

Geochemische Untersuchungen an Schwarzpeliten
des Eozänen Eckfelder Maares zur Rekonstruktion
der Paläoumweltbedingungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Martin Sabel

aus

Gummersbach

Bonn 2006

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: PD Dr. Achim Bechtel
2. Referent: Prof. Dr. Michael Raith

Tag der Promotion: 5.12.2006

Diese Dissertation ist auf dem
Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online
elektronisch publiziert

Kurzfassung

Ca. 120 Proben aus Bohrkernen der bituminösen Laminite des Eozänen Eckfelder Maars wurden hinsichtlich ihrer Elementverteilung (C/N) sowie ihrer Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}\text{C}$) analysiert. An ausgewählten Proben wurden Rock-Eval-Pyrolysen und Bestimmungen der Stickstoffisotopenverteilung durchgeführt. Die molekulare Zusammensetzung der extrahierbaren organischen Bestandteile von 26 ausgewählten Proben wurde untersucht. Neben den organischen Bestandteilen wurde die Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverteilung von im Sediment enthaltenem Siderit bestimmt.

Die durchschnittlichen C/N-Verhältnisse von 30 sowie die Ergebnisse der Biomarkeranalytik deuten auf einen von Landpflanzenresten dominierten Eintrag von organischem Material im basalen Bereich der sedimentären Abfolge hin. Das durchschnittliche Kohlenstoffisotopenverhältnis des organischen Materials von $-29,4\text{‰}$ vs. PDB ist niedriger als das von isolierten Holzresten ($-23,1\text{‰}$ bis $-26,6\text{‰}$ vs. PDB). Dies wird als Hinweis auf einen hohen Anteil von lipidreichem Landpflanzenmaterial aus Blattwachsen interpretiert. Darüber hinaus wird angenommen, dass innerhalb der Wassersäule und im Sediment durch die Aktivität von Bakterien, Recyclingprozesse stattfanden, welche die Kohlenstoffisotopie des organischen Materials zu leichteren Werten verschoben haben. Die Nutzung der Kohlenstoffisotopie als Proxy für die Herkunft des organischen Materials ist deshalb nur eingeschränkt möglich. Untersuchungen der Stickstoffisotopenverteilung ($\delta^{15}\text{N}$ vs. atm. N_2) des organischen Materials ergaben Isotopen von $4,9$ bis $16,5\text{‰}$ und liefern Hinweise auf wechselnde Nährstoffverfügbarkeiten innerhalb des Sees. Als weitere Prozesse, welche die $\delta^{15}\text{N}$ Werte des organischen Materials beeinflussen können werden die Volatilisierung von Ammoniak, die Denitrifikation und die Assimilation von atmosphärischem Stickstoff durch Cyanobakterien diskutiert. Der Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ Werten der Siderite von $>10\text{‰}$ an der Basis des beprobten Profils belegt die Entwicklung zu meromiktischen Bedingungen mit einer ausgeprägten anoxischen Bodenwasserzone und der Genese von Methan. Die anhaltend schweren $\delta^{13}\text{C}$ Werte der Siderite deuten auf permanent anoxische Verhältnisse in der Bodenwasserzone, während der weiteren Seentwicklung. Die Sauerstoffisotopenverhältnisse von Sideriten aus turbiditischen Sequenzen der Sedimentabfolge zeigen niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ Werte als solche aus laminierten Bereichen. Diese Beobachtung wird als Folge sich ändernder Niederschlagsverhältnisse gedeutet. Möglicherweise führten Peri-

oden mit verstärkten Niederschlägen zu einer Zunahme der Wahrscheinlichkeit von Hangrutschungen und zu einer verbesserten Zirkulation innerhalb des Wasserkörpers.

Abstract

About 120 drill core samples of the laminated organic rich sediments of the Eocene Eckfeld Maar were investigated for their C/N-elemental ratios and bulk organic stable isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$). Selected samples were chosen for Rock-Eval analysis and determination of the stable isotopic composition of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$ vs. atm. N_2) of the bulk organic matter. The molecular composition of the soluble organic fraction of 26 selected samples was investigated. Siderites were analysed with respect to their carbon and oxygen stable isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$).

Average C/N values of 30 as well as the results from biomarker analysis indicate a dominance of organic matter derived from higher land plants in the lower part of the sedimentary succession. The low $\delta^{13}\text{C}$ values of the bulk organic matter (-29,4 ‰ vs. PDB) compared to the stable isotope composition of fossil wood fragments (-23,1 ‰ to -26,6 ‰ vs. PDB) is explained by high proportions of lipid-rich land plant remains from leaf waxes. Using $\delta^{13}\text{C}$ values of the bulk organic matter as an indicator for the source of organic material is complicated by the activity of bacteria, which may have affected the stable carbon isotope composition of the bulk organic matter. Bacterially induced carbon cycling processes within the sediment and the water column may have resulted in a depletion of the biomass in ^{13}C . $\delta^{15}\text{N}$ values of the organic matter between 4,9 and 16,5 ‰ vs. N_2 AIR may indicate changing availabilities of nutrients within the water column. Ammonia volatilisation, denitrification and the assimilation of atmospheric N_2 by cyanobacteria are discussed as further possible explanations for the variations in stable nitrogen isotope compositions. The observed trend towards heavier $\delta^{13}\text{C}$ values >10 ‰ of siderites from the lowermost section of the sampled sedimentary sequence indicates the evolution of permanently meromictic conditions in the lake with anoxic conditions at the sediment-water interface and genesis of methane. Constantly high $\delta^{13}\text{C}$ values of siderites throughout the sedimentary sequence above 28 m are consistent with permanently anoxic conditions at the sediment-water interface. Siderites from turbiditic sequences show lower $\delta^{18}\text{O}$ values relative to siderites from laminated sediments, which is interpreted as an effect of changing amounts of precipitation. Phases of increased precipitation may have raised the probability of landslides followed by periods of improved circulation within the water column.

Inhalt

	Seite
Kurzfassung	5
Abstract	6
Inhalt	7
Verwendete Abkürzungen	11
Verzeichnis der Abbildungen	15
Verzeichnis der Tabellen	23
1 Einleitung	27
2 Forschungslokalität	29
2.1 Lage	29
2.2 Forschungsgeschichte	30
2.3 Geologischer Rahmen	31
2.4 Kenntnisstand zur Paläoökologie des mitteleozänen Eckfelder Maar- sees	38
3 Material und Methoden	41
3.1 Material	41
3.2 Methoden	41
3.2.1 Siderite	41
3.2.2 Organik	43
3.2.3 Diatomeen	47

4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Siderit.....	49
4.1.1	Geochemie des Siderits	49
4.1.2	Siderit als Umweltparameter	49
4.1.3	Isotopie der Siderite in Eckfeld.....	52
4.2	Organik	60
4.2.1	Elementaranalysen (C/N)	60
4.2.2	Rock-Eval-Pyrolysen.....	65
4.2.3	Kohlenstoffisotopie der Organik.....	69
4.2.4	Stickstoffisotopie der Organik	77
4.2.5	Biomarker.....	87
4.2.5.1	n-Alkane.....	87
4.2.5.2	Fettsäuren.....	93
4.2.5.3	Isoprenoide.....	97
4.2.5.4	Steroide	100
4.2.5.5	Hopanoide	108
4.2.5.6	Oleanan-, Ursan-, Lupan-Derivate.....	114
4.2.5.7	Arborane	122
4.2.5.8	Diterpenoide.....	125
4.2.5.9	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	126
4.3	Diatomeen.....	128

5	Zusammenfassung	131
	Danksagung	134
	Literatur	135
	Anhang	155
	Separation und Reinigung von Diatomeen	155
	Lebenslauf	157
	Erklärung	158

Verwendete Abkürzungen

‰	Promill
$10^3 \ln \alpha$	Fraktionierungsfaktor
^{18}O , ^{16}O	Sauerstoffisotope
Anammox	anaeroben Ammonium-Oxidation
ASE	Accelerated Solvent Extractor
C/N	Kohlenstoff- Stickstoffverhältnis
C3-Pflanzen	Pflanzen mit Photosynthese nach Calvin-Zyklus
C4-Pflanzen	Pflanzen mit Photosynthese nach Hatch-Slack-Zyklus
CaCO_3	Kalziumkarbonat
CAM-Pflanzen	Pflanzen mit Photosynthese nach Crassulacean Acid Metabolism
C_{carb}	Karbonatischer Kohlenstoff
CH_4	Methan
CO_2	Kohlendioxid
C_{org}	Organischer Kohlenstoff
CPI	Carbon Preference Index
D:T	Durchmesser : Tiefe
$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$	Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffisotopenverteilung relativ zu einem Standard
$\delta^{15}\text{N}$	Stickstoffisotopenverteilung relativ zu einem Standard
DIN	dissolved inorganic nitrogen
Eh	Redoxpotential
EI	Electron impact
FA	Fatty acid = Fettsäuren

Fe ²⁺	zweiwertiges Eisen
FeS ₂	Eisensulfid (Pyrit)
GC/MS	Gaschromatographie/ Massenspektrometrie
Gew. %	Gewichtsprozent
GFZ	Geo-Forschungszentrum
h	Stunde
HC	Kohlenwasserstoffe
He	Helium
HI	Wasserstoffindex
i.d.	inner diameter = Innendurchmesser
KW	Kohlenwasserstoffe
LZ A bis D	Lithozonen A bis D
m/z	Verhältnis von Masse (m) zu Ladung (z)
Ma	Mega Jahre, 1 Million Jahre
MgClO ₄	Magnesiumchlorid
MP13	jüngstes Niveau des Geiseltaliums (Mittelleozän) der europäischen Landsäugetier- Stratigraphie
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatographie
mV	10 ⁻³ Volt
N ₂	molekularer Stickstoff
N _{2 (aq.)}	gelöster, molekularer Stickstoff
n.d.	not detectable
NH ₄ ⁺	Ammonium
NN	Normal Null, Höhe des Meeresspiegels
NO ₂ ⁻	Nitrit

NO ₃ ⁻	Nitrat
NSO-Komponenten	Stickstoff (N), Schwefel (S), Sauerstoff (O)- Komp.
O.M.	Organic matter = organisches Material
OEP	odd-even-preference
OI	Sauerstoffindex
PDB	Pee Dee Belemnite
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen- konzentration
RDP	Ribulose-1,5-diphosphat-Carboxylase (Enzym)
S1-Wert	Während der Thermovaporisation freigesetzte Kohlenwas- serstoffe (Rock-Eval-Pyrolyse)
S2-Wert	Während der Pyrolyse freigesetzte Kohlenwasserstoffe (Rock-Eval-Pyrolyse)
S3-Wert	Während der Pyrolyse freigesetzte CO ₂ -Menge (Rock- Eval-Pyrolyse)
SiO ₂	Siliziumdioxid
SOM	soluble organic matter
SMOW	Standard Mean Ocean Water
T [°K]	Temperatur in Grad Kelvin
TIC	total ion current
TMSH	Trimethylsulfoniumhydroxid
TOC	total organic carbon

Verzeichnis der Abbildungen

Nr.	Titel	Seite
Abb. 2.1-1	Geografische Lage und Geologie des Eckfelder Maares (Schema). Die Lage der Bohransatzpunkte ist in der Aufsicht dargestellt, ebenso die Lage des dargestellten Profils.	29
Abb. 2.3-1	Paläogeografie Europas im Mitteleozän. Die grau gefärbten Bereiche stellen kontinental geprägte Gebiete dar (nach Franzen 1995, Wilde und Frankenhäuser 1998).	32
Abb. 2.3-2	Rekonstruktion des mitteleozänen Talsystems der Westeifel (nach Löhnertz 1994)	33
Abb. 2.3-3	Kernfotos der Bohrung E1/96, Lithozonen C2 bis D2 (Fotos: Mingram GFZ Potsdam)	37
Abb. 3.2.2-1	Übersicht zur Extraktion der Proben für die Biomarkeranalytik	46
Abb. 3.2.3-1	Schematischer Ablauf der Reinigungsprozedur der Diatomeengehäuse	48

Nr.	Titel	Seite
Abb. 4.1.2-1	Schematisierter Kohlenstoffkreislauf des Ökosystems Eckfelder Maar. Dargestellt sind Organismengruppen, die am Kohlenstoffkreislauf beteiligt sind, sowie charakteristische metabolische Prozesse einzelner Gruppen. Die mit den Umsetzungsprozessen verbundenen Isotopenfraktionierungen werden im Text näher erläutert. Die Kohlenstoffisotopien sind in ‰ vs. PDB angegeben.	51
Abb. 4.1.3-1	Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopien der Bohrung E2/96, differenziert nach sedimentologischer Fazies	52
Abb. 4.1.3-2	$\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite im Profil der Bohrungen E1 und E2	53
Abb. 4.1.3-3	$\delta^{13}\text{C}$ Werte der Siderite im Profil der Bohrungen E1 und E2	54
Abb. 4.1.3-4	Zusammenhang zwischen Wassertemperatur, Sauerstoffisotopie des Wassers und Sauerstoffisotopie des Siderits nach Carothers (1988). Die waagerechten gestrichelten Linien markieren den Bereich der Isotopien bei- nahe aller Proben der Bohrung E2. Aus den Schnittpunkten mit den Temperaturisolinien ergeben sich die ent- sprechenden Sauerstoffisotopien des Wassers bei unter- schiedlichen Wassertemperaturen.	57
Abb. 4.1.3-5	$\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ der Siderite aus Bohrung E1 & E2/96	58

Nr.	Titel	Seite
Abb. 4.2.1-1	TOC vs. N-Gehalt	60
Abb. 4.2.1-2	C/N – Profile der Bohrungen E1 und E2	61
Abb. 4.2.2-1	HI vs. OI (Pseudo-van Krevelen-Diagramm)	65
Abb. 4.2.2-2	HI Werte im Profil der Bohrungen E1 und E2	66
Abb. 4.2.2-3	S2 vs. TOC . Proben der Grabungsstelle sowie der Bohrungen E1 und E2.	67
Abb. 4.2.2-4	Ergebnisse der Rock Eval Pyrolysen, dargestellt in einem HI-T _{max} -Diagramm	68
Abb. 4.2.3-1	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ der Bohrungen E1 und E2 im Profil	71
Abb. 4.2.3-2	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ der E2 (differenziert nach laminierten und gradierten Lagen)	74
Abb. 4.2.3-3	$\delta^{13}\text{C}$ vs. C/N der Bohrungen E1 & E2 (Felder nach Meyers, 1997)	75
Abb. 4.2.3-4	$\delta^{13}\text{C}$ vs. HI der Bohrungen E1 & E2	75
Abb. 4.2.3-5	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, C/N, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{siderit}}$ der Bohrungen E1 und E2 (Profil)	76

Nr.	Titel	Seite
Abb. 4.2.4-1	Schematisierter Stickstoffkreislauf eines Sees mit anoxischer Bodenwasserzone unter Angabe der typischen $\delta^{15}\text{N}$ Werte der wichtigsten Stickstoffreservoirs, modifiziert nach Talbot (2001)	80
Abb. 4.2.4-2	$\delta^{15}\text{N}$ der Bohrungen E1 und E2 (Profil)	81
Abb. 4.2.4-3	$\delta^{15}\text{N}$ vs. N-Gehalte der Bohrungen E1 und E2	82
Abb. 4.2.4-4	$\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ der Bohrungen E1 und E2	83
Abb. 4.2.4-5	$\delta^{15}\text{N}$ vs. C/N der Bohrungen E1 und E2	85
Abb. 4.2.4-6	$\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Siderit}}$ der Bohrungen E1 und E2	85
Abb. 4.2.4-7	$\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{Siderit}}$ der Bohrungen E1 und E2	86
Abb. 4.2.4-8	$\delta^{15}\text{N}$ vs. HI der Bohrungen E1 und E2	86
Abb. 4.2.5.1-1	Massenchromatogramm der <i>n</i> -Alkane ($m/z = 85$). Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Proben 30 und D6 (Bohrung E1/96).	89
Abb. 4.2.5.1-2	Massenchromatogramm der <i>n</i> -Alkane ($m/z = 85$). Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Proben D14 und D46 (Bohrung E1/96)	90

Nr.	Titel	Seite
Abb. 4.2.5.1-3	Verteilung der kurz- und langkettigen <i>n</i> -Alkane	91
Abb. 4.2.5.2-1	Verteilung der kurz- und langkettigen <i>n</i> -Fettsäuren	94
Abb. 4.2.5.2-2	Gaschromatogramme der derivatisierten Gesamtextrakte der Proben E1/46 und E1/D42. Die verwendeten Abkürzungen entsprechen den Abkürzungen in Tab. 4.2.5.4-2, 4.2.5.5-1, 4.2.5.6-3 und 4.2.5.7-1.	96
Abb. 4.2.5.4-1	Konzentrationen von Sterenen, Methylsterenen, Diasterenen und Methyldiasterenen im Teufenprofil der Bohrung E1/96	103
Abb. 4.2.5.4-2	Gaschromatogramme (TIC) der gesättigten Kohlenwasserstofffraktion der Proben D30 und D6. Bezeichnung der Peaks laut Tabelle 4.2.5.4-4. <i>n</i> -Alkane sind mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome bezeichnet (C15 bis C33)	104
Abb. 4.2.5.4-3	Gaschromatogramme (TIC) der gesättigten Kohlenwasserstofffraktion der Proben D46 und D14. Bezeichnung der Peaks laut Tabelle 4.2.5.4-4. <i>n</i> -Alkane sind mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome bezeichnet (C15 bis C33).	105
Abb. 4.2.5.5-1	Bakteriohopanpolyol (BHP)	108

Nr.	Titel	Seite
Abb. 4.2.5.5-2	Massenchromatogramm (m/z 191) der Proben 30 und D6 der Bohrung E1/96. Die Abkürzungen (H1-10) beziehen sich auf Tabelle 4.2.5.5-1	110
Abb. 4.2.5.5-3	Massenchromatogramm (m/z 191) der Proben D14 und D46 der Bohrung E1/96. Die Abkürzungen (H1-10) beziehen sich auf Tabelle 4.2.5.5-1	111
Abb. 4.2.5.6-1	Triterpenoidkonzentrationen vs. HI der Bohrung E1/96	115
Abb. 4.2.5.6-2	Triterpenoidkonzentrationen vs. Hopanoidkonzentrationen der Bohrung E1/96	116
Abb. 4.2.5.6-3	Gaschromatogramm der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Proben D14 und D46 (Bohrung E1/96). Die Abkürzungen beziehen sich auf Tabellen 4.2.5.6-2 + 3 sowie 4.2.5.7-1.	117
Abb. 4.2.5.6-4	Gaschromatogramm der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Proben 30 und D6 (Bohrung E1/96). Die Abkürzungen beziehen sich auf Tabellen 4.2.5.6-2 + 3 sowie 4.2.5.7-1.	118
Abb. 4.2.5.7-1	Arboren- und Methylsterenkonzentrationen im Teufenprofil der Bohrung E1/96	123
Abb. 4.2.5.7-2	Methylsterenkonzentrationen vs. Arborenkonzentrationen der Bohrung E1/96)	123

Nr.	Titel	Seite
Abb. 4.2.5.8-1	Simonellit (Molekülstruktur)	125
Abb. 4.2.5.9-1	Perylen (Molekülstruktur)	126
Abb. 4.3-1	Zusammenhang zwischen Wassertemperatur, Isotopie des Wassers und Isotopie der Diatomeengehäuse nach Juillet Leclerc (1987). Die gestrichelten waagerechten Linien stellen die maximale und minimale Sauerstoffisotopie der Diatomeen dar. Der Schnittpunkt mit der Isolinie der angenommenen Wassertemperatur (Beispiel 25°C) ergibt die entsprechende Isotopie des Wassers.	130

Verzeichnis der Tabellen

Nr.	Titel	Seite
Tabelle 4.1.2-1	Mikrobieller Abbau und Isotopensignaturen des entstehenden CO ₂	50
Tabelle 4.1.3-1	Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopien der Siderite (Bohrung E1)	59
Tabelle 4.1.3-2	Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopien der Siderite (Bohrung E2)	59
Tabelle 4.2.1-1a	Ergebnisse der Elementar- und Isotopenanalytik sowie der Rock-Eval Pyrolysen (Bohrung E1/96, Probe 32 bis D04, Daten z.T. aus Sabel, 1999)	62
Tabelle 4.2.1-1b	Ergebnisse der Elementar- und Isotopenanalytik sowie der Rock-Eval Pyrolysen (Bohrung E1/96, Probe D05 bis D47, Daten z.T. aus Sabel, 1999)	63
Tabelle 4.2.1-2	Ergebnisse der Elementar- und Isotopenanalytik sowie der Rock-Eval Pyrolysen (Bohrung E2/96)	64
Tabelle 4.2.3-1	Kohlenstoffisotopien ausgewählter Holzreste aus der Grabungsstelle Eckfelder Maar (Daten z.T. aus Sabel, 1999)	73
Tabelle 4.2.4-1	Fraktionierungsfaktoren unterschiedlicher Prozesse innerhalb des Stickstoffkreislaufs (nach Talbot 2001)	77
Tabelle 4.2.5.1-1	Konzentrationen der Summe der <i>n</i> -Alkane sowie das Verhältnis kurzkettiger (<i>n</i> -C15-24) und langkettiger (<i>n</i> -C27-31) <i>n</i> -Alkane zur Summe der <i>n</i> -Alkane und die zugehörigen CPI	88

Nr.	Titel	Seite
Tabelle 4.2.5.2-1	Konzentrationen kurzkettiger (<i>n</i> -C16-24) und langkettiger (<i>n</i> -C28+30+32) Fettsäuren sowie der zugehörige CPI	94
Tabelle 4.2.5.3-1	Isoprenoidkonzentrationen in der Kohlenwasserstofffraktion ausgewählter Proben der Bohrung E1/96	98
Tabelle 4.2.5.4-1	Steroidkonzentrationen in den derivatisierten Gesamtextrakten ausgewählter Proben der Bohrung E1/96	100
Tabelle 4.2.5.4-2	Steroide: identifizierte Biomarker in der Fraktion der derivatisierten Gesamtextrakte (Bohrung E1/96)	101
Tabelle 4.2.5.4-3	Steroidkonzentrationen in der Kohlenwasserstofffraktion ausgewählter Proben der Bohrung E1/96	106
Tabelle 4.2.5.4-4	Steroide: identifizierte Biomarker in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Bohrung E1/96)	107
Tabelle 4.2.5.5-1	Hopanoide: identifizierte Biomarker in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Bohrung E1/96)	112
Tabelle 4.2.5.5-2	Konzentrationen der Hopanoide in der Kohlenwasserstofffraktion ausgewählter Proben der Bohrung E1/96	113
Tabelle 4.2.5.6-1	Konzentrationen der Oleanan-Derivate, Ursan-Derivate, der Arborene und von β -Amyrin und Arborinon in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96	119
Tabelle 4.2.5.6-2	Lupan- und Ursan-Derivate: identifizierte Biomarker in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96	120
Tabelle 4.2.5.6-3	β -Amyrin und Oleanan-Derivate: identifizierte Biomarker in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96	121
Tabelle 4.2.5.7-1	Arborane: identifizierte Biomarker in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96	124

Nr.	Titel	Seite
Tabelle 4.2.5.8-1	Konzentrationen gesättigter und aromatischer Diterpene in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96	125
Tabelle 4.2.5.9-1	Konzentration von Perylen in der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählter Proben der Bohrung E1/96	127
Tabelle 4.3-1	Sauerstoffisotopien von Diatomeen der Bohrung E1 (aus Sabel, 1999)	129

Wenn wir die Natur auf das reduzieren,
was wir verstanden haben,
sind wir nicht überlebensfähig.

(Hans-Peter Dürr)

1 Einleitung

Die natürliche Lebensgrundlage des Menschen wird wesentlich durch Umwelt- und Klimaänderungen bestimmt. Die aktuelle öffentliche Diskussion über prognostizierte Änderungen des Klimas und den Anteil des anthropogenen Einflusses an der Klimaentwicklung spiegelt dies wider. Es besteht ein Bedürfnis nach verlässlichen Prognosen der zu erwartenden Änderungen des Klimas. Um Aussagen über die zukünftige Klimaentwicklung machen zu können, werden Modelle entwickelt, also mehr oder weniger gute mathematische Beschreibungen des Klimasystems. Sie sind die einzige Möglichkeit, auch zukünftige Klimabedingungen vorauszusagen. Klimamodelle sind modifizierte, auf Klimabedingungen angepasste Wettervorhersagemodelle. Fehler entstehen einerseits dadurch, dass bestimmte Prozesse, die im Klimasystem ablaufen, noch unzureichend verstanden sind, und andererseits durch mathematisch nicht exakte Lösungen der Gleichungen aufgrund beschränkter Rechnerkapazitäten. Zusätzliche Einschränkungen in der Abbildung des Klimas kommen aus der chaotischen Natur des Klimasystems selbst.

Die Fähigkeit, aussagekräftige Klimaprognosen zu treffen, setzt ein umfassendes Verständnis des Klimas der geologischen Vergangenheit voraus. Informationen über das Klima der Vergangenheit können in so genannten geologischen Archiven bewahrt werden. Dies können limnische oder marine Sedimente und die darin enthaltenen Fossilien, aber auch Baumringe, Paläoböden oder Gletscher sein. Nur durch die Untersuchung dieser Klimaarchive sowie der modelltheoretischen Interpretation kann es gelingen, die Grundzüge der natürlichen Klimaeigenschaften zu bestimmen und vom modernen, anthropogenen Einfluss auf Klimaänderungen in der heutigen Zeit zu trennen. Eines dieser Klimaarchive ist das in der vorliegenden Arbeit behandelte Eckfelder Maar. Die in einem mit Wasser gefüllten Vulkankrater abgelagerten Sedimente und die in ihnen enthaltenen, exzellent erhaltenen Fossilien vermitteln einen detaillierten Einblick in die Tier- und Pflanzenwelt eines eozänen Kratersees vor rund 45 Millionen Jahren. Indi-

rekt lassen sich aus den Funden Aussagen über die Klimaverhältnisse ableiten. Die Erhaltung der Sedimente ist auf die schützende Hohlform des Kraters zurückzuführen, in welchem die eozänen Sedimente, eingebettet in die umgebenden Schichten des Devons, vor Verwitterung und Abtrag geschützt wurden. Vergleichbare eozäne Vorkommen sind selten, in Deutschland gibt es neben den bekannten Ablagerungen der Grube Messel bei Darmstadt und den Braunkohlen des Geiseltals bei Halle noch weitere bedeutenden Vorkommen. Gleichwohl verpflichtet die Seltenheit solcher Klimaarchive zu einer möglichst umfassenden und sorgfältigen Auswertung der in den Ablagerungen überlieferten Informationen. Das Ziel dieser Arbeit war es, durch die Analyse von Elementverhältnissen sowie der isotopischen und molekularen Zusammensetzung des Sediments Informationen über die paläoökologischen und -klimatischen Verhältnisse des Eckfelder Maares zu gewinnen.

2 Forschungslokalität

2.1 Lage

Das Eckfelder Maar befindet sich in der Hocheifel, ca. 2 km nordwestlich der Gemeinde Eckfeld bei Manderscheid und bildet dort eine kesselförmige Erweiterung des Pellenbachtals mit einem Durchmesser von ca. 500 m (Bl. Daun, TK 25 No. 5806, R 25 5859 H 55 5342). Umgeben von unterdevonischen Sand- und Siltsteinen liegt das Trockenmaar in unmittelbarer Nähe der Mündung des Pellenbaches in die Lieser, einem Nebenfluss der Mosel (siehe Abb. 2.1-1)

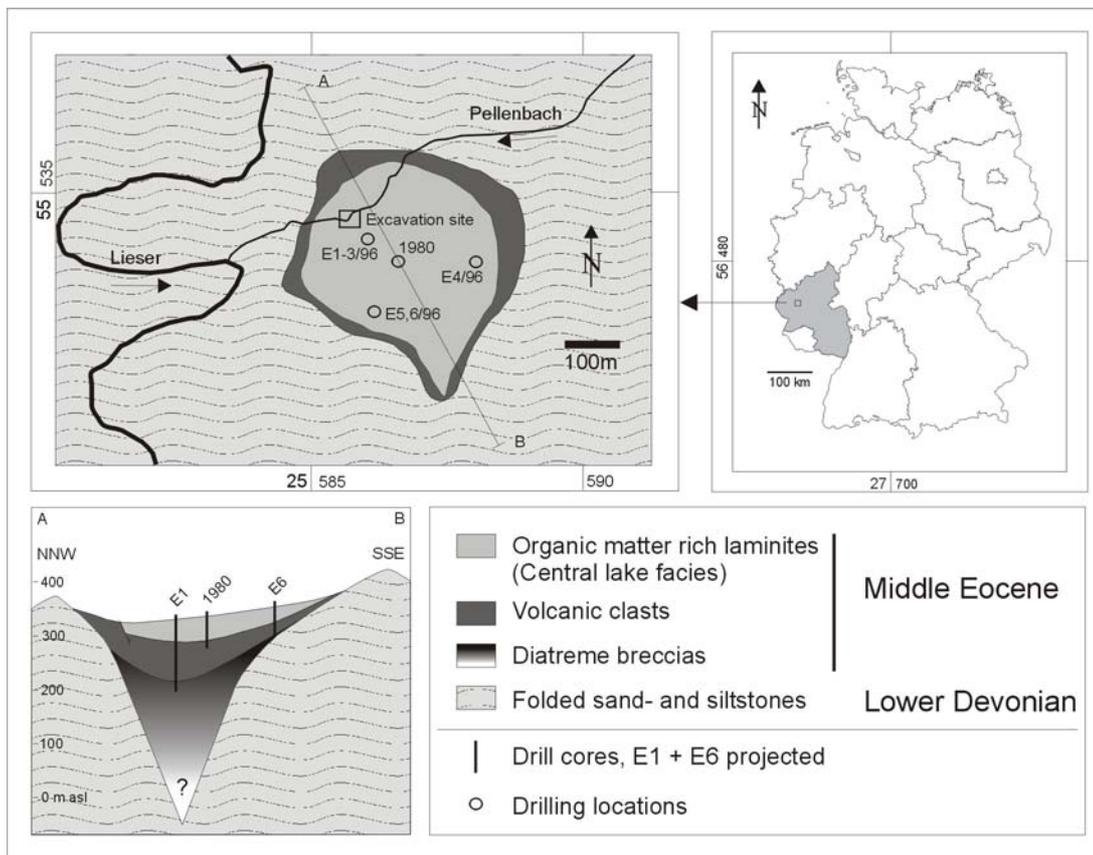


Abb. 2.1-1: Geografische Lage und Geologie des Eckfelder Maares (Schema). Die Lage der Bohransatzpunkte ist in der Aufsicht dargestellt, ebenso die Lage des dargestellten Profils.

2.2 Forschungsgeschichte

Die Ölschiefer von Eckfeld wurden 1839 von dem Lehrer Nikolaus Pauly entdeckt und 1853 von Steininger (1853) zum ersten Mal in der Literatur erwähnt. Weber lieferte, ebenfalls 1853, die erste detaillierte Beschreibung des von ihm als „Pflanzenfossilien-führende Braunkohle“ bezeichneten Vorkommens und der darin bis zum damaligen Zeitpunkt gefundenen Fossilien. Er verglich in Eckfeld gemachte Blattfunde mit Arten aus der Rheinischen Braunkohle (Weber, 1853). 1854 begann Pauly die „Braunkohle“ abzubauen, bereits kurze Zeit später wurde der Abbau jedoch eingestellt. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde die Vermutung geäußert bei den Ölschiefen von Eckfeld handele es sich um Reste ehemals weiter verbreiteter tertiärer Ablagerungen, die in einem Grabenbruch vor der Abtragung geschützt wurden (Dechen, 1886; Lepsius, 1887). In der Mitte des 20. Jahrhunderts ergaben palynologische Untersuchungen das mitteleozäne Alter der Ablagerungen (Pflug, 1959; von der Brelie *et al.*, 1969). Dass es sich um ein Maar handeln könnte wurde zum ersten mal von Löhnertz (1978) in Betracht gezogen.

Um die Frage zu klären, ob es sich bei den Sedimenten um eine Maarfüllung oder um die Füllung einer tektonischen Grabenstruktur handelt, wurde 1980 im Zentrum des Vorkommens eine Forschungsbohrung abgeteuft. Diese erreichte eine Teufe von 66,5 m und bestätigte die Maar-Hypothese (Bahrig, 1989; Löhnertz, 1982; Negendank *et al.*, 1982). Die Ergebnisse dieser Bohrung finden sich in Abschnitt 2.3.

1987 begann das Naturhistorische Museum in Mainz / Landessammlung für Naturkunde mit seinen geologisch-paläontologischen Grabungen in Eckfeld. Seither wurden über 30.000 Makrofossilien aus ca. 1000m³ untersuchtem Ölschiefer geborgen (Lutz, 1993a; Lutz, 1998; Lutz *et al.*, 2000). Die Mehrzahl der Funde stellen botanische Fossilien wie Blätter, Blüten, Früchte und Samen (Dannat, 2000; Frankenhäuser & Wilde, 1993a; Frankenhäuser & Wilde, 1993b). Insekten, insbesondere Käfer, bilden die zahlenmäßig bedeutendste Gruppe der gefundenen Invertebraten. Darüber hinaus konnten Vertreter der Klassen der Bivalvia (Muscheln), der Gastropoden (Schnecken) und der Ostracoden (Muschelkrebse) geborgen werden. Wirbeltierfunde werden von Reptilien (Schildkröten und Krokodilen) und Knochenfischen dominiert. Amphibien und Vögel sind hingegen selten. Das mitteleozäne Alter wurde 1993 anhand stratigraphischer Zuordnungen von Säugetierfunden bestätigt, demnach repräsentiert Eckfeld das Obere Mittel-Eozän, Säugerniveau MP13 (Franzen, 1993).

1996 wurden 6 weitere Kernbohrungen an vier Lokationen innerhalb des Maares niedergebracht. Die Bohrungen wurden gemeinsam von der Landessammlung für Naturkunde Rheinland-Pfalz, dem Geologischen Landesamt Rheinland-Pfalz und dem Geo-Forschungszentrum Potsdam durchgeführt. Die Bohrungen Eckfeld 4/96, 5/96 und 6/96 setzten in Randbereichen der tonigen Beckenfazies an, während die Bohrungen Eckfeld 1/96, 2/96 und 3/96 im zentralen Bereich des Maare abgeteuft wurden (Pirrung, 1998). Die Bohrung E1/96 stellt mit einer Endteufe von 123 m die bislang tiefste Bohrung dar. Sie drang bis in den unteren Bereich der Kraterfüllung vor, erreichte jedoch nicht das devonische Basement (Pirrung *et al.*, 2003). Sie erbrachten den endgültigen Beweis für die Ablagerung der Sedimente in einem Maarsee (Fischer, 1999; Pirrung, 1998). Aus der Diatrembreccie einer der Bohrungen konnten nur gering verwitterte Alkalibasalte isoliert werden, die eine radiometrische Altersbestimmung mit der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ erlaubten und ein Alter von $44,3 \pm 0,4$ Ma ergaben (Mertz *et al.*, 2000). Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse der Bohrungen E1-6/96 findet sich in Abschnitt 2.3 .

In Manderscheid befindet sich das Maarmuseum, welches die wichtigsten Ergebnisse der Ausgrabungen auf verständliche und unterhaltsame Art und Weise und in unmittelbarer Nähe der Ausgrabungsstelle vermittelt.

2.3 Geologischer Rahmen

Die großen Festlandsgebiete, welche weite Teile Europas während des Tertiärs prägen werden durch ausgedehnte Becken- und Grabenstrukturen gegliedert (Abb.2.3-1). Ein Wechselspiel von Transgressionen und Regressionen führte zu Abfolgen mariner und nicht-mariner Schichten in den Sedimentationsräumen wie dem Pariser und Londoner Becken und dem Oberrheingraben. Im Zusammenhang mit der Bildung des großen zentraleuropäischen Riftsystems, welches durch Grabenstrukturen vom französischen Massif Central im Westen bis zum Tschechischen Egergraben im Osten gekennzeichnet ist, kam es zu intensiven vulkanischen Aktivitäten. Zum deutschen Teil des tertiären zentraleuropäischen Vulkangürtels zählen neben Eifel, Siebengebirge und Westerwald auch Sprendlinger Horst, Vogelsberg und Rhön. In diesen Gebieten wurden bislang über 20 isolierte lakustrine Schwarzpelitvorkommen des Eozäns, Oligozäns und Miozäns entdeckt, die zumindest teilweise als Maarsedimente angesprochen werden können (Cajz *et al.*, 2000; Lorenz & Zimanowski, 2000; Pirrung, 1998). Neben den mitteleozänen Sedimenten des Eckfelder Maares, die Gegenstand dieser Arbeit sind, seien die ebenfalls mitteleozänen Vorkommen der Grube Messel sowie der Grube Prinz von Hessen (beide Sprendlinger Horst) erwähnt (Freemann *et al.*, 1990; Goth *et al.*, 1988; Hayes

et al., 1987; Nip *et al.*, 1988; Rullkötter *et al.*, 1988). Weitere wichtige Fundstellen sind das oberoligozäne Vorkommen von Rott im Siebengebirge (Mörs, 1995), die oberoligozänen Schwarzpelite von Enspel am Nordwestrand des Westerwaldes (Lüniger & Schwark, 2002; Pirrung, 1998) sowie das miozäne Vorkommen Beuern am Vogelsberg (Pirrung, 1998). Isolierte lakustrine Sedimente aus dem Oligozän und Miozän sind darüber hinaus an verschiedenen Lokationen in der Rhön aufgeschlossen, die bekannteste von ihnen ist die unteroligozäne Grube Sieblos am Westhang der Wasserkuppe (Lutz, 1998; Martini & Rothe, 1993; Pirrung, 1998; Rothe, 1998). Weitere bedeutende Ab-

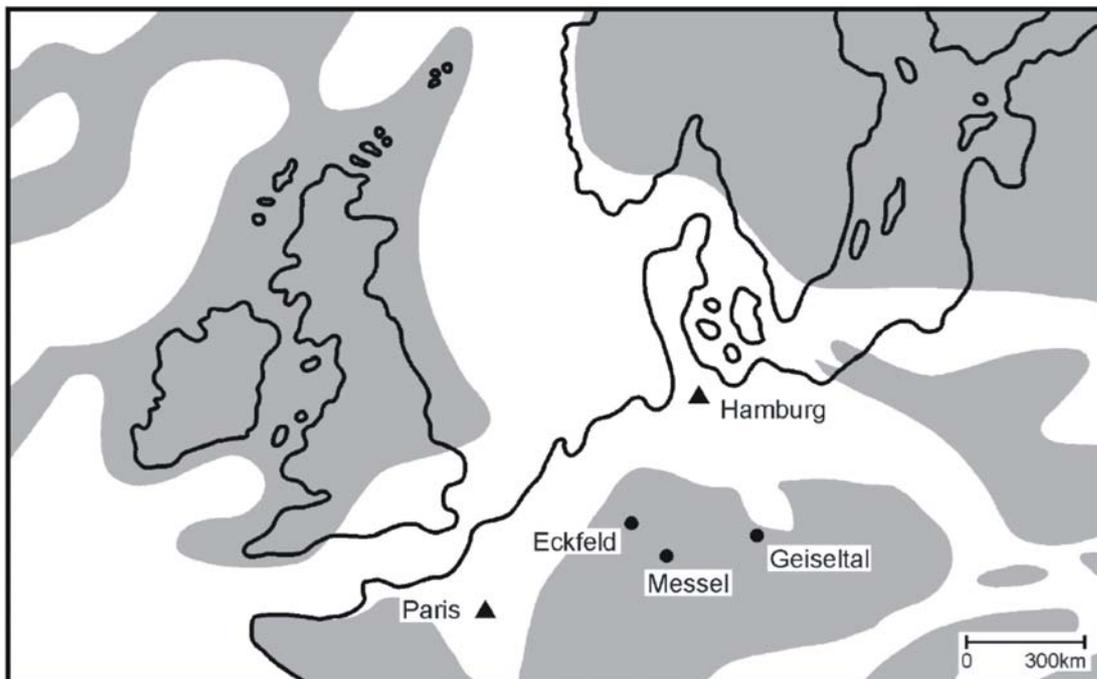


Abb. 2.3-1: Paläogeografie Europas im Mitteleozän. Die grau gefärbten Bereiche stellen kontinental geprägte Gebiete dar (nach: Franzen 1995, Wilde und Frankenhäuser 1998).

gerungen finden sich im Geiseltal (Mitteleozän) bei Halle und im Bereich der Impactstrukturen des Steinheimer Beckens und des Nördlinger Rieses (Miozän). Außerhalb Europas sind insbesondere die eozäne Green-River Formation in Colorado, USA (Collister *et al.*, 1991) und die miozäne Clarkia Formation in Idaho, USA (Huang *et al.*, 1995; Logan & Eglinton, 1994) zu nennen.

eine Entwicklung des Klimas von paratropischen Verhältnissen im Untereozän über subtropische Bedingungen im Mitteleozän zu feucht-subtropischen Regenklimate im oberen Eozän statt (Mai, 1995). Verschiedene Arbeiten belegen ausgeprägte saisonale Temperaturschwankungen in Nordwesteuropa während des Mitteleozäns (Andreasson & Schmitz, 1996; Andreasson & Schmitz, 2000; Krusch *et al.*, 1992; Sloan & Morrill, 1998). So ergaben Isotopenuntersuchungen an marinen Gastropoden einen durchschnittlichen jährlichen Temperaturunterschied (MART = mean annual range of temperature) von 10 bis 12 °C und eine durchschnittliche Jahrestemperatur (MAT = Mean annual temperature) von 22°C (Andreasson & Schmitz, 2000). Gegen Ende des Eozäns kam es zu einer deutlichen Abkühlung des Klimas. Das Oligozän ist durch ein warm gemäßigtes Regenklimate gekennzeichnet. Im Oberoligozän kam es zu einer erneuten Erwärmung, die bis ins Miozän anhielt. Die nach dem Klimaoptimum im mittleren Miozän einsetzende Abkühlung des Klimas (Zachos *et al.*, 2001) führte zu gemäßigten Klimaten in Zentraleuropa. Bereits im Pliozän kommt es zu zyklischen Klimaschwankungen, welche zum Ende des Tertiärs intensiver werden und klimatisch in die Vereisungsphasen des Pleistozäns überleiten (Mai, 1995).

Das Eckfelder Maar ist von unterdevonischen Gesteinsserien umgeben und liegt am Nordrand des kompliziert gebauten „Manderscheider Antiklinorium“. Bei den variszisch gefalteten siliziklastischen Sedimenten des Obersiegens und Unterems im Raum Manderscheid und Eckfeld handelt es sich meist um graue und graubräunliche Silt- und Sandsteine, deren Korngrößenspektrum zwischen Mittelsilt und Feinsand liegt. Untergeordnet finden sich Tonschiefer und Mittelsandsteine. Rippelmarken, Schräg- und Parallelschichtung wurden beobachtet. Ferner gibt es Hinweise auf NE-SW verlaufende Störungszonen (Meyer *et al.*, 1994).

Das eigentliche Maar gehört zu den Vulkanvorkommen des tertiären Hocheifel-Vulkanfeldes, dessen Zentrum ca. 20 km nordöstlich bei Kelberg liegt (siehe Abb.2.3-2). Innerhalb des tertiären Hocheifel-Vulkanfeldes wurden ca. 400 Vulkanrelikte nachgewiesen (Büchel & Pirrung, 1993). Die aktive Phase begann vor 48 Ma im Mitteleozän und endete vor etwa 23 Ma im Oberoligozän (Müller-Sohnius *et al.*, 1989). Es handelt sich zum großen Teil um Olivinbasalte, Alkaliolivinbasalte, Nephelinbasanite und Olivinnephelinite (Huckenholtz & Büchel, 1988). Büchel (1992) vermutet eine tertiäre

Magmenkammer in etwa 10 km Tiefe unter dem „Kelberger Hoch“ aufgrund einer kreisförmigen magnetischen Anomalie bei Kelberg.

Zwei weitere tertiäre Vulkanitvorkommen, die ebenfalls zum tertiären Hocheifel-Vulkanfeld gehören, finden sich nur wenige hundert Meter nördlich des Eckfelder Maarres. Es handelt es sich um einen Alkalibasalt, der von nebengesteinsreichen Breccien umgeben wird und um einen Aufschluss mit Bimslapillituffen eines Tuffschlotes (Pirrung, 1994).

Die eozäne Landoberfläche wurde im Zuge der tertiären Einrumpfung und der pleistozänen Taltiefenerosion abgetragen. Löhnertz (1994) rekonstruierte die Höhe der eozänen Landoberfläche und nimmt an, dass die heute am Westrand des Meerfelder Maars, also ca. 5 km vom Eckfelder Maar entfernt gelegene Schichtstufe des Buntsandsteins in ähnlicher Form bereits im Eozän existierte (siehe Abb. 2.3-2). Da jedoch in den Tuffen der Randfazies des Eckfelder Maarres keine Buntsandsteinauswürflinge vorkommen (Pirrung, 1993), kann in der unmittelbaren Umgebung des Kraters kein Buntsandstein angestanden haben. Die eozäne Landoberfläche im Raum Eckfeld muss auf dem Niveau der Basis der Buntsandsteinstufe gelegen haben. Diese Basis wird von devonischen Gesteinen gebildet und muss im Gebiet des Eckfelder Maarres in einer Höhe um 470 m NN gelegen haben (Löhnertz, 1994).

Die geologischen und geophysikalischen Gegebenheiten des Eckfelder Maarres wurden detailliert von Pirrung untersucht (Pirrung, 1992; Pirrung, 1993; Pirrung, 1998). Außerdem wurden 1980 und 1996 verschiedene Forschungsbohrungen abgeteuft. Die erste Bohrung von 1980 erreichte eine Endteufe von 66,5 m. Ab einer Teufe von 50,5 m wurde eine Pyroklastika-Folge erbohrt, die aus meist geschichteten und z.T. gradierten Aschen- und Lapillituffen sowie aus Lapilli- und pyroklastischen Breccien mit devonischen Auswürflingen besteht. Der Teufenbereich von 50,5 m bis 16,0 m wird von laminierten, „bitumenreichen“ Tonen und Silten mit eingeschalteten Diatomeenlagen aufgebaut. Nach einer ca. 6,5 m mächtigen Abfolge von z. T. bituminösen Silten, schließen von 9,5 m bis 0 m geschichtete Tone und Silte die erbohrte Sequenz ab (Negendank *et al.*, 1982). Zolitschka (1993) unterteilt die Abfolge der Kernbeschreibung von Negendank *et al.* (1982) entsprechend in vier Lithozonen von A bis D.

Negendank *et al.* (1982) interpretieren die Pyroklastikafolge an der Basis der Bohrung (Lithozone A) als Schlotbreccie und bestätigen somit die Vermutung, dass es sich bei den Eckfelder Ablagerungen um eine Maarfüllung handeln könnte. Die laminierten, organikreichen und sideritführenden Sedimente über der Pyroklastikafolge (Lithozone

B) deuten Negendank *et al.* (1982) als Ablagerungen eines permanenten Sees. Die als Übergangszone bezeichneten bituminösen Silte (Lithozone C) leiten zu den als Sedimente der Endphase des Sees gedeuteten rein mineralischen Tonen und Schluffen über (Lithozone D). Die auffallend hellen Tone und Silte wurden zunächst als Sedimente der Verlandungsphase angesehen (Bahrig, 1989; Negendank *et al.*, 1982). Pirrung (1993, 1998, 1992) schließt dies jedoch aufgrund ihrer Höhenlage aus, da er bituminöse Laminite bis in eine Höhe von 394 m NN innerhalb des Kesseltals nachweisen konnte. Da diese 52 m oberhalb des Ansatzpunktes der Bohrung von 1980 liegen, deutet er die mineralischen Tone und Schluffe als verwitterte und eventuell bei Rutschungen umgelagerte bituminöse Laminite.

Man kann also die anstehenden Gesteine grob in unterdevonische Gesteine, Vulkaniklastika und Sedimente der Beckenfazies einteilen. Die Vulkaniklastika umgeben die Sedimente der Beckenfazies und werden nach außen von unverwitterten devonischen Gesteinen begrenzt. Sie setzen sich zu gleichen Teilen aus Bimsen und unterdevonischen Gesteinsbruchstücken zusammen (Lutz, 1993b). Die bis zu 1 mm großen Einsprenglinge aus Feldspat, Spinell, Titanomagnetit, Zirkon, Titanit, Ti-Augit und Na-Ca-Amphibol in den Bimsen, lassen auf ein hochdifferenziertes Magma schließen (Lutz, 1993b; Pirrung, 1998). Die Vulkaniklastika verzahnen sich zum Maarzentrum hin mit den Sedimenten der Beckenfazies.

Die 1996 abgeteuften Forschungsbohrungen lieferten weitere Informationen zur Lithologie. Pirrung (1998) und Fischer (1999) gliedern die erbohrte Sedimentfolge der 1996 abgeteuften Bohrung E1 (Endteufe 123 m) in sechs Lithozonen:

LZ A: Nebengesteinsbreccien (E1/96: 113-123 m)

Die syneruptiven Breccien bestehen aus Bergsturzmateriale unterdevonischer Klasten.

LZ B: Breccien mit Bimsen (E1/96: 87-113 m)

Es handelt sich um bimsreiche Breccien, die syneruptive Trümmerstromablagerungen im Diatrem darstellen. Hinweise aus Suszeptibilitätsmessungen weisen auf eine makroskopisch nicht erkennbare Gradierung bestimmter Bereiche hin, folglich wurden die Breccien z.T. schon unter Wasserbedeckung abgelagert.

LZ C1: Turbidite mit Bimsen (E1/96: 60-87 m)

Die matrixarmen Breccien führen stellenweise Bimse und sind in bestimmten Teufenbereichen durch Calcit zementiert. Eine undeutlich laminierte Tonlage zeigt die lakustrine Entstehung an.

LZ C2: Turbidite (E1/96: 41,3-60 m)

Diese Zone enthält bis zu mehrere Meter mächtige Turbidite, ab 44,5m tritt Siderit an die Stelle von Calcit. Es treten häufiger Kaolinitlagen am Top der Turbidite auf (siehe Abb. 2.3-3).

LZ D1: graue Laminite (E1/96: 33,5-41,3 m)

Die grauen Laminite enthalten Sideritlagen, Bimsdetritus und Turbidite, sie weisen nur geringe C_{org} -Gehalte auf (siehe Abb 2.3-3).

LZ D2: bituminöse Laminite (E1/96: 5-33,5 m)

Im basalen Bereich dieser Zone handelt es sich um sideritreiche, bituminöse Diato-

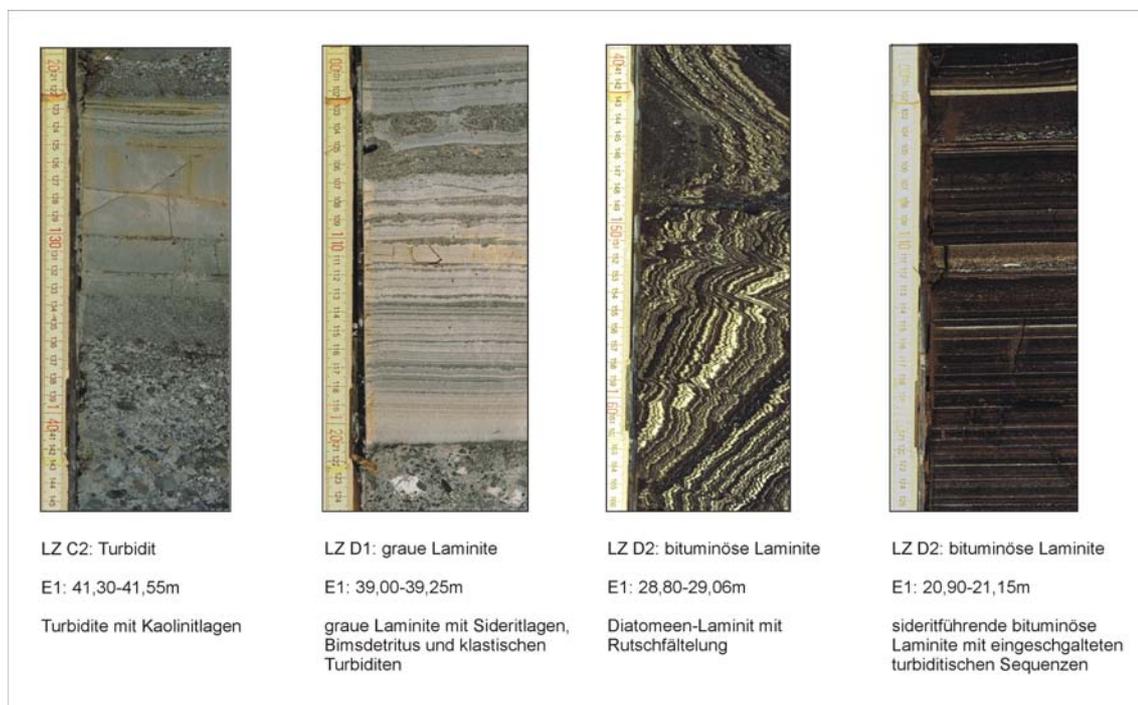


Abb. 2.3-3: Kernfotos der Bohrung E1/96, Lithozonen C2 bis D2 (Fotos: Mingram GFZ Potsdam)

meen-Laminite. Oberhalb von 28,5 m nimmt die Häufigkeit der Diatomeen ab, dafür treten häufig distale Turbidite auf, die im oberen Bereich quarzreiche Kaolinite aufweisen. Die bituminösen Laminite sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit (siehe Abb 2.3-3).

Aus dem lithologischen Befund, lässt sich zweifelsfrei ableiten, dass es sich in Eckfeld um eine Maarstruktur handelt. Offensichtlich waren nach der Eruption die unbewachsenen Kraterinnenhänge instabil, was zu zahlreichen Rutschungen und Bergstürzen führte (LZ A+B). Nach der zumindest teilweisen Füllung des Kraters mit Grundwasser kam es zur Bildung der turbiditischen Ablagerungen der LZ C. Der sich allmählich einstellende Bewuchs der Kraterinnenhänge führte schließlich zur Bildung der bitumenreichen Sedimente der LZ D (Pirrung, 1998). Hinweise auf die Beschaffenheit des Maars lassen sich aus Untersuchungen rezenter Maarkrater ableiten. Unmittelbar nach der eruptiven Phase beträgt das Verhältnis Durchmesser zu Tiefe bei rezenten Maarkratern 5:1 (Büchel & Pirrung, 1993). Die tiefsten sicher als lakustrin zu bezeichnenden Seesedimente wurden bei 260 m NN erbohrt (Pirrung, 1998), bei einer angenommenen Höhe der eozänen Landoberfläche von 470 m NN (Löhnertz, 1994) ergibt sich also eine ursprüngliche maximale Tiefe des Kraters von 210 m. Nimmt man das rezente Verhältnis D:T von 5:1 auch für den initialen Maarkrater von Eckfeld an, so ergibt sich ein maximaler Maarkraterdurchmesser von 1050 m (Pirrung, 1998).

2.4 Kenntnisstand zur Paläoökologie des mitteleozänen Eckfelder Maarsees

Die außerordentlich gut erhaltenen fossilen Überreste der eozänen Flora und Fauna, die vor allem aus dem Schurf des Naturhistorischen Museums in Mainz geborgen wurden, vermitteln ein umfassendes Bild der Paläoökologie des Lebensraumes. Insbesondere Blatt- und Blattstielfragmente sowie Blüten von Palmen und diverse Krokodilfunde stellen hervorragende Klimazeugen dar und sind ein Beleg für subtropische bis tropische Klimabedingungen mit Jahresdurchschnittstemperaturen von deutlich über 20°C (Lutz, 1991; Lutz *et al.*, 1998; Mai, 1995; Neuffer *et al.*, 1996). Die paläogeographische Lage des Eckfelder Maars wird mit 42-44° angegeben, es lag also ca. 6-8° südlich der heutigen Position (Mingram, 1998; Scotese, 2001; Scotese *et al.*, 1988). Die Kraterhänge waren mit Kletterfarnen sowie einer dschungelartigen Waldvegetation bewachsen. (Frankenhäuser & Wilde, 1993a; Frankenhäuser & Wilde, 1993b; Nickel, 1994; Wilde, 1990). Die Flora umfasst Algen, Pilze, Moose, Farne, Koniferen sowie ein- und zweikeimblättrige Angiospermen aus mehr als 200 Taxa. Überliefert sind neben Fragmenten

von Blättern, Früchten, Samen und Hölzern, sogar ganze Individuen von Moosen (Lutz *et al.*, 1998). Die geborgene Fauna spiegelt sowohl die Lebensgemeinschaft im See, als auch die des Uferbereichs und des angrenzenden Waldes wider. Gefunden wurden Süßwasserschwämme, Schnecken, Muscheln, Ostracoden, Spinnen, Insekten, Fische, Amphibien, Reptilien, Vögel und Säuger (Lutz *et al.*, 1998; Neuffer *et al.*, 1996; Schiller, 1999). Zu den spektakulärsten Säugetierfunden gehören erste Vertreter der Primaten (Franzen, 1998), das Skelett einer trächtigen Urpferd-Stute (*Propalaeotherium*) sowie nahezu unverdrückte Schädel dieser Gattung (Lutz *et al.*, 1998).

Die hervorragende Erhaltung der Fossilien im Eckfelder Maar ist das Resultat anoxischer Bedingungen in der Bodenwasserzone. Durch die geringe Oberfläche und die daraus folgende geringe Windangriffsfläche sowie die große Tiefe des Sees wird eine Durchmischung verhindert. Der den See umgebende Kraterwall sowie die dichte Vegetation in seiner Umgebung wirken ebenfalls einer Durchmischung entgegen. Offensichtlich handelte es sich um ein meromiktisches Gewässer, d.h. um ein Gewässer, welches nicht regelmäßig bis zum Grund durchmischt wird (Schwoerbel, 1999). In einem meromiktischen Gewässer nimmt die tiefste Wasserschicht, das sogenannte Monimolimnion, aufgrund seiner höheren Dichte nicht an der vertikalen Durchmischung teil. Die größere Dichte im Vergleich zum darüber liegenden sogenannten Mixolimnion rührt von einem höheren Salzgehalt her, der beispielsweise durch den Abbau organischer Substanz bedingt sein kann (biogene Meromixis). Diese stabile Schichtung kann über tausende von Jahren erhalten bleiben und führt zu permanent anoxischen Bedingungen in der Bodenwasserzone. Als Folge dieser für Lebewesen extremen Bedingungen fand keine Bioturbation statt, was die exzellente Erhaltung der Fossilien sowie die feine Lamination des Sediments erklärt. Zu einer möglichen Aufhebung der stabilen Schichtung könnte es durch subaquatische Rutschungen gekommen sein. Sedimentologische Belege für solche Rutschungen finden sich sehr häufig in Form gradierter, klastischer Lagen (Mingram, 1998).

Die Frage nach der Anbindung an ein Fließgewässer des Maarsees konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Das Auftreten von Süßwassermuscheln der Gattung *Unio* in bestimmten Horizonten, weist auf eine zumindest zeitweise vorhandene Anbindung an ein Fließgewässer hin. Rezente Populationen der Art *Unio* (C.) *crassus* Philipsson 1788 kommen nämlich fast ausschließlich in sauerstoffreichen Fließgewässern vor. Sie durchlaufen in ihrer Ontogenie eine obligatorisch parasitäre Phase an einem Wirtsfisch. Muschelpopulationen der oben genannten Art kommen zwar rezent auch in

Seen vor, jedoch nur dann, wenn diese eine Anbindung an ein Fließgewässer aufweisen, welches ebenfalls von dieser Muschelart besiedelt ist. Erlischt jedoch die Population des Fließgewässers, so bricht als Folge die Population des angebundenen Sees zusammen. Der See wird folglich nur dann dauerhaft von der Muschel *Unio* besiedelt, wenn Wirtsfische über ein fließendes Gewässer in den See einwandern können, um die Muschelpopulation regelmäßig zu erneuern (Groh & Jungbluth, 1994).

3 Material und Methoden

3.1 Material

Das bearbeitete Probenmaterial stammt aus den 1996 im Eckfelder Maar abgeteufte Bohrungen und aus der Grabungsstelle. Die Bohrungen wurden gemeinsam von der Landessammlung für Naturkunde Rheinland-Pfalz, dem Geologischen Landesamt Rheinland-Pfalz und dem Geo-Forschungszentrum Potsdam durchgeführt. Der größte Teil der Proben wurde dem Bohrkern der Bohrung E1/96 entnommen. Dieser wurde kontinuierlich beprobt. Abschnitte von 1-5 cm wurden zu einer Probe zusammengefasst. Da die obersten 17 m der Bohrung E1/96 aufgrund von Kernverlusten und Gefügestörungen nicht verwendbar waren, wurde direkt neben der Ansatzstelle der E1/96 die Bohrung E2/96 abgeteuft, um die obersten 17 m der E1/96 zu ersetzen. Die E2/96 wurde nicht kontinuierlich beprobt, sondern es wurden jeweils sedimentologisch unterscheidbare Sequenzen zu einer Probe zusammengefasst. Die Bohrung E7 wurde mit dem Ziel abgeteuft einen exemplarischen Bohrkern der laminierten Ölschiefer zu erhalten, um diesen zu konservieren und im Maarmuseum Manderscheid auszustellen. Aus dieser Bohrung wurden insbesondere Proben der diatomeenreichen Horizonte und einige Siderite entnommen. Mit freundlicher Unterstützung des Eckfelder Grabungsteams wurden während der Grabungskampagne 1996 Holzreste aus dem Schurf gesammelt und zunächst tiefgekühlt. Außerdem wurden diverse Sideritkonkretionen sowie laminierte Siderite direkt aus dem aufgeschlossenen Sedimentprofil der Grabungsstelle entnommen.

3.2 Methoden

3.2.1 Siderite

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopien ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) der Siderite wurden bestimmt. Der Aufschluss erfolgte nach der Methode von McCrea (1950), d.h. der Siderit reagierte mit 100% Phosphorsäure zu CO_2 , welches anschließend mit flüssigem Stickstoff ausgefroren wurde. Hierbei muss die bei der Reaktion auftretende Fraktionierung des Sauerstoffs berücksichtigt werden, da nur 2/3 des im Siderit enthaltenen Sauerstoffs in CO_2 überführt werden. Die Fraktionierung ist nach folgender Gleichung abhängig von der Reaktionstemperatur (Rosenbaum & Sheppard, 1986):

$$10^3 \ln \alpha = 6,84 \times 10^5 \left(\frac{1}{T^2} \right) + 3,85$$

Experimentelle Bestimmungen der auftretenden Fraktionierung bei der Reaktion mit Phosphorsäure ergaben, dass mindestens 80% des Siderits reagieren müssen um konsistente $\delta^{18}\text{O}$ Werte zu erhalten, da das zu Beginn der Reaktion entstehende CO_2 isotopisch leichter ist. Um eine Reaktion von mindestens 80% des Siderits zu erreichen werden Temperaturen von 50°C bei einer Reaktionszeit von 7 Tagen und einer Korngröße der Probe von 20-30 μm angegeben (Carothers *et al.*, 1988). Die in dieser Arbeit verwendete Reaktionszeit betrug 12 h bei 70°C im Wasserbad, in der Annahme dass die erhöhte Temperatur die geringere Reaktionszeit ausgleicht. Bei einer Temperatur von 70°C ergibt sich ein Fraktionierungsfaktor ($10^3 \ln \alpha$) von 10. Die Menge des entstandenen CO_2 wird an einem Manometer abgelesen, welches durch den Aufschluss bekannter Mengen CaCO_3 und Ablesen des resultierenden CO_2 - Drucks kalibriert wurde. Der Gewichtsanteil des Siderits in der Probe kann so bestimmt werden, sofern die Einwaage bekannt ist.

$$\mu\text{mol CO}_2 = 1161,84 \times P_{\text{CO}_2} [\text{bar}] + 1170,29$$

$$\text{Gew. \% Siderit} = \frac{\mu\text{mol CO}_2}{8,63 [\mu\text{mol CO}_2 / \text{mg Siderit}] \times \text{Masse der Probe} [\text{g}] \times 1000 \times 100}$$

$$\text{Gew. \% C}_{\text{carb}} = \text{Gew. \% Siderit} \times 0,104$$

Die Messungen der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Siderite erfolgte am gewonnenen CO_2 mittels eines 90° , 9-cm-Radius Massenspektrometers der Firma VG (Modell Sira-9) mit Permanentmagneten und Dreifach-Kollektor (Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn). Die Reproduzierbarkeit der Werte lag für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ bei $\pm 0,1$ bis $0,2 \text{ ‰}$.

3.2.2 Organik

Das im Sediment enthaltene organische Material wurde mit verschiedenen anorganischen und organischen geochemischen Methoden analysiert. Es wurden sowohl Messungen an der Gesamtorganik durchgeführt, d.h. am organischen Kohlenstoff aufgemahlener Proben des Bohrkerns, als auch an separierten Holzresten, die bis auf wenige Ausnahmen dem Profil der Grabungsstelle entnommen wurden. Folgende Analysen wurden an den entkarbonatisierten Proben durchgeführt:

- (a) Bestimmung der Kohlenstoffisotopien ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)
- (b) Bestimmung der Stickstoffisotopien ($\delta^{15}\text{N}$)
- (c) Bestimmung der C/N –Werte
- (d) Rock-Eval-Pyrolysen
- (e) Biomarker-Analytik

zu (a-c): Die Kohlenstoffisotopien der Proben der Bohrung E1/96 (17-32m) und der meisten Hölzer wurden am Forschungszentrum Jülich im Institut für Erdöl und Organische Geochemie (ICG4) an einem Elementaranalysator (Carlo Erba) im online Betrieb mit einem Massenspektrometer zur Kohlenstoffisotopenanalyse organischer Materialien bestimmt. Die Bestimmungen der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte wurden am Agrarkulturchemischen Institut der Universität Bonn an einem C/N-Elementaranalysator (Roboprep CN, Europa Scientific) durchgeführt. Die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte, sowie die Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnisse der Proben der Bohrung E2/96 wurden im Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn an einem C/N-Elementaranalysator (Roboprep, Europa Scientific) mit gekoppeltem Massenspektrometer bestimmt. 1 bis 4 mg der entkarbonatisierten Proben wurden in Zinnkapseln gefüllt und bei 1000°C unter Zugabe von Sauerstoff oxidiert. Überschüssiger Sauerstoff wurde durch Reduktion des entstandenen Gasgemisches durch Reaktion mit reduziertem Kupfer bei 600°C entfernt. Nach dem Passieren einer Wasserfalle (MgClO_4) und eines Gaschromatographen wurden CO_2 bzw. N_2 online an einem Europa Scientific Massenspektrometer analysiert. Die Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnisse sowie die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Proben wurden mit den Werten einer Referenzprobe mit bekannten Elementgehalten und Isotopenverhältnissen

verglichen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Kohlenstoffisotopenanalysen liegt im Bereich von 0.1 bis 0.2 ‰. Die Messunsicherheit der Stickstoffisotopenmessungen beträgt 23 %.

zu (d): Es wurden die Wasserstoffindizes (HI) von insgesamt 54 Proben ermittelt, von 18 dieser Proben wurden außerdem die Sauerstoffindizes bestimmt (OI). Die Messungen wurden mittels eines Delsi Rock-Eval Pyrolisators (Version REII) durchgeführt. Die Probe wird in einer inerten Atmosphäre (He) bei steigenden Temperaturen pyrolysiert. Zunächst heizt man die Probe auf gemäßigte Temperaturen auf (<300°C), dabei werden leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe freigesetzt, die mit einem Flammenionisationsdetektor quantitativ bestimmt werden, diese Messung bildet den S1-Wert (in mg HC/g Einwaage). Die Menge der bei der Pyrolyse freigesetzten Kohlenwasserstoffe im Temperaturintervall von 300°-550°C ergibt den S2-Wert, ebenfalls gemessen mit einem Flammenionisationsdetektor in mg HC/g Einwaage. Aus S2 berechnet man den Wasserstoff-Index HI:

$$HI = (100 \times S2) / TOC$$

Die Menge des freigesetzten CO₂ bis 350°C ergibt den S3-Wert, gemessen mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Der Sauerstoffindex der Probe (OI) berechnet sich aus dem S3-Wert:

$$OI = (100 \times S3) / TOC$$

Die Temperatur bei der das Maximum an Kohlenwasserstoffen generiert wird wurde ebenfalls bestimmt. Sie wird als T_{max} bezeichnet und stellt einen Indikator für die Reife des organischen Materials dar.

zu (e): Die Biomarker-Analytik wurde an der Montanuniversität Leoben im GC/MS-Labor des Instituts für Geowissenschaften, Prospektion und Angewandte Sedimentologie sowie im Institut für Umweltanalytik (Universität Frankfurt, Prof. Püttmann) durchgeführt. Zur Gewinnung des Gesamtextraktes wurden die pulverisierten Proben zunächst in einer automatisierten Extraktionsanlage (Dionex ASE[®] 200 Accelerated Solvent Extractor) mit Dichlormethan für 1h bei 75°C und 50 bar behandelt. Der gewon-

nene Extrakt wurde anschließend bei 35°C auf 0,5 ml eingedampft (Zymark Turbo-Vap 500-closed cell concentrator), unter dem Abzug getrocknet und ausgewogen. Aus den im Ultraschallbad mit Dichlormethan/Methanol behandelten Proben wurden Gesamtextrakte gewonnen welche durch Reaktion mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) derivatisiert wurden. Durch dieses Verfahren wird die Veresterung der Fettsäuren zu Methylestern erreicht (siehe Abb 3.2.2-1).

Die Analyse der derivatisierten Gesamtextrakte erfolgte an einem Gaschromatographen (ThermoQuest model 8000) gekoppelt an ein ThermoQuest model 800 quadrupole –Massenspektrometer. Die Separation erfolgte unter Verwendung einer fused-silica- Kapillarsäule (SGE-BPX-5; 30m, i.d. 0,25 mm; 0,25 µm Filmdicke). Der Gaschromatograph wurde auf 80°C aufgeheizt, die Temperatur wurde für die Dauer von 2 min gehalten dann wurde die Temperatur von 80°C auf 300°C mit 4°C min⁻¹ erhöht. Die Temperatur von 300°C wurde für 20 min gehalten. Helium wurde als Trägergas verwendet. Die Temperatur des Injektors betrug 300°C. Das Massenspektrometer wurde im EI (electron impact) –Modus betrieben, mit einem Scanbereich von m/z 50 bis m/z 650 (0,5 s total scan time). Die Auswertung der Daten erfolgte mit der „Chemstation“-Software. Einzelkomponenten wurden durch Vergleich der Massenspektren mit Daten aus der Literatur und der Bibliothek der Software identifiziert. Absolute Konzentrationen wurden durch Vergleich mit den Peakflächen von Squalan berechnet, einem internen Standard, der vor der Analyse in bekannter Konzentration zugesetzt wurde.

Die Gesamtextrakte wurden ebenfalls in NSO-Komponenten, gesättigte und aromatische Kohlenstoffe aufgetrennt. Hierzu wurden sie unter Verwendung eines Hexan-Dichlormethan-Gemisches (80:1; v/v) in eine lösliche und eine unlösliche Fraktion aufgeteilt. Das Probe-Lösungsmittel-Gemisch wurde 2x zentrifugiert und abdekantiert. Die unlösliche Fraktion (Asphaltene) wurde verworfen. Der gewonnene Extrakt (Malte) wurde über Nacht eingedampft und erneut ausgewogen, dann in Hexan gelöst und an einer Köhnen-Willsch MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatographie) -Anlage in NSO-Komponenten, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe aufgetrennt (Radke *et al.*, 1980). Die Extrakte wurden erneut eingedampft und sowohl die Aliphaten- als auch die Aromatenfraktion ausgewogen, anschließend wurden sie wieder in Dichlormethan gelöst und in einem festgelegten Verhältnis mit einem Standard versetzt (siehe Abb. 3.2.2-1).

Die Analyse erfolgte in einem Gaschromatographen (mit DB-1 fused-silica Kapillarsäule, 30 m, i.d. 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke) mit gekoppeltem Massenspektrometer

(Finnigan MAT GCQ ion trap MS). Die Ofentemperatur wurde mit $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ von 70 auf 300°C angehoben, dann folgte eine Periode konstanter Temperatur von 15 min. Helium wurde als Trägergas verwendet. Die Temperatur des Injektors betrug 275°C . Das Massenspektrometer wurde im EI (electron impact) –Modus betrieben, mit einem Scanbereich von m/z 50 bis m/z 650 (0,7 s total scan time). Die Datenverarbeitung erfolgte mit einem Programm der Firma Finnigan. Die Identifizierung individueller Komponenten erfolgte anhand der Retentionszeiten im Totalionenstrom-Chromatogram (total ion current – TIC) und durch Vergleich der Massenspektren mit publizierten Daten (LaFlamme & Hites, 1979; Philp, 1985; Wolff *et al.*, 1989). Relative und absolute Konzentrationen der unterschiedlichen aromatischen und gesättigten Komponenten wurden durch Integration und Vergleich der entsprechenden Peaks und Verwendung von internen Standards berechnet, die in bekannter Konzentration vor der Analyse zugegeben wurden. Bei den internen Standards handelt es sich um n-Tetracosan und 1,1'-Binaphthyl.

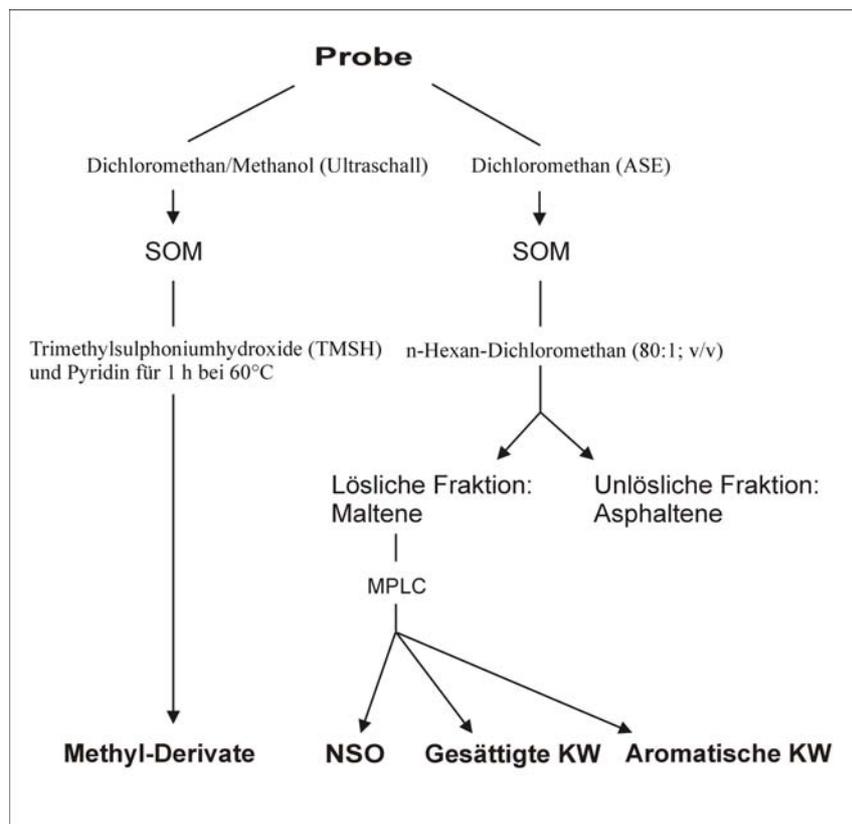


Abb. 3.2.2-1: Übersicht zur Extraktion der Proben für die Biomarkeranalytik

3.2.3 Diatomeen

Um die Sauerstoffisotopie der kieseligen Gehäuse der im Sediment des Eckfelder Maares vorkommenden Diatomeen bestimmen zu können war eine möglichst vollständige Separation der Diatomeen vom anhaftenden Sedimentpartikeln notwendig. Eine aufwendige Reinigungsprozedur wurde deshalb vor der eigentlichen Analyse der Diatomeengehäuse durchgeführt. Das Verfahren wurde der Literatur entnommen (Shemesh *et al.*, 1988) und geringfügig modifiziert. Im Wesentlichen handelt es sich um eine Kombination aus physikalischen und chemischen Reinigungsschritten. Zunächst wird das Probenmaterial gesiebt, um Sedimentreste $> 38\mu\text{m}$ zu entfernen, anschließend wird das Material in einer Natriumhexametaphosphatlösung dispergiert und es erfolgt eine Dichtentrennung in deren Verlauf Tonteilchen eliminiert werden. Bei der nachfolgenden chemischen Reinigung werden die separierten Diatomeengehäuse mit einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure sowie mit Natriumfluoridlösung behandelt, um Reste anhaftenden Sediments zu entfernen (siehe Abb. 3.2.3-1). Eine genaue Beschreibung der Reinigungsprozedur findet sich im Anhang.

Bei der isotopengeochemischen Analyse der Diatomeen ist zu beachten, dass die Diatomeengehäuse aus zwei unterschiedlichen SiO_2 -Lagen bestehen. Die äußere Lage ist porös und enthält molekulares Wasser und Hydroxylionen, die innere Lage ist dichter und weniger stark hydratisiert. Die Sauerstoffatome der inneren Lage sind fest an die Siliziumatome gebunden, sie geben am ehesten die Sauerstoffisotopenverteilung zur Zeit der Gehäusebildung wieder. Die locker gebundenen Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen in der äußeren Schicht der Diatomeen sind hingegen leicht austauschbar, so dass es zu einer Verschiebung der Isotopen durch Kontakt mit Wasser kommen kann (Juillet-Leclerc & Labeyrie, 1987). Verschiedene Methoden sind entwickelt worden, um mögliche Verfälschungen des ursprünglichen Sauerstoffisotopensignals zu eliminieren, sie beruhen auf der Entfernung von Sauerstoffatomen der äußeren Schicht des Diatomeengehäuses, um anschließend die Isotopenverteilung der isolierten, unalterierten inneren Schicht zu bestimmen. Um das Wasser aus dem alterierten Teil des Diatomeengehäuses zu entfernen und um eine erneute Hydratation auszuschließen kann man die Probe bei 1000°C im Vakuum sintern (Labeyrie, 1974). Mit einer speziellen Apparatur läßt sich ein kontrollierter Isotopenaustausch zwischen Diatomeengehäuse und Wasser bekannter Isotopie durchführen, anschließend werden die Proben bei 1000°C im Vakuum dehydriert (Labeyrie & Juillet, 1982; Schmidt *et al.*, 1997). Eine weitere Möglichkeit zur Behandlung der Probe bietet die schrittweise Fluorination (Matheney &

Knauth, 1989; Schmidt *et al.*, 1997). Hierbei wird die Probe in bis zu 6 Schritten fluoriniert, indem zunächst nur geringe Mengen Fluor zugegeben werden. Erst im letzten Schritt führt ein Überschuss an Fluor zur vollständigen Reaktion der Probe. Der bei jedem einzelnen Schritt freigesetzte Sauerstoff kann massenspektrometrisch analysiert werden. Diese Methode bietet den Vorteil, dass keine zusätzlichen Geräte benötigt werden. Eventuelle Verunreinigungen der Probe durch detritische Quarze reagieren aufgrund ihrer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu biogenem SiO_2 erst im letzten Fluorinationsschritt (Matheney & Knauth, 1989). Verunreinigungen stellen folglich bei diesem Aufschlussverfahren ein untergeordnetes Problem dar. Ein Nachteil der Methode besteht in dem hohen Bedarf an Probenmaterial (30-70 mg Diatomeengehäuse). U.a. aufgrund der geringen Mengen an gewonnenem reinem Diatomeenmaterial musste auf eine schrittweise Fluorination verzichtet werden.

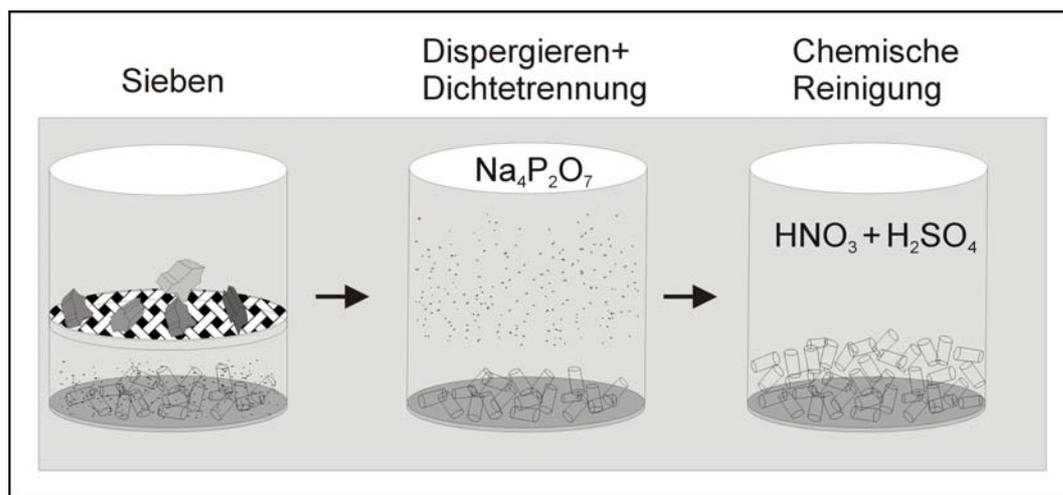


Abb. 3.2.3-1: Schematischer Ablauf der Reinigungsprozedur der Diatomeengehäuse

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Siderit

4.1.1 Geochemie des Siderits

Die Bildung von Siderit setzt reduzierende Bedingungen ($Eh < 100$ mV bei pH 7) voraus, was sowohl für die thermodynamische Stabilität des Siderits als auch für die ausreichende Mobilisierung von Fe^{2+} notwendig ist (Bahrig, 1989). Bei zu hoher Sulfidkonzentration bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen Pyrit (FeS_2), eine geringe Sulfidkonzentration ($< 10^{-7}$ mol/l HS^-) stellt demnach eine weitere Bedingung für die Sideritgenese dar, genauso wie die Verfügbarkeit von freiem, nicht komplexiertem Fe^{2+} sowie eine hohe Bikarbonatkonzentration (CO_2 - Partialdruck $> 10^{-6}$ atm) (Curtis & Spears, 1968; Stumm & Morgan, 1981). Die genannten Voraussetzungen erklären das häufige Auftreten von Siderit in den Sedimenten des Eckfelder Maares, da es sich um ein meromiktisches Gewässer handelt und entsprechend anoxische Bedingungen in der Bodenwasserzone bzw. im Sediment herrschen. Die Verfügbarkeit von Fe^{2+} wird durch vulkanische / pyroklastische Gesteine in der unmittelbaren Umgebung des Sees erreicht. Durch den Abbau organischen Materials entsteht eine hohe Bikarbonatkonzentration im Bereich der Bodenwasserzone und des Sediments.

4.1.2 Siderit als Umweltparameter

Aus der isotopengeochemischen Zusammensetzung ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) der Siderite lassen sich Rückschlüsse auf die Porenwasserzusammensetzung und auf die Umweltbedingungen ziehen. Die $\delta^{13}C$ Werte der Siderite werden im Wesentlichen von der Isotopie des an der Bildung des Siderits beteiligten CO_2 bestimmt. Das im Wasser gelöste CO_2 steht insbesondere im oberen Teil der Wassersäule im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre. Die Temperatur hat unter Berücksichtigung der denkbaren natürlich auftretenden Temperaturschwankungen nur einen geringen Einfluss: $10^3 \ln \alpha (\text{Siderit} - CO_2) = 0,8610 \times 10^6 T^{-2} + 0,82$ (Carothers *et al.*, 1988). Denkbare weitere CO_2 -Quellen sind neben der Atmosphäre zum einen der mikrobielle Abbau organischer Substanz und eventuell aufsteigendes vulkanisches CO_2 . Stammt das CO_2 aus dem mikrobiellen Abbau organischer Substanz, so lassen sich anhand der Kohlenstoffisotopie Aussagen über

die Art der mikrobiellen Aktivität machen. Irwin (1977) unterscheidet 4 Zonen mit unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen:

Zone	Abbau durch	Gleichung	Ungefähre $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur (PDB)
Zone I	Bakterielle Oxidation	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-25 ‰
Zone II	Bakterielle Sulfatreduktion	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-25 ‰
Zone III	Bakterielle Fermentation	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	+15 ‰
Zone IV	Abiotische Reaktionen	$\text{R}\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{RH} + \text{CO}_2$	-10 bis -25 ‰

Tabelle 4.1.2-1: Mikrobieller Abbau und Isotopensignaturen des entstehenden CO_2

Während es bei der bakteriellen Oxidation und Sulfatreduktion offensichtlich nur in geringem Maß zu Fraktionierungen kommt, spielen Fraktionierungsprozesse bei der Fermentation eine erhebliche Rolle. Bei der im lakustrinen Milieu vorherrschenden Acetatfermentation (Whiticar *et al.*, 1986) kommt es zu einer starken Fraktionierung durch methanogene Bakterien. Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte des entstehenden Methans liegen bei ca. -60 ‰ (Whiticar *et al.*, 1986). Das entstehende CO_2 weist entsprechend hohe $\delta^{13}\text{C}$ Werte auf, Irwin & Curtis (1977) geben einen geschätzten Wert von ca. +15 ‰ an. Die extrem schweren $\delta^{13}\text{C}$ Werte werden bei parallel stattfindender Karbonatgenese (siehe Abb. 4.1.2-1) auf die sich bildenden Karbonate übertragen (Bahrig, 1989).

Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite werden von der Sauerstoffisotopie des Wassers und dessen Temperatur bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit wurde von Carothers (1988) experimentell bestimmt:

$$10^3 \ln \alpha (\text{Siderit} - \text{H}_2\text{O}) = 3,13 \cdot 10^6 \text{ T}^{-2} - 3,50$$

Sind die Isotopien des Wassers und des Siderits bekannt, so lässt sich die Wassertemperatur nach folgender Formel berechnen:

$$T[^\circ\text{C}] \approx \sqrt{\frac{10^6 * 3,13}{\delta^{18}\text{O}_{\text{Siderit}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} + 3,5}} - 273,15$$

Entsprechend lässt sich die Isotopie des Wassers bei bekannter Wassertemperatur aus dem $\delta^{18}\text{O}$ Wert des Siderits ableiten:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Siderit}} - \frac{3,13 * 10^6}{T^2} - 3,5$$

Im lakustrinen Milieu wird die Sauerstoffisotopie des Seewassers von der Isotopie des meteorischen Wassers bestimmt. Diese kann durch Evaporation zu schwereren Wer-

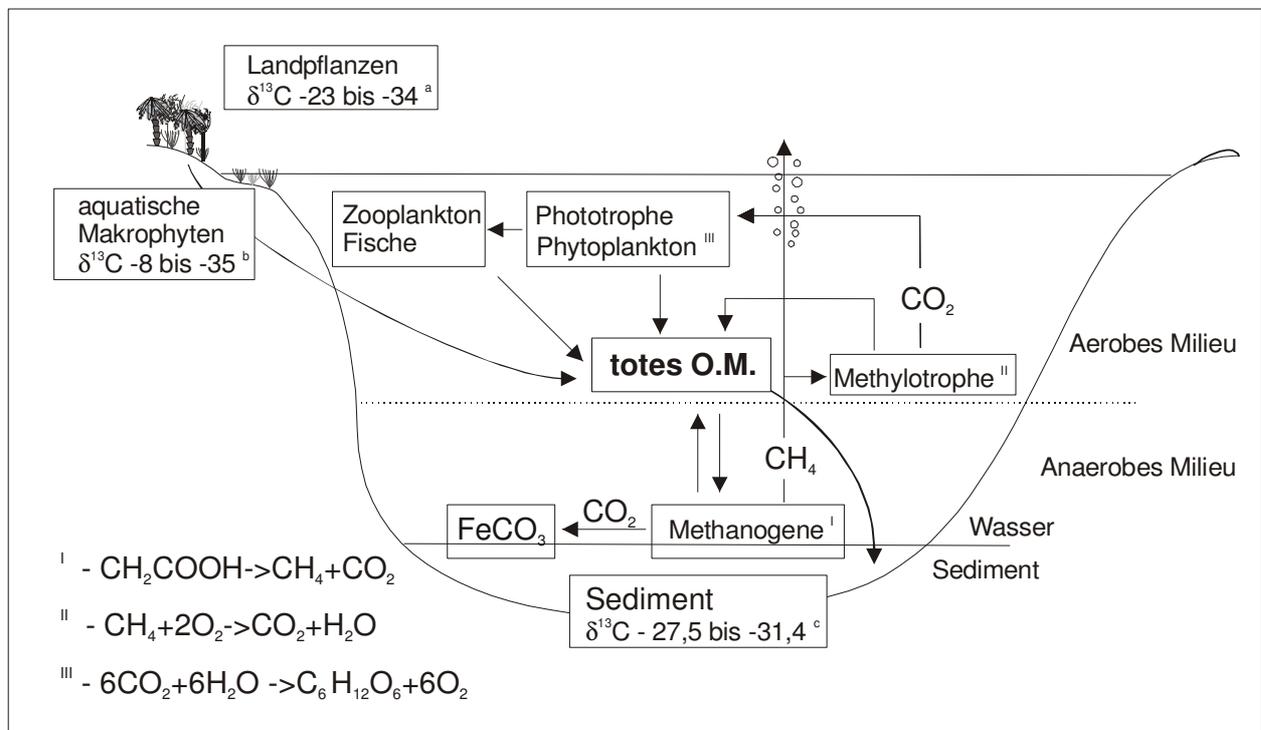


Abb.4.1.2-1: Schematisierter Kohlenstoffkreislauf des Ökosystems Eckfelder Maar. Dargestellt sind Organismengruppen, die am Kohlenstoffkreislauf beteiligt sind, sowie charakteristische metabolische Prozesse einzelner Gruppen. Die mit den Umsetzungsprozessen verbundenen Isotopenfraktionierungen werden im Text näher erläutert. Die Kohlenstoffisotopien sind in ‰ vs. PDB angegeben.

^a Killops (1997), Schidlowski (1988); ^b Schidlowski (1988); ^c vorliegende Arbeit

ten verschoben werden. Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite werden also durch das Evaporations/Niederschlagsverhältnis beeinflusst (Bahrig, 1989; Mozley & Wersin, 1992). Aus den niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ Werten der Siderite lassen sich folglich am ehesten die $\delta^{18}\text{O}$ Werte des meteorischen Wassers ableiten. Phasen verstärkter Evaporation führen zu einer Anreicherung von ^{18}O im Seewasser und somit auch zu höheren $\delta^{18}\text{O}$ Werten der gebildeten Siderite. Die Alteration von Basalten und vulkanischen Aschen kann hingegen zu einer Anreicherung von ^{16}O im Wasser und damit zu niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ Werten führen (Lawrence & Gieskes, 1981; Mozley & Wersin, 1992).

4.1.3 Isotopie der Siderite in Eckfeld

Die Ergebnisse der isotopengeochemischen Analysen der Siderite sind in den Abb. 4.1.3-2 & 4.1.3-3 und den Tabellen 4.1.3-1 & 4.1.3-2 dargestellt. Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte der Proben aus den Bohrungen E1/96 und E2/96 liegen im Bereich von $-3,3$ bis $+16,5$ ‰ vs. PDB. Im untersten, detailliert beprobten Bereich der Bohrung E1/96 treten hohe

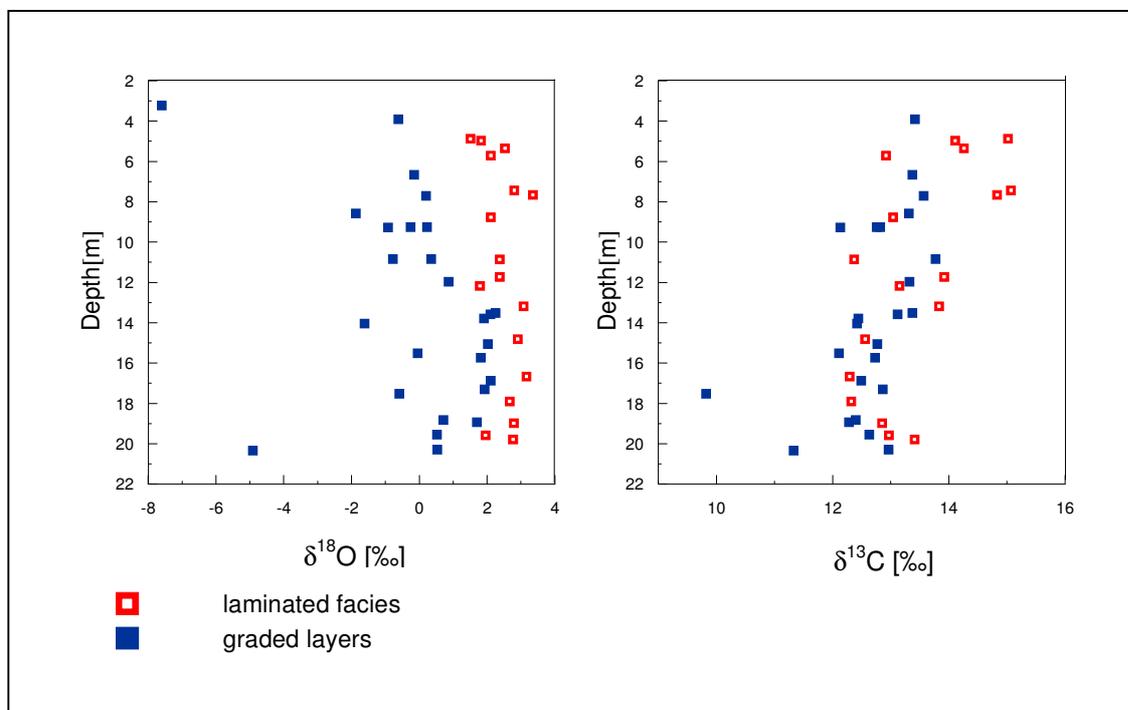


Abb. 4.1.3-1: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopien der Bohrung E2/96, differenziert nach sedimentologischer Fazies

Schwankungen der $\delta^{13}\text{C}$ Werte von -4 bis $+11$ ‰ innerhalb eines Profilabschnitts von ca. 20 cm auf. Zum Hangenden setzt sich ein Trend zu konstant höheren $\delta^{13}\text{C}$ Werten von $+13 \pm 2$ ‰ durch. Die Schwankungen im untersten Bereich des beprobten Profils lassen sich durch abwechselnde Phasen verstärkter und abnehmender Methanogeneseintensität erklären. Der entsprechende Profilabschnitt ist durch den Übergang von der Lithozone D1 („graue Laminite“) zur Lithozone D2 („bituminöse Laminite“) gekennzeichnet. Die zunehmende Besiedlung des Kraterrandes durch höhere Landpflanzen im obersten Abschnitt der „grauen Laminite“ bildet die Voraussetzung für einen verstärkten Eintrag organischer Pflanzenreste in den See.

Hierfür spricht insbesondere der zunehmende Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) in den bituminösen Laminiten im Vergleich zu den grauen Laminiten. Zu Beginn der Sedimentation der biogenen Laminite bildete sich eine stabile Pyknokline aus, die den See zu einem meromiktischen Gewässer mit oxischen Bedingungen im Mixolimni-

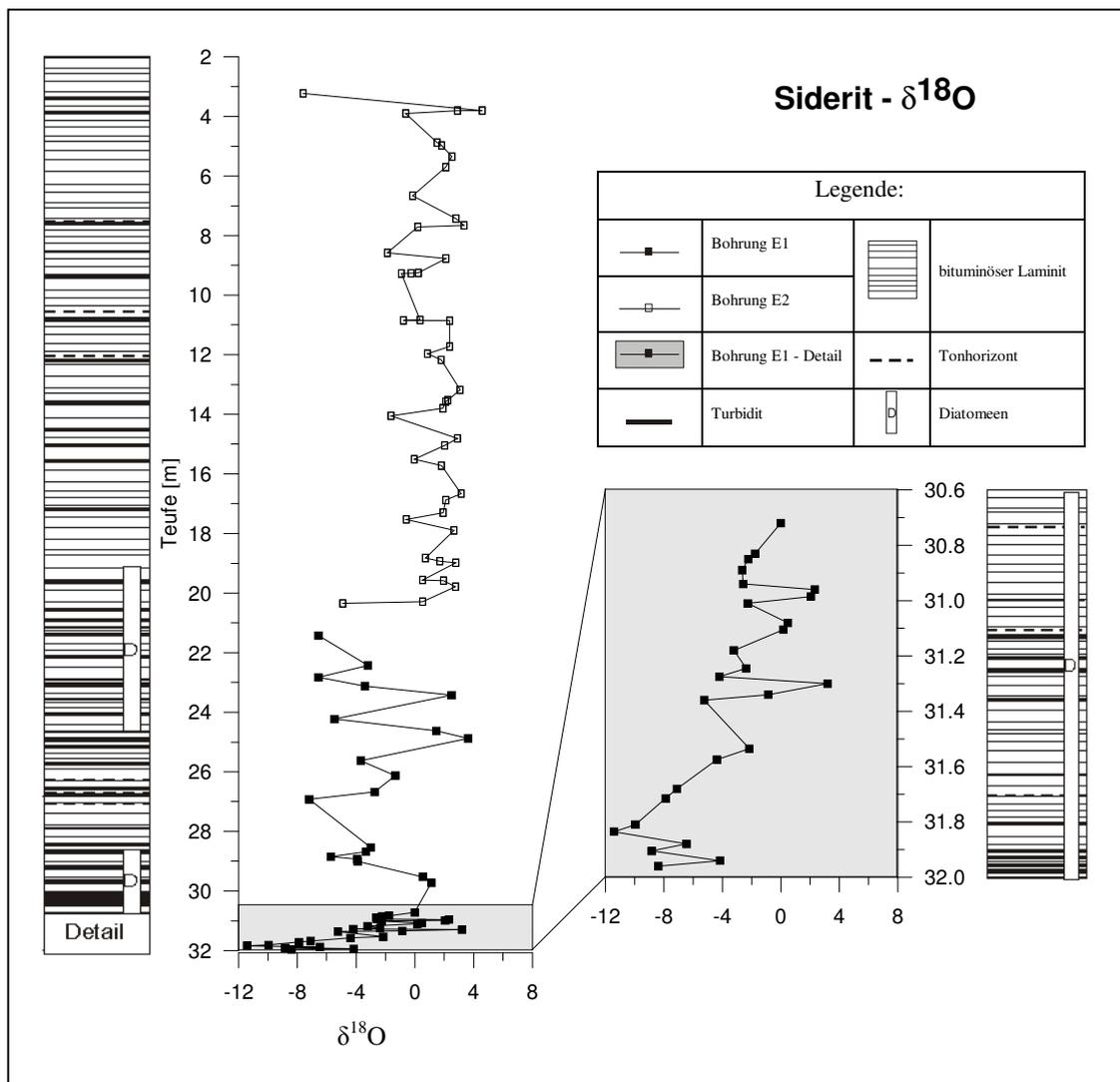


Abb. 4.1.3-2: $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite im Profil der Bohrungen E1 und E2

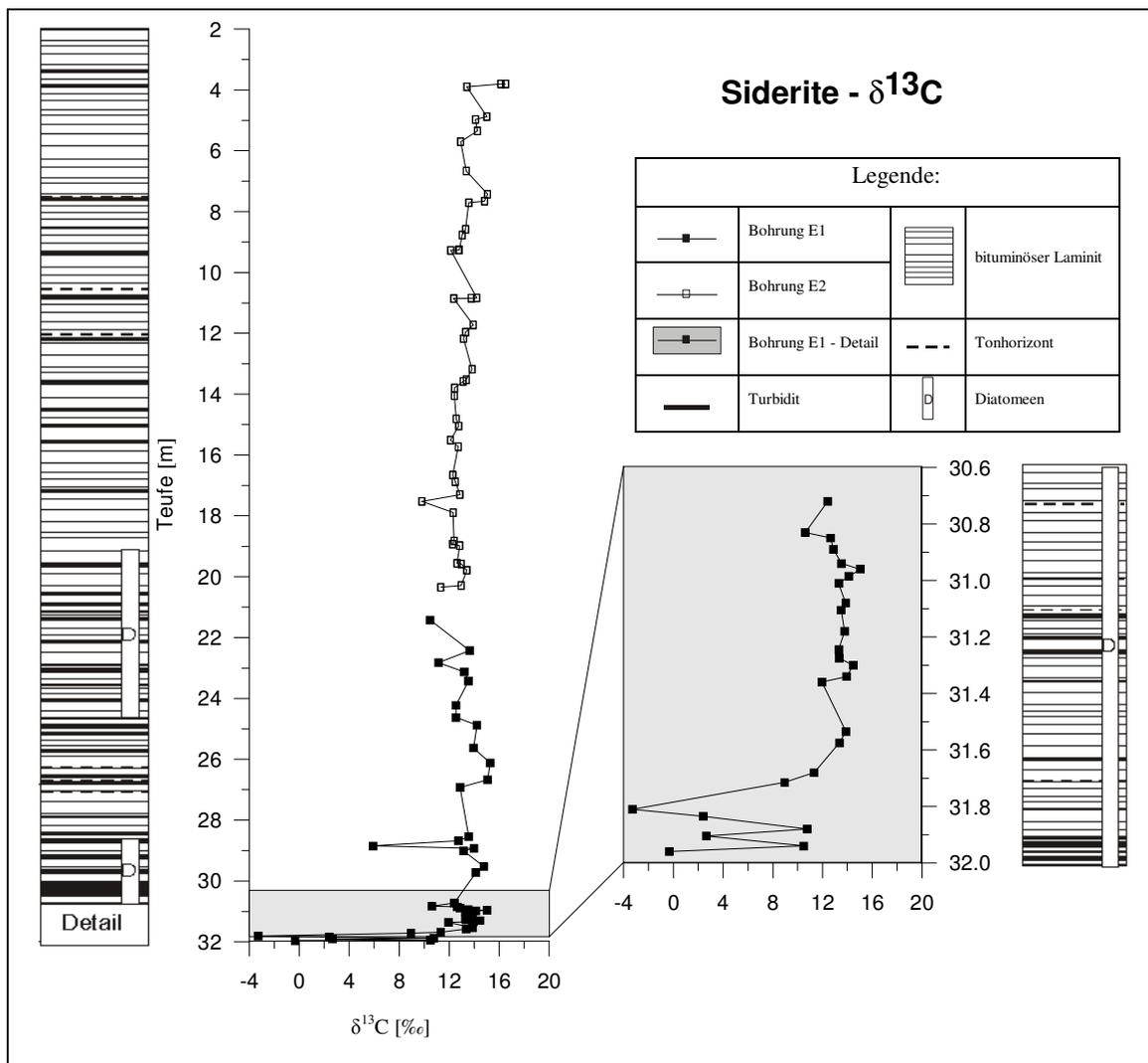


Abb. 4.1.3-3: $\delta^{13}\text{C}$ Werte der Siderite im Profil der Bohrungen E1 und E2

on und anoxischen Bedingungen im Monimolimnion werden ließ (Bahrig, 1989; Lutz, 1993; Lutz *et al.*, 1998; Mingram, 1998; Wilde *et al.*, 1993). Offensichtlich etablierte sich in diesem Bereich eine zunächst noch nicht permanent anoxische Bodenwasserzone, was durch die starken Schwankungen der $\delta^{13}\text{C}$ Werte angezeigt wird. Phasen verstärkter Methanogenese, also anoxischer Bedingungen im Monimolimnion werden durch hohe $\delta^{13}\text{C}$ Werte der Siderite angezeigt, während Phasen verstärkter Aktivität aerober Bakterien durch niedrige $\delta^{13}\text{C}$ Werte repräsentiert werden. Ab einer Teufe von ca. 31,6 m liegen die Werte bis auf wenige Ausnahmen bei 12 bis 13 ‰, was darauf hinweist, dass der mikrobielle Abbau organischer Substanz durchgehend von methanogenen Bakterien dominiert war.

Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte (Abb. 4.1.3-2) variieren zwischen $-11,4$ und $+4,6$ ‰ vs. PDB, umfassen also einen Bereich von 16 ‰. Im Vergleich zu den $\delta^{13}\text{C}$ Werten zeigen die $\delta^{18}\text{O}$ Werte über den gesamten beprobten Bereich erhebliche Schwankungen. Die großen Unterschiede lassen sich nicht ausschließlich durch Änderungen des Evaporations/Niederschlagsverhältnisses erklären. Im folgenden wird der mögliche Einfluss variierender Wassertemperaturen zur Zeit der Sideritgenese sowie von Wechselwirkungen zwischen Sediment und Porenwasser auf die Sauerstoffisotopien der Siderite diskutiert.

Unterschiedliche Wassertemperaturen zur Zeit der Sideritgenese beeinflussen die Sauerstoffisotopie der Siderite. Berechnet man die Isotopie des Wassers aus dem mit -12 ‰ vs. PDB niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ Wert des Siderits und geht man dabei von einer ungefähren Temperatur des Wassers zum Zeitpunkt der Sideritgenese von $15-20^\circ\text{C}$ aus, so ergibt sich ein $\delta^{18}\text{O}$ Wert des Wassers von -16 bis -14 ‰ vs. SMOW, was unrealistisch ist (Carothers *et al.*, 1988). Geht man hingegen von einer realistischen Isotopie des Wassers von -2 bis -7 ‰ vs. SMOW zur Zeit der Genese des mit -12 ‰ extrem leichten Siderits aus, so ergibt sich eine Wassertemperatur von 88 bis 55°C (Abb. 4.1.3-4). Die hohen Wassertemperaturen könnten möglicherweise auf hydrothermale Quellen im Untergrund zurückgeführt werden. Dafür spricht, dass Siderite mit extrem negativen $\delta^{18}\text{O}$ Werten von -8 bis -12 ‰ nur im untersten Bereich des Profil nachgewiesen wurden, also zu Beginn der Seeentwicklung, welche in engem Zusammenhang mit den eruptiven Prozessen zu sehen ist, die zur Bildung des Maares führten. Stellt man entsprechende Berechnungen für die Siderite mit extrem hohen $\delta^{18}\text{O}$ Werten von $4,6$ ‰ an, so ergibt sich bei einer angenommenen Wassertemperatur von $15-20^\circ\text{C}$ eine Sauerstoffisotopie des Wassers von $1-3$ ‰ (Abb. 4.1.3-4). Solche Werte sind eventuell durch langanhaltende Phasen mit kleinem Niederschlags/Evaporationsverhältnis zu erklären. Insbesondere im Teufenbereich oberhalb 20 m weisen die $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite geringere Schwankungen auf. Sie liegen bis auf wenige Ausnahmen im Bereich von -2 bis $+4$ ‰. Bei einer angenommenen Wassertemperatur von 20°C ergibt sich eine Isotopie des Wassers von -4 bis $+2$ ‰ (Abb. 4.1.3-4). Diese Werte deuten auf ein permanent niedriges Niederschlags/Evaporationsverhältnis zur Zeit der Bildung der Siderite in diesem Teufenabschnitt hin.

Weitere Hinweise auf eine mögliche Erklärung der Schwankungen gibt Abb. 4.1.3-1, in welcher die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Bohrung E2/96 dargestellt sind, also der Profilbereich ober-

halb 21 m. Im Gegensatz zu der Bohrung E1/96 wurde die Bohrung E2/96 nicht kontinuierlich beprobt, sondern die Proben wurden unter Berücksichtigung der sedimentären Fazies entnommen. Es wurden gezielt Proben aus ungestörten, laminierten Horizonten sowie aus gradierten, turbiditischen Lagen entnommen. Die Sauerstoffisotopien der jeweiligen Probe wurde in der Abb. 4.1.3-1 differenziert nach der sedimentologischen Fazies dargestellt. Für die Proben der Bohrung E1/96 ist diese Darstellungsform aufgrund der kontinuierlichen Beprobung nicht möglich. Es zeigt sich, dass Proben aus laminierten Horizonten ausnahmslos höhere $\delta^{18}\text{O}$ Werte aufweisen, als Siderite aus gradierten Lagen des entsprechenden Tiefenbereichs. Die gradierten Lagen wurden durch turbiditische Ereignisse, also Hangrutschungen gebildet. Hangrutschungen sind eine Folge von instabilen Kraterhängen und diese können durch Phasen intensiver Niederschläge destabilisiert werden. Die relativ leichten $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite innerhalb gradiertter, klastischer Horizonte könnten demnach Phasen hoher Niederschläge mit geringem Evaporations / Niederschlagsverhältnis repräsentieren. Entsprechend könnten die Siderite in den laminierten Horizonten, während Phasen geringerer Niederschläge und hoher Evaporations / Niederschlagsverhältnisse gebildet worden sein. Entsprechend stabil waren während dieser Phasen die Kraterhänge, so dass es nicht zu Hangrutschungen kam. Es kann im Zusammenhang mit Massenbewegungen zur vorübergehenden Aufhebung der stabilen Schichtung des Wasserkörpers kommen. Die zumindest zeitweise verbesserte Zirkulation führt zu Wassermassenaustausch zwischen dem Hypolimnion und Monimolimnion.

Darüber hinaus können Wechselwirkungen zwischen Porenwasser und Sediment die $\delta^{18}\text{O}$ Werte des Wassers zu geringeren Werten verschieben (Mozley & Carothers, 1992). Es wird angenommen, dass dieser Effekt durch diagenetische Alteration von Basalten oder vulkanischen Aschen zu Smektit entsteht. Veränderungen der Isotopie des Wassers von bis zu -8‰ wurden aus dem marinen Milieu berichtet (Lawrence & Gieskes, 1981). Der verstärkte Eintrag von vulkanischem Material in den See im Zusammenhang mit den bereits erwähnten Hangrutschungen liefert eine weitere mögliche Erklärung für die generell leichteren $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite in gradierten Lagen (Abb. 4.1.3-1). Insbesondere die extrem leichten Werte von -8 bis -12‰ im unteren Bereich der Bohrung E1 weisen auf eine Beeinflussung der Sauerstoffisotopie des Wassers durch die Alteration von vulkanischem Material hin.

Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte der Siderite zeigen nicht die deutliche Korrelation mit der sedimentologischen Fazies wie die $\delta^{18}\text{O}$ Werte. Offensichtlich hatten die Phasen erhöhter Niederschläge und vermehrter turbiditischer Sedimentation keinen Einfluss auf die günstigen Lebensbedingungen methanogener Bakterien im Sediment, bzw. an der Sediment/Wasser-Grenze. Allerdings zeigt Abb. 4.1.3-5, dass Siderite mit extrem geringen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auch extrem geringe $\delta^{13}\text{C}$ Werte aufweisen. Siderite mit $\delta^{18}\text{O}$ Werten zwischen -6 und $+5$ ‰ zeigen keine Korrelation mit den entsprechenden $\delta^{13}\text{C}$ Werten. Fallen die $\delta^{18}\text{O}$ Werte jedoch unter -6 ‰, so sinken auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte stark ab. Offensichtlich repräsentieren diese isotopisch extrem leichten Siderite, die überwiegend aus dem untersten Abschnitt des Profils stammen, Phasen andauernder Zirkulation und verbesserter Durchlüftung des Bodenwassers, bevor sich permanent meromiktische Bedingungen im See etablieren konnten.

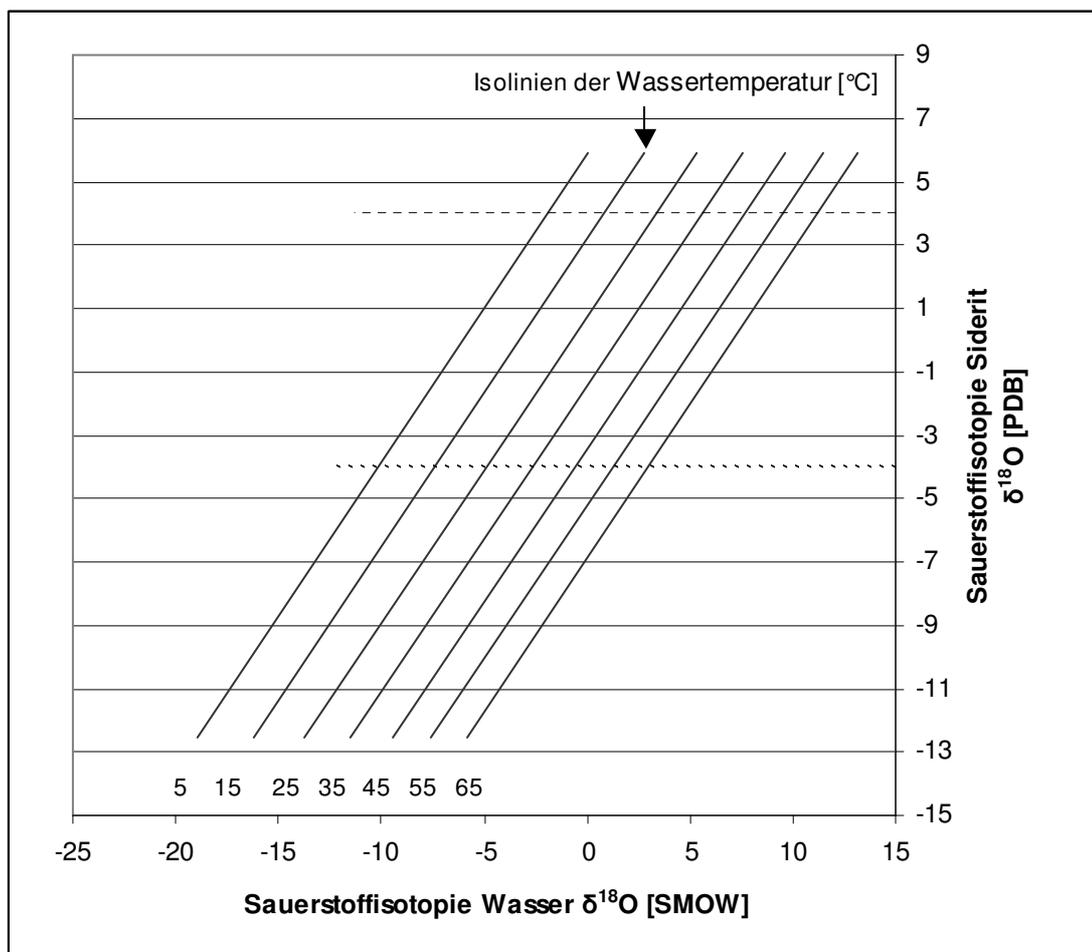


Abb. 4.1.3-4: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur, Sauerstoffisotopie des Wassers und Sauerstoffisotopie des Siderits nach Carothers (1988). Die waagerechten gestrichelten Linien markieren den Bereich der Isotopien beinahe aller Proben der Bohrung E2. Aus den Schnittpunkten mit den Temperaturisolines ergeben sich die entsprechenden Sauerstoffisotopien des Wassers bei unterschiedlichen Wassertemperaturen.

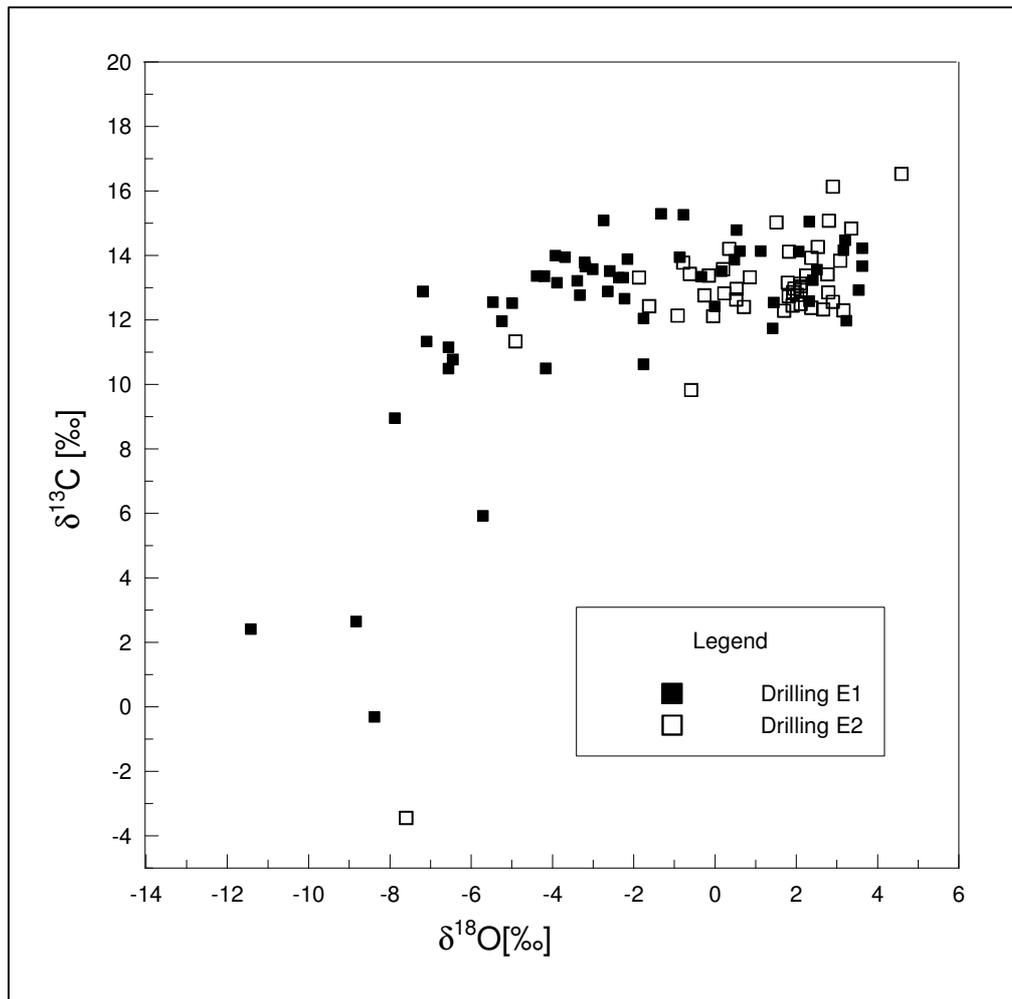


Abb. 4.1.3-5: $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ der Siderite aus Bohrung E1 & E2/96

Tabelle 4.1.3-1: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopien der Siderite (Bohrung E1); aus: Sabel (1999)

Probe	Teufe [Mittelwert]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰PDB]
E1/33	20,73	2,41	13,23
E1/34	21,43	-6,56	10,49
E1/37	22,43	-3,19	13,65
E1/38	22,83	-6,56	11,15
E1/39	23,13	-3,39	13,21
E1/40	23,43	2,51	13,55
E1/42	24,23	-5,47	12,55
E1/43	24,63	1,44	12,54
E1/44	24,88	3,62	14,22
E1/46	25,63	-3,69	13,95
E1/48	26,13	-1,33	15,29
E1/49	26,68	-2,74	15,08
E1/50	26,93	-7,19	12,88
E1/Dia1	28,54	-3,01	13,57
E1/Dia2	28,68	-3,33	12,76
E1/Dia3	28,85	-5,71	5,92
E1/Dia4	28,93	-3,93	13,99
E1/Dia5	29,01	-3,89	13,15
E1/55	29,53	0,53	14,78
E1/56	29,73	1,12	14,13
E1/D03	30,72	-0,01	12,42
E1/D07	30,83	-1,76	10,62
E1/D08	30,85	-2,23	12,66
E1/D10	30,89	-2,64	12,88
E1/D12	30,94	-2,59	13,51
E1/D13	30,96	2,32	15,05
E1/D14	30,99	2,06	14,12
E1/D15	31,01	-2,26	13,31
E1/D17	31,08	0,47	13,87
E1/D18	31,11	0,16	13,51
E1/D21	31,18	-3,21	13,78
E1/D24	31,25	-2,37	13,31
E1/D25	31,28	-4,2	13,35
E1/D26	31,3	3,2	14,47
E1/D28	31,34	-0,87	13,94
E1/D29	31,36	-5,24	11,96
E1/D33	31,54	-2,16	13,88
E1/D34	31,58	-4,39	13,36
E1/D38	31,68	-7,1	11,33
E1/D39	31,72	-7,88	8,95
E1/D42	31,81	-9,95	-3,28
E1/D43	31,84	-11,42	2,41
E1/D45	31,88	-6,45	10,77
E1/D46	31,91	-8,83	2,65
E1/D47	31,94	-4,17	10,49
E1/D48	31,96	-8,38	-0,32

Tabelle 4.1.3-2: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopien der Siderite (Bohrung E2)

Probe	Teufe [Mittelwert]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰PDB]
E2/1	3,23	-7,60	-3,45
E2/2	3,81	4,59	16,52
E2/3	3,81	2,90	16,13
E2/4	3,90	-0,62	13,42
E2/5	4,88	1,51	15,02
E2/6	4,98	1,82	14,11
E2/7	5,35	2,53	14,26
E2/8	5,71	2,11	12,92
E2/9	6,67	-0,15	13,37
E2/10	7,43	2,80	15,07
E2/11	7,66	3,35	14,83
E2/12	7,71	0,20	13,57
E2/13	8,58	-1,87	13,31
E2/14	8,77	2,11	13,04
E2/15	9,28	-0,92	12,13
E2/16	9,27	-0,26	12,76
E2/17	9,26	0,23	12,82
E2/18	10,85	-0,78	13,77
E2/19	10,84	0,35	14,2
E2/20	10,86	2,37	12,37
E2/21	11,73	2,37	13,92
E2/22	11,97	0,86	13,32
E2/23	12,18	1,79	13,15
E2/24	13,18	3,08	13,83
E2/25	13,53	2,24	13,37
E2/26	13,58	2,10	13,12
E2/27	13,80	1,91	12,44
E2/28	14,05	-1,62	12,42
E2/29	14,81	2,90	12,56
E2/30	15,05	2,02	12,77
E2/31	15,51	-0,05	12,11
E2/32	15,73	1,81	12,73
E2/33	16,66	3,16	12,29
E2/34	16,88	2,11	12,49
E2/35	17,30	1,92	12,86
E2/36	17,90	2,66	12,32
E2/37	17,53	-0,59	9,82
E2/38	18,93	1,70	12,28
E2/39	18,98	2,79	12,85
E2/40	18,82	0,71	12,4
E2/41	19,56	0,52	12,63
E2/42	19,58	1,95	12,97
E2/43	19,79	2,77	13,41
E2/44	20,35	-4,91	11,33
E2/45	20,29	0,53	12,96

4.2 Organik

4.2.1 Elementaranalysen (C/N)

Das C/N –Verhältnis des organischen Materials liefert Hinweise auf das Ausgangsmaterial. Der Anteil an Cellulose bestimmt im Wesentlichen das C/N- Verhältnis des pflanzlichen Materials. Cellulose bildet einen Hauptbestandteil des Stützgewebes von Landpflanzen, folglich haben aquatische Pflanzen ohne Stützgewebe (z.B. Algen) relativ geringe C/N-Verhältnisse < 10 und Landpflanzen C/N-Verhältnisse > 20 (Meyers &

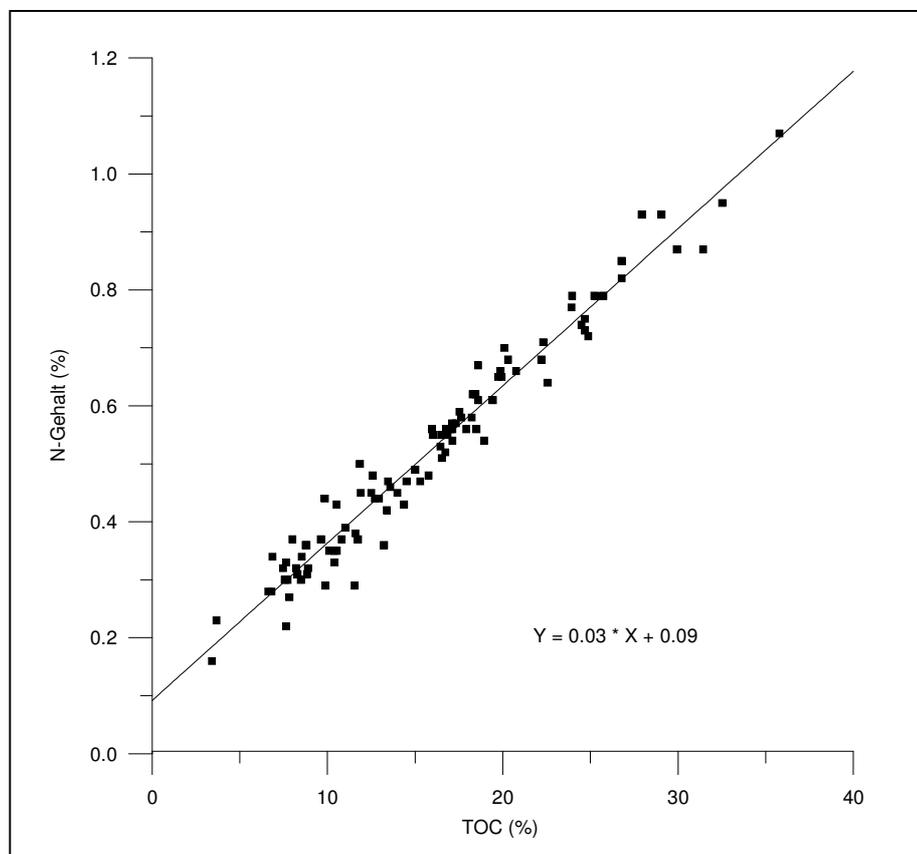


Abb. 4.2.1-1: TOC vs. N-Gehalt

Benson, 1988; Meyers & Ishiwatari, 1993; Pemuzic *et al.*, 1982). Das ursprüngliche C/N-Verhältnis kann während des mikrobiellen Abbaus geringfügig verändert werden, allerdings ohne den Unterschied zwischen Landpflanzen und Algen vollständig zu eliminieren (Meyers, 1994). Der organische Kohlenstoffgehalt (TOC= total organic car-

bon) der Proben der Bohrungen E1 und E2 ist mit durchschnittlich 16,5 Gew.% relativ hoch, er variiert zwischen 3,4 und 35,8 Gew.% (Tabelle 4.2.1-1a + b & 4.2.1-2). In Abb. 4.2.1-1 ist der Stickstoffgehalt gegen den organischen Kohlenstoffgehalt des organischen Materials aufgetragen. Die gute positive Korrelation ($r^2=0,96$) beider Größen zeigt, dass der sedimentäre Stickstoffeintrag grundsätzlich an organisches Material ge-

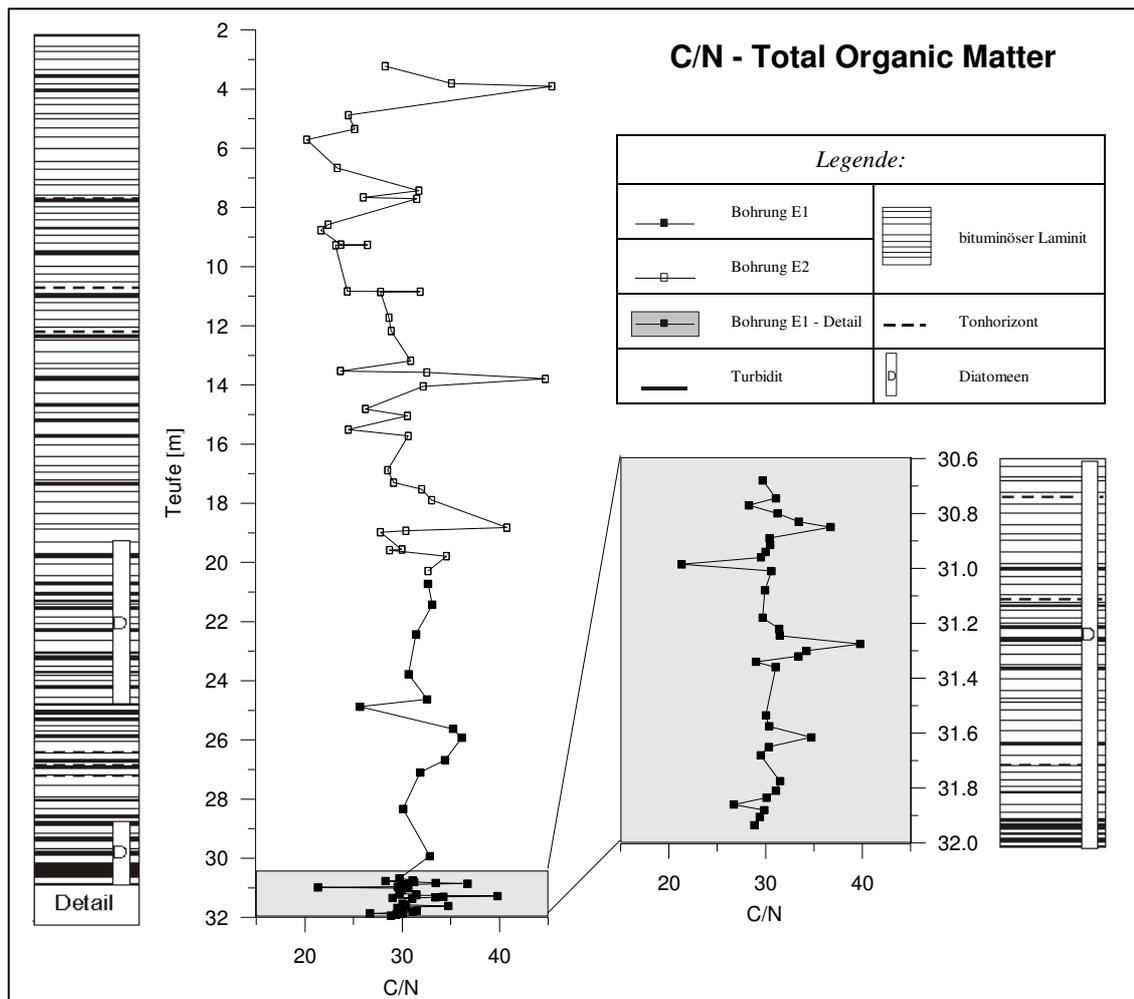


Abb. 4.2.1-2: C/N – Profile der Bohrungen E1 und E2

bunden ist. Der Schnittpunkt der Geraden verläuft jedoch nicht durch den Ursprung, sondern schneidet die Y-Achse bei 0,09, was auf einen geringen Eintrag von anorganisch gebundenem Stickstoff hinweist. Die C/N-Verhältnisse liegen zwischen 20 und 45 (Abb. 4.2.1-2; Tabelle 4.2.1-1a + b & 4.2.1-2) mit einem durchschnittlichen Wert von 30. Dieses Ergebnis deutet auf einen dominierenden Anteil von Landpflanzen am Gesamteintrag organischen Materials in das Sediment hin. Ein genereller Trend zu ge-

ringeren C/N- Verhältnissen innerhalb des oberen Profilabschnitts ab ca. 20 m ist zu beobachten. Die durchschnittlichen C/N- Verhältnisse innerhalb der Bohrung E2 (3-20 m Teufe) liegen bei 29, während sie innerhalb der Bohrung E1 (20-32 m Teufe) bei 31 liegen. Diese Beobachtung lässt sich durch einen zunehmenden Anteil autochtonen Algenmaterials am organischen Eintrag erklären. Diese Deutung wird gestützt von mikroskopischen Untersuchungen des Kernmaterials. Bullwinkel & Riegel (2001) weisen auf den hohen Anteil von Grünalgenresten im oberen Bereich im Vergleich zum unteren Teil der hier beschriebenen Sequenz hin.

Tabelle 4.2.1-1a: Ergebnisse der Elementar- und Isotopenanalytik sowie der Rock-Eval Pyrolysen (Bohrung E1/96, Probe 32 bis D04, Daten z.T. aus Sabel, 1999)

Probe	Teufe [Mittelwert]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org PDB}}$ [‰]	TOC [Gew. %]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{org AIR}}$ [‰]	N [Gew. %]	C/N	HI	OI	Tmax [°C]
E1/32	20,33	-30,3	25,2	-	0,8	31,9	262	47	430
E1/33	20,73	-30,4	26,8	-	0,8	32,7	110	-	431
E1/34	21,43	-29,3	24,5	-	0,7	33,1	317	-	437
E1/35	21,93	-30,4	-	-	-	-	-	-	-
E1/36	22,33	-30,2	-	-	-	-	-	-	-
E1/37	22,43	-30,3	22,3	-	0,7	31,4	-	-	-
E1/38	22,83	-30,7	-	-	-	-	-	-	-
E1/39	23,13	-30,7	-	-	-	-	-	-	-
E1/40	23,43	-31,1	-	-	-	-	-	-	-
E1/41	23,78	-29,9	19,9	-	0,7	30,7	-	-	-
E1/42	24,23	-30,2	-	-	-	-	-	-	-
E1/43	24,63	-31,4	25,7	7,4	0,8	32,6	282	-	434
E1/44	24,88	-29,3	8,2	-	0,3	25,7	163	-	435
E1/45	25,28	-30,1	-	-	-	-	-	-	-
E1/46	25,63	-28,6	22,6	-	0,6	35,2	344	61	437
E1/47	25,93	-28,4	31,4	-	0,9	36,1	-	-	-
E1/48	26,13	-27,5	-	-	-	-	-	-	-
E1/49	26,68	-27,6	29,9	-	0,9	34,4	350	51	434
E1/50	26,93	-27,6	-	-	-	-	-	-	-
E1/51	27,10	-28,0	19,4	-	0,6	31,9	389	-	434
E1/52	27,58	-30,3	-	-	-	-	-	-	-
E1/53	28,03	-28,7	-	-	-	-	-	-	-
E1/54	28,33	-29,5	10,5	-	0,4	30,1	-	-	-
E1/Dia1	28,54	-28,9	-	-	-	-	-	-	-
E1/Dia2	28,68	-29,2	-	-	-	-	-	-	-
E1/Dia3	28,85	-30,0	-	-	-	-	-	-	-
E1/Dia4	28,93	-29,5	-	-	-	-	-	-	-
E1/Dia5	29,01	-29,9	-	-	-	-	-	-	-
E1/55	29,53	-29,2	-	-	-	-	-	-	-
E1/56	29,73	-29,5	-	-	-	-	-	-	-
E1/57	29,93	-30,1	15,8	-	0,5	32,8	343	-	437
E1/58	30,08	-29,1	-	-	-	-	-	-	-
E1/D01	30,68	-28,8	17,5	-	0,6	29,7	-	-	-
E1/D02	30,70	-28,7	-	-	-	-	-	-	-
E1/D03	30,72	-28,8	-	-	-	-	-	-	-
E1/D04	30,75	-29,2	23,9	-	0,8	31,1	-	-	-

Tabelle 4.2.1-1b: Ergebnisse der Elementar- und Isotopenanalytik sowie der Rock-Eval Pyrolysen (Bohrung E1/96, Probe D05 bis D47, Daten z.T. aus Sabel, 1999)

Probe	Teufe [Mittelwert]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org PDB}}$ [‰]	TOC [Gew. %]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{org AIR}}$ [‰]	N [Gew. %]	C/N	HI	OI	Tmax [°C]
E1/D05	30,77	-29,3	8,5	-	0,3	28,3	-	-	-
E1/D06	30,80	-28,7	29,1	-	0,9	31,2	129	-	435
E1/D07	30,83	-29,2	35,8	-	1,1	33,4	251	-	431
E1/D08	30,85	-29,5	13,2	-	0,4	36,7	684	-	433
E1/D10	30,89	-29,1	17,6	-	0,6	30,4	-	-	-
E1/D11	30,92	-29,0	18,6	-	0,6	30,5	-	-	-
E1/D12	30,94	-29,4	17,1	-	0,6	30,0	221	57	418
E1/D13	30,96	-29,3	13,6	-	0,5	29,5	209	57	420
E1/D14	30,99	-28,0	3,4	-	0,2	21,3	315	89	423
E1/D15	31,01	-29,5	15,0	-	0,5	30,6	180	63	422
E1/D16	31,05	-29,4	-	-	-	-	-	-	-
E1/D17	31,08	-	16,8	-	0,6	29,9	-	-	-
E1/D18	31,11	-28,8	-	-	-	-	-	-	-
E1/D20	31,16	-28,8	-	-	-	-	-	-	-
E1/D21	31,18	-28,4	10,4	-	0,4	29,7	-	-	-
E1/D22	31,20	-29,9	-	-	-	-	-	-	-
E1/D23	31,22	-28,7	18,2	-	0,6	31,4	263	54	434
E1/D24	31,25	-28,8	20,8	-	0,7	31,5	224	58	431
E1/D25	31,28	-29,2	11,5	-	0,3	39,8	537	63	433
E1/D26	31,30	-29,4	32,5	-	1,0	34,2	207	38	434
E1/D27	31,32	-28,8	14,4	-	0,4	33,4	324	69	434
E1/D28	31,34	-27,7	7,8	-	0,3	29,0	203	66	430
E1/D29	31,36	-29,0	16,5	-	0,5	31,0	-	-	-
E1/D30	31,39	-29,4	-	-	-	-	-	-	-
E1/D31	31,41	-29,1	-	-	-	-	-	-	-
E1/D33	31,54	-29,5	27,9	-	0,9	30,0	-	-	-
E1/D34	31,58	-29,9	17,0	7,4	0,6	30,4	286	-	435
E1/D35	31,62	-29,3	7,6	-	0,2	34,7	-	-	-
E1/D36	31,64	-29,3	-	-	-	-	-	-	-
E1/D37	31,65	-29,6	24,0	-	0,8	30,3	-	-	-
E1/D38	31,68	-29,5	18,3	-	0,6	29,5	-	-	-
E1/D39	31,72	-29,7	-	-	-	-	-	-	-
E1/D40	31,74	-28,8	-	-	-	-	-	-	-
E1/D41	31,78	-28,8	26,8	-	0,9	31,5	263	-	431
E1/D42	31,81	-28,6	14,0	-	0,5	31,1	319	-	432
E1/D43	31,84	-28,6	19,9	-	0,7	30,1	291	-	433
E1/D44	31,86	-28,2	8,3	-	0,3	26,7	334	-	431
E1/D45	31,88	-28,9	20,3	-	0,7	29,9	276	-	433
E1/D46	31,91	-28,0	12,9	-	0,4	29,4	243	-	432
E1/D47	31,94	-28,4	10,1	-	0,4	28,8	-	-	-

Tabelle 4.2.1-2: Ergebnisse der Elementar- und Isotopenanalytik sowie der Rock-Eval Pyrolysen (Bohrung E2/96)

Probe	Teufe [Mittelwert]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ PDB [‰]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ AIR [‰]	TOC [Gew. %]	N [Gew. %]	C/N	HI	OI	Tmax [°C]
E2/1	3,23	-28,6	8,0	11,0	0,4	28,3	387	-	425
E2/3	3,81	-29,2	8,4	18,9	0,5	35,1	310	-	426
E2/4	3,90	-27,9	7,6	25,4	0,6	45,4	530	-	426
E2/5	4,88	-28,3	13,0	8,8	0,4	24,5	-	-	-
E2/7	5,35	-27,6	-	8,5	0,3	25,1	-	-	-
E2/8	5,71	-28,9	8,6	6,9	0,3	20,2	239	-	423
E2/9	6,67	-27,9	9,4	7,5	0,3	23,3	-	-	-
E2/10	7,43	-30,4	11,0	11,7	0,4	31,7	334	-	420
E2/11	7,66	-29,4	8,3	9,6	0,4	26,0	225	-	427
E2/12	7,71	-29,0	-	10,4	0,3	31,5	-	-	-
E2/13	8,58	-29,2	9,2	9,8	0,4	22,4	258	-	417
E2/14	8,77	-29,2	14,5	8,0	0,4	21,6	-	-	-
E2/15	9,28	-29,1	15,1	7,6	0,3	23,2	371	-	427
E2/16	9,27	-29,5	-	11,9	0,5	26,4	-	-	-
E2/17	9,26	-30,1	7,6	11,8	0,5	23,7	354	-	423
E2/18	10,85	-28,0	-	13,4	0,4	31,8	-	-	-
E2/19	10,84	-28,1	9,6	8,8	0,4	24,3	401	-	421
E2/20	10,86	-30,0	9,0	12,5	0,5	27,8	-	-	-
E2/21	11,73	-29,2	12,5	13,5	0,5	28,6	-	-	-
E2/22	11,97	-	16,5	-	-	-	174	-	426
E2/23	12,18	-30,5	-	12,7	0,4	28,9	-	-	-
E2/24	13,18	-29,4	-	14,5	0,5	30,9	-	-	-
E2/25	13,53	-29,3	-	6,6	0,3	23,6	166	-	425
E2/26	13,58	-30,8	12,8	15,3	0,5	32,5	-	-	-
E2/27	13,80	-30,2	7,3	21,9	0,5	44,7	670	-	426
E2/28	14,05	-29,2	9,1	16,7	0,5	32,1	-	-	-
E2/29	14,81	-30,4	-	12,6	0,5	26,2	255	-	421
E2/30	15,05	-30,1	10,6	11,6	0,4	30,5	-	-	-
E2/31	15,51	-29,4	-	10,5	0,4	24,5	203	-	425
E2/32	15,73	-29,7	15,1	16,8	0,6	30,6	-	-	-
E2/33	16,66	-29,2	-	-	-	-	-	-	-
E2/34	16,88	-30,5	6,5	16,0	0,6	28,5	-	-	-
E2/35	17,30	-29,0	11,6	16,0	0,6	29,1	295	-	424
E2/36	17,90	-30,3	-	18,5	0,6	33,0	-	-	-
E2/37	17,53	-30,4	6,0	17,9	0,6	32,0	-	-	-
E2/38	18,93	-29,6	4,9	19,7	0,7	30,4	348	-	428
E2/39	18,98	-30,1	6,5	18,6	0,7	27,8	-	-	-
E2/40	18,82	-30,6	-	26,1	0,6	40,8	246	-	429
E2/41	19,56	-29,2	8,9	16,5	0,6	30,0	-	-	-
E2/42	19,58	-29,5	6,6	20,1	0,7	28,7	325	-	425
E2/43	19,79	-31,2	5,6	24,9	0,7	34,5	-	-	-
E2/45	20,29	-30,4	5,9	22,2	0,7	32,7	368	-	428

4.2.2 Rock-Eval-Pyrolysen

Rock-Eval-Pyrolysen erlauben Aussagen über die Pauschalzusammensetzung des organischen Materials (Espitalié *et al.*, 1977; Tissot & Welte, 1984). An 26 Proben der Bohrung E1 und an 20 Proben der Bohrung E2 wurde der Wasserstoff-Index (HI) bestimmt. An 9 dieser Proben wurde ebenfalls der Sauerstoff-Index (OI) bestimmt und das Ergebnis in einem sogenannten Pseudo-van Krevelen-Diagramm dargestellt. Der Abb. 4.2.2-1

ist zu entnehmen, dass die Proben zwischen Kerogentyp II und Kerogentyp III liegen. Der Kerogentyp II stammt meist aus dem marinen Milieu und wird dort aus autochthonem Phytoplankton, Zooplankton und aus Bakterien gebildet, welche unter reduzierenden Bedingungen abgelagert wurden. Typ II-Kerogen kann auch von Resten höherer Pflanzen gebildet werden, es kommt dann zu einer Anreicherung von lipidreichen Resten wie Sporen, Pollen und Kutikulen sowie Harzen und Wachsen, die von Pflanzenmembranen gebildet werden. Der Kerogentyp III wird grundsätzlich aus Gefäßpflanzen

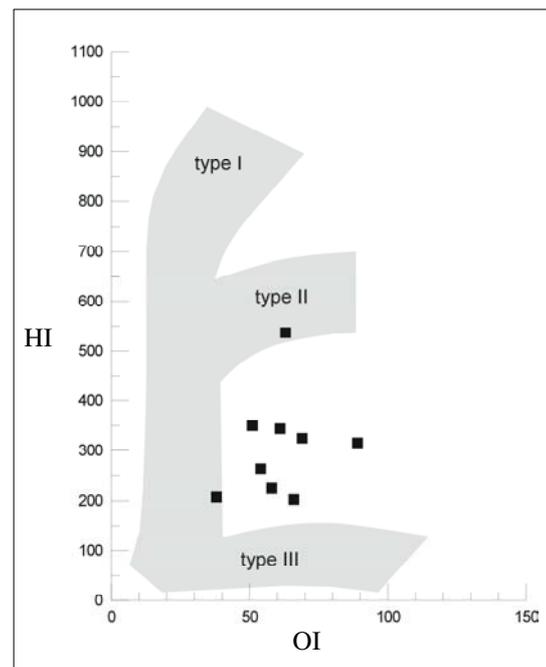


Abb. 4.2.2-1: HI vs. OI (Pseudo-van Krevelen-Diagramm)

gebildet und enthält häufig erkennbare Reste höherer Pflanzen (Killops & Killops, 1997). Zur Vollständigkeit sei erwähnt, dass der Kerogentyp I aus Algen oder Wachsen höherer Pflanzen gebildet wird (Meyers, 1997). Neben der Einteilung in Kerogentypen nimmt Jones (1987) eine Einteilung in unterschiedliche organische Fazies vor. Er unterteilt je nach HI und OI die Fazies A-D. Für die meisten der untersuchten Proben ergibt sich die Zugehörigkeit zur Fazies BC (HI= 250-400; OI= 40-80). Die organische Fazies BC wird in verschiedenartigen Sedimentationsräumen gebildet. Durch den Eintrag großer Mengen terrestrischen organischen Materials mit einem hohen Anteil an Wachsen höherer Landpflanzen in ein anoxisches, aquatisches Milieu kann es zur Bildung einer organischen Fazies vom Typ BC kommen (Jones, 1987).

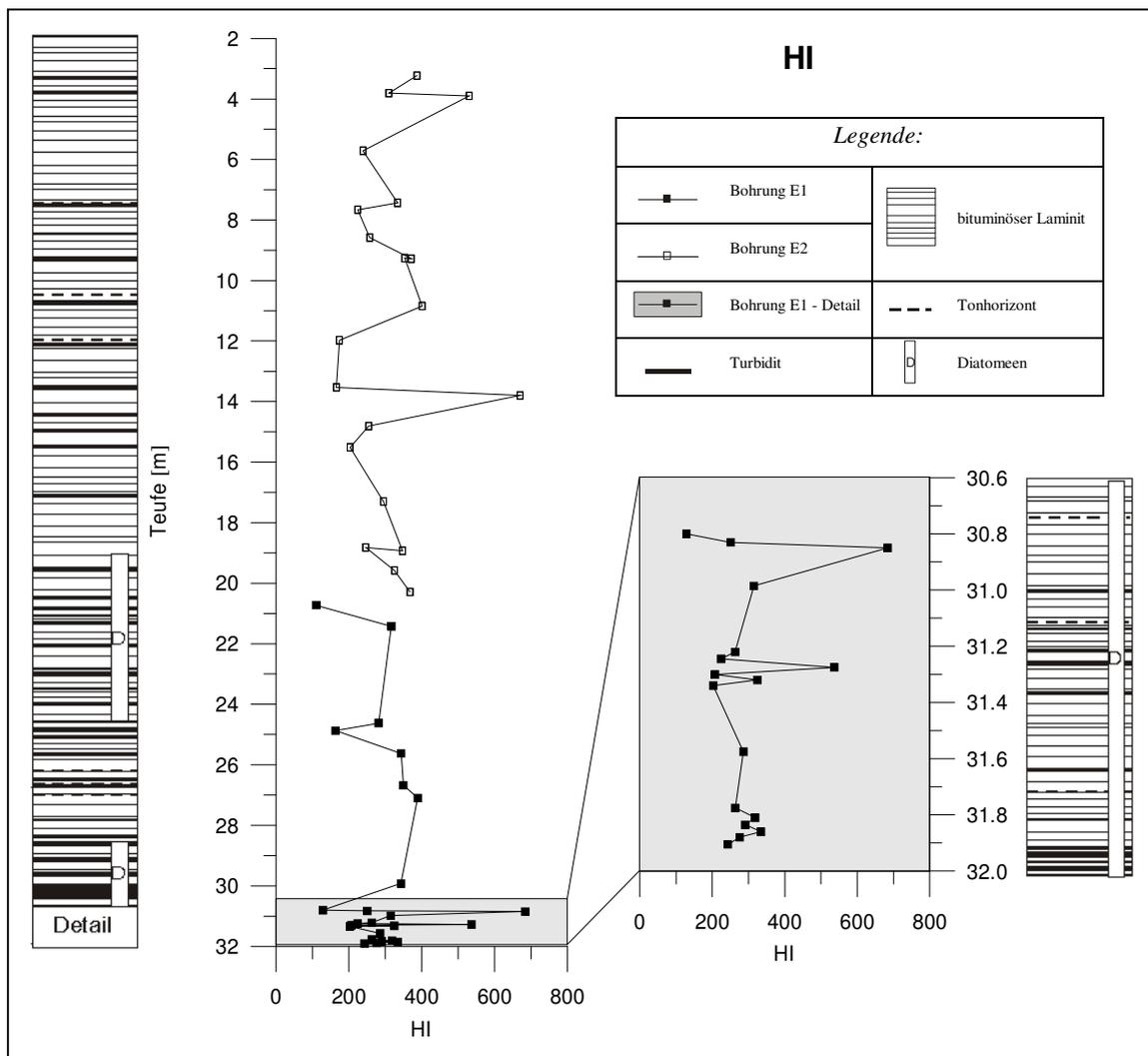


Abb. 4.2.2-2: HI Werte im Profil der Bohrungen E1 und E2

Matrixeffekte, hervorgerufen durch mineralische Komponenten, können zu einer verzögerten Freisetzung bei der Pyrolyse führen und als Folge verringerte HI ergeben. Um solche Effekte zu minimieren, wurden in der Abb. 4.2.2-3 die S2-Werte (siehe 3.2.2-d) aller Proben gegen den TOC aufgetragen (Langford & Blanc-Valleron, 1990). Aus den Steigungen der Regressionsgeraden lassen sich korrigierte, mittlere HI ableiten. Alle Proben liegen im Bereich des Typ II- bzw. Typ III-Kerogens. Es ergibt sich ein korrigierter, mittlerer HI von 267 für die Proben der Bohrung E1 und ein geringfügig höherer HI von 344 für die Proben der Bohrung E2. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit abnehmenden C/N-Werten im oberen Abschnitt der Abfolge und deutet

auf einen zunehmenden Anteil autochthoner Algenreste hin. Aus der Darstellung der HI-Werte im Profil der Bohrungen ist ein deutlicher Trend nicht zu erkennen (Abb. 4.2.2-2). Die HI-Werte zweier Hölzer, welche von der Grabungsstelle in Eckfeld stammen sind mit 33 und 49 wie zu erwarten sehr niedrig und liegen im Bereich des Kerogentyps III. In Abb. 4.2.2-4 ist der HI vs. T_{\max} dargestellt (Espitalié *et al.*, 1984). Wiederum liegen die Proben zwischen Kerogentyp II und Kerogentyp III. Die einheitlich niedrigen T_{\max} Werte von 415-435°C zeigen die geringe Reife des organischen Materials der Eckfelder Ölschiefer an. Insgesamt ergeben die Rock-Eval-Pyrolysen also das Bild eines stark vom Eintrag allochthonen organischen Materials (höhere Landpflanzen) geprägten Ablagerungsraumes.

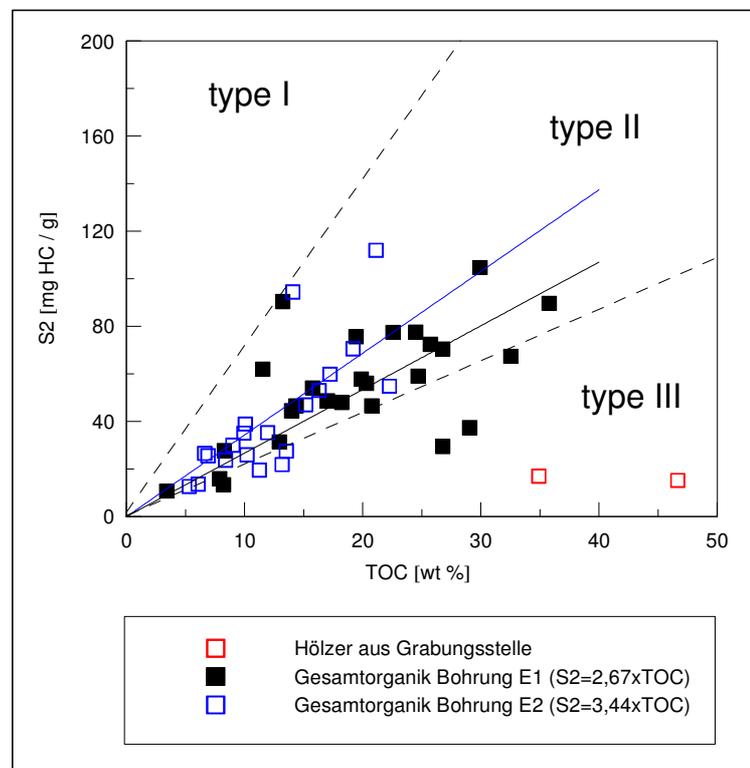


Abb. 4.2.2-3: S2 vs. TOC . Proben der Grabungsstelle sowie der Bohrungen E1 und E2.

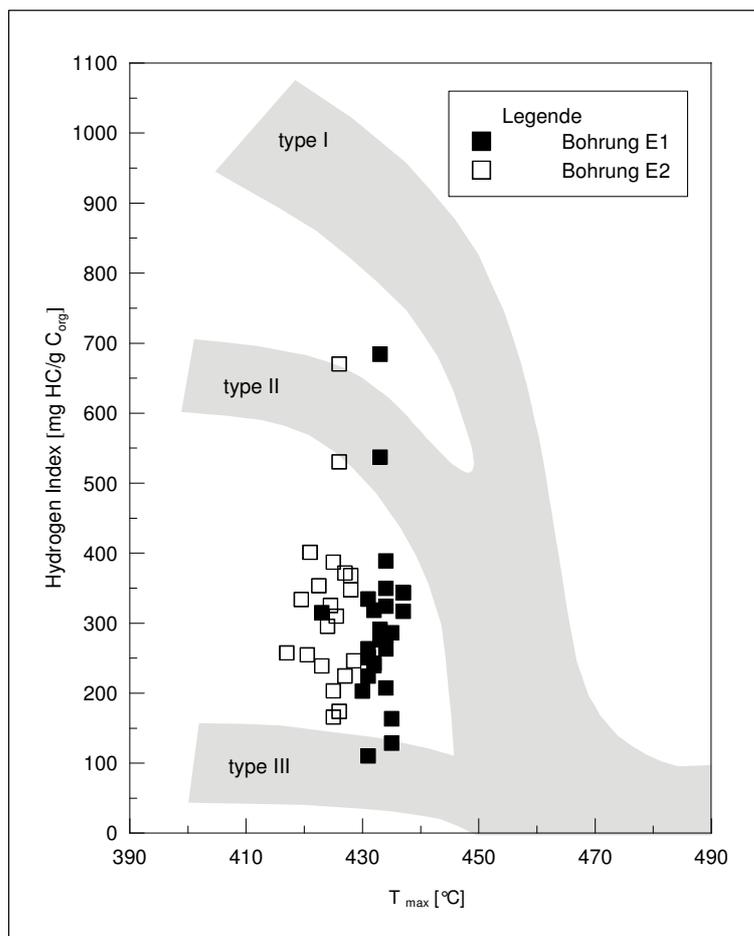
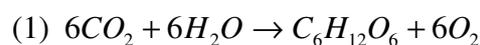


Abb. 4.2.2-4: Ergebnisse der Rock Eval Pyrolysen, dargestellt in einem HI-T_{max}-Diagramm

4.2.3 Kohlenstoffisotopie der Organik

Die unterschiedlichen Bedingungen unter denen organische Materie synthetisiert wird und die damit verbundenen variierenden Fraktionierungsgrade resultieren in differenzierbaren Kohlenstoffisotopensignaturen verschiedener Organismengruppen. Der entscheidende Prozess bei dem es zu Kohlenstoffisotopenfraktionierung kommt ist die Photosynthese. Während der Photosynthese wird aus dem Kohlendioxid der Atmosphäre organische Substanz aufgebaut:



Rezente Pflanzen nutzen verschiedene Wege für die autotrophe Produktion organischer Materie (C₃-, C₄-, CAM- Pflanzen), während des Eozäns ist jedoch nur der C₃-Pfad von Bedeutung. Zur Fraktionierung kommt es hier durch die schnellere Aufnahme von ¹²CO₂ verglichen mit ¹³CO₂, während der ersten Carboxylierungsreaktion mit dem Enzym Ribulose-1,5-diphosphat-Carboxylase (RDP). Durch die schnellere Diffusion von ¹²CO₂ verglichen mit ¹³CO₂ der Atmosphäre in die Pflanze kommt es zu zusätzlicher Fraktionierung. Eine entscheidende Rolle spielt außerdem die CO₂ -Konzentration in der Umgebung der Pflanze. Die folgende Gleichung fasst die entscheidenden Einflussfaktoren der Fraktionierung zusammen:

$$(2) \Delta = a + (c_i / c_a) (b - a)^1$$

Bei höheren Landpflanzen beträgt die Fraktionierung zwischen atmosphärischem CO₂ ($\delta^{13}C \approx -7 \text{ ‰}$) ungefähr 20 ‰. Höhere Landpflanzen weisen folglich $\delta^{13}C$ -Werte im Bereich von -23 bis -34 ‰ auf (Killops & Killops, 1997; Schidlowski, 1988). Bei Algen und anderen aquatischen Pflanzen kann die Fraktionierung aufgrund der niedrigeren Diffusionsrate von CO₂ im Wasser geringer sein, entsprechend verschiebt sich die mögliche Isotopenzusammensetzung ($\delta^{13}C = -8$ bis -35 ‰) (Schidlowski, 1988). Die u.U.

¹ mit Δ = Fraktionierung, a = Fraktionierungseffekt bei CO₂-Diffusion in die Pflanze, b = Fraktionierungseffekt bei CO₂- Bindung an RDP-Carboxylase (C3), $c_i / c_a = [CO_2]$ innerhalb der Pflanze und in der Atmosphäre

deutlichen Unterschiede in der Kohlenstoffisotopie von höheren Landpflanzen und aquatischen Organismen, ermöglichen es theoretisch die Herkunft des im Sediment enthaltenen organischen Materials zu bestimmen. Komponentenspezifische Isotopenanalysen des organischen Materials der eozänen Messelformation ergaben beispielsweise $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ca. $-22,5\text{‰}$ für Algen und $-24,5\text{‰}$ für photosynthetisch lebende Bakterien. Komponenten, die höheren Landpflanzen zugeordnet werden und derselben Formation entstammen, weisen negativere Kohlenstoffisotopien von ca. -27‰ auf (Hayes *et al.*, 1987).

Die Interpretation der Kohlenstoffisotopie des gesamten organischen Materials im Hinblick auf den Anteil verschiedener Organismengruppen (Algen, Bakterien, höhere Landpflanzen etc.) an seiner Zusammensetzung wird durch unterschiedliche Prozesse erschwert. Zum einen wird die Isotopie der Ausgangssubstanzen u. U. durch Abbauprozesse im Sediment modifiziert (Hayes *et al.*, 1989; Hayes *et al.*, 1987). Da es sich nicht um ein geschlossenes System handelt, kann es beispielsweise durch bakterielle Aktivität zu einem selektiven Verlust bestimmter Komponenten kommen. Die in diesem Zusammenhang wesentlichen Prozesse und die an ihnen beteiligten Organismengruppen sind schematisch in Abb. 4.1.2-1 dargestellt. So entsteht während des anaeroben Abbaus organischer Substanz durch methanogene Bakterien CH_4 , welches extrem geringe $\delta^{13}\text{C}$ Werte aufweist und als aufsteigendes Gas das Sediment verlassen kann (Whiticar *et al.*, 1986). In diesem Fall käme es zu einer Verschiebung der Kohlenstoffisotopie des Sediments hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ Werten. Kommt es jedoch zu Methanrecycling durch methylotrophe Bakterien, so kann das leichte Signal wiederum ins Sediment übertragen werden. Methylotrophe Bakterien oxidieren das in der Wassersäule aufsteigende Methan, ihr Lebensraum befindet sich entsprechend in aeroben Bereichen der Wassersäule. Sie nutzen den Kohlenstoff des Methans zur Synthese von eigener Biomasse und CO_2 und verhindern so das mit dem Entweichen des Methans verbundene Ausscheiden des isotopisch leichten Kohlenstoffs aus dem System (Jahnke *et al.*, 1999; Summons *et al.*, 1998; Summons *et al.*, 1994). Die Übertragung des Signals erfolgt entweder direkt über die absinkende Biomasse der isotopisch extrem leichten methanotrophen Organismen, oder über den Umweg des von den methylotrophen Organismen produzierten CO_2 . Dieses wird von photosynthetisierenden Organismen zusammen mit Wasser und Sonnenenergie zur Synthese von organischem Material verwendet (siehe Abb. 4.1.2-1). Dieses pflanzliche Material kann wiederum von heterotrophen Organismen konsumiert werden,

bevor es ins Sediment eingetragen wird. Das bei der Methanogenese entstehende CO_2 ist durch relativ hohe $\delta^{13}\text{C}$ Werte charakterisiert und kann unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von Siderit beitragen.

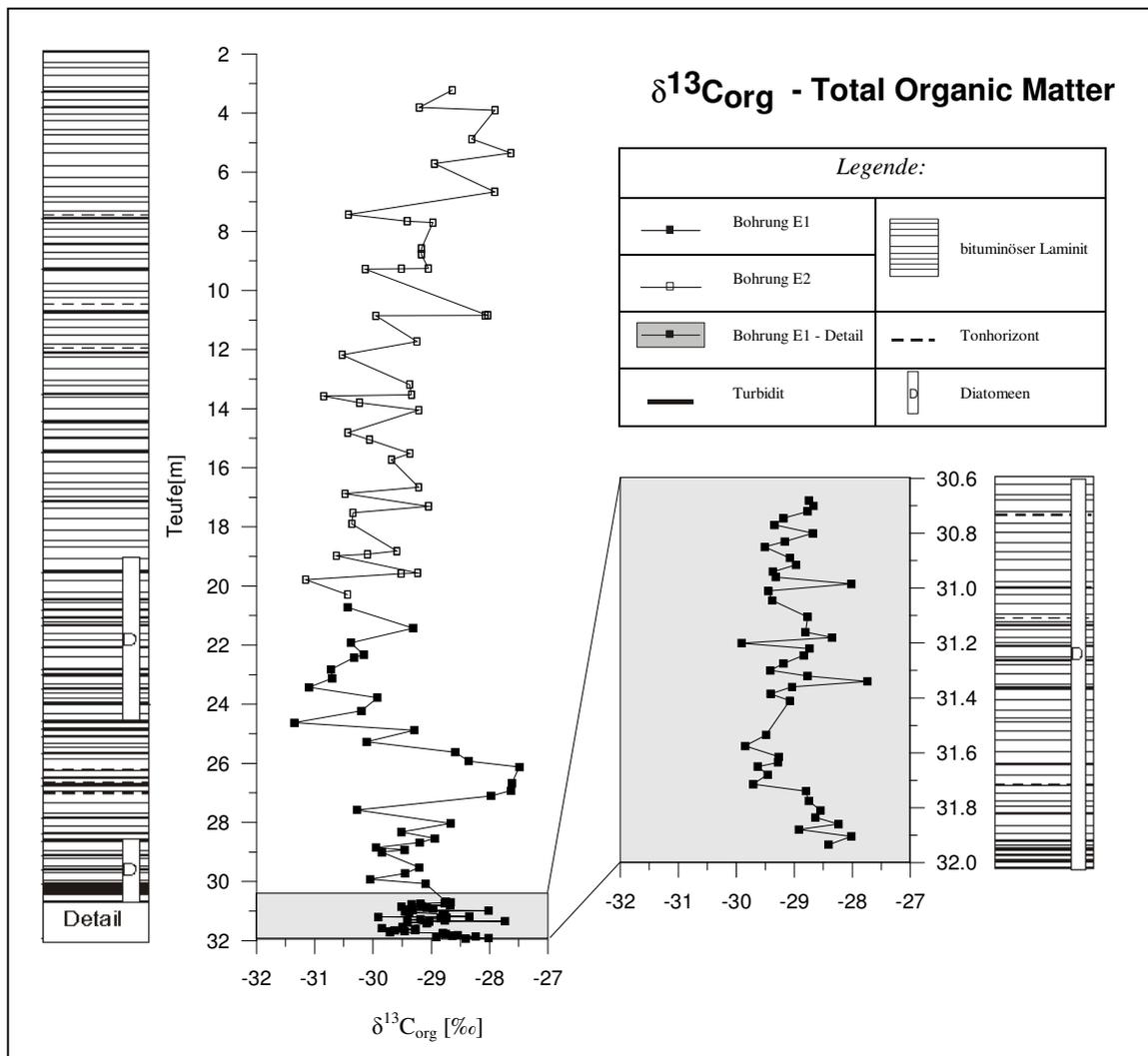


Abb. 4.2.3-1: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ der Bohrungen E1 und E2 im Profil

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Materials der Bohrungen E1 & E2 liegen im Bereich von $-27,5$ bis $-31,4$ ‰ (siehe Abb. 4.2.3-1, Tabelle 4.2.1-1a + b & 4.2.1-2). Die durchschnittliche Isotopie beträgt $-29,4$ ‰. Insbesondere die gleichzeitige Betrachtung von C/N Werten und Kohlenstoffisotopie des organischen Materials deutet auf einen hohen Anteil höherer C3-Pflanzen am organische Eintrag hin (Abb. 4.2.3-3).

Aus der Grabungsstelle in Eckfeld konnten Reste von 18 Hölzern geborgen werden, ihre $\delta^{13}\text{C}$ -Werte variieren von $-23,1$ bis $-26,6$ ‰, und ergeben einen durchschnittlichen Wert von $-24,9$ ‰ (Tab. 4.2.3-1). Die Isotopie der Holzreste stimmt mit $\delta^{13}\text{C}$ Werten von -25 ‰ überein, die an eozänen Hölzern aus Deutschland gemessen wurden (Spiker & Hatcher, 1987). Offensichtlich ist die Isotopie der Hölzer jedoch nicht charakteristisch für die Isotopie des gesamten eingetragenen Landpflanzenmaterials, da sie durchschnittlich $4,5$ ‰ schwerer ist als die Gesamtisotopie des organischen Materials. Ein isolierter Anteil organischen Materials, welcher eindeutig Landpflanzen zuzuordnen ist sollte eher geringere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen als der Durchschnitt des organischen Materials. Der beschriebene Unterschied zwischen Gesamtisotopie und Isotopie der Hölzer ist vermutlich auf den selektiven Eintrag von Landpflanzenbestandteilen zurückzuführen. Der Transport von Pflanzenteilen in den See wurde, abgesehen von größeren Massenbewegungen wie Hangrutschungen, vermutlich im wesentlichen durch den Wind bewerkstelligt. Ob ein Anschluss des Sees an ein fließendes Gewässer vorhanden war ist fraglich. Es gibt jedoch Hinweise, dass dies zumindest zeitweise der Fall gewesen sein muss (Goth *et al.*, 1988). Äolischer Transport führt zu einer Diskriminierung schwerer, kompakter Pflanzenteile (Stämme, größere Äste) zugunsten von leichten Pflanzenteilen mit großer Oberfläche (Blätter). Der Anteil von holzigen Bestandteilen am eingetragenen Pflanzenmaterial wird also im Vergleich zu lipidreichem Blattmaterial gering gewesen sein, selbst wenn der See zeitweise von einem Fließgewässer durchströmt wurde. Insbesondere Blattwache weisen geringe $\delta^{13}\text{C}$ Werte auf. Die Analyse von aus Blattwachsen stammenden *n*-Alkanen (C_{25} – C_{30}) ergab $\delta^{13}\text{C}$ Werte von $-30,1$ bis $-38,4$ ‰ (Rieley *et al.*, 1991). Untersuchungen an eozänem Blattmaterial ergaben $\delta^{13}\text{C}$ Werte von $-27,5$ ‰ (Hayes *et al.*, 1987). Diese sehr leichten Werte liefern eine mögliche Erklärung für die leichten durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ Werte des organischen Materials, im Vergleich zu den relativ schweren Werten der Holzreste. Ein Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffisotopie des organischen Materials und der Sedimentfazies ist nicht erkennbar. Das organische Material aus laminierten Lagen weist keine signifikant anderen $\delta^{13}\text{C}$ Werte auf, als solches aus gradierten Lagen (Abb.4.2.3-2).

Von Algen und Bakterien stammende Biomasse bildet einen weiteren Bestandteil des organischen Anteils des Sediments, wie die Biomarkeranalysen im Rahmen dieser Arbeit und andere Untersuchungen zeigen (Bullwinkel & Riegel, 2001; Wilde *et al.*, 1993; Zink & Püttmann, 1994). Ein zunehmender Anteil an autochthonem organischem Mate-

Tabelle 4.2.3-1: Kohlenstoffisotopien ausgewählter Holzreste aus der Grabungsstelle Eckfelder Maar (Daten z.T. aus Sabel, 1999)

Probe	Teufe	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org PDB}}$
	[relativ zu Leithorizonten der Grabungsstelle]	[‰]
HZ_10/1	KL30	-25,2
HZ_10/2	KL30	-25,1
HZ_11	KL30	-26,0
HZ_KL30I	KL30	-25,9
HZ_3	KF9	-23,1
HZ_KF9/1	KF9	-23,6
HZ_KF9/2	KF9	-23,4
HZ_1	HT	-26,6
HZ_8	HT	-25,5
HZ_9	HT	-25,3
HZ_HT	HT	-25,8
HZ_2	80 ü KF9	-24,7
HZ_4/1	5cm unterhalb KaLH	-25,2
HZ_4/2	5cm unterhalb KaLH	-25,1
HZ_5/1	45cm oberhalb KL30	-23,3
HZ_5/2	45cm oberhalb KL30	-23,2
HZ_6/1	10cm unterhalb S8	-25,8
HZ_6/2	10cm unterhalb S8	-25,9

rial sollte sich in zunehmend positiveren $\delta^{13}\text{C}$ Werten widerspiegeln. Komponentenspezifische Analysen ergaben, wie bereits erwähnt, $\delta^{13}\text{C}$ Werte von $-22,5$ bis $-24,5$ ‰ für photosynthetisierende Algen und Bakterien der eozänen Messelformation (Hayes *et al.*, 1987). Der zu beobachtende Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ Werten des organischen Materials im obersten Abschnitt der beprobten Sequenz beginnend bei ca. 25 m Teufe entspricht einem Trend zu geringeren C/N Werten im gleichen Teufenbereich (Abb. 4.2.3-5). Daraus lässt sich ein zunehmender Anteil an autochthonem Material im beschriebenen Abschnitt des Profils ableiten. Diese Interpretation steht im Einklang mit mikroskopischen Untersuchungen von Bullwinkel (2001), der ebenfalls eine Zunahme von Algenmaterial im obersten Abschnitt der hier beschriebenen Sequenz beobachten konnte.

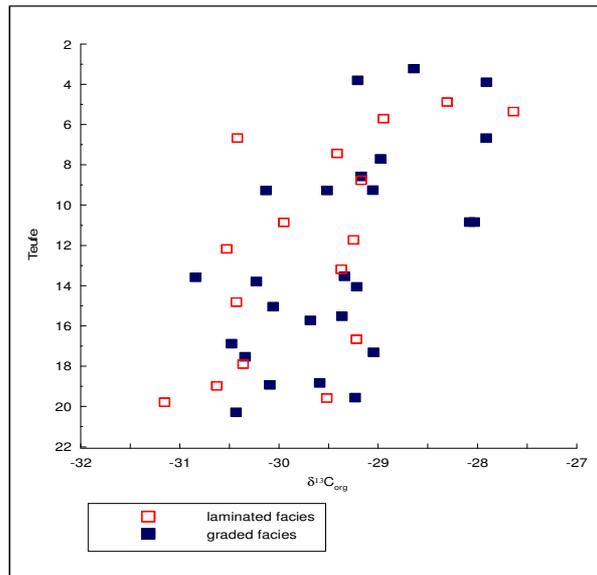


Abb. 4.2.3-2: $\delta^{13}C_{org}$ der E2 (differenziert nach laminierten und gradierten Lagen)

Eine exakte Quantifizierung der Anteile von autochthonem und allochthonem organischem Material anhand der $\delta^{13}C$ Werte des gesamten organischen Materials wird durch das beschriebene mögliche Recycling des Kohlenstoffs innerhalb der Wassersäule erschwert. Das isotopisch extrem leichte Methan, welches von methanogenen Bakterien innerhalb des anaeroben Bereichs der Wassersäule bzw. des Sediments produziert wird, kann $\delta^{13}C$ Werte von -60‰ aufweisen (Whiticar *et al.*, 1986). Es kann, während seines Aufstiegs durch die Wassersäule, von methanotrophen Bakterien in aeroben Bereichen der Wassersäule zur Synthese von Biomasse verwendet werden. Das isotopisch extrem leichte Signal des Methans wird so auf die synthetisierte autochthone Biomasse übertragen. Komponentenspezifische Kohlenstoffisotopenuntersuchungen des eozänen Messelschiefers ergaben $\delta^{13}C$ Werte von $-65,3\text{‰}$ für ein C_{29} -Hopan. Dieser extrem leichte Wert deutet nach Ansicht der Autoren auf eine Abstammung des analysierten Hopans von methanotrophen Organismen hin (Freemann *et al.*, 1990). Durch Methanrecycling kann also der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von allochthonem zu autochthonem organischem Eintrag und der daraus resultierenden Isotopie des gesamten organischen Materials im Sediment gestört werden.

Eine Korrelation zwischen der Kohlenstoffisotopie und den HI Werten des organischen Materials besteht nicht (Abb. 4.2.3-4).

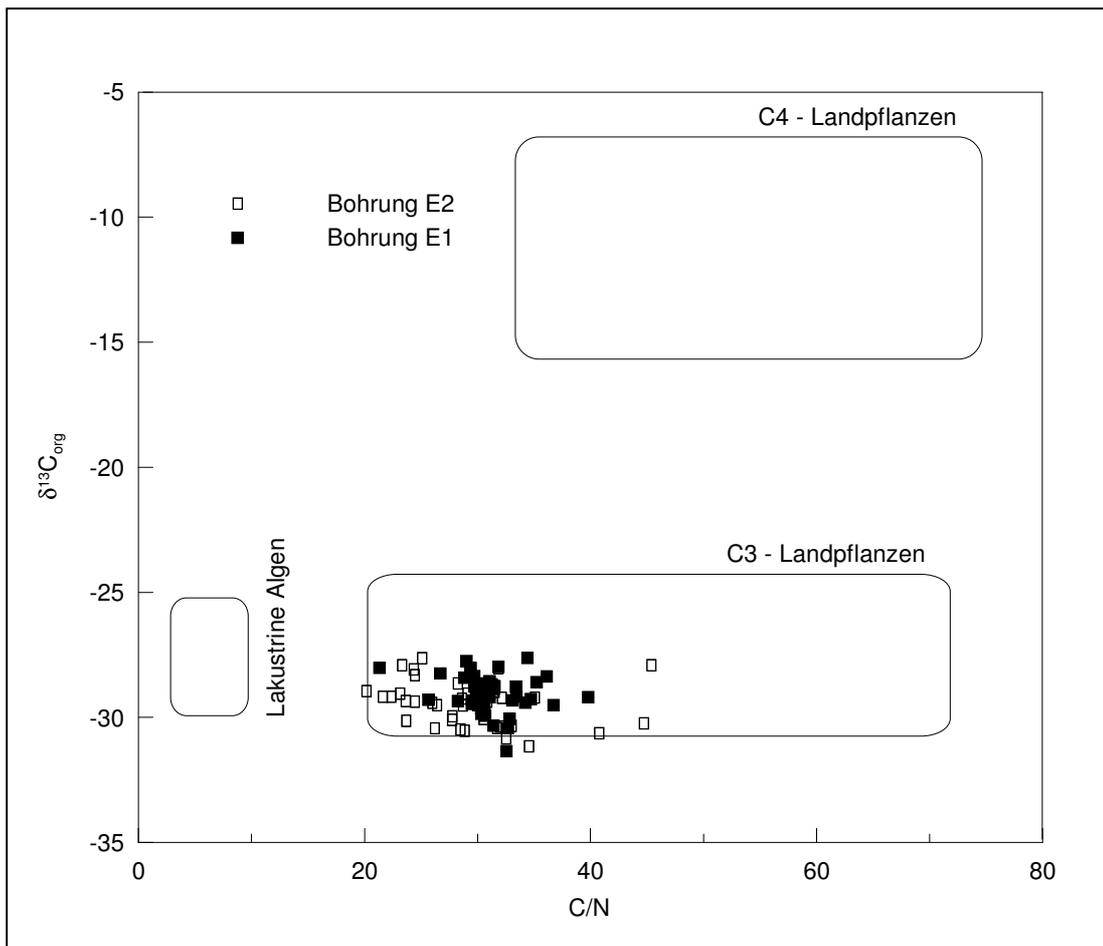


Abb. 4.2.3-3: $\delta^{13}C$ vs. C/N der Bohrungen E1 & E2 (Felder nach Meyers, 1997)

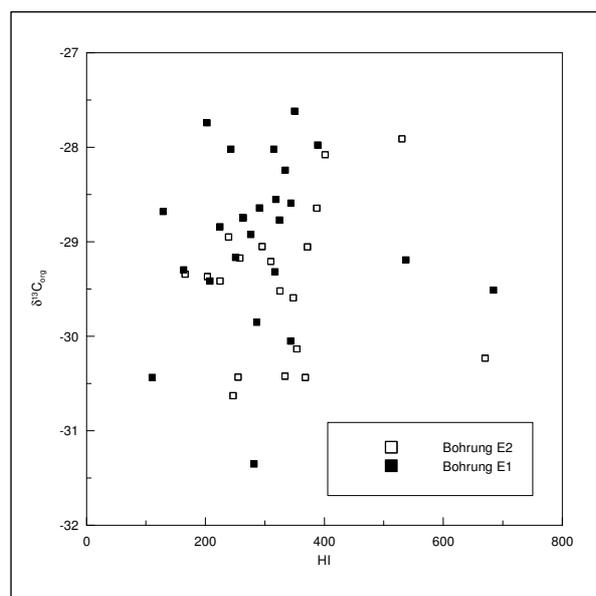


Abb. 4.2.3-4: $\delta^{13}C$ vs. HI der Bohrungen E1 & E2

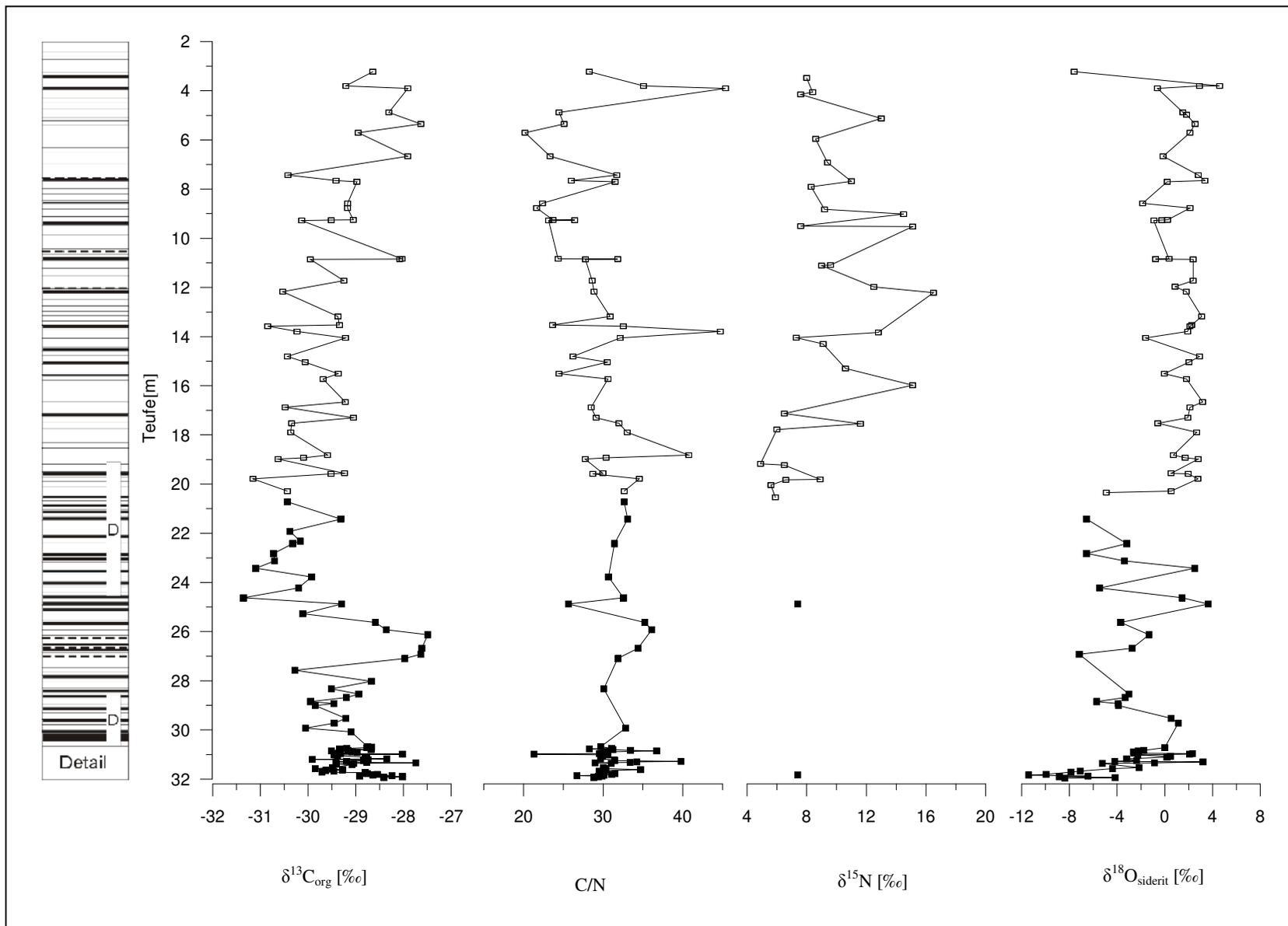


Abb. 4.2.3-5: $\delta^{13}C_{org}$, C/N, $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O_{siderit}$ der Bohrungen E1 und E2 (Profil)

4.2.4 Stickstoffisotopie der Organik

Stickstoff ist ein essentieller Bestandteil aller Organismen und stellt als Bestandteil unterschiedlicher Nährstoffe einen limitierenden Faktor bei der Produktion organischer Verbindungen in Seen dar. Die Produktion und Zusammensetzung der ins Sediment eingetragenen organischen Verbindungen wird stark von Änderungen der Stickstoffquelle sowie von Änderungen innerhalb des Stickstoffkreislaufs beeinflusst. Die Rekonstruktion zumindest von Teilbereichen des Stickstoffkreislaufes bietet also die Möglichkeit wichtige paläolimnologische Informationen zu erhalten.

Tabelle 4.2.4-1 Fraktionierungsfaktoren unterschiedlicher Prozesse innerhalb des Stickstoffkreislaufs (nach Talbot 2001)

Prozess		Fraktionierung (Edukt -> Produkt)
<i>Anorganisch</i>		
Lösung von Stickstoff	$N_2 \text{ (gas)} \Rightarrow N_2 \text{ (aq. gel.)}$	1,00085
Volatilisierung von Ammoniak	$NH_4^+ \text{ (aq.)} \Rightarrow NH_3 \text{ (gas)}$	1,034
<i>Biochemisch</i>		
Stickstofffixierung	$N_2 \Rightarrow \text{Zell-N}$	0,996-1,0024
Nitratassimilation	$NO_3^- \Rightarrow \text{Zell N}$	1,011-1,023
Ammoniumassimilation	$NH_4^+ \Rightarrow \text{Zell-N}$	0,993-1,013
Ammonifikation / Remineralisation	$\text{Zell-N} \Rightarrow NH_4^+$	1,001
Nitrifikation	$NH_4^+ \Rightarrow NO_2^-$	1,02
Denitrifikation	$NO_3^- \Rightarrow N_2$	1,02

Neben den bereits diskutierten Stickstoffgehalten bzw. C/N Verhältnissen (siehe 4.2.1) liefern die Stickstoffisotopien ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ vs. AIR) wertvolle Informationen über die Herkunft von Stickstoffverbindungen sowie auf Änderungen innerhalb des Stickstoffkreislaufes.

Zur Interpretation der $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ vs. AIR Werte des im Sediment erhaltenen organischen Materials sind zunächst Kenntnisse über die in Frage kommenden Stickstoffquellen und deren Isotopensignatur erforderlich. Die wichtigsten Stickstoffreservoirs, die für einen See wie das Eckfelder Maar Bedeutung haben, sind in Abb. 4.2.4.1 dargestellt. Das größte Reservoir stellt mit einem Stickstoffgehalt von 78 Vol.-% die Atmosphäre dar. Der Stickstoff der Atmosphäre besteht zu 99,64 % aus ^{14}N und zu 0,36 % aus ^{15}N und wird als Standard für Stickstoffisotopenuntersuchungen verwendet (Hoefs, 1997), demzufolge ist sein $\delta^{15}\text{N}$ vs. AIR = 0. Im aquatischen Milieu steht Stickstoff im wesentlichen als gelöster anorganischer Stickstoff (**d**issolved **i**norganic **n**itrogen = DIN) den Organismen als Nährstoff zur Verfügung. Das DIN-Reservoir setzt sich aus den Hauptbestandteilen Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) zusammen. Sowohl durch den Abbau von im See gebildetem organischem Material, als auch durch den Eintrag von DIN aus Flüssen wird das DIN-Reservoir gespeist. Eine weitere DIN - Quelle stellen Böden dar, deren Stickstoffverbindungen beispielsweise mit dem Oberflächenabfluss von Niederschlägen oder durch Hangrutschungen in den See gelangen können. Organisch gebundener Stickstoff bildet ein weiteres Reservoir, welches wiederum unterteilt werden kann in Landpflanzen, aquatische Makrophyten, Algen, Bakterien, Cyanobakterien und totes organisches Material.

Eine Reihe anorganischer und biochemischer Prozesse spielen innerhalb des Stickstoffkreislaufs eine Rolle, um Stickstoff von einem Reservoir in ein anderes zu transportieren. Bei diesen Prozessen treten Isotopenfraktionierungen auf. Eine Übersicht der wichtigsten Prozesse ist in Tabelle 4.2.4-1 dargestellt. Man unterscheidet anorganische und biochemische Prozesse. Innerhalb des lakustrinen Stickstoffkreislaufs sind zwei anorganische Prozesse von Bedeutung. Bei der **Lösung von Stickstoff** geht atmosphärischer Stickstoff in gelösten molekularen Stickstoff über ($\text{N}_2_{\text{(aq.)}}$) und kann in dieser Form, beispielsweise von Cyanobakterien, in den biologischen Kreislauf gelangen. Bei dem Lösungsprozess findet nur eine sehr geringe Fraktionierung statt ($\alpha = 1,00085$). Als **Volatilisierung von Ammoniak** bezeichnet man die Umwandlung von gelöstem Ammonium in gasförmiges Ammoniak, welches den aquatischen Stickstoffkreislauf durch Ausgasung verlassen kann. Dieser Prozess ist abhängig vom pH-Wert der Umge-

bung. Bei pH-Werten $> 8,5$ steigt die Menge an produziertem Ammoniak stark an. Die bei der Umwandlung stattfindende Fraktionierung beträgt ca. -34 ‰ , d.h. der als gasförmiges Ammoniak freigesetzte Stickstoff ist ca. 34 ‰ leichter, als der Stickstoff des gelösten Ammoniums. Neben den beschriebenen anorganischen Reaktionen gibt es eine Vielzahl von biochemischen Prozessen, die innerhalb des Stickstoffkreislaufs eine Rolle spielen. Bei der **Nitrat- bzw. Ammoniumassimilation** wird in gelöster Form vorliegender Stickstoff (NO_3^- bzw. NH_4^+) von Organismen assimiliert und so in organisch gebundene Stickstoffverbindungen umgewandelt. Die mit diesem Vorgang verbundenen Fraktionierungen werden mit -11 bis -23 ‰ für Nitrat und mit 7 bis -13 ‰ für Ammonium angegeben (Talbot, 2001). Die direkte Nutzung von elementarem Stickstoff zum Aufbau organischer Substanz ist nur einer sehr eingeschränkten Zahl von Organismen möglich, zu denen u.a. die Cyanobakterien zählen. Bei der sogenannten **Stickstofffixierung** kommt es zu einer relativ geringen Fraktionierung von -2 bis 4 ‰ . Ebenfalls sehr geringe Fraktionierungen von ca. -1 ‰ treten bei der **Remineralisation** von organisch gebundenem Stickstoff zu Ammonium (NH_4^+) auf. Ammonium ist die wichtigste Stickstoffverbindung, die bei dem bakteriellen Abbau organischer Stoffe in anoxischen Sedimenten entsteht. Als **Nitrifikation** bezeichnet man die Oxidation von NH_4^+ zu NO_2^- und NO_3^- durch aerobe Bakterien, bei der eine deutliche Fraktionierung von -20 ‰ auftritt. Bei der **Denitrifikation** reduzieren Bakterien NO_3^- zu N_2 . Denitrifizierende Bakterien (Denitrifizierer) benötigen anoxische oder dysoxische Bedingungen, weshalb dieser Prozess normalerweise auf Bereiche innerhalb des Sediments beschränkt ist. Aufgrund der geringen Diffusionsraten innerhalb des Sediments spielt die Denitrifikation, im Vergleich zu anderen Prozessen innerhalb des Stickstoffkreislaufs, nur eine untergeordnete Rolle. Zu einem signifikanten Verlust von Stickstoff durch Denitrifikation kann es hingegen in Seen mit einem anoxischen Hypolimnion kommen, da die Umsatzraten der anaerob lebenden Denitrifizierer innerhalb der Wassersäule höher sind als im Sediment. Neben der beschriebenen Art der Umwandlung von Ammonium zu elementarem Stickstoff über die Prozesse Nitrifikation und Denitrifikation bei der molekularer Sauerstoff benötigt wird, gibt es ebenfalls die Möglichkeit der sogenannten **anaeroben Ammonium-Oxidation** (Abk. Anammox). Hierbei oxidieren sogenannte Anammox-Bakterien das Ammonium durch Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff (Dalsgaard *et al.*, 2003; Kuypers *et al.*, 2003). Die bei diesem Vorgang auftretende Fraktionierung wurde bislang nicht untersucht.

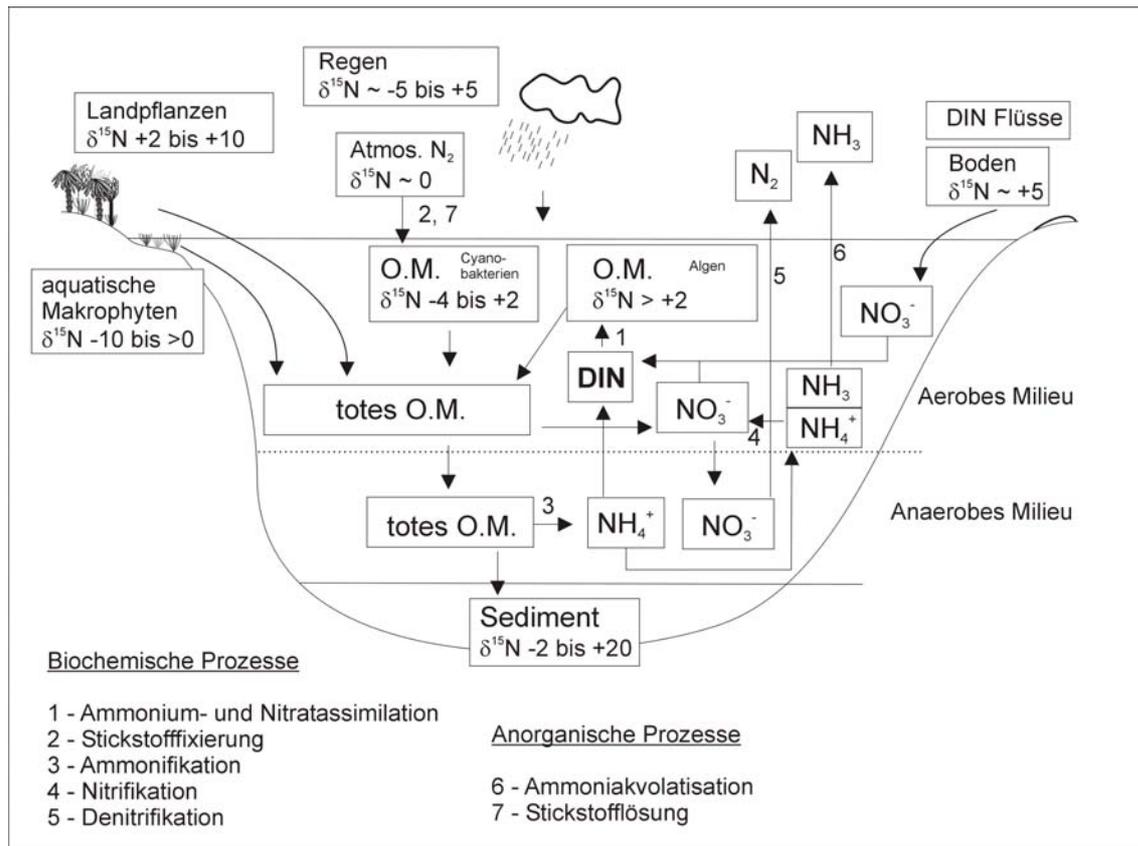


Abb. 4.2.4-1: Schematisierter Stickstoffkreislauf eines Sees mit anoxischer Bodenwasserzone unter Angabe der typischen $\delta^{15}\text{N}$ Werte der wichtigsten Stickstoffreservoirs, modifiziert nach Talbot (2001)

Die Angaben der Literatur zu Stickstoffisotopensignaturen der beschriebenen Reservoirs variieren zwar, stimmen aber grundsätzlich überein. Talbot (2001) hat typische Stickstoffisotopen der wichtigsten Stickstoffreservoirs aus unterschiedlichen Literaturquellen zusammengefasst. Demnach weisen Landpflanzen typischerweise $\delta^{15}\text{N}$ Werte von +2 bis +10 ‰ auf, Algen zeigen ähnliche Werte von >2 ‰. Aquatische Makrophyten zeigen Isotopen von -10 bis >0 ‰. Die besondere Fähigkeit der Stickstofffixierung von Cyanobakterien erklärt die geringen $\delta^{15}\text{N}$ Werte von -4 bis 2 ‰ dieser Organismengruppe (Talbot, 2001). Diese Angaben beruhen auf unterschiedlichen Untersuchungen, sowohl an rezentem Material, als auch an Sedimenten. Generell liegen die bekannten Stickstoffisotopensignaturen zwischen -5 und 20 ‰. Werte außerhalb dieses Bereiches wurden nur unter extremen Umweltbedingungen festgestellt (Talbot, 2001).

Die Stickstoffisotopenuntersuchungen an Sedimenten der Bohrkern des Eckfelder Maeres ergaben Werte von 4,9 bis 16,5 ‰ mit einem durchschnittlichen Wert von 9,4 ‰ (siehe Abb. 4.2.4-2). Die Variationen der Isotopen durch Schwankungen der Anteile von Landpflanzen und Algen am Sediment zu erklären ist problematisch, da die Isotopen der beiden Gruppen zu große Übereinstimmungen aufweisen. Da Landpflanzen darüber hinaus insgesamt nur geringe Mengen an Stickstoff enthalten, tragen sie auch nur zu einem sehr geringen Teil zu dem gesamten Stickstoffgehalt des Sediments bei. Man kann also davon ausgehen, dass die gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ Werte die Zusammensetzung der aquatischen Fraktion des organischen Materials repräsentieren (Talbot,

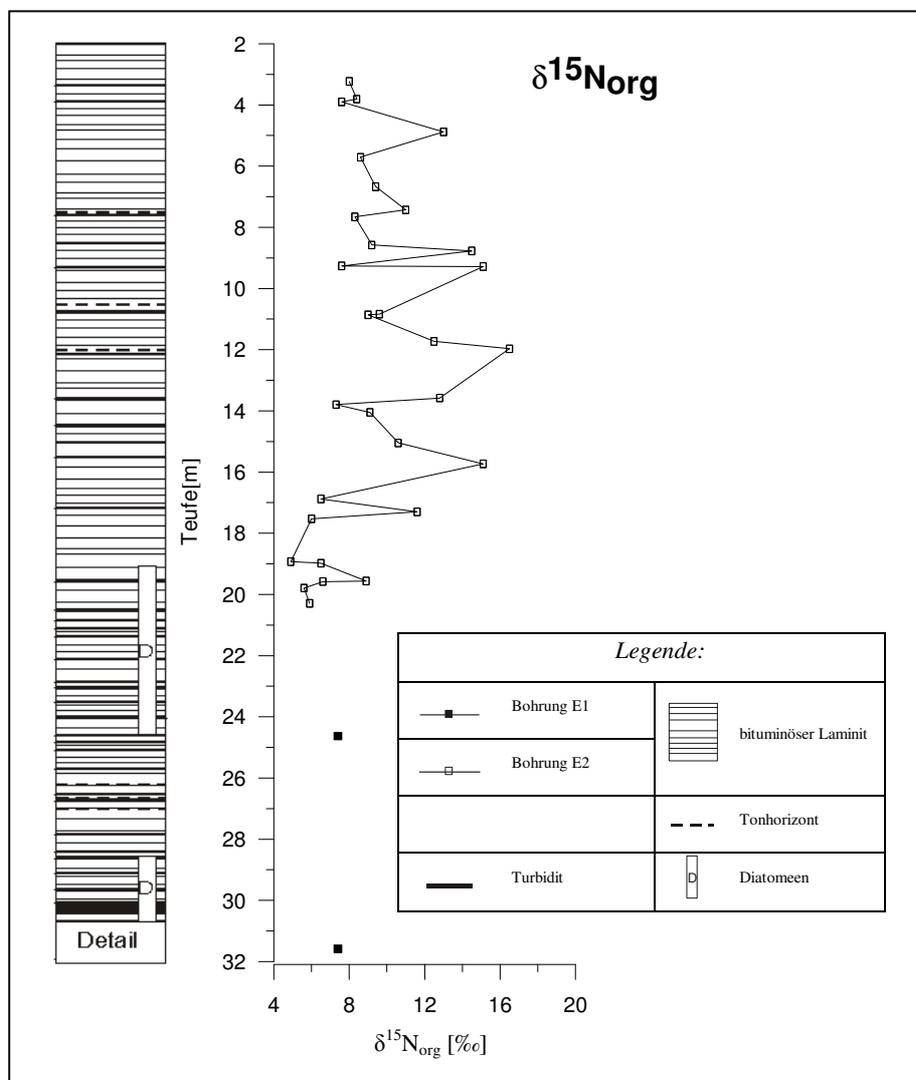


Abb.4.2.4-2: $\delta^{15}\text{N}$ der Bohrungen E1 und E2 (Profil)

2001). Die hohen $\delta^{15}\text{N}$ Werte können möglicherweise durch ein limitiertes DIN-Reservoir erklärt werden. In Phasen eingeschränkter Verfügbarkeit von Nährstoffen wie NH_4^+ und NO_3^- sinkt auch die bei der Assimilation stattfindende Fraktionierung und die $\delta^{15}\text{N}$ Werte des organisch gebundenen Stickstoffs tendieren zu schwereren Werten (Fogel & Cifuentes, 1993; Talbot & Johanessen, 1992). Geht man von einer sinkenden Produktion aquatischer Biomasse bei eingeschränkter Nährstoffverfügbarkeit aus, so sollte ein negativer Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und Stickstoffisotopenverteilung des organischen Materials feststellbar sein. Eine eindeutige Korrelation zwischen Stickstoffgehalten und Stickstoffisotopen der untersuchten Sedimente konnte

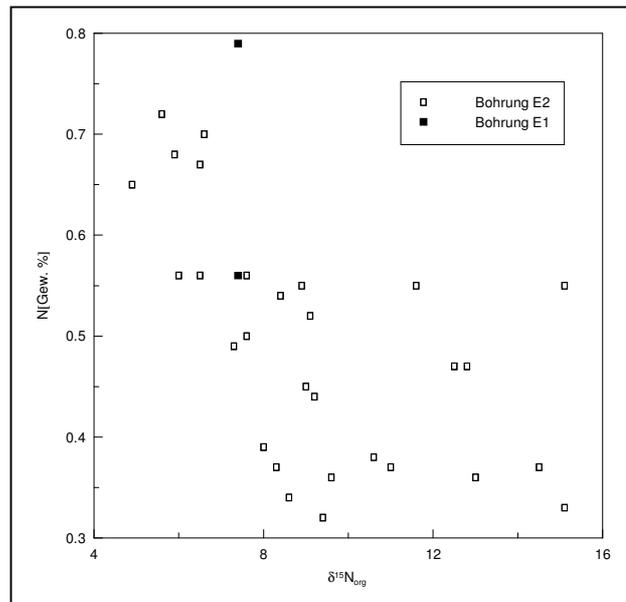


Abb. 4.2.4-3: $\delta^{15}\text{N}$ vs. N-Gehalte der Bohrungen E1 und E2

zwar nicht festgestellt werden, eine Tendenz zu geringeren $\delta^{15}\text{N}$ Werten bei zunehmenden Stickstoffgehalten lässt sich jedoch feststellen (Abb. 4.2.4-3). Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung schwerer $\delta^{15}\text{N}$ Werte liefert die hohe Fraktionierung von 34 ‰, die bei der Volatilisierung von Ammoniak stattfindet. Wie bereits erwähnt kann es in meromiktischen Seen unter anoxischen und alkalischen Bedingungen zum Verlust von isotopisch leichtem Stickstoff durch Freisetzung von gasförmigem Ammoniak kommen. Das verbleibende DIN-Reservoir ist entsprechend der Menge an freigesetztem, isotopisch leichtem NH_3 stark an ^{15}N angereichert. $\delta^{15}\text{N}$ -Werte > 12 ‰, die in Sedimenten des Bosumtwi Sees in Ghana gemessen wurden, werden durch Verluste von Ammoniak durch Volatilisierung erklärt (Talbot & Johanessen, 1992). Einen ähnlichen Effekt hat die Denitrifikation, d.h. die Produktion von molekularem Stickstoff aus Nitrat unter anoxischen Bedingungen. Die bei diesem Prozess stattfindende Fraktionierung

von 20 ‰ führt ebenfalls zu einem Verlust von Stickstoff mit geringen $\delta^{15}\text{N}$ Werten durch Entgasung von N_2 mit entsprechender Anreicherung des verbleibenden DIN – Reservoirs an ^{15}N (Talbot, 2001). Rezente Untersuchungen der Stickstoffisotopien von Nitrat aus dem Tiefenwasser des Kizaki Sees in Japan, während einer Phase mit ausgeprägter Schichtung des Sees im Sommer, ergab $\delta^{15}\text{N}$ Werte von 15,1 ‰ (Yoshioka *et al.*, 1988). Geringe $\delta^{15}\text{N}$ Werte wie im Teufenbereich von 17,5 – 20,3 m mit 4,9 – 8,9 ‰, deuten auf ein ausreichendes Angebot an DIN, so dass die Fraktionierungsmechanismen nicht eingeschränkt werden, wie es bei geringen DIN-Gehalten der Fall ist.

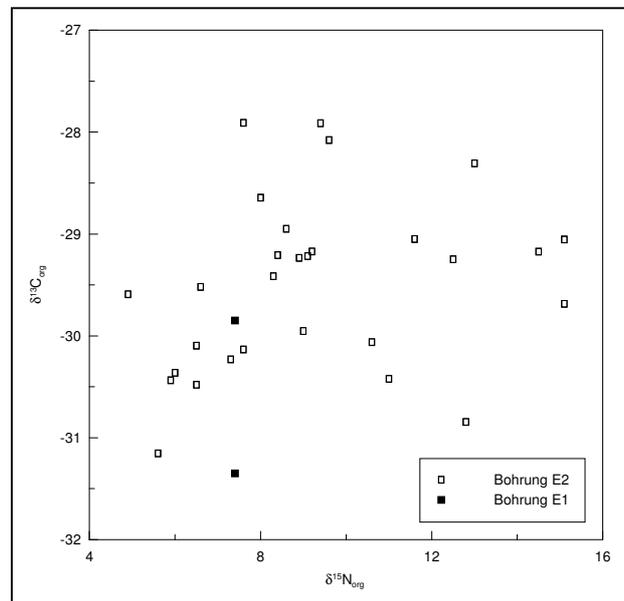


Abb. 4.2.4-4: $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ der Bohrungen E1 und E2

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für geringe $\delta^{15}\text{N}$ Werte ist in verstärkter Aktivität von Cyanobakterien zu suchen. Die Fähigkeit von Cyanobakterien atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren führt zu entsprechend geringeren $\delta^{15}\text{N}$ Werten im organischen Anteil des Sediments. Die Nutzung des Stickstoff-Reservoirs der Atmosphäre durch Cyanobakterien setzt geringe DIN – Gehalte im aquatischen Milieu voraus, da die N_2 -Fixierung einen relativ hohen Energieaufwand erfordert, um die Bindungen zwischen den beiden N-Atomen aufzubrechen. Cyanobakterien dominieren also erst dann die planktonische Lebensgemeinschaft eines Sees, wenn geringe DIN-Konzentrationen die Populationen anderer Phytoplanktongemeinschaften einschränken (Meyers, 2003; Talbot, 2001; Talbot & Johanessen, 1992). Eine ausgeprägte stabile Schichtung kann die Rückführung von DIN, welches bei der Mineralisation von abgestorbenem organischem Material im Tiefenwasser entsteht, in das Hypolimnion verhindern, so dass Cyanobakterien dort einen Vorteil gegenüber DIN-abhängigen Organismen erlangen können (Fogel

& Cifuentes, 1993; Talbot & Johanessen, 1992). $\delta^{15}\text{N}$ Werte von 1-5 ‰ wurden in Sedimenten des Bosumtwi Sees in Ghana gemessen, die reich an Resten von *Anabaena* waren. *Anabaena* gehört zu der Gruppe der Cyanobakterien und gilt als wichtiger N_2 -Fixierer in rezenten afrikanischen Seen (Talbot & Johanessen, 1992).

Aus den Stickstoffisotopien alleine lassen sich also weder eindeutige Rückschlüsse auf die Herkunft des organischen Materials noch auf die Prozesse innerhalb des Stickstoffkreislaufs ziehen. Der Vergleich der Stickstoffisotopien mit den **C/N-Werten** (Abb. 4.2.4-5), ebenso wie mit den **HI-Werten** (Abb. 4.2.4-8) der Organik zeigt keine Korrelation, was aber auch nicht zu erwarten ist, da sowohl die C/N- als auch die HI-Werte stark von der Quelle des organischen Materials abhängen, was wie oben erläutert für die Stickstoffisotopien nicht zutreffen muss. Der Vergleich der **$\delta^{13}\text{C}$ Werte der Siderite** mit den Stickstoffisotopien (Abb. 4.2.4-7) zeigt bei gleichbleibend hohen $\delta^{13}\text{C}$ Werten der Siderite von 10 – 16 ‰ eine ausgeprägte Streuung der $\delta^{15}\text{N}$ Werte von 4 – 16 ‰. Bedenkt man, dass die unter anoxischen Bedingungen stattfindende Methanogenese zu hohen $\delta^{13}\text{C}$ Werten der Siderite führt und dass die Prozess der Ammoniak-Volatilisierung und der Denitrifikation ebenfalls unter anoxischen Bedingungen ablaufen und zu einer Anreicherung von ^{15}N im verbleibenden organischen Material führen, so könnte man eine deutlichere Korrelation erwarten. Allerdings können die $\delta^{15}\text{N}$ Werte auch unter oxischen Bedingungen zu schwereren Werten verschoben werden, etwa im Fall einer eingeschränkten DIN-Verfügbarkeit. Darüber hinaus findet die Genese von Methan, genauso wie die Bildung von Siderit, im Sediment bzw. an der Sediment- Wassergrenze statt und demnach würde bereits eine sehr geringmächtige anoxische Bodenwasserzone ausreichen, um die Bildung der beobachteten isotopisch schweren Siderite zu bewirken. Das Ausmaß des Prozesses der Denitrifikation ist, wie bereits erwähnt, abhängig von der Ausdehnung der anoxischen Bodenwasserzone, da denitrifizierende Bakterien auch unter anoxischen Bedingungen in der Wassersäule Nitrat zu elementarem Stickstoff umwandeln (Hecky *et al.*, 1996). Die Kohlenstoffisotopie der Siderite ist also unabhängig von der Mächtigkeit der anoxischen Zone, während die Stickstoffisotopie des organischen Materials von der Mächtigkeit des anoxischen Wasserkörpers beeinflusst werden kann, da eine ausgedehnte anoxische Bodenwasserzone gleichbedeutend ist mit einem ausgedehnten Lebensraum für denitrifizierende Bakterien und damit einem hohen Grad an Denitrifikation, d.h. Verlust von elementarem Stickstoff mit geringen $\delta^{15}\text{N}$ Werten und Anreicherung von ^{15}N im sedimentierten organischen Material.

Die Stickstoffisotopie kann zwar, ebenso wie die Sauerstoffisotopie der Siderite, vom Evaporations- / Niederschlagsverhältnis beeinflusst werden, eine Korrelation lässt sich allerdings nicht feststellen (Abb. 4.2.4-6). Die Begründung ist auch in diesem Fall in der Vielzahl unterschiedlicher Prozesse zu suchen, die einen Einfluss auf die Stickstoffisotopie des organischen Materials haben können.

Zwischen der Kohlenstoff- und Stickstoffisotopie des organischen Materials lässt sich ebenfalls keine Korrelation nachweisen (Abb. 4.2.4-4). Die Kohlenstoffisotopie ist wesentlich von der Quelle des organischen Materials abhängig, insbesondere von dem Verhältnis von Landpflanzen zu aquatischen Pflanzen ohne Stützgewebe. Die Stickstoffisotopie wird hingegen hauptsächlich von aquatischen Organismen geprägt. Der Anteil an Landpflanzenmaterial spielt hier aufgrund des geringen Stickstoffanteils terrestrischer Pflanzen eine untergeordnete Rolle.

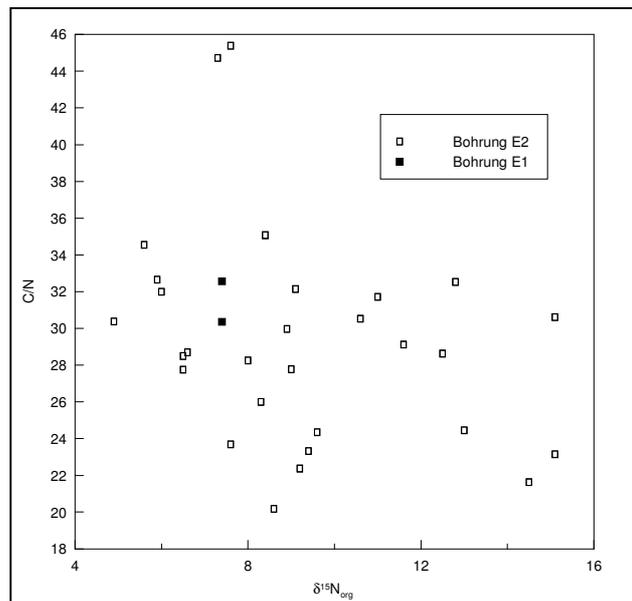


Abb. 4.2.4-5: $\delta^{15}N$ vs. C/N der Bohrungen E1 und E2

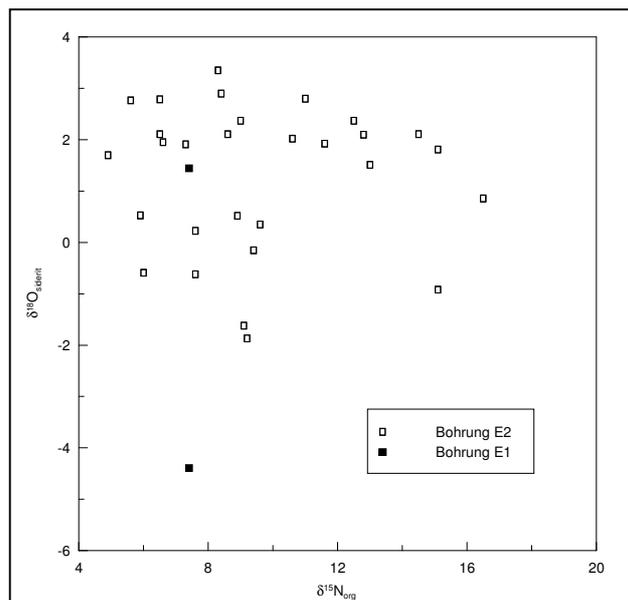


Abb. 4.2.4-6: $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{18}O_{Siderit}$ der Bohrungen E1 und E2

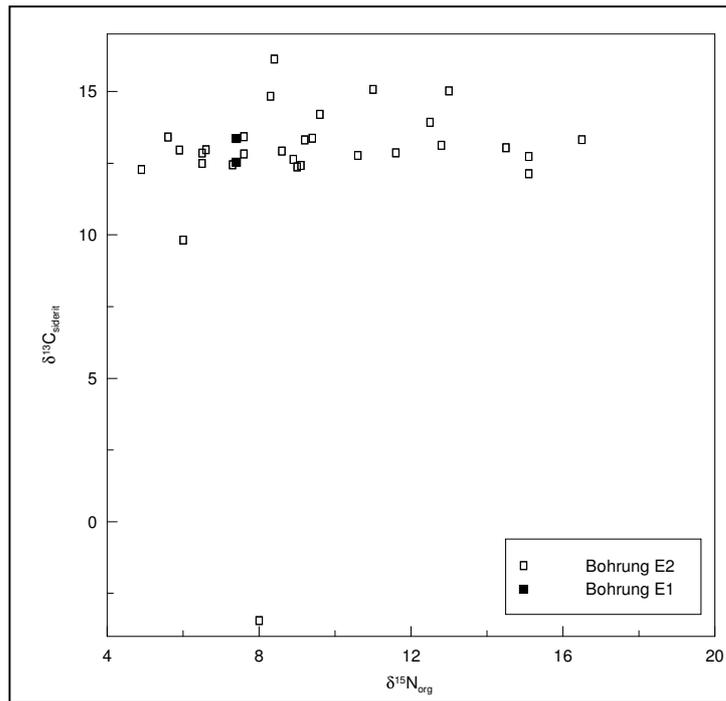


Abb. 4.2.4-7: $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{Siderit}}$ der Bohrungen E1 und E2

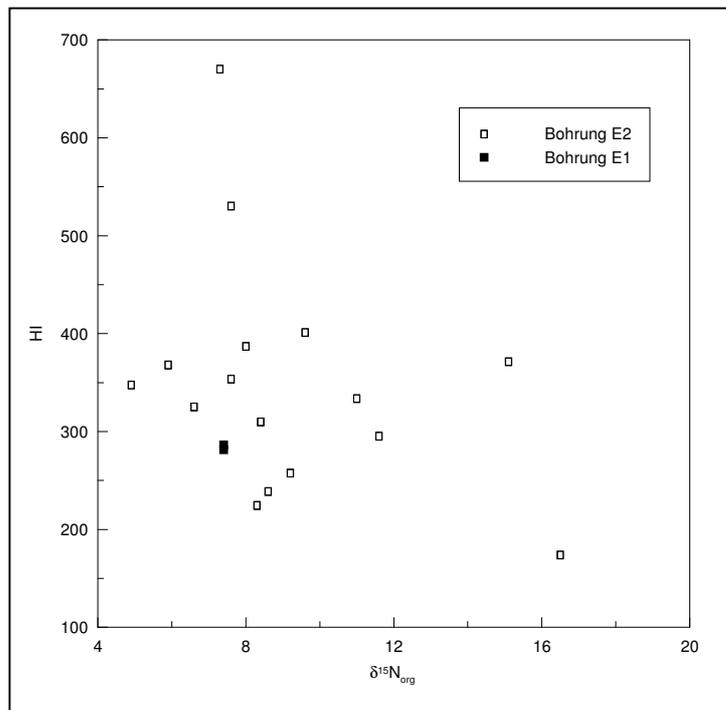


Abb. 4.2.4-8: $\delta^{15}\text{N}$ vs. HI der Bohrungen E1 und E2

4.2.5 Biomarker

Molekulare biologische Marker oder kurz Biomarker sind molekulare Fossilien. Organische Moleküle, die sowohl das Potential der Erhaltung über geologische Zeiträume, als auch eine hohe taxonomische Spezifität aufweisen, werden als Biomarker verwendet. Organische Überreste von Organismen werden in der Regel vollständig remineralisiert. Ausnahmen bilden solche organischen Verbindungen, die eine gewisse Resistenz gegenüber chemischen und biologischen Alterierungsprozessen (Diagenese) aufweisen. Diese Voraussetzung wird insbesondere von der Klasse der Lipide erfüllt (Brocks & Summons, 2003). Aus der molekularen Zusammensetzung der Lipidfraktion des im Sediment enthaltenen organischen Materials lassen sich Rückschlüsse auf den biologischen Ursprung und den Grad der diagenetischen Alteration des organischen Materials ziehen (Meyers & Ishiwatari, 1993). Während der Diagenese werden die organischen Verbindungen defunktionalisiert, nur ein geringer Teil der funktionalisierten Gruppen übersteht die Diagenese. Als Lipide bezeichnet man vereinfacht diejenigen von Organismen produzierten Stoffe, die in Wasser unlöslich sind, aber durch organische, fettlösende Lösungsmittel (Chloroform, Hexan, Aceton etc.) extrahiert werden können (Killops & Killops, 1997).

4.2.5.1 *n*-Alkane

Die *n*-Alkanverteilung ist in den Chromatogrammen ausgewählter Proben dargestellt (Abb. 4.2.5.1-1 und 4.2.5.1-2). Die *n*-Alkanverhältnisse aller untersuchter Proben finden sich in der Tabelle 4.2.5.1-1. Die allgemein starke Dominanz langkettiger *n*-Alkane ($> n\text{-C}_{25}$) wird deutlich (Abb. 4.2.5.1-3). Die höchste Konzentration erreichen *n*-Alkane der Kettenlänge $n\text{-C}_{27-31}$. Das Verhältnis der langkettigen *n*-Alkane zu den gesamten *n*-Alkanen ($n\text{-C}_{27-31} / n\text{-C}_{15-33}$) liegt bei allen Proben im Bereich von 0,6, d.h. 60% aller *n*-Alkane gehören zu den langkettigen $n\text{-C}_{27-31}$ -Alkanen (Tab. 4.2.5.1-1). Langkettige *n*-Alkane gelten als Biomarker für höhere Landpflanzen, da sie einen Hauptbestandteil kutikularer Blattwachse höherer Pflanzen darstellen (Bechtel *et al.*, 2003; Eglinton & Hamilton, 1967; Ficken *et al.*, 2000; Rieley *et al.*, 1991). Kurzkettige *n*-Alkane ($C < 20$) sind typisch für Algen und Mikroorganismen (Cranwell, 1977). Sie bilden jedoch nur einen sehr geringen Teil der *n*-Alkane. Der Anteil der *n*-Alkane mit Kettenlängen von C_{15-19} beträgt maximal 3% der gesamten *n*-Alkane (Tab. 4.2.5.1-1).

Das Verhältnis von ungeradzahligen zu geradzahligen *n*-Alkanen kann Informationen über den Grad der Diagenese liefern. Der Kohlenstoffpräferenz-Index (CPI = Carbon Preference Index) stellt einen numerischen Wert für dieses Verhältnis dar und kann als

Tabelle 4.2.5.1-1: Konzentrationen der Summe der *n*-Alkane sowie das Verhältnis kurzkettiger ($n\text{-C}_{15-24}$) und langkettiger ($n\text{-C}_{27-31}$) *n*-Alkane zur Summe der *n*-Alkane und die zugehörigen CPI

Probe	Teufe [Mittelwert]	<i>n</i> -alkane ($\mu\text{g/g Corg}$)	$n\text{-C}_{15-19}/$ $n\text{-C}_{15-33}$	$n\text{-C}_{15-24}/$ $n\text{-C}_{15-33}$	$n\text{-C}_{27-31}/$ $n\text{-C}_{15-33}$	CPI
E1/30	19,43	152	0,02	0,12	0,67	4,9
E1/33	20,73	93	0,01	0,07	0,61	4,5
E1/34	21,43	116	0,02	0,08	0,67	4,5
E1/43	24,63	95	0,03	0,12	0,66	3,6
E1/44	24,88	108	0,02	0,09	0,64	4,0
E1/46	25,63	203	0,01	0,10	0,64	4,5
E1/49	26,68	135	0,01	0,10	0,64	4,5
E1/51	27,10	185	0,01	0,08	0,64	3,6
E1/57	29,93	174	0,01	0,14	0,61	4,5
E1/D 06	30,80	101	0,01	0,10	0,61	5,3
E1/D 07	30,83	83	0,01	0,05	0,62	4,5
E1/D 08	30,85	173	0,02	0,15	0,49	4,1
E1/D 14	30,99	144	0,01	0,09	0,58	3,9
E1/D 23	31,22	74	0,01	0,11	0,56	3,2
E1/D 24	31,25	123	0,01	0,10	0,60	4,5
E1/D 25	31,28	162	0,01	0,11	0,55	3,5
E1/D 26	31,30	76	0,01	0,09	0,60	3,6
E1/D 27	31,32	173	0,01	0,08	0,59	5,0
E1/D 28	31,34	101	0,02	0,09	0,56	4,8
E1/D 34	31,58	73	0,01	0,05	0,55	4,5
E1/D 41	31,78	79	0,01	0,14	0,54	4,4
E1/D 42	31,81	113	0,01	0,12	0,55	3,6
E1/D 43	31,84	96	0,01	0,13	0,51	5,5
E1/D 44	31,86	172	0,01	0,09	0,56	5,3
E1/D 45	31,88	84	0,01	0,14	0,54	4,2
E1/D 46	31,91	126	0,01	0,09	0,60	3,8

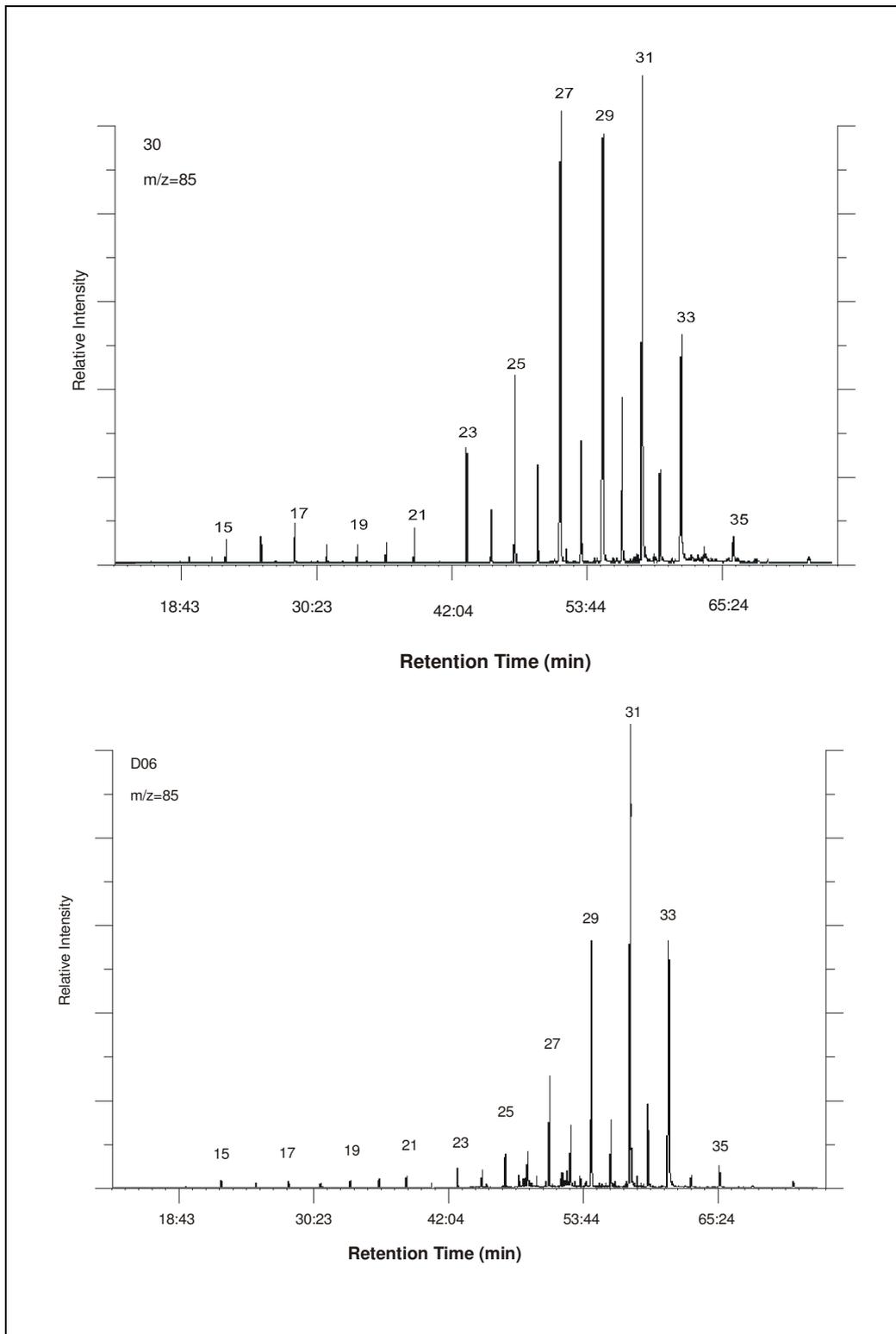


Abb.4.2.5.1-1: Massenchromatogramm der n-Alkane ($m/z = 85$). Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Proben 30 und D6 (Bohrung E1/96).

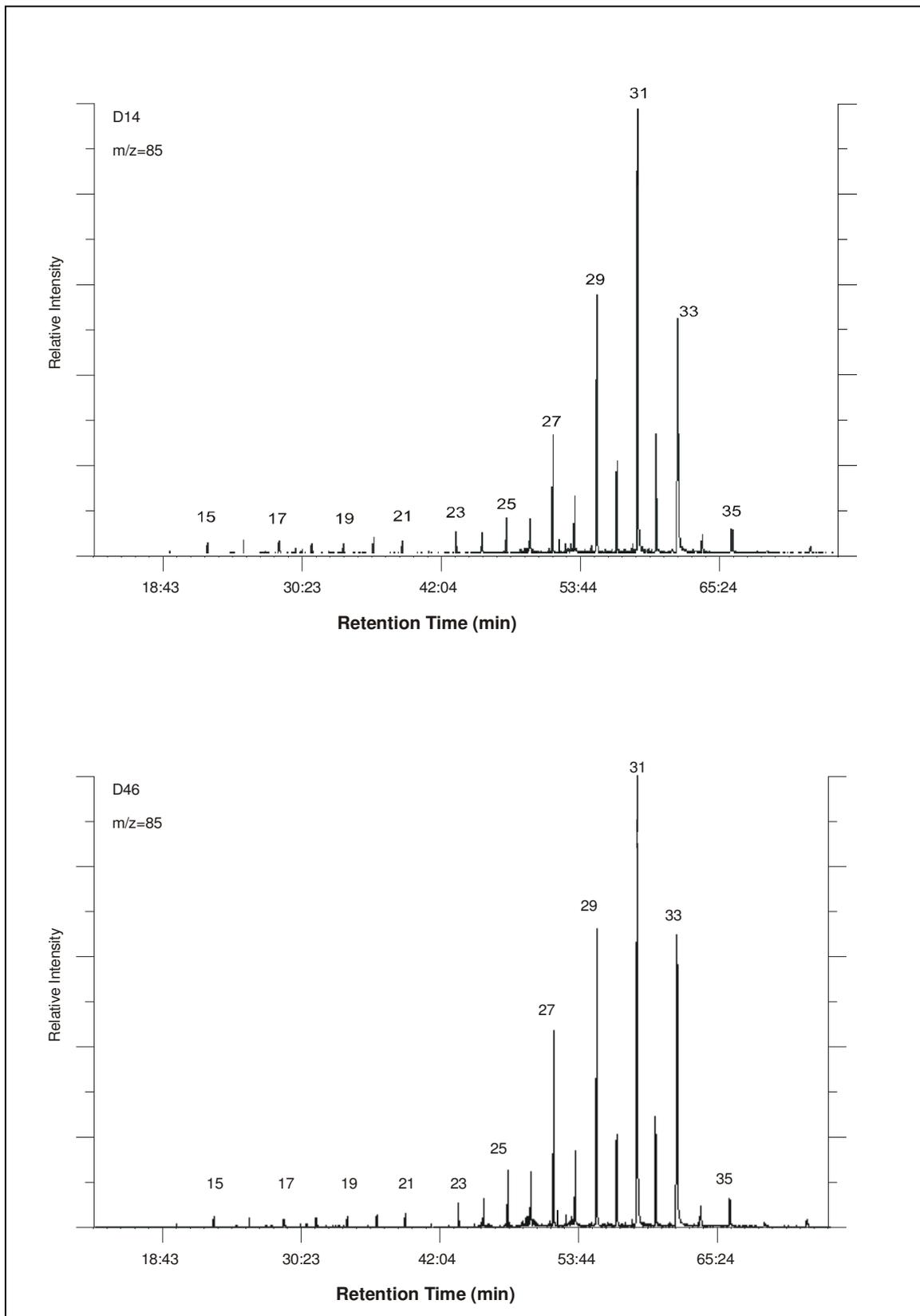


Abb.4.2.5.1-2: Massenchromatogramm der n-Alkane ($m/z=85$). Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Proben D14 und D46 (Bohrung E1/96).

Reifeparameter verwendet werden, wenn eine deutliche OEP (odd-even-preference) erkennbar ist. Der CPI berechnet sich wie folgt (Bray & Evans, 1961):

$$(1) \quad \text{CPI}_{n\text{-alkane}} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right)$$

Frisches lipidisches Material höherer Landpflanzen wird von *n*-Alkanen mit ungerader Kohlenstoffzahl dominiert. Mit fortschreitender diagenetischer Alteration kommt es zur Bildung neuer *n*-Alkane, jedoch ohne die bevorzugte Bildung geradzahliger oder ungeradzahliger Kettenlängen. Durch die zunehmende Bildung unspezifischer *n*-Alkane mit fortschreitender Diagenese des organischen Materials nimmt die Dominanz von *n*-Alkanen mit ungerader Kohlenstoffzahl ab, der CPI nähert sich einem Wert von 1 an. Je größer die Dominanz ungeradzahliger *n*-Alkane ist, desto frischer ist das Material und desto größer wird der CPI. Die Verwendung des CPI als Reifeparameter ist nur zulässig, wenn eine deutliche OEP der langkettigen C₂₅₋₃₃ – *n*-Alkane vorliegt, also ein deutlicher

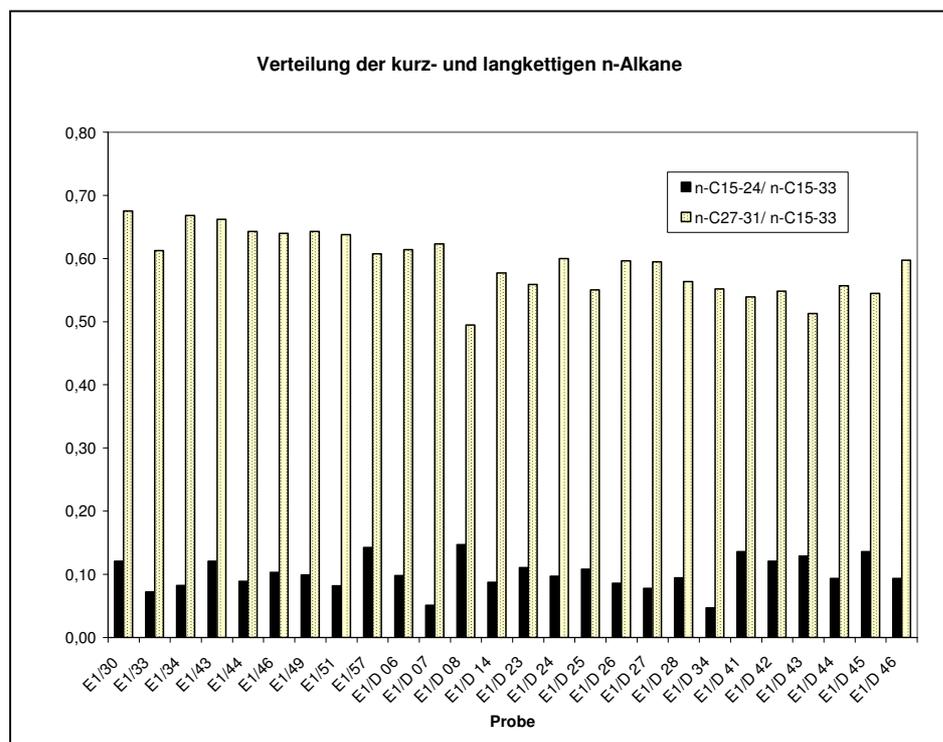


Abb. 4.2.5.1-3: Verteilung der kurz- und langkettigen n-Alkane

Anteil an *n*-Alkanen aus Wachsen höherer Landpflanzen vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so kann ein CPI von 1,0 auch ein unreifes organisches Material ohne nennenswerte Anteile höherer Landpflanzen kennzeichnen (Killops & Killops, 1997).

Im Fall des Eckfelder Maares weist die *n*-Alkanverteilung aller Proben eine deutliche OEP auf (CPI = 3,2 – 5,5; Tab. 4.2.5.1-1). Der hohe Anteil von organischem Material höherer Landpflanzen am gesamten organischen Anteil des Sediments wird somit ebenso wie die geringe diagenetische Beanspruchung deutlich.

Die Massenchromatogramme der *n*-Alkane (Abb. 4.2.5.1-1 und -2) zeigen darüber hinaus eine deutliche Dominanz des *n*-C₃₁- Alkans. Eine solche Dominanz der *n*-Alkane durch *n*-C₃₁ gilt als charakteristisch für eine von Gräsern dominierte Vegetation oder für Blattwaxse immergrüner Pflanzen der tropischen Zone (Cranwell, 1973; Schwark *et al.*, 2002). Eine von Gräsern dominierte Vegetation in der Umgebung des Eckfelder Maares kann ausgeschlossen werden, da allgemein angenommen wird, dass Gräser erst seit dem Mittelmiozän existieren. Darüber hinaus ergaben paläobotanische Untersuchungen keine Hinweise auf Gräser. Eine ähnliche *n*-Alkanverteilung wurde in den eozänen Kohlen von Bourgas (Bulgarien) gefunden (Bechtel *et al.*, 2005).

4.2.5.2 Fettsäuren

Fettsäuren finden sich in den meisten Organismen, sie können von Bakterien, Algen und höheren Pflanzen stammen. Die einzelnen Organismengruppen weisen jedoch unterscheidbare Zusammensetzungen an Fettsäuren auf (Volkman *et al.*, 1998). Die Gaschromatogramme der derivatisierten Gesamtextrakte der Proben 46 und D42 sind in der Abb. 4.2.5.2-2 dargestellt. Die Konzentrationen gesättigter Fettsäuren sind zusammengefasst zu kurzkettigen (n -C₁₆₋₂₄) und langkettigen geradzahligen (n -C₂₈₊₃₀₊₃₂) Fettsäuren in Tabelle 4.2.5.2-1 angegeben. Das Maximum der Anzahl der Kohlenstoffe liegt zwischen C₂₈ und C₃₂. Es zeigt sich eine Dominanz der langkettigen, gesättigten Fettsäuren mit Kettenlängen $>n$ -C₂₆. Diese Dominanz wird auch in Abbildung 4.2.5.2-1 deutlich. Darüber hinaus konnten Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen in deutlich höheren Konzentrationen nachgewiesen werden, als solche mit ungeraden Kettenlängen. Der Grad der Dominanz der gesättigten Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen über diejenigen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen kann durch den von Matsuda und Koyama (1977b) modifizierten CPI (siehe 4.2.5.1) quantifiziert werden. Dieser speziell für höhermolekulare gesättigte Fettsäuren entwickelte Index berechnet sich wie folgt:

$$(2) \quad \text{CPI}_{\text{H,n-FA}} = \frac{1}{2} \times \frac{(C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}{C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}$$

Demnach zeigt ein hoher CPI_{H,n-FA}- Wert die Dominanz gesättigter n -Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl an, während eine Annäherung des Wertes an 1 eine zunehmende Gleichverteilung von Fettsäuren mit gerader und ungerader Kohlenstoffzahl bedeutet. CPI_{H,n-FA}- Werte der untersuchten Proben von 6,5 – 10,2 machen die ausgeprägte Dominanz gesättigter Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffanzahl deutlich (siehe Tab. 4.2.5.2-1). Die geringe diagenetische Beanspruchung des organischen Materials wird durch die hohen CPI_{H,n-FA}- Werte deutlich, da bei fortschreitender Diagenese eventuelle quantitative Unterschiede zwischen Fettsäuren mit gerader und ungerader Kohlenstoffzahl ausgeglichen werden (Meyers & Ishiwatari, 1993).

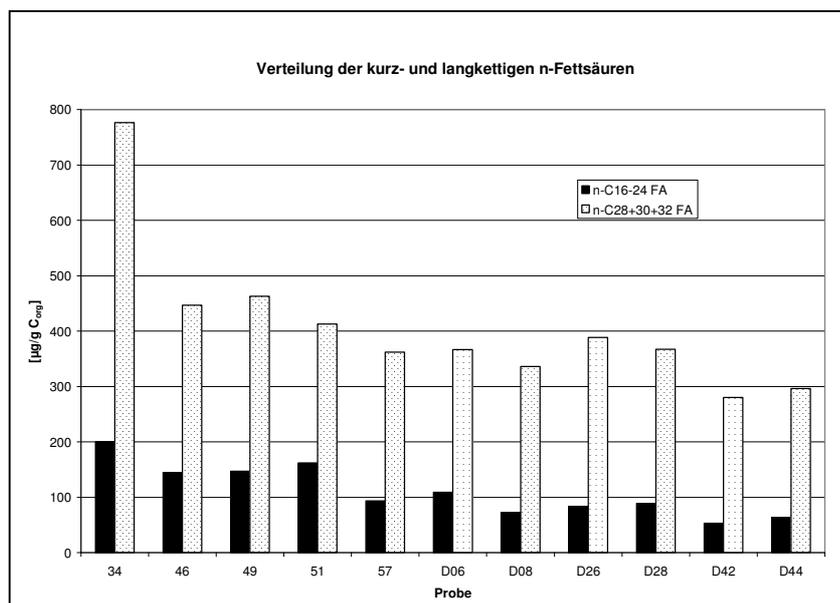


Abb. 4.2.5.2-1: Verteilung der kurz- und langkettigen n-Fettsäuren

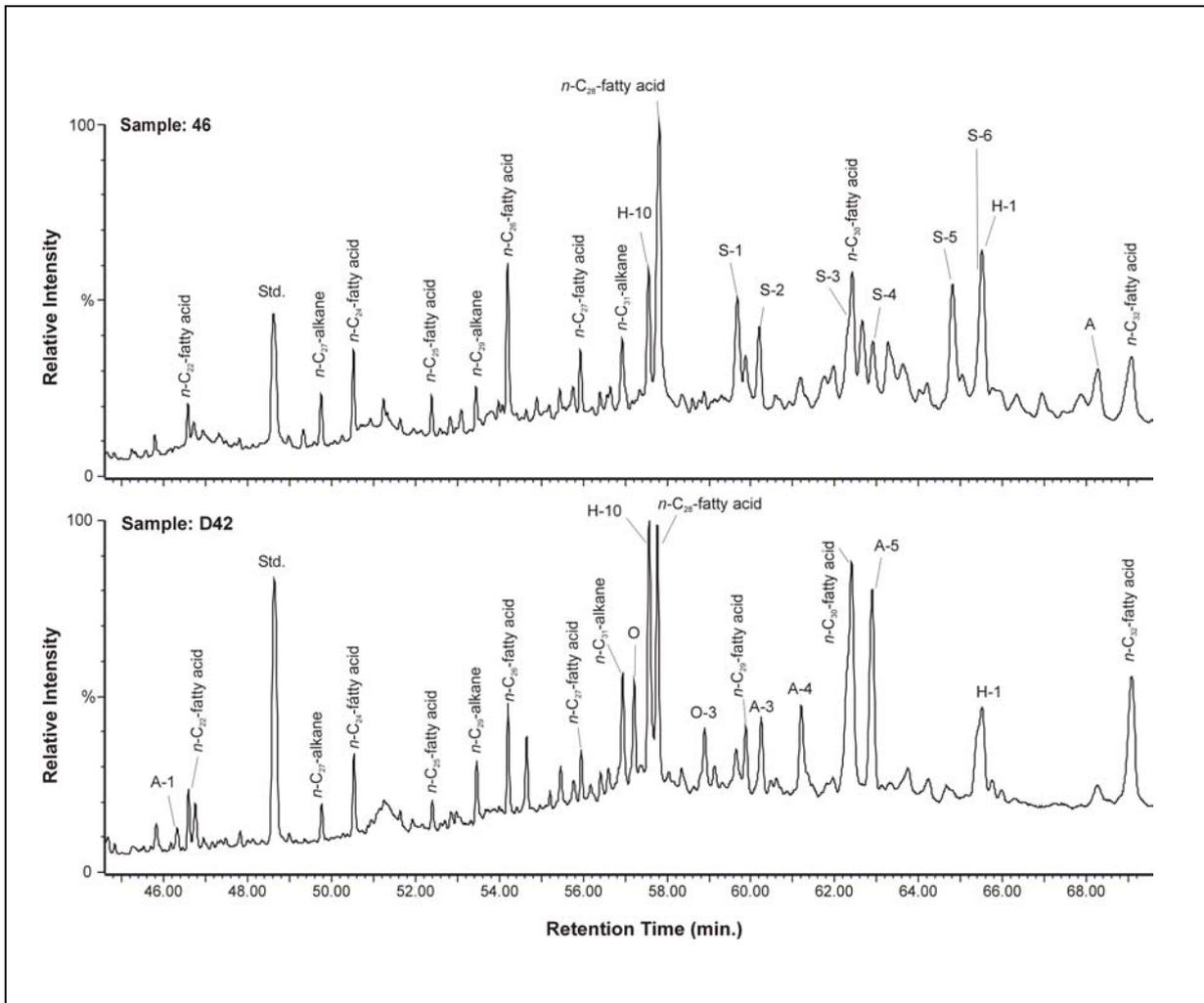
Tabelle 4.2.5.2-1: Konzentrationen kurzkettiger (n-C₁₆₋₂₄) und langkettiger (n-C₂₈₊₃₀₊₃₂) Fettsäuren sowie der zugehörige CPI

Probe	Teufe [Mittelwert]	n-C ₁₆₋₂₄ FA [µg / g C _{org}]	n-C ₂₈₊₃₀₊₃₂ FA [µg / g C _{org}]	C _{max}	CPI _H ^(a)
E1/34	21,43	200	777	28	7,3
E1/46	25,63	145	447	28	6,5
E1/49	26,68	147	463	28	8,1
E1/51	27,10	162	413	32	6,7
E1/57	29,93	93	362	28	9,2
E1/D06	30,80	109	367	32	8,0
E1/D08	30,85	72	336	32	9,1
E1/D26	31,30	84	389	32	8,8
E1/D28	31,34	89	367	30	8,0
E1/D42	31,81	53	280	30	9,1
E1/D44	31,86	63	296	30	10,2

$$(a) \quad CPI_H = \frac{1}{2} * \frac{\sum C_{22} - C_{30} + \sum C_{24} - C_{32}}{\sum C_{23} - C_{31}}$$

Geradkettige, gesättigte Fettsäuren mit Kettenlängen von C₂₄ bis C₃₂ und einer starken Dominanz von Ketten mit gerader Kohlenstoffzahl deuten in lakustrinen Sedimenten auf eine Herkunft aus epikutikulären Wachsen höherer Landpflanzen hin (Eglinton & Hamilton, 1967; Meyers & Ishiwatari, 1993; Muri *et al.*, 2004; Rieley *et al.*, 1991). Diese Fettsäuren wurden zwar auch in Algen nachgewiesen, allerdings nur in geringen Mengen von <2% im Verhältnis zu den *n*-C₁₄ bis *n*-C₂₀-Fettsäuren (Volkman *et al.*, 1998). Gegen eine Herkunft aus Algen sprechen darüber hinaus die CPI_{n-alkane} Werte der langkettigen *n*-Alkane von 3,2 – 5,5 (Tabelle 4.2.5.1-1). Diese sollten, bei einer Herkunft aus Algen, keine oder nur eine geringe Dominanz ungeradzahliger *n*-Alkane aufweisen (Volkman *et al.*, 1998).

Untersuchungen der *n*-Fettsäuren in Sedimenten des Ellesmere Lakes (Großbritannien) und an rezenten Blattwachsen verschiedener Laubbaumarten im Einzugsgebiet des Sees ergaben ein übereinstimmendes Bild mit den hier vorgestellten Ergebnissen (Rieley *et al.*, 1991). Die Maxima der Kettenlängen langkettiger *n*-Fettsäuren aus frischem Blattmaterial lagen bei *Fagus sylvatica* L. (Buche), *Aesculus hippocastanum* L., *Acer pseudoplatanus* L. (Ahorn) und *Quercus robur* L. (Eiche) bei C₂₈ bzw. bei C₂₆ (*Salix alba* L., Weide). Die Berechnung der CPI_{n-FA} –Werte der frischen Blätter für C₂₀ – C₃₆ lieferte Werte im Bereich von 3,2 – 13,8. Untersuchungen der Sedimente aus Bohrkernen im Teufenbereich von 0-5 cm und 10-15 cm ergaben ebenfalls maximale Kettenlängen bei C₂₈ und CPI_{n-FA} –Werte von 6,9 für den Teufenbereich von 0-5 cm und 6,3 für den Bereich von 10-15 cm (Rieley *et al.*, 1991). Vergleichbare Ergebnisse liefern Untersuchungen an frischen Blättern von *Magnolia kobus* DC und an abgestorbenem Blattmaterial von *Zelkova serrata* aus der Umgebung des Suwa-Sees, einem eutrophen See in Japan. Die Analysen lieferten CPI_{H,n-FA} –Werte von 8,1 für *Magnolia kobus* DC und 4,8 für *Zelkova serrata* (Matsuda & Koyama, 1977a; Matsuda & Koyama, 1977b).



4.2.5.2-2: Gaschromatogramme der derivatisierten Gesamtextrakte der Proben E1/46 und E1/D42. Die verwendeten Abkürzungen entsprechen den Abkürzungen in Tab. 4.2.5.4-2, 4.2.5.5-1, 4.2.5.6-3 und 4.2.5.7-1.

4.2.5.3 Isoprenoide

In den untersuchten Proben war die Menge der nachgewiesenen acyklischen Isoprenoide gering, nur Pristan und Phytan sind in nennenswerten Mengen vorhanden. Die zu den isoprenoiden Kohlenwasserstoffen gehörenden Diageneseprodukte Pristan und Phytan liefern Hinweise auf die vorherrschenden Redoxbedingungen während der Diagenese. Die Ausgangssubstanz beider Isoprenoide ist das Phytol, eine C₂₀-Verbindung, welche wiederum ein Diageneseprodukt des Phytoplanktonchlorophylls a ist. In einem frühen Stadium der Diagenese wird Phytol aus Chlorophyll in die Wassersäule abgegeben (Killops & Killops, 1997). In Abhängigkeit von den herrschenden Redoxbedingungen entstehen im weiteren Verlauf des diagenetischen Abbaus des Phytols unterschiedliche Produkte (Didyk *et al.*, 1978). Unter relativ oxidierenden Bedingungen wird Phytol überwiegend zu Phytensäure oxidiert, welche durch Decarboxylierung zu der C₁₉-Verbindung Pristen umgewandelt wird. Pristen wird schließlich zu Pristan reduziert. Unter relativ reduzierenden Bedingungen hingegen wird Phytol zu Dihydrophytol (Phytanol) reduziert, welches durch eine Dehydrierung und eine weitere Reduktion zu Phytan umgewandelt wird. Es findet keine Decarboxylierung statt, somit bleiben alle 20 Kohlenstoffatome erhalten. Das Pristan/Phytan-Verhältnis erlaubt es folglich Aussagen über die Redoxbedingungen, während der Diagenese zu treffen. Pristan/Phytan-Verhältnisse < 1 zeigen generell reduzierende Bedingungen an, die über das Sediment hinaus auch in der Wassersäule anzutreffen sind. Pristan/Phytan-Verhältnisse > 1 deuten auf relativ oxidierendere Bedingungen, also auf ein dysaerobes Milieu hin. Die Bildung von Pristan und Phytan aus anderen Quellen als dem Chlorophyll kann die Verwendbarkeit des Pristan/Phytan-Verhältnisses als Proxy für die Redoxbedingungen einschränken. So kann Phytan auch aus Phytanyl-lipiden stammen, welche durch methanogene oder halophile Bakterien gebildet werden. Komponentenspezifische Isotopenanalysen an den eozänen Messelschiefern ergaben $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von $-31,8\text{‰}$ für Phytan, was eine Ableitung des Phytans aus Lipiden methonogener Bakterien nahe legt (Freemann *et al.*, 1990). Insbesondere unter hypersalinen Bedingungen ist der Phytanyl-lipideinfluss durch halophile Bakterien von Bedeutung und kann zu einem niedrigen Pristan/Phytan-Verhältnis führen, welches nicht die tatsächlichen Redoxbedingungen widerspiegelt (ten Haven *et al.*, 1987; Volkmann & Maxwell, 1986). Pristan kann aus der Vorläufersubstanz Tocopherol (Vitamin E) stammen (Goossens *et al.*, 1984).

Tabelle 4.2.5.3-1: Isoprenoidkonzentrationen in der Kohlenwasserstofffraktion ausgewählter Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	Pristan	Phytan	Pristan/ Phytan	Pristan/n-C17 ($\mu\text{g/g Corg}$)	Phytan/n-C18 ($\mu\text{g/g Corg}$)
E1/30	19,43	0,1	0,1	1,0	0,1	0,3
E1/33	20,73	0,1	0,1	1,5	0,2	0,2
E1/34	21,43	0,1	0,1	0,7	0,1	0,3
E1/43	24,63	0,2	0,2	0,8	0,2	0,5
E1/44	24,88	0,2	0,2	0,9	0,2	0,4
E1/46	25,63	0,1	0,2	0,7	0,1	0,4
E1/49	26,68	0,1	0,2	0,6	0,1	0,5
E1/51	27,10	0,1	0,2	0,6	0,2	0,5
E1/57	29,93	0,1	0,1	0,6	0,2	0,3
E1/D 06	30,80	0,1	0,1	0,8	0,4	0,5
E1/D 07	30,83	0,1	0,1	0,4	0,2	0,7
E1/D 08	30,85	0,3	0,3	0,9	0,4	0,7
E1/D 14	30,99	0,4	0,2	1,6	0,7	0,5
E1/D 23	31,22	0,1	0,1	0,9	0,5	0,4
E1/D 24	31,25	0,2	0,1	1,3	0,6	0,5
E1/D 25	31,28	0,1	0,2	0,8	0,3	0,3
E1/D 26	31,30	0,1	0,1	1,1	0,4	0,3
E1/D 27	31,32	0,2	0,2	1,0	0,9	0,8
E1/D 28	31,34	0,6	0,6	1,0	1,2	1,2
E1/D 34	31,58	0,1	0,1	1,0	0,3	0,3
E1/D 41	31,78	0,0	0,0	0,7	0,2	0,2
E1/D 42	31,81	0,2	0,1	1,5	0,7	0,4
E1/D 43	31,84	0,1	0,1	0,9	0,4	0,4
E1/D 44	31,86	0,2	0,4	0,5	0,4	0,9
E1/D 45	31,88	0,1	0,1	0,7	0,4	0,4
E1/D 46	31,91	0,2	0,2	1,4	0,8	0,5

Das Pristan / Phytan-Verhältnis der untersuchten Proben liegt im Bereich von 0,4 bis 1,6. 19 von 26 Proben weisen Pristan / Phytan –Verhältnisse < 1 auf (Tab. 4.2.5.3-1). Dieser Hinweis auf überwiegend anaerobe Verhältnisse im Sediment und im Monimolimnion stimmt mit den Ergebnissen der Sideritanalysen von Bahrig (1989) und der vorliegenden Arbeit überein, die eine starke Aktivität anaerober Bakterien im Sediment, bzw. an der Sediment- Wassergrenze nachweisen. Er bestätigt außerdem die Vermutung von Wilde (1993), der eine anoxische Bodenwasserzone des meromiktischen Eckfelder Maarsees postuliert hat.

Die niedrigen Pristan / n-C₁₇ –Verhältnisse von 0,1 bis 1,2 sowie die niedrigen Phytan / n-C₁₈ –Verhältnisse von 0,2 bis 1,2 liefern darüber hinaus weitere Belege für die sehr geringe Reife des organischen Materials (ten Haven *et al.*, 1987).

4.2.5.4 Steroide

In den derivatisierten Gesamtextrakten von 11 Proben wurden 4-Methylsterole (4-Methyl-cholestan-3 β -ol, 4,24-Dimethyl-cholestan-3 β -ol, 4-Methyl-24-ethyl-cholestan-3 β -ol) und 4-Methylsterone (4-Methyl-cholestan-3 β -on, 4,24-Dimethyl-cholestan-3 β -on, 4-Methyl-24-ethyl-cholestan-3 β -on) identifiziert (Tab. 4.2.5.4-1). Im Teufenbereich von 25,63 - 27,10 m wurden maximale Sterol- und Steronkonzentrationen (253-393 und 235-328 $\mu\text{g/g}$) nachgewiesen. Ab einer Teufe von 30,85 m sind die Konzentrationen nicht mehr quantifizierbar (Tab 4.2.5.4-1). Im Teufenbereich von 25,63 - 29,93 m weist die Gruppe der C₃₀-Methylsterole die höchsten Konzentrationen auf. Des-Methylsterole und Des-Methylsterone wurden nicht in quantifizierbaren Mengen nachgewiesen.

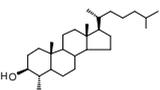
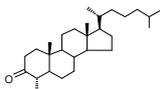
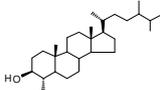
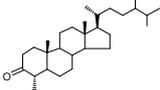
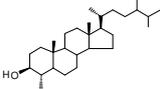
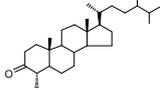
Tabelle 4.2.5.4-1: Steroidkonzentrationen in den derivatisierten Gesamtextrakten ausgewählter Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	4-Methyl- sterole [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	4-Methyl- sterone [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	C ₃₀ Methysterole [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	C ₂₉ Methysterole [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	C ₂₈ Methysterole [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]
E1/34	21,43	24	44	n.d.	59	10
E1/46	25,63	267	235	277	81	144
E1/49	26,68	253	287	334	82	125
E1/51	27,10	393	328	342	181	198
E1/57	29,93	22	33	28	12	15
E1/D06	30,80	125	110	68	73	95
E1/D08	30,85	0	0	n.d.	n.d.	n.d.
E1/D26	31,30	0	0	n.d.	n.d.	n.d.
E1/D28	31,34	0	0	n.d.	n.d.	n.d.
E1/D42	31,81	0	0	n.d.	n.d.	n.d.
E1/D44	31,86	0	0	n.d.	n.d.	n.d.

In der Fraktion der nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die in Tab. 4.2.5.4-4 aufgeführten Biomarker quantifiziert. Die einzelnen identifizierten Komponenten wurden zu den Gruppen der Sterene, Methyl-Sterene, Diasterene und Methyl-Diasterene zusammengefasst (siehe Tabelle 4.2.5.4-3). Bis auf die Probe E1/51 weisen alle Proben deutlich höhere Methylsteren- als Steren-Konzentrationen auf. Eine vergleichbare, wenn auch nicht so deutliche Tendenz weist das Verhältnis von Diasterenen

Tabelle 4.2.5.4-2:

Steroide: identifizierte Biomarker in der Fraktion der derivatisierten Gesamtextrakte (Bohrung E1/96)

Peak	Struktur	Biomarker
S-1 c28		4-Methyl-cholestan-3β-ol
S-2 c28		4-Methyl-cholestan-3β-on
S-3 c29		4,24-Dimethyl-cholestan-3β-ol
S-4 c29		4,24-Dimethyl-cholestan-3β-on
S-5 c30		4-Methyl-24-ethyl-cholestan-3β-ol
S-6 c30		4-Methyl-24-ethyl-cholestan-3β-on

zu Methylsterinen auf, auch hier dominieren die Methylsterine in der Mehrzahl der Proben (Tab. 4.2.5.4-3). Die Verteilung von Sterinen und Methylsterinen über das Teufenprofil weist wie zu erwarten ähnliche Tendenzen auf (Abb. 4.2.5.4-1). Die höchsten Konzentrationen beider Substanzgruppen liegen mit $13 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ für die Sterine und $26 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ für die Methylsterine im Teufenbereich von 27 m. Auch Sterene und Methylsterene zeigen eine vergleichbare Tendenz über des Teufenprofil. Die Maxima liegen hier mit Konzentrationen der Sterene von $98 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ und der Methylsterene von $72 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ ebenfalls im Teufenbereich von 27 m.

Sterole sind essentielle Komponenten der Membranen aller eukaryotischer Organismen. Die vielen möglichen Positionen eventuell vorhandener Doppelbindungen und Methylgruppen sowie die variable Länge der verzweigten Seitenkette an der C_{17} -Position tragen zur großen strukturellen Vielfalt der Gruppe der Sterole bei. In einer

frühen Phase der Diagenese erfolgt die Reduktion der ungesättigten Sterole (**Stenole**) zu ihren gesättigten Analogen, den **Stanolen**. Im weiteren Verlauf der Diagenese kommt es durch Dehydrierung der Stanole zur Bildung von **Sterenen**. Eine weitere Reduktion führt schließlich zur Bildung der **Sterane**. Sie sind die vollständig gesättigten Analogverbindungen der Sterene. Findet statt der Reduktion der Sterene eine Umlagerung des steroidalen Gerüsts statt, so kommt es zur Bildung von **Diasterenen**. Es wird vermutet, dass die Umlagerung durch die katalytische Wirkung bestimmter Tonminerale (z.B. Kaolinit, Montmorillonit) beeinflusst wird (Killops & Killops, 1997). Während Gefäßpflanzen als Hauptquelle der C₂₉-Sterole angeführt werden, gelten Algen als Ursprung der C₂₇-Sterole (Meyers, 1997; Rieley *et al.*, 1991; Volkman, 1986). C₂₉-Sterole wurden jedoch ebenfalls in Algen nachgewiesen. 4,24-Dimethyl-cholestan-3 β -ol wurde beispielsweise in einer Kultur der Alge *Gymnodinium* sp. gefunden (Piretti *et al.*, 1997; Volkman, 2003). Die gesättigten 4-Methyl-Stanole 4,24-Dimethyl-Cholestanol und 4-Methyl-24-ethyl-Cholestanol wurden in *Dictyostelium discoideum* gefunden, einem nicht-photosynthetisierenden Organismus, der zu den primitiven Pilzen oder den Protozoen gezählt wird (Nes *et al.*, 1990). Wenige Arten von Bakterien kommen ebenfalls als Quelle von Sterolen in Betracht. Hierzu gehört die methylorophe Art *Methylococcus capsulatus* (Bouvier *et al.*, 1976). C₂₈- 4-Methyl-Sterole, die aus dem antarktischen „Ace Lake“ isoliert werden konnten, zeigen niedrige $\delta^{13}\text{C}$ Werte und werden deshalb ebenfalls methanotrophen Organismen zugeordnet (Schouten *et al.*, 2001). Das methylorophe Bakterium *Methylosphaera hansonii* wurde aus dem gleichen See isoliert und enthielt u.a. 4-Methylsterole (Schouten *et al.*, 2000). Es wird jedoch vermutet, dass die Möglichkeit zur Biosynthese von Sterolen in methanotrophen Bakterien auf die Familie der Methylococcaceae beschränkt ist (Brocks & Summons, 2003; Schouten *et al.*, 2000). Wiederholte Berichte von Spuren von Sterolen in Cyanobakterien sind wahrscheinlich auf Kontaminationen der Cyanobakterien-Kulturen mit Eukaryoten, wahrscheinlich mit Pilzen zurückzuführen (Summons *et al.*, 2001). C₂₇-C₂₉ Desmethylsterane kann man nicht auf charakteristische Vorläufer bestimmter Taxa zurückführen, da ihre Vorläufer sich in der gesamten Gruppe der Eukaryonten finden (Brocks & Summons, 2003; Volkman, 2003; Volkman, 1986). Eine ebenso weite Verbreitung in eukaryotischen Organismen haben Sterane, die eine Methylgruppe an C-4 aufweisen. Die wichtigste Quelle für 4-Methyl-Sterane in Sedimenten scheinen Dinoflagellaten zu sein. Dinoflagellaten enthalten relativ hohe Konzentrationen an Sterolen mit der 4-Methyl-Cholestan-Grundstruktur. Daneben wurden jedoch viele weitere potentielle Quellen für

4-Methyl-Sterane nachgewiesen zu denen Algen, höhere Pflanzen und Pilze zählen (Brocks & Summons, 2003; Méjanelle *et al.*, 2000; Nes *et al.*, 1990; Schouten *et al.*, 2000; Volkman, 2003; Volkmann *et al.*, 1990).

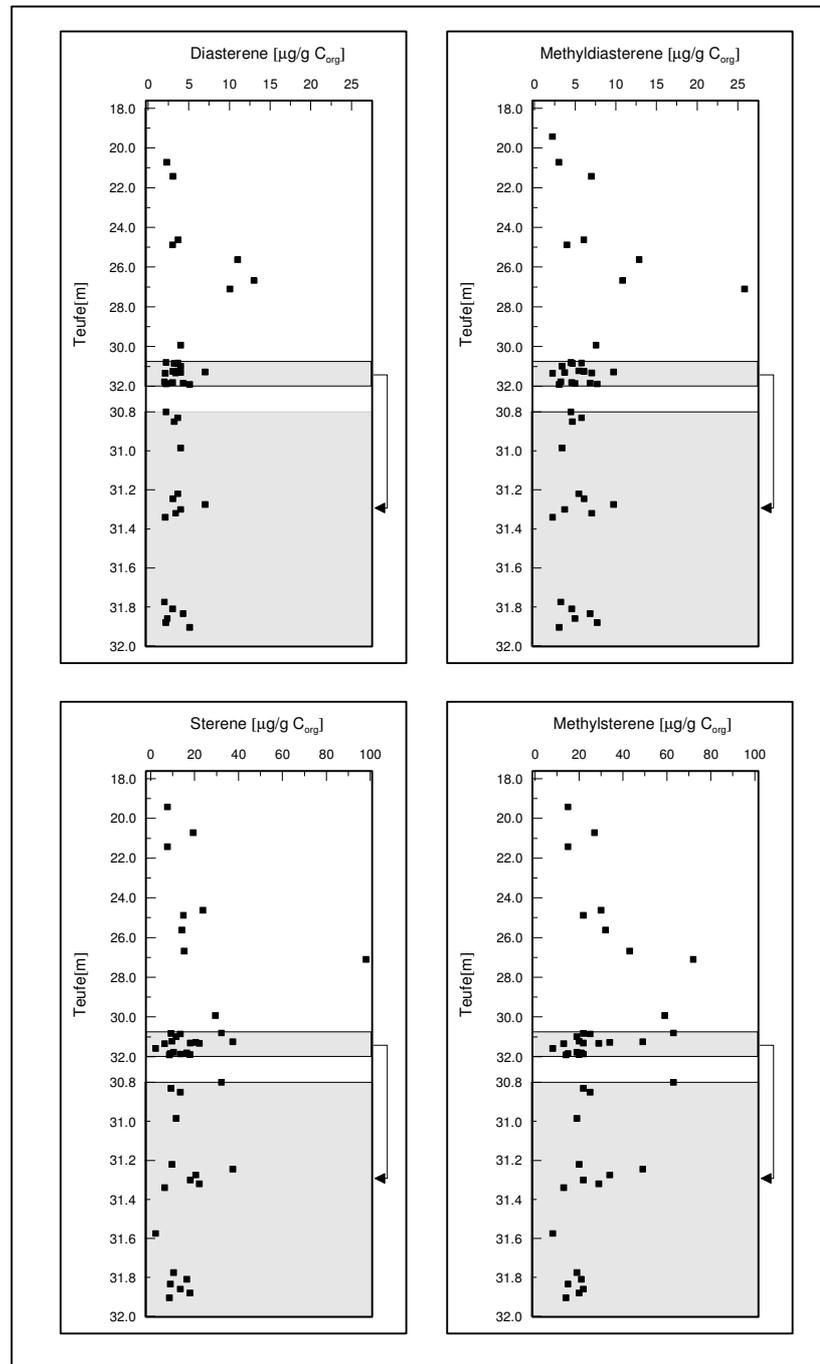


Abb. 4.2.5.4-1: Konzentrationen von Sterenen, Methylsterenen, Diasterenen und Methylsterenen im Teufenprofil der Bohrung E1/96

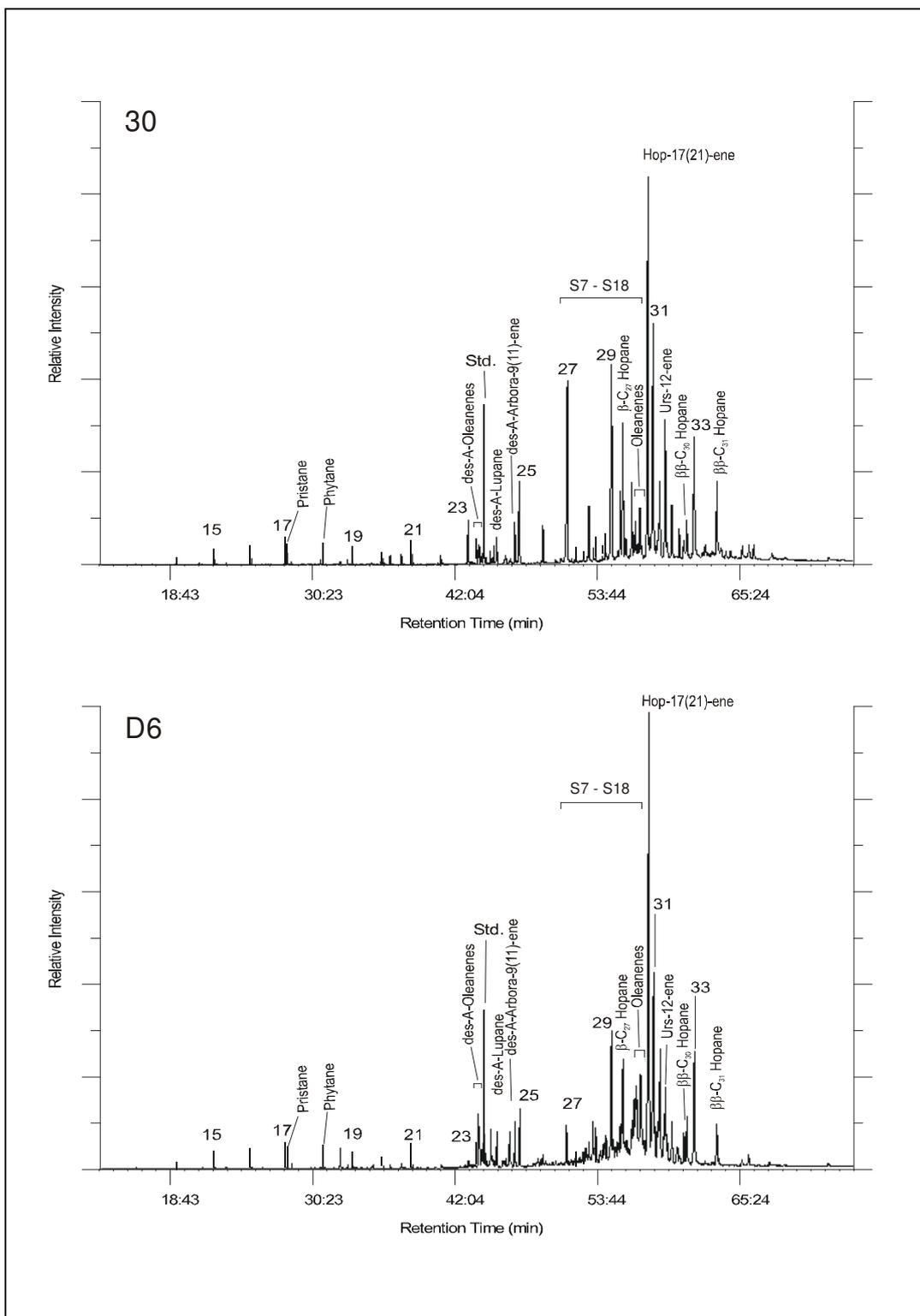


Abb.: 4.2.5.4-2: Gaschromatogramme (TIC) der gesättigten Kohlenwasserstofffraktion der Proben D30 und D6. Bezeichnung der Peaks laut Tabelle 4.2.5.4-4. *n*-Alkane sind mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome bezeichnet (C15 bis C33)

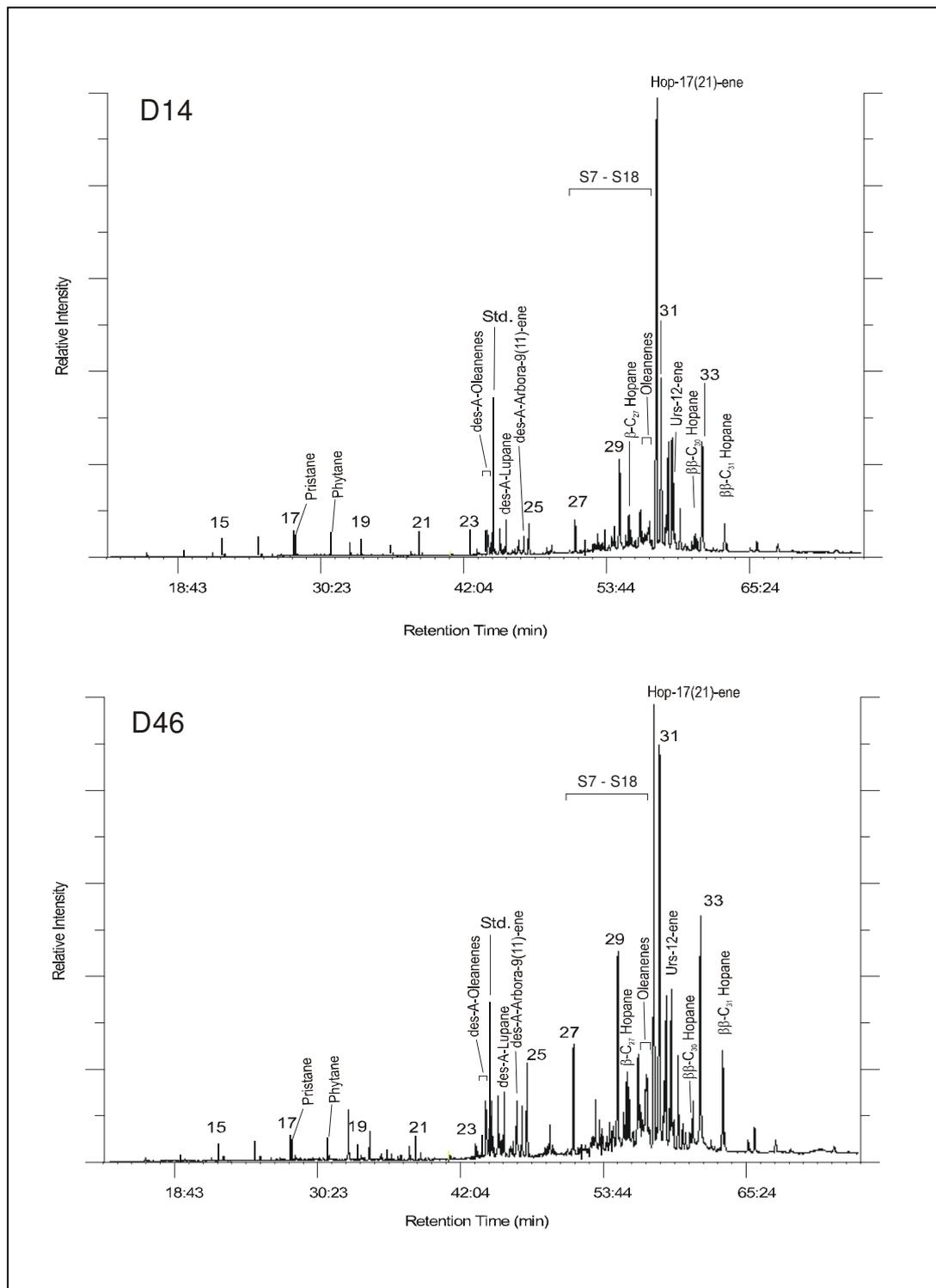


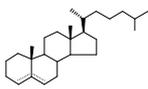
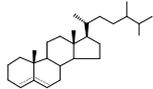
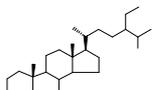
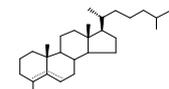
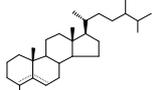
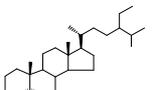
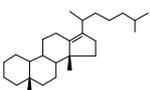
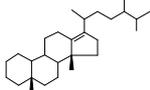
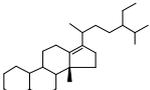
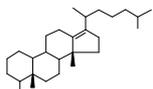
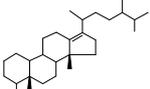
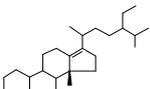
Abb. 4.2.5.4-3: Gaschromatogramme (TIC) der gesättigten Kohlenwasserstofffraktion der Proben D46 und D14. Bezeichnung der Peaks laut Tabelle 4.2.5.4-4. *n*-Alkane sind mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome bezeichnet (C15 bis C33).

Tabelle 4.2.5.4-3: Steroidkonzentrationen in der Kohlenwasserstofffraktion ausgewählter Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	Sterene [µg/g C _{org}]	Diasterene [µg/g C _{org}]	Methylsterene [µg/g C _{org}]	Methyldiasterene [µg/g C _{org}]
E1/30	19,43	8	n.d.	15	2
E1/33	20,73	19	2	27	3
E1/34	21,43	9	3	15	7
E1/43	24,63	24	4	30	6
E1/44	24,88	15	3	22	4
E1/46	25,63	14	11	32	13
E1/49	26,68	15	13	43	11
E1/51	27,10	98	10	72	26
E1/57	29,93	29	4	59	8
E1/D 06	30,80	32	2	63	5
E1/D 07	30,83	9	4	22	6
E1/D 08	30,85	13	3	25	5
E1/D 14	30,99	12	4	19	3
E1/D 23	31,22	9	4	20	6
E1/D 24	31,25	37	3	49	6
E1/D 25	31,28	21	7	34	10
E1/D 26	31,30	18	4	22	4
E1/D 27	31,32	22	3	29	7
E1/D 28	31,34	6	2	13	2
E1/D 34	31,58	3	n.d.	8	n.d.
E1/D 41	31,78	10	2	19	3
E1/D 42	31,81	16	3	21	5
E1/D 43	31,84	9	4	15	7
E1/D 44	31,86	14	2	22	5
E1/D 45	31,88	18	2	20	8
E1/D 46	31,91	9	5	14	3

Tabelle 4.2.5.4-4:

Steroide: identifizierte Biomarker in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Bohrung E1/96)

Peak	Struktur	Biomarker	
S-7		(Δ^4, Δ^5)-Cholesten	
S-8		24-Methyl-(Δ^4, Δ^5)-cholesten	Sterene
S-9		24-Ethyl-(Δ^4, Δ^5)-cholesten	
S-10		4-Methyl-(Δ^4, Δ^5)-cholesten	
S-11		4,24-Dimethyl-(Δ^4, Δ^5)-cholesten	Methyl-Sterene
S-12		4-Methyl-24-ethyl-(Δ^4, Δ^5)-cholesten	
S-13		Diacholest-13(17)-en	
S-14		24-Methyldiacholest-13(17)-en	Diasterene
S-15		24-Ethyldiacholest-13(17)-en	
S-16		4-Methyldiacholest-13(17)-en	
S-17		4,24-Dimethyldiacholest-13(17)-en	Methyl-Diasterene
S-18		4-Methyl-24-ethyldiacholest-13(17)-en	

4.2.5.5 Hopanoide

In der Fraktion der nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe konnten Hopanoide von C₂₇ bis C₃₁ nachgewiesen werden. Insbesondere Hopane des αβ- und ββ-Typs wurden quantifiziert (siehe H3-H8 in Abb. 4.2.5.5-2 und 4.2.5.5-3). Darüber hinaus wurden die Hopene 30-Norhop-17(21)-en und Hop-17(21)-en sowie das C₂₇ Hopan 22,29,30-Trisnorhopan quantitativ erfasst. In der Fraktion der derivatisierten Gesamtextrakte ausgewählter Proben konnte Diplopterol in unterschiedlichen Mengen nachgewiesen werden (siehe Tab. 4.2.5.5-2). Die dominierenden Hopanoide in allen Proben sind Hop-17(21)-en und 17β,21β(H)-30-Norhopan (Tab. 4.2.5.5-2). Die Summe der Hop-17(21)-ene ist, bis auf eine Ausnahme, deutlich größer als die Summe aller Hopane. Das Verhältnis der ββ-Hopane zur Summe der αβ- und ββ-Hopane liegt zwischen 0,5 und 0,8. Es liefert einen weiteren Beleg für die geringe thermische Beanspruchung des Sediments. Der Reifegrad entspricht dem Weichbraunkohlenstadium (Mackenzie *et al.*, 1981; Mackenzie *et al.*, 1980; Zink & Püttmann, 1994).

Hopanoide wurden in organischem Material aller geologischer Epochen gefunden. Als Vorläufersubstanzen gelten die Bakteriohopanpolyole (BHP, Abb. 4.2.5.5-1), sie sind wichtige Bestandteile der Zellmembran von Bakterien und erfüllen dort eine vergleichbare Funktion wie die Sterole in eukaryotischen Organismen (Brocks & Summons, 2003; Sinninghe Damste *et al.*, 2004). Sie wurden aber auch in Pilzen und Cryptogamen nachgewiesen (Bottari *et al.*, 1972; Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer *et al.*, 1992; Volkmann *et al.*, 1986; Wakeham, 1990; Zundel & Rohmer, 1985). 17β,21β(H)-30-Norhopan gilt als Abbauprodukt von Aminopentanol (C₃₅), einem hopanoiden Hauptbestandteil von *Methylococcus capsulatus* und *Methylomonas* sp., zwei Vertretern der Gruppe der methanotrophen

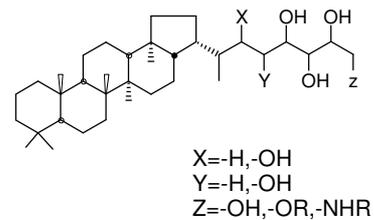


Abb. 4.2.5.5-1: Bakteriohopanpolyol (BHP)

Bakterien. Komponentenspezifische Isotopenuntersuchungen an eozänen Sedimenten der Grube Messel ergaben δ¹³C Werte für 17β,21β(H)-30-Norhopan von -65 ‰ (Freemann *et al.*, 1990). Entsprechende Analysen der ebenfalls lakustrinen Ablagerungen der Clarkia-Formation aus dem Miozän ergaben δ¹³C Werte für den gleichen Biomarker von -51 ‰ (Huang *et al.*, 1995). Bei beiden Fundstellen handelt es sich um Sedimente eines lakustrinen Gewässers mit geschichtetem Wasserkörper und anoxischem Hypolimnion. Diese Ergebnisse deuten auf eine Herkunft von 17β,21β(H)-30-Norhopan aus methanotrophen Bakterien hin, die aufsteigendes und an ¹³C verarmtes Methan als

Kohlenstoffquelle nutzen. $17\beta,21\beta(\text{H})$ -30-Norhopan ist jedoch ebenfalls in Sedimenten nachgewiesen worden, die keine Hinweise auf methanotrophe Organismen enthalten und kommt in einer Vielzahl bakterieller Quellen vor (Ourisson *et al.*, 1979).

Der biologische Ursprung des Hop-17(21)-ens ist nicht eindeutig geklärt. Es wurde in vielen unreifen Sedimenten nachgewiesen und ein direkter Eintrag aus Bakterien und in einigen Fällen auch aus Farnen und Moosen wird diskutiert (Bottari *et al.*, 1972; Volkman *et al.*, 1986; Wakeham, 1990). Die Herkunft aus der diagenetischen Umwandlung von Hop-22(29)-en kommt ebenfalls in Betracht (Brassell *et al.*, 1980). Diplopterol, welches in den derivatisierten Gesamtextrakten des organischen Materials der Bohrung E1 gefunden wurde, gilt ebenfalls als ein wahrscheinlicher Ursprung von Hop-17(21)-en. Diplopterol wurde in verschiedenen eukaryotischen Organismen wie Farnen, Moosen, Flechten und Pilzen nachgewiesen, kommt aber auch in Bakterien vor, welche Hopanoide synthetisieren (Bottari *et al.*, 1972; Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer & Bissere, 1994). Verschiedene Hopanoide, u.a. auch Diplopterol, wurden auch in anaeroben Bakterien nachgewiesen, insbesondere auch in den sogenannten Anammox-Bakterien, welche ihre Energie aus der Oxidation von Ammonium zu molekularem Stickstoff beziehen (Sinninghe Damste *et al.*, 2004). Dieser Prozess findet unter anoxischen Bedingungen durch Reduktion von Nitrat statt (siehe 4.2.4).

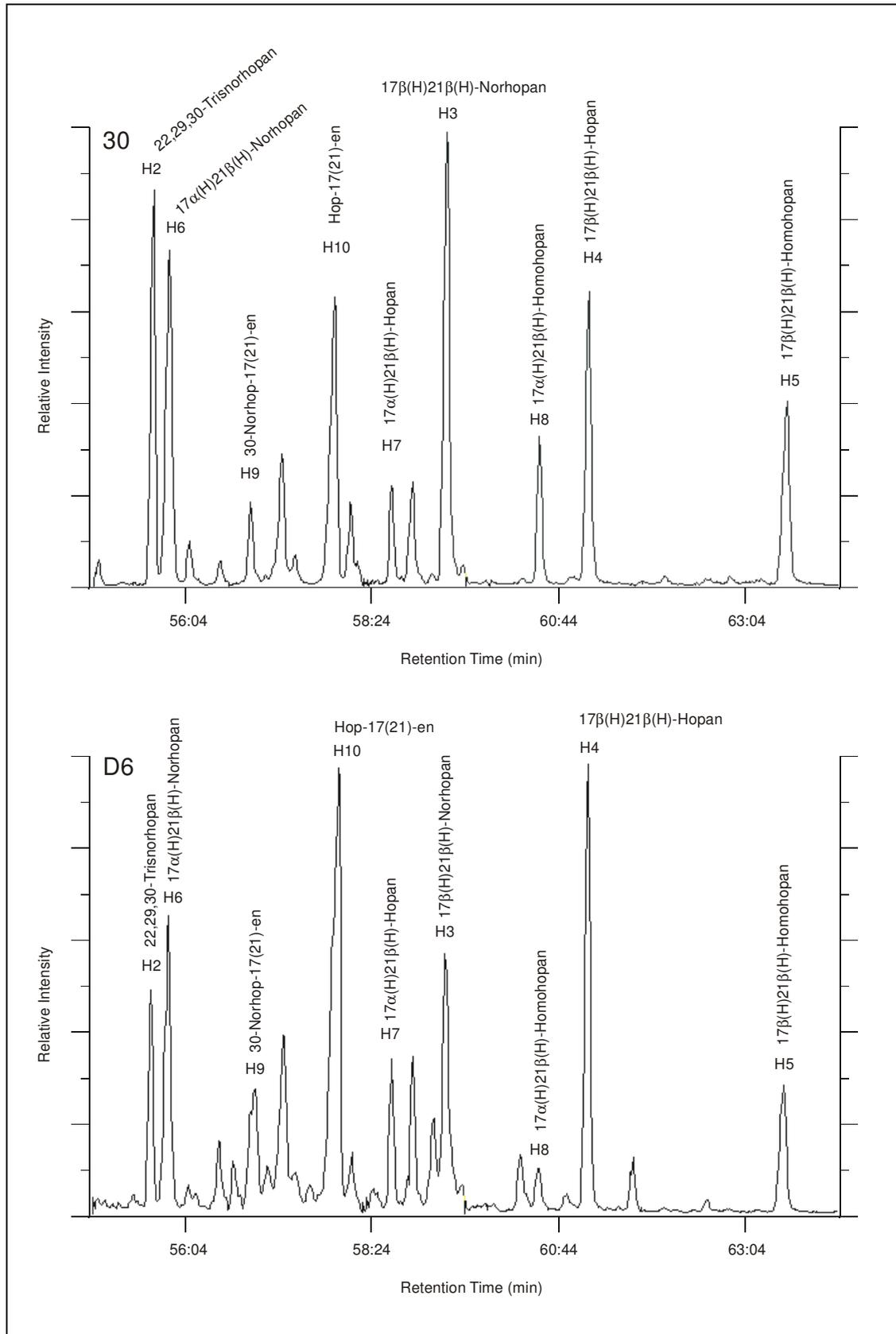


Abb. 4.2.5.5-2: Massenchromatogramm (m/z 191) der Proben 30 und D6 der Bohrung E1/96. Die Abkürzungen (H1-10) beziehen sich auf Tabelle 4.2.5.5-1

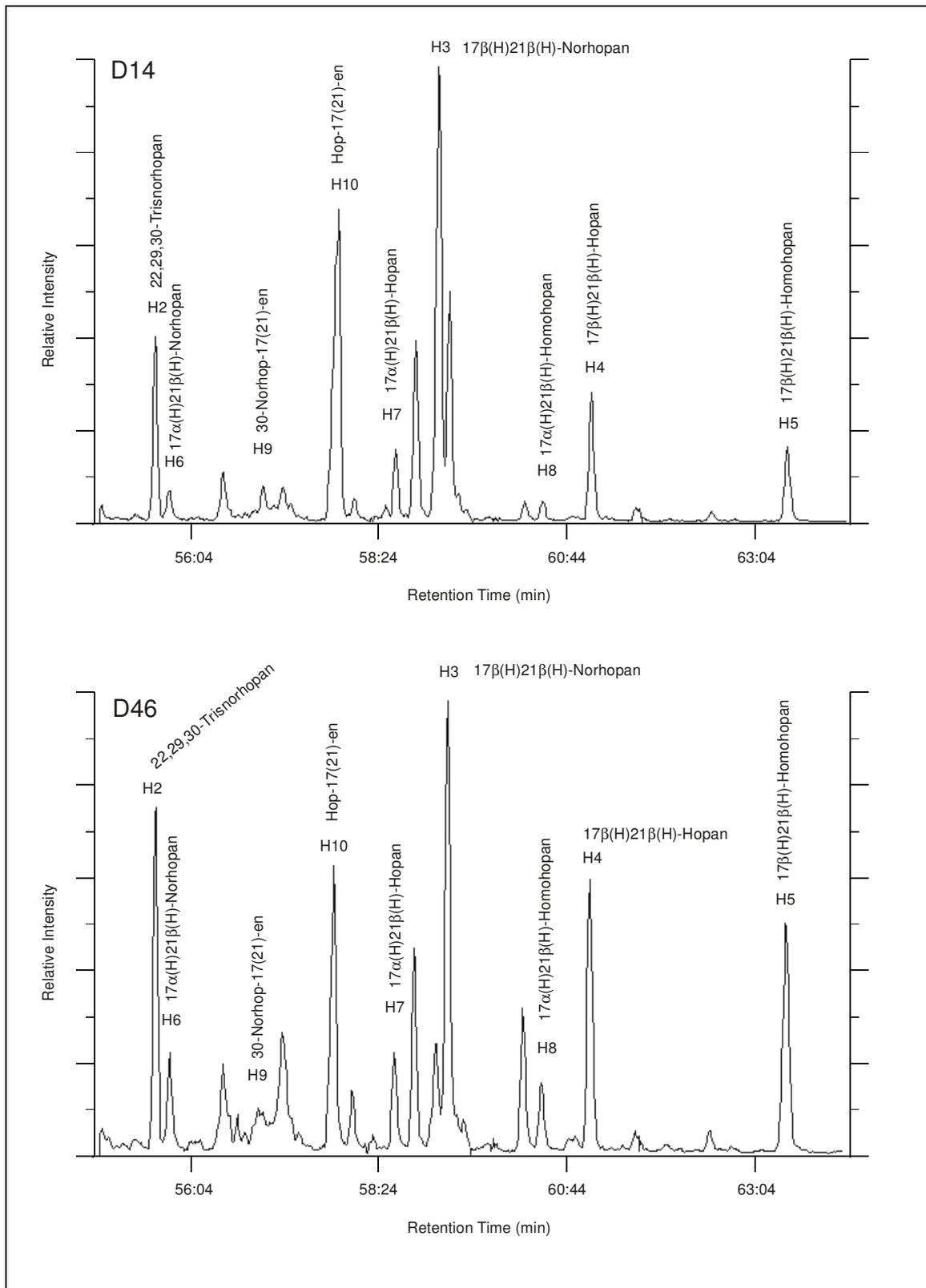
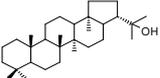
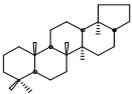
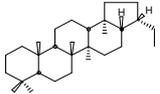
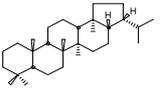
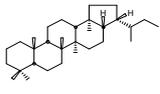
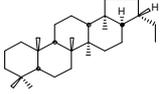
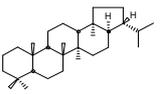
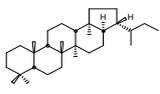
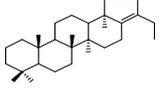
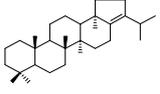


Abb. 4.2.5.5-3: Massenchromatogramm (m/z 191) der Proben D14 und D46 der Bohrung E1/96. Die Abkürzungen (H1-10) beziehen sich auf Tabelle 4.2.5.5-1

Tabelle 4.2.5.5-1:

Hopanoide: identifizierte
Biomarker in der Fraktion der
gesättigten Kohlenwasserstoffe
(Bohrung E1/96)

Peak	Struktur	Biomarker
H-1		Diplopterol
H-2		22,29,30-Trisnorhopan
H-3		17β(H), 21β(H)-30-Norhopan
H-4		17β(H), 21β(H)-Hopan
H-5		17β(H), 21β(H)-Homohopan
H-6		17α(H), 21β(H)-30-Norhopan
H-7		17α(H), 21β(H)-Hopan
H-8		17α(H), 21β(H)-Homohopan
H-9		30-Norhop-17(21)-en
H-10		Hop-17(21)-en

Tabelle

4.2.5.5-2: Konzentrationen der Hopanoide in der Kohlenwasserstofffraktion ausgewählter Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	22,29,30-Trisnorhopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	17 β (H), 21 β (H), 30- Norhopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	17 β (H), 21 β (H)-Hopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	17 β (H), 21 β (H)- Homohopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	Σ $\beta\beta$ -Hopane [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	17 α (H), 21 β (H), 30- Norhopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	17 α (H), 21 β (H)-Hopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	17 α (H), 21 β (H)- Homohopan [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	Σ $\alpha\beta$ -Hopane [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	Σ Hopane [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	30-Norhop-17(21)-en [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	Hop-17(21)-en [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	Σ Hop-17(21)-ene [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta)$ [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]	Diplopterol [$\mu\text{g} / \text{g C}_{\text{org}}$]
E1/30	19,43	6	18	5	10	39	17	3	3	23	63	7	50	57	0,6	-
E1/33	20,73	4	10	2	5	21	8	1	1	10	31	10	72	81	0,7	-
E1/34	21,43	4	10	3	6	24	6	3	1	10	34	6	45	51	0,7	89
E1/43	24,63	5	11	3	6	25	13	2	2	17	42	12	70	81	0,6	-
E1/44	24,88	4	11	2	5	22	12	1	2	15	36	0	56	56	0,6	-
E1/46	25,63	7	23	4	11	46	9	10	3	22	68	19	133	152	0,7	56
E1/49	26,68	4	16	6	8	34	18	11	4	33	66	17	72	89	0,7	7
E1/51	27,10	8	21	6	13	49	32	10	9	51	99	43	127	170	0,5	41
E1/57	29,93	7	20	6	12	45	10	4	2	15	60	17	164	181	0,7	68
E1/D 06	30,80	4	9	6	6	25	8	2	2	11	36	14	82	96	0,7	56
E1/D 07	30,83	3	9	6	5	22	7	1	1	9	32	8	43	51	0,7	-
E1/D 08	30,85	10	21	15	16	62	14	2	2	18	80	14	95	109	0,8	82
E1/D 14	30,99	5	14	4	7	31	4	0	1	5	36	4	114	118	0,9	-
E1/D 23	31,22	3	11	2	4	20	9	4	5	18	38	7	96	103	0,6	-
E1/D 24	31,25	5	18	8	9	39	17	1	2	21	60	16	141	157	0,7	-
E1/D 25	31,28	12	23	10	13	58	22	2	4	28	87	22	137	158	0,7	-
E1/D 26	31,30	4	12	6	5	27	7	3	1	10	37	7	45	53	0,7	102
E1/D 27	31,32	6	19	12	9	46	12	2	2	16	62	15	82	96	0,7	-
E1/D 28	31,34	2	7	5	4	18	4	0	1	5	23	2	29	31	0,8	71
E1/D 34	31,58	3	4	2	2	12	4	0	0	4	16	0	26	26	0,7	-
E1/D 41	31,78	5	4	3	7	19	7	0	1	8	27	5	43	49	0,7	-
E1/D 42	31,81	5	15	5	11	36	8	1	1	11	46	8	74	82	0,8	68
E1/D 43	31,84	8	5	4	10	26	8	1	1	10	36	4	81	86	0,7	-
E1/D 44	31,86	8	12	4	9	33	8	1	1	11	44	3	52	55	0,8	63
E1/D 45	31,88	4	2	4	8	18	4	1	1	7	25	11	77	88	0,7	-
E1/D 46	31,91	4	10	3	10	27	4	0	1	5	33	4	36	40	0,8	-

4.2.5.6 Oleanan-, Ursan-, Lupan-Derivate

In der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden neben Triterpenoiden vom Ursan-Typ (Urs-12-en) und vom Lupan-Typ (Des-A-Lupan) folgende tetra- und pentazyklische Triterpenoide des Oleanan-Typs nachgewiesen (Logan & Eglinton, 1994; Philp, 1985; Rullkötter *et al.*, 1994; ten Haven *et al.*, 1992):

- Des-A-Olean-12-en
- Des-A-Olean-13(18)-en
- Olean-12-en
- Olean-13(18)-en

In der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Abb. 4.2.5.6-3 und 4.2.5.6-4) wurden folgende tetra- und pentazyklische Triterpenoide des Oleanan- und des Ursan-Typs nachgewiesen (LaFlamme & Hites, 1979; Spyckerelle *et al.*, 1977; Wakeham *et al.*, 1980; Wolff *et al.*, 1989):

- 2,2,4a,9-Tetramethyl-octahydrochrysene
- 3,3,7-Trimethyl-tetrahydrochrysene
- 24,25-Dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraene
- 2,2,4a,9- Tetramethyl-octahydropicen
- 2,2,9-Trimethyl-tetrahydropicene
- 1,2,4a,9-Tetramethyl-octahydrochrysen
- 3,4,7-Trimethyl-tertrahydrochrysen
- 24,25-Dinorursa-1,3,5(10),12-tetraen
- 1,2,4a,9-Tetramethyl-octahydropicen
- 1,2,9-Trimethyl-tetrahydropicen

Die Strukturen der identifizierten Biomarker finden sich in Tabelle 4.2.5.6-2 und 4.2.5.6-3. In der Fraktion der derivatisierten Gesamtextrakte wurde das Triterpenoid β -Amyrin gefunden. Triterpenoide vom Oleanan-, vom Ursan- und vom Lupan-Typ gelten als Biomarker für Angiospermen (Karrer *et al.*, 1977; SukhDev, 1989). Sie bilden einen wichtigen Bestandteil von Holz, Wurzeln und Rinde (Karrer *et al.*, 1977). β -Amyrin stellt eine mögliche Vorläufersubstanz der genannten Triterpenoide dar. Bemü-

hungen die Zusammensetzung der Triterpenoide für eine chemotaxonomische Klassifizierung von Angiospermen zu verwenden, blieben bisher erfolglos (Gülz *et al.*, 1992; Karrer *et al.*, 1977).

Es lässt sich eine Tendenz zu höheren Konzentrationen an Triterpenoiden vom Oleanan- und Ursan-Typ mit zunehmender Hopanoid-Konzentration feststellen (siehe Abb. 4.2.5.6-2). Diese Beobachtung deutet auf den Eintrag bakterieller Biomasse zusammen mit organischem Detritus höherer Landpflanzen. Diese Interpretation stimmt mit Ergebnissen von Zink und Püttmann (1994) überein, die erhöhte Hopanoid-Konzentrationen in turbiditischen Sequenzen der Sedimente des Eckfelder Maeres feststellen konnten. Eine weitere positive Korrelation zeigt sich zwischen der Konzentration der von Angiospermen stammenden Triterpenoide und den HI-Werten (Abb. 4.2.5.6-1).

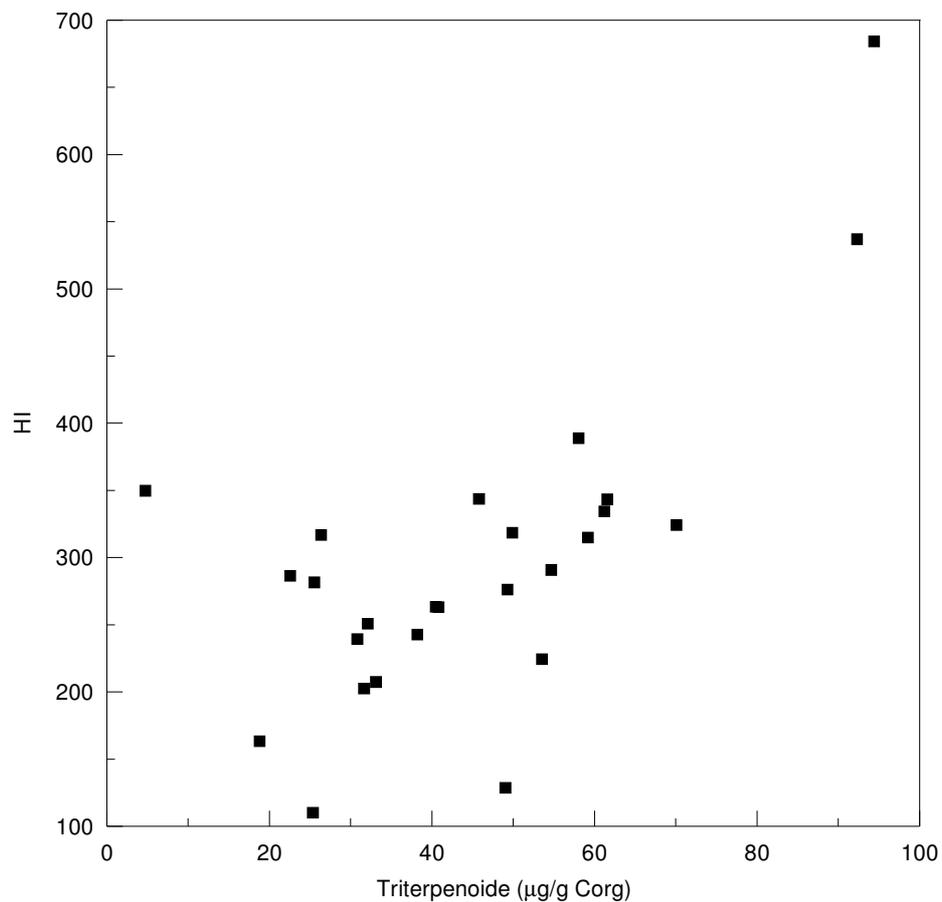


Abb. 4.2.5.6-1: Triterpenoidkonzentrationen vs. HI der Bohrung E1/96

Diese Korrelation weist darauf hin, dass hohe HI-Werte wenigstens zum Teil durch den Eintrag von lipidreichen Wachsen von Landpflanzen, z.B. von Blattwachsen, in den See bedingt sind. Die positive Korrelation zwischen Biomarkern für Landpflanzen (Di- und Triterpenoiden) und der Summe der Volumenanteile der Cutinit-, der Sporinit- und der Resinit Mazerale an den gesamten Mazeralen (Bullwinkel & Riegel, 2000; Bullwinkel & Riegel, 2001) unterstützt diese Interpretation.

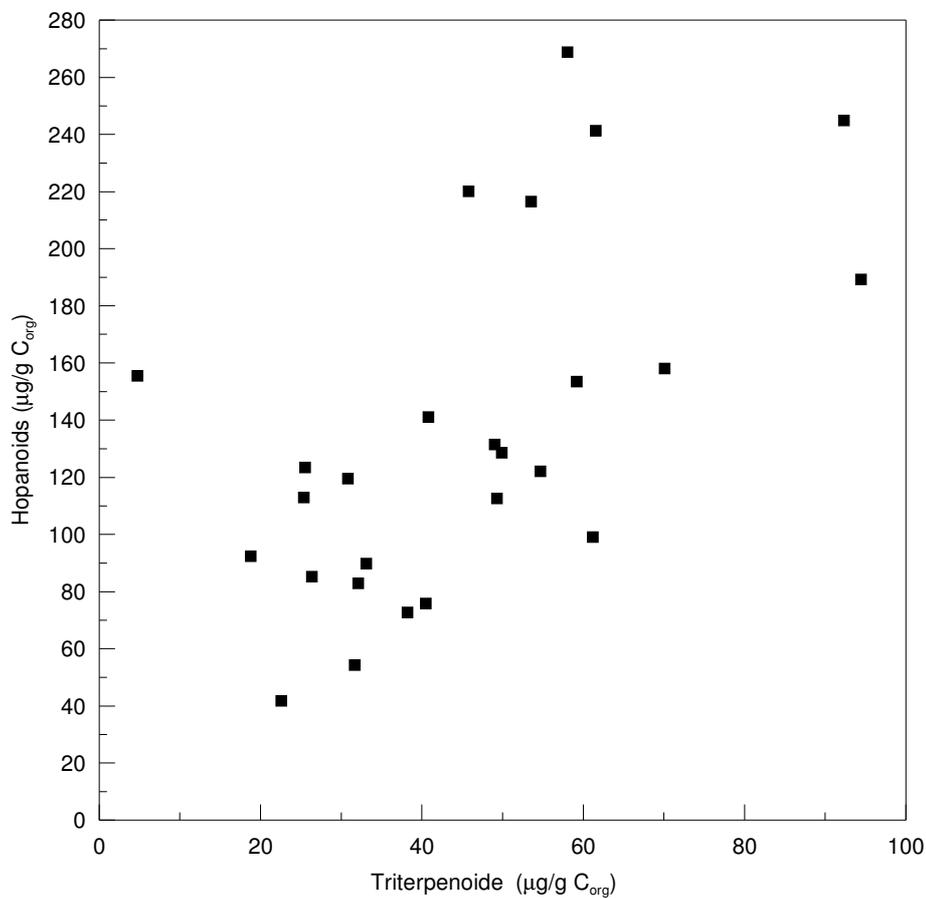


Abb. 4.2.5.6-2: Triterpenoidkonzentrationen vs. Hopanoidkonzentration der Bohrung E1/96

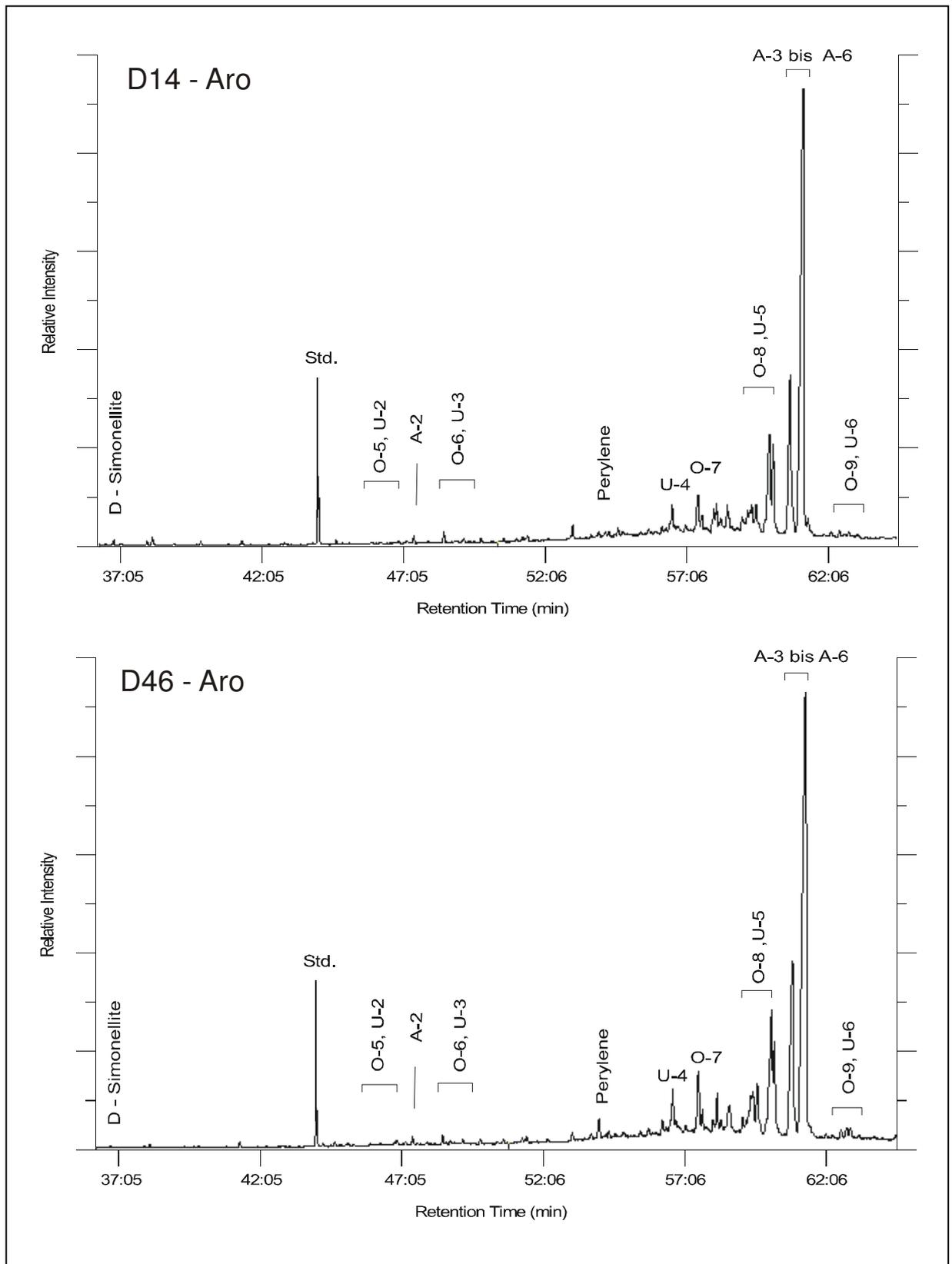


Abb. 4.2.5.6-3: Gaschromatogramm der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Proben D14 und D46 (Bohrung E1/96). Die Abkürzungen beziehen sich auf Tabellen 4.2.5.6-2+3 sowie 4.2.5.7-1.

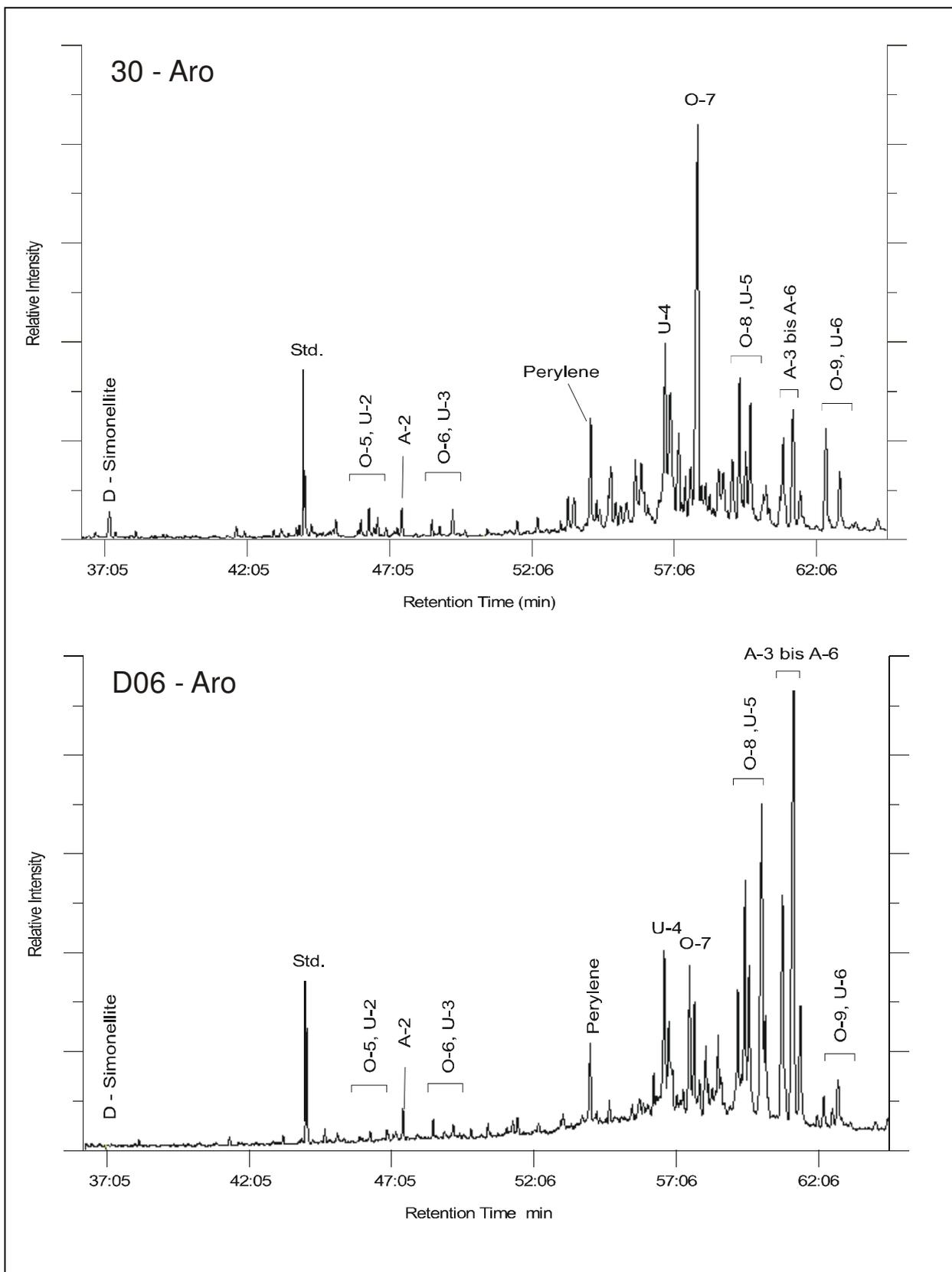


Abb. 4.2.5.6-4: Gaschromatogramm der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Proben 30 und D6 (Bohrung E1/96). Die Abkürzungen beziehen sich auf Tabellen 4.2.5.6-2+3 sowie 4.2.5.7-1.

Tabelle 4.2.5.6-1: Konzentrationen der Oleanan-Derivate, Ursan-Derivate, der Arborene und von β -Amyrin und Arborinon in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	Oleanane + Ursane ($\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$)	β -Amyrin ($\mu\text{g/g Corg}$)	Arborene ($\mu\text{g/g Corg}$)	Arborinon ($\mu\text{g/g Corg}$)
E1/30	19,43	108	-	16	-
E1/33	20,73	46	-	26	-
E1/34	21,43	61	n.d.	69	14
E1/43	24,63	84	-	45	-
E1/44	24,88	47	-	19	-
E1/46	25,63	131	n.d.	9	81
E1/49	26,68	52	n.d.	6	59
E1/51	27,10	125	n.d.	12	72
E1/57	29,93	108	n.d.	5	3
E1/D 06	30,80	80	n.d.	27	34
E1/D 07	30,83	66	-	44	-
E1/D 08	30,85	106	22	185	36
E1/D 14	30,99	93	-	168	-
E1/D 23	31,22	73	-	81	-
E1/D 24	31,25	79	-	64	-
E1/D 25	31,28	142	-	173	-
E1/D 26	31,30	69	14	116	44
E1/D 27	31,32	106	-	133	-
E1/D 28	31,34	72	5	173	n.d
E1/D 34	31,58	39	-	101	-
E1/D 41	31,78	65	-	161	-
E1/D 42	31,81	116	22	149	n.d
E1/D 43	31,84	91	-	203	-
E1/D 44	31,86	126	14	157	n.d
E1/D 45	31,88	80	-	184	-
E1/D 46	31,91	71	-	165	-

Tabelle 4.2.5.6-2: Lupan- und Ursan-Derivate: identifizierte Biomarker in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96

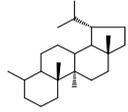
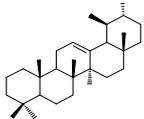
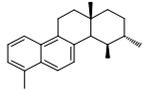
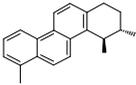
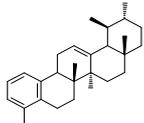
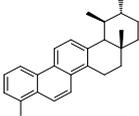
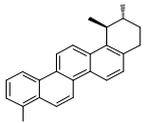
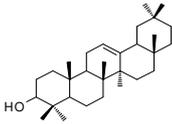
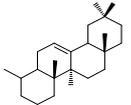
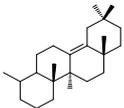
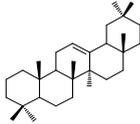
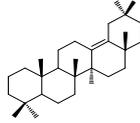
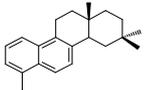
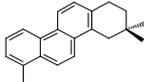
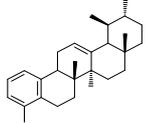
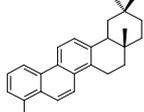
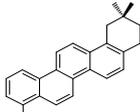
Peak	Struktur	Biomarker
L		Des-A-lupan
U-1		Urs-12-en
U-2		1,2,4a,9-Tetramethyl-octahydrochrysen
U-3		3,4,7-Trimethyl-teretrahydrochrysen
U-4		24,25-Dinorursa-1,3,5(10),12-tetraen
U-5		1,2,4a,9-Tetramethyl-octahydropicen
U-6		1,2,9-Trimethyl-tetrahydropicen

Tabelle 4.2.5.6-3: β -Amyrin und Oleanan-Derivate: identifizierte Biomarker in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96

Peak	Struktur	Biomarker
O		β -Amyrin
O-1		Des-A-Olean-12-en
O-2		Des-A-olean-13(18)-en
O-3		Olean-12-en
O-4		Olean-13(18)-en
O-5		2,2,4a,9-Tetramethyl-octahydrochrysene
O-6		3,3,7-Trimethyl-tetrahydrochrysene
O-7		24,25-Dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraene
O-8		2,2,4a,9-Tetramethyl-octahydronicene
O-9		2,2,9-Trimethyl-tetrahydropicene

4.2.5.7 Arborane

Arborinon (Arbor-9(11)-en-3-on) wurde in der Fraktion der derivatisierten Gesamtextrakte ausgewählter Proben in unterschiedlichen Mengen nachgewiesen. In der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe konnte Des-A-Arbora-9(11)-en quantitativ erfasst werden. Die überwiegende Zahl der Biomarker mit der Struktur des Arboran-Typs wurde in der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe gefunden (Tab. 4.2.5.7-1):

- Des-A-Arbora-5,7,9-trien
- 24,25-Dinorarbora-1,3,5,7,9,11-hexaen
- 24,25-Dinorarbora-3,5,7,9-tetraen
- 24,25-Dinorarbora-1,3,5,7,9-pentaen
- 24,25-Dinorarbora-5,7,9-trien

Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Arboren-Konzentrationen sind an der Basis des beprobten Profils am höchsten und zeigen eine abnehmende Tendenz bis zu einer Tiefe von 30 m. Im gleichen Tiefenbereich zeigen die Methylsterengehalte eine ansteigende Tendenz (Abb. 4.2.5.7-1 + 2). Die hohen Konzentrationen der Arboran-Derivate finden sich darüber hinaus in einem Tiefenbereich, der durch verstärktes Vorkommen von Diatomeenresten charakterisiert ist.

Umstritten sind die biologischen Vorläufer der Biomarker vom Arboran-Typ (Hauke *et al.*, 1995; Hauke *et al.*, 1992a; Hauke *et al.*, 1992b; Vliex *et al.*, 1994). Arboranderivate werden während der frühen Diagenese aus Isoarborinol oder Arborinon gebildet (Jaffe & Hausmann, 1995). Isoarborinol wurde in verschiedenen Familien höherer Landpflanzen nachgewiesen (Hemmers *et al.*, 1989; Ohmoto *et al.*, 1970), jedoch wird fossiles Isoarborinol auch auf bislang unbekannte aerobe Bakterien bzw. auf Algen zurückgeführt (Hauke *et al.*, 1992b; Jaffe & Hausmann, 1995). Vergleichbar niedrige $\delta^{13}\text{C}$ Werte von monoaromatischen Arborenen und Benzohopanen, die durch komponentenspezifische Kohlenstoffisotopenanalysen ermittelt wurden, deuten auf einen Ursprung aus Bakterien (Hauke *et al.*, 1992b). Die verstärkte Ansammlung von Diatomeenresten im Tiefenbereich mit hohen Arboran-Konzentrationen, deutet auf einen biologischen Vorläufer der Arborane, der ähnliche Umweltbedingungen favorisiert wie die nachgewiesene Diatomeengattung *Meliosira sp.*

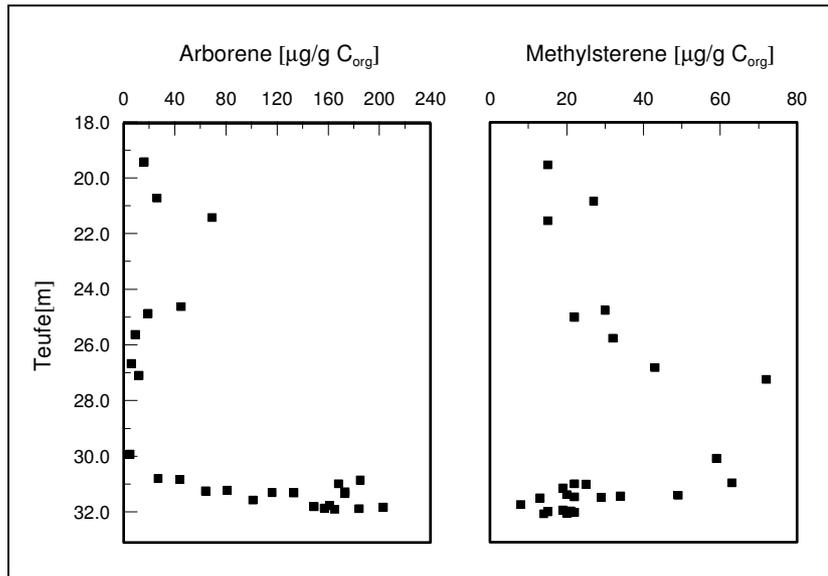


Abb. 4.2.5.7-1: Arbores- und Methylsterenkonzentrationen im Teufenprofil der Bohrung E1/96

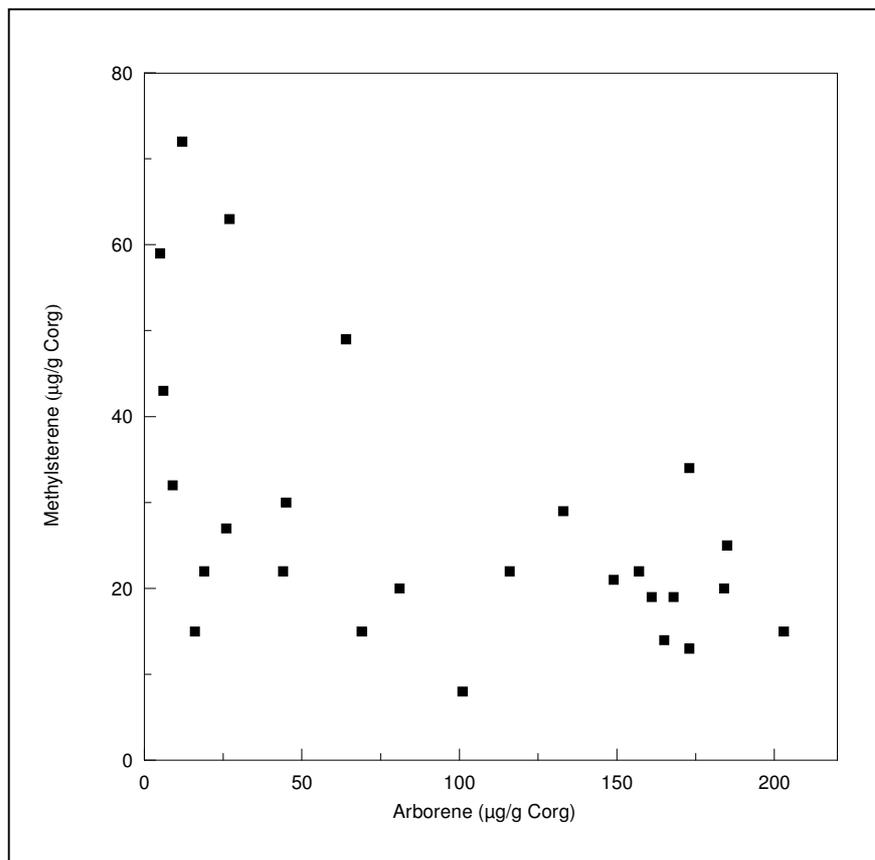
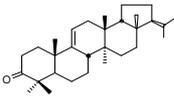
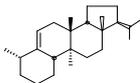
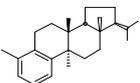
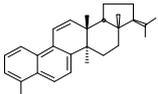
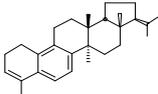
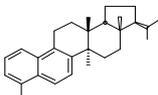
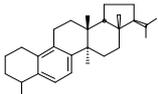


Abb. 4.2.5.7-2: Methylsterenkonzentrationen vs. Arboreskonzentrationen der Bohrung E1/96)

Tabelle 4.2.5.7-1: Arborane: identifizierte Biomarker in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96

Peak	Struktur	Biomarker
A		Arborinon Arbor-9(11)-en-3-one
A-1		Des-A-Arbora-9(11)-en
A-2		Des-A-Arbora-5,7,9-trien
A-3		24,25-Dinorarbora-1,3,5,7,9,11-hexaen
A-4		24,25-Dinorarbora-3,5,7,9-tetraen
A-5		24,25-Dinorarbora-1,3,5,7,9-pentaen
A-6		24,25-Dinorarbora-5,7,9-trien

4.2.5.8 Diterpenoide

Diterpenoide konnten nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (Tab. 4.2.5.8-1). Simonellit, Isonorpimaran, α -Phyllocladan und β -Kauran wurden identifiziert und quantifiziert. Simonellit (Abb. 4.2.5.8-1), ein aromatisches Diterpenoid des Abietan-Typs, ist Bestandteil rezenter Gymnospermen z.B. der Familien Pinaceae, Taxodiaceae und Cupressaceae (Otto *et al.*, 1997). Diterpenoide des Phyllocladan-Typs kommen rezent in den Familien Podocarpaceae, Taxodiaceae, Araucariaceae und Cupressaceae vor (Otto *et al.*, 1997). Über 100 Diterpenoide des Pimaran- und Isopimarantyps wurden in rezenten Arten der Familien Pinaceae, Taxodiaceae,

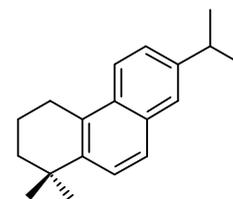


Abb. 4.2.5.8-1: Simonellit (Molekülstruktur)

Tabelle 4.2.5.8-1: Konzentrationen gesättigter und aromatischer Diterpenoide in ausgewählten Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	Isonorpimaran ($\mu\text{g/g Corg}$)	α -Phyllocladan ($\mu\text{g/g Corg}$)	β -Kauran ($\mu\text{g/g Corg}$)	Σ gesättigte Diterpenoide ($\mu\text{g/g Corg}$)	Simonellit ($\mu\text{g/g Corg}$)
E1/30	19,43	0,44	0,08	0,96	1,48	0,09
E1/33	20,73	0,20	0,15	0,78	1,12	0,01
E1/34	21,43	0,23	0,07	0,52	0,83	0,14
E1/43	24,63	0,33	0,03	0,57	0,93	0,02
E1/44	24,88	0,21	0,31	0,53	1,05	0,13
E1/46	25,63	0,35	0,13	0,57	1,06	n.d.
E1/49	26,68	0,33	0,00	0,27	0,60	0,10
E1/51	27,10	0,51	0,25	1,90	2,67	0,01
E1/57	29,93	0,27	0,00	0,82	1,10	0,01
E1/D 06	30,80	0,30	0,02	0,50	0,82	0,01
E1/D 07	30,83	0,22	0,11	0,36	0,69	0,02
E1/D 08	30,85	0,66	0,10	1,52	2,28	0,02
E1/D 14	30,99	0,19	0,13	0,74	1,06	0,01
E1/D 23	31,22	0,17	0,36	0,44	0,97	0,27
E1/D 24	31,25	0,33	0,02	0,84	1,19	0,01
E1/D 25	31,28	0,06	1,36	1,29	2,71	0,19
E1/D 26	31,30	0,23	0,02	0,51	0,76	0,04
E1/D 27	31,32	0,46	0,88	1,17	2,51	0,34
E1/D 28	31,34	0,21	0,54	0,43	1,17	0,24
E1/D 34	31,58	0,04	0,07	0,44	0,55	0,05
E1/D 41	31,78	0,16	0,08	0,65	0,88	0,04
E1/D 42	31,81	0,20	0,09	0,69	0,98	0,21
E1/D 43	31,84	0,26	1,08	1,04	2,38	0,75
E1/D 44	31,86	0,39	0,49	1,19	2,07	0,34
E1/D 45	31,88	0,18	0,15	0,91	1,25	0,55
E1/D 46	31,91	0,12	0,36	0,85	1,33	0,10

Cupressaceae und Araucariaceae nachgewiesen (SukhDev, 1989). Eine taxonomische Differenzierung verschiedener Koniferenfamilien ist meist nicht möglich. Die sehr geringen Diterpenoidkonzentrationen belegen das seltene Auftreten von Gymnospermen in der Umgebung des Eckfelder Maares.

4.2.5.9 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

In der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde Perylen (Abb. 4.2.5.9-1) in Konzentrationen von 1,5 – 12,0 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ nachgewiesen (Tab. 4.2.5.9-1). Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen nicht durch Biosynthese, sondern durch diagenetische Prozesse (Meyers & Ishiwatari, 1993). Perylen wurde bislang in verschiedenen marinen und lakustrinen Sedimenten gefunden, in höheren Konzentrationen wurde es allerdings ausschließlich in anoxischen Sedimenten nachgewiesen. Es wird vermutet das Perylen durch diagenetische Prozesse unter anoxischen Bedingungen *in situ* gebildet wird (Silliman *et al.*, 1998). Als Vorläufersubstanz wird sowohl allochthones organisches Material höherer Landpflanzen (Kawamura & Ishiwatari, 1985; Lipiatou *et al.*, 1996) als auch aquatisches organisches Algenmaterial diskutiert (Silliman *et al.*, 1996; Wakeham *et al.*, 1980). Untersuchungen an Sedimenten des Baikalsees von Soma *et al.* (1996) ergaben eine Korrelation zwischen Perylen- und Chlorophyll-a Konzentrationen, während Kawamura und Ishiwatari (1985) eine negative Korrelation zwischen der Perylenkonzentration und der Primärproduktivität in vier japanischen Seen beschreiben. Die Eignung von Perylen als Biomarker erscheint bei der Vielzahl der potentiellen Vorläufersubstanzen fragwürdig.

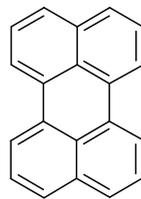


Abb. 4.2.5.9-1: Perylen (Molekülstruktur)

Tabelle 4.2.5.9-1: Konzentration von Perylen in der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählter Proben der Bohrung E1/96

Probe	Teufe [Mittelwert]	Perylen ($\mu\text{g/g Corg}$)
E1/30	19,43	5,8
E1/33	20,73	2,6
E1/34	21,43	7,9
E1/43	24,63	12,0
E1/44	24,88	3,0
E1/46	25,63	6,8
E1/49	26,68	3,9
E1/51	27,10	4,7
E1/57	29,93	6,3
E1/D 06	30,80	2,9
E1/D 07	30,83	3,3
E1/D 08	30,85	3,4
E1/D 14	30,99	1,7
E1/D 23	31,22	3,4
E1/D 24	31,25	2,0
E1/D 25	31,28	6,0
E1/D 26	31,30	1,7
E1/D 27	31,32	5,5
E1/D 28	31,34	1,5
E1/D 34	31,58	2,4
E1/D 41	31,78	3,0
E1/D 42	31,81	4,7
E1/D 43	31,84	5,8
E1/D 44	31,86	4,5
E1/D 45	31,88	4,1
E1/D 46	31,91	3,6

4.3 Diatomeen

Die Sauerstoffsotopie des Diatomeengehäuses wird von der Sauerstoffsotopie und der Temperatur des Wassers, in welchem die Diatomeen leben bestimmt. Die Untersuchung der Sauerstoffsotopie von Diatomeen aus rezenten Sedimenten ermöglicht die Bestimmung des Fraktionierungskoeffizienten, da Wassertemperatur und Isotopie des Wassers bekannt sind. Folgende Beziehung zwischen der Sauerstoffsotopenfraktionierung und der Wassertemperatur wurde von Juillet-Leclerc & Labeyrie (1987) ermittelt:

$$10^3 \ln \alpha (\text{Diatomeen} - \text{H}_2\text{O}) = 3,26 * 10^6 / T^2 + 0,45$$

Die Wassertemperatur lässt sich also berechnen, wenn die $\delta^{18}\text{O}$ Werte von Diatomeen und Wasser bekannt sind:

$$T[^\circ\text{C}] \approx \sqrt{\frac{10^6 * 3,26}{\delta^{18}\text{O}_{\text{Diatomeen}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} - 0,45}} - 273,15$$

Die Isotopie des Wassers lässt sich entsprechend aus der Wassertemperatur und der Isotopie der Diatomeen ableiten:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Diatomeen}} - \frac{3,26 * 10^6}{T[\text{K}]^2} + 0,45$$

Experimentelle Laboruntersuchungen an Diatomeenkulturen von Brandriss et al. (1998) ergaben eine geringere Fraktionierung:

$$10^3 \ln \alpha (\text{Diatomeen} - \text{H}_2\text{O}) = 15,56 * 10^6 T^2 + 0,45$$

Die Ergebnisse der Sauerstoffisotopenanalyse stammen aus der Arbeit von Sabel (1999). Die Diatomeengehäuse wurden alle nach der gleichen Methode aus dem Sediment aufkonzentriert und gereinigt (siehe 3.2.3). Allerdings wurde auf eine schrittweise Fluorination verzichtet, u.a. aufgrund der geringen Mengen an gewonnenem reinem Diatomeenmaterial. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, dass die absoluten $\delta^{18}\text{O}$ Werte durch Austausch der Hydroxylgruppen in der äußersten Schicht der Diatomeen zu leichteren Werten verschoben wurden. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.3-1.

Setzt man den mittleren $\delta^{18}\text{O}$ Wert der Diatomeen von 35,2 ‰ vs. SMOW in die Formel von Juillet-Leclerc & Labeyrie (1987) ein, so ergibt sich unter der Annahme einer Wassertemperatur von 13°C bis 25°C eine Isotopie des Wassers von -5 bis -2 ‰. Um ähnlich realistische Temperaturen mit der Formel von Brandriss (1998) zu erhalten müsste die Isotopie des Wassers +2 bis +4 ‰ betragen haben.

Betrachtet man die Schwankungen der Sauerstoffisotopien der 11 untersuchten Diatomeengehäuse und geht man von einer realistischen Wassertemperatur im Bereich des Epilimnions von 25°C aus, so ergeben sich, je nach Isotopie der Diatomeen, $\delta^{18}\text{O}$ Werte des Wassers von -1 bis -3 ‰ SMOW (siehe Abb.4.3-1). Lag die Wassertemperatur jedoch nur bei 15°C so liegen die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ Werte des Seewassers bei -4 bis -5 ‰ SMOW (Juillet-Leclerc & Labeyrie, 1987).

Eine vergleichende Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Diatomeen und der Siderite findet sich in Kapitel 5.

Tabelle 4.3-1: Sauerstoffisotopien von Diatomeen der Bohrung E1 (aus Sabel, 1999)

Probe	Teufe [Mittelwert]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰SMOW]
E1/Dia1	28,54	34,4
E1/Dia2	28,68	35,6
E1/Dia3	28,85	34,7
E1/Dia5	29,01	34,8
E1/55	29,53	34,6
E1/56	29,73	35,8
E1/D01	30,68	35,6
E1/D12	30,94	35,1
E1/D13	30,96	35,5
E1/D17	31,08	35,6
E1/D34	31,58	35,9

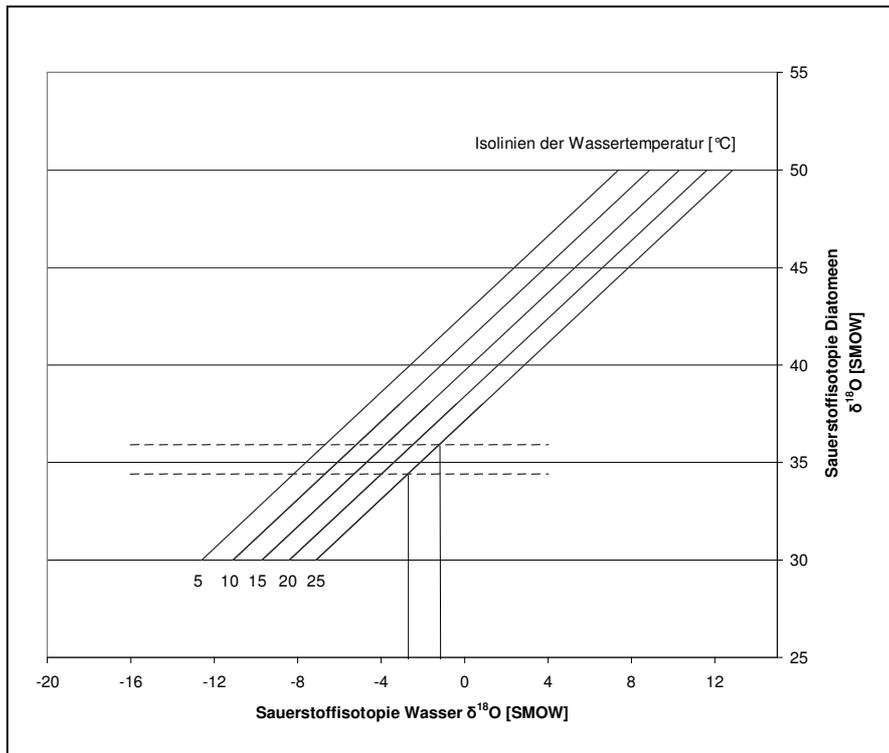


Abb. 4.3-1: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur, Isotopie des Wassers und Isotopie der Diatomeengehäuse nach Juillet Leclerc (1987). Die gestrichelten waagerechten Linien stellen die maximale und minimale Sauerstoffisotopie der Diatomeen dar. Der Schnittpunkt mit der Isolinie der angenommenen Wassertemperatur (Beispiel 25°C) ergibt die entsprechende Isotopie des Wassers.

5 Zusammenfassung

Herkunft des organischen Materials

Aus den Untersuchungen des organischen Materials lässt sich insgesamt ein wesentlich vom Eintrag höherer Landpflanzen geprägter Ablagerungsraum ableiten. Von entscheidender Bedeutung bei der Interpretation der Daten ist die Berücksichtigung unterschiedlicher Parameter, da die Auswertung einzelner Proxys möglicherweise zu Fehlinterpretationen führen kann. So kann beispielsweise die Kohlenstoffisotopie des organischen Materials durch die Aktivität methanogener Bakterien unter anoxischen Bedingungen sowie durch im See stattfindende Recyclingprozesse modifiziert werden. Unter Umständen spiegelt die Isotopie des abgelagerten organischen Materials dann nicht mehr die Kohlenstoffisotopie der Organismen wider, von denen das organische Material ursprünglich stammt. Sowohl die Ergebnisse der Elementaranalytik (C/N) als auch die $\delta^{13}\text{C}$ Werte sprechen für einen stark von Landpflanzen dominierten organischen Anteil des Sediments. Die im Vergleich zu den analysierten fossilen Holzresten niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ Werte des organischen Anteils am Sediment werden durch einen wesentlichen Anteil an kutikularen Blattwachsen erklärt. Rock-Eval-Pyrolysen ergaben HI-Werte, die ebenfalls auf einen hohen Anteil kutikularer Blattwachse am eingetragenen organischen Material hinweisen. Diese Interpretation wird durch die positive Korrelation zwischen HI-Werten und der Summe der Triterpenoide vom Oleanan-, Ursan- und Lupantyp gestützt. Nicht hopanoide Triterpenoide vom Oleanan-, Ursan- und Lupantyp gelten als Biomarker für Angiospermen. Die molekulare Zusammensetzung der Lipide liefert weitere Belege für einen stark durch terrigenen Einfluss geprägten organischen Anteil am Sediment. Die klare Dominanz langkettiger *n*-Alkane sowie von Molekülen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen deutet auf Blattwachse höherer Landpflanzen hin. Ergänzende Hinweise liefert die Zusammensetzung der *n*-Fettsäuren, welche ebenfalls durch die Dominanz langkettiger Moleküle, allerdings mit einer Bevorzugung der Kohlenstoffketten mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen gekennzeichnet ist. Auch diese Zusammensetzung spricht für einen hohen Anteil kutikularer Blattwachse am abgelagerten organischen Material. Der oberhalb von 26 m Tiefe einsetzende schwache Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ Werten sowie zu geringeren C/N Verhältnissen deutet auf eine Zunahme des von Algen stammenden Anteils am organischen Material des Sedimentes hin. Diese Interpretation stimmt mit der von Bullwinkel und Riedel (2001) beo-

bachteten kontinuierlichen Zunahme von Algenanteilen in Dünnschliffen im entsprechenden Teufenbereich der sedimentären Abfolge überein.

Isotopie des meteorischen Wassers und Wassertemperaturen

Sowohl die $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite, als auch der Diatomeengehäuse werden durch die Sauerstoffisotopie des Seewassers und die Wassertemperatur bestimmt. Bei bekannter Isotopie des Siderits bzw. des Diatomeengehäuses muss also entweder die Isotopie des Wassers oder die Wassertemperatur bekannt sein, um die dritte Größe berechnen zu können. Da weder die Wassertemperatur, noch die Sauerstoffisotopie des Wassers exakt bekannt sind, ist es zur Berechnung einer der beiden Größen erforderlich, die jeweils andere Größe realistisch abzuschätzen.

Die Sauerstoffisotopie des Ozeanwassers wird für das Mitteleozän mit $-1,2\text{‰}$ angegeben (Andreasson & Schmitz, 2000). Geht man von einer Wassertemperatur im Bereich des Epilimnions von 25°C aus, so ergeben sich entsprechend der Isotopie der Diatomeen $\delta^{18}\text{O}$ Werte des Wassers von -1 bis -3‰ vs. SMOW. Lag die Wassertemperatur jedoch nur bei 15°C so liegen die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ Werte des Seewassers bei -4 bis -5‰ vs. SMOW.

Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Siderite ergeben vergleichbare Ergebnisse, wenn man die relativ stabilen Werte des Profilabschnitts oberhalb einer Teufe von 20 m betrachtet. Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte liegen in diesem Abschnitt im Bereich von -2 bis 4‰ . Berücksichtigt man den Ort der Sideritgenese an der Sediment-Wassergrenze, so muss von einer geringeren Wassertemperatur bei der Bildung des Siderits im Vergleich zum Lebensraum der Diatomeen ausgegangen werden, da das Epilimnion stärker durch die Sonneneinstrahlung aufgeheizt wird. Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, dass keine vulkanischen Prozesse beteiligt sind, die zu einer Aufheizung des Wassers im Bereich der Sideritgenese führen. Geht man von einer Temperatur im Epilimnion von 25°C aus erscheint eine Temperatur von 20°C an der Sediment-Wassergrenze realistisch. Somit lässt sich ein Bereich von -4 bis 2‰ vs. SMOW für die Sauerstoffisotopie des Wassers berechnen. Bei einer geringeren Temperatur von 10°C ergeben die Berechnungen eine Sauerstoffisotopie des Wassers von -7 bis -1‰ .

Die berechnete Werte der Isotopie des Wassers aus den Analysen der Diatomeengehäuse liegen bei der angenommenen Temperaturdifferenz von 5°C zwischen Epilimnion und Sediment-Wassergrenze innerhalb des Bereichs, der sich aus den Ergebnissen der Sideritanalysen ergibt.

Genese von Methan

Den überzeugendsten Hinweis auf die Aktivität methanogener Bakterien liefern die Kohlenstoffisotopenverhältnisse der analysierten Siderite mit $\delta^{13}\text{C}$ Werte von 12 bis 13 ‰ im Teufenbereich oberhalb von 30,6 m. Die konstant hohen $\delta^{13}\text{C}$ Werte in diesem Bereich zeigen, dass methanogene Bakterien in erheblichem Umfang an der Umsetzung des sedimentierten organischen Materials beteiligt waren, nachdem sich dauerhaft meromiktische Bedingungen im See ausgebildet hatten.

Daneben liefern die nachgewiesenen 17 β ,21 β (H)-30-Norhopane als mögliche Biomarker für methanotrophe Organismen weitere Hinweise auf das Vorhandensein von Methan.

Danksagung

Diese Arbeit wurde angeregt und betreut von PD Dr. Achim Bechtel und Prof. Stephan Hoernes. Ihnen gilt mein besonderer Dank für Ihren Rat, ihre Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen. Ebenso bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Mineralogisch-Petrologischen Instituts der Universität Bonn für die gute Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Allen Beteiligten des Gemeinschaftsprojekts „Eckfelder Maar“ insbesondere Dr. H. Lutz vom Naturhistorischen Museum Mainz (Landessammlung für Naturkunde Rheinland-Pfalz) danke ich für die vielfältige Unterstützung.

Prof. W. Püttmann (Institut für Umweltanalytik, Universität Frankfurt) danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Analyse der Biomarker.

Dr. A. Lücke (Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Forschungszentrum Jülich) danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Kohlenstoffisotopenuntersuchungen.

Bei den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Geowissenschaften / Prospektion und Angewandte Sedimentologie der Montanuniversität Leoben möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und die Hilfsbereitschaft bei der Biomarkeranalytik herzlich bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mitteln für diese Arbeit.

Meinen Eltern danke ich für ihre vielfältige Unterstützung und meiner Frau Bernadette für ihre Geduld und Nachsicht.

Literatur

- Andreasson, F.P., Schmitz, B. (1996) Winter and summer temperature of the early middle Eocene of France from *Turitella* $\delta^{18}\text{O}$ profiles. *Geology*, 24, 1067-1070.
- Andreasson, F.P., Schmitz, B. (2000) Temperature seasonality in the early middle Eocene North Atlantic region: Evidence from stable isotope profiles of marine gastropod shells. *Geological Society of America Bulletin*, 112(4), 628-640.
- Bahrig, B. (1989) Stable isotope composition of siderite as an indicator of the paleoenvironmental history of oil shale lakes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 70, 139-151.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W. (2003) Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *International Journal Of Coal Geology*, 53, 153-180.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., Gratzer, R. (2005) Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal of the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). *Organic Geochemistry*, 36, 1498-1522.
- Bottari, F., Marsili, A., Morelli, I., Pacchiani, M. (1972) Aliphatic and triterpenoid hydrocarbons from ferns. *Phytochem.*, 11, 2519-2523.
- Bouvier, P., Rohmer, M., Benveniste, P., Ourisson, G. (1976) $\Delta^8(14)$ -Steroids in the bacterium *Methylococcus capsulatus*. *Biochemical Journal*, 159, 267-271.
- Brandriss, M.E., O'Neil, J.R., Edlund, M.B., Stoermer, E.F. (1998) Oxygen Isotope Fractionation Between Diatomaceous Silica and Water - implications and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(7), 1119-1125.

- Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., Isaacson, P.J., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Thompson, I.D., Tibbetts, P.J.C., Volkman, J.K., (1980) The origin and fate of lipids in the Japan trench. In: A.G. Douglas, J.R. Maxwell (Eds.), *Advances in Organic Chemistry* (Ed. by A.G. Douglas, J.R. Maxwell), pp. 375-392. Pergamon Press, Oxford.
- 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.
- Brocks, J.J., Summons, R.E., (2003) Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life, *Treatise on Geochemistry*, 8, pp. 63-115.
- Büchel, G. (1992) Das Kelberger Hoch. Tiefenstruktur und Geodynamik einer magnetischen Anomalie in der Eifel. *Geowiss.*, 10, 132-142.
- Büchel, G., Pirrung, B.M., (1993) Tertiary Maars of the Hocheifel Volcanic Field, Germany. In: J.F.W. Negendank, B. Zolitschka (Eds.), *Palaeolimnology of European Maar Lakes, Lecture Notes in Earth Sciences Vol.49* (Ed. by J.F.W. Negendank, B. Zolitschka), pp. 447-465. Springer, Berlin.
- Bullwinkel, V., Riegel, W. (2000) Organic matter distribution in sediments of the Eckfeld maar lake. *Terra Nostra (Alfred-Wegener-Stiftung)*, 2000/6(International maar conference, Daun), 83-85.
- Bullwinkel, V., Riegel, W. (2001) The Laminated Sediments of the Eckfeld Maar (Middle Eocene, Germany): Types of Stratification and Role of Organic Matter. *Facies*, 45, 165-176.
- Cajz, V., Goth, K., Suhr, P., (2000) Tertiäre Maare rund um den Egergraben. In: O. Neuffer, H. Lutz (Eds.), *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv, Beiheft 24, Exkursionsführer, Internationale Maar-Tagung, Daun/Vulkaneifel, August 17-27, 2000* (Ed. by O. Neuffer, H. Lutz).

- Carothers, W.W., Adami, L.H., Rosenbauer, R.J. (1988) Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2445-2450.
- Collister, J.W., Summons, R.E., Lichtfouse, E., Hayes, J.M. (1991) An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Organic Geochemistry*, 19, 265-276.
- Cranwell, P.A. (1973) Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 3, 259-265.
- Cranwell, P.A. (1977) Organic geochemistry of Camloch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology*, 20, 205-221.
- Curtis, C., Spears, D.A. (1968) The Formation of Sedimentary Iron Minerals. *Economic Geology*, 63, 257-262.
- Dalsgaard, T., Canfield, D.E., Petersen, J., Thamdrup, B., Acuna-Gonzalez, J. (2003) N₂ production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nature*(422), 606-608.
- Dannat, C. (2000) Forschungsprojekt Eckfelder Maar: Jahresbericht 1999. *Mitt. Rhein. Naturforsch. Ges.*, 21, 17-21.
- Dechen, H.v., (1886) *Geognostischer Führer zu der Vulkanreihe der Vordere-Eifel nebst einem Anhang über die vulkanischen Erscheinungen der Hohen-Eifel*, Bonn.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G. (1978) Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.

- Eglinton, G., Hamilton, R.J. (1967) Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.
- Espitalié, J., LaPorte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A. (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. franc. Pétrole*, 32, 23-42.
- Espitalié, J., Marquis, F., Barsony, I., (1984) Geochemical logging. In: K.J. Voorhees (Ed.), *Analytical Pyrolysis* (Ed. by K.J. Voorhees). Butterworths, Boston.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G. (2000) An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31, 745-749.
- Fischer, C. (1999) Grobklastika im mitteleozänen Eckfelder Maar (Südwesteifel): Sedimentologische und petrographische Analyse. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 37, 21-54.
- Fogel, M.L., Cifuentes, L.A., (1993) Isotope Fractionation during Primary Production. In: M.H. Engel, S.A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (Ed. by M.H. Engel, S.A. Macko), pp. 73-98. Plenum Press, New York.
- Frankenhäuser, H., Wilde, V. (1993a) Farne aus der mitteleozänen Maarfüllung von Eckfeld bei Manderscheid in der Eifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 31, 149-167.
- Frankenhäuser, H., Wilde, V. (1993b) Flowers from the Middle Eocene of Eckfeld (Eifel, Germany) - first results. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 49, 491-498.
- Franzen, J.L. (1993) Das biostratigraphische Alter der Fossilagerstätte Eckfelder Maar bei Manderscheid (Eifel). *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 31, 201-214.
- Franzen, J.L. (1998) Neue Primatenfunde aus Eckfeld und Messel. *Terra Nostra (Alfred-Wegener-Stiftung)*, 98/3:Geo Berlin 1998, Zusammenfassungen, Vorträge(V84).

- Freemann, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.-M., Albrecht, P. (1990) Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 343, 254-256.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C. (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312, 440-442.
- Goth, K., de Leeuw, J.W., Püttmann, W., Tegelaar, E.W. (1988) Origin of Messel Shale kerogen. *Nature*, 336(6201), 759-761.
- Groh, K., Jungbluth, J.H. (1994) Vorläufige Mitteilung zur Najadenfauna (Mollusca:Bivalvia: Unioidea) des Eckfelder Maeres (Mittel - Eozän). *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, Beiheft 16, 151-165.
- Gülz, P.-G., Müller, E., Herrmann, T. (1992) Chemical composition and surface structures of epicuticular leaf waxes from *Castanea sativa* and *Aesculus hippocastanum*. *Z. Naturforsch.*, C47, 759-761.
- Hauke, V., Adam, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Schwark, L., Vliex, M., Hagemann, H., Püttmann, W. (1995) Isoarborinol through geological times: evidence for its presence in the permian and triassic. *Organic Geochemistry*, 23(1), 91-93.
- Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.-M., Albrecht, P., Riva, A., Hopfgartner, G., Gülar, F.O., Buchs, A., Eakin, P.A. (1992a) Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part II. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2595-3602.
- Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.-M., Albrecht, P., Schwark, L., Keely, B., Peakman, T. (1992b) Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part I. *Tetrahedron*, 48, 3915-3924.
- Hayes, J.M., Freemann, K.H., Popp, B.N., Hoham, C.H. (1989) Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, 16, 1115-1128.

- Hayes, J.M., Takigiku, R., Ocampo, R., Callot, J., Albrecht, P. (1987) Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. *Nature*, 329, 48-51.
- Hecky, R.E., Bootsma, H.A., Mugidde, R.M., Bugenyi, F.W.B., (1996) Phosphorus pumps, nitrogen sinks, and silicon drains: plumbing nutrients in the African Great Lakes. In: T.C. Johnson, E.O. Odada (Eds.), *The Limnology, Climatology and Paleoclimatology of the East African Lakes* (Ed. by T.C. Johnson, E.O. Odada), pp. 205-224. Gordon and Breach, Amsterdam.
- Hemmers, H., Gülz, P.-G., Marner, F.J., Wray, V. (1989) Pentacyclic triterpenoids in epicuticular waxes from *Euphorbia lathyris* L., *Euphorbiaceae*. *Z. Naturforsch.*, C44, 193-201.
- Hoefs, J., (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin.
- Huang, Y., Lockheart, M.J., Collister, J.W., Eglinton, G. (1995) Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. *Organic Geochemistry*, 23, 785-801.
- Huckenholz, H.G., Büchel, G. (1988) Tertiärer Vulkanismus der Hoheifel (DMG-Tag. 1988). *Fortschr.Mineral.Beih.*, 66, 43-82.
- Irwin, H., Curtis, C. (1977) Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, 209-213.
- Jaffe, R., Hausmann, K.B. (1995) Origin and early diagenesis of arborinone / isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake. *Organic Geochemistry*, 22, 231-235.
- Jahnke, L.L., Summons, R.E., Hope, J.M., Des Marais, D.J. (1999) Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria II: The Effects of physiology and environmental parameters on the biosynthesis and isotopic signatures of biomarkers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 79-93.

- Jones, R.W., (1987) Organic Facies. In: J. Brooks, D. Welte (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry* (Ed. by J. Brooks, D. Welte), pp. 1-90. Academic Press, London.
- Juillet-Leclerc, A., Labeyrie, L.D. (1987) Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water. *Earth and Planetary Science Letters*, 84, 69-74.
- Karrer, W., Cherbuliez, E., Eugster, C.H., (1977) *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Ergänzungsband I*. Birkhäuser, Basel, Stuttgart.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R. (1985) Distribution of lipid-class compounds in bottom sediments of freshwater lakes with different trophic status, in Japan. *Chemical Geology*, 51, 123-133.
- Killops, S.D., Killops, V.J., (1997) *Einführung in die organische Geochemie*. Enke, Stuttgart.
- Krutsch, W., Blumenstengel, H., Kiesel, Y., Rüffle, L. (1992) Paläobotanische Klimagliederung des Alttertiärs (Mittelozeän bis Oberoligozän) in Mitteldeutschland und das Problem der Verknüpfung mariner und kontinentaler Gliederung (klassische Biostratigraphien - paläobotanisch - ökologische Klimastratigraphie - Evolutions - Stratigraphie der Vertebraten). *N.Jb.Geol.Paläont.Abh.*, 186, 137-253.
- Kuypers, M.M.M., Sliemers, A.O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B.B., Kuenen, J.G., Sinninghe Damste, J.S., Strous, M., Jetten, M.S.M. (2003) Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature*(422), 608-611.
- Labeyrie, L.D. (1974) New approach to surface seawater paleotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in silica diatom frustules. *Nature*, 248, 40-42.

- Labeyrie, L.D., Juillet, A. (1982) Oxygen isotopic exchangeability of diatom valve silica; interpretation and consequence for paleoclimatic studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 967-975.
- LaFlamme, R.E., Hites, R.A. (1979) Tetra- and pentacyclic, naturally occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1687-1691.
- Langford, F.F., Blanc-Valleron, M.M. (1990) Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of pyrolysable hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG Bulletin*, 74, 799-804.
- Lawrence, J.R., Gieskes, J.M. (1981) Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from isotopic composition of pore water. *Journal of Geophysical Research*, 86, 7924-7934.
- Lepsius, R., (1887) *Geologie von Deutschland, Bd.1: Das westliche und südliche Deutschland*.
- Lipiatou, E., Hecky, R.E., Eisenreich, S.J., Lockhart, L., Muir, D., Wilkinson, P., (1996) Recent Ecosystem Changes in Lake Victoria Reflected in Sedimentary Natural and Anthropogenic Organic Compounds. In: T.C. Johnson, E.O. Odada (Eds.), *The Limnology, Climatology and Paleoclimatology of the East African Lakes* (Ed. by T.C. Johnson, E.O. Odada), pp. 523-541. Gordon and Breach Publishers.
- Logan, G.A., Eglinton, G. (1994) Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Organic Geochemistry*, 21, 857-870.
- Löhnertz, W. (1978) Geologie und Heimatkunde - Tonabbau und Ziegelfabrikation im Liesertal bei Manderscheid. *Jb.Kreis Bernkastel-Wittlich*, 1978, 220-227.
- Löhnertz, W. (1982) Forschungsbohrung Eckfeld. *Jb.Kreis Bernkastel-Wittlich*, 1982, 266-267.

- Löhnertz, W. (1994) Grundzüge der morphologischen Entwicklung der südlichen Eifel im ältesten Tertiär. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 16, 17-38.
- Lorenz, V., Zimanowski, B., (2000) Vulkanologie der Maare der Westeifel. In: O. Neuffer, H. Lutz (Eds.), *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv, Beiheft 24, Exkursionsführer, Internationale Maar-Tagung, Daun/Vulkaneifel, August 17-27, 2000* (Ed. by O. Neuffer, H. Lutz).
- Lüniger, G., Schwark, L. (2002) Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology*, 148, 275-288.
- Lutz, H., (1991) *Fossilfundstätte Eckfelder Maar. Beiträge zur Flora und Fauna des Miozäns in der Eifel*. Landessammlung Naturkunde Rheinl.-Pfalz, Mainz.
- Lutz, H., (1993a) Arthropodes from the Eocene Eckfelder Maar (Eifel, Germany) as a source for paleoecological information. In: J.F.W. Negendank, B. Zolitschka (Eds.), *Palaeolimnology of European Maar Lakes, Lecture Notes in Earth Sciences Vol.49* (Ed. by J.F.W. Negendank, B. Zolitschka), pp. 485-489. Springer, Berlin.
- Lutz, H. (1993b) Zur Sedimentologie der Leithorizonte des "Eckfelder Maares" bei Manderscheid/Eifel (Mittel-Eozän; Deutschland). *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 31, 65-83.
- Lutz, H., (1998) Die unteroligozäne Insekten-Taphozönose von Sieblos/Rhön - ein Schlüssel für die Rekonstruktion des aquatischen Paläoenvironments. In: E. Martini, P. Rothe (Eds.), *Die alttertiäre Fossilagerstätte Sieblos an der Wasserkuppe/Rhön, Geol.Abh.Hessen, 104* (Ed. by E. Martini, P. Rothe), pp. 101-113. Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden.
- Lutz, H., Frankenhäuser, H., Neuffer, O., (1998) *Fossilfundstätte Eckfelder Maar. Archiv eines miozänen Lebensraumes in der Eifel*. Landessammlung Naturkunde Rheinl.-Pfalz/ Naturhistorisches Museum Mainz, Mainz.

- Lutz, H., Neuffer, O., Harms, F.-J., Schaal, S., Micklich, N., Gruber, G., Schweigert, G., Lorenz, V. (2000) Tertiary maars as fossil deposits: Eckfeld, Messel, Randeck, Höwenegg, Öhningen. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, Beiheft 24, 125-160.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., (1981) Molecular changes and the maturation of sedimentary organic matter. In: G. Atkinson, J.J. Zuckermann (Eds.), *Proc. 3rd Annu. Karcher symp. Origin and Chemistry of Petroleum* (Ed. by G. Atkinson, J.J. Zuckermann), pp. 1-31. Pergamon Press, Oxford.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B. (1980) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1709-1721.
- Mai, D.H., (1995) *Tertiäre Vegetationsgeschichte Europas*. Gustav Fischer Verlag, Jena.
- Martini, E., Rothe, P. (1993) Sieblos-a lower Oligocene Messel-type deposit. *Kaupia*, 2, 39-53.
- Matheney, R.K., Knauth, L.P. (1989) Oxygen-isotope fractionation between marine biogenic silica and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3207-3214.
- Matsuda, H., Koyama, T. (1977a) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 777-783.
- Matsuda, H., Koyama, T. (1977b) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and source materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1825-1834.
- McCrea, J.M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 849-857.

- Méjanelle, L., Lòpez, J.F., Gunde-Cimerman, N., Grimalt, J.O. (2000) Sterols of melanized fungi from hypersaline environments. *Organic Geochemistry*, 31, 1031-1040.
- Mertz, D.F., Swisher, C.C., Franzen, J.L., Neuffer, O., Lutz, H. (2000) Numerical dating of the Eckfeld Maar fossil site, Eifel, Germany: A calibration mark for the Eocene time scale. *Naturwissenschaften*, 87, 270-274.
- Meyer, W., Pirrung, B.M., Stets, J. (1994) Der variscische Sockel in der Umgebung des Eckfelder Maares. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 16, 9-16.
- Meyers, P.A. (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289-302.
- Meyers, P.A. (1997) Organic geochemical proxies for paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27, 213-250.
- Meyers, P.A. (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, 34(2), 261-289.
- Meyers, P.A., Benson, L.V. (1988) Sedimentary biomarker and isotopic indicators for the paleoclimate history of the Walker Lake basin. *Organic Geochemistry*, 13, 807-813.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R. (1993) Review Paper - Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7), 867-900.
- Mingram, J. (1998) Laminated Eocene maar-lake sediments from Eckfeld (Eifel region, Germany) and their short-term periodicities. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 140, 289-305.

- Mörs, T., (1995) *Die Sedimentationsgeschichte der Fossilagerstätte Rott und ihre Alterseinstufung anhand neuer Säugetierfunde (Oberoligozän, Rheinland)*, Frankfurt a.M.
- Mozley, P.S., Carothers, W.W. (1992) Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: Effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 681-692.
- Mozley, P.S., Wersin, P. (1992) Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment. *Geology*, 20(9), 817-820.
- Müller-Sohnius, D., Horn, P., Huckenholz, H.G. (1989) Kalium-Argon-Datierungen an tertiären Vulkaniten der Hocheifel (BRD). *Chemie der Erde*, 49, 119-136.
- Muri, G., Wakeham, S.G., Pease, T.K., Faganeli, J. (2004) Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry*, 35, 1083-1093.
- Negendank, J.F.W., Irion, G., Linden, J. (1982) Ein eozänes Maar bei Eckfeld nordöstlich Manderscheid (SW-Eifel). *Mainzer geowiss.Mitt.*, 11, 157-172.
- Nes, W.R., Norton, R.A., Crumley, F.G., Madigan, S.J., Katz, E.R. (1990) Sterol phylogenesis and algal evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 87, 7565-7569.
- Neuffer, O., Gruber, G., Lutz, H., Frankenhäuser, H., (1996) *Das Eckfelder Maar - Zeuge tropischen Lebens in der Eifel*. Naturhistorisches Museum, Mainz.
- Nickel, B. (1994) Neue palynologischen Untersuchungen am mitteleozänen Ölschiefer von Eckfeld bei Manderscheid/Eifel. -Erste Ergebnisse. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 32, 7-25.

- Nip, M., DeLeeuw, J.W., Schenck, P.A. (1988) Characteristics of insoluble organic matter of Messel oil shale as indicators of diagenesis and palaeoenvironment. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, 107, 29-36.
- Ohmoto, T., Ikuse, M., Natori, S. (1970) Triterpenoids of the Gramineae. *Phytochem.*, 9, 2137-2148.
- Otto, A., Walther, H., Püttmann, W. (1997) Sesqui- and diterpenoid biomarkers in *Taxodium*-rich Oligocene oxbow lake clays, Weiselster basin, Germany. *Organic Geochemistry*, 26, 105-115.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1979) The hopanoids: palaeo-chemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Appl.Chem.*, 51, 709-729.
- Pemuzic, E.T., Benkovitz, C.M., Gaffney, J.S., Walsh, J.J. (1982) The nature and distribution of organic matter in the surface sediments and of world oceans and seas. *Organic Geochemistry*, 4, 63-77.
- Pflug, H.D. (1959) Die Deformationsbilder im Tertiär des rheinisch-saxonischen Feldes. *Freiberger Forschungsh.*, 71, 1-110.
- Philp, R.P. (1985) Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra. *Meth.Geochem.Geophys.*, 23, 1-294.
- Piretti, M.V., G., P., L., B., Pistocchi, R., Diamante, M., Gazotti, T. (1997) Investigation of 4-methyl sterols from cultured dinoflagellate algal strains. *J Phycol*, 33, 61-67.
- Pirrung, B.M. (1992) Geologische und geophysikalische Untersuchungen am tertiären "Eckfelder Maar", Südwesteifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 30, 3-21.
- Pirrung, B.M. (1993) Weitere Sondierungen und geophysikalische Untersuchungen am eozänen Eckfelder Maar bei Manderscheid, Südwesteifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 31, 37-63.

- Pirrung, B.M. (1994) Das Eckfelder Maar - ein tertiäres Maar der Hocheifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 16, 39-53.
- Pirrung, B.M. (1998) Zur Entstehung isolierter alttertiärer Seesedimente in zentraleuropäischen Vulkanfeldern. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, Beiheft 20.
- Pirrung, B.M., Fischer, C., Büchel, G., Gaupp, R., Lutz, H., Neuffer, O. (2003) Lithofacies succession of maar crater deposits in the Eifel area (Germany). *Terra Nova*, 15(2), 125-132.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D. (1980) Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Anal.Chem.*, 52, 406-411.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G. (1991a) The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry*, 17, 901-912.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E. (1991b) Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature*, 352, 425-427.
- Rohmer, M., Bisseret, P. (1994) Hopanoid and other polyterpenoid biosynthesis in eubacteria. *ACS Symposium Series*, 562, 31-43.
- 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. Philp (Eds.), *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (Ed. by J.M. Moldowan, P. Albrecht, R.P. Philp), pp. 1-17. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Rosenbaum, J., Sheppard, S.M.F. (1986) An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1147-1150.

- Rothe, P., (1998) Der unteroligozäne See von Sieblos/Rhön. Salinitäts-Entwicklung nach geochemischen Untersuchungen an den Forschungsbohrungen 1994/1 und 1994/2. In: E. Martini, P. Rothe (Eds.), *Die alttertiäre Fossilagerstätte Sieblos an der Wasserkuppe/Rhön* (Ed. by E. Martini, P. Rothe). Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden.
- Rullkötter, J., Littke, R., Hagedorn-Götz, I., Jankowski, B. (1988) Vorläufige Ergebnisse der organisch-geochemischen und organisch-petrographischen Untersuchungen an Kernproben des Messeler Ölschiefers. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, 107, 37-51.
- Rullkötter, J., Peakman, T., ten Haven, H.L. (1994) Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*, 21, 215-233.
- Sabel, M. (1999) Isotopengeochemische Analysen an der Tertiärfolge der Bohrung Eckfeld (Eckfelder Maar) zur Rekonstruktion des Paläoenvirontments. *Diplomarbeit Uni Bonn*.
- Schidlowski, M. (1988) A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333, 313-318.
- Schiller, W. (1999) Kieselige Thekamöben aus dem Mitteleozän des Eckfelder Maares in der Eifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 37, 55-62.
- Schmidt, M., Botz, R., Stoffers, P., Anders, T., Bohrmann, G. (1997) Oxygen isotopes in marine diatoms: A comparative study of analytical techniques and new results on the isotope composition of recent marine diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), 2275-2280.
- Schouten, S., J.P., B., Rijpstra, W.I.C., Sinninghe Damste, J.S. (2000) Sterols in a psychrophilic methanotroph, *Methylosphaera hansonii*. *FEMS Microbiol Lett*, 186, 193-195.

- Schouten, S., Rijpstra, W.I.C., Kok, M., Hopmans, E.C., Summons, R.E., Volkman, J.K., Sinninghe Damste, J.S. (2001) Molecular organic tracers of biogeochemical processes in a saline meromictic lake (Ace Lake). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1629-1640.
- Schwark, L., Zink, K., Lechterbeck, J. (2002) Reconstruction of postglacial to early holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology*, 30, 463-466.
- Schwoerbel, J., (1999) *Einführung in die Limnologie*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- Scotese, C.R., (2001) *Atlas of Earth History, Volume 1, Paleogeography, PALEOMAP Project*, Arlington, Texas.
- Scotese, C.R., Gahagan, L.M., Larson, R.L. (1988) Plate Tectonic reconstructions of the Cretaceous and Cenozoic ocean basins. *Tectonophysics*, 155, 27-48.
- Shemesh, A., Mortlock, R.A., Smith, R.J., Froelich, P.N. (1988) Determination of Ge/Si in Marine Siliceous Microfossils: separation, Cleaning and Dissolution of Diatoms and Radiolaria. *Marine Chemistry*, 25, 305-323.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A. (1996) Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Organic Geochemistry*, 24, 463-472.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J. (1998) Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry*, 29(5-7), 1737-1744.
- Sinninghe Damste, J.S., Rijpstra, W.I.C., Schouten, S., Fuerst, J.A., Jetten, M.S.M., Strous, M. (2004) The occurrence of hopanoids in planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry*, 35, 561-566.
- Sloan, L., Morrill, C. (1998) Orbital forcing and Eocene continental temperatures. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 144, 21-35.

- Soma, Y., Tanaka, A., Soma, M., Kawai, T. (1996) Photosynthetic pigments and perylene in the sediments of southern basin of Lake Baikal. *Organic Geochemistry*, 24, 553-561.
- Spiker, E.C., Hatcher, P.G. (1987) The effects of early diagenesis on the chemical and stable carbon isotopic composition of wood. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1385-1391.
- Spyckerelle, C., Greiner, A.C., Albrecht, P., Ourisson, G. (1977) Aromatic hydrocarbons from geological sources. Part III. *J.Chem Res.*, 1977, 3746-3777.
- Steininger, J., (1853) *Geognostische Beschreibung der Eifel*. Lintz, Trier.
- Stumm, W., Morgan, J.J., (1981) *Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons : New York, NY, United States.
- SukhDev, (1989) Terpenoids. In: J.P. Rowe (Ed.), *Natural Products of Woody Plants, Vol.1, 1* (Ed. by J.P. Rowe), pp. 691-807. Springer, Berlin.
- Summons, R.E., Franzmann, P.D., Nichols, P.D. (1998) Carbon isotopic fractionation associated with methylotrophic methanogenesis. *Organic Geochemistry*, 28(7-8), 465-475.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Cullings, K.W., Logan, G.A. (2001) Cyanobacterial biomarkers: triterpenoids plus steroids? *EOS,Trans., AGU: Fall Meet. Suppl.*, 82, Abstract B22D-0184.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Roksandic, Z. (1994) Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria: Relevance for interpretation of the geochemical record of biomarkers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2853-2863.

- Talbot, M.R., (2001) Nitrogen Isotopes in Palaeolimnology. In: W.M. Last, J.P. Smol (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Vol.2: Physical and Geochemical Methods*, 2 (Ed. by W.M. Last, J.P. Smol), pp. 401-439. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Talbot, M.R., Johanessen, T. (1992) A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen isotopic composition of lacustrine organic matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 110, 23-37.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damste, J.S. (1987) Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., Peakman, T., Rullkötter, J. (1992) Early diagenetic transformation of higher-plant triterpenoids in deep-sea sediments from Baffin Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2001-2024.
- Tissot, B.T., Welte, D., (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin.
- Vliex, M., Hagemann, H., Püttmann, W. (1994) Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwestern Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4689-4702.
- Volkman, J.K. (2003) Sterols in microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 60, 495-506.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F. (1998) Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29(5-7), 1163-1179.
- Volkman, J.K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9, 83-99.

- Volkman, J.K., Allen, D.I., Stevenson, P.L., Burton, H.R. (1986) Bacterial and algal hydrocarbons from a saline Antarctic lake. *Organic Geochemistry*, 10, 671-681.
- Volkman, J.K., Kearney, P., Jeffrey, S.W. (1990) A new source of 4-methyl steroids and 5 α (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry*, 15, 489-497.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., (1986) Acyclic isoprenoids as biological markers. In: R.B. Johns (Ed.), *Biological markers in the Sedimentary Record* (Ed. by R.B. Johns), pp. 1-42. Elsevier, Amsterdam.
- von der Brellie, G., Quitzow, H.W., Stadler, G. (1969) Neue Untersuchungen im Alttertiär von Eckfeld bei Manderscheid (Eifel). *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, 17, 27-40.
- Wakeham, S.G. (1990) Algal and bacterial hydrocarbons in particulate material and interfacial sediment of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1325-1336.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments II. Compounds derived from biological precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 415-429.
- Weber, C.O. (1853) Über das Braunkohlenlager von Eckfeld in der Eifel. *Verh. Naturhistor. Ver. Preuss. Rheinl. Westphalens*, 10, 409-415.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M. (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709.
- Wilde, V. (1990) Moosreste aus dem Alttertiär von Eckfeld bei Manderscheid in der Eifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 28, 1-6.

-
- Wilde, V., Frankenhäuser, H., Lutz, H. (1993) Algenreste aus den mitteleozänen Sedimenten des Eckfelder Maares bei Manderscheid in der Eifel. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 31, 127-148.
- Wolff, G., Trendel, J.-M., Albrecht, P. (1989) Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron*, 45, 6721-6728.
- Yoshioka, T., Wada, E., Saijo, Y. (1988) Isotopic characterization of Lake Kizaki and Lake Suwa. *Japan. J. Limnol.*, 49, 119-128.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to present. *Science*, 292, 686-693.
- Zink, K., Püttmann, W. (1994) Biomarker-Analytik an ausgewählten Proben aus der Fossilfundstätte Eckfeld. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, Beiheft 16, 103-124.
- Zolitschka, B., (1993) Palaeoecological implications from the sedimentary record of a subtropical maar lake (Eocene Eckfelder Maar). In: J.F. Negendank, B. Zolitschka (Eds.), *Paleolimnology of European Maar Lakes*, 49, *Lecture Notes in Earth Sciences* (Ed. by J.F. Negendank, B. Zolitschka), pp. 477-484.
- Zundel, M., Rohmer, M. (1985) Prokaryotic triterpenoids. 1,3-methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. *Eur. J. Biochem.*, 150, 23-27.

Anhang

Separation und Reinigung von Diatomeen

nach: (Shemesh *et al.*, 1988)

Separation

- (1) 2-10 g Sediment mit mindestens 500mg Opal in ein 500ml Becherglas geben
- (2) 100 ml 1M HCl + 100 ml 10% H₂O₂ hinzufügen
- (3) Für 5h bei ca 50 °C entkarbonatisieren und oxidieren
- (4) Abkühlen lassen, abdecken und die Probe 3-4h absetzen lassen
- (5) Überstand abdekantieren und verwerfen
- (6) 200 ml einer 5% Natrium Hexametaphosphat Lösung hinzufügen
- (7) für 3 min ins Ultraschallbad , dann auf Heizplatte und 15 min kochen (abdecken)
- (8) abkühlen und mit entionisiertem Wasser auf 500 ml auffüllen
- (9) Sediment absetzen lassen (3h) und Überstand verwerfen
- (10) Das Sediment wird durch 64µm und 38µm Siebe gespült
- (11) Die < 38µm- Fraktion (Diatomeen, Detritus+Ton) wird in ein 500 ml Becherglas gegeben und 200 ml 1% Natrium Hexametaphosphat Lösung dazugegeben
- (12) 15 min kochen und mit entionisiertem Wasser auf 500 ml auffüllen
- (13) Ultraschallbad für 2 min
- (14) 1-2 h absetzen lassen, Überstand verwerfen, um Tone zu eliminieren
- (15) 11-14 2-6 mal wiederholen, das letzte mal mit Calgon statt Natrium Hexametaphosphat Lösung
- (16) mit dest. Wasser spülen, absetzen lassen abdekantieren (3x)
- (17) auf Heizplatte trocknen lassen

Chemische Reinigung

Benötigte Reagenzien:

- I. **1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in HOAc** : 1g Hydroxylamine Hydrochloride werden in 10 ml dest. Wasser gelöst. Diese Lösung gibt man zu 100ml Essigsäure p.a.. Gut schütteln und in Polyethylen Flasche lagern.
- II. **50/50v/v HNO_3 + H_2SO_4** : zu 250ml 16M Salpetersäure werden 250ml 18M Schwefelsäure gegeben. Die Lösung in Teflon-Flasche aufbewahren.
- III. **1% NaF** : 1g Natriumfluorid wird in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und in Polyethylen Flasche gelagert.

Reinigungsprozedur:

- (1) ca 100 mg Probenmaterial werden in ein 50ml Zentrifugenglas gegeben und 5ml (I) sowie 20ml dest. Wasser zugefügt
- (2) mischen und für 1h in kochendes Wasserbad geben
- (3) herausnehmen und ca 20ml gekühltes Wasser hinzugeben, schütteln und 1 min ins Ultraschallbad stellen
- (4) Zentrifugieren (3min bei 4200g)
- (5) Überstand verwerfen
- (6) 45ml dest. Wasser zufügen schütteln und ins Ultraschallbad geben, zentrifugieren und abdekantieren
- (7) 5ml (II) hinzugeben + Schritte (2) bis (6)
- (8) 5ml (III) hinzugeben + 20ml dest. Wasser + Schritte (2) bis (6) , aber nur 20 min ins Wasserbad
- (9) 5x (6)
- (10) Trocknung bei 60°C über Nacht

Erklärung

Ich versichere, dass ich die Dissertation

„Geochemische Untersuchungen an Schwarzpeliten des Eozänen Eckfelder Maares zur Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen“

selbst und ohne jede unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass diese oder eine ähnliche Arbeit noch keiner anderen Stelle als Dissertation eingereicht worden ist. Ferner versichere ich, früher noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Die Arbeit wurde auszugsweise an der nachstehend aufgeführten Stelle veröffentlicht:

Sabel, M., Bechtel, A., Püttmann, W., Hoernes, S. (2005) Palaeoenvironment of the Eocene Eckfeld Maar lake (Germany): implications from geochemical analysis of the oil shale sequence. *Organic Geochemistry*, 36, 873-891.