHLEN et al. 1991; DE LEEUW et al., 1995; SINNINGHE DAMSTHÉ et al., 1995b). Nach SINNINGHE DAMSTHÉ et al. (1995b) lässt sich die selektive Erhaltung von  $C_{35}$ -Homohopanen am besten durch Schwefeleinbau unter anoxischen Bedingungen erklären.

Sulfurisation war während der Diagenese des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland ein wichtiger Prozess, der unter bestimmten Redoxbedingungen möglich war. SCHMID-RÖHL (1999) stellte fest, dass aufgrund der Fe-limitierten Pyritbildung nicht die gesamte Sulfidmenge in Form von Pyrit fixiert werden konnte. Das Porenwasser und Teile der Wassersäule des Posidonienschiefer-Meeres waren folglich über längere Zeit mit Sulfid übersättigt. Eine zeitweise Einbindung funktionalisierter Hopanoide über C-S-Bindungen in das makromolekulare Kerogennetzwerk schützte diese vor einem schnellen Abbau der Seitenkette und führte nach anschließender Freisetzung letztlich zu höheren Konzentrationen von  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Homohopanen. Diese Annahme findet ihre Bestätigung darin, dass parallel zum  $S_{kfb}$ -Gehalt der prozentuelle Anteil der  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Homohopane ( $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -HH) zunimmt

(Abbildung 40 A). Aufgrund des vielfach inhomogen verteilten Pyrits gehen einzelne sehr hohe Schwefelwerte ( $> 7\%$ ) und Proben aus den Karbonatbänken mit  $S_{\text{Kib}}$ -Werten bis  $27\%$  nicht in die Betrachtung mit ein.

Viele Proben lassen eine Dominanz der 22R-Isomere der  $C_{34}$ -HH und  $C_{35}$ -HH erkennen, die damit eine deutlich unreifere Konfiguration als die  $C_{31}$ -,  $C_{32}$ - und  $C_{33}$ -HH besitzen (Abbildung 15). Ab einer Anzahl von 31 Kohlenstoffatomen ist in der Seitenkette ein zusätzliches chirales Zentrum an C22 verfügbar, das die Bildung von zwei Epimeren 22R und 22S erlaubt. Die ausschließlich biogene R-Konfiguration erweist sich im Verlauf der Reifung als thermodynamisch instabil und wechselt in die stabilere S-Konfiguration, bis sich ein Gleichgewicht von  $60\%$  22S und  $40\%$  22R eingestellt hat (PETERS & MOLDOWAN, 1993). In Abhängigkeit von den Redoxbedingungen wurden die Vorläufermoleküle der  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Hopane über ihre Seitenkette unter Erhaltung ihrer biologischen Konfiguration im Kerogen fixiert. Die spätere Freisetzung der Hopane erfolgte schon während eines frühen Diagenesestadiums durch Aufbrechen von Schwefelbindungen und bedingt die hochvariablen 22S/22R-Isomer-Verhältnisse der  $17\alpha,21\beta$ -Homohopan-Serie. Im Kerogen ist das Hopanmolekül fest eingebunden und nicht zur freien Isomerisation befähigt. Erst nach Aufbrechen der S-Bindung, die das Hopan im Kerogen fixiert hat, erfolgt die Isomerisation zur 22S-Konfiguration in der Seitenkette längerer Hopanhomologe. Stellvertretend für die langkettigen Hopane ist das  $C_{35}\alpha\beta$ -Homohopan 20S/(20S+20R)-Verhältnis gegen das Pr/Ph-Verhältnis aufgetragen (Abbildung 40 B). Die gleichsinnige Zunahme beider Parameter zeigt deutlich die Abhängigkeit der Hopan-Isomerenverteilung vom Redoxpotential auf. Darüber hinaus wird jedoch auch deutlich, dass die Isomerisierung weniger von der Reife, sondern vielmehr von den frühdiagenetischen Milieubedingungen kontrolliert wird.

Die relative Verteilung der  $C_{31}$ - bis  $C_{35}$ -Homohopane (Abbildung 41, Feld A-C) scheint im Posidonien-schiefer von drei Faktoren gesteuert zu sein: **A**) durch spezifischen Biohopanoid-Eintrag, **B**) von einer teilweisen Seitenkettenoxidation und **C**) durch Erhaltung langkettiger Hopanoide in Form von frühdiagenetischer Sulfurisation. Alle drei Prozesse sind im wesentlichen von den Redoxbedingungen bestimmt und ergeben kumulativ betrachtet eine gute Übereinstimmung mit dem redoxsensitiven Pr/Ph-Verhältnis (Abbildung 40, B - D).

Zu **A**) Die Kohlenstoffzahlen der Hopane und Methylhopane weisen mit ihren erhöhten  $C_{33}$ - bzw.  $C_{34}$ -Homologen ein sehr ähnliches Verteilungsmuster auf (Abbildung 17), was auch die Abstammung von der gleichen bakteriellen Quelle vermuten lässt. Die Dominanz der  $C_{34}$ -Methylhopane ist z.T. deutlicher ausgebildet als die der entsprechenden  $C_{33}$ -Hopane. Dagegen sind in vielen Proben  $C_{33}$ -Ho-

pane dominant, während die Methylhopane bis auf die  $C_{31}$ -Homologe fast vollständig fehlen. Dieses Ergebnis stimmt mit Beobachtungen überein, die für Sedimente des Unteren Toarciums an einer Lokalität in den Südalpen von Norditalien gemacht wurden (FARRIMOND et al., 1994). Erhöhte Anteile von  $C_{33}$ -Homohopanen können von anderen Vorläufermolekülen als dem Bakteriohopantetrol stammen, etwa solchen mit anderer Seitenkettenlänge oder anderer Hydroxylsubstitution der Seitenkette. Bisher sind 23 verschiedene Bakteriohopanpolyol-Seitenketten bekannt. Die meisten Verbindungen lassen sich von Aminobakteriohopantriol oder dem Bakteriohopantetrol ableiten (ROHMER, 1992). Beim Versuch, ein ursprüngliches Bakteriohopanpolyol mit intakter Seitenkette von *Acetobacter aceti* ssp. *xylinum* zu isolieren, fanden PEISELER & ROHMER (1991) eine Serie von  $C_{33}$ -diolen mit verkürzten Seitenketten. Bisher ist nicht geklärt, ob die in den *Acetobacter*-Spezies vorkommenden  $C_{33}$ -diole, als Ergebnis der Verknüpfung einer  $C_3$ - (Glycerol, Glycerinaldehyd) anstelle einer  $C_5$ -Einheit (Ribose, Arabinose) mit dem Triterpenoidgerüst entstanden ist, oder ob sie nur als ein Abbauprodukt des  $C_{35}$ -Bakteriohopan-Vorläufers zu verstehen sind (PEISELER & ROHMER, 1991; OURISSON & ROHMER, 1992; ROHMER, 1993). Es ist daher möglich, dass die für den Posidonien-schiefer charakteristische  $C_{33}$ -Hopan Anreicherung im unteren TST auf ein bis heute unbekanntes Hopan-Vorläufermolekül zurückgeht (Abbildung 41, Feld A). Die  $C_{33}$ -Hopane sind besonders im Bereich um den Unteren Stein (*exaratum*-Subzone) erhöht, dem Teil des Profils, der innerhalb der negativen Isotopenexkursion liegt. An anderer Stelle wurde bereits auf eine spezielle Mikrobenvergesellschaftung hingewiesen, die anhand spezieller Biomarker für Archaeobakterien identifiziert werden konnten. Bislang ist kein Mechanismus bekannt, der dazu führt, aus  $C_{35}$ -Hopanen  $C_{33}$ -Hopane zu bilden.

Zu **B**) Zu einem kompletten Verlust der Seitenkette führten Diageneseprozesse unter frei verfügbarem Sauerstoff, die zu einer Vorherrschaft der  $C_{31}$ -Hopane führten (Abbildung 41, Feld B). Besonders in den bioturbirten Sedimenten der *tenuicostatum*-Zone, aber auch in dem durch eine verbesserte Wasserzirkulation und Belüftung charakterisierten Bereich der **mfz** und des **HST** ist eine bevorzugte Bildung der  $C_{31}$ -Homohopane festzustellen (Abb 40; D).

Zu **C**) Die relative Zunahme der  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Hopane (Abbildung 41 Feld C) kann durch die Annahme einer vorherigen Fixierung im Kerogen über Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen (C-S-Bindungen) erklärt werden (DE LEEUW & SINNINGHE DAMSTE, 1990, KOHNEN et al., 1991, SINNINGHE DAMSTHÉ et al., 1995). C-S-Bindungen werden im Vergleich zu C-C-Bindungen bei wesentlich geringerer Reife gelöst. Somit belegt die Dominanz der  $C_{34}$ - und  $C_{35}$ -Hopane ihre Einbindung im Kerogen über Schwefelbindungen und

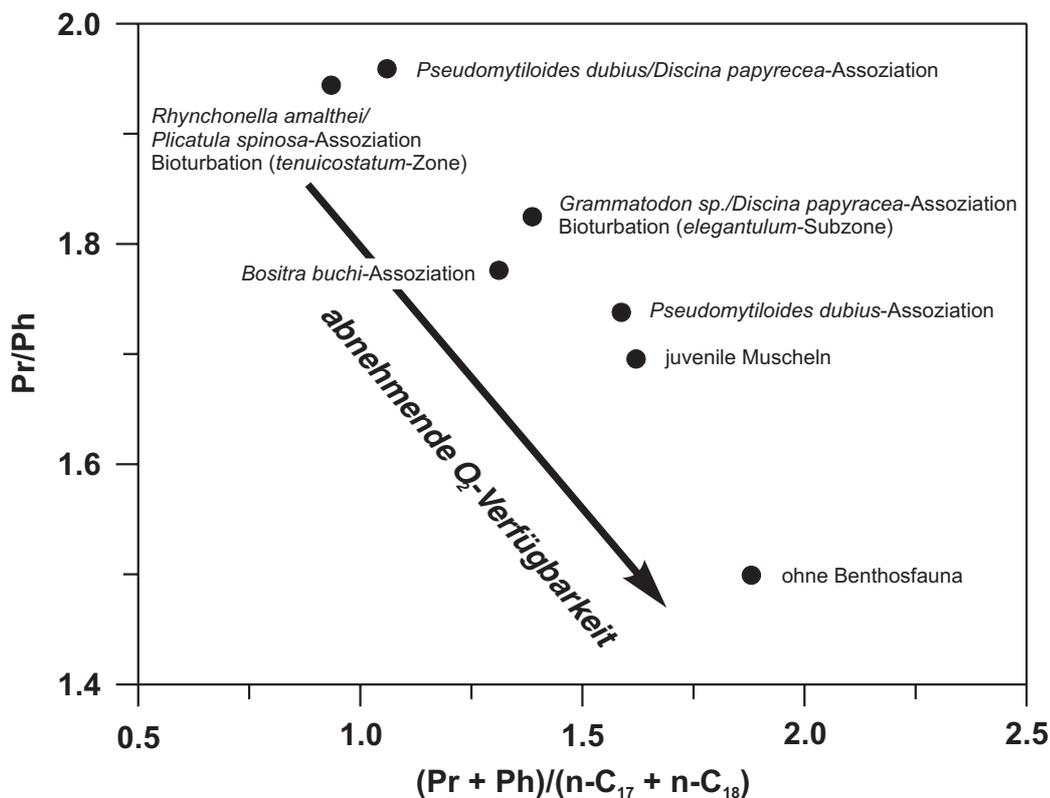
damit die stark reduzierenden Bedingungen im Ablagerungsmilieu. Die spätere Freisetzung aus dem Kerogen führt zu einer unvollständigen S/R-Isomerisierung.

#### 4.2.8 Vergleich der molekular-geochemischen mit den palökologischen Daten

Aus dem Vergleich der hier parallel durchgeführten molekular geochemischen Untersuchungen mit den palökologischen Befunden (RÖHL 1998) wird deutlich, dass erstere zwar den längerfristigen Dauerzustand des Ökosystems zuverlässig anzeigen, jedoch für die Aufzeichnung kurzfristiger, episodischer Ereignisse oftmals nicht die ausreichende Sensitivität besitzen. Die Sedimentproben, die für die organo-geochemischen Untersuchungen verwendet wurden, stammen aus jeweils ca. 3 bis 5 mm mächtigen Sedimentpartien und repräsentieren eine Zeitspanne von einigen 100 bis 1000 Jahren. Damit ist das Ergebnis einer Probe ein über diesen Zeitraum gemitteltes Signal. Die palökologische Rekonstruktion anhand der überlieferten Makrofaunenassoziation kann hingegen zu einer Überbetonung kurzzeitig extremer und damit ebenfalls nicht repräsentativer Ausnahmestände des Systems führen. Kurze Besiedlungsphasen von Tagen, Wochen oder Mo-

naten konnten sich kaum oder gar nicht auf den geochemischen Befund auswirken. Dennoch lässt sich offensichtlich eine parallele Entwicklung hinsichtlich Fauneninhalt und den molekularen Redoxparametern Pr/Ph,  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  sowie der Arylisoprenoid-Konzentration in ( $\mu\text{g/g}$  TOC) erkennen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn Proben des gleichen Fauneninhalts zusammengefasst werden (RÖHL 1998). Dabei wird vorausgesetzt, dass die faunistischen Befunde in etwa gleichbleibende Milieubedingungen für bestimmte Probenhorizonte anzeigen.

In Tabelle 6 sind die Durchschnittswerte für die Redoxparameter Pr/Ph,  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  und die Arylisoprenoid-Konzentration hinsichtlich der einzelnen Faunen-Assoziationen und -Vergesellschaftungen aufgeführt und lassen ebenfalls den tendenziellen Zusammenhang abnehmender Pr/Ph-Verhältnisse und zunehmender  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnisse bzw. Arylisoprenoid-Konzentration mit verbesserter Sauerstoffverfügbarkeit erkennen. Fasst man die Faunen-Assoziationen in einem Diagramm (Abbildung 42) zusammen, ergibt sich eine sehr gute Korrelation ( $R^2 = 0,92$ ) zwischen dem Pr/Ph- und dem  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ -Verhältnis. Der allgemeine Trend steht in Einklang mit den von RÖHL et al. (2001) ermittelten relativen Sauerstoff-Kurve.



**Abbildung 42:** Die gemittelten Werte der molekularen Redoxparameter Pr/Ph und  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  sind für Proben mit gleichem Fauneninhalt im Diagramm gegeneinander aufgetragen. Die molekulare Geochemie spiegelt einen ähnlichen Trend hinsichtlich der Sauerstoffverfügbarkeit wider, wie sie von RÖHL (1998) und RÖHL et al. (2001) auf Grundlage der Benthosfaunenanalyse beschrieben wurde.

**Tabelle 6:** Zusammenstellung der Faunen-Assoziationen mit zugehörigem relativem O<sub>2</sub>-Wert und Angaben zu Sauerstoffgehalt, Belüftungsdauer, Lage der Redoxgrenze (RÖHL, 1998; RÖHL et al., 2001), sowie den entsprechenden molekularen Redoxparametern.

Fauneninhalt	O <sub>2</sub> -Stufe	Interpretation	molekulare Redoxparameter	
			Pr/Ph	(Pr + Ph)/ (n-C <sub>17</sub> + n-C <sub>18</sub> ) Arylisoprenoide (µg/g TOC)
ohne Benthosfauna	1	kein O <sub>2</sub> im Benthosmilieu, langanhaltende euxinische Bedingungen, Redoxgrenze längerfristig in der Wassersäule	1,50	1,88
juvenile Muscheln	2	sehr kurze Phasen (Wochen, Monate) mit ausreichender O <sub>2</sub> -Verfügbarkeit, fluktuierende Redoxgrenze	1,70	1,62
<i>Bostira buchi</i> -Assoziation	3	kurze Phasen (einige Monate) mit ausreichend O <sub>2</sub> -Verfügbarkeit, Redoxgrenze an der Sediment/Wasser-Grenze; regelmäßig wiederkehrend	1,78	1,31
<i>Pseudomytiloides dubius</i> -Assoziation	4	belüftetes Bodenwasser über einige Jahre hinweg, Redoxgrenze an der Sediment/Wasser-Grenze	1,74	1,59
<i>Pseudomytiloides dubius/Discina papyracea</i> -Assoziation	5	gut belüftetes Bodenwasser über einige Jahre hinweg, Redoxgrenze an der Sediment/Wasser-Grenze	1,96	1,06
<i>Grammatodon sp./Discinapapyracea</i> -Assoziation	6	sehr gut belüftetes Bodenwasser für einige Jahre, Redoxgrenze deutlich unterhalb der Sediment/Wasser-Grenze	1,82	1,39
<i>Rhynchonella amalthei/Plicatula spinosa</i> -Assoziation	7	längerfristig sehr gut belüftetes Bodenwasser, Redoxgrenze deutlich unterhalb der Sediment/Wasser-Grenze	1,94	0,93

### 4.3 Ablagerungsmodell

#### 4.3.1 Synthese der organo-geochemischen, geochemischen, sedimentologischen und palökologischen Ergebnisse

Die Verbreitung der Posidonienschiefer-Fazies in den epikontinentalen Becken von Mittel- und Westeuropa im Unteren Toarcium wurde von der Meeresspiegelentwicklung kontrolliert (HAQ et al., 1988; RÖHL et al., 2001; RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript). In Abhängigkeit von den Meeresspiegelschwankungen veränderte sich innerhalb der einzelnen Becken die Wassertiefe und damit die Intensität der Wasserzirkulation sowie die Verbindung zwischen den Teilbecken und mit dem Ozean. Verschiedene organisch-geochemische Parameter, insbesondere die molekularen Redoxparameter, spiegeln den Verlauf des Meeresspiegels 3. und 4. Ordnung wider. Gestützt durch die sedimentologischen, palökologischen und geochemischen Befunde zeigen diese Parameter an, dass im Ablagerungsraum von Südwestdeutschland überwiegend dysoxische bis anoxische Verhältnisse vorlagen. Durch die Kopplung dieser Parameter mit der Meeresspiegelentwicklung können sie in Verbindung mit den Erkenntnissen aus der C-Isotopie herangezogen werden, um die längerfristige Entwicklung der Sauerstoffverhältnisse im Posidonienschiefer-See zu klären (Langzeit-Trend). Besonders deutlich ist eine Korrelation der sequenzstratigraphischen Entwicklung (Meeresspiegelkurve 4. Ordnung) nach RÖHL & SCHMID-RÖHL (eingereichtes Manuskript) und dem  $C_{27}/C_{29}$ -Steran-Verhältnis (vgl. Abbildung 26).

Kurzzeitige Besiedlungsphasen des Meeresbodens belegen aber auch rasche Fluktuationen in der Sauerstoffverfügbarkeit. Sie werden nach RÖHL et al. (2001) in erster Linie auf die saisonalen Schwankungen der Redoxgrenze zurückgeführt, die durch jahreszeitliche Klimawechsel verursacht wurden (Kurzzeit-Trend).

Das favorisierte Ablagerungsmodell für den Posidonienschiefer von Südwestdeutschland beruht auf den Arbeiten von SCHMID-RÖHL (1999) und RÖHL et al. (2001). Dieses Modell orientiert sich an den heute allgemein gültigen globalen Zirkulationsmustern der Atmosphäre unter Einbeziehung der Ozean-Kontinentverteilung im oberen Lias. Zur Erläuterung der Ablagerungsbedingungen wurden drei Szenarien mit unterschiedlichen Meeresspiegelständen ausgewählt (Abbildung 43 A - F). Sie sollen die im Rahmen dieser Arbeit neu gewonnenen Erkenntnisse der organisch-geochemischen Untersuchungen mit den geochemischen, sedimentologischen und palökologischen Befunden in einem möglichst widerspruchsfreiem Modell verbinden.

Das megamonsunale Klima (PARRISH & CURTIS, 1982; PARRISH, 1993; RÖHL et al., 2001) wurde im Unteren Jura

durch die globale paläogeographische Situation (Pangäa) hervorgerufen. Die Landmassen waren nahezu symmetrisch über beide Hemisphären verteilt (vgl. Abbildung 2 A). Der Ablagerungsraum befand sich zwischen  $30^\circ$  (ZIEGLER, 1983) und  $35$  bis  $40^\circ$  (ZIEGLER, 1982, 1988) nördlicher Breite. Auf der jeweiligen Sommerhalbkugel erwärmten sich die Luftmassen über den Kontinenten stark und bildeten ausgedehnte Tiefdruckgebiete. Dementsprechend entstanden auf der Winterhalbkugel relative Hochdruckgebiete. Um die Luftdruckunterschiede zwischen den Hemisphären auszugleichen, entstanden meridionale Ausgleichsströmungen, die durch die Corioliskraft nach Überschreiten des Äquators, jeweils in westliche Richtungen abgelenkt wurden. Ein meridionales Ost-Wind/West-Wind-Zirkulationssystem verursachte einen Wechsel von sommerlichen Monsunregen und winterlichen Trockenperioden. Die Kontinentkonfiguration im Bereich der Tethys hatte die Ablenkung des Nordäquatorialstroms in eine Kreisströmung zur Folge, so dass kaum warmes Wasser in höhere Breiten abgeführt werden konnte. Für das Posidonienschiefer-See sind relativ hohe Wassertemperaturen zwischen  $25$  und  $30^\circ\text{C}$  anzunehmen, die mit denen rezenter subtropischer bis tropischer Meere vergleichbar sind.

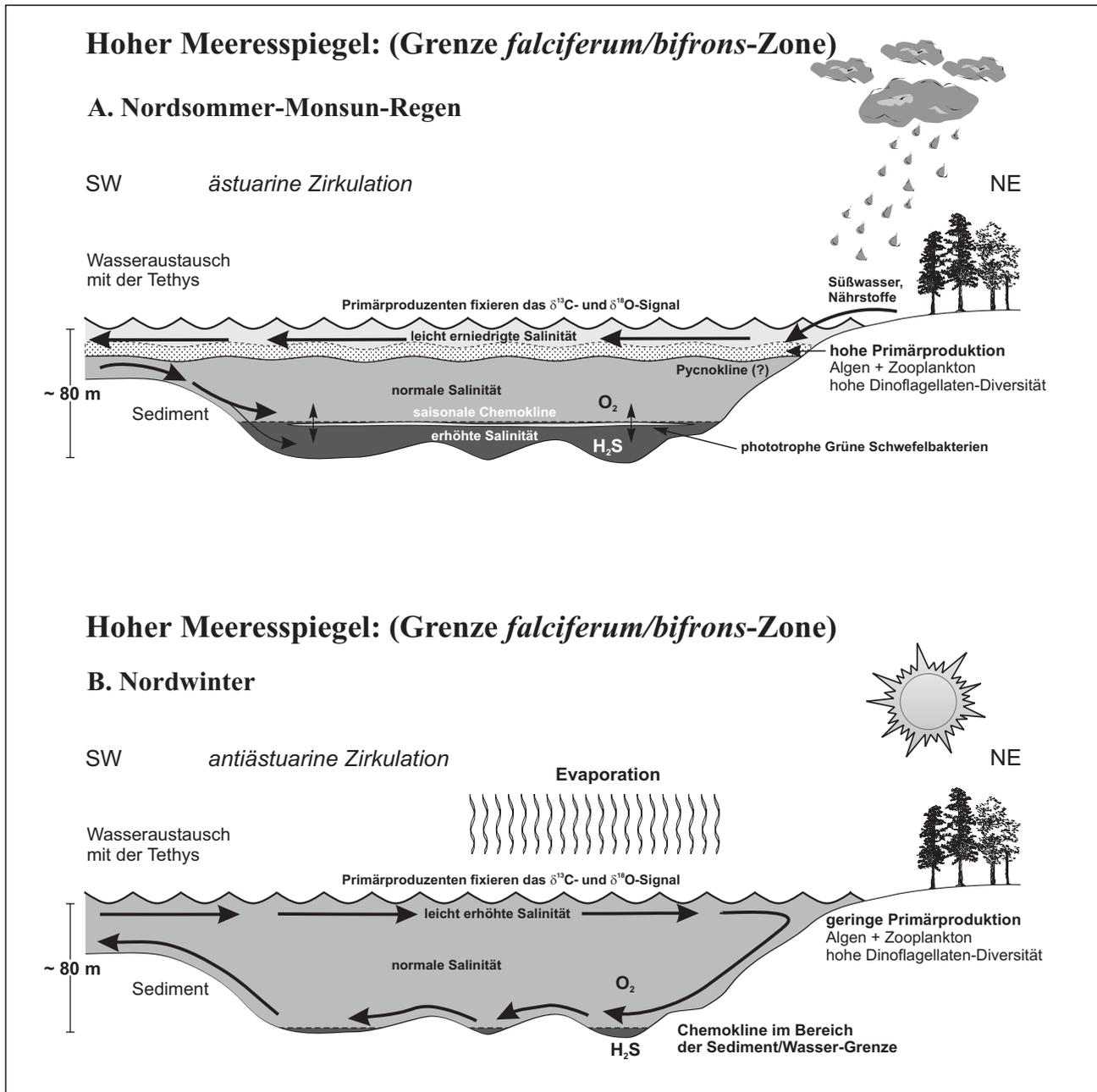
Im Nordsommer strömten aus Zentral-Gondwana trockene Luftmassen über die Westtethys und führten dort zu einer erhöhten Evaporationsrate. Durch die ständige Wasseraufnahme der Winde kam Mitteleuropa in den Einflussbereich eines feuchtigkeitsgesättigten Südwest-Monsuns. Hohe Niederschlagsmengen führten zu einer Erniedrigung der Salinität des oberflächennahen Wassers im Posidonienschiefer-See und zu einer erhöhten Zufuhr von Nährstoffen. Die veränderte Nährstoffsituation bedingte eine verstärkte Primärproduktion und wirkte sich zudem auf die Zusammensetzung der Primärproduzenten aus.

Während des Nordwinters kehrte sich das Passat/Monsun-Zirkulationssystem um und das Posidonienschiefer-See gelangte in den Einfluss des Nordost-Passats, der mit trockenen Winden für hohe Evaporationsraten und verringerten fluviatilen Zustrom sorgte.

Der saisonale Wechsel im Wind- und Niederschlagsregime bedingte eine ästuarine Zirkulation im Sommer und eine antiästuarine Zirkulation in den Wintermonaten.

#### **Hoher Meeresspiegel (Grenzbereich *falciferum/bifrons*-Zone):**

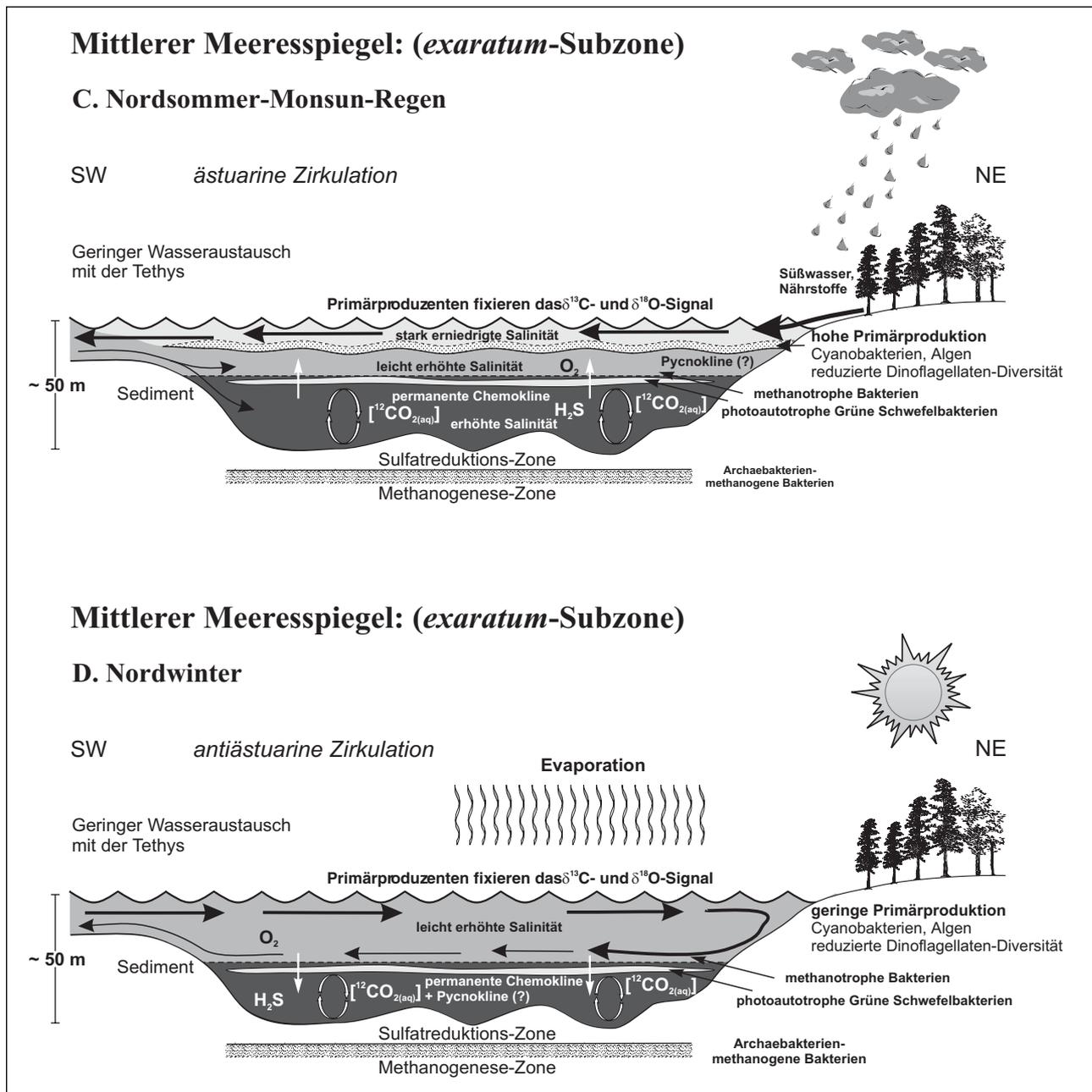
Bei einem hohen Meeresspiegel bestand ein nahezu uneingeschränkter Wasseraustausch mit dem offenen Ozean (Tethys). Im Nordsommer stellte sich eine ästuarine Zirkulation mit leicht erniedrigter Salinität im Oberflächenwasser ein (s. Abbildung 43 A). Der aus der Tethys in das Posidonienschiefer-See eindringende salzreichere Kompensationsstrom breitete sich seiner Dichte entsprechend in den tieferen Wasserschichten aus und ver-



**Abbildung 43:** Schematisches Ablagerungsmodell für den Posidonienschiefer von Südwestdeutschland.

Der saisonale Wechsel von verstärkten Niederschlägen und Trockenperioden mit hoher Evaporation verursachte einen Wechsel von einer ästuarinen Zirkulation (A, C, E) im Sommer zu einer antiästuarinen Zirkulation im Winter (B, D, F). Erhöhte Niederschlagsmengen bewirkten im Sommer eine Erniedrigung der Salinität im oberflächennahen Wasser und sorgten für eine erhöhte Zufuhr von Nährstoffen im Posidonienschiefer-Meer. Die veränderte Nährstoffsituation verursachte eine verstärkte Primärproduktion, die sich zudem auf die Zusammensetzung der Primärproduzenten auswirkte. Im Winter sorgten dagegen trockene Winde für hohe Evaporationsraten, die Süßwasserüberschichtung wurde aufgehoben. Das höhersalinare und dichtere Oberflächenwasser sank auf den Meeresboden und sorgte für eine Belüftung des Meeresbodens.

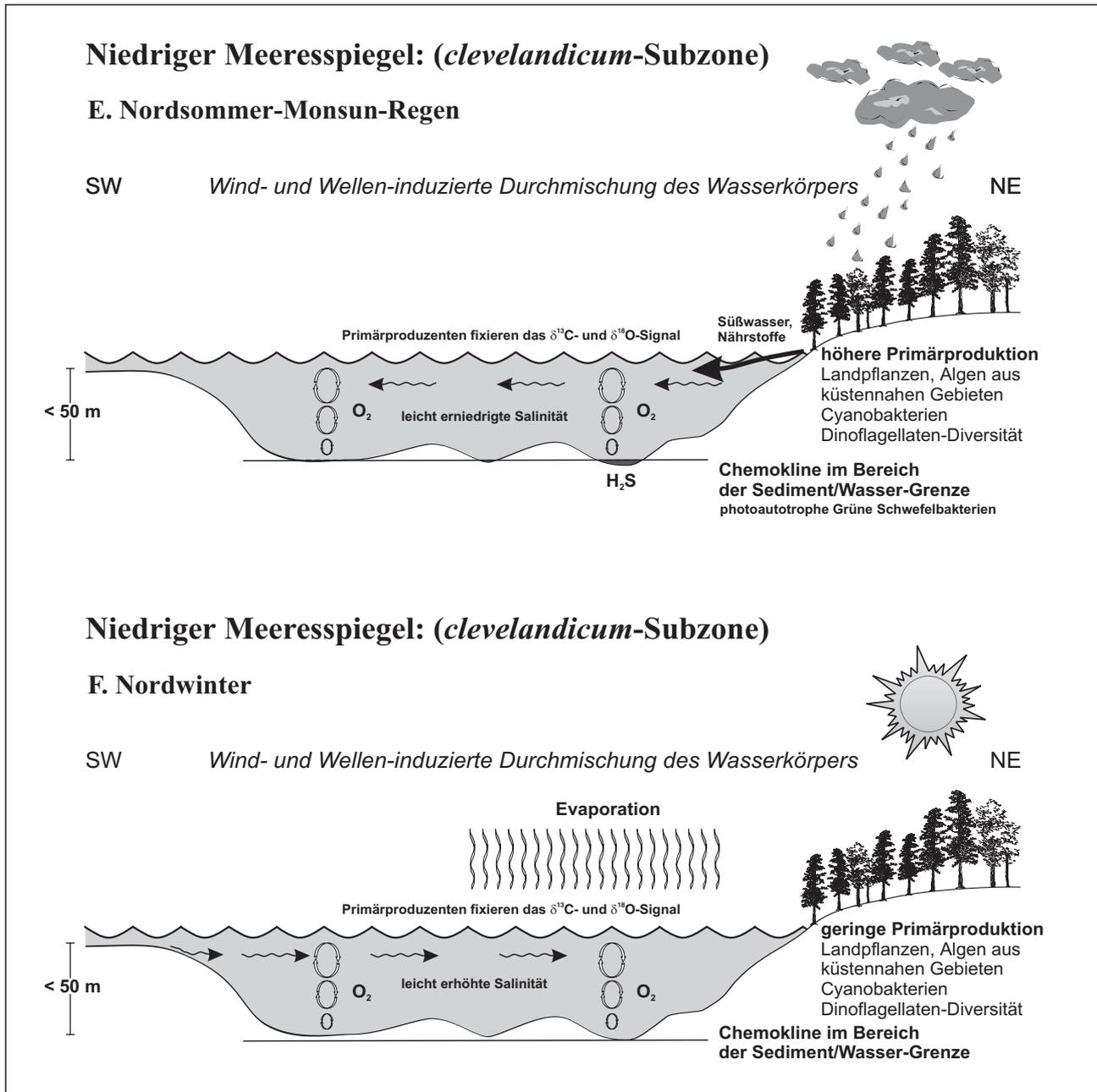
**A und B:** Bei einem hohen Meeresspiegel bestand ein intensiver Wasseraustausch mit der Tethys. Im Sommer (A) stellte sich eine ästuarine Zirkulation ein. Ein aus der Tethys in das Posidonienschiefer-Meer eindringender höhersalinarer Ausgleichstrom breitete sich seiner Dichte entsprechend in den tieferen Wasserschichten aus und verursachte eine Dichteschichtung. Über der Pycnokline fand im nährstoffreichen Oberflächenwasser mit leicht erniedrigter Salinität, eine hohe Primärproduktion statt. Zeitweise bildete sich eine Redoxgrenze in der Wassersäule aus, die im Bereich der photischen Zone lag. Im Winter (B) führte absinkendes höhersalines Oberflächenwasser aus der Tethys aufgrund seiner höheren Dichte zu einer Durchmischung des Wasserkörpers und transportierte Sauerstoff ins Benthosmilieu. Euxinische Verhältnisse waren lediglich auf einzelne tieferer Beckenbereiche beschränkt.



**Abbildung 43 C und D:** Ein niedrigerer Meeresspiegel führte zu einem eingeschränkten Wasseraustausch mit der Tethys. Die stärkere Verbrückung des Oberflächenwassers in den Sommermonaten konnte im Winter nicht durch die schwache antiästuarine Zirkulation aufgehoben werden. Durch die stabile Dichteschichtung war kein Austausch des Tiefenwassers möglich, so dass ganzjährig anoxische Bedingungen vorherrschten. Die Redoxgrenze lag das ganze Jahr über im photischen Bereich der Wassersäule.

ursachte dadurch eine ausgeprägte Dichteschichtung. Eine hohe Primärproduktion fand oberhalb der Pycnokline im nährstoffreichen Oberflächenwasser statt. Daran waren Algen, wie z.B. Dinoflagellaten, die in einer hohen Diversität auftraten und Cyanobakterien beteiligt. Die Algen dienten direkt dem Zooplankton als Nahrungsgrundlage. Dies führte zur Ausbildung einer Redoxgrenze in der Wassersäule, die im Sommer zeitweise im Bereich der photischen Zone lag.

Im Nordwinter bildete sich durch die hohe Evaporationsrate dagegen eine antiästuarine Zirkulation aus (s. Abbildung 43 B). Höhersalines Oberflächenwasser aus der Tethys sank aufgrund seiner höheren Dichte ab und führte zu einer Durchmischung des Wasserkörpers. Gleichzeitig brachte dieses Wasser Sauerstoff ins Benthosmilieu. Die Belüftung des Meeresbodens ermöglichte eine mehrjährige Benthosbesiedlung. Euxinische Verhältnisse waren lediglich auf einzelne tieferer Beckenbereiche beschränkt.



**Abbildung 43 E und F:** Der Meeresspiegeltiefstand hatte einen minimalen Wasseraustausch mit der Tethys zur Folge. Eine Durchmischung des Wasserkörpers, die durch Wind- und Wellenaktivität verursachte wurde, sorgte für langfristige Sauerstoffverfügbarkeit am Boden und besaß vermutlich eine größere Bedeutung, als die ästuarine/antiästuarine Zirkulation höherer Meeresspiegelstände. Das gut durchlüftete Bodenwasser erlaubte eine ganzjährig Besiedelung des Meeresbodens durch Benthosorganismen. Vereinzelt gab es aber auch Zeiten, in denen anoxische Verhältnisse im Bereich der photischen Zone auftraten.

**Mittlerer Meeresspiegel (exaratum-Zone):**  
Bei einem niedrigeren Meeresspiegel war der Wasseraustausch mit der Tethys deutlich eingeschränkt. Durch einen erhöhten Süßwasserzuström während der Sommermonate kam es zu einer stärkeren Verbrückung des Oberflächenwassers. Die ästuarine Zirkulation im Sommer (s. Abbildung 43 C) war durch einen vergleichbar hohen Oberflächenwasserausstrom und einen in Relation jedoch geringen

Ausgleichsstrom höher salinen Wassers aus der Tethys charakterisiert. Infolge der stabilen Dichteschichtung war die Vertikalzirkulation eingeschränkt. Dadurch war ein Austausch mit Tiefenwasser unterbunden, so dass ganzjährig anoxische Bedingungen vorherrschten.  
Die schwache antiästuarine Zirkulation im Winter (s. Abbildung 43 D) konnte keine vollständige Durchmischung des Wasserkörpers bewirken. Der Dichteunter-

schied wurde nur in den oberen Wasserschichten aufgehoben. Die Zirkulation erfolgte bis in eine Wassertiefe, in der sich die Pycnokline stabilisierte und mit der Chemokline zusammenfiel. Aufgrund ganzjähriger Anoxia-Verhältnisse konnte keine saisonale Benthosbesiedlung erfolgen.

Ein vertikaler Gradient der Wasserdichte, der das ganze Jahr über Bestand hatte, stabilisierte die Wassersäule und verminderte dadurch den vertikalen Transport gelöster Stoffe im Posidonienschiefer-See. Sauerstoff konnte dadurch nicht in tiefere Wasserschichten gelangen. Vermutlich führte die jahreszeitliche Vertikalverlagerung der Pycno- und Chemokline sowie Turbulenzen, sog. Entrainment-Prozesse, zu einer advektiven Diffusion gelöster Stoffe über die Pycnokline hinweg. Das Phytoplankton assimilierte im Verhältnis mehr isotopisch leichtes  $\text{CO}_2$ , welches durch den bakteriellen Abbau von organischem Detritus unterhalb der Redoxgrenze freigesetzt und zurückgeführt wurde (KÜSPERT, 1982, 1983; VAN KAAM-PETERS, 1997; SCHMID-RÖHL, 1999; SÆLEN et al., 2000; SCHOUTEN et al., 2000.; RÖHL et al., 2001). Übereinstimmende Isotopensignale von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  sowie  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n-Alkane}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Isoprenoide}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sterane}}$  (VAN KAAM-PETERS, 1997) unterstützen die Annahme, dass das kalkige Nannoplankton und das Phytoplankton von isotopisch leichtem DIC beeinflusst wurde.

Infolge der Stratifizierung des Wasserkörpers entstand im Posidonienschiefer-See auch ein mikrobiologisch stratifiziertes System. Die Primärproduktion der Biomasse wurde im Oberflächenwasser durch photosynthetische Algen und Bakterien bestimmt. Terrestrischer Einfluss ist durch einen mit Koniferen assoziierten Biomarker für eingebrachtes Harz angezeigt. Cyanobakterien bildeten vermutlich den Hauptanteil unter den aeroben photoautotrophen Bakterien und sind durch die Hopane dokumentiert. Die Chemokline befand sich in einer Tiefe, in der das Licht die anoxischen Wasserschichten erreichte (euphotische Zone). Der Bereich unterhalb der Grenzschicht wurden von photoautotrophen Grünen Schwefelbakterien (*Chlorobiaceen*)

dominiert. Im Verlauf der langanhaltenden Stagnationsperiode sank das Redoxpotential und führte zu besserer Erhaltung des organischen Materials und einer Zunahme der Qualität des Kerogens.  $\text{CO}_2$  wurde von Archaeobakterien im Sediment des Posidonienschiefer-Meeres zu Methan reduziert. Dieser Vorgang ist insbesondere im Bereich des Unteren Steins an den im Vergleich um 1,5 - 2,0 ‰ schwereren  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten des nach der Methanogenese verbliebenen organischen Materials zu erkennen. Die extrem leichten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ -Werte des Unteren Steins von bis zu -11 ‰ sind auf das Zusammenwirken methanoxidierender und sulfat-reduzierender Bakterien im Bereich der anaeroben Methanoxidations-Zone zurückzuführen. Bei diesem Prozess wurde die frühdiagenetischen Karbonatfällung durch Zunahme der Alkalinität im Porenwasser begünstigt, wobei das leichte  $\text{CO}_2$  mit den gelösten Kalziumionen reagierte.

#### **Niederer Meeresspiegel (*clevelandicum*-Zone):**

Bei niedrigem Meeresspiegel (s. Abbildung 43 E, F) wurde in dem abgeschlossenen Becken eine bestimmte Wassertiefe (< 50 m) unterschritten, so dass die Sedimentation im Bereich oberhalb der Sturmwellenbasis erfolgte. Eine von Wind- und Wellenaktivität verursachte Durchmischung des Wasserkörpers sorgte so für langfristige Sauerstoffverfügbarkeit am Boden und erlangte eine größere Bedeutung als die ästuarine/antiästuarine Zirkulation bei höheren Meeresspiegelständen. Die Redoxgrenze lag zeitweise deutlich im Sediment, das Bodenwasser war gut durchlüftet und ermöglichte eine Besiedlung des Meeresbodens durch Makrobenthosorganismen. Während der Ablagerung der Sedimente gab es aber auch Zeiten, in denen anoxische Verhältnisse im Bereich der photischen Zone geherrscht haben. Die Durchmischung der Wassersäule führte zu einer verstärkten Remineralisierung von diaromatischen Carotinoiden Grüner Schwefelbakterien (*Chlorobiaceen*) und damit zu geringeren Arylisoprenoid-Konzentrationen im Sediment. Die Absenkung des Meeresspiegels und Verlagerung der Küstenlinie verstärkte die Zufuhr von terrigenem Pflanzenmaterial.

## 5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die hochauflösenden molekular-geochemischen Untersuchungen von organischem Material des Unteren Toarciums (Posidonienschiefer, Lias ε) von Südwestdeutschland führt zu folgenden Ergebnissen:

Im Posidonienschiefer ist der Anteil an organischem Material und dessen Zusammensetzung deutlichen Schwankungen unterworfen. Aus der Verteilung der Biomarker und der Rock Eval-Analyse ergab sich, dass das organische Material im Bereich der *falciferum*- und *bifrons*-Zone überwiegend mariner Herkunft ist (Kerogen-Typ II) und sich von phytoplanktonischen Organismen ableiten lässt. Demgegenüber sind die Mergel der *temicostatium*-Zone durch eine erhöhte Beteiligung von terrigenem organischem Material geprägt (Kerogen-Typ II-III).

Die molekular-geochemischen Daten korrespondieren mit den Resultaten der sequenzstratigraphischen Analyse und der Meeresspiegelentwicklung. Die relative Verteilung der Steroide in der Aliphaten- und Aromatenfraktion verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der bathymetrischen Entwicklung des Posidonienschiefer-Meeres, den paläogeographischen Veränderungen des Sedimentationsraumes und der Zusammensetzung des organischen Materials.

Eine deutliche Übereinstimmung weist das  $C_{27}/C_{29}$ - $\alpha\alpha\alpha R$  Steran-Verhältnis mit dem Verlauf der Meeresspiegel-Kurve 3. Ordnung (HAQ et al., 1988) und 4. Ordnung (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) auf. Die sequenzstratigraphische Entwicklung des Posidonienschiefers von Südwestdeutschland, die anhand des  $C_{27}/C_{29}$ -Steran-Verhältnisses sowie mittels sedimentologischer und palökologischer Beobachtungen entschlüsselt werden konnte, stimmt mit den Veränderungen der Sauerstoffverfügbarkeit im Posidonienschiefer-Meer überein.

Die  $\delta^{18}O_{\text{Karb}}$ -Werte und die entgegengesetzt verlaufenden TADS/4-MeTAS-Verhältnisse sprechen für eine herabgesetzte Salinität im Oberflächenwasser durch monsunale Niederschläge in den Sommermonaten. Bei verringerter Salinität nimmt die Diversität der Dinoflagellaten ab, wobei einzelne Arten aufgrund der verbesserten Nährstoffsituation begünstigt werden. Gleichzeitig sorgt eine höhere Produktivität für die Fixierung des leichten  $\delta^{18}O_{\text{Karb}}$ -Signals im kalkigen Nannoplankton, das in der Karbonatfraktion des Sediments überliefert ist.

Die verschiedenen Redoxparameter (z.B. Pr/Ph,  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ , Diasterane/Sterane, Ts/(Ts + Tm) und das Arylisoprenoid-Verhältnis) folgen dem Verlauf der Meeresspiegelkurve 3. Ordnung nach HAQ et al. (1988) und lassen sich sehr gut mit den untergeordneten Zyklen

4. Ordnung (RÖHL & SCHMID-RÖHL, eingereichtes Manuskript) korrelieren. Die Kopplung der Redoxparameter an die bathymetrischen Veränderungen ermöglicht es, die langfristige Entwicklung der Sauerstoffverhältnisse im Posidonienschiefer-Meer zu verfolgen (Langzeit-Trend). Innerhalb der *exaratum*-Subzone sind bei niedrigem Meeresspiegel die schlechtesten Lebensbedingungen zu verzeichnen. Infolge der fortschreitenden Transgression kam es zu einem verstärkten Wasseraustausch mit der Tethys und zu zunehmend besseren Lebensbedingungen in der oberen *falciferum*- und *bifrons*-Zone.

Die gemittelten Werte der molekularen Redoxparameter - Pr/Ph,  $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$  und die Konzentration der Arylisoprenoide - spiegeln für Proben mit gleichem Fauneninhalt einen ähnlichen Trend hinsichtlich der Sauerstoffverfügbarkeit wider, wie sie von RÖHL (1998) und RÖHL et al. (2001) auf Grundlage der Benthosfaunenanalyse beschrieben wurde.

Grüne photoautotrophe Schwefelbakterien (*Chlorobiaceen*), welche die „photic zone anoxia“ zum Zeitpunkt der Ablagerung belegen, sind in allen Proben durch Arylisoprenoide nachgewiesen. Die Arylisoprenoid-Konzentration korreliert mit den  $\delta^{13}C_{\text{org}}$ -Werten. Dieses zeigt, dass die Konzentration der Arylisoprenoide ein Maß für Intensität und Einfluss des  $CO_2$ -Recyclings auf das  $\delta^{13}C_{\text{org}}$ -Signal ist.

Neben sulfatreduzierenden Bakterien ließen sich erstmals durch langkettige Isoprenoide (i- $C_{22}$ , i- $C_{23}$ , PMI und Squalan) methanogene Archaeobakterien im Posidonienschiefer von Südwestdeutschland belegen. Diesem Nachweis zufolge wurde organisches Material im Anschluss an die bakterielle Sulfatreduktion weiter abgebaut. Das Zusammenwirken methanoxidierender und sulfatreduzierender Bakterien im Bereich der anaeroben Methanoxidations-Zone führte zu einer Zunahme der Alkalinität im Porenwasser, die eine Karbonatfällung begünstigte. Bei der frühdiagenetischen Kalkbildung des Unteren Steins reagiert das leichte  $CO_2$  mit den im Porenwasser gelösten Kalziumionen. Dieser Vorgang ist in den extrem leichten  $\delta^{13}C_{\text{Karb}}$ -Werten von bis zu -11 ‰ der Karbonatbank bei einer gleichzeitigen  $\delta^{13}C_{\text{org}}$ -Erhöhung von 1,5 - 2,0 ‰ des nach Methanogenese verbleibenden residualen organischen Materials erkennbar.

Erkenntnisse über die Alkalinität des Porenwassers in den Sedimenten des Posidonienschiefers können über die Biomarker Trisnorneohopan und die Diasterane gewonnen werden. Das Diasteran/Steran- und das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis im Posidonienschiefer werden primär durch die Ba-

lance zwischen pH und Redoxpotential des Porenwassers während der frühen Diagenese bestimmt. Die niedrigen Diasteran/Steran-Verhältnisse im Bereich der Karbonatbank Unterer Stein lassen sich besser durch Veränderungen der Redoxbedingungen (Anstieg der Alkalinität) als durch einen Wechsel im Karbonatgehalt erklären.

Die hohe molekular-geochemische Datendichte lieferte, zusammen mit der interdisziplinären Kombination anderer Arbeitsansätze, ein Maximum an Informationen. Dadurch konnten sowohl verlässliche Aussagen über Paläomilieu-faktoren wie Redoxbedingungen und Salinität als auch über die primäre Zusammensetzung des organischen Materials erzielt werden. Trotzdem hat sich gezeigt, dass nur wenige molekulare Organofaziesindikatoren mit den faunistischen Befunden korrelierbar sind. Dies spiegelt die unterschiedliche Repräsentanz beider Ansätze im Hinblick auf die abgebildete Zeitdauer der erfassten Prozesse wider. Molekular- und isotopen-geochemische Indikatoren integrieren auf der Skalenebene von hunderten und zeh-

tausenden von Jahren, faunistische Indikatoren bilden im Posidonienschiefer vornehmlich Kurzzeitereignisse ab. Weiterhin sind faunistische Indikatoren ungeeignet, mikrobielle Prozesse abzubilden, die für molekular-geochemische Befunde von hoher Bedeutung sind.

In Zukunft könnten für bestimmte Fragestellungen gezielt weiterführende molekular-geochemische Untersuchungen an einzelnen Proben durchgeführt werden. Von Bedeutung wäre beispielsweise eine genauere Auskunft über die Isotopenzusammensetzung einzelner organischer Komponenten durch die IRM-GC-MS-Analytik, wie z.B. die der Arylisoprenoide und des PMI. Dieses Verfahren erlaubt einen tieferen Einblick in den Paläo-Kohlenstoffkreislauf des Posidonienschiefer-Meeres.

Eine spezifische Tonmineral-Analyse wäre geeignet, die Säurekapazität von Tonmineralen und deren Einfluss auf das Diasteran/Steran- und das Ts/(Ts + Tm)-Verhältnis zu klären.

## 6 Literaturverzeichnis

---

- ALBRECHT, P., VANDENBROUCKE, M. & MANDENQUE, M. (1976) Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 791-799; Oxford.
- AQUINO NETO, F. R., TRIGUIS, J., AZEVEDO, D. A., RODRIGUES, R. & SIMONEIT, B. R. T. (1992) Organic geochemistry of geographically unrelated Tasmanites. *Organic Geochemistry*, **18**, 791-803; Oxford.
- ARTHUR, M. A., DEAN, W. E. & PRATT, L. M. (1988) Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary. *Nature*, **335**, 714-717; London.
- BARBE, A., GRIMALT, J. O., PUEYO, J. J. & ALBAIGES, J. (1990) Characterization of model evaporitic environments through study of lipid components. In: *Advances in Organic Geochemistry 1989*, B. DURAND & F. BEHAR (Hrsg.), *Organic Geochemistry*, **16**, 815-828; Oxford.
- BAUER, W. (1991) Zur Beziehung von Lithofazies und Organofazies im Posidonienschiefer (Lias epsilon) SW-Deutschlands aufgrund organisch-geochemischer und organisch-petrologischer Untersuchungen. - unveröffentl. Diplomarbeit, 112 S. Rheinisch-Westfälischen Hochschule; Aachen.
- BERGER, W. H. (1989) Global maps of ocean productivity. In: W. H. BERGER, V. S. SMETACEK & G. WEFER (Hrsg.) *Productivity of the ocean: Present and past*, **44**, *Life Sciences Research Reports*, 429-456, Wiley; Chichester.
- BERNER, R. A. (1970) Sedimentary pyrit formation. *American Journal of Science*, **268**, 1-23; New Haven.
- BERNER, R. A. (1982) Burial of organic carbon and pyrit sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science*, **282**, 451-473; New Haven.
- BERNER, R. A. (1984) Sedimentary pyrit formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 605-615; Oxford.
- BERNER, R. A. (1991) A model for atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **291**, 339-376; New Haven.
- BERNER, R. A. (1992) Palaeo-CO<sub>2</sub> and climate. *Nature*, **358**, 114; London.
- BERNER, R. A. (1994) 3 Geocarb II: A revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, **294**, 56-91; New Haven.
- BERNER, R. A. & RAISWELL, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 855-862; Oxford.
- BERNER, R. A. & RAISWELL, R. (1985) Pyrit formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, **285**, 710-724; New Haven.
- BESAIRIE, H. & COLLIGNON, M. (1972) Géologie de Madagascar; I: Les Terrains Sédimentaires. *Annales Géologiques de Madagascar*, **35**, 463 S.; Tananarivo.
- BESSEREAU, G., GUILLOCHEAU, F. & HUC, A. Y. (1995) Source rock occurrence in a sequence stratigraphic framework; the example of the Lias of the Paris Basin. In: A.-Y. HUC (Hrsg.) *Paleogeography, paleoclimate, and source rocks*, *AAPG Studies in Geology*, **40**, 273-301, American Association of Petroleum Geologists; Tulsa.
- BISSERET, P., ZUNDEL, M. & ROHMER, M. (1985) Prokaryotic triterpenoids 2.2β-methylhopanoids from *Methylobacterium organophilum* and *Nostoc muscorum*, a new series of prokaryotic triterpenoids. *European Journal of Biochemistry*, **150**, 29-34; Oxford.
- BLAKEY, R. C. (2001) Global Plate Tectonics and Paleogeography - Plate Tectonics and Continental Drift: Regional Paleogeographic Views of Earth History, <http://vishnu.glg.nau.edu/rcb/>.
- BLUMER, M., GUILLARD, R. R. L. & CHASE, T. (1971) Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, **8**, 183-189; Berlin.
- BOETIUS, A., RAVENSCHLAG, K., SCHUBERT, C. J., RICKERT, D., WIDDEL, F., GIESEKE, A., AMANN, R., JØRGENSEN, B. B., WITTE, U. & PFANNKUCHE, O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, **407**, 623-626; London.
- BOON, J. J., RIJSTRA, W. I. C., DE LANGE, F., DE LEEUW, J. W., YOSHIOKA, M. & SHIMIZU, Y. (1979) Black Sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Organic Geochemistry*, **277**, 125-127; Oxford.
- BRASSELL, S. C., EGLINTON, G. & MAXWELL, J. R. (1983) The geochemistry of the plant terpenoids. *Biochemical Society Transactions*, **11**, 575-586; London.
- BRAY, E. E. & EVANS, E. D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**, 2-15; Oxford.
- BRUMSACK, H. J. (1991) Inorganic geochemistry in the German 'Posidonienschiefer'. In: R. V. TYSON & T. H. PEARSON (Hrsg.) *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Geological Society Special Publications, **58**, 353-362; London.
- CALVERT, S. E., BUSTIN, R. M. & PEDERSEN, T. (1992)

- Lack of evidence for enhanced preservation of sedimentary organic matter in the oxygen minimum of the Gulf of California. *Geology*, **20**, 757-760; Boulder.
- CALVERT, S. E., KARLIN, R. E., TOOLIN, L. J., DONAHUE, D. J., SOUTHON, J. R. & VOGEL, J. S. (1991) Low organic carbon accumulation rates in Black Sea sediments. *Nature*, **350**, 692-695; London.
- CASTANIER, S., LE MÉTAYER-LEVREL, G. & PERTHUISOT, J.-P. (2000) Bacterial roles in the precipitation of carbonate minerals. In: R. E. RIDING & S. M. AWRAMIK (Hrsg.) *Microbial Sediments*, 32-39, Springer; Berlin, Heidelberg.
- CERLING, T. H. (1991) Carbon dioxide in the atmosphere: Evidence from cenozoic and mesozoic paleosols. *American Journal of Science*, **291**, 377-400; New Haven.
- CHEN, N., BIANCHI, T. S., MCKEE, B. A. & BLAND, E. A. (2001) Historical trends of hypoxia on the Louisiana shelf: application of pigments as biomarkers. *Organic Geochemistry*, **32**, 543-561; Oxford.
- CLIFFORD, D. J., CLAYTON, J. L. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1998) 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin. In: B. HORSFIELD, M. RADKE, R. G. SCHAEFER & H. WILKES (Hrsg.) *Advances in Organic Geochemistry 1997, Proceedings of the 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, The Netherlands, 22-26 September 1997*, *Organic Geochemistry*, **29**, 1253-1267; Oxford.
- CONNAN, J., BOUROLLEC, J., DESSERT, D. & ALBRECHT, P. (1985) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala; a molecular approach. In: D. LEYTHAEUSER & J. RULLKÖTTER (Hrsg.) *Advances in organic geochemistry*, 1985, *Organic Geochemistry*, **10**, 29-50; Oxford.
- DANDO, P. R., AUSTEN, M. C., BURKE, R. J., KENDALL, M. A., KENNICUTT, M. C., JUDD, A. G., MOORE, D. C., O'HARA, S. C. M., SCHMALJOHANN, R. & SOTHWARD, A. J. (1991) Ecology of a North Sea Pockmark with an active methane seep. *Marine Ecology Progress Series*, **70**, 49-63.
- DEAN, W. E. & ARTHUR, M. A. (1989) Iron-Sulfur-Carbon relationships in organic-carbon-rich Sequences I: Cretaceous Western Interior Seaway. *American Journal of Science*, **289**, 708-743; New Haven.
- DEAN, W. E., ARTHUR, M. A. & CLAYPOOL, G. E. (1986) Depletion of  $^{13}\text{C}$  in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal? *Marine Geology*, **70**, 119-157; Amsterdam.
- DEMAISON, G. J. & MOORE, G. T. (1980) Anoxic environments and oil source bed genesis. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **64**, 1179-1209; Tulsa.
- DIDYK, B., SIMONEIT, B. R. T., BRASSELL, S. C. & EGLINTON, G. (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**, 216-222; London.
- EGLINTON, G., GONZALEZ, A. G., HAMILTON, R. J. & RAPHAEL, R. A. (1962) Hydrocarbon constituents of wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. *Phytochemistry*, **1**, 89-102.
- EGLINTON, G., SCOTT, P. M., BESKY, T., BURLINGAME, A. L. & CALVIN, M. (1964) Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, **145**, 263-264; New Haven.
- EGLINTON, G. & CALVIN, M. (1967) Chemical fossils. *Scientific American*, **261**, 32-41.
- EGLINTON, G. & HAMILTON, R. J. (1967) Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**, 1322-1335; New Haven.
- ELVERT, M., SUESS, E. & WHITICAR, M. J. (1999) Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated  $\text{C}_{20}$  and  $\text{C}_{25}$  irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften*, **86**, 295-300.
- ENSMINGER, A., VAN-DORSELAER, A., SPYCKERELLE, C., ALBRECHT, P. & OURISSON, G. (1974) Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers; origin and significance. In: B. P. TISSOT & F. BIENNE. (Hrsg.) *Advances in Organic Geochemistry 1973*, 245-260, Éditions Technip; Paris.
- ESPITALIÉ, J., LA PORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LE PLAT, P., PAULET, J. & BOUTEFEU, A. (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **32**, 23-42; Rueil-Malmaison.
- ESPITALIÉ, J., MAXWELL, J. R., CHANET, Y. & MARQUIS, F. (1988) Aspects of hydrocarbon migration in the Mesozoic in the Paris Basin as deduced from an organic geochemical survey. *Organic Geochemistry*, **13**, 467-481; Oxford.
- FARRIMOND, P., EGLINTON, G., BRASSELL, C. & JENKYN, H. C. (1989) Toarcian anoxic event in Europe: an organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology*, **6**, 136-147; Surrey (UK).
- FARRIMOND, P., STODDART, D. P. & JENKYN, H. C. (1994) An organic geochemical profile of the Toarcian anoxic event in northern Italy. *Chemical Geology*, **111**, 17-33; Amsterdam.
- FREEMAN, K. H., WAKEHAM, S. G. & HAYES, M. J. (1994) Predictive isotopic biogeochemistry: Hydrocarbons from anoxic marine basins. *Organic Geochemistry*, **21**, 629-644; Oxford.
- FRIMMEL, A. (1998) Hochauflösende Untersuchungen von Biomarkern und stabilen Kohlenstoffisotopen des Posidonienschiefer (Lias  $\epsilon$ ) in SW-Deutschland. - un-

- veröffentl. Diplomarbeit Universität Tübingen, 151 S.; Tübingen.
- GAUDANT, J., RAKUS, M. & STRANIK, Z. (1972) *Leptolepis* (poisson teleosteen) dans le Toarcien de la Dorsale tunisienne. *Notes de Service Géologiques*, **38**, 5-19; Tunis.
- GOOSSENS, H., DE LEEUW, J. W., SCHENCK, P. A. & BRASSEL, S. C. (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, **312**, 440-442; London.
- GOTH, D., DE LEEUW, J. W., PÜTTMANN, W. & TEGELAAR, E. W. (1988) Origin of Messel Oil Shale kerogen. *Nature*, **336**, 759-761; London.
- DE GRACIANSKY, P. C., DARDEAU, G., DOMMERGUES, J. L., DURET, C., MARCHAND, D., DUMONT, T., HESSELBO, S. P., JACQUIN, T., GOGGIN, V., MEISTER, C., MOUTERDE, R., REY, J. & VAIL, P. R. (1998) Ammonite biostratigraphic correlation and Early Jurassic sequence stratigraphy in France; comparisons with some U.K. sections. In: P.-C. DE GRACIANSKY, J. HARDENBOL, T. JACQUIN & P. R. VAIL (Hrsg.) *Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy of European basins. SEPM Special publications*, **60**, 583-622; Tulsa.
- GRANTHAM, P. J. & WAKEFIELD, L. L. (1988) Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry*, **12**, 61-73; Oxford.
- GREENWOOD, P. F., AROURI, K. R. & GEORGE, S. C. (2000) Tricyclic terpenoid composition of *Tasmanites* kerogen as determined by pyrolysis GC-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1249-1263; Oxford.
- GRICE, K., SCHAEFFER, P., SCHWARK, L. & MAXWELL, J. R. (1996b) Molecular indicators of Palaeoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids. *Organic Geochemistry*, **25**, 131-147; Oxford.
- GRÖSCHKE, M., HILLERBRANDT, A., PRINZ, P., QUINZIO, L. A. & WILKE, H.-G. (1989) Marine mesozoic palaeogeography in northern Chile between 21° - 26°S. In: H. BAHLBURG, C. BREITKREUZ & P. GIESE (Hrsg.) *The Southern Central Andes, 17, Lecture Notes of Earth Sciences*, 105-117, Springer, Berlin.
- GUÉX, J. (1973) Aperçu biostratigraphique sur le Toarcien inférieur du Moyen-Atlas marocain et discussion sur la zonation de ce sous-étage dans les séries méditerranéennes. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **66**, 493-523; Basel.
- HALL, R. L. (1984) Lithostratigraphy and biostratigraphy of the Fernie Formation (Jurassic) in the Southern Canadian Rocky Mountains. In: D. R. SCOTT & D. J. GLASS (Hrsg.) *The Mesozoic of Middle North America, Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir*, **9**, 233-247; Calgary.
- HALLAM, A. (1967) An environmental study of the Upper Domerian and Lower Toarcian in Great Britain. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B* (**778/252**), 393-445; London.
- HALLAM, A. (1981) A revised sea-level curve for the early Jurassic. *Journal of the Geological Society*, **138**, 735-743; London.
- HALLAM, A. (1988) A reevaluation of jurassic eustasy in the light of new data and a revised Exxon curve. In: C. K. WILGUS, B. S. HASTINGS, H. POSAMENTIER, J. V. WAGONER, C. A. ROSS & C. G. S. C. KENDALL (Hrsg.) *Sea-Level Changes - An Integrated Approach., SEPM Special Publications*, **42**, 261-273; Tulsa.
- HALLAM, A. (1992) Phanerozoic sea-level changes. *Perspectives in paleobiology and earth history series*, 266 S.; New York.
- HALLAM, A. (2001) A review of the broad pattern of Jurassic sea-level changes and their possible causes in the light of current knowledge. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **167**, 23-37; Amsterdam.
- HANSON, R. S. & HANSON, T. E. (1996) Methanotrophic Bacteria. *Microbiological Reviews*, **60**, 439-471; Washington, DC.
- HAQ, B. U., HARDENBOL, J. & VAIL, P. R. (1988) Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea-level change. In: C. K. WILGUS, B. S. HASTINGS, H. POSAMENTIER, J. V. WAGONER, C. A. ROSS & C. G. S. C. KENDALL (Hrsg.) *Sea-Level Changes - An Integrated Approach., SEPM Special Publications*, **42**, 71-108; Tulsa.
- HARTGERS, W. A., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., KOOPMANS, M. P. & DE LEEUW, J. W. (1993) Sedimentary evidence for the occurrence of diaromatic carotenoid with an unprecedented aromatic substitution pattern. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, **23**, 1715-1716; London.
- HARTGERS, W. A., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., REQUEJO, A. G., ALLAN, J., HAYES, J. M., LING, Y., XIE, T.-M., PRIMACK, J. & DE LEEUW, J. W. (1994c) A molecular and carbon isotopic study toward the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. In: TELNÆS, N., VAN GRAAS, G. ØYGARD, K. (Hrsg.) *Advances in Organic Geochemistry 1993, Organic Geochemistry*, **22**, 703-725; Oxford
- HAUFF, B. (1921) Untersuchungen der Fossilfundstätte von Holzmaden im Posidonienschiefer des Oberen Lias Württembergs. *Palaeontographica*, **64**, 1-42; Stuttgart.
- TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., RULLKÖTTER, J. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1987) Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, **330**, 641-643; London.
- TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W. & SCHENCK, P. A.

- (1985) Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2181-2191; Oxford.
- TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., SCHENK, P. A., PALMER, S. E. & ZUMBERG, J. (1988) Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: A. J. FLEET, K. KELTS & M. R. TALBOT (Hrsg.) *Lacustrine Petroleum Source Rocks, Geological Society Special Publication*, **40**, 123-130., Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- HAY, W. W., DECONTO, R. M. & WOLD, C. N. (1997) Climate: Is the past the key to the future. *Geologische Rundschau*, **86**, 471-491; Stuttgart
- HEATH, G. R., MOORE, T. C. & DAUPHIN, J. P. (1977) Organic carbon in deep-sea sediments. In: N. R. ANDERSON & A. MALAHOFF (Hrsg.) *Fate of Fossil Fuel CO<sub>2</sub> in the Oceans*, 605-625, Plenum Press; New York.
- HEMLEBEN, C. & ROSCHER, B. (1980) Untersuchungen zur Genese des Posidonienschiefers (Unter Toarcium) in SW-Deutschland: Stratigraphische, paläontologische und sedimentologische Ergebnisse. 38 S., - *unveröffentl. BEB Bericht*; Universität Tübingen.
- DE LAS HERAS, F. X. C., GRIMALT, J. O., LOPEZ, J. F., ALBAIGES, L., SINNINGHE DAMSÉ, J. S., SCHOUTEN, S. & DE LEEUW, J. W. (1997) Free and sulphurized hopanoids and highly branched isoprenoids in immature lacustrine oil shales. *Organic Geochemistry*, **27**, 41-64; Oxford.
- HESELBO, S. P., GRÖCKE, D. R., JENKYN, H. C., BJERRUM, C. J., FARRIMOND, P., BELL, H. S. M. & GREEN, O. R. (2000) Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature*, **406**, 392-395; London.
- HINRICHS, K.-U., HAYES, J. M., SYLVA, S. P., BREWER, P. G. & DE LONG, E. F. (1999a) Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, **398**, 802-805; London.
- HOEHLER, T. M., ALPERIN, M. J., ALBERT, D. B. & MARTENS, C. S. (1994) Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles*, **8**, 451-463; Washington, DC.
- HOLLANDER, D. J., BESSEREAU, G., BELIN, S., HUC, A. Y. & HOUZAY, J. P. (1991) Organic matter in the early Toarcian shales, Paris Basin, France: A response to environmental changes. *Revue de l'institut Français du Pétrole*, **46**, 543-562; Reuil-Malmaison.
- HOLZER, G., ORO, J. & TORNABENE, T. G. (1979) Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic. *Journal for Chromatography*, **186**, 795-809; Amsterdam.
- HUANG, W. Y. & MEINSCHEN, W. G. (1997) Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 739-745; Oxford.
- HUNT, J. M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. Auflage, 743 S., Freeman & Company; New York.
- IRWIN, H., CURTIS, C. & COLEMAN, M. (1977) Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, **269**, 209-213; London.
- IVERSEN, N. & JØRGENSEN, B. B. (1985) Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattekat and Skagerrak (Denmark). *Limnology and Oceanography*, **30**, 944-955; Ann Arbor, MI.
- JENKYN, H. C. (1985) The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic event in Europe: comparisons and contrasts. *Geologische Rundschau*, **74**, 505-518; Stuttgart.
- JENKYN, H. C. (1988) The early Toarcian (Jurassic) event: stratigraphy, sedimentary, and geochemical evidence. *American Journal of Science*, **288**, 101-151; New Haven.
- JENKYN, H. C. & CLAYTON, C. J. (1986) Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology*, **33**, 87-106; Oxford.
- JENKYN, H. C. & CLAYTON, C. J. (1997) Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event. *Sedimentology*, **44**, 687-706; Oxford.
- JENKYN, H. C., GRÖCKE, D. R. & HESSELBO, S. P. (2001) Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, **16**, 1-11; Washington, DC.
- JENKYN, H. C., SARTI, M., MASEFTI, D. & HOWARTH, M. K. (1985) Ammonites and stratigraphy of Lower Jurassic black shales and pelagic limestones from the Belluno Trough, Southern Alps, Italy. *Eclogae Geologicae Helveticae*, **78**, 299-311; Basel.
- JØRGENSEN, B. B. (1977) Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Marine Biology*, **41**, 7-17.
- JØRGENSEN, B. B. (2000) Bacteria and Marine Biogeochemistry. In: H. D. SCHULZ & M. ZABEL (Hrsg.) *Marine Geochemistry*, 173-207; Springer, Berlin.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E. (1997) The depositional environment of Jurassic organic-rich sedimentary rocks in NW Europe. A biomarker approach. *Geologica Ultraiectina*, **153**, 248 S.; Utrecht.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1997) Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry*, **27**,

- 371-397; Oxford.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E., SCHOUTEN, S., DE LEEUW, J. W. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1997b) A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kerogen pyrolysates of the Kimmeridge Clay Formation: Palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry*, **27**, 399-422; Oxford.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E., KÖSTER, J. VAN DER GAAST, S. J., DEKKER, M., DE LEEUW, J. W. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1998a) The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2923-2929; Oxford.
- KAUFMANN, E. G. (1978) Benthic environments and paleoecology of the Posidonienschiefer (Toarcian). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, **157**, 18-36; Stuttgart.
- KAUFMANN, E. G. (1981) Ecological reappraisal of the German Posidonienschiefer (Toarcian) and the stagnant basin model. In: J. B. GRAY, A. T. BOUCOT & W. B. N. BERRY (Hrsg.) *Communities of the Past*, 311-338; Stroudsburg (Hutchinson Rose).
- KELLER, T. & WILDE, V. (2000) Ein Koniferenrest aus dem Posidonienschiefer des Unteren Juras (Schwarzer Jura, Unter-Toarcium) von Süddeutschland. *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde - Serie B*, **282**, 17 S.; Stuttgart.
- KILLOPS, S. D. & KILLOPS, V. J. (1993) *An introduction to organic geochemistry*. 265 S., Wiley & Sons; New York.
- KIRK, D. N. & SHAW, P. M. (1975) Backbone rearrangements of steroidal 5-enes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I*, **725**, 2284-2294; London.
- KOHNEN, M. E. L., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & DE LEEUW, J. W. (1991) Biases from natural sulphurization in palaeoenvironmental reconstruction based on hydrocarbon biomarker distributions. *Nature*, **349**, 775-778; London.
- KOOPMANS, M. P., KÖSTER, J., VAN KAAM-PETERS, H. M. E., KENIG, F., SCHOUTEN, S., HARTGERS, W. A., DE LEEUW, J. W. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1996a) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4467-4496; Oxford.
- KOOPMANS, M. P., SCHOUTEN, S., KOHNEN, M. E. L. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1996b) Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4873-4876; Oxford.
- KÖSTER, J., VAN KAAM-PETERS, H. M. E., KOOPMANS, M. P., DE LEEUW, J. W. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1997) Sulphurisation of homohopanooids: Effects on carbon number distribution specification, and 22S/22R epimer ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2431-2452; Oxford.
- KÖSTER, M. (1993) Mikrobielle Aktivität an Grenzflächen. In: L.-A. MEYER-REIL & M. KÖSTER (Hrsg.) *Mikrobiologie des Meeres*, 82-116., Gustav Fischer Verlag; Jena.
- KULM, L. D. & SUESS, E. (1990) Relationship between carbonate deposits and fluid venting: Oregon accretionary prism. *Journal of Geophysical Research*, **95**, 8899-8915; Washington, DC.
- KÜSPERT, W. (1977) Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Karbonaten aus Lias delta bis Dogger alpha Südwestdeutschlands. Diplomarbeit, Universität Tübingen, 83 S.; Tübingen.
- KÜSPERT, W. (1982) Environmental changes during oil-shale deposition as deduced from stable isotope ratios. In: G. EINSELE & A. SEILACHER (Hrsg.) *Cyclic and event stratification*, 482-501. Springer; Berlin.
- KÜSPERT, W. (1983) Faziestypen des Posidonienschiefers (Toarcium, Süddeutschland)-Eine isotopengeologische, organisch-chemische und petrographische Studie. Dissertation, Universität Tübingen, 232 S.; Tübingen.
- LANGFORD, F. F. & BLANC-VALLERON, M. (1990) Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **74**, 799-804; Tulsa.
- LARGEAU, C., DERENNE, S., CASADEVALL, E., KADOURI, A. & SELIER, N. (1986) Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of Torbanite. *Organic Geochemistry*, **10**, 1023-1032; Oxford.
- LAWLOR, D. W. (2001) Photosynthesis. 3. Auflage, 386 S., BIOS Scientific; Oxford.
- DE LEEUW, J. W., FREWIN, N. L., BERGEN, P. F. V., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & COLLINSON, M. E. (1995) Organic carbon as palaeoenvironmental indicator in the marine realm. In: D. W. BOSENCE & P. A. ALLISON (Hrsg.) *Marine Palaeoenvironmental Analysis from Fossils*, *Geological Society Special Publication*, **83**, 43-71; London.
- DE LEEUW, J. W. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1990) Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of palaeosalinity. In: W. ORR & C. M. WHITE (Hrsg.) *Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems*, *ACS Symposium Serie*, **429**, 417-443, American Chemical Society; Washington.
- LI, M., LARTER, E. R., TAYLOR, P., JONES, D. M., BOWLER, B. & BJOROY, M. (1995) Biomarkers or biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Organic Geochemistry*, **23**, 159-167; Oxford.
- LIAAEN-JENSEN, S. (1978a) Chemistry of carotenoid pig-

- ments. In: R. K. CLAYTON & W. R. SISTROM (Hrsg.) *The Photosynthetic Bacteria*, 233-247, Plenum Press; New York.
- LIAAEN-JENSEN, S. (1978b) Marine carotenoids. In: D. J. FAULKNER & W. H. FENICAL (Hrsg.) *Marine Natural Products*, 1-73, Academic Press; New York.
- LITTKER, R., BAKER, D. R., LEYTHAEUSER, D. & RULLKÖTTER, J. (1991b) Keys to the depositional history of the Posidonia Shale (Toarcian) in the Hills Syncline, northern Germany. In: R. V. TYSON & T. H. PEARSON (Hrsg.) *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia, Geological Society Special Publications*, **58**, 311-333, London.
- LITTKER, R., KLUSMANN, U., KROOS, B. & LEYTHAEUSER, D. (1991c) Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3369-3378; Oxford.
- LITTKER, R., ROTZAL, H., LEYTHAEUSER, D. & BAKER, D. (1991a) Lower Toarcian Posidonia Shale in Southern Germany (Schwäbische Alb). *Erdöl & Kohle-Erdgas-Petrochemie/Hydrocarbon Technology*, **44**, 407-414; Hamburg.
- LOH, H., MAUL, B., PRAUSS, M. & RIEGEL, W. (1986) Primary production, maceral formation and carbonate species in the Posidonia Shale of NW Germany. *Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Instituts Hamburg, Sonderband*, **60**, 397-421; Hamburg.
- MACKENZIE, A. S., BRASSEL, S. C., EGLINTON, G. & MAXWELL, J. R. (1982a) Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science*, **217**, 491-504; Washington D.C.
- MAGGON, L. B. & CLAYPOOL, G. E. (1984) The Kingak Shale of northern Alaska - Regional variations in organic geochemical properties and petroleum source rock quality. *Organic Geochemistry*, **13**, 109-119; Oxford.
- MCÉLWAIN, J. C. & CHALONER, W. (1996) The fossil cuticle as a skeletal record of environmental change. *Palaios*, **11**, 376-388; Tulsa.
- MCKIRDY, D. M., KANSTLER, A. M., EMMETT, J. K. & ALDRIDGE, A. K. (1984) Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the eastern Officer Basin. In: J. G. PALACAS (Hrsg.) *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks, AAPG Studies in Geology*, **18**, 1-13, The American Association of Petroleum Geologists; Tulsa.
- MOLDOWAN, J. M., DAHL, J., FAGO, F. J., SHETTY, R., WATT, D. S., JACOBSON, S. R., HUIZINGA, B. J., MCCAFFREY, M. A. & SUMMONS, R. S. (1995) Correlation of biomarkers with geologic age. In: J. O. GRIMALT & C. DORRONSORO (Hrsg.) *Organic Geochemistry: Developments and application to energy, climate, environment and human history*, Selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry Donostia-San Sebastián, The Basque Country. Spain. 4th-8th September 1995, 418-420.
- MOLDOWAN, J. M., DAHL, J., JACOBSON, S. R., HUIZINGA, B. J., FAGO, F. J., SHETTY, R., WATT, D. S. & PETERS, K. E. (1996) Chemostratigraphic reconstruction of biofacies: Molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors. *Geology*, **24**, 159-162; Boulder.
- MOLDOWAN, J. M., FAGO, F. J., CARLSON, R. M. K., YOUNG, D. C., DUYNE, G. V., CLARDY, J., SCHOELL, M., PILLINGER, C. T. & WATT, D. S. (1991) Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3333-3353; Oxford.
- MOLDOWAN, J. M., LEE, C. Y., SUNDARARAMAN, P., SALVATORI, T., ALAJBEG, A., GJUKIC, B., DEMAISON, G. J., SLOUGUI, N. E. & WATT, D. S. (1992) Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: J. M. MOLDOWAN, P. ALBRECHT & R. P. PHILIP (Hrsg.) *Biological markers in sediments and petroleum; a tribute to Wolfgang K. Seifert*, 370-401, Prentice Hall; New Jersey.
- MOLDOWAN, J. M., SUNDARARAMAN, P. & SCHOELL, M. (1986) Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, **10**, 915-926; Oxford.
- NIP, M., TEGELAAR, E. W., BRINKHUS, H., DE LEEUW, J. W., SCHENCK, P. A. & HOLLOWAY, P. J. (1986) Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Organic Geochemistry*, **10**, 769-778; Oxford.
- O'BRIEN, N. R. (1990) Significance of lamination in Toarcian (Lower Jurassic) shales from Yorkshire, Great Britain. *Sedimentary Geology*, **67**, 25-34; Amsterdam.
- O'BRIEN, N. R. & SLATT, R. M. (1990) Argillaceous rock atlas. 141 S., Springer; Berlin.
- OSCHMANN, W. (1991b) Anaerobic-poikiloaerobic-aerobic: a new facies zonation for modern and ancient neritic redox facies. In: G. EINSELE, A. SEILACHER & W. RICKEN (Hrsg.) *Cycles and events in stratigraphy*, 565-571, Springer; Berlin.
- OSCHMANN, W. (1994a) Adaptive pathways of benthic organisms in marine oxygen-controlled environments (Hrsg.) *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, **191**, 393-444; Stuttgart.
- OSCHMANN, W. (1995) The Posidonia Shales (Toarc, Lower Jurassic) in SW-Germany. *Europal*, **8**, 44-57; Lyon.
- OURISSON, V. G. & ALBRECHT, P. (1992) Hopanoids. I. Hopanoids: The most abundant natural products on earth. *Accounts in Chemical Research*, **25**, 398-402; Easton.

- OURISSON, V. G., ALBRECHT, P. & ROHMER, M. (1982) Predictive microbial biochemistry, from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences*, **7**, 236-239; London.
- OURISSON, V. G., ALBRECHT, P. & ROHMER, M. (1979) The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, **51**, 709-729.
- OURISSON, V. G., ALBRECHT, P. & ROHMER, M. (1984) Der mikrobielle Ursprung fossiler Brennstoffe. *Spektrum der Wissenschaft*, **10**, 54-64; Weinheim.
- OURISSON, V. G. & ROHMER, M. (1992) Hapanoids. 2: Biohopanoids: A novel class of bacterial lipids. *Accounts in Chemical Research*, **25**, 403-408; Easton.
- PALACAS, J. G., ANDERS, D. E. & KING, J. D. (1984) South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks in petroleum. In: J. G. PALACAS (Hrsg.) *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*, AAPG Studies in Geology, **18**, 71-96. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa.
- PANCOST, R. D., HOPMANS, E. C., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & THE MEDINAUT SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY (2001) Archaeal lipids in Mediterranean Cold Seeps: Molecular proxies for anaerobic methane oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1611-1627; Oxford.
- PANCOST, R. D., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., DE LINST, S., VAN DER MAAREL, M. J., GOTTSCHAL, J. C. & THE MEDINAUT SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY (2000) Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **66**, 1126-1132; Washington, DC.
- PARRISH, J. T. (1993) Climate of the Supercontinent Pangaea. *Journal of Geology*, **101**, 215-233; Chicago.
- PARRISH, J. T. & CURTIS, R. L. (1982) Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **40**, 31-66; Amsterdam.
- PATTERSON, G. W. (1971) The distribution of sterols in algae. *Lipids*, **6**, 120-127; Champaign, IL.
- PAULL, C. K., CHANTON, J. P., NEUMANN, A. C., COSTON, J. A., MARTENS, C. S. & SHOWERS, W. (1992) Indicators of methane-derived carbonates and Chemosynthetic organic carbon deposits: examples from the Florida escarpment. *Palaios*, **7**, 361-375; Tulsa.
- PECKMANN, J., THIEL, V., MICHAELIS, W., CLARI, P., GAILLARD, C., MARTIRE, L. & REITNER, J. (1999a) Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): Microbially induced, authigenic carbonates. *International Journal of Earth Sciences*, **88**, 60-75; Springer, Berlin.
- PEDERSEN, T. F. & CALVERT, S. E. (1990) Anoxia versus productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **74**, 454-466; Tulsa.
- PEISELER, B. & ROHMER, M. (1991) Prokaryotic triterpenoids. (22R, 32R)-34,35-Dinorbacteriohopane-32,33-diols from *Acetobacter acetii* ssp. *xylinum*: New bacteriohopane derivatives with shortened side-chain. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I*, 2449-2453; London.
- PETERS, K. E. (1986) Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **70**, 318-329; Tulsa.
- PETERS, K. E. & MOLDOWAN, J. M. (1993) The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. 363 S., Prentice Hall; New Jersey.
- PETERS, K. E. & MOLDOWAN, M. J. (1991) Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, **17**, 47-61; Oxford.
- PFENNIG, N. (1989) Ecology of phototrophic purple and green sulfur bacteria. In: H. G. SCHLEGEL & B. BOWIE (Hrsg.) *Autotrophic Bacteria, Series in Contemporary Bioscience*, 97-116, Springer; Berlin.
- POMPECKJ, J. F. (1901) Die Juraablagerung zwischen Regensburg und Regenstauf. *Geognostisches Jahreshft*, **14**, 139-220; München.
- POWELL, T. G. & MCKIRDY, D. M. (1973) Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, **243**, 37-39; London.
- PRAHL, F. G. & CARPENTER, R. (1979) The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1959-1972; Oxford.
- PRATT, L. M. (1984) Influence of palaeoenvironmental factors on preservation of organic matter in middle Cretaceous Greenhorn Formation, Pueblo Colorado. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **68**, 1146-1159; Tulsa.
- PRAUSS, M., LIGOUIS, B. & LUTERBACHER, H. (1991) Organic matter and palynomorphs in the "Posidonien-schiefer" (Toarcian, Lower Jurassic) of Southern Germany. In: R. V. TYSON & T. H. PEARSON (Hrsg.) *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Geological Society Special Publications, **58**, 335-351, London.
- PRAUSS, M. & RIEGEL, W. (1989) Evidence for phytoplankton associations for causes of black shale formation in epicontinental seas. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte*, **11**, 671-682; Stuttgart.
- QUENSTEDT, F. A. (1843) Das Flözgebirge Württembergs mit besonderer Rücksicht auf den Jura. 558 S., Laupp;

- Tübingen.
- QUENSTEDT, F. A. (1858) Der Jura. 842 S., Laupp; Tübingen.
- RADKE, M., WELTE, D. H. & WILSCH, H. (1980) Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, **52**, 406-411; Washington, DC.
- RAISWELL, R. (1988) Chemical model for the origin of minor limestone-shale cycles by anaerobic methane oxidation. *Geology*, **16**, 641-644; Boulder.
- RAISWELL, R. & BERNER, R. A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, **285**, 710-724; New Haven.
- RAU, G. H., TAKAHASHI, T. & DES MARAIS, D. J. (1989) Latitudinal variations in plankton  $\delta^{13}\text{C}$ : implications for  $\text{CO}_2$  and productivity in past oceans. *Nature*, **341**, 516-518; London.
- REEBURGH, W. S. (1982) A major sink and flux control for methane in sediments: Anaerobic consumption. In: K. A. FANNING & F. T. MANHEIM (Hrsg.) *The dynamic environment*, 203-217. Heath, Lexington, MA.
- REPETA, D. J. (1993) A high resolution historical record of Holocene anoxygenic primary production in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4337-4342; Oxford.
- REVILL, A. T., VOLKMAN, J. K., O'LEARY, T., SUMMONS, R. E., BOREHAM, C. J., BANKS, M. R. & DENWER, K. (1994) Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity and depositional setting of Tasmanite oil shales from Tasmania, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3803-3822; Oxford.
- RHOADS, D. C. & MORSE, J. W. (1971) Evolutionary and ecologic significance to oxygen-deficient marine basins. *Lethaia*, **4**, 413-428; Oslo.
- RIEGEL, W. (1993) Die geologische Bedeutung der Prasynophyten im Paläozoikum. *Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie, Walliser-Festschrift*, **58**, 39-50; Göttingen.
- RIEGRAF, W. (1982) The bituminous Lower Toarcian at the Truc de Balduc near Mende (Département de la Lozère, S-France). In: G. EINSELE & A. SEILACHER (Hrsg.) *Cyclic and Event Stratification*, 506-511, Springer; Berlin.
- RIEGRAF, W. (1985) Mikrofauna, Biostratigraphie und Fazies im Unteren Toarcium Südwestdeutschlands und Vergleiche mit benachbarten Gebieten. *Tübinger Mikropaläontologische Mitteilungen*, **3**, 232 S.; Tübingen.
- RIEGRAF, W., WERNER, G. & LÖRCHER, F. (1984) Der Posidonienschiefer: Biostratigraphie, Fauna und Fazies des südwestdeutschen Untertoarciums (Lias  $\epsilon$ ). 195 S., Enke; Stuttgart.
- RIES-KAUTT, M. & ALBRECHT, P. (1989) Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chemical Geology*, **76**, 143-151; Amsterdam.
- RISATTI, J. B., ROWLAND, S. J., YAN, D. A. & MAXWELL, J. R. (1984) Stereochemical studies of acyclic isoprenoids: XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. *Organic Geochemistry*, **6**, 93-104; Oxford.
- RITGER, S., CARSON, B. & SUESS, E. (1987) Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along Oregon/Washington margin. *Geological Society of America Bulletin*, **98**, 147-156.
- RÖHL, H.-J. (1998) Hochauflösende palökologische und sedimentologische Untersuchungen im Posidonienschiefer von SW-Deutschland. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe A*, **47**, 170 S.; Tübingen.
- RÖHL, H.-J. (2000) TOARCIIUM Datenbank. Institut für Geowissenschaften; Universität Tübingen.
- RÖHL, H.-J. & SCHMID-RÖHL, A. (eingereichtes Manuskript) Lower Toarcian (Upper Liassic) black shales of the Central European Epicontinental Basin: a sequence stratigraphic case study from the SW German Posidonia Shale (Lower Toarcian).
- RÖHL, H.-J., SCHMID-RÖHL, A., OSCHMANN, W., FRIMMEL, A. & SCHWARK, L. (2001) The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **165**, 27-52; Amsterdam.
- ROHMER, M. (1993) The biosynthesis of triterpenoids of the hopane series in the Eubacteria: A mine of new enzyme reactions. *Pure and Applied Chemistry*, **65**, 1293-1298; Oxford.
- ROHMER, M., BISSERET, P. & NEUNLIST, S. (1992) The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: J. M. MOLDOWAN, P. ALBRECHT & R. P. PHILIP (Hrsg.) *Biological markers in sediments and petroleum; a tribute to Wolfgang K. Seifert*, 1-17, Prentice Hall; New Jersey.
- ROHMER, M., BOUVIER-NAVE, P. & OURISSON, G. (1984) Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology*, **130**, 1137-1150; London.
- ROTZAL, H. (1990) Organisch-geochemische und organisch-petrologische Charakterisierung des organischen Materials im Posidonienschiefer (Lias epsilon) der Schwäbischen Alb. unveröffentl. Diplomarbeit, 110 S., Rheinisch-Westfälischen Hochschule; Aachen.
- RUBINSTEIN, I., SIESKIND, O. & ALBRECHT, P. (1975) Rearranged Sterenes in a Shale: Occurrence and Simulated Formation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I*, 1833-1836; London.
- RULLKÖTTER, J. & MARZI, R. (1988) Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry*, **13**,

- 639-645; Oxford.
- SÆLEN, G., TYSON, R. V., TALBOT, M. R. & TELNÆS, N. (1998) Evidence of recycling of isotopically light CO<sub>2</sub> (aq) in stratified black shale basins; contrasts between the Whitby Mudstone and Kimmeridge Clay formations, United Kingdom. *Geology*, **26**, 747-750; Boulder.
- SÆLEN, G., DOYLE, P. & TALBOT, M. R. (1996) Stable-Isotope Analyses of Belemnite Rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: Surface Water Conditions During Deposition of a Marine Black Shale. *Palaios*, **11**, 97-117; Tulsa.
- SÆLEN, G., TELNÆS, N. & RAISWELL, R. (1995) Environmental conditions during deposition of organic-rich sediments in the Whitby Mudstone Formation (Toarcian), England. In: J. O. GRIMALT & C. DORRONSORO (Hrsg.) *Organic Geochemistry: Developments and application to energy, climate, environment and human history*, Selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry Donostia-San Sebastián, The Basque Country. Spain. 4th-8th September 1995, 224-226.
- SÆLEN, G., TYSON, R. V., TELNÆS, N. & TALBOT, M. R. (2000) Contrasting watermass conditions during deposition of the Whitby Mudstone (Lower Jurassic) and Kimmeridge Clay (Upper Jurassic) formations, UK. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **3-4**, 163-196; Amsterdam.
- SAVRDA, C. A. & BOTTJER, D. J. (1987) The exaerobic zone, a new oxygen-deficient marine biofacies. *Nature*, **327**, 54-56; London.
- SAVRDA, C. A., BOTTJER, D. J. & SEILACHER, A. (1991) Redox related benthic events. In: G. EINSELE, A. SEILACHER & W. RICKEN (Hrsg.) *Cycles and events in stratigraphy*, 524-541, Springer; Berlin.
- SAWLOWICZ, Z. (1993) Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, **82**, 148-156; Stuttgart.
- SCALAN, R. S. & SMITH, J. E. (1970) An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**, 611-620; Oxford.
- SCHAEFFER, P., ADAM, P., WEHRUNG, P., BERNASCONI, S. & ALBRECHT, P. (1998) Molecular and isotopic investigation of free and S-bound lipids from an actual meromictic lake (lake Cadagno, Switzerland) *The 18th International Meeting on Organic Geochemistry*, 57-58, Maastricht, Netherlands.
- SCHLANGER, S. O., ARTHUR, M. A., JENKYN, H. C. & SCHOLLE, P. A. (1987) The Cenomanian - Turonian oceanic anoxic event. I. Stratigraphy and distribution of organic-rich beds and marine delta-13-C excursion. In: J. BROOK & A. T. FLEET (Hrsg.) *Marine Petroleum Source Rocks*, Geological Society London, *Special Publications*, **26**, 371-400. Blackwell, London.
- SCHLEGEL, H. G. (1992) *Allgemeine Mikrobiologie*. 7. Auflage, 634 S., Thieme Verlag; Stuttgart.
- SCHMID-RÖHL, A. (1999) Hochauflösende geochemische Untersuchungen im Posidonienschiefer (Lias ε) von SW-Deutschland. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe A*, **48**, 189 S.; Tübingen.
- SCHMID-RÖHL, A., RÖHL, J., OSCHMANN, W. & FRIMMEL, A. (1999) Der Posidonienschiefer (Lias Epsilon) Südwestdeutschlands: hochauflösende geochemische, palökologische und sedimentologische Untersuchungen. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, Teil I*, **7-9**, 989-1004; Stuttgart.
- SCHMIDT, K. (1978) Biosynthesis of carotenoids. In: R. K. CLAYTON & W. R. SISTROM (Hrsg.) *The Photosynthetic Bacteria*, 729-750, Plenum Press; New York.
- SCHMIDT-KALER, H., TISCHLINGER, H. & WERNER, W. (1992) Sulzkirchen und Sengenthal - zwei berühmte Fossilfundstellen am Rande der Frankenalb. - Wanderungen in der Erdgeschichte, **4**, 112 S., Pfeil; München.
- SCHOUTEN, S., RIJPSMA, W. I. C., KOK, M., HOPMANS, E. C., SUMMONS, R. E., VOLKMAN, J. K. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (2001) Molecular organic tracers of biogeochemical processes in a saline meromictic lake (Ace Lake). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1629-1640; Oxford.
- SCHOUTEN, S., VAN DER MAAREL, J. E. C., HUBER, R. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1997) 2,6,10,15,19-Pentamethylcosenes in *Methanobolus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Mathanosarcina mazei*. *Organic Geochemistry*, **26**, 409-414; Oxford.
- SCHOUTEN, S., VAN KAAM-PETERS, H. M. E., RIJPSMA, W. I. C., SCHOELL, M. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (2000) Effects of an oceanic anoxic event on the stable carbon isotopic composition of early Toarcian carbon. *American Journal of Science*, **300**, 1-22; New Haven.
- SCHWARK, L. (1992) Geochemische Fazies-Charakterisierung des Basalen Zechsteins unter besonderer Berücksichtigung der Paläosalinität und des Redoxpotentials. Dissertation, 186 S. Rheinisch-Westfälischen Hochschule; Aachen.
- SCHWARK, L. & PÜTTMANN, W. (1990) Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany. *Organic Geochemistry*, **16**, 749-761; Oxford.
- SCHWARK, L., VLIEX, M. & SCHAEFFER, P. (1998) Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry*, **29**, 1921-1952; Oxford.
- SEIBOLD, E. & BERGER, W. H. (1982) *The Sea Floor - An introduction to marine geology*, 288 S., Springer; Berlin.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. (1978) Applications

- of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 77-95; Oxford.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. (1980) The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, **12**, 229-237; Oxford.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. (1986) Use of biological markers in petroleum exploration. In: R. B. JOHNS (Hrsg.) *Biological markers in the sedimentary record. Methods in Geochemistry and Geophysics*, **24**, 261-290; Amsterdam.
- SEILACHER, A. (1982) Ammonite shells as habitats in the Posidonia Shales of Holzmaden - floats or benthic islands? *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte*, **2**, 98-114; Stuttgart.
- SEILACHER, A. (1982) Posidonia Shales (Toarcian, S. Germany). In: E. M. GALLITELLI (Hrsg.) *Palaeontology, Essential of Historical Geology*, 25-55; Modena.
- SIESKIND, O., JOLY, G. & ALBRECHT, P. (1979) Simulation of the geochemical transformations of sterols; superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1675-1680; Oxford.
- SIMONEIT, B. R. T. (1986) Cyclic terpenoids of the geosphere. In: R. B. JOHNS (Hrsg.) *Biological markers in the sedimentary record. Methods in Geochemistry and Geophysics*, **24**, 43-99; Amsterdam.
- SIMONEIT, B. R. T., GRIMALT, J. O., WANG, T. G., COX, R.E., HATCHER, P.G. & NISSENBAUM, A. (1986) Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry*, **10**, 877-889; Oxford.
- SIMONEIT, B. R. T. & MAZUREK, M. A. (1982) Organic matter of the troposphere II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, **16**, 2139-2159; Washington.
- SIMONS, D.-H. H. & KENIG, F. (2001) Molecular fossil constraints on the water column structure of the Cenomanian-Turonian Western Interior Seaway, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **169**, 129-152; Amsterdam.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & DE LEEUW, J. W. (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry*, **16**, 1077-1101; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., KEELY, B. J., BETTS, S., E., BAAS, M., MAXWELL, J. R. & DE LEEUW, J. W. (1993c) Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity. *Organic Geochemistry*, **20**, 1201-1215; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., KOCK-VAN DALEN, A. C., DE LEEUW, J. W., SCHENCK, P. A., GUOYING, S. & BRASSELL, C. (1987) The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4, 8, 12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2393-2400; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., RIJSTRA, W. I. C., KOCK-VAN DALEN, A. C., DE LEEUW, J. W. & SCHENK, P. A. (1989b) Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 1343-1355; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & SCHOUTEN, S. (1997) Is there evidence for a substantial contribution of prokaryotic biomass to organic carbon in Phanerozoic carbonaceous sediments? *Organic Geochemistry*, **26**, 517-530; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., SCHOUTEN, S. & VAN DUIN, A. C. T. (2001) Isorenieratene derivatives in sediments: Possible controls on their distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1557-1571; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., VAN DUIN, C. T., HOLLANDER, D., KOHNEN, M. E. L. & DE LEEUW, J. W. (1995b) Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 5141-5147; Oxford.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., WAKEHAM, S. G., KOHNEN, M. E. L., HAYES, J. M. & DE LEEUW, J. W. (1993d) A 6,000-year sedimentary molecular record of chemocline excursions in the Black Sea. *Nature*, **362**, 827-829; London.
- SIREVÂGE, R., BUCHANAN, B. B., BERRY, J. A. & TROUGHTON, J. H. (1977) Mechanisms of CO<sub>2</sub> fixation in bacterial photosynthesis studied by the carbon isotope technique. *Archives of Microbiology*, **59**, 912-914, Springer; Berlin.
- STRONACH, N. J. (1984) Depositional environments and cycles in the Jurassic Fernie Formation, Southern Canadian Rocky Mountains. In: D. R. SCOTT & D. J. GLASS (Hrsg.) *The Mesozoic of Middle North America, Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir*, **9**, 233-247, Calgary.
- SUMMONS, R. E., FRANZMANN, P. D. & NICHOLS, P. D. (1998) Carbon isotopic fractionation associated with methylotrophic methanogenesis. *Organic Geochemistry*, **28**, 465-475; Oxford.
- SUMMONS, R. E. & JAHNKE, L. L. (1990) Identification of the methylhopanes in sediments and petroleum.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 247-251; Oxford.
- SUMMONS, R. E. & JAHNKE, L. L. (1992) Hopanes and hopanes methylated in ring-A; correlation of the hopanoids from extant methylotrophic bacteria with their fossil analogues. In: J. M. MOLDOWAN, P. ALBRECHT & R. P. PHILP (Hrsg.) *Biological markers in sediments and petroleum; a tribute to Wolfgang K. Seifert*, 182-200, Prentice Hall, Englewood Cliffs; New Jersey.
- SUMMONS, R. E. & POWELL, T. G. (1986) Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, **319**, 763-765; London.
- SUMMONS, R. E. & POWELL, T. G. (1987) Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 557-566; Oxford.
- TANABE, K. (1983) Mode of life of an inoceramid bivalve from the Lower Jurassic from Japan. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte*, **1983**, 419-428; Stuttgart.
- TANABE, K. (1991) Early jurassic macrofauna of the oxygen-depleted epicontinental marine basin in the Toyora area, West Japan. *Proceedings of the International Symposium on Shallow Tethys*, **3**, 147-161; Sendai.
- TANABE, K., INAZUMI, A., TAMAHARA, K. & KATSUTA, T. (1984) Taphonomy of half and compressed ammonites from the Lower Jurassic black shales of the Toyora area, West Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology*, **47**, 329-346; Amsterdam.
- TEGELAAR, R. W., DE LEEUW, J. W., DERENNE, S. & LARGEAU, C. (1989) A reappraisal of Kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3103-3106; Oxford.
- THIEL, V., PECKMANN, J., RICHNOW, H. H., LUTH, U., REITNER, J. & MICHAELIS, W. (2001) Molecular signals for anaerobic methane oxidation in the Black Sea seep carbonates and a microbial mat. *Marine Chemistry*, **73**, 97-112; Amsterdam.
- THIEL, V., PECKMANN, J., SEIFERT, R., WEHRUNG, P., REITNER, J. & MICHAELIS, W. (1999) Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methan venting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3959-3966; Oxford.
- TINDALL, B. J. & GRANT, W. D. (1986) The Anoxic Photosynthetic Bacteria. In: E. M. BARNES & G. C. MEAD (Hrsg.) *Anaerobic Bacteria in Habitats other than Man, Annual Symposium. Society for Applied Bacteriology, 1983, Symposium Series*, **13**, 444 S., Blackwell Scientific Publications; Oxford.
- TISSOT, B., CALIFET-DEBYSER, Y., DEROO, G. & OUDIN, J. L. (1971) Origin and Evolution of Hydrocarbons in Early Toarcian Shales, Paris Basin, France. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **55**, 2177-2193; Tulsa.
- TISSOT, B. & WELTE, D. H. (1984) Petroleum formation and occurrence. 699 S., Springer; Berlin.
- TORNABENE, T. G., LANGWORTHY, T. A., HOLZER, G. & ORO, J. (1979) Squalenes, phytanes and other isoprenoids as major neutral lipids of methanogenic and thermoacidophilic archaeobacteria. *Journal of Molecular Evolution*, **13**, 73-83, Springer; Berlin.
- TYSON, R. V. & PEARSON, T. H. (1991) Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: R. V. TYSON & T. H. PEARSON (Hrsg.) *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Geological Society Special Publications, **58**, 1-24; London.
- TYSON, R. V. (1995) Sedimentary organic matter - organic facies and palynofacies. 615 S., Chapman & Hall; London.
- URLICHS, M., WILD, R. & ZIEGLER, B. (1994) Der Posidonienschiefer des unteren Juras und seine Fossilien. *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde - Serie C*, **36**, 95 S.; Stuttgart.
- VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M., DUNSTAN-GRAEME, A., JEFFREY, S. W. (1993) Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry*, **21**, 7-15; Oxford.
- VOLKMAN, J. K. (1988) Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: A. J. Fleet, K. Kelts & M. R. Talbot (Hrsg.) *Lacustrine Petroleum Source Rocks, Geological Society Special Publication*, **40**, 103-122, Blackwell Scientific Publications; Oxford.
- VOLKMAN, J. K., BANKS, M. R., DENWER, K. & AQUINO NETO, F. R. (1989) Biomarker composition and depositional setting Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia. *14th International Meeting on Organic Geochemistry*, Paris, September 18-22, 1989, Abstract Nr. 168.
- VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M., DUNSTAN, G. A. & JEFFREY, S. W. (1994) Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. *Organic Geochemistry*, **21**, 1211-1218; Oxford.
- VOLKMAN, J. K., KEARNEY, P. & JEFFREY, S. W. (1990) A new source of 4-methyl sterols and 5 $\alpha$ (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry*, **15**, 489-497; Oxford.
- VOLKMAN, J. K. & MAXWELL, J. R. (1986) Acyclic isoprenoids as biological markers. In: R. B. Johns (Hrsg.) *Biological Markers in the Sedimentary Record*, 1-42. Elsevier, Amsterdam.
- WIGNALL, P. B. (1991) Modell for transgressive black shales. *Geology*, **19**, 167-170; Boulder.
- WIGNALL, P. B. (1994) Black Shales. *Oxford Monographs*

- on *Geology and Geophysics*, **30**, 127 S., Oxford Science Publications; Oxford.
- WILLE, W. (1980) Untersuchungen zur Genese des Posidonienschiefers (Unter Toarcium) in SW-Deutschland: Zur Palynologie des Lias *ε*. *unveröff. BEB Bericht*, 15 S.; Universität Tübingen.
- WILLE, W. (1982) Evolution and ecology of Upper Liassic dinoflagellates from SW Germany. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, **164**, 74-82; Stuttgart.
- WILLE, W. & GOCHT, H. (1979) Dinoflagellaten aus dem Lias Südwestdeutschlands. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, **158**, 221-258; Stuttgart.
- DE WIT, R. & CAUMETTE, P. (1995) An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae). In: J. O. GRIMALT & C. DORRONSORO (Hrsg.) *Organic Geochemistry: Developments and application to energy, climate, environment and human history*, Selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry Donostia-San Sebastián, The Basque Country, Spain. 4th-8th September 1995, 908-909.
- WITHERS, N. (1987) Dinoflagellate Sterols. In: F. J. R. Taylor (Hrsg.) *The biology of the dinoflagellates, Botanical Monographs*, **21**, 316-359. Blackwell Scientific, Oxford.
- WISSEL, C. (1989) Theoretische Ökologie: Eine Einführung. 299 S., Springer; Berlin
- ZIEGLER, A. M., SCOTESE, C. R. & BARRETT, S. F. (1983) Mesozoic and Cenozoic paleogeographic maps. In: P. BROSCHE & J. SÜNDERMANN (Hrsg.) *Tidal friction and earth rotation II*, 140-154, Springer; Berlin.
- ZIEGLER, P. A. (1982) Geological atlas of Central and Western Europe. *Shell International Petroleum Maatschappij B. V.*, 130 S.; Amsterdam.
- ZIEGLER, P. A. (1988) Pangaea Break-up: Jurassic-Early Cretaceous Opening of Central and North Atlantic and Western Tethys. *American Association of Petroleum Geologists, Memoire*, **43**, 91-110; Tulsa.
- ZUNDEL, M. & ROHMER, M. (1985) Procaryotic triterpenoids. 1.3 $\beta$ -methylhopanoids from *Acetobacter sp.* and *Methylococcus capsulatus*. *European Journal of Biochemistry*, **150**, 23-27; Cambridge.

## 7 Anhang

### 7.1 Tabellarische Auflistung der Analysenergebnisse

**Tabelle A1:** Ergebnisse der Elementaranalyse und der Isotopenbestimmung.

Probe	Teufe (cm)	Karbonat (%)	TOC (%)	TOC <sub>carb</sub> (%)	S (%)	S <sub>carb</sub> (%)	N (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ali}}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Aro}}$ (‰ PDB)
L7	-172,4	49,65	1,65	3,27	1,94	3,86	0,08	0,65	-27,92	-	-
L62a	-44,3	42,97	4,73	8,29	2,37	4,15	0,16	1,13	-28,72	-	-
L99	3,5	41,24	5,78	9,84	2,88	4,90	0,17	0,91	-29,03	-	-
L126	37,5	31,61	7,55	11,04	3,47	5,08	0,22	0,96	-28,75	-	-
L170	92,2	67,28	3,93	12,02	1,76	5,36	0,12	-0,12	-28,85	-	-
L206a	131,9	58,84	4,53	11,01	2,23	5,43	0,12	0,62	-29,35	-	-
L235	157,4	34,93	8,80	13,53	2,76	4,25	0,21	0,21	-29,66	-	-
L254a	183,5	37,40	6,27	10,02	2,44	3,90	0,17	0,33	-29,26	-	-
L266	195,8	43,85	9,56	17,03	2,69	4,80	0,24	-0,38	-29,36	-	-
B78	270,6	33,73	6,55	9,88	2,99	4,51	0,18	-0,50	-29,27	-	-
B112	323,0	41,45	9,95	17,00	2,89	4,94	0,24	-1,53	-29,18	-	-
B138	363,9	36,16	10,32	16,16	3,23	5,06	0,28	-0,54	-28,87	-	-
S195	381,8	52,92	6,14	13,04	2,69	5,71	0,21	-0,65	-28,66	-30,42	-29,69
S209	411,0	54,74	4,38	9,67	1,82	4,02	0,11	-0,35	-28,87	-31,00	-29,90
S214	418,6	44,51	5,92	10,67	1,99	3,59	0,16	0,15	-29,45	-30,77	-29,64
S218	425,7	29,24	5,54	7,83	2,30	3,25	0,16	-0,22	-29,15	-30,77	-29,84
S223	431,3	43,69	6,74	11,97	2,42	4,30	0,18	0,28	-29,37	-30,76	-29,61
S246	470,0	50,05	8,66	17,33	2,32	4,64	0,22	0,51	-29,58	-30,12	-29,43
S250	475,5	61,97	3,22	8,47	6,02	15,83	0,08	-1,08	-28,93	-30,57	-29,71
S277	512,0	45,47	8,40	15,40	2,88	5,28	0,21	1,09	-28,44	-30,07	-29,02
S278	513,5	46,30	8,74	16,27	2,88	5,36	0,22	1,03	-28,55	-29,90	-29,14
S300	541,3	37,49	7,51	12,01	3,09	4,94	0,20	0,98	-28,12	-29,74	-29,15
S303	545,4	30,14	5,36	7,67	2,99	4,28	0,16	1,76	-27,66	-29,65	-28,85
S309	553,2	51,56	9,58	19,77	2,70	5,57	0,22	1,24	-28,60	-29,62	-29,07
S311	555,5	58,44	9,54	22,96	2,40	5,77	0,22	1,47	-28,50	-29,50	-28,94
S315	561,1	48,24	9,56	18,46	3,20	6,18	0,22	1,61	-28,01	-29,50	-29,02
S318	564,5	37,81	9,64	15,50	3,57	5,74	0,23	1,38	-27,97	-29,53	-29,07
S320	567,0	43,37	10,65	18,81	3,16	5,58	0,24	1,29	-28,18	-29,47	-29,08
S326	575,1	39,64	7,24	11,99	2,96	4,90	0,19	1,13	-28,43	-29,83	-29,09
S327	575,8	50,34	2,91	5,87	1,30	2,62	0,09	1,27	-29,16	-29,63	-29,13
S328	577,6	34,96	3,76	5,78	3,57	5,49	0,13	1,45	-28,41	-29,85	-29,23
S330	579,5	59,40	4,96	12,21	2,73	6,72	0,13	0,55	-27,91	-29,83	-29,01
S340	592,6	41,33	5,35	9,13	2,35	4,01	0,15	0,72	-27,62	-29,70	-28,96
S342	595,2	57,10	3,49	8,14	1,17	2,73	0,10	0,31	-27,86	-29,20	-28,82
S349 A	604,2	71,95	3,89	13,87	1,62	5,78	0,08	-1,19	-27,51	-29,21	-28,68
S349 F	609,5	87,21	1,12	8,78	3,46	27,05	0,02	-2,14	-27,15	-29,16	-28,52
S349 J	613,9	92,88	1,29	18,17	4,05	13,91	0,02	-	-26,53	-	-
S349 N	618,8	91,90	1,28	15,81	0,87	10,75	0,02	-1,96	-26,75	-29,14	-28,39
S349 P	620,5	69,73	7,38	24,38	1,73	5,71	0,16	0,19	-26,75	-29,01	-28,61
S349 S	623,5	49,00	7,01	13,75	2,68	5,25	0,17	0,93	-27,59	-29,13	-28,32
S352	625,5	38,22	4,15	6,71	2,37	3,84	0,13	1,32	-27,58	-29,36	-28,45
S374	650,3	43,98	5,67	10,12	2,58	4,61	0,16	0,85	-27,67	-29,84	-28,98
S386	665,2	44,94	11,97	21,74	2,95	5,36	0,27	0,18	-28,60	-30,13	-29,27
S394 E	679,5	86,39	1,35	9,93	3,26	23,95	0,03	-1,00	-28,93	-30,54	-29,41
S394 J	684,5	84,66	1,41	9,18	4,05	26,40	0,03	-0,93	-29,12	-30,42	-29,47
S398	689,5	41,53	9,97	17,31	3,05	5,22	0,23	-0,03	-29,01	-30,35	-29,48
S401	693,5	38,20	9,94	16,38	3,28	5,31	0,24	0,06	-29,16	-30,63	-29,62
S402	694,3	45,60	7,25	13,69	3,01	5,53	0,17	0,28	-29,73	-30,64	-29,77
S423	731,2	47,08	8,44	16,28	3,09	5,84	0,21	-0,74	-29,81	-31,50	-30,59
S424	734,1	34,04	10,61	16,74	3,28	4,97	0,27	-0,56	-29,87	-31,67	-30,59

Fortsetzung von **Tabelle A1**.

Probe	Teufe (cm)	Karbonat (%)	TOC (%)	TOC <sub>kfb</sub> (%)	S (%)	S <sub>kfb</sub> (%)	N (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ali}}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Aro}}$ (‰ PDB)
<b>S435</b>	753,0	22,33	7,85	10,39	3,72	4,79	0,21	-0,51	-31,36	-32,45	-31,44
<b>S441 B</b>	763,4	25,82	10,30	14,52	3,38	4,56	0,26	-1,47	-31,85	-32,69	-31,69
<b>S446</b>	772,1	27,33	14,87	20,84	4,00	5,50	0,35	-2,16	-32,39	-32,95	-31,77
<b>S453</b>	783,7	56,99	7,13	16,68	2,27	5,28	0,18	-3,64	-30,67	-32,60	-31,41
<b>US B</b>	791,1	83,86	2,18	13,78	2,61	16,17	0,04	-	-31,23	-	-
<b>US F</b>	795,1	91,97	1,61	18,69	1,33	16,56	0,04	-4,48	-31,63	-32,56	-31,54
<b>US K</b>	800,1	95,23	0,70	14,58	0,78	16,36	0,02	-9,16	-31,52	-32,37	-31,53
<b>US O</b>	804,1	97,66	0,50	17,10	0,40	17,09	0,02	-	-31,56	-	-
<b>US S</b>	808,1	97,62	0,53	19,28	0,43	18,04	0,02	-10,96	-31,82	-33,08	-31,71
<b>US Y</b>	814,1	93,28	0,68	11,37	1,36	20,24	0,02	-7,34	-32,04	-33,27	-32,16
<b>S463</b>	826,2	14,44	9,97	11,93	3,71	4,34	0,27	-3,45	-33,76	-33,62	-32,46
<b>S464</b>	827,4	16,21	5,54	6,77	3,60	4,30	0,16	-3,97	-33,91	-33,56	-32,57
<b>S465</b>	829,7	33,64	11,75	18,16	2,95	4,45	0,29	-4,26	-32,30	-33,69	-32,43
<b>S476</b>	848,9	22,01	9,82	13,07	4,91	6,30	0,26	-3,89	-32,76	-33,51	-32,77
<b>S482</b>	858,0	22,15	12,23	16,49	4,46	5,73	0,30	-4,66	-31,93	-33,70	-32,78
<b>S492</b>	877,0	32,48	10,93	14,80	3,67	5,44	0,31	-5,42	-33,15	-34,06	-32,88
<b>S513</b>	915,5	24,63	14,35	20,06	3,83	5,08	0,35	-4,07	-32,03	-33,39	-32,45
<b>S516</b>	921,9	18,08	6,70	8,18	8,54	10,42	0,19	-2,53	-31,04	-	-
<b>S520</b>	930,8	27,51	14,01	19,33	4,46	6,15	0,34	-2,71	-31,26	-	-
<b>S524</b>	937,7	19,78	7,36	9,18	5,29	6,59	0,21	-2,48	-31,89	-	-
<b>S533</b>	957,0	39,86	11,91	19,80	3,23	5,37	0,29	0,45	-30,03	-	-
<b>D33a</b>	971,1	19,32	1,44	1,79	1,98	2,45	0,12	0,83	-27,46	-	-
<b>D38a</b>	977,2	18,86	4,61	5,69	2,98	3,67	0,14	1,02	-28,56	-	-
<b>S541</b>	981,0	31,33	0,72	1,05	2,12	3,09	0,06	0,53	-26,95	-	-
<b>S542</b>	986,1	25,92	2,70	3,64	5,11	6,90	0,10	0,86	-27,92	-	-
<b>D48a</b>	993,5	32,25	1,00	1,48	2,30	3,40	0,09	0,86	-27,34	-	-
<b>D66</b>	1023,8	36,75	0,49	0,78	1,60	2,52	0,05	-0,39	-26,59	-	-
<b>D83a</b>	1057,0	36,08	0,71	1,11	1,33	2,08	0,09	0,78	-27,06	-	-
<b>D86a</b>	1063,0	29,16	4,96	7,00	4,46	6,29	0,17	1,17	-28,46	-	-
<b>D103a</b>	1093,6	31,99	0,42	0,62	0,83	1,22	0,07	0,61	-26,16	-	-
<b>D112</b>	1106,6	38,46	10,27	16,68	2,29	3,72	0,29	1,15	-29,18	-	-
<b>D118</b>	1115,3	36,49	2,00	3,15	1,87	2,94	0,09	0,84	-28,17	-	-
<b>D119a</b>	1118,7	37,34	10,86	17,33	2,34	3,74	0,17	0,91	-29,33	-	-
<b>D130</b>	1132,3	45,54	0,24	0,45	1,01	1,85	0,08	-0,86	-26,46	-	-
<b>D162</b>	1184,6	74,48	0,11	0,45	0,06	0,23	0,03	-4,37	-26,77	-	-

**Tabelle A2:** Ergebnisse der Rock Eval-Analyse, der Extraktion und der Kohlenwasserstoffgruppentrennung.

Probe	Teufe (cm)	HI (mg HC/ g TOC)	OI (mg CO <sub>2</sub> / g TOC)	T <sub>max</sub> (°C)	PI	Extrakt (ppm)	Extrakt (mg Extrakt/ g TOC)	Ali (%)	Aro (%)	NSO (%)
L7	-172,4	284	40	432	0,06	590	36	16,1	17,9	44,6
L62a	-44,3	442	22	432	0,06	2530	54	29,3	18,5	40,6
L99	3,5	448	28	432	0,06	3740	65	28,9	16,7	32,8
L126	37,5	454	21	431	0,07	5830	77	28,0	15,7	39,9
L170	92,2	459	36	432	0,06	1450	37	27,2	14,0	43,4
L206a	131,9	481	34	433	0,06	2030	45	26,5	16,5	44,0
L235	157,4	460	25	434	0,07	3040	35	28,2	16,8	45,0
L254a	183,5	457	23	432	0,07	4300	69	29,8	15,7	39,1
L266	195,8	498	23	433	0,08	7830	82	25,2	10,4	39,4
B78	270,6	476	21	429	0,04	3180	49	25,3	18,8	46,4
B112	323,0	478	26	431	0,04	6110	61	19,7	16,5	49,5
B138	363,9	489	18	431	0,05	6020	58	21,4	16,3	47,8
S195	381,8	577	21	422	0,05	5520	90	22,7	22,4	35,4
S209	411,0	601	10	425	0,04	1899	43	31,2	23,7	31,2
S214	418,6	618	8	427	0,05	3590	61	28,0	30,6	34,1
S218	425,7	624	7	426	0,03	3250	59	28,1	25,2	34,3
S223	431,3	590	16	423	0,05	2396	36	24,6	26,3	34,2
S246	470,0	649	9	425	0,06	5939	69	26,6	21,4	36,2
S250	475,5	679	19	428	0,05	1990	62	29,0	24,6	34,4
S277	512,0	583	12	428	0,06	6240	74	27,5	23,2	35,6
S278	513,5	590	10	427	0,06	5940	68	28,8	23,1	35,3
S300	541,3	663	11	430	0,05	6022	80	26,5	24,1	33,0
S303	545,4	619	14	429	0,05	3257	61	26,3	24,0	36,5
S309	553,2	671	11	429	0,07	5288	55	27,2	25,4	36,8
S311	555,5	689	11	431	0,07	5080	53	27,3	28,1	34,0
S315	561,1	664	11	429	0,07	4690	49	28,9	24,9	35,7
S318	564,5	641	10	424	0,07	7129	74	25,7	23,1	36,1
S320	567,0	634	10	425	0,07	7050	66	27,8	23,2	39,1
S326	575,1	607	10	426	0,06	3710	51	28,2	24,6	36,0
S327	575,8	661	25	429	0,04	5000	172	26,0	23,6	37,4
S328	577,6	500	20	422	0,04	2313	62	32,7	25,5	31,8
S330	579,5	591	14	427	0,06	3600	73	33,8	22,4	35,0
S340	592,6	662	9	426	0,04	3529	66	32,6	28,0	34,3
S342	595,2	606	21	426	0,04	2404	69	31,5	28,0	32,8
S349 A	604,2	661	17	418	0,06	1188	31	29,6	25,0	43,5
S349 F	609,5	538	56	420	0,06	757	68	29,0	21,7	36,2
S349 J	613,9	531	72	422	0,05	870	67	-	-	-
S349 N	618,8	518	76	421	0,05	807	63	21,9	20,5	37,0
S349 P	620,5	680	16	421	0,07	3790	51	26,3	22,0	41,0
S349 S	623,5	661	15	421	0,06	2856	41	29,6	25,4	36,3
S352	625,5	634	19	424	0,04	2951	71	31,1	23,4	35,3
S374	650,3	653	15	421	0,05	4703	83	30,6	26,5	45,1
S386	665,2	610	9	426	0,07	7010	59	26,1	22,9	38,2
S394 E	679,5	573	39	417	0,07	1030	76	30,4	22,8	39,1
S394 J	684,5	591	35	416	0,07	800	57	32,3	24,6	38,5
S398	689,5	619	13	425	0,07	9250	93	26,1	22,4	39,3
S401	693,5	612	10	425	0,06	8902	90	27,1	22,2	37,7
S402	694,3	596	10	424	0,07	6424	89	27,2	22,8	37,1
S423	731,2	580	9	425	0,07	4490	53	21,9	23,1	37,4
S424	734,1	586	9	421	0,07	8960	84	25,1	23,1	37,1
S435	753,0	595	9	416	0,06	3600	46	26,0	26,0	39,9
S441 B	763,4	612	12	424	0,07	9170	89	25,8	22,6	38,0
S446	772,1	573	7	418	0,08	13570	91	22,5	23,9	37,3
S453	783,7	607	10	415	0,11	9330	131	31,1	22,3	39,4
US B	791,1	688	22	419	0,10	1842	114	-	-	-
US F	795,1	691	38	421	0,08	1842	114	29,8	21,9	42,1

Fortsetzung von **Tabelle A2**.

Probe	Teufe (cm)	HI (mg HC/ g TOC)	OI (mg CO <sub>2</sub> / g TOC)	T <sub>max</sub> (°C)	PI	Extrakt (ppm)	Extrakt (mg Extrakt/ g TOC)	Ali (%)	Aro (%)	NSO (%)
<b>US K</b>	800,1	599	68	419	0,08	590	84	25,9	20,4	42,6
<b>US O</b>	804,1	610	92	421	0,08	-	-	-	-	-
<b>US S</b>	808,1	599	81	419	0,09	720	136	23,1	21,5	43,1
<b>US Y</b>	814,1	589	74	418	0,08	800	118	29,7	18,9	40,5
<b>S463</b>	826,2	607	11	425	0,06	8610	86	24,2	24,9	37,8
<b>S464</b>	827,4	575	10	420	0,07	5830	105	27,5	24,3	39,7
<b>S465</b>	829,7	607	8	423	0,08	11080	94	26,7	22,9	33,4
<b>S476</b>	848,9	611	9	425	0,07	7940	81	28,3	23,2	34,4
<b>S482</b>	858,0	583	6	425	0,07	11410	93	26,3	24,1	35,9
<b>S492</b>	877,0	651	7	427	0,07	11070	101	24,0	19,2	36,1
<b>S513</b>	915,5	585	5	426	0,07	11900	83	25,4	23,4	35,6
<b>S516</b>	921,9	461	13	428	0,06	5500	82	26,2	21,8	37,8
<b>S520</b>	930,8	489	11	432	0,07	10990	78	24,0	18,8	36,2
<b>S524</b>	937,7	463	11	430	0,06	5440	74	26,8	21,4	36,2
<b>S533</b>	957,0	518	14	423	0,07	8850	74	24,4	19,7	40,3
<b>D33a</b>	971,1	310	40	432	0,06	650	45	25,0	15,6	37,5
<b>D38a</b>	977,2	479	21	433	0,05	1910	41	28,6	18,5	41,8
<b>S541</b>	981,0	153	81	425	0,11	250	35	27,3	59,1	40,9
<b>S542</b>	986,1	393	27	428	0,04	1170	43	27,8	25,2	31,3
<b>D48a</b>	993,5	257	66	432	0,07	370	37	13,9	22,2	41,7
<b>D66</b>	1023,8	107	98	425	0,17	250	51	20,8	12,5	45,8
<b>D83a</b>	1057,0	172	65	430	0,10	410	58	22,2	22,2	50,0
<b>D86a</b>	1063,0	465	20	427	0,05	3010	61	24,5	19,3	43,8
<b>D103a</b>	1093,6	73	105	427	0,24	250	60	19,0	9,5	61,9
<b>D112</b>	1106,6	523	18	424	0,05	5010	49	19,8	21,1	42,5
<b>D118</b>	1115,3	379	41	432	0,04	840	42	20,2	17,9	41,7
<b>D119a</b>	1118,7	522	18	424	0,05	6010	55	20,8	20,8	42,3
<b>D130</b>	1132,3	29	239	427	0,01	150	62	13,3	26,7	53,3
<b>D162</b>	1184,6	0	0	0	0	150	136	6,7	6,7	53,3

Tabelle A3: Ergebnisse der GC-MS-Analyse.

Probe	Teufe (cm)	azyklische Alkane									
		$\Sigma$ Alkane <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/g}$ TOC)	Pristan (ppm Extrakt)	Pristan ( $\mu\text{g/g}$ TOC)	Phytan (ppm Extrakt)	Phytan ( $\mu\text{g/g}$ TOC)	PMI (ppm Extrakt)	CPI <sup>b</sup>	OEP <sup>c</sup>	$(C_{22} + C_{24})/(C_{21} + C_{23})$	Pr/Ph <sup>d</sup>
L7	-172,4	2301	6100	219	2591	93	504	1,17	1,13	0,81	2,35
L62a	-44,3	2963	6774	362	3135	168	670	1,10	1,13	0,88	2,16
L99	3,5	3233	4805	311	2695	174	637	1,07	1,10	0,92	1,78
L126	37,5	4152	5550	429	3358	259	797	1,00	1,09	0,97	1,65
L170	92,2	1931	5532	204	3376	124	862	1,01	1,08	0,92	1,64
L206a	131,9	2228	5255	235	3176	142	756	0,99	1,12	0,95	1,65
L235	157,4	1698	4866	168	2925	101	765	1,01	1,10	0,94	1,66
L254a	183,5	3455	4998	343	3081	211	798	1,02	1,10	0,95	1,62
L266	195,8	4763	4842	396	3020	247	697	1,02	1,10	0,96	1,60
B78	270,6	2161	4864	236	3168	154	547	1,11	1,18	0,92	1,54
B112	323,0	1893	4803	295	3268	201	549	1,03	1,19	0,97	1,47
B138	363,9	997	4768	278	3416	199	595	1,03	1,19	0,94	1,40
S195	381,8	4654	4968	447	2604	234	394	1,03	1,14	0,89	1,91
S209	411,0	3027	6240	271	3245	141	588	1,03	1,19	0,90	1,92
S214	418,6	3634	5163	313	2625	159	492	1,05	1,19	0,92	1,97
S218	425,7	3178	4917	288	2475	145	423	1,04	1,21	0,90	1,99
S223	431,3	2090	5515	196	2662	95	383	1,02	1,18	0,91	2,07
S246	470,0	3720	5240	359	2719	186	393	1,03	1,18	0,91	1,93
S250	475,5	3886	6209	384	3282	203	533	1,01	1,18	0,94	1,89
S277	512,0	4383	5870	436	3092	230	491	1,02	1,18	0,95	1,90
S278	513,5	4052	6124	416	3283	223	565	1,00	1,20	0,95	1,87
S300	541,3	4570	5647	453	2920	234	515	1,02	1,15	0,95	1,93
S303	545,4	3315	5372	326	2905	177	535	1,04	1,15	0,93	1,85
S309	553,2	3105	5631	311	3082	170	537	1,04	1,15	0,93	1,83
S311	555,5	3234	6277	334	3343	178	604	1,01	1,15	0,99	1,88
S315	561,1	2893	6488	318	3492	171	544	1,02	1,13	0,95	1,86
S318	564,5	3928	5452	403	3021	223	513	1,00	1,14	0,93	1,80
S320	567,0	3628	5822	385	3251	215	625	1,02	1,15	0,96	1,79
S326	575,1	2775	5686	291	3137	161	544	1,01	1,15	0,97	1,81
S327	575,8	8967	5559	955	3013	518	483	1,05	1,08	0,96	1,85
S328	577,6	3844	6175	380	3296	203	545	1,01	1,14	0,92	1,87
S330	579,5	4298	6042	439	3204	233	414	1,05	1,15	0,95	1,89
S340	592,6	4302	6545	432	3452	228	630	1,06	1,14	0,96	1,90
S342	595,2	3918	6566	452	3631	250	578	1,03	1,11	0,94	1,81
S349 A	604,2	1834	6897	211	3863	118	696	1,06	1,14	0,95	1,79
S349 F	609,5	4095	6873	465	4032	273	719	1,04	1,13	0,96	1,70
S349 N	618,8	3064	6113	386	3456	218	506	1,04	1,10	1,01	1,77
S349 P	620,5	2791	6613	340	3635	187	577	1,04	1,13	0,93	1,82
S349 S	623,5	2380	7021	286	3866	158	668	1,05	1,10	1,00	1,82
S352	625,5	4217	6914	492	3903	278	673	1,06	1,12	0,96	1,77
S374	650,3	4868	6038	501	3860	320	634	1,04	1,12	0,97	1,56
S386	665,2	2801	5611	329	3189	187	599	1,02	1,06	0,97	1,76
S394 E	679,5	4250	6950	530	4113	314	787	1,04	1,08	0,95	1,69
S394 J	684,5	3039	6539	371	4095	232	820	1,05	1,10	1,01	1,60
S398	689,5	4196	5324	494	3263	303	608	1,01	1,07	0,96	1,63
S401	693,5	4068	5424	486	3291	295	630	1,04	1,12	0,96	1,65
S402	694,3	4277	5702	505	3396	301	694	1,04	1,08	0,99	1,68
S423	731,2	2217	5163	275	3232	172	485	1,02	1,09	0,93	1,60
S424	734,1	4022	5953	503	3579	302	580	1,00	1,06	0,95	1,66
S435	753,0	1926	5559	255	3977	182	619	1,03	1,07	0,96	1,40
S441 B	763,4	3810	5864	522	4547	405	671	1,03	1,09	0,96	1,29
S446	772,1	3428	5209	475	4170	381	659	1,07	1,11	0,93	1,25
S453	783,7	6528	7093	928	5998	785	1122	1,11	1,11	0,92	1,18
US F	795,1	6016	7083	810	6387	731	1075	1,04	1,10	0,96	1,11

Fortsetzung von **Tabelle A3**.

Probe	Teufe (cm)	azyklische Alkane									
		$\Sigma$ Alkane <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/g}$ TOC)	Pristan (ppm Extrakt)	Pristan ( $\mu\text{g/g}$ TOC)	Phytan (ppm Extrakt)	Phytan ( $\mu\text{g/g}$ TOC)	PMI (ppm Extrakt)	CPI <sup>b</sup>	OEP <sup>c</sup>	$(C_{22} + C_{24}) /$ $(C_{21} + C_{23})$	Pr/Ph <sup>d</sup>
<b>US K</b>	800,1	5000	7775	655	6994	589	1089	1,02	1,10	1,01	1,11
<b>US S</b>	808,1	7975	8813	1197	8078	1097	1177	1,05	1,11	0,95	1,09
<b>US Y</b>	814,1	6512	8355	983	7343	864	1281	1,11	1,10	0,98	1,14
<b>S463</b>	826,2	3951	6217	537	4889	422	650	1,10	1,10	0,91	1,27
<b>S464</b>	827,4	4685	6073	639	4811	506	792	1,06	1,10	0,96	1,26
<b>S465</b>	829,7	4368	6365	600	4946	466	818	1,06	1,09	0,93	1,29
<b>S476</b>	848,9	3487	5721	463	3951	319	715	1,04	1,10	0,95	1,45
<b>S482</b>	858,0	4240	6030	563	4202	392	771	1,00	1,09	1,01	1,44
<b>S492</b>	877,0	4551	5677	575	3827	388	715	1,03	1,07	0,96	1,48
<b>S513</b>	915,5	3458	5595	464	3522	292	636	1,05	1,10	1,00	1,59
<b>S516</b>	921,9	3562	5174	425	3534	290	850	1,01	1,10	0,98	1,46
<b>S520</b>	930,8	3208	5053	396	3298	259	743	1,01	1,11	0,95	1,53
<b>S524</b>	937,7	3400	5471	404	3638	269	861	1,00	1,10	0,97	1,50
<b>S533</b>	957,0	3367	5951	442	3869	288	1005	1,04	1,14	0,95	1,54
<b>D33a</b>	971,1	2886	6160	278	3726	168	462	1,36	1,06	0,85	1,65
<b>D38a</b>	977,2	2473	5703	236	2965	123	517	1,09	1,12	0,90	1,92
<b>S541</b>	981,0	1991	3934	136	2123	74	614	1,42	1,07	0,84	1,85
<b>S542</b>	986,1	2418	4967	215	2453	106	506	1,13	1,11	0,90	2,02
<b>D48a</b>	993,5	2179	4038	149	2214	82	605	1,30	1,13	0,85	1,82
<b>D66</b>	1023,8	2596	3525	179	1896	96	319	1,54	1,05	0,83	1,86
<b>D83a</b>	1057,0	2854	4361	251	2462	142	469	1,45	1,08	0,87	1,77
<b>D86a</b>	1063,0	2856	5756	350	3147	191	646	1,17	1,13	0,98	1,83
<b>D103a</b>	1093,6	3119	2385	142	1472	88	332	1,75	1,07	0,84	1,62
<b>D112</b>	1106,6	1089	6375	311	2883	141	262	1,10	1,13	1,00	2,21
<b>D118</b>	1115,3	2233	6725	283	2999	126	556	1,30	1,10	0,91	2,24
<b>D119a</b>	1118,7	2234	5874	325	2673	148	506	1,09	1,12	0,97	2,20
<b>D130</b>	1132,3	1955	1934	119	977	60	196	1,99	1,05	0,83	1,98
<b>D162</b>	1184,6	3371	2012	263	1058	138	187	1,87	1,09	0,88	1,90

<sup>a</sup> Summe der n-Alkane und Isoprenoide.<sup>b</sup> n-Alkan Carbon Preference Index (CPI) berechnet nach der Gleichung von BRAY & EVANS (1961):  $0,5 * ((C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})$ <sup>c</sup> n-Alkan Odd over Even Preference (OEP) =  $(C_{15} + 6 * C_{17} + C_{19}) / (4 * C_{16} + 4 * C_{18})$ .<sup>d</sup> Pr/Ph = Pristan/ Phytan.

Tabelle A4: Ergebnisse der GC-MS-Analyse.

Probe	Teufe [cm]	azyklische Alkane		zyklische Alkane						
		(Pr + Ph)/ (C <sub>17</sub> + C <sub>18</sub> )	PMI/ n-C <sub>25</sub>	Hopane (ppm Extrakt)	Hopane (µg/g TOC)	2*C <sub>31</sub> Hop αβ (S + R) (%)	2*C <sub>33</sub> Hop αβ (S + R) (%)	C <sub>34</sub> + C <sub>35</sub> Hop αβ (S + R) (%)	C <sub>35</sub> Hop αβ (S + R) (%)	C <sub>31</sub> /C <sub>33</sub> αβ-Hop
L7	-172,4	1,04	1,17	1,13	83	41,3	21,6	9,7	0,60	1,91
L62a	-44,3	1,58	1,10	1,13	146	38,8	21,2	11,6	0,61	1,83
L99	3,5	1,26	1,07	1,10	152	39,5	20,4	10,3	0,48	1,94
L126	37,5	1,46	1,00	1,09	193	38,0	22,5	11,6	0,57	1,69
L170	92,2	1,41	1,01	1,08	93	38,5	19,4	12,3	0,52	1,99
L206a	131,9	1,43	0,99	1,12	98	36,5	20,1	12,9	0,55	1,82
L235	157,4	1,43	1,01	1,10	68	36,3	19,8	12,7	0,58	1,83
L254a	183,5	1,38	1,02	1,10	166	38,0	19,1	13,1	0,57	1,98
L266	195,8	1,40	1,02	1,10	146	36,8	19,9	11,7	0,49	1,85
B78	270,6	1,67	1,11	1,18	99	37,7	20,2	12,2	0,51	1,87
B112	323,0	2,08	1,03	1,19	111	35,2	22,6	11,8	0,39	1,56
B138	363,9	2,01	1,03	1,19	101	34,9	22,3	12,0	0,43	1,57
S195	381,8	1,17	1,03	1,14	73	33,8	18,9	12,8	0,49	1,79
S209	411,0	1,07	1,03	1,19	102	29,1	17,9	15,8	0,49	1,63
S214	418,6	1,01	1,05	1,19	122	34,8	17,4	14,6	0,49	2,00
S218	425,7	1,10	1,04	1,21	144	33,3	19,4	14,2	0,45	1,72
S223	431,3	1,10	1,02	1,18	70	28,4	17,7	16,6	0,50	1,61
S246	470,0	1,16	1,03	1,18	153	25,8	18,7	17,7	0,48	1,38
S250	475,5	1,25	1,01	1,18	171	31,4	18,2	15,4	0,46	1,73
S277	512,0	1,22	1,02	1,18	131	30,6	20,3	14,7	0,48	1,51
S278	513,5	1,25	1,00	1,20	163	32,0	19,6	14,9	0,47	1,63
S300	541,3	1,24	1,02	1,15	205	31,4	19,5	15,1	0,47	1,61
S303	545,4	1,26	1,04	1,15	166	34,5	19,9	14,8	0,47	1,74
S309	553,2	1,32	1,04	1,15	157	30,4	20,9	14,7	0,47	1,45
S311	555,5	1,32	1,01	1,15	160	29,1	20,6	14,7	0,44	1,41
S315	561,1	1,31	1,02	1,13	178	32,1	22,5	14,4	0,47	1,43
S318	564,5	1,27	1,00	1,14	239	33,1	21,9	14,0	0,46	1,51
S320	567,0	1,29	1,02	1,15	210	32,8	20,3	15,0	0,46	1,61
S326	575,1	1,33	1,01	1,15	179	33,4	20,8	14,8	0,48	1,60
S327	575,8	1,48	1,05	1,08	435	31,0	20,9	14,5	0,48	1,48
S328	577,6	1,24	1,01	1,14	250	31,0	21,4	15,6	0,47	1,45
S330	579,5	1,31	1,05	1,15	273	32,6	20,7	14,7	0,45	1,57
S340	592,6	1,27	1,06	1,14	261	32,3	20,8	14,9	0,48	1,55
S342	595,2	1,35	1,03	1,11	266	25,0	19,2	16,9	0,49	1,30
S349 A	604,2	1,42	1,06	1,14	124	30,0	21,8	15,3	0,48	1,38
S349 F	609,5	1,51	1,04	1,13	287	25,5	19,0	16,2	0,48	1,35
S349 N	618,8	1,56	1,04	1,10	295	23,3	19,1	17,6	0,48	1,22
S349 P	620,5	1,55	1,04	1,13	163	27,4	19,9	15,4	0,49	1,38
S349 S	623,5	1,55	1,05	1,10	151	30,6	21,4	15,2	0,47	1,43
S352	625,5	1,48	1,06	1,12	304	31,3	20,9	15,4	0,47	1,50
S374	650,3	1,53	1,04	1,12	277	27,8	20,6	15,7	0,47	1,35
S386	665,2	1,60	1,02	1,06	209	33,1	21,3	13,6	0,45	1,56
S394 E	679,5	1,81	1,04	1,08	390	30,0	20,8	14,6	0,46	1,44
S394 J	684,5	1,80	1,05	1,10	309	28,6	21,7	15,3	0,47	1,32
S398	689,5	1,76	1,01	1,07	282	29,2	22,3	14,9	0,45	1,31
S401	693,5	1,77	1,04	1,12	277	30,8	21,9	14,7	0,46	1,41
S402	694,3	1,82	1,04	1,08	303	29,6	21,7	14,7	0,46	1,36
S423	731,2	2,02	1,02	1,09	159	27,6	21,9	14,7	0,46	1,26
S424	734,1	1,95	1,00	1,06	246	27,8	23,0	16,0	0,45	1,21
S435	753,0	2,29	1,03	1,07	193	28,0	25,1	14,3	0,45	1,12
S441 B	763,4	2,44	1,03	1,09	365	30,2	26,0	13,4	0,47	1,16
S446	772,1	2,39	1,07	1,11	330	26,3	29,2	14,3	0,47	0,90
S453	783,7	2,91	1,11	1,11	594	33,2	25,0	11,5	0,42	1,33
US F	795,1	3,14	1,04	1,10	776	32,4	25,6	11,8	0,45	1,26

Fortsetzung von **Tabelle A4**.

Probe	Teufe [cm]	azyklische Alkane		zyklische Alkane						
		(Pr + Ph)/ (C <sub>17</sub> + C <sub>18</sub> )	PMI/ n-C <sub>25</sub>	Hopane (ppm Extrakt)	Hopane (µg/g TOC)	2*C <sub>31</sub> Hop αβ (S + R) (%)	2*C <sub>33</sub> Hop αβ (S + R) (%)	C <sub>34</sub> + C <sub>35</sub> Hop αβ (S + R) (%)	C <sub>35</sub> Hop αβ (S + R) (%)	C <sub>31</sub> /C <sub>33</sub> αβ-Hop
<b>US K</b>	800,1	2,88	1,02	1,10	701	32,4	25,4	11,8	0,45	1,28
<b>US S</b>	808,1	3,10	1,05	1,11	1207	29,7	23,2	13,5	0,45	1,28
<b>US Y</b>	814,1	3,10	1,11	1,10	1080	29,5	28,0	12,1	0,44	1,05
<b>S463</b>	826,2	2,19	1,10	1,10	354	28,7	27,7	13,7	0,47	1,04
<b>S464</b>	827,4	2,43	1,06	1,10	479	27,9	27,0	14,2	0,46	1,03
<b>S465</b>	829,7	2,40	1,06	1,09	369	29,9	24,4	13,7	0,46	1,23
<b>S476</b>	848,9	2,10	1,04	1,10	315	28,6	24,8	14,8	0,46	1,15
<b>S482</b>	858,0	2,21	1,00	1,09	305	27,9	24,6	14,5	0,47	1,13
<b>S492</b>	877,0	2,04	1,03	1,07	304	29,3	23,3	15,1	0,46	1,26
<b>S513</b>	915,5	1,89	1,05	1,10	314	27,5	25,1	13,7	0,46	1,10
<b>S516</b>	921,9	1,87	1,01	1,10	262	29,9	22,8	14,5	0,47	1,31
<b>S520</b>	930,8	1,91	1,01	1,11	180	35,2	22,6	11,8	0,39	1,56
<b>S524</b>	937,7	1,82	1,00	1,10	199	29,8	22,8	15,3	0,49	1,31
<b>S533</b>	957,0	2,02	1,04	1,14	261	30,6	21,9	12,2	0,51	1,40
<b>D33a</b>	971,1	1,35	1,36	1,06	137	32,4	21,1	13,4	0,56	1,54
<b>D38a</b>	977,2	1,13	1,09	1,12	123	31,8	22,6	13,5	0,56	1,41
<b>S541</b>	981,0	0,77	1,42	1,07	88	37,5	21,7	10,0	0,55	1,73
<b>S542</b>	986,1	1,01	1,13	1,11	152	32,0	20,9	12,3	0,52	1,53
<b>D48a</b>	993,5	0,75	1,30	1,13	73	36,8	21,1	10,4	0,54	1,74
<b>D66</b>	1023,8	0,66	1,54	1,05	77	33,5	23,7	10,8	0,52	1,41
<b>D83a</b>	1057,0	1,21	1,45	1,08	142	36,8	21,3	9,7	0,57	1,73
<b>D86a</b>	1063,0	1,89	1,17	1,13	273	34,1	18,5	14,0	0,52	1,84
<b>D103a</b>	1093,6	0,80	1,75	1,07	56	43,3	19,5	8,5	0,53	2,22
<b>D112</b>	1106,6	2,28	1,10	1,13	138	38,9	19,0	11,3	0,55	2,05
<b>D118</b>	1115,3	1,70	1,30	1,10	138	38,6	20,1	10,6	0,51	1,93
<b>D119a</b>	1118,7	2,05	1,09	1,12	142	38,0	20,6	10,5	0,51	1,84
<b>D130</b>	1132,3	0,68	1,99	1,05	41	47,7	17,6	6,9	0,50	2,72
<b>D162</b>	1184,6	0,62	1,87	1,09	34	50,5	16,7	9,0	-	3,02

Tabelle A5: Ergebnisse der GC-MS-Analyse.

Probe	Teufe [cm]	zyklische Alkane					
		$2 \cdot C_{33} / (C_{32} + C_{34})$ $\alpha$ -Hop	$C_{35} \alpha$ -Hop 22S/(22S+22R)	Ts/ (Ts + Tm)	Trizykl. Terpenoide ( $\mu$ g/g TOC)	Sterane (ppm Extrakt)	Sterane ( $\mu$ g/g TOC)
L7	-172,4	2301	0,60	0,14	6	592	21
L62a	-44,3	2963	0,61	0,28	18	1174	63
L99	3,5	3233	0,48	0,32	27	1230	80
L126	37,5	4152	0,57	0,32	35	1555	120
L170	92,2	1931	0,52	0,32	28	1623	60
L206a	131,9	2228	0,55	0,31	24	1368	61
L235	157,4	1698	0,58	0,31	12	1313	45
L254a	183,5	3455	0,57	0,30	27	1395	96
L266	195,8	4763	0,49	0,32	30	1206	99
B78	270,6	2161	0,51	0,32	14	2344	114
B112	323,0	1893	0,39	0,28	15	2237	137
B138	363,9	997	0,43	0,28	12	1733	101
S195	381,8	4654	0,49	0,33	16	825	74
S209	411,0	3027	0,49	0,30	16	1806	78
S214	418,6	3634	0,49	0,28	19	1480	90
S218	425,7	3178	0,45	0,28	19	1906	112
S223	431,3	2090	0,50	0,30	10	1473	52
S246	470,0	3720	0,48	0,31	18	1499	103
S250	475,5	3886	0,46	0,32	19	2220	137
S277	512,0	4383	0,48	0,31	22	1913	142
S278	513,5	4052	0,47	0,33	20	2045	139
S300	541,3	4570	0,47	0,32	24	1930	155
S303	545,4	3315	0,47	0,32	18	1951	119
S309	553,2	3105	0,47	0,29	19	2078	115
S311	555,5	3234	0,44	0,30	20	2065	110
S315	561,1	2893	0,47	0,31	22	2113	104
S318	564,5	3928	0,46	0,32	28	1874	139
S320	567,0	3628	0,46	0,31	24	2170	144
S326	575,1	2775	0,48	0,34	16	2447	125
S327	575,8	8967	0,48	0,34	50	2064	355
S328	577,6	3844	0,47	0,32	19	2126	131
S330	579,5	4298	0,45	0,31	28	2384	173
S340	592,6	4302	0,48	0,33	26	2271	150
S342	595,2	3918	0,49	0,34	29	2240	154
S349 A	604,2	1834	0,48	0,34	15	2681	82
S349 F	609,5	4095	0,48	0,36	31	2854	193
S349 N	618,8	3064	0,48	0,33	35	2920	184
S349 P	620,5	2791	0,49	0,34	21	2393	123
S349 S	623,5	2380	0,47	0,31	20	2757	112
S352	625,5	4217	0,47	0,32	34	2775	197
S374	650,3	4868	0,47	0,32	42	2925	243
S386	665,2	2801	0,45	0,32	22	2424	142
S394 E	679,5	4250	0,46	0,32	39	3084	235
S394 J	684,5	3039	0,47	0,32	31	3546	201
S398	689,5	4196	0,45	0,31	36	2536	235
S401	693,5	4068	0,46	0,32	35	2551	228
S402	694,3	4277	0,46	0,31	37	2797	248
S423	731,2	2217	0,46	0,35	18	2108	112
S424	734,1	4022	0,45	0,33	28	2307	195
S435	753,0	1926	0,45	0,29	20	2456	113
S441 B	763,4	3810	0,47	0,27	45	2410	215
S446	772,1	3428	0,47	0,31	35	2285	209
S453	783,7	6528	0,42	0,25	147	3294	431
US F	795,1	6016	0,45	0,20	148	3660	419

Fortsetzung von **Tabelle A5**.

Probe	Teufe [cm]	zyklische Alkane					
		$2 \cdot C_{33} / (C_{32} + C_{34})$ $\alpha\beta$ -Hop	$C_{35}\alpha\beta$ -Hop 22S/(22S+22R)	Ts/ (Ts + Tm)	Trizykl. Terpenoide ( $\mu\text{g/g TOC}$ )	Sterane (ppm Extrakt)	Sterane ( $\mu\text{g/g TOC}$ )
<b>US K</b>	800,1	5000	0,45	0,21	129	4056	342
<b>US S</b>	808,1	7975	0,45	0,22	207	4679	636
<b>US Y</b>	814,1	6512	0,44	0,23	162	4058	477
<b>S463</b>	826,2	3951	0,47	0,27	50	2184	189
<b>S464</b>	827,4	4685	0,46	0,27	56	2510	264
<b>S465</b>	829,7	4368	0,46	0,31	45	2515	237
<b>S476</b>	848,9	3487	0,46	0,30	38	3003	243
<b>S482</b>	858,0	4240	0,47	0,33	40	2385	223
<b>S492</b>	877,0	4551	0,46	0,29	40	2607	264
<b>S513</b>	915,5	3458	0,46	0,30	35	2277	189
<b>S516</b>	921,9	3562	0,47	0,30	26	2057	169
<b>S520</b>	930,8	3208	0,39	0,28	21	1666	131
<b>S524</b>	937,7	3400	0,49	0,32	21	1828	135
<b>S533</b>	957,0	3367	0,51	0,29	32	977	73
<b>D33a</b>	971,1	2886	0,56	0,20	19	712	32
<b>D38a</b>	977,2	2473	0,56	0,31	11	1268	52
<b>S541</b>	981,0	1991	0,55	0,14	5	570	20
<b>S542</b>	986,1	2418	0,52	0,27	9	1064	46
<b>D48a</b>	993,5	2179	0,54	0,19	6	703	26
<b>D66</b>	1023,8	2596	0,52	0,16	5	501	25
<b>D83a</b>	1057,0	2854	0,57	0,13	10	478	28
<b>D86a</b>	1063,0	2856	0,52	0,27	20	977	59
<b>D103a</b>	1093,6	3119	0,53	0,09	5	189	11
<b>D112</b>	1106,6	1089	0,55	0,26	14	914	45
<b>D118</b>	1115,3	2233	0,51	0,14	10	614	26
<b>D119a</b>	1118,7	2234	0,51	0,25	11	1015	56
<b>D130</b>	1132,3	1955	0,50	0,08	3	134	8
<b>D162</b>	1184,6	3371	-	0,14	7	48	6

Tabelle A6: Ergebnisse der GC-MS-Analyse.

Probe	Teufe [cm]	zyklische Alkane							
		C <sub>27</sub> Sterane αααR (%)	C <sub>28</sub> Sterane αααR (%)	C <sub>29</sub> Sterane αααR (%)	C <sub>27</sub> /C <sub>28</sub> - αααR-Sterane	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> - αααR-Sterane	C <sub>30</sub> -Steran- Index	Diasterane/ Sterane	Sterane/ Hopane
L7	-172,4	35,1	19,0	45,9	0,57	0,83	3,45	1,09	0,32
L62a	-44,3	33,1	22,4	44,6	0,65	0,78	3,95	0,93	0,52
L99	3,5	33,4	25,3	41,3	0,78	0,89	5,31	0,71	0,65
L126	37,5	34,1	25,9	40,0	0,76	0,92	6,30	0,66	0,72
L170	92,2	33,3	26,5	40,2	0,77	0,91	6,49	0,75	0,78
L206a	131,9	32,7	26,4	40,9	0,75	0,95	7,19	0,85	0,74
L235	157,4	35,6	24,5	39,9	0,70	0,93	5,93	0,81	0,82
L254a	183,5	33,9	24,9	41,2	0,72	0,80	6,35	0,72	0,71
L266	195,8	34,1	27,5	38,4	0,80	0,93	5,52	0,83	0,81
B78	270,6	33,3	25,8	40,9	0,70	0,83	7,11	0,75	1,49
B112	323,0	31,6	26,7	41,6	0,71	0,78	7,49	0,82	1,65
B138	363,9	31,9	26,9	41,2	0,74	0,82	6,84	0,95	1,32
S195	381,8	43,8	24,4	31,8	0,79	1,32	8,30	0,82	1,24
S209	411,0	39,0	24,6	36,4	0,70	1,04	5,98	0,60	0,92
S214	418,6	43,4	22,6	34,0	0,70	1,08	5,92	0,67	0,92
S218	425,7	42,0	22,8	35,2	0,73	1,11	6,47	0,59	0,92
S223	431,3	42,3	21,6	36,2	0,71	1,25	5,43	0,74	0,87
S246	470,0	30,8	23,6	45,6	0,61	0,77	5,77	0,88	0,74
S250	475,5	41,3	21,6	37,1	0,60	1,09	6,02	0,74	0,93
S277	512,0	33,1	25,7	41,2	0,69	0,89	7,18	0,65	1,41
S278	513,5	35,6	23,7	40,7	0,69	0,90	5,90	0,62	1,02
S300	541,3	36,2	21,9	42,0	0,59	0,89	6,63	0,62	0,85
S303	545,4	33,7	24,7	41,6	0,61	0,87	6,97	0,53	0,80
S309	553,2	38,5	24,7	36,8	0,78	1,05	6,10	0,54	0,90
S311	555,5	33,8	26,3	39,9	0,78	0,97	6,94	0,59	0,79
S315	561,1	38,2	24,7	37,1	0,74	0,91	5,83	0,69	0,69
S318	564,5	37,3	24,9	37,8	0,77	1,05	6,21	0,66	0,70
S320	567,0	34,5	26,0	39,5	0,73	0,94	5,93	0,65	0,84
S326	575,1	33,4	24,0	42,6	0,60	0,81	6,25	0,71	0,80
S327	575,8	34,7	26,2	39,1	0,80	1,09	6,16	0,68	0,95
S328	577,6	35,8	21,9	42,4	0,74	0,99	5,65	0,68	0,60
S330	579,5	35,6	24,4	40,0	0,83	1,07	6,10	0,63	0,77
S340	592,6	33,5	25,1	41,4	0,74	0,99	5,54	0,60	0,68
S342	595,2	35,7	25,6	38,7	0,90	1,19	6,18	0,59	0,64
S349 A	604,2	36,4	26,1	37,5	0,84	1,09	6,89	0,75	0,80
S349 F	609,5	36,4	26,9	36,6	0,86	1,14	6,70	0,85	0,77
S349 N	618,8	33,4	25,9	40,6	0,81	1,02	7,20	0,61	0,68
S349 P	620,5	37,7	25,5	36,8	0,80	1,03	6,84	0,73	0,89
S349 S	623,5	34,9	26,2	38,9	0,74	0,85	6,16	0,59	0,85
S352	625,5	31,5	26,1	42,4	0,77	0,81	6,87	0,60	0,74
S374	650,3	36,9	25,7	37,4	0,78	1,08	5,72	0,57	1,07
S386	665,2	35,3	27,1	37,5	0,85	1,20	5,48	0,51	0,79
S394 E	679,5	31,9	25,3	42,7	0,77	0,80	7,73	0,58	0,70
S394 J	684,5	35,8	27,5	36,7	0,81	1,03	7,11	0,60	0,75
S398	689,5	34,7	26,0	39,4	0,80	0,98	8,16	0,55	0,99
S401	693,5	34,9	27,3	37,8	0,76	0,96	6,71	0,57	0,99
S402	694,3	34,1	26,5	39,4	0,82	0,93	6,66	0,57	0,97
S423	731,2	38,2	24,7	37,1	0,78	0,92	5,92	0,66	0,83
S424	734,1	35,4	25,1	39,5	0,74	0,92	5,37	0,61	0,98
S435	753,0	38,5	25,3	36,2	0,80	1,16	5,62	0,42	0,72
S441 B	763,4	35,7	26,6	37,7	0,74	0,95	5,73	0,46	0,75
S446	772,1	35,3	24,5	40,1	0,75	0,93	5,22	0,51	0,75
S453	783,7	35,9	30,3	33,8	1,02	1,05	4,32	0,24	0,98
US F	795,1	30,7	34,0	35,3	1,12	0,96	4,19	0,24	0,72
US K	800,1	30,0	35,7	34,3	1,08	0,84	5,24	0,21	0,62

Fortsetzung von **Tabelle A6**.

Probe	Teufe [cm]	zyklische Alkane							
		C <sub>27</sub> -Sterane $\alpha\alpha\alpha$ R (%)	C <sub>28</sub> -Sterane $\alpha\alpha\alpha$ R (%)	C <sub>29</sub> -Sterane $\alpha\alpha\alpha$ R (%)	C <sub>27</sub> /C <sub>28</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ R-Sterane	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ R-Sterane	C <sub>30</sub> -Steran- Index	Diasterane/ Sterane	Sterane/ Hopane
<b>US S</b>	808,1	30,8	33,2	36,0	0,98	0,87	5,00	0,26	0,66
<b>US Y</b>	814,1	29,4	32,3	38,3	0,97	0,88	4,67	0,29	0,55
<b>S463</b>	826,2	32,9	29,2	37,9	0,82	0,95	5,82	0,37	0,67
<b>S464</b>	827,4	31,5	28,8	39,8	0,87	0,95	5,60	0,44	0,65
<b>S465</b>	829,7	34,4	26,9	38,7	0,88	1,04	4,60	0,42	0,81
<b>S476</b>	848,9	33,5	27,5	39,0	0,86	0,85	6,49	0,42	0,94
<b>S482</b>	858,0	31,8	27,5	40,7	0,84	0,84	7,44	0,43	0,90
<b>S492</b>	877,0	33,4	28,0	38,6	0,83	0,95	5,20	0,48	1,08
<b>S513</b>	915,5	33,0	26,9	40,1	0,75	0,83	6,45	0,44	0,72
<b>S516</b>	921,9	30,8	26,5	42,8	0,72	0,83	6,05	0,55	0,80
<b>S520</b>	930,8	32,2	26,2	41,6	0,72	0,86	5,56	0,54	0,96
<b>S524</b>	937,7	34,1	24,5	41,4	0,74	0,96	5,92	0,58	0,84
<b>S533</b>	957,0	34,1	28,5	37,3	0,83	1,10	6,34	0,80	0,33
<b>D33a</b>	971,1	33,8	19,8	46,4	0,54	0,80	4,63	1,14	0,28
<b>D38a</b>	977,2	31,9	23,7	44,4	0,62	0,79	5,75	0,84	0,52
<b>S541</b>	981,0	34,2	16,2	49,6	0,46	0,73	4,45	1,56	0,28
<b>S542</b>	986,1	32,8	21,4	45,8	0,53	0,74	6,38	1,01	0,35
<b>D48a</b>	993,5	35,3	18,7	46,0	0,50	0,91	5,67	1,22	0,44
<b>D66</b>	1023,8	35,4	16,5	48,2	0,47	0,79	5,39	1,19	0,38
<b>D83a</b>	1057,0	31,7	18,3	50,0	0,45	0,68	5,24	1,45	0,23
<b>D86a</b>	1063,0	32,2	21,8	46,0	0,59	0,77	6,35	1,05	0,26
<b>D103a</b>	1093,6	36,1	15,9	48,0	0,47	0,90	3,54	1,39	0,27
<b>D112</b>	1106,6	35,4	21,8	42,8	0,61	0,93	6,67	1,00	0,40
<b>D118</b>	1115,3	32,9	20,2	46,9	0,53	0,91	5,33	1,17	0,22
<b>D119a</b>	1118,7	33,0	22,3	44,7	0,58	0,77	5,83	0,90	0,49
<b>D130</b>	1132,3	36,1	17,2	46,8	0,47	0,78	4,81	1,10	0,28
<b>D162</b>	1184,6	42,3	16,0	41,6	0,46	1,13	4,54	0,92	0,27

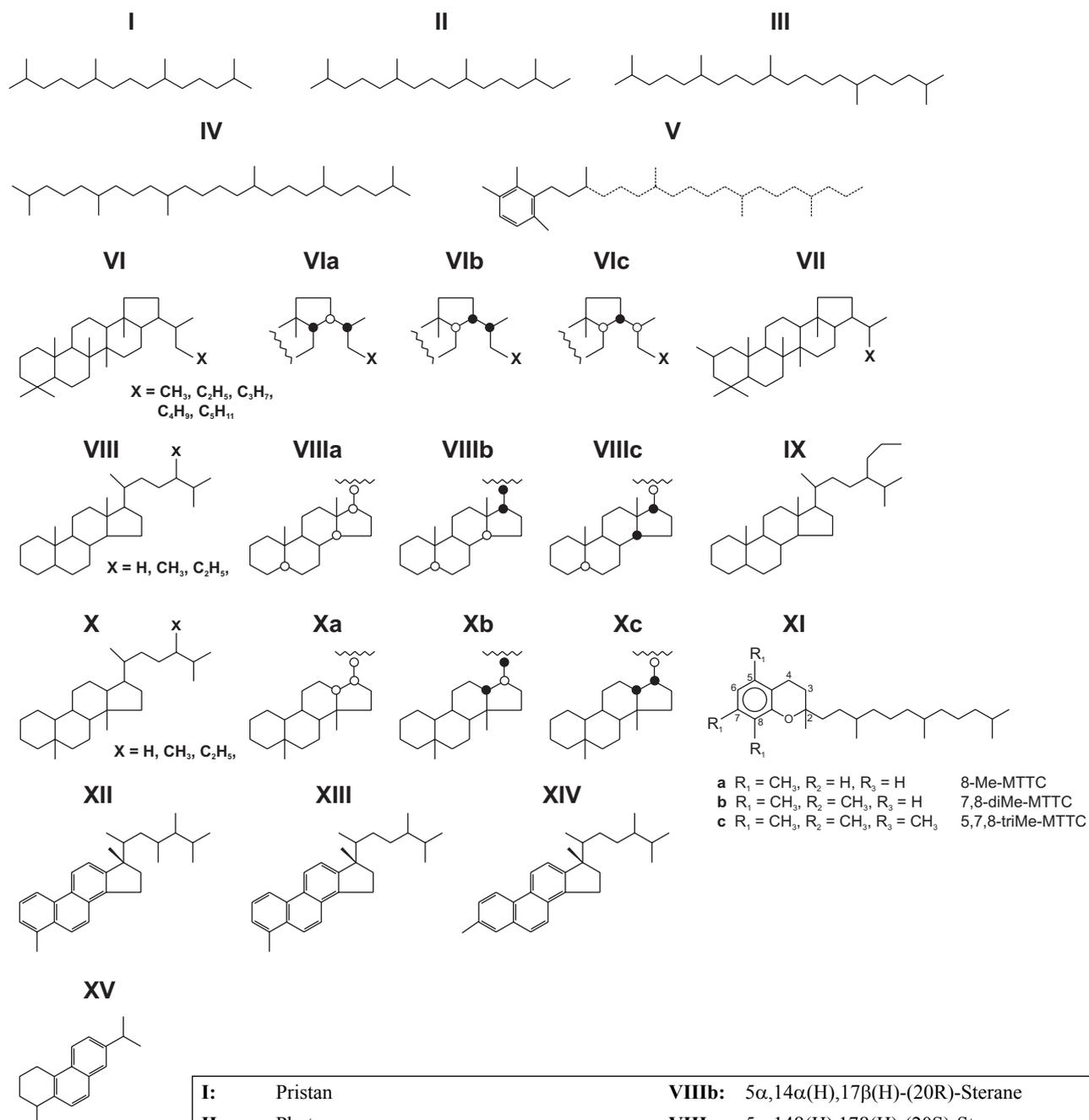
Tabelle A7: Ergebnisse der GC-MS-Analyse.

Probe	Teufe [cm]	aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen						
		TADS/ 4-Me-TS	C <sub>27</sub> /C <sub>20</sub> - 4-Me-TS	Arylisoprenoide (ppm Extrakt)	Arylisoprenoide (µg/g TOC)	Arylisoprenoid- Verhältnis	1,2,3,4- Tetrahydroreten (ppm Extrakt)	1,2,3,4- Tetrahydroreten (µg/g TOC)
L7	-172,4	0,82	1,20	984	35	1,85	275	9,8
L62a	-44,3	1,12	1,27	921	49	1,33	296	15,8
L99	3,5	1,17	1,28	990	64	1,14	271	17,5
L126	37,5	1,26	1,46	954	74	0,96	246	19,0
L170	92,2	1,31	1,38	1019	38	0,88	314	11,6
L206a	131,9	1,34	1,42	1084	49	0,98	287	12,9
L235	157,4	1,27	1,36	1126	39	0,90	233	8,1
L254a	183,5	1,37	1,34	1154	79	0,88	217	14,9
L266	195,8	1,28	1,18	925	76	0,72	204	16,7
B78	270,6	1,39	1,43	1070	52	0,93	437	21,2
B112	323,0	1,38	1,21	1159	71	0,77	395	24,2
B138	363,9	1,25	1,33	1052	61	0,68	347	20,2
S195	381,8	1,09	1,32	1394	125	1,63	524	47,1
S209	411,0	1,10	1,20	1054	46	1,21	465	20,2
S214	418,6	1,19	1,21	1118	68	1,52	476	28,9
S218	425,7	1,24	1,08	927	54	1,34	430	25,2
S223	431,3	1,14	1,26	1054	37	1,46	453	16,1
S246	470,0	1,29	1,23	921	63	1,37	390	26,7
S250	475,5	1,41	1,24	946	58	1,29	359	22,2
S277	512,0	1,36	1,46	964	72	1,40	382	28,4
S278	513,5	1,39	1,45	956	65	1,37	368	25,0
S300	541,3	1,38	1,29	822	66	1,50	360	28,8
S303	545,4	1,37	1,47	862	52	1,56	388	23,6
S309	553,2	1,43	1,38	839	46	1,55	413	22,8
S311	555,5	1,41	1,49	792	42	1,57	380	20,2
S315	561,1	1,40	1,47	867	43	1,55	420	20,6
S318	564,5	1,33	1,40	792	59	1,54	409	30,3
S320	567,0	1,38	1,49	853	56	1,67	433	28,7
S326	575,1	1,43	1,37	807	41	1,60	402	20,6
S327	575,8	1,54	1,41	798	137	1,51	440	75,6
S328	577,6	1,34	1,46	1015	62	1,73	527	32,4
S330	579,5	1,45	1,48	855	62	1,48	423	30,7
S340	592,6	1,50	1,56	1041	69	1,73	541	35,7
S342	595,2	1,47	1,79	691	48	1,78	375	25,8
S349 A	604,2	1,47	1,79	1047	32	1,59	583	17,8
S349 F	609,5	1,65	1,78	759	51	1,36	394	26,6
S349 N	618,8	1,46	1,78	747	47	1,44	418	26,3
S349 P	620,5	1,47	1,79	889	46	1,64	487	25,0
S349 S	623,5	1,50	1,79	984	40	1,78	532	21,7
S352	625,5	1,42	1,52	861	61	1,47	523	37,2
S374	650,3	1,47	1,62	988	82	1,84	559	46,4
S386	665,2	1,47	1,82	848	50	1,89	491	28,7
S394 E	679,5	1,53	1,61	821	63	1,56	464	35,4
S394 J	684,5	1,45	1,62	937	53	1,64	515	29,2
S398	689,5	1,34	1,68	882	82	1,98	485	45,0
S401	693,5	1,46	1,82	891	80	2,02	468	41,9
S402	694,3	1,37	1,68	887	79	1,91	476	42,2
S423	731,2	1,50	1,77	1164	62	1,58	536	28,5
S424	734,1	1,46	1,59	1195	101	1,68	596	50,3
S435	753,0	1,33	2,05	1453	67	1,19	595	27,3
S441 B	763,4	1,20	1,65	1570	140	1,02	571	50,8
S446	772,1	1,17	1,65	1504	137	1,07	577	52,7
S453	783,7	1,42	1,35	1683	220	0,70	416	54,4
US F	795,1	1,47	1,33	1787	204	0,68	453	51,8
US K	800,1	1,62	1,13	2091	176	0,66	472	39,8

Fortsetzung von **Tabelle A7**.

Probe	Teufe [cm]	aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen						
		TADS/ 4-Me-TS	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> - 4-Me-TS	Arylisoprenoide (ppm Extrakt)	Arylisoprenoide (µg/g TOC)	Arylisoprenoid- Verhältnis	1,2,3,4- Tetrahydroreten (ppm Extrakt)	1,2,3,4- Tetrahydroreten (µg/g TOC)
<b>US S</b>	808,1	1,54	1,25	962	131	0,52	221	30,1
<b>US Y</b>	814,1	1,47	1,43	1714	202	0,60	340	39,9
<b>S463</b>	826,2	1,47	1,69	1863	161	1,02	616	53,2
<b>S464</b>	827,4	1,46	1,69	1507	159	0,97	461	48,5
<b>S465</b>	829,7	1,42	1,56	1424	134	0,92	459	43,3
<b>S476</b>	848,9	1,09	1,89	1025	83	1,31	385	31,1
<b>S482</b>	858,0	1,27	1,80	1066	99	1,29	401	37,5
<b>S492</b>	877,0	1,50	1,69	954	97	1,40	370	37,5
<b>S513</b>	915,5	1,38	1,84	857	71	1,81	364	30,2
<b>S516</b>	921,9	1,43	1,64	1019	84	1,32	399	32,7
<b>S520</b>	930,8	1,41	1,55	728	57	1,23	321	25,2
<b>S524</b>	937,7	1,41	1,63	778	58	1,16	372	27,5
<b>S533</b>	957,0	1,39	1,77	712	53	1,63	402	29,9
<b>D33a</b>	971,1	1,13	1,45	688	31	1,92	336	15,1
<b>D38a</b>	977,2	1,26	1,52	724	30	2,12	368	15,2
<b>S541</b>	981,0	1,06	1,52	686	24	2,44	483	16,8
<b>S542</b>	986,1	1,26	1,55	830	36	2,77	540	23,4
<b>D48a</b>	993,5	1,14	1,47	391	14	2,65	191	7,1
<b>D66</b>	1023,8	0,98	1,27	379	19	2,84	180	9,1
<b>D83a</b>	1057,0	1,09	1,34	492	28	2,68	229	13,2
<b>D86a</b>	1063,0	1,18	1,24	599	36	2,75	300	18,2
<b>D103a</b>	1093,6	0,88	1,32	553	33	2,62	274	16,4
<b>D112</b>	1106,6	1,13	1,41	630	31	2,57	379	18,5
<b>D118</b>	1115,3	1,06	1,49	700	29	1,91	310	13,0
<b>D119a</b>	1118,7	1,07	1,40	667	37	1,88	362	20,0
<b>D130</b>	1132,3	0,84	1,20	244	15	1,65	148	9,1
<b>D162</b>	1184,6	0,68	1,44	145	19	2,15	55	7,2

## 7.2 Molekülstrukturen



# Lebenslauf

<b>Persönliche Daten:</b>		Andreas Frimmel Moltkestr. 24 72072 Tübingen geb. am 08.08.1969 in Metzingen unverheiratet
<b>Bildungsweg:</b>	1976 - 1980	Grundschule in Metzingen
	1980 - 1989	Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium Metzingen
	2/1991 - 1/1998	Studium der Geologie/Paläontologie am Institut für Geowissenschaften der Eberhard-Karls-Universität Tübingen Akademischer Lehrer: Prof. Dr. W. Oschmann Diplomprüfung: 27.01.1998
<b>Zivildienst:</b>	10/1989 - 12/1990	Universitätsklinikum Tübingen; Radiologische Klinik
<b>Tätigkeiten:</b>	1/1991 - 3/1998	Pflegehelfer in der Radiologischen Klinik der Universität Tübingen/ Abteilung für Strahlen- und Chemotherapie
	2/1995 - 4/1995	Praktikant im Ingenieurbüro TerraConcept Consult GmbH, Reutlingen
	5/1995 - 7/1995	Mitarbeit bei der TerraConcept Consult GmbH, Reutlingen
	2/1998 - 3/1998	Tätigkeit als geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Geowissenschaften der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
	4/1998 - 12/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 275 der Eberhard-Karls- Universität Tübingen
	7/2001 - 12/2001	Tätigkeit als geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Geowissenschaften der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
<b>Promotion:</b>	4/1998 - 12/2002	Institut für Geowissenschaften der Eberhard-Karls-Universität Tübingen Betreuung der Dissertation: Priv.-Doz. Dr. L. Schwark Prof. Dr. W. Oschmann