

**Steroidbiomarker als Indikatoren der Evolution mariner Algen im
Paläozoikum (Ordovizium bis Perm)**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Petra Empt

aus Bedburg

Köln

2004

Berichterstatter (Geologisches Institut der Universität zu Köln):

Herr HD Dr. Lorenz Schwark

Herr Prof. Dr. Raimund Below

Tag der mündlichen Prüfung: 06.01.2004

Danksagung

Die Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SPP 1054 „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sediment-Geochemie“ finanziell unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt PD Dr. Lorenz Schwark, der die Arbeit angeregt hat. Seine wissenschaftliche Anleitung und stete Diskussionsbereitschaft trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Aufbereitung und Analytik möchte ich Bianca Stapper, Daniela Garding, Renate Lösing, Hanna Cieszynski, Birgit Keldenich, Alex Richter, Eva Lehndorff, Gunnar Kühn, Rouven Elias, Christian Hallmann, Birgit Nabbefeld, Oliver Paech, Christian Kämmer, Thorsten Bauersachs, Kay Scheffler und Ralph Meier danken.

Guido Lüniger und Markus Schmidt danke ich für ihre tatkräftige Hilfe bei Softwareproblemen.

Für die hilfreichen Diskussionen möchte ich mich bei Klaus Zink, Guido Wiesenberg, Hella Rüska und Annette Regier bedanken.

Besonders möchte ich mich bei Nicole Juraschek für die Durchsicht der Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Noll möchte ich dafür danken, dass er mir die Lehrsammlung des Geologischen Instituts zur Probenaquirierung zur Verfügung gestellt hat. Weitere Proben wurden mir freundlicherweise von Dr. T.J. Algeo, Prof. R. Becker, Dr. P. Bruckschen, Prof. C. Oekentorp, M. Obermajer, Dr. A. Frimmel, Dr. M.G. Fowler, Dr. A. Munneke, Prof. Belka, Dr. Hauser, B. Ausich, Dr. Y. Suzuki, Prof. Volohonsky, Dr. W. Pickel, Prof. Wopfner, Dr. S. Kershaw, Dr. Tragelehn, Prof. R. Below, Dr. C. Korte, Dr. E. Minwegen, Prof. Montenary, Prof. Herbig, Dr. S. Schröder, Prof. Püttmann und der Deutschen Steinkohle zur Verfügung gestellt.

INHALTSVERZEICHNIS

Summary	I
Zusammenfassung	III
Abkürzungsverzeichnis	VI
1. EINLEITUNG	1
1.1. Stand der Forschung	4
1.1.1. Extinktionsevents	4
1.1.2. Marine Algen	7
1.1.3. Biomarker	11
1.2. Arbeitsansatz	16
1.3. Arbeitsgebiete	17
2. METHODEN	
2.1. Probenmaterial	18
2.2. Aufbereitung	21
2.3. Vorproben	21
2.4. Extraktion	22
2.5. Chromatographische Trennverfahren (SPE, MPLC)	23
2.5.1. SPE (Solid Phase Extraction)	23
2.5.2. MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography)	23
2.6. Molsieb-Adduktion	24
2.7. Gaschromatographie (GC) und Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	24
2.7.1. Gaschromatographie (GC)	24
2.7.2. Gaschromatographie/Massenspektrographie (GC/MS)	24
2.8. Elementaranalytik	33
2.8.1. LECO	33
2.8.2. Heraeus Elemental Analyzer	33
2.8.3. Rock Eval	34
2.8.4. Isotopenanalysen	34

3.	Gesamtprofil	35
3.1.	Einführung	35
3.2.	Biomarker der Aliphatenfraktion, C₂₇-C₂₉-Sterane	35
3.2.1.	C ₂₇ -C ₂₉ -Sterane, Ergebnisse	37
3.2.2.	C ₂₇ -C ₂₉ -Sterane, Diskussion	43
3.3.	Biomarker der Aliphatenfraktion, tricyclische und pentacyclische Triterpenoide	47
3.3.1.	Triterpenoide, Ergebnisse	48
3.3.2.	Triterpenoide, Diskussion	51
3.4.	Biomarker der Aromatenfraktion, triaromatische Dinosteroide	53
3.4.1.	TADS, Ergebnisse	54
3.4.2.	TADS, Diskussion	56
4.	Kurzfristige Ereignisse (Events)	57
4.1.	Hirnantian Event	57
4.1.1.	Boda Kalk, Siljan Distrikt	58
4.1.1.a.	Boda Kalk, Ergebnisse	61
4.1.1.b.	Boda Kalk, Diskussion	61
4.1.2.	Anticosti Island, Kanada	62
4.1.2.a.	Anticosti Island, Ergebnisse	63
4.1.2.b.	Anticosti Island, Diskussion	65
4.2.	<i>otomari</i>-Event, Kacak Event, Late Eifelian Event 1 und 2	67
4.2.1.	Blankenheimer Mulde	68
4.2.1.a.	Blankenheimer Mulde, Ergebnisse	68
4.2.1.b.	Blankenheimer Mulde, Diskussion	69
4.3.	Kellwasser-Event, F/F-Event	71
4.3.1.	Kowala, Heiligkreuzgebirge	72
4.3.1.a.	Kowala, Ergebnisse	72
4.3.2.	West Canada Sedimentary Basin (WCSB)	74
4.3.2.a.	WCSB, Ergebnisse	74
4.3.b.	Kowala und WCSB, Diskussion	76

4.4. Hangenberg Event	77
4.4.1. Appalachian Basin	77
4.4.1.a. Appalachian Basin, Ergebnisse	78
4.4.1.b. Appalachian Basin, Diskussion	80
4.4.2. Bakken Shale	81
4.4.2.a. Bakken Shale, Ergebnisse	81
4.4.2.b. Bakken Shale, Diskussion	83
4.5. Karbonische Profile	84
4.5.1. Süd-Ural	84
4.5.1.a. Süd-Ural, Ergebnisse	85
4.5.1.b. Süd-Ural, Diskussion	86
4.5.2. Pennsylvanian von Kansas	87
4.5.2.a. Kansas, Ergebnisse	88
4.5.2.b. Kansas, Diskussion	89
5. FAZIT	89
6. AUSBLICK	91
7. LITERATURVERZEICHNIS	93

Anhang:

Verzeichnis der Formeln im Text

Verzeichnis der Abbildungen im Text

Mastertabelle

Erklärung

Lebenslauf

Summary

Algae are among the oldest organisms known to inhabit Earth's biosphere. Algae exerted a major influence on the evolution of the atmosphere and significantly contributed to form the shape of the earth. Bacteria, acritarchs and algae belong to the major primary producers in the Paleozoic. They deeply influenced the atmosphere and sedimentation rates within the oceans. Algae are the base of the food chain. Moreover, they are thought to be the precursors of all vascular plants, which influence weathering, atmosphere and climate. Only few marine algae produce hard parts that can be fossilized, so their fossil record is incomplete. The aim of this work is to demonstrate, that investigation of steroid biomarker distributions over time is a means to extend the paleontological record of algae in the Paleozoic.

The biomarker contents of over 500 paleozoic, marine rock samples were investigated. Based on previous studies by GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) and MOLDOWAN ET AL. (2001), the C_{28}/C_{29} -sterane ratio (biomarker for green algae) and the abundance of dinosteroids (biomarker for dinoflagellates) were investigated. Furthermore, ratios of steranes (red and green algae), to cheilanthanes (tasmanites) and hopanes (cyanobacteria) were investigated. Secular evolution trends as well as the effects of short lived extinction events were analyzed.

GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) correlated the near exponential increase of the averaged C_{28}/C_{29} -sterane ratio over time with the radiation of algae. In the current study the C_{28}/C_{29} -sterane ratio was averaged in 25ma steps as well as over geological stages. In both cases, the turnover of the C_{28}/C_{29} -sterane ratio near the Famennian/Tournaisian boundary implies a fundamental change in the green algae assemblage. The C_{28}/C_{29} -sterane ratios of upper Permian to Carboniferous samples are always higher than 0.5. The ratios of the upper Devonian to Ordovician samples are generally below this critical value. The only exception occurs with the Emsian, where samples show exceptionally high C_{28}/C_{29} -sterane ratios. Potentially, a relation between the high C_{28}/C_{29} -sterane ratios of the Emsian and the progressing terristrialization can be invoked. Beside this, all investigated extinction events show a distinctive but short-lived increase in the C_{28}/C_{29} -sterane ratio. The reason may be a short-lived, but intense change in the assemblage of green algae.

The cheilanthane/hopane ratio also increases at the extinction events. Apparently, it is not the bacteria which gain by the extinction events, but instead specific green algae, potentially of the tasmanites type.

In the course of the Paleozoic, the cheilanthanes decrease when compared to the hopanes. The paleontological record shows large amounts of tasmanites in the older Paleozoic. Towards the Mesozoic, smaller tasmanites are enriched in beds, like the Permian Tasmanian tasmanites,

but all in all, the tasmanites decrease. The biomarker analysis thus seems to confirm the paleontological record.

MOLDOWAN ET AL. (2001) and TALYZINA ET AL. (2000) proposed that acritarchs are potential dinoflagellate precursors, first via a correlation of the triaromatic dinosteroid with the dinosteroid palynomorph abundance and second via the biomarker analysis of isolated acritarchs. The strong decline in the dinosteroid concentrations in the Carboniferous and Permian, as proposed by MOLDOWAN ET AL. (2001) could not be substantiated in this study, which employed a better sampling density. Detection of abundant dinosteroids in Carboniferous and lower Permian samples in this study is attributed to non-encysting dinoflagellates or dinoflagellate precursors in this period.

About 40 % of the investigated samples contain triaromatic dinosteroids. As known from the Mesozoic, the Paleozoic dinoflagellates seem to prefer freshwater-influenced proximal environments. At the F/F-Event, the number of samples containing dinosteroids, rises drastically. The current lack of suitable samples prevents to further investigate whether extinction events generally lead to a bloom of dinoflagellates.

The Paleozoic extinction events cause short-term changes in the phytoplankton assemblage, whereby the phytoplankton regenerates rapidly after the end of the bioevents to re-establish the previous assemblages. Unexpectedly, not the robust and opportunistic cyanophytes, but the tasmanites, 24-methylsterane-producing green algae and possibly dinoflagellates gain from the extinction events.

The C₂₈/C₂₉-sterane-ratio shows a severe shift in the algae assemblage starting already in the Carboniferous, significantly before the Mesozoic radiation of calcareous and siliceous algae. Comparably, during the Paleozoic, non-encysting dinoflagellates seem to have thrived, long before the palynologically well documented Mesozoic radiation of encysting dinoflagellates.

This study demonstrates that molecular biomarkers can improve our knowledge in Paleozoic organisms evolution. Within the course of this investigation, the emphasis was placed on molecular biomarker techniques. The combination of biomarker analysis with established palynological techniques may offer new potential for improving the understanding of algal evolution. As with other palaeontological studies, the reliability in the interpretation of molecular fossil distributions strongly depends on data density and representative distribution over time. At present, the data set generated in this study led to meaningful conclusions notwithstanding the fact that future improvements in the data base may still change the picture.

Zusammenfassung

Algen gehören zu den ältesten Organismen, die am Aufbau der Biosphäre der Erde beteiligt sind. Sie haben nachhaltig auf die Geosphäre eingewirkt und das Erscheinungsbild der Erde geprägt. Neben den Bakterien und Acritarchen zählen Algen zu den wichtigsten Primärproduzenten des Paläozoikums. Sie haben tiefgreifend die Erdatmosphäre und die ozeanische Sedimentationsrate beeinflusst und stehen an der Basis der ozeanischen Nahrungskette. Algen gelten als Vorläufer der Landpflanzen, die wiederum die terrigene Verwitterung, Atmosphärenentwicklung und damit auch das Klima beeinflusst haben. Da nur ein geringer Teil der marinen Algen fossilisierbare Strukturen ausbildet, ist die fossile Aufzeichnung lückenhaft. Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung von Steroidbiomarkern zur Erweiterung des paläontologischen Records mariner Algen im Paläozoikum zu prüfen.

Dafür wurde der Biomarkergehalt von etwa 500 paläozoischen marinen Gesteinsproben untersucht. Auf der Basis der Arbeiten von GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) und MOLDOWAN ET AL. (2001) wurde das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis (Grünalgenbiomarker) sowie der Dinosteroidgehalt (Dinoflagellatenbiomarker) der Proben untersucht. Weiterhin wurde das Verhältnis von Steranen (Grün- und Rotalgen), Cheilanthanen (Tasmanitenbiomarker) und Hopanen (Bakterienbiomarker) zueinander untersucht. Dabei wurden sowohl langzeitige globale Trends analysiert als auch die Entwicklung während der kurzzeitigen Extinktionsevents.

GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) korrelieren ein nahezu exponentiell ansteigendes mittleres C_{28}/C_{29} -Steranratio mit der Radiation der Algen. In dieser Arbeit wurde das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis in 25 ma-Schritten, sowie innerhalb der geologischen Stufen gemittelt. In beiden Fällen erkennt man eine Umkehrung des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses nahe der Famennium/Tournaisium-Grenze, das auf eine grundlegende Veränderung der Grünalgenzusammensetzung schließen lässt. Vom Oberperm bis zum Karbon liegt das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis über einem kritischen Wert von 0,5. Vom Oberdevon bis zum Ordovizium liegt das Verhältnis generell darunter. Die einzige Ausnahme bilden die Proben des Emsiums, die alle deutlich über einem Wert von 0,5 liegen. Dies kann eventuell im Zusammenhang mit der Entwicklung der Landpflanzen gesehen werden. Außerdem zeigt das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis während aller untersuchten Extinktionsevents eine positive, kurzzeitige Exkursion. Dies deutet auch hier auf einen kurzzeitigen, jedoch tiefgreifenden Wandel in der Grünalgenvergesellschaftung.

Auch das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen steigt während der Extinktionsevents. Es scheinen also nicht die Bakterien von den Extinktionsevents zu profitieren, sondern die Tasmaniten, die zu den Grünalgen gerechnet werden.

Im Verlauf des Paläozoikums sinkt das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen. Der paläontologische Record belegt eine Abnahme der Bedeutung der Tasmaniten im Verlauf des Paläozoikums. Im jüngeren Paläozoikum und dem Mesozoikum findet man Tasmaniten noch in Schichten angereichert, wie z.B. die permischen tasmanischen Tasmaniten. Insgesamt nimmt die Häufigkeit der Tasmaniten jedoch ab. Die Biomarkeranalyse scheint die paläontologischen Befunde zu bestätigen.

MOLDOWAN ET AL. (2001) und TALYZINA ET AL. (2000) gelingt durch Korrelation von Acritarchenarten mit dem Vorkommen von triaromatischen Dinosteroiden, sowie mit der Biomarkeranalyse ausgewählter Acritarchen der Nachweis, dass sich in der Gruppe der Acritarche auch Dinoflagellaten verbergen. Ein Fehlen von Dinosteroiden im Karbon und Perm in Zusammenhang mit dem Rückgang der Acritarchenarten in diesem Zeitraum, ließ sich hier jedoch nicht feststellen. Das Vorkommen von Dinosteroiden im Karbon und Perm ist durch Dinoflagellatenvorläufer zu erklären, die keine erhaltungsfähigen Zysten ausgebildet haben.

Nur ca. 40 % der untersuchten Proben enthielten triaromatische Dinosteroide. Wie aus dem Mesozoikum bekannt, scheint auch das Vorkommen von Dinosteroiden im Paläozoikum faziesabhängig zu sein. Dinosteroide finden sich überwiegend in süßwasserbeeinflussten Ablagerungsräumen. Während des F/F-Events steigt die Zahl der Proben mit triaromatischen Dinosteroiden drastisch an. Aus Mangel an geeigneten Proben konnte jedoch nicht untersucht werden, ob Extinktionsevents generell einen positiven Einfluss auf die Dinoflagellatenpopulation ausübten.

Das Phytoplankton wurde von den paläozoischen Extinktionsevents nur kurzzeitig beeinflusst und regenerierte sich nach dem Abklingen der Bioevents in seiner alten Zusammensetzung. Dabei profitierten nicht wie man erwarten würde die Cyanophyceen, sondern bevorzugt Tasmaniten, 24-methylsteranproduzierende Grünalgen und wahrscheinlich die Dinoflagellaten.

Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis zeigt, dass eine tiefgreifende Veränderung der Algenvergesellschaftung bereits im Karbon stattfand, lange bevor es im Mesozoikum zur Radiation von kalk- und kieselschaligen Algen kam.

Auch bei den Dinoflagellaten scheinen im Paläozoikum Formen überwogen zu haben, die keine Zysten ausbilden konnten, bevor im Mesozoikum eine Radiation zystenbildender Dinoflagellaten begann.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Biomarkeranalyse die Erkenntnisse über die Evolution im Paläozoikum erweitern kann. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Schwerpunkt auf die Analyse molekularer Biomarker gelegt. Eine Kombination von Biomarkeranalysen und bewährten palynologischen Techniken könnte neue Einblicke in die Evolution der Algen ermöglichen. Wie bei anderen paläontologischen Studien ist die Verlässlichkeit der Interpretation der Biomarkerverteilung stark abhängig von der Datenmenge, d.h. einer repräsentativen Probenanzahl in dichter stratigraphischer Abfolge. Die in dieser Arbeit produzierten Daten erlauben eine sinnvolle Interpretation, allerdings kann eine Erweiterung des Datensatzes das generierte Bild verändern.

Abkürzungsverzeichnis:

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
Å	Ångström
amu	atomic mass unit (1 Dalton)
ASE	Accelerated Solvent Extraction
Cheil.	Cheilanthane
CN-Säule	Cyanopropyl-Säule
CNS	Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel
CO ₂	Kohlendioxid
CPI	Carbon Preference Index
DCM	Dichlormethan
D/C	Devon/Karbon
EI	electron impact, Elektronenstoß
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisationsdetektor
F/F	Frasne/Famenne
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HCl	Salzsäure
Hop.	Hopane
ID	Innendurchmesser
K/T	Kreide/Tertiär
MeOH	Methanol
ma	Millionen Jahre
MAS	monoaromatischen Steroide
mg	Milligramm
min	Minuten
mm	Millimeter
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
MS	Massenspektrometrie
mya	million years
<i>m/z</i>	Masse durch Ladung
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat

<i>n</i> -C ₂₄ D ₅₀	deuteriertes Tetracosan
OEP	Odd over Even Predominance
P/T	Perm/Trias
SIM	Single Ion Monitoring
SO ₂	Schwefeldioxid
SPE	Solid Phase Extraction
SPP	Schwerpunktprogramm
Ster.	Sterane
STD 2002	Stratigraphische Tabelle von Deutschland
TA	triaromatisch
TAS	triaromatische Steroide
TADS	triaromatisches 4,23,24-Trimethylstigmsteroid
TC	Total Carbon
TOC	Total Organic Carbon
TS	Total Sulfur
WCSB	Western Canada Sedimentary Basin

1. Einleitung

Das Thema „Steroidbiomarker als Indikatoren der Evolution mariner Algen im Paläozoikum“ wurde im Rahmen des SPP 1054 „Evolution des Systems Erde während des Jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sedimentgeochemie“ bearbeitet. Ziel des Schwerpunktprogramms ist die Untersuchung der wechselseitigen Wirkungen geologischer und biologischer Prozesse, die im Zusammenhang mit den plattentektonischen, ozeanographischen, klimatographischen und evolutionären Umbrüchen im jüngeren Paläozoikum stehen. Die Interpretation der geochemischen Analysen soll eine Abschätzung der Variationsbreite exogener Prozesse sowie der Wechselwirkungen zwischen Teilsystemen, Steuerungs- und Rückkopplungsmechanismen ermöglichen. Neben der Isotopengeochemie liegt der zweite Schwerpunkt des SPP auf der Organischen Geochemie, wobei die Eignung von Chemofossilien als Indikatoren für evolutionäre Schritte in der Biosphäre und als Faziesindikatoren zur Erfassung globaler Langzeittrends untersucht werden soll.

Bei der Frage, welche marine Organismengruppe am besten als Indikator evolutionärer Trends geeignet ist, fiel im Rahmen dieser Arbeit die Entscheidung aus mehreren Gründen auf die Algen. Sie sind bereits seit dem Präkambrium nachgewiesen und gehören damit zu den ältesten Organismen überhaupt. Im Laufe der Erdgeschichte haben sie eine massive Radiation erfahren. Heute entstehen 95 % der marinen Primärproduktion durch Phytoplankton und es ist davon auszugehen, dass Algen, neben Bakterien und Acritarchen, auch in der erdgeschichtlichen Vergangenheit die wichtigsten marinen Primärproduzenten waren. Daher sind sie von Bedeutung für die Nahrungskette und für die Bildung von Biomasse. Durch Respiration und Photosynthese wirken sie auf den Kohlendioxid- und Sauerstoffgehalt von Ozeanen und Atmosphäre ein und sind damit äußerst relevant für die Entwicklung der Erdatmosphäre. Algen können gesteinsbildend auftreten und insofern globale Sedimentationsraten beeinflussen. Eindrucksvolle Beispiele sind sicher die mächtigen Schreibkreidevorkommen der Kreidezeit, die aus Coccolithen bestehen. Im Paläozoikum, z.B. im Karbon, waren Algen primäre Riffbildner. Algen werden als Vorläufer der Landpflanzen diskutiert, die wiederum durch ihren Einfluß auf die biologische Verwitterung und den daran gekoppelten vermehrten Nährstoffeintrag den Meerwasserchemismus verändert haben.

Die Einwirkung der Algen auf die Geo- und Atmosphäre sind somit vielfältig. Andererseits wirken sich Veränderungen der Umweltbedingungen, wie Meeresspiegelschwankungen, Klimaumschwünge, Massenaussterben oder euxinische Events auf die Algenvergesellschaftungen aus. Eine Erforschung der Wechselwirkungen zwischen Algenevolution und globalen Umweltveränderungen könnte neue Erkenntnisse über die Mechanismen der

Extinktionsevents bringen. Die Dokumentation der Algenevolution in der geologischen Aufzeichnung ist jedoch begrenzt, da sie sich auf Arten beschränken muss, die erhaltungsfähige Schalen, Stützgewebe oder Zysten ausbilden. Diese Arten machen jedoch nur einen Teil der Algenvergesellschaftungen aus. Selbst die zystenbildenden Algen produzieren teilweise nur während bestimmter Reproduktionsphasen oder während katastrophaler Umweltveränderungen Zysten, wobei diese Zysten häufig aus Materialien bestehen, die nur wenige Jahre erhaltungsfähig sind.

Weiterhin ist die Systematik paläozoischer Fossilien mit Unsicherheiten behaftet. Änderungen in der Zuordnung der Fossilien werden immer wieder vorgenommen, neue Arten werden beschrieben und neue Gattungen werden aufgestellt. Die Untersuchung des Fossilinhalts der geologischen Formationen ist z.B. in Europa und Nordamerika besonders intensiv, in anderen Regionen ist die Bearbeitung deutlich geringer. Es ist zu erwarten, dass sich dieses Ungleichgewicht der Forschung in der Dokumentation der Evolution und der Extinktionsevents niederschlägt.

Eine Erforschung der Algenevolution, besonders in Hinsicht auf die Extinktionsevents, die unabhängig von der Systematik durchgeführt werden kann, könnte daher den Blickwinkel auf die Aussterbeereignisse erweitern. In jüngster Zeit versuchen einige Wissenschaftler, die Extinktionsevents mit anderen Methoden als denen der klassischen Paläontologie zu erforschen. So vergleichen BAMBACH, KNOLL & SEPKOSKI (2002) die proportionalen Anteile wichtiger funktioneller Gruppen (z.B. non-motile Fauna vs. motile Fauna) und gehen nur dann von evolutionären Umbrüchen aus, wenn sich das Verhältnis dieser Gruppen zueinander, z.B. an der P/T-Grenze, drastisch wandelt.

Auch die Untersuchung von Isotopen gewinnt immer mehr Bedeutung in der Erforschung der Extinktionsevents. Es wurde bereits häufig belegt, dass die Kohlenstoffisotopie des TOC während vieler Extinktionsevents deutliche Exkursionen zeigt (z.B. JOACHIMSKI 2001). Dies legt nahe, dass sich Veränderungen der Organismenvergesellschaftungen während der Massenaussterben auch anhand von komponentenspezifischer Isotopenanalyse an spezifischen biologischen Markiermolekülen nachweisen lassen könnten, bzw. auch durch eine detaillierte Biomarkeranalyse selbst.

Die Untersuchung algenstämmiger Biomarker kann nicht auf Artniveau durchgeführt werden, da die Biomarkerzusammensetzung der Eukarioten zu komplex ist. Zudem gehen viele spezifische funktionelle Gruppen der organischen Moleküle - wie Doppelbindungen oder Hydroxylgruppen - im Laufe der Diagenese verloren und nur die Grundgerüste der Biomarker bleiben erhalten. Alkylierungen der Seitenkette oder des Ringgerüsts von Steroiden gehen

während der Diagenese nicht verloren. Wie später noch näher erläutert wird, produzieren unterschiedliche Algengruppen unterschiedlich alkylierte Steroide. Eine Erweiterung der Dokumentation der Differenzierung fossiler Algen durch Steroidbiomarker und ein Vergleich der Algendifferenzierung mit der Klimaentwicklung und den Extinktionsevents erscheint daher möglich und sinnvoll.

Mehrere Autoren haben bereits Arbeiten über die systematische stratigraphische Variation von algenstämmigen Biomarkern veröffentlicht. GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) zeigten den Zusammenhang von Algenevolution und dem 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis (C_{28}/C_{29} -Sterane) im Verlauf der Erdgeschichte. Die gewählte Auflösung, eine Mittelwertbildung in 50 ma-Schritten, ist jedoch nicht geeignet, Entwicklungen während der Extinktionsevents aufzuzeigen. Das Diagramm des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses, welches GRANTHAM & WAKEFIELD veröffentlicht haben, weicht während der großen Massenaussterben oder Klimaumschwünge des Phanerozoikums nicht von seinem stetigen Verlauf ab. Diese Ereignisse hatten einschneidenden Einfluß auf die Evolution der Algen und sollten sich daher in einem Diagramm über die Evolution der Grünalgen abzeichnen.

MOLDOWAN ET AL. zeigen in mehreren Veröffentlichungen (1995, 1996 und 2001) die erdgeschichtliche Verteilung der dinoflagellatenspezifischen Dinosteroide (C_{30} -Sterane). Der Schwerpunkt dieser Arbeiten liegt auf einer Verknüpfung von zystenbildenden mesozoischen Steroiden mit ihren paläozoischen Vorläufern. Die Entwicklung der Dinosteroidverteilung während der Extinktionsevents wird in ihren Arbeiten nicht explizit vertieft.

HOLBA ET AL. (1998) untersuchten 24-Norcholestane bzw. 24-Nordiacholestane (C_{26} -Sterane). Die 24-Norcholestane werden als diatomeenspezifische Biomarker betrachtet. Wie die Diatomeen erfahren die 24-Norcholestane erst in der Kreide eine massive Verbreitung und spielen im Paläozoikum eine sehr untergeordnete Rolle. HOLBA ET AL. schlagen daher verschiedene Norcholestan-Ratios als altersdiagnostische Indikatoren für die Source-Rock-Diagnose vor.

Diese Arbeiten legen keinen Schwerpunkt auf den Zusammenhang von Algenevolution und paläozoischen Events oder Bioevents. Ein Vergleich der Entwicklung der algenstämmigen Steroidbiomarker des Paläozoikums, sowohl im Langzeittrend als auch schwerpunktmäßig während der Events, wäre also ein neuer Ansatz zur Erweiterung des paläontologischen Records der Algenevolution, sowie ein Beitrag zur Klärung der Mechanismen von Extinktionsevents.

1.1. Stand der Forschung

1.1.1. Extinktionsevents

Die Erforschung der Extinktionsevents hat in den letzten Jahren im Hinblick auf teilweise anthropogen verursachte Dezimierung der Artenvielfalt stark an Bedeutung gewonnen. Die Ursachen, Mechanismen und Auswirkungen von Extinktionsevents werden in vielen Arbeiten der letzten Jahre kontrovers diskutiert. Dabei wurden u.a. paläontologische, sedimentologische, anorganisch-geochemische und isotopengeochemische Methoden angewandt um die Prinzipien der Extinktionsevents zu erforschen.

Eine detaillierte Definition der Events und ihrer Intensität findet sich bei WALLISER (1996).

Sprunghafte Einschnitte der Diversität der Fossilien waren schon JOHN PHILLIPS (1860) bekannt. Das heute so genannte P/T-Event wählte PHILLIPS wegen seiner einschneidenden biologischen Veränderungen als Grenze zwischen Paläozoikum und Mesozoikum. Dieses Event gilt als eines der sogenannten „fünf großen“ Extinktionsevents, die lange Zeit unangefochten als die einschneidendsten globalen Bioevents der Erdgeschichte galten. Neben diesen großen Extinktionsevents gibt es noch eine Vielzahl kleinerer Events, die ungleichmäßig im Verlauf der Erdgeschichte auftreten. Besonders im Devon finden sich eine große Anzahl von Extinktionsevents verschiedenen Ausmaßes (HOUSE, 2002), während sich im Karbon, also während der permokarbonischen Vereisung, nahezu keine Extinktionsevents finden.

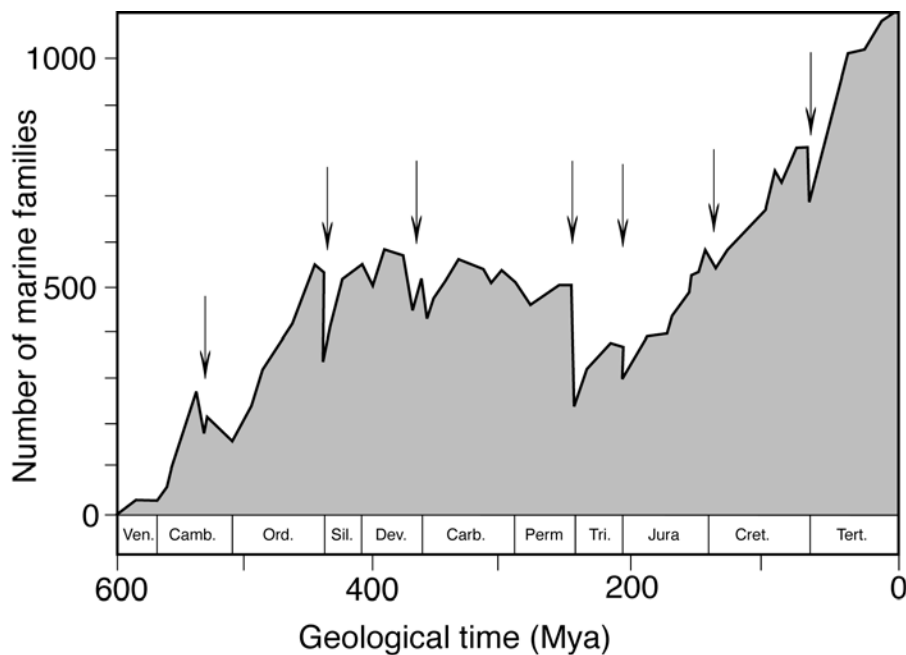


Fig. 1.1.: Global diversity of marine families based on stratigraphic ranges. Simplified, from BENTON & HARPER (1997). Arrows show major extinction events

Abb. 1.1.: Globale Entwicklung der marinen Familien, basierend auf der stratigraphischen Reichweite (Vereinfacht, nach BENTON & HARPER (1997). Pfeile zeigen wichtige Massenaussterben

Die Erstellung der Datensätze über die Artenvielfalt, die als Basis für die Ermittlung der Extinktionsevents dient, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen ist die paläontologische Systematik mit Unsicherheiten behaftet, da viele Organismen fossil gar nicht überlieferbar sind. Erschwerend kommt hinzu, dass bei Fossilien i.a. Weichteile nicht mehr erhalten sind, die bei rezenten Organismen zur Feststellung der Verwandtschaft maßgeblich sein können. Außerdem werden nicht alle Regionen der Welt mit gleicher Intensität geologisch-paläontologisch untersucht. Auch die Intensität, mit der einzelne Proben untersucht werden, variiert sehr. Laut SMITH (2003) hängt dies u.a. von der Probenmenge, der Ausdehnung des Oberflächenausstrichs der fossiltragenden Einheiten und letztlich auch vom Bearbeiter ab, da es keine einheitliche statistische Methode zur Quantifizierung gibt. Diese Faktoren führen zu unterschiedlichen Interpretationen der Datensätze und zu kontroversen Diskussionen.

Eine Möglichkeit, die Datensätze zu normieren besteht darin, den Fossilinhalt auf die Anzahl der Schichten pro Zeitintervall zu beziehen. Dies beruht auf der Erkenntnis, dass die Probenzahl steigt, je mehr stratigraphische Einheiten, also unterschiedliche Lebensräume, pro Zeitintervall existieren. Wie CRAMPTON ET AL. (2003) aufgezeigt haben, ist diese Methode jedoch nicht auf Transgressions/Regressions-Zyklen übertragbar. CRAMPTON ET AL. bevorzugen eine Normierung des Fossilvorkommens auf die Ausdehnung des Oberflächenausstrichs. Jedoch beinhaltet auch diese Methode Fehlerquellen. Wie CRAMPTON ET AL. darlegen, beeinflussen möglicherweise tektonische Gegebenheiten die Ergebnisse dieser Methode.

In neuester Zeit versuchen einige Autoren, ihre Theorien über Extinktionsevents auf einer anderen Basis zu begründen als auf Einbrüche in der Artenvielfalt. BAMBACH, KNOLL & SEPKOSKI (2002) vertreten z.B. die Ansicht, dass nach der Kambrischen Radiation nur das P/T- und das K/T-Event tatsächlich als Massenaussterben zu bezeichnen sind. Trotz aller evolutionärer Umbrüche sei der proportionale Anteil wichtiger funktioneller Gruppen (z.B. non-motile Fauna vs. motile Fauna) innerhalb der geologischen Perioden stabil gewesen. Nur die beiden Massenaussterben, welche die Grenze der Perioden kennzeichnen, waren in der Lage, althergebrachte Strukturen zu durchbrechen und somit Raum für völlig neue ökologische Strukturen zu schaffen. Die übrigen Extinktionsevents, auch das F/F-Event, sind nach BAMBACHS & KNOLLS Auffassung „mass depletion“. Während eines Extinktionsevents sterben definitionsgemäß deutlich mehr Arten und Gattungen als gewöhnlich aus. BAMBACH & KNOLL erkennen während des F/F-Events ein solches verstärktes Aussterben nicht. Allerdings sollen sich - aus noch ungeklärten Ursachen - zu wenig neue Arten und Gattungen

entwickelt haben. Dadurch ist, insgesamt betrachtet, die Zahl der Arten gesunken. Die geringe Artendichte während des F/F-Events ist demnach durch eine niedrige Evolutionsrate und nicht durch ein Massenaussterben zu erklären (siehe KERR 2002).

In dieser Arbeit soll die Eignung von Chemofossilien als Indikatoren für evolutionäre Schritte in der Biosphäre untersucht werden. Dafür ist es wichtig, möglichst die großen Extinktionsevents, aber auch kleinere Events, durch Proben abzudecken. In den Rahmenbedingungen des SPP 1054 ist vorgegeben, dass die untersuchten Entwicklungen einen „globalen Charakter“ aufweisen müssen. Laut WALLISER (1996) sind Aussterbeereignisse selbstredend global. Allerdings muss beim Verschwinden einer Taxa nachgewiesen werden, dass es sich nicht um eine regionale Sterblichkeit oder eine Migration, sondern tatsächlich um ein Aussterben handelt. Ein globaler Charakter ist oft schwer nachzuweisen, weil stratigraphische Korrelationsprobleme existieren.

Zusammenfassende Darstellungen der Events finden sich bei WALLISER (1996), HALLAM & WIGNALL (1999), ERWIN (1998), sowie HOUSE (2002).

HALLAM & WIGNALL (1999) vertreten die Hypothese, dass eustatische Meeresspiegelschwankungen mit Transgressions/Regressions-Couplets und ihre Folgen die Ursache vieler Extinktionsevents im marinen Environment sind. Dabei sind euxinische Tiefenwässer, die durch Transgressionen exportiert werden, deutlich die häufigere Ursache als ein Habitatverlust durch Regressionen.

HOUSE (2002) stellt ebenfalls fest, dass eine häufige Ursache für Extinktionsevents des Mittelpaläozoikums Transgressions/Regressions-Couplets sind, vielfach begleitet von der Etablierung euxinischer Tiefenwässer.

In den meisten neueren Veröffentlichungen gelten Klimaumschwünge, Meeresspiegelschwankungen und dysaerobe Verhältnisse als wahrscheinlichste Ursachen für marine paläozoische Extinktionsevents. Kleinere Events, oft an den Epochengrenzen, werden in jüngster Zeit auch mit Gashydratdissoziation (GHD) erklärt (HESSELBO ET AL. 2000, DICKENS ET AL. 1995). Durch die Bildung von CO₂ bei der Dissoziation von Gashydraten verändert sich über Wärmebildung die Verwitterungsrate und damit der ozeanische Nährstoffeintrag (COHEN ET AL. 2004).

Neben den Extinktionsevents und ihren Ursachen gibt es noch andere Faktoren, die maßgeblich in die Verbreitung und Entwicklung der Organismen eingreifen. Dazu gehört die Verteilung der Landmassen, gekoppelt an die Plattentektonik. Die Verteilung der Landmassen und damit der Schelfgebiete limitiert die Verbreitung benthonischer Organismen und verursacht die Bildung von Faunenprovinzen. Auch die ozeanischen Strömungsverhältnisse

werden durch die Lage der Kontinente bedingt. Dadurch werden Nährstofftransport, Durchlüftung und Verbreitung des Planktons gesteuert. Ein wesentlicher Aspekt scheinen auch die Orogenesen zu sein, die zu vermehrtem Sedimenteintrag und verändertem Nährstoffzufluss der Ozeane führen (BERNER ET AL. 1983).

Die Besiedlung des Landes durch Pflanzen veränderte ebenfalls massiv die Verwitterung und den ozeanischen Nährstoffeintrag sowie die Sedimentationsraten (ALGEO, SCHECKLER & MAYNARD 2001).

Es stellt sich die Frage, inwieweit sich Extinktionsevents in der Zusammensetzung algenstämmiger Biomarker niederschlagen:

- Sind alle untersuchten Extinktionsevents Auslöser für Veränderungen in der Steroidzusammensetzung?
- Sind diese Veränderungen immer gleich oder bewirken unterschiedliche Ursachen und Mechanismen der Extinktionsevents unterschiedliche Veränderungen der Steroid-Ratios?
- Verursachen nur Extinktionsevents eine Veränderung der Steroidzusammensetzung oder auch graduelle oder kontinuierliche Veränderungen des Paläoenvironments, die sich nicht in Massenaussterben niederschlugen?
- Ist zu rekonstruieren, welche Faktoren in der Veränderung des Paläoenvironments Auswirkungen auf die Algenvergesellschaftung hatten?

1.1.2. Marine Algen

Die Evolution der Algen wurde ausführlich von TAPPAN & LOEBLICH (1973), TAPPAN (1980), CHUVASHOV & RIDING (1984), RIDING (2001) und ROUX (1986) behandelt.

Die Aussagekraft einer Übersichtsarbeit über die Algen ist eingeschränkt, wie TAPPAN & LOEBLICH (1973) aufzeigen, weil die Interpretation fossiler Funde durch eine Vielzahl möglicher Faktoren verfälscht sein könnte. Zu diesen Faktoren gehört z.B. der Verdünnungseffekt (veränderte Sedimentationsraten) oder der „monographic effect“, d.h. dass über manche Fossilien deutlich mehr veröffentlicht wird als über andere. Viele Organismen sind fossil gar nicht überlieferbar, da sie keine erhaltungsfähigen Stützstrukturen ausbilden. Andere Arten sind nicht entdeckt oder nie beschrieben worden. Die Art der Fehler, die sich in einer Übersicht der Algenevolution niederschlägt, ist also vielseitig und eine solche Übersicht ist entsprechend ungenau. Solche Kompilationen werden daher nur selten veröffentlicht.

TAPPAN & LOEBLICH versuchten 1973, eine Übersicht über die Evolution des Phytoplanktons zu geben, da dessen Häufigkeit und evolutionäre Veränderungen im Laufe der geologischen

Zeit die Zusammensetzung der Atmosphäre, die geochemische Balance des Ozeans und die Zusammensetzung und Akkumulation der ozeanischen Sedimente beeinflusst hat. Eine ältere Arbeit (TAPPAN & LOEBLICH, 1970) diente GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) als Grundlage für ihre Arbeit über die stratigraphische Kontrolle des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses als Produkt der Algenevolution. Die Übersichtsarbeit von 1973 wurde von MOLDOWAN ET AL. 1996 zur Korrelation des Dinosteroidvorkommens und der relativen Anzahl von Acritarchenarten herangezogen.

HELEN TAPPAN veröffentlichte 1980 eine ausführliche Monographie über die Paläobiologie der pflanzlichen Protisten. In den erwähnten Arbeiten von TAPPAN & LOEBLICH und TAPPAN wird verdeutlicht, dass das Phytoplankton im Mesozoikum mit der Etablierung vieler neuer Familien (Coccolithophoriden, Silicoflagellaten, Diatomeen) eine massive Radiation erfuhr. Auch die Dinoflagellaten erlebten im Mesozoikum eine Blütezeit, während im Paläozoikum die Grünalgen (im älteren Paläozoikum auch Rotalgen) als vorherrschende Algenabteilung betrachtet werden. Das paläozoische Plankton wird jedoch nicht von Algen, sondern von Bakterien (Cyanophyceen) und Acritarchen dominiert.

CHUVASHOV & RIDING (1984) und RIDING (2001) heben in ihren Arbeiten über marine Kalkalgen hervor, dass man im Paläozoikum drei Floren unterscheiden kann: 1. eine kambrische, Cyanophyceen-dominierte Flora, 2. eine ordovizische Flora und 3. eine karbonische Flora. Die ordovizische und karbonische Flora sind beide Grün- und Rotalgen-dominiert. Am Ende des Devons, Karbons und Perms erfuhren die Kalkalgen massive Extinktionsevents.

ALAIN ROUX veröffentlichte 1985 eine Studie über die fossilen Algen des Paläozoikums. Seine Erkenntnisse bestätigen weitgehend die Ergebnisse von CHUVASHOV & RIDING.

Die wichtigsten Algenabteilungen des Paläozoikums sind demnach die Grünalgen und die Rotalgen. Noch wichtiger als die Algen waren zeitweise jedoch die Cyanophyceen (Bakterien) sowie die Acritarchen (Sammelgruppe, Problematica).

Bei den **Acritarchen** handelt es sich nicht um eine Abteilung im klassischen Sinne, sondern um eine Sammelgruppe, in die jedes hohle, einzellige Gehäuse aus organischem Material gestellt wird, bis seine tatsächliche systematische Stellung geklärt ist (EVITT, 1963). Obwohl die Gruppe der Acritarchen aus Organismen besteht, die den unterschiedlichsten Abteilungen angehören können, zeigen die meisten Acritarche eine bemerkenswerte Ähnlichkeit untereinander auf: Ihr Durchmesser beträgt meist 20 – 150 µm und sie bestehen aus einer einlagigen organischen Wand, die einen zentralen Hohlraum umschließt (STROTHERS, 1996). Acritarche zeigen jedoch auch Ähnlichkeit mit vielen anderen Taxa mit organischen Hüllen

wie den Schalen von Invertebrateneiern, Sporen von Gefäßpflanzen, Zygosporien von ein- und mehrzelligen Algen, sowie Prasinophyten- und Dinoflagellatenzysten (BRASIER, 1988, STROTHERS, 1996). MOLDOWAN ET AL. (1995, 1996) und TALYZINA (2000) belegen in ihren Arbeiten, dass sich in der Gruppe der Acritarchen tatsächlich auch paläozoische Dinoflagellatenzysten verbergen. Im Gegensatz zu den mesozoischen Dinoflagellatenzysten fehlen diesen paläozoischen Vorfahren Elemente, die zur Klassifizierung von Dinoflagellatenzysten elementar sind, wie z.B. Archaeopylen. Allerdings gibt es auch rezente Dinoflagellatenzysten, denen diese Elemente fehlen (BELOW, mündliche Mitteilung).

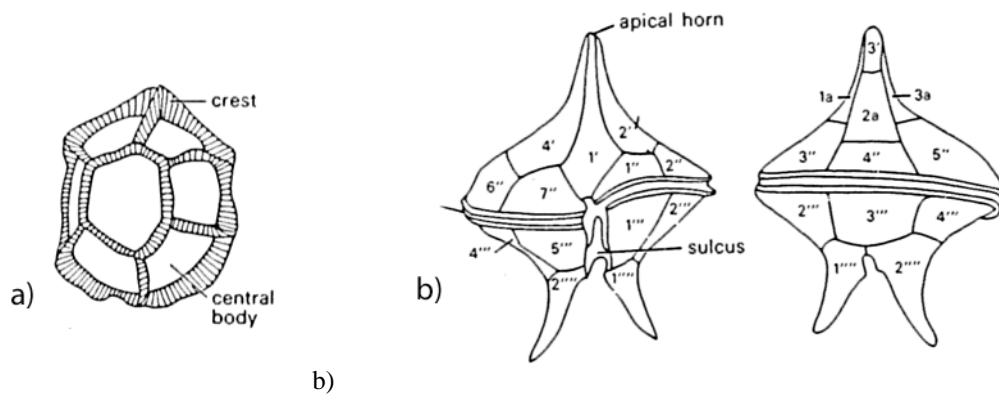


Fig. 1.2.: a) Acritarch *Cymatiosphaera*, Lower Cambrian – Recent
b) Dinoflagellate *Peridinium*, motile cell, Recent (from BRASIER 1980)
Abb. 1.2.: a) Acritarche *Cymatiosphaera*, unteres Kambrium – rezent
b) Dinoflagellate *Peridinium*, bewegliche Zelle, rezent (BRASIER 1980)

Auch die Tasmaniten, die im gesamten Paläozoikum bedeutend sind, werden teilweise zu den Acritarchen gezählt, teilweise zu den Prasinophyceen (BRASIER 1980).

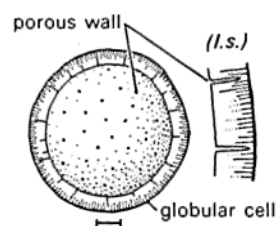


Fig. 1.3.: *Tasmanites*, (from BRASIER 1980)
Abb. 1.3.: *Tasmanites*, (BRASIER 1980)

Laut TAPPAN (1980), ROUX (1985) und CHUVASHOV & RIDING (1984) bilden die **Chlorophyta** die bedeutendste Algengruppe des Paläozoikums. Die Abteilung der Chlorophyta enthält heute verschiedene Klassen, die sich in vielen Punkten deutlich unterscheiden, jedoch so klare Gemeinsamkeiten aufweisen, dass man sie einer einzigen Abteilung zuordnen kann, die sich von allen anderen Abteilungen eindeutig unterscheidet. Es ist schwieriger, rezente Grünalgen von Moosen und Gefäßpflanzen zu unterscheiden als von

anderen Algen (VAN DEN HOEK 1993). Die wichtigsten Merkmale der rezenten Chlorophyta zeigen sich in Zahl und Form der Geißeln, dem Bau der Chloroplasten und in der Pigmentierung. Diese Merkmale bleiben bei der Fossilisierung i.A. nicht erhalten. Da die Unterscheidungsmerkmale der Chlorophyta und Rhodophyta, d.h. Pigmentierungen und begeißelte Fortpflanzungszellen, fossil nicht überlieferbar sind, ist es schwierig, Fossilien beider Abteilungen systematisch zuzuordnen.

Fossil sind drei Klassen der Chlorophyta bekannt: die Prasinophyceen, die Chlorophyceen und die Charophyceen. Charophyceen leben nur im Süß- und Brackwasser und sind für diese Arbeit irrelevant. Die Prasinophyceen sind einfache marine Algen, die benthisch oder planktonisch leben. Die planktonischen Formen spielen in der Erdgeschichte eine wichtige Rolle. Paläozoische Tasmaniten z.B. lebten in Lagunen und konnten so gehäuft auftreten, dass sie Kohlesäume bildeten (BRASIER 1988). Die Chlorophyceen bilden eine heterogenere Klasse als die Prasinophyceen. Sie umfasst sowohl marine Algen als auch Süßwasserformen. Zu den Süßwasserformen gehört *Botryococcus*, den DERENNE ET AL. (1991) als ins Süßwasser verdrängte Form der ordovizischen marinen *Gloeocopsamorpha prisca* interpretiert.

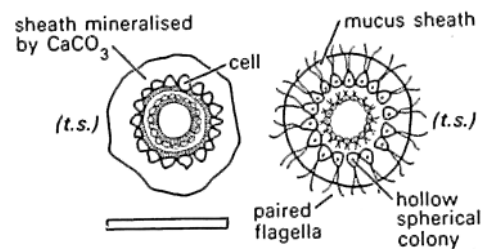


Fig. 1.4.: Green algae, *Eovolvox*, Devonian (from BRASIER 1988)
 Abb. 1.4.: Grünalge *Eovolvox*, Devon (BRASIER 1988)

Auch einige marine Arten bilden, ähnlich wie *Botryococcus*, erhaltungsfähige organische Strukturen, die fossil überlieferbar sind. Fossil bedeutsam sind jedoch die Kalkgrünalgen, die in zwei Ordnungen zusammenfasst werden: die Dasycladeen und die Siphonales. Beide Ordnungen sind fossil seit dem Kambrium bekannt (BRASIER 1988).

Rhodophyta ist eine überwiegend marine Abteilung, in der man sowohl einzellige als auch komplexe mehrzellige Arten findet. Fossil bedeutsam sind die Kalkrotalgen, die Ordnung *Corallinales*.

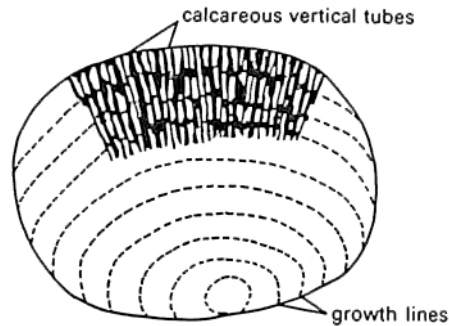


Fig. 1.5.: Calcareous red algae, *Solenopora*, Cambrian - Miocene (from BRASIER 1988)
 Abb. 1.5.: Kalkrotalge *Solenopora*, Kambrium – Miozän (BRASIER 1988)

Die phylogenetische Verwandtschaft von Grünalgen, Landpflanzen und Rotalgen wurde u.a. von MOREIRA ET AL. (2000) durch Genomanalyse belegt. Die Verwandtschaft von Chlorophyten und Landpflanzen wurde zudem aus der Tatsache hergeleitet, dass sowohl Landpflanzen als auch Chlorophyten als einzige Algen Chlorophyll *a* und *b* enthalten und Zellwände aus Cellulose produzieren können. Viele Mikroalgen synthetisieren C₂₉-Sterole, insbesondere 24-Ethylcholesterol, das auch ein Landpflanzenbiomarker ist.

1.1.3. Biomarker

Biomarker sind molekulare Fossilien (EGLINTON ET AL. 1964, EGLINTON & CALVIN 1967). Biomarker sind in der Geosphäre auftretende komplexe organische Moleküle, die sich nicht oder kaum vom biologischen Ursprungsmolekül unterscheiden. Auch nach Sedimentation und Diagenese können sie noch einem Organismus oder einer Organismengruppe zugeordnet werden.

Zu den häufigsten Biomarkern in paläozoischen Sedimenten zählen, neben den *n*- und Isoalkanen, die Sterane und Hopane. Sterole, die Vorläufersubstanz der Sterane und Steroide, bilden die Stützstrukturen in Eukarioten, während Bakteriohopaneterole, Vorläufersubstanz der Hopane, diese Funktion in den Prokarioten ausüben.

Algen enthalten eine Vielzahl unterschiedlicher Sterole. Wenige Algen synthetisieren nur ein Sterol, z.B. marine Eustigmatophyten das Cholesterol. Die meisten Algen produzieren jedoch Mischungen von bis zu zehn verschiedenen Sterolen. Die Zusammensetzung der Steroide kann dabei auch innerhalb einer Art variieren. Die häufigsten Sterole in Grünalgen sind Ergosterol (C₂₈), Chondrillasterol (C₂₉) und Poriferasterol (C₂₉). In anderen Algengruppen sind diese Substanzen selten. Größere, multizelluläre Grünalgen enthalten Cholesterol (C₂₇) oder 28-Isoufucosterol (C₂₉) (siehe Abbildung 1.6.) (THOMPSON 1996, VOLKMAN ET AL. 1998).

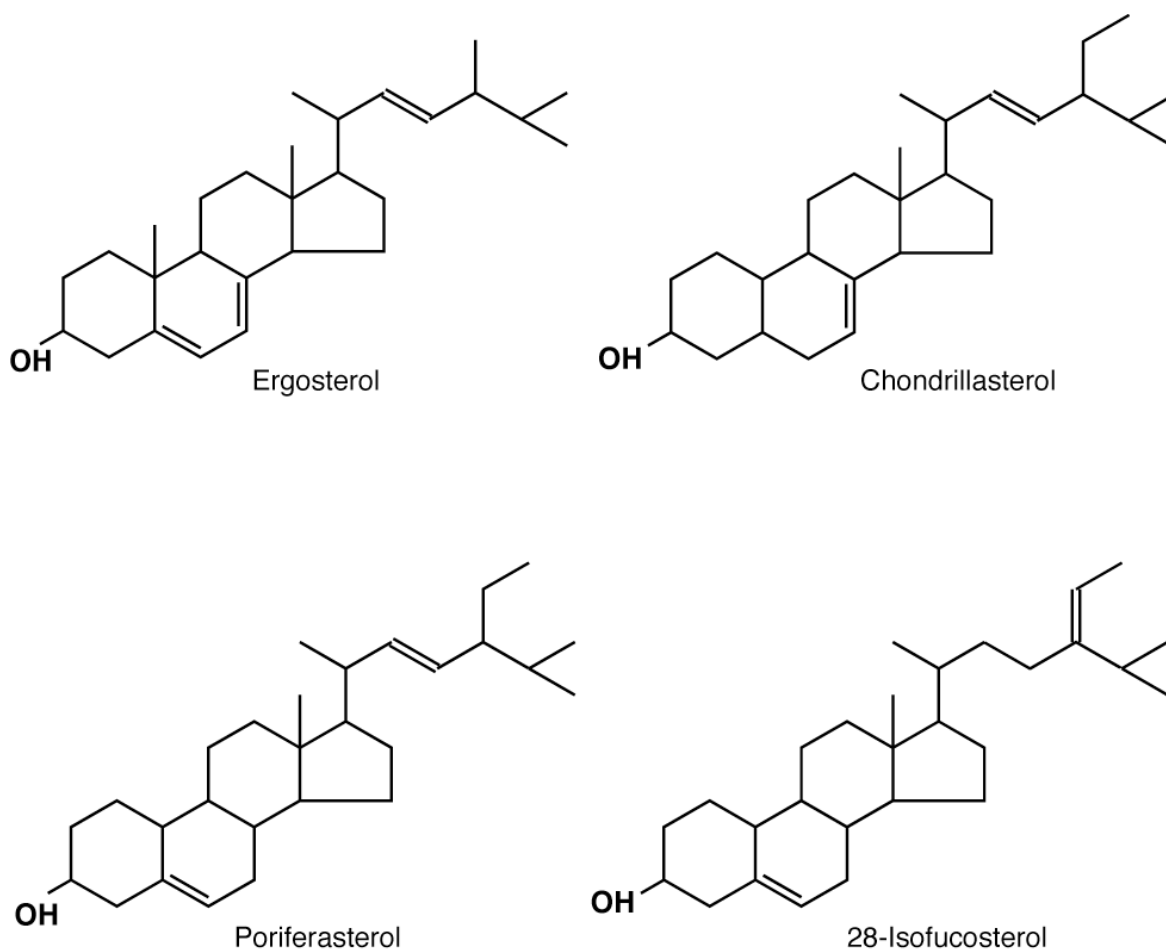


Fig. 1.6.: Frequent sterols in green algae (from THOMPSON, 1996)
 Abb. 1.6.: Häufige Sterole der Grünalgen (nach THOMPSON, 1996)

Die Sterolzusammensetzung von Dinoflagellaten wird von 4α -Methylsterolen dominiert, insbesondere vom Dinosterol $4\alpha,23,24$ -Trimethyl- 5α -cholest- $22E$ -en- 3β -ol (THOMPSON 1996, VOLKMAN ET AL. 1998). Das Dinosterol und seine Diageneseprodukte gehören zu den taxonspezifischen Biomarkern. Diese sind in der Biomarkeranalyse besonders interessant, da sie ausschließlich von einer Gattung oder Art synthetisiert werden. So wird Dinosterol praktisch ausschließlich von Dinoflagellaten produziert.

Steroide scheinen für die Untersuchung alter Sedimente besonders gut geeignet, da sie sich durch gute Erhaltungsfähigkeit auszeichnen. Bei der Diagenese kommt es zu keinem Verlust der Kohlenstoffatome des Grundgerüsts oder des generellen Molekülbaus und selbst nach der Aromatisierung ist das Ursprungsmolekül gut zu identifizieren.

Die häufigsten Steroidbiomarker der Aliphatenfraktionen paläozoischer und mesozoischer Sedimente sind Cholestan (C_{27}), Ergostan (C_{28}) und Stigmastan (C_{29}). Die Unterschiede in der Zusammensetzung dieser Steroide werden häufig zur Oil-Source-Rock-Korrelation herangezogen (PETERS & MOLDOWAN 1993), da die Steroidzusammensetzung auch noch nach

der Ölgenese der Ursprungszusammensetzung entspricht. Die Zusammensetzung unterscheidet sich abhängig von Alter und Fazies.

HUANG & MEINSCHEN haben 1979 eine Arbeit über Steroide als ökologische Indikatoren veröffentlicht. Steroide unterschiedlicher Herkunft wurden in einem Dreiecksdiagramm dargestellt (Abbildung 1.7.). Höhere Pflanzen und Grünalgen sind stigmasteranreich, Grünalgen und Diatomeen sind ergosteranreich, Zooplankton und Rotalgen sind cholestanreich. Bei dieser Interpretation handelt es sich um eine starke Vereinfachung.

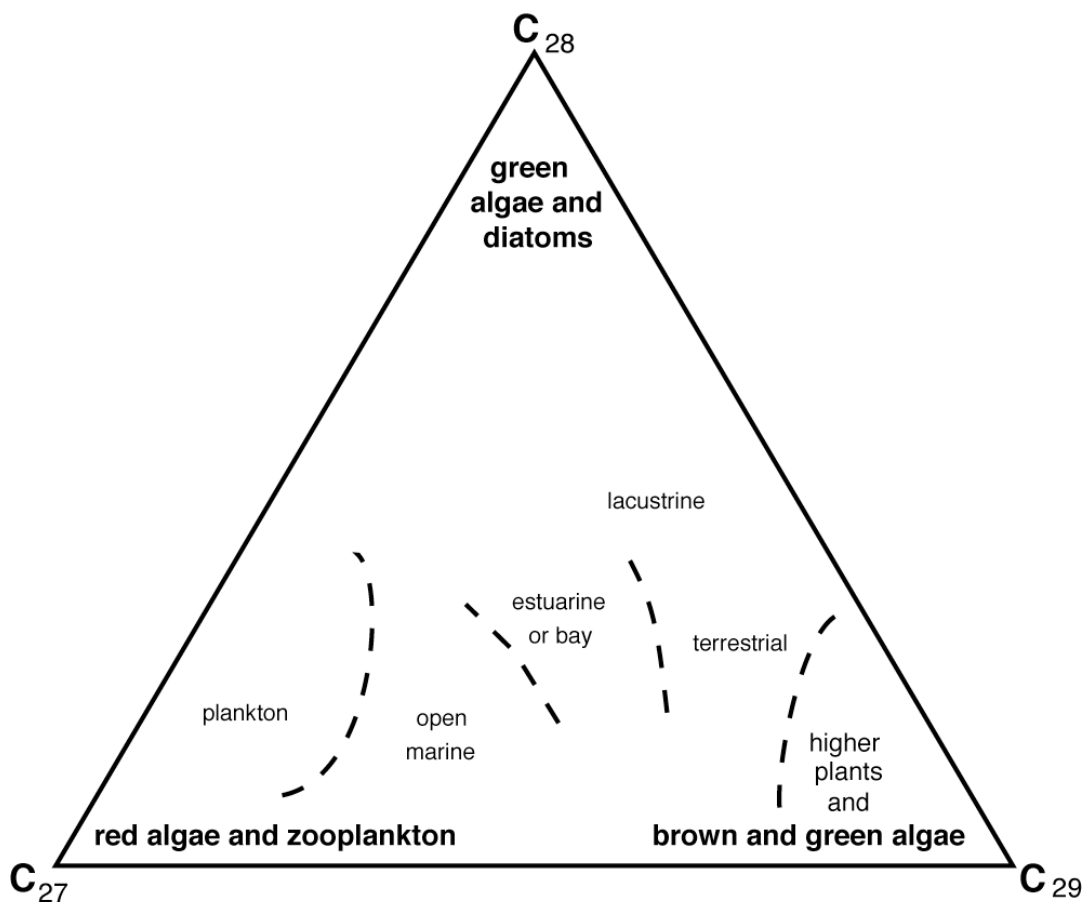


Fig. 1.7.: Steroids as ecological indicators (combined and simplified from HUANG & MEINSCHEN 1979, HUNT 1996)

Abb. 1.7.: Steroide als ökologische Indikatoren (kombiniert und vereinfacht nach HUANG & MEINSCHEN 1979, HUNT 1996)

Die Veränderung der Steroidzusammensetzung im Verlauf der geologischen Zeit haben auch GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) festgestellt. Sie haben für ca. 400 marine Öle das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis untersucht. Dieses wurde stratigraphisch über 50 m-Schritte gemittelt und in einer Graphik mit der Entwicklung der Algen nach TAPPAN & LOEBLICH (1970) korreliert. Es resultiert ein nahezu exponentiell ansteigender Trend des C₂₈/C₂₉-Steranratios, der hervorragend mit der Entwicklung der Algen korreliert.

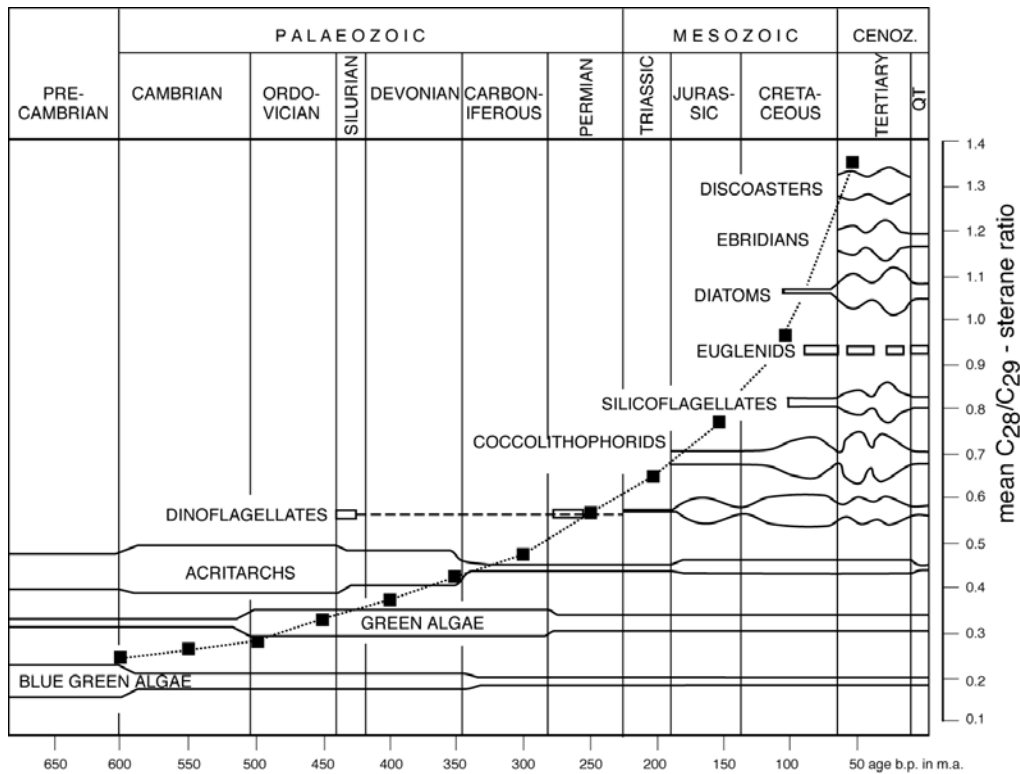


Fig. 1.8.: Stratigraphic control of C_{28}/C_{29} -steranes as a product of algal evolution (from GRANTHAM & WAKEFIELD 1988)

Abb. 1.8.: Stratigraphische Kontrolle der C_{28}/C_{29} -Sterane als Produkt der Algenevolution (GRANTHAM & WAKEFIELD 1988)

SUMMONS ET AL. (1992) haben das Vorkommen von Dinosteroiden in kambrischen Sedimenten nachgewiesen. Dinoflagellatenzysten sind jedoch, mit einer kontrovers diskutierten Ausnahme (*Arpylorus*, siehe SARJEANT, 1978), erst ab dem Anis bekannt. Hierauf basierend haben MOLDOWAN ET AL. (1995, 1996 und 2001) Arbeiten veröffentlicht, die das Vorkommen von Dinosteroiden im Paläozoikum anzeigen und mit dem Vorkommen von Acritarchen vergleichen. Dazu wurde das Verhältnis von triaromatischen Dinosteroiden zu anderen A-Ring-methylierten triaromatischen Steroiden ermittelt und stratigraphisch aufgetragen (Abb. 1.9.). Die horizontalen Linien in Abbildung 1.9. zeigen die Lage von Probenpunkten an, wobei die Länge der Linien die Ungenauigkeit der Datierung der Proben angibt. In der Arbeit von Moldowan et al. (2001) wurden im Gegensatz zu Grantham and Wakefield (1988), die auf Ölen basiert, Gesteinsproben untersucht. Das Verhältnis von Proben mit A-Ring-methylierten triaromatischen Steroiden zu Proben mit triaromatischen Dinosteroiden wird ebenfalls dargestellt. TALYZINA ET AL. (2000) gelang es schließlich, Dinosteroide in fluoreszierenden kambrischen Acritarchen nachzuweisen. Damit erfolgte der Nachweis, dass in der Sammelgruppe der paläozoischen Acritarchen Dinoflagellatenvorläufer auftreten.

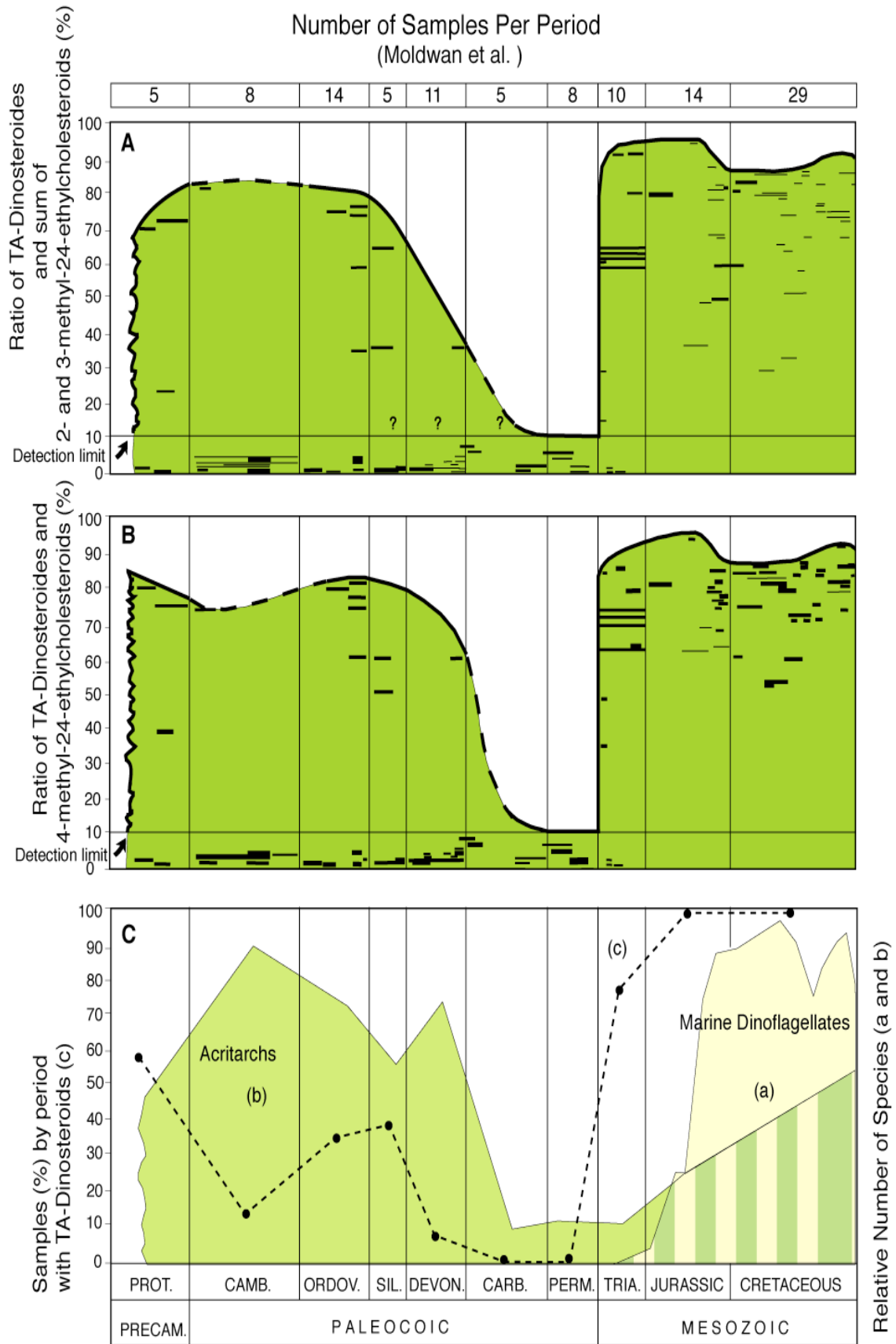


Fig. 1.9.: Molecular Fossils prove the Precambrian origin of dinoflagellates (from MOLDOWAN ET AL. 2001)

Abb. 1.9.: Molekulare Fossilien belegen den präkambrischen Ursprung der Dinoflagellaten (nach MOLDOWAN ET AL. 2001)

1.2.Arbeitsansatz

Basierend auf der Arbeit von GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) wurde eine möglichst große Anzahl von Proben auf ihr 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis untersucht. Wesentlich für die Probenauswahl war eine möglichst exakte stratigraphische Einordnung und Datierung, weite paläogeographische Verbreitung, definitiv marine Herkunft des organischen Materials und der Ausschluss möglicher Impragnation durch migrierende organische Bitumina. Zuerst wurden die Biomarker-Ratios, entsprechend der Arbeit von GRANTHAM & WAKEFIELD, in 50 ma-Schritten gemittelt. Dann wurden sie, um eine höhere Auflösung zu erhalten, in 25 ma-Schritten gemittelt. Die angestrebte Mittelwertbildung in 10 ma-Schritten war nicht möglich, da die Probenverteilung nicht homogen über den zu untersuchenden Zeitraum verteilt ist. Eine Mittelwertbildung in 10 ma-Schritten führt daher zu Lücken, die kein klares, gut interpretierbares Bild mehr liefern. Da die Grenzen geologischer Stufen häufig an Extinktionsevents gebunden sind, wurde das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis auch innerhalb geologischer Stufen gemittelt, um eine Veränderung der Steroidzusammensetzung an den Grenzen verdeutlichen zu können. Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurden schließlich auch die Einzelwerte in einem Zeitrahmen von 330 bis 390 ma dargestellt. Dieser Zeitrahmen umfasst verschiedene devonische Events, die für die Evolution ausschlaggebend waren, darunter auch das F/F-Event.

Neben 24-Methylcholestan und 24-Ethylcholestan wurde auch das Cholestan gemessen. Die drei Werte wurden in einem ternären Diagramm nach HUANG UND MEINSCHEN (1979) eingetragen. Damit kann die Veränderung der cholestanproduzierenden Algen im Verlauf des Paläozoikums untersucht werden. Neben den Desmethylsteranen liegt der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit in der Analyse der triaromatischen A-Ring-methylierten Steroide, speziell der triaromatischen Dinosteroide. Basierend auf den Arbeiten von MOLDOWAN ET AL. (1995, 2001) wurden die triaromatischen A-Ring-methylierten Steroide untersucht. Der Schwerpunkt liegt bei MOLDOWAN ET AL. in der Verknüpfung zwischen den mesozoischen zystenbildenden Dinoflagellaten und ihren potentiellen paläozoischen Vorläufern. Eine detaillierte Untersuchung möglichst vieler Proben im Paläozoikum kann eventuell Aufschluss über die Entwicklung der Dinoflagellaten bzw. Dinoflagellatenvorläufer während der Extinktionsevents im Paläozoikum geben. Neben den Dinosteroiden gibt es noch weitere A-Ring-alkylierte Steroide, deren Herkunft noch nicht vollständig geklärt ist. Die Analyse aliphatischer und aromatischer Steroide soll Aufschluss über globale Langzeittrends in der Evolution mariner Algen geben. Die Untersuchung einzelner Profile soll darüber hinaus die Entwicklung während kritischer Phasen detaillierter aufzeigen.

1.3. Arbeitsgebiete

Ein räumlich eng begrenztes Arbeitsgebiet liegt nicht vor. Proben aus etwa 200 unterschiedlichen Stufen und Lokalitäten weltweit wurden zusammengetragen. Dadurch soll eine möglichst breite Streuung der Proben gewährleistet werden. Für eine Erforschung globaler Entwicklungen ist dies ausschlaggebend, da klimatische Unterschiede, Faziesunterschiede und Eigenheiten von Faunenprovinzen das Ergebnis verfälschen könnten. Die untersuchten Proben stammen aus dem Zeitintervall Oberordovizium bis Perm. Zusätzlich wurden zu Vergleichszwecken einige Mesozoische Proben in die Auswertung mit einbezogen.

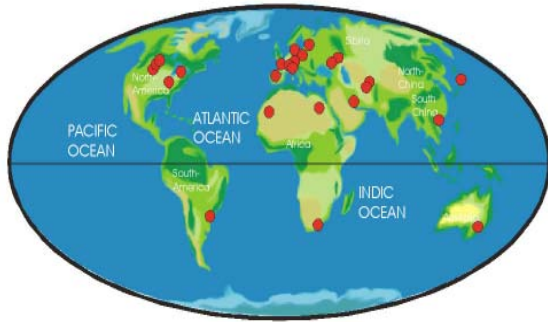
Der Zeitrahmen, jüngeres Paläozoikum, wurde für das Schwerpunktprogramm gewählt, obwohl das Paläozoikum vordergründig nicht als idealer Zeitrahmen für Biomarkeranalysen scheint. Denn im Laufe der Zeit gehen z.B. durch Erosion, Diagenese und Biodegradation, Informationen bezüglich der Entwicklungsgeschichte der Erde sowie ihrer Flora und Fauna verloren. Daraus resultieren große Wissenslücken, besonders im Paläozoikum, einem erdgeschichtlich einzigartigen Zeitraum, der sich durch eine Häufung von Extinktionsevents und Radiationen, durch massive Klimaumschwünge, sowie die Besiedlung der Kontinente durch Landpflanzen auszeichnet. Diese Wissenslücken haben zur Bildung des SPP 1054 angeregt. Im Rahmen dieses SPP sollten Isotopen- und Biomarkeranalysen durchgeführt werden, die zum Verständnis der globalen Veränderungen im mittleren und jüngeren Paläozoikum beitragen können.

2. Methoden

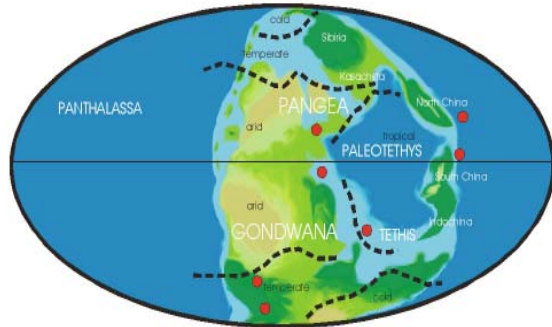
2.1. Probenmaterial

Um den Zeitrahmen vom Ordovizium bis Perm in möglichst dichter Abfolge abdecken zu können, wurde Probenmaterial aus verschiedenen Quellen zusammengetragen. Teilweise wurden die Proben selbst entnommen, die meisten stammen jedoch aus Sammlungen oder Kernlagern. Die paläogeographische Position der Proben ist in der Abbildung 2.1. dargestellt. Es wurde darauf geachtet, dass die Proben stratigraphisch und faziell gut definiert sind. Daher wurden nur Gesteinsproben und keine Öle untersucht, die durch Migration in stratigraphische Intervalle gelangen können, die von ihrem Bildungsort deutlich abweichen. Die meisten Proben sind Oberflächenproben. Wenn möglich, wurde auch Bohrkernmaterial verwendet. Bewusst wurde nicht nur Bohrkernmaterial von Erdölmuttergesteinen und Schwarzschieferevents untersucht, obwohl diese Sedimente üblicherweise einen hohen Steroidgehalt aufweisen. Bei einem solchen „positiv picking“ wäre man auf Proben ähnlicher Fazies und Diagenese beschränkt gewesen. Auch die Anzahl der Proben und den Zeitraum, den sie abdecken können, wäre deutlich geringer gewesen. Eine solche Beschränkung des Probenmaterials hätte die Aussagekraft der Ergebnisse stark eingeschränkt.

MODERN WORLD



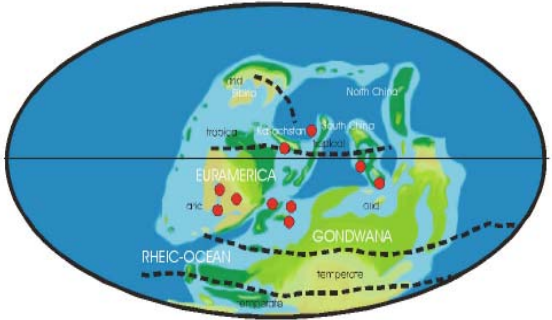
PERMIAN



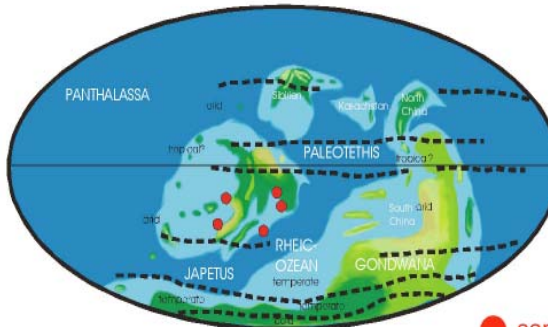
CARBONIFEROUS



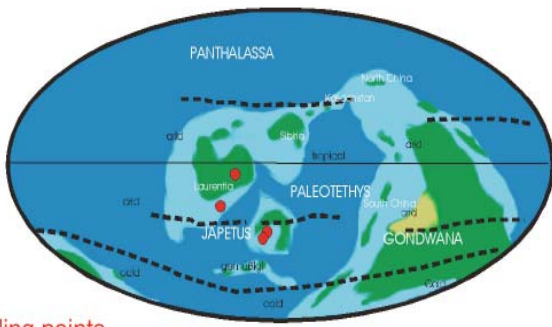
DEVONIAN



SILURIAN



ORDOVICIAN



● sampling points

Fig. 2.1. Paleogeographic setting of samples (maps from SCOTESE ET AL. 1997)
 Abb. 2.1. Paläolage der Proben (nach SCOTESE ET AL. 1997).

Wie aus der Abbildung 2.1. zu ersehen ist, sind die Proben nicht gleichmäßig über den zu untersuchenden Zeitraum verteilt. Besonders viele und vielfältige Proben stammen aus dem Mittel- und Oberdevon. Für die Zeiträume Silur bis Unterdevon sowie Unterperm konnten nur wenige für Biomarkeranalytik gut geeignete Proben gefunden werden. Hinzu kommt, dass fast alle Proben des Oberperm fazielle Eigenheiten haben. Sie stammen aus dem interkontinentalen Zechsteinbecken oder aus dem cirkumaustralischen Raum. In beiden Fällen sind die meisten Proben des Oberperms entweder terrigen beeinflusst, und/oder hypo- bzw. hypersalinar.

Die Parallelisierung von Schichtfolgen unterschiedlicher Faziesräume und paläogeographisch weitgestreuter Herkunftsgebiete ist schwierig. Eigene Datierungen wurden nicht durchgeführt. Es wurde auf Literaturwerte und persönliche Mitteilungen anderer Bearbeiter zurückgegriffen. Für die Datierung musste mindestens die geologische Stufe (Stage) bekannt sein. Andere Proben wurden nicht für die Analyse herangezogen. In den meisten Fällen wurden Proben innerhalb größerer Zeiträume gemittelt, wie z.B. den geologischen Stufen. Eine Korrelation auf der Basis der Biozonen war daher nicht nötig. Auch bei einer Darstellung der Einzelwerte ist die graphische Auflösung bei einem Zeitrahmen von ca. 250 ma so gering, dass die Größe des Datenpunkt-Symbols häufig den Fehlerbalken übertrifft. Problematisch wird es jedoch, wenn man eine genaue Entwicklung während der Events untersuchen will, die ja häufig nur sehr kurzzeitig sind. Es wurde daher versucht, Events durch genau datierte Profile oder Bohrkerne abzudecken. Diese einzelnen Profile wurden auch getrennt dargestellt, zum einen, damit sie entzerrt stratigraphisch und hochauflösend dargestellt werden können, zum anderen, damit eine dichte Probenmenge an einem kritischen Punkt nicht die Mittelwerte und Repräsentanz des „Gesamt-Profils“ verzerrt.

Die Stratigraphische Tabelle von Deutschland „STD 2002“ wurde im SPP 1054 als Standardzeitskala gewählt, um alle gewonnenen Daten miteinander korrelieren zu können.

Den Proben wurden anhand ihrer Stratigraphie numerische Alter aus der „STD 2002“ zugeordnet. Die ermittelten Alter sind mit einem Fehler behaftet, der sich jedoch in der Gesamtdarstellung kaum auswirkt. Die meisten Proben gehen in eine Mittelwertbildung ein, in der ein genaues Alter eine geringe Rolle spielt.

2.2. Aufbereitung

Die Oberflächenproben wurden gereinigt und sichtbar verwitterte Stellen abgesägt. Alle Proben wurden mit der Scheibenschwingmühle mit 710 Umdrehungen pro Minute solange zerkleinert bis ein homogenes Pulver entstand.

2.3. Vorproben

Für die Übersichtsanalytik (Screening) wurden die Proben im Ultraschallbad extrahiert. Dazu wurde etwa 1 g Sediment mit einem Gemisch aus DCM/MeOH (93/7) 15 Minuten im Ultraschallbad durchmischt, abzentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Der Vorgang wurde zwei mal wiederholt und der vereinigte Extrakt mit Hilfe des GC-FID analysiert. Proben, deren GC-Analyse vielversprechend aussah, wurden weiter bearbeitet, die anderen infolge von Kontamination, Imprägnation, fehlenden Cyclobiomarkern etc. aussortiert. Von 1000 extrahierten Proben konnten ca. 500 weiterverwendet werden.

Die Proben werden in Tabelle 1 des Anhangs aufgeführt.

Das Verhältnis von C₂₈/C₂₉-Steranen zur Darstellung evolutionärer Trends bei marinen Algen ist ein wichtiges Kapitel in dieser Arbeit. Da Landpflanzen bevorzugt C₂₉-Sterane bilden, ist es nötig, einen Landpflanzeneintrag auszuschließen. Dies geschah durch Faziesansprache und Biomarkeranalyse mit Hilfe der Gaschromatogramme auf der Basis der Verteilungsmuster der *n*-Alkane. Zeigte sich in der GC-Analyse der Proben langkettige, landpflanzenstämmiger *n*-Alkane, dann wurden die Proben meistens verworfen. Wenn innerhalb eines durchgehenden Profils eine Probe landpflanzenbeeinflusst war, wurde sie weiter analysiert und später durch eine gesonderte Signatur gekennzeichnet. Diese Proben wurden nicht in Mittelwertbildungen einbezogen.

Eine gute Datierung ist für die Korrelation unterschiedlicher Proben wichtig. Aus diesem Grund musste ausgeschlossen werden, dass die untersuchten Bitumina migriert sind. Bei Proben, die möglicherweise Migrationsbitumina aufweisen, wurde daher das Verhältnis von Extrakt zu TOC gebildet, das bei Werten größer 100 (mg Extrakt /g TOC) auf Imprägnation hinweist. Auch anhand der Verteilungsmuster der Aliphaten, bestimmt aus den GC/FID-Analysen, wurden Ölimprägnationen identifiziert. Stellte sich heraus, dass das organische Material migriert ist, wurde die Probe verworfen.

2.4. Extraktion

Zur Extraktion wurden zwei Verfahren angewendet, Soxhlet und ASE (Accelerated Solvent Extraction).

Alle Proben wurden mit einer DIONEX ASE 200 extrahiert. Die Accelerated Solvent Extraction ist im Geochemischen Labor der Universität zu Köln fest etabliert und in mehreren Veröffentlichungen beschrieben (SCHWARK ET AL., 1998, LÜNIGER & SCHWARK 2002). Sie erlaubt eine rasche und gut reproduzierbare Extraktion der umfangreichen Probenserien. Abhängig von der zur Verfügung stehenden Probenmenge wurden bis zu 30 g Sediment eingesetzt. Um eine Kompaktierung der Probe zu vermeiden, wurde in der ersten Probenserie das Sediment mit 3 g vorextrahierter Diatomeenerde vermischt. Eine Kompaktierung würde den Fluss des Lösungsmittels durch die ASE-Hülse verhindern oder erschweren. Später stellte sich heraus, dass die Diatomeenerde eventuell Extrakt retardiert und bei Untersuchungen am extrahierten Probenrückstand stört. Die weiteren Proben wurden ohne Diatomeenerde extrahiert. Um eine Kompaktierung der Proben zu verhindern, wurde Glaswolle, durch Filter vom Sediment getrennt, in die ASE-Probenhülse gegeben. Durch Reihenversuche zeigte sich, dass die Extraktausbeuten gleich sind.

Um möglichen freien Schwefel aus den Proben zu entfernen, wurde Kupfergranulat, das mit HCl aktiviert wurde, mit der Probe in einer „Sandwich-Anordnung“ in die ASE-Hülse gefüllt. In einigen Fällen ließ sich der Schwefel so nicht völlig entfernen und wurde aus der Aliphatenfraktion durch Zugabe von aktiviertem Kupferblech entfernt.

In der ersten Probenserie wurden die Proben zweifach mit DCM und einfach mit Chloroform/MeOH (1/1) extrahiert, jeweils 25 Minuten statisch bei 70° C und 50 bar. Die Teilextrakte einer Probe wurden zusammengeführt und das überschüssige Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Beim Zusammenführen der DCM- und Chloroform/MeOH-Fractionen kam es teilweise zu Ausfällungen. Das ausgefällte Material war anschließend nicht mehr zu lösen. Es stellte sich heraus, dass bei der zweiten und dritten Extraktion hauptsächlich Asphaltene gelöst wurden, die für diese Arbeit irrelevant sind. Um Zeit und Material zu sparen und die unerwünschten Ausfällungen zu vermeiden, wurde im Folgenden nur noch einmal mit DCM extrahiert.

In einigen Fällen (z.B. einige Proben des Tournaisiums aus Belgien) war die Extraktion von großen Mengen Gesteins nötig, um bei interessanten Proben eine ausreichende Konzentration an Biomarkern zu erreichen. Dafür wurde das Soxhlet-Verfahren gewählt. Pro Probe wurden zwei Extraktionshülsen mit je 100 g Sediment gefüllt und 24 h mit DCM im Rückfluss gekocht. Die Lösungen wurden vereinigt und das überschüssige Lösungsmittel mit dem

Rotationsverdampfer entfernt. Auch hier wurde der Schwefel durch aktivierte Kupferbleche entfernt.

Wenn bei der Extraktion Wasser aus dem Sediment gelöst wurde, wurde dieses mit Hilfe von Natriumsulfat (Na_2SO_4) entfernt und der Extrakt durch Filtration vom Natriumsulfat getrennt.

2.5. Chromatographische Trennverfahren (SPE, MPLC)

Diese Trennverfahren beruhen auf der Wechselwirkung zwischen einer Festphase (Kieselgel verschiedener Körnung bzw. Gel mit verschiedenen aktiven Gruppen), der Polarität der Substanzen und der Lösungsmittel.

2.5.1. SPE (Solid Phase Extraction)

Einige Proben zeigten eine hohe Extraktausbeute und eine dunkle Färbung des Extraktes, die einen großen Asphaltanteil vermuten ließen. Wenn man versucht, Asphaltene und Maltene durch Zugabe von Hexan, in dem sich nur die Maltene lösen, zu trennen, kann es zu Okklusionen und damit zum Verlust löslicher Maltene kommen. Um dies zu verhindern, wurde der Extrakt mit Hilfe von SPE aufgetrennt. Dazu wurde der Extrakt in einem Gemisch aus DCM/Hexan (1/1) gelöst und auf eine CN-Säule gegeben (Cyanopropyl-Kieselgelsäule, Porenweite 60 Å, Partikelgröße 45µm, Cyanopropylphase: 5,5 % C-Gehalt). Die Maltene werden mit einem Lösungsmittelgemisch aus DCM/Hexan (1/1) eluiert, die Asphaltene mit einem Gemisch aus Chloroform/Methanol (1/1).

2.5.2. MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography)

Die Maltenfraktion wurde mit Hilfe der MPLC in eine Aliphaten-, eine Aromaten- und eine Heterokomponentenfraktion aufgetrennt. Nach der Aufgabe der in Hexan gelösten Probe werden die Heterokomponenten auf der Vorsäule (Kieselgel, Körnung 0,2-0,5 mm und 0,063-0,2 mm, desaktiviert 1 h 200° C, 2 h bei 600° C) zurückgehalten. Die restlichen Substanzen durchlaufen nun die Hauptsäule, auf der die Aromaten zurückgehalten werden. Die Aliphaten laufen in ein Auffanggefäß, die Aromaten werden bei höherem Druck und Backflush von der Säule gelöst und in ein weiteres Auffanggefäß geleitet. Die Heterokomponenten werden mit einem Gemisch aus DCM/MeOH (93/7) von der Vorsäule gelöst. Die drei Fraktionen wurden mit dem Rotationsverdampfer bzw. mit dem Turbo Vap im Rückfluss vom Lösungsmittel befreit.

2.6. Molsieb-Adduktion

Um die Biomarker der Aliphatenfraktion aufzukonzentrieren, wurden die *n*-Alkane, mitsamt Alkanstandard (deuteriertes Tetracosan, C₂₄D₅₀), durch ein 5 Å- Molsieb abgetrennt. Diese Abtrennung beruht auf der zeolithischen Einschlusswirkung des Molsiebs, in dessen Hohlräume geradkettige Alkane, jedoch keine verzweigten Verbindungen eingelagert werden können.

Dazu wird 5 Å-Molsieb, aufgeschlämmt in Isooctan (Fa. Köhnen-Willsch), in Gläschen überführt, mit der Aliphatenfraktion, ebenfalls gelöst in Isooctan, durchmischt und zur vollständigen Reaktion für 25 h bei 80° C im Trockenschrank belassen. Das Molsieb wird abfiltriert und die verzweigten Verbindungen vom Isooctan mit dem Rotationsverdampfer abgetrennt.

2.7. Gaschromatographie (GC) und Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Alle Proben (Gesamtextrakte, Aliphaten und Aromaten) wurden in Hexan aufgenommen.

2.7.1. Gaschromatographie (GC)

Die Analysen wurden auf einem HP 5890 Gaschromatographen (GC) ausgestattet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Die Gesamtextrakte wurden „on column“ auf eine HP5 Säule (Länge 50 m, 0,2 mm Innendurchmesser (ID), 0,33 µm Filmdicke mit 5 % Phenylsiloxan) injiziert. Die Aliphatenfraktion wurde über einen Split-Injektor aufgegeben. Als Säule wurde eine HP5 verwendet, mit den gleichen Spezifikationen wie die HP5TA. Als Trägergas diente Helium mit einem Fluss von 1,5 ml/min Die Initialtemperatur ist 70° C. Bei den Aliphaten betrug die Aufheizrate 10° C/min bis 140° C und 5° C/min bis 320° C. Diese Temperatur wurde 56 min isotherm gehalten. Bei den Gesamtextrakten betrug die Aufheizrate 10° C/min bis 140° C, dann 3° C/min bis 320° C, die 61 Minuten isotherm gehalten wurde.

Der Alkanfraktion wurde als Standard deuteriertes Tetracosan (*n*-C₂₅D₅₀) zugegeben. Es wurde eine Menge von 0,1 % der Aliphatenfraktion als Standard zugegeben.

2.7.2. Gaschromatographie/Massenspektrographie (GC/MS)

Die GC/MS-Analysen wurden auf einem Single-Quadrupole-Instrument (HP 5890/5989A MS Engine) durchgeführt. Die Aromatenfraktionen wurden mit einer HP5TA bzw. der identischen DB5MS gemessen, die Aliphatenfraktion mit einer HP5 (Länge 50 m, 0,2 mm Innendurchmesser (ID), 0,33 µm Filmdicke aus 5 % Phenylsiloxan). Die EI-Massenspektren wurden bei 70 eV von 50 bis 650 amu aufgenommen. Das Temperaturprogramm des

Gaschromatographen begann mit 70° C, die 2 min isotherm gehalten wurden. Die Aufheizrate betrug bei den Aromaten 10° C/min bis 140° C und 3° C/min bis 320° C. Bei den Aliphaten betrug die Aufheizrate 10° C/min bis 160° C und 3° C/min bis 330° C. Die Endtemperatur wurde 60 min isotherm gehalten.

Der Alkanfraktion nach Molsieb wurde als Standard D₄-C₂₇ααα(20R)-Cholestan (C₂₇H₄₄D₄) zugegeben, der Aromatenfraktion Biphenyl (C₁₂H₁₀), in Konzentrationen von jeweils 0,1 % der Aliphatenfraktion nach Molsieb bzw. der Aromatenfraktion. Da die Konzentration der einzelnen Komponenten für einige Proben zu gering war, mussten die Läufe im SIM-Modus (Single Ion Monitoring) gemessen werden. Einige Proben konnten auch im Full-Scan-Modus gemessen werden, um die Identität wichtiger Peaks mit Hilfe von Massenfragmentogrammen zu klären. Ansonsten wurde die Identität der Komponenten über Vergleiche mit publizierten Retentionsfolgen geklärt: (A-Ring-methylierte triaromatische Steroide: DAHL ET AL. (1995), MOLDOWAN ET AL. (1995) und mündliche Mitteilungen; Sterane, Hopane, Cheilanthane, Alkane, Thiophene, Anthrazene, Phenanthrene: PETERS & MOLDOWAN (1993), PHILP (1985), Arylisoprenoide: SUMMONS ET AL. (1986).

In der Massenspektrometrie wurden die Sterane gemessen, die prominente Fragmente mit der Masse 217 und 218 bilden, die A-Ring-methylierten triaromatischen Steroide (m/z 245), sowie Hopane und Cheilanthane mit dem Massenfragment 191. Das Hauptinteresse dieser Arbeit liegt in der Interpretation dieser Biomarker.

Sterane liegen in unterschiedlicher Isomerie vor. Bei der diagenetischen Reaktion von Sterolen zu Sterenen und schließlich zu Steranen bleibt die Isomerie des Ausgangsmoleküls (5α(H),14α(H),17α(H)-Sterane) erhalten (Review in: PETERS & MOLDOWAN, 1993). Im Laufe der weiteren Diagenese bilden sich die stabileren Isomere (5α(H),14β(H),17β(H)-Sterane). Katalysiert, z.B. durch Tonminerale, entstehen auch Diasterane. Diese Diasterane sind besonders stabil, insbesondere auch gegen Biodegradation. Die paläozoischen Proben sind erwartungsgemäß thermisch relativ reif, so dass im allgemeinen die 5α(H),14β(H),17β(H)-Sterane die deutlichsten Peaks in den GC/MS-Läufen produzieren. Bei biodegradierten Proben, wie z.B. dem gesamten Boda-Profil (siehe unten), lassen sich jedoch die Diasterane verlässlicher auswerten. Mit fortschreitender Diagenese werden die Sterane aromatisiert, wobei bevorzugt monoaromatische (m/z 253) und triaromatische Steroide (m/z 231) entstehen.

In der Ionenspur m/z 217 eluieren sowohl reguläre Sterane als auch Diasterane, wodurch es zu Koelutionen kommt (Abb.2.3.). Daher wurden die Diasterane zusätzlich mit den Massen m/z 372, m/z 386 und m/z 400 ihrer Molekülonen integriert, um Korrelationen ausführen zu

können. Cholestan, 24-Methylcholestan und 24-Ethylcholestan ($\beta\beta$) wurden vorzugsweise aus der Ionenspur m/z 218 integriert. Da die Proben überwiegend relativ reif sind, sind diese $\beta\beta$ -Cholestane meist gut zu identifizieren. Verschiedene Proben sind jedoch, je nach Reifegrad, als reguläre Sterane, Diasterane oder triaromatische Steroide besser zu identifizieren. Ratios, die aus diesen Werten gebildet sind, verlaufen etwa parallel zueinander, sind jedoch nicht absolut identisch und daher nur unter Einschränkungen kombinierbar. Wie aus Abbildung 2.9. zu ersehen ist, wäre die Korrelation der regulären Sterane, Diasterane, $\beta\beta$ -Sterane und triaromatischen Sterane auch nach der Errechnung eines Korrekturfaktors mit einem Fehler behaftet gewesen, der für die hier durchgeführten Analysen zu groß ist. Für das Masterprofil wurden daher ausschließlich die $\beta\beta$ -Cholestane verwendet, die in den meisten Fällen gut zu integrieren waren. Bei einzelnen Profilen werden die am besten zu identifizierenden Sterane zur Ratio-Bildung herangezogen.

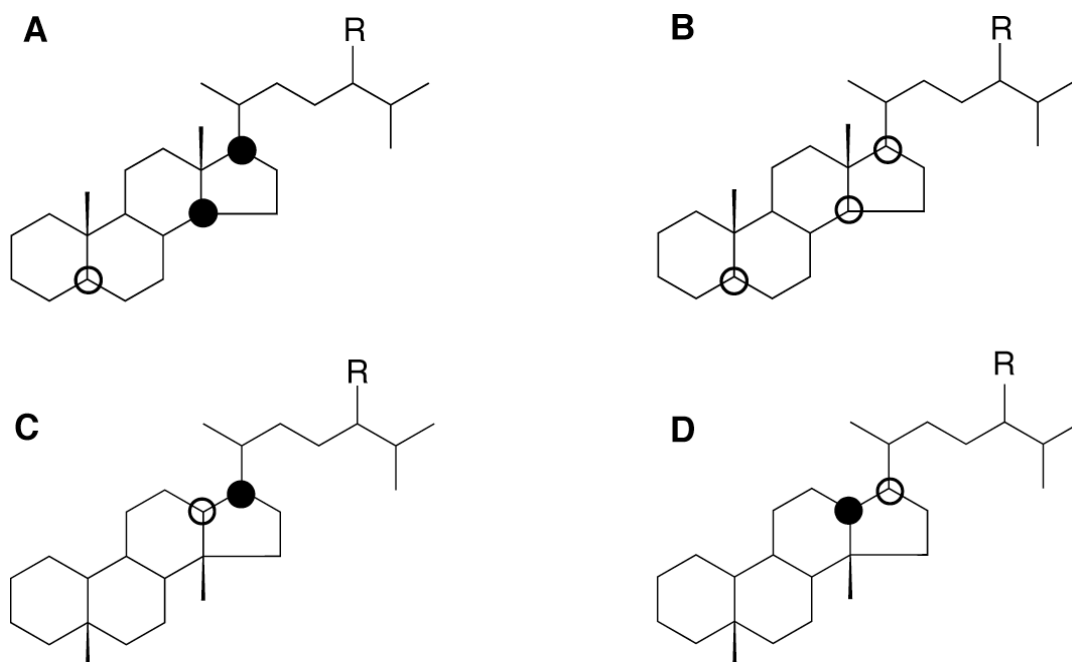


Fig. 2.2.: Structure notation of regular steranes and diasteranes

A: $5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -steranes, B: $5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -steranes,

C: $13\alpha(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -diasteranes, D: $13\beta(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -diasteranes

Abb. 2.2.: Strukturformel der regulären Sterane und der Diasterane

A: $5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -Sterane, B: $5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -Sterane,

C: $13\alpha(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ -Diasterane, D: $13\beta(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ -Diasterane

Neben den gesättigten Steranen wurden auch ihre mono- und triaromatischen Analoge (**MA**Steroide, **TA**Steroide) gemessen, die die Massenfragmente m/z 253 und m/z 231 bilden. Die triaromatischen Steroide wurden allenfalls als Ergänzung zu ihren gesättigten Analogen betrachtet. Die monoaromatischen Steroide wurden nicht weiter analysiert, da es drei

mögliche Positionen für eine Monoaromatisierung bei einem Steroid gibt (A-Ring- und C-Ring-, untergeordnet auch B-Ring-Aromatisierung), wie in PETERS & MOLDOVAN (1993) dargestellt. Diese Isomerenvielfalt führt zu Problemen bei der eindeutigen Identifizierung einzelner Steroide und birgt die Gefahr der Fehlkalkulation von Biomarkerratios.

Vorrangig wurden daher die A-Ring-methylierten triaromatischen Steroide unter Verwendung des Massenfragments m/z 245 untersucht. Zu ihnen gehört das triaromatische 4,23,24-Trimethylstigmasteroid, auch **TA-DinoSteroid** genannt, das ausschließlich von Dinoflagellaten produziert wird sowie die triaromatischen 2-Methyl-, 3-Methyl- und 4-Methyl-24-alkylsteroid. Es gibt noch eine Reihe anderer TA 2-Alkyl-, 3-Alkyl oder 4-Alkylsteroid, deren Ursprung oder Entstehung noch nicht völlig geklärt sind. Sie wurden hier nicht bearbeitet.

Zur Ermittlung der Reife wurden Phenanthren und Methylphenanthrene mit den Massenfragmenten m/z 178 und 192 sowie Dibenzothiophen und Methyl-dibenzothiophene (m/z 184, 198) gemessen. Um Informationen über Paläoumweltbedingungen zu erhalten, wurden außerdem die Arylisoprenoide untersucht (m/z 133 und 134), die Aufschluss über anoxische Bedingungen in der photischen Zone geben können. Anthrazen und Methylanthrazen bilden wie Phenanthrene die Massenfragmente m/z 178 und m/z 192 und indizieren eine landnahe Sedimentation mit terrigenem kohligem organischem Material.

n-Alkane, Pristan und Phytan wurden aus den GC-Läufen integriert um verschiedene Informationen zu erhalten, wie z.B. Landpflanzeneintrag, Imprägnation, Reife und oxidatives Milieu.

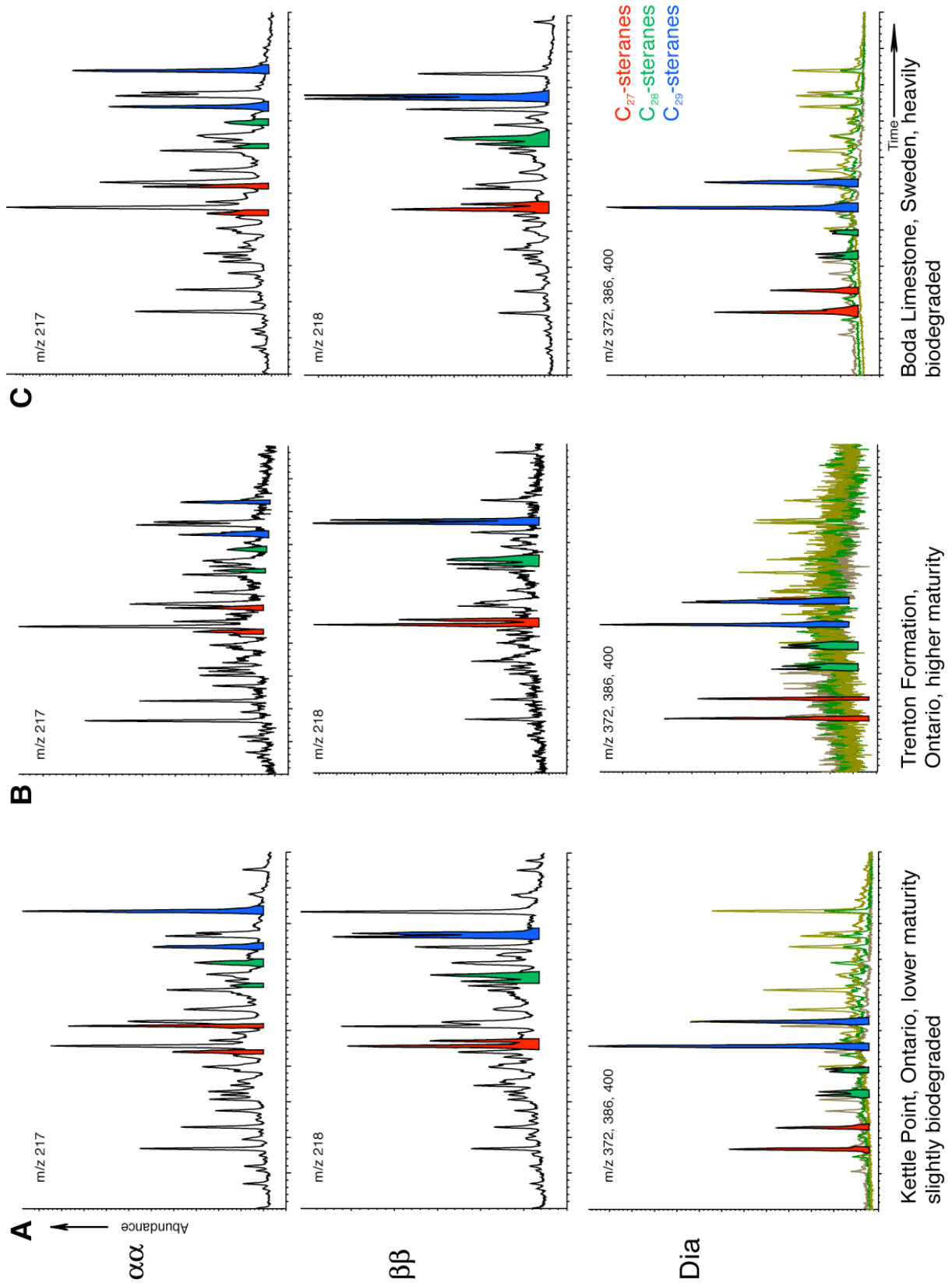


Fig. 2.3.: Selected mass fragmentograms characteristic for steranes.
 Abb. 2.3.: Ausgewählte, für Sterane charakteristische Massenfragmentogramme.

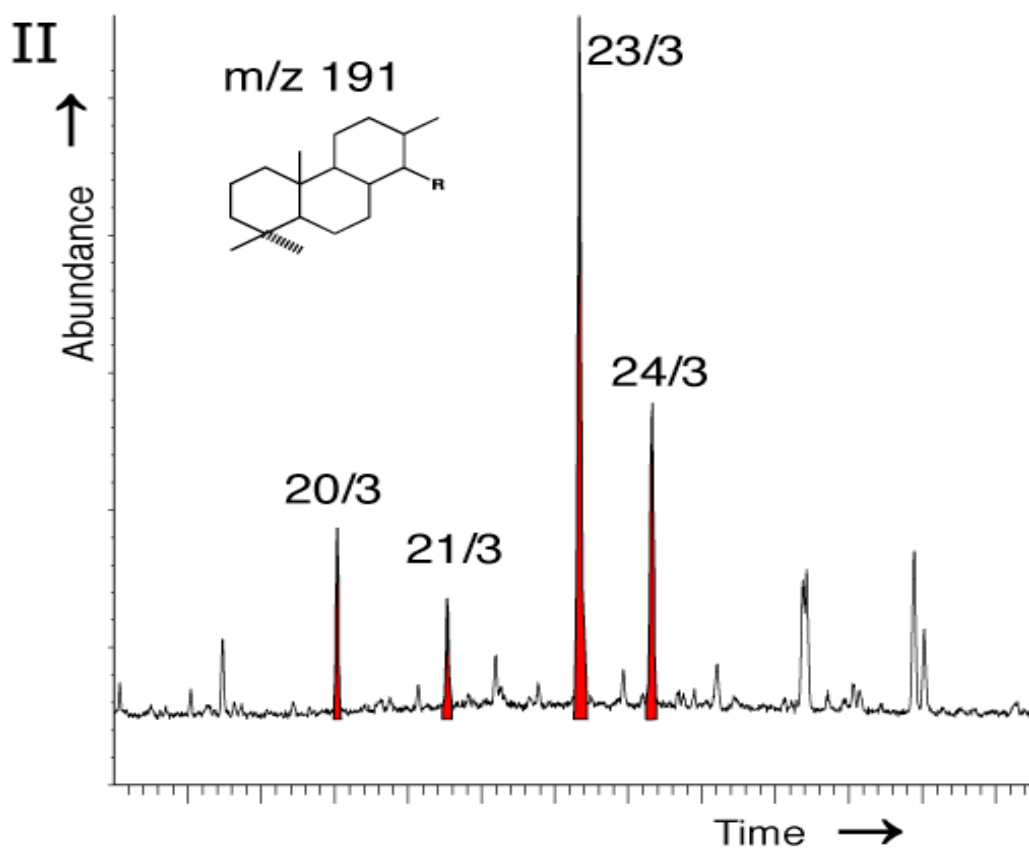
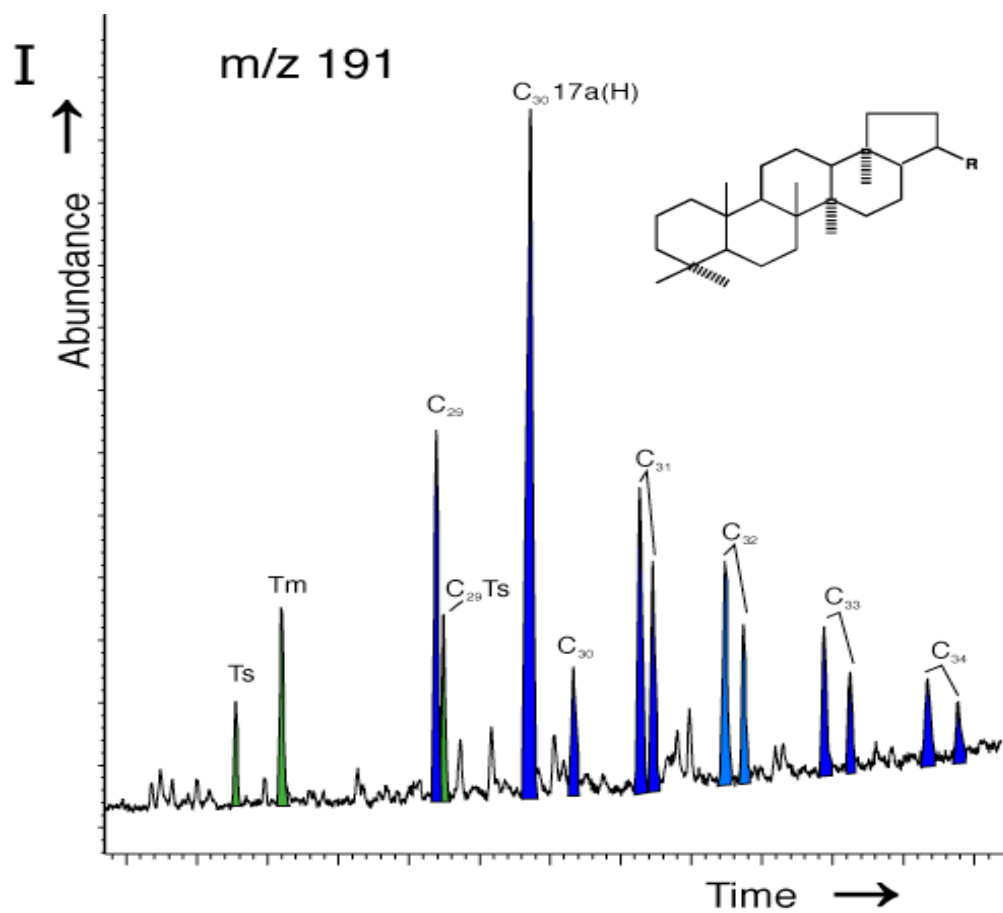


Fig. 2.4.: Typical mass chromatogram of I: hopanes and II: cheilanthanes (Marcellus Shale, Ontario)
 Abb. 2.4.: Typisches Massenchromatogramm der I: Hopane und II: Cheilanthane (Marcellus Shale, Ontario)

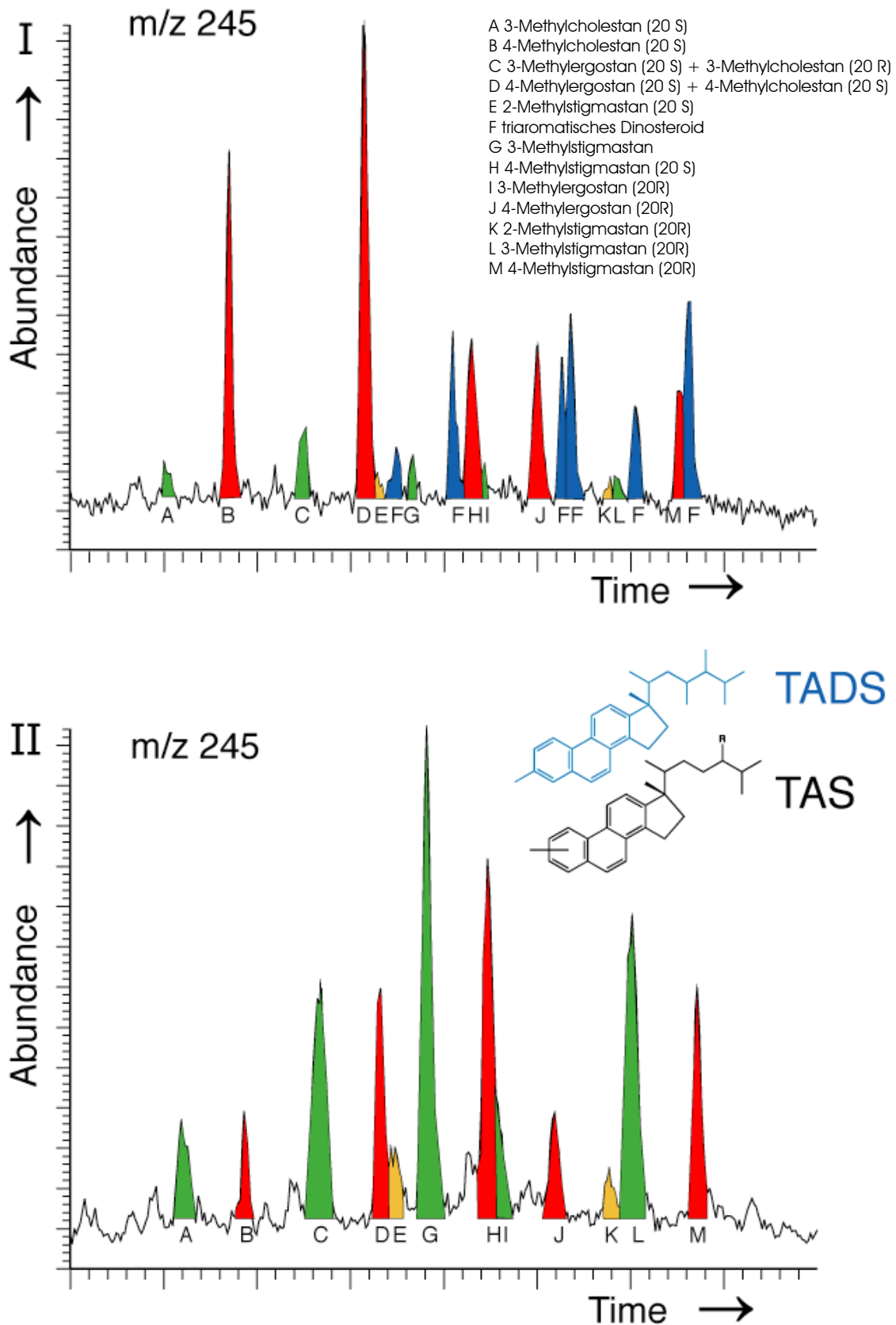


Fig. 2.5.: Mass chromatogram of A-ring-methylated triaromatic steroids.

I: with triaromatic dinosteroids (Bakken Shale, Williston Basin, Canada)

II: without triaromatic dinosteroids (Kettle Point Formation, Ontario)

Abb. 2.5.: GC/MS-Läufe der A-Ring-methylierten triaromatischen Steroide

I: mit triaromatischen Dinosteroiden (Bakken Shale aus dem Williston Basin, Kanada)

II: ohne triaromatische Dinosteroide (Kettle Point Formation, Ontario)

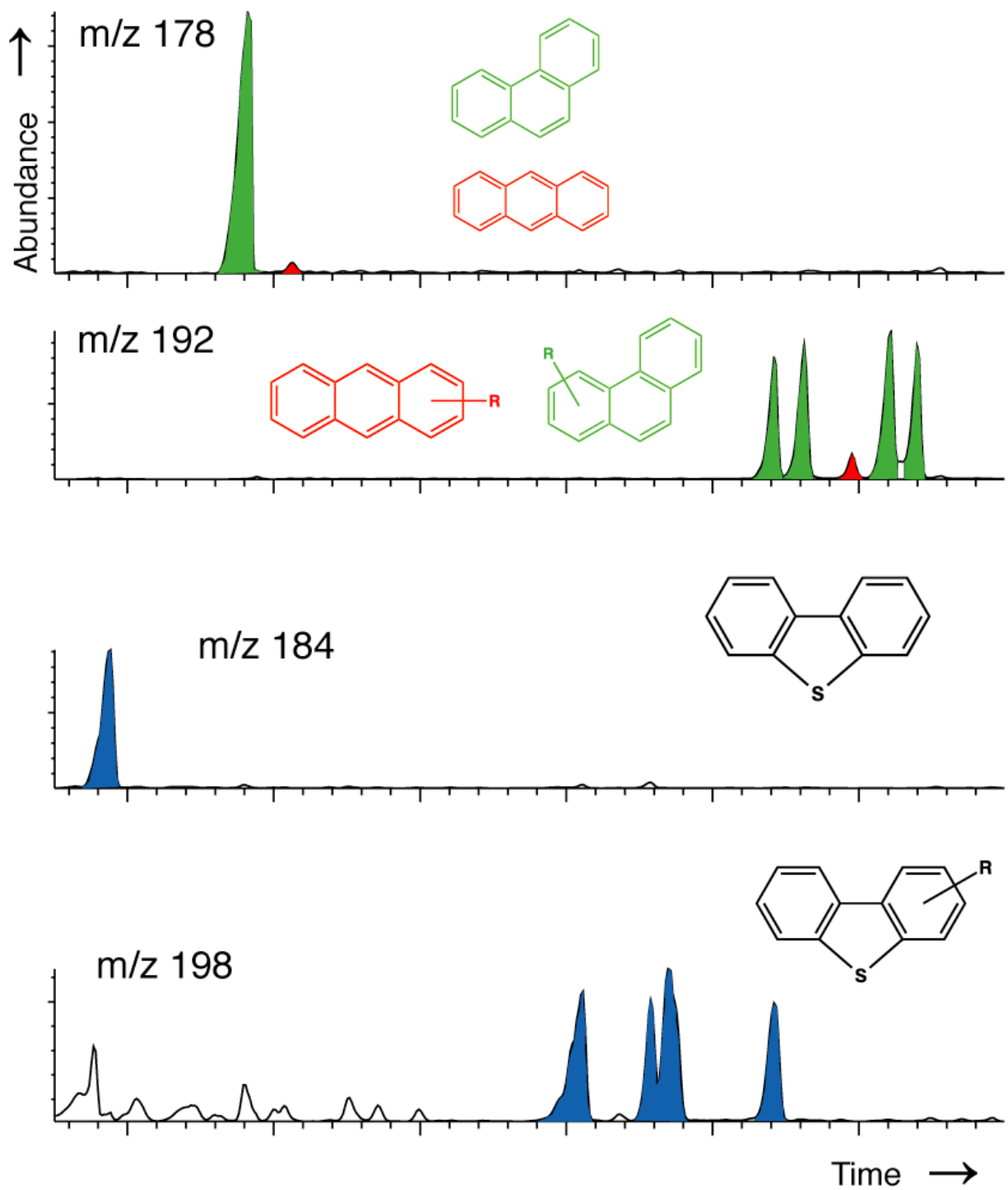


Fig. 2.6.: Mass chromatograms of phenanthrene, methylphenanthrenes (green), anthracene and methylanthracene (red), thiophene and methylthiophenes (blue) (Ruegen, low. Carboniferous)

Abb. 2.6.: GC/MS-Lauf von Phenanthren, Methylphenanthrenen (grün), Anthrazen und Methylantrazen (rot), Thiophen und Methylthiophenen (blau) (Rügen, Unterkarbon)

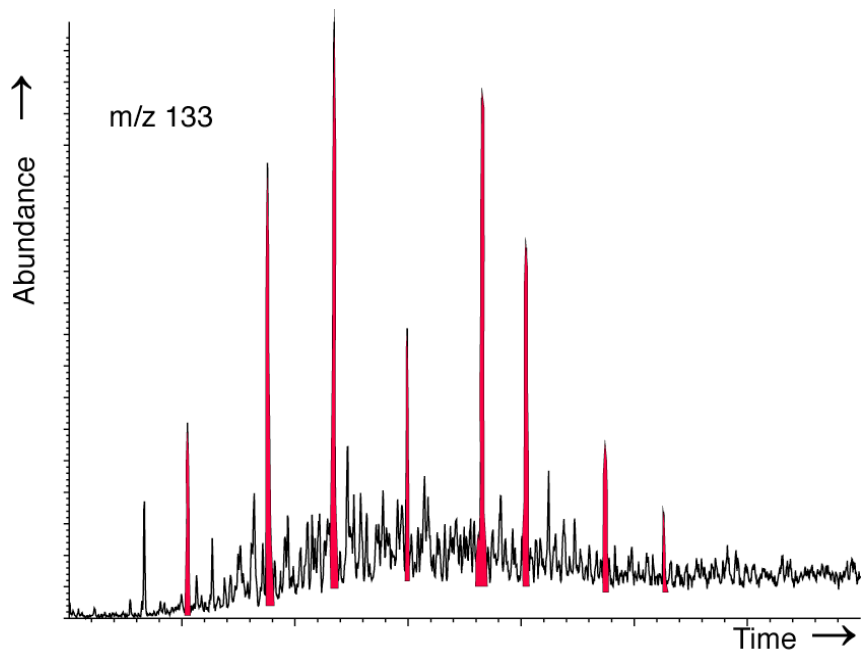


Fig. 2.7.: Aryl isoprenoids (Kettle Point Fm., Ontario)
 Abb. 2.7.: Arylisoprenoide (Kettle Point Fm., Ontario)

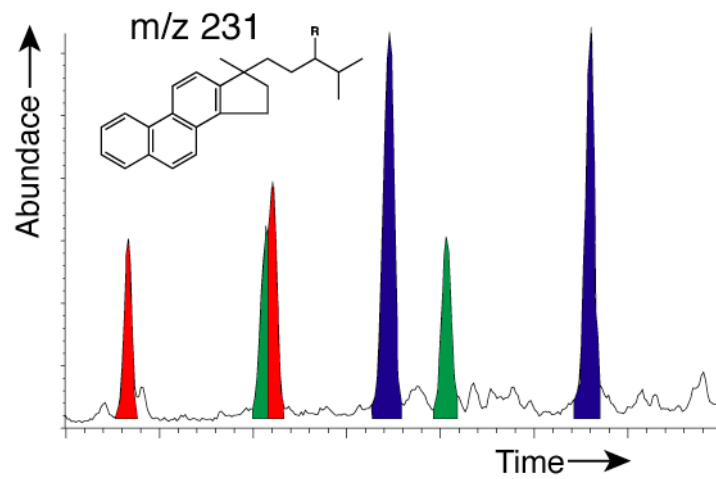


Fig. 2.8.: triaromatic Steroids C₂₆: red, C₂₇: green, C₂₈: blue (Kettle Point Fm., Ontario)
 Abb. 2.8.: triaromatische Steroide C₂₆: rot, C₂₇: grün, C₂₈: blau (Kettle Point Fm., Ontario)

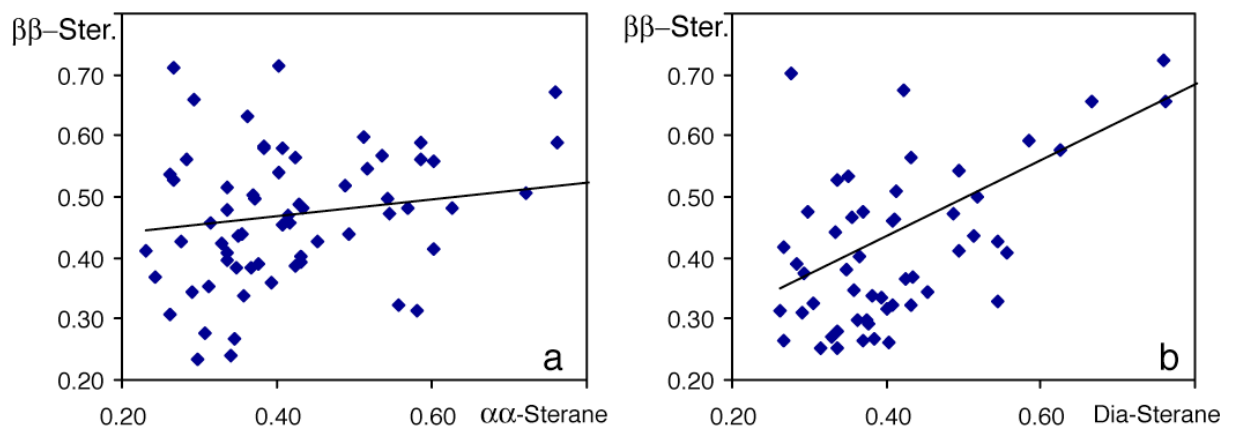


Fig. 2.9.: Comparison of C₂₈/C₂₉-steran-ratio of $\beta\beta$ -steranes with $\alpha\alpha$ -steranes (a) and diasteranes (b)
 Abb. 2.9.: Vergleich des C₂₈/C₂₉-Steran-Verhältnisses von $\beta\beta$ -Steranen mit $\alpha\alpha$ -Steranen (a) und Diasteranen (b)

2.8. Elementaranalytik

Die Elementaranalytik wurde nicht prinzipiell durchgeführt. Für einige Proben wurde der TOC mit einem LECO CS 225 oder mit einem Heraeus Elemental Analyzer bestimmt. Dies ist erforderlich, wenn die Möglichkeit besteht, dass das organische Material der Proben einmigriert ist. Auch zur Ermittlung der Kohlenstoffisotopie des organischen Kohlenstoffs ist die Ermittlung des TOC nötig. Die Kohlenstoffisotopie ist interessant, wenn innerhalb eines Profils Icehouse- und Greenhousephasen abwechseln. In einigen Fällen wurde anhand des TOC und mit Hilfe des Rock Eval ermittelt, welche Proben innerhalb eines längeren Profils für eine Extraktion geeignet sind.

2.8.1. LECO

Mit dem LECO CS-225 wurde der Kohlenstoff- und Schwefelgehalt einzelner Proben gemessen, an den Extraktionsrückständen wurde der TC (**T**otal **C**arbon) und TS (**T**otal **S**ulfur) gemessen. Proben, denen Diatomeenerde zugesetzt worden war, wurden vor der Messung gemörsert. Die Menge der zugesetzten Diatomeenerde muss bei der Berechnung des TC/TOC/TS einbezogen werden. Zur Messung des TOC (**T**otal **O**rganic **C**arbon) wurden etwa 200 mg des Extraktionsrückstandes mit HCl (10 %) im Wasserbad bei 50°C entkarbonatisiert. Der Rückstand wurde mit entionisiertem Wasser gespült, bis er neutral ist, wobei das Wasser bei jedem Arbeitsschritt abzentrifugiert wurde.

Zur Analyse wurden die Proben in einem Verbrennungsofen bei 1600°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Kohlenstoff und Schwefel der Probe verbrennen dabei zu CO₂ bzw. SO₂ und werden mittels eines Infrarotdetektors quantitativ bestimmt. Die Werte wurden gegen definierte Standards kalibriert.

2.8.2. Heraeus Elemental Analyzer

Das LECO CS-225 ist für Makroeinwaagen konzipiert, was bedeutet, dass größere Probenmengen eingewogen werden müssen. Die Einwaagen für Isotopenanalysen und Elementaranalysen sollten ähnlich sein, für Isotopenanalysen sind jedoch nur geringe Probenmengen nötig. Bei Proben, an denen die Kohlenstoffisotopie untersucht werden sollte, wurde der TOC daher mit Hilfe eines Heraeus Elementaranalysators gemessen, bei dem eine Mikroeinwaage möglich ist. Die Messungen wurden freundlicherweise von Oliver Paech im Geographischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt.

2.8.3. Rock Eval

Die Rock Eval-Analysen wurden nach dem standardisierten Verfahren (BORDENAVE ET AL., 1993; ESPITALIE ET AL., 1985, 1977) mit Hilfe eines Rock Eval 2 plus der Firma VINCI TECHNOLOGIES durchgeführt.

2.8.4. Isotopenanalysen

Die Messungen der Isotopie des Karbonatkohlenstoffes wurden von Michael Joachimski an der Universität Erlangen durchgeführt. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt wurde an feingemahlene Sedimentproben bestimmt, aus denen bei 75°C mit 100 %iger Phosphorsäure das karbonatische CO_2 freigesetzt wurde. Die automatisierte Messung erfolgte über eine online-Karbonatpräparationsanlage, an die ein FINNIGAN MAT 252-Massenspektrometer angeschlossen ist. Isotopenverhältnisse werden als δ -Wert in ‰ gegen V-PDB angegeben. Zur Kalibrierung dienten die Standardsubstanzen IAEA CO-1 und NBS 19.

Die isotopengeochemische Analyse des organischen gebundenen Kohlenwasserstoffs wurde an einem HERAEUS Elementaranalysator CHN-O-Rapid, gekoppelt mit einem FINNIGAN MAT DELTA S-Massenspektrometer im Geologischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt. Zur Kalibrierung diente die Standardsubstanzen NBS 24. Die Analyse der Kohlenstoffisotopie des organischen Materials wurde für einige Mikroeinwaage freundlicherweise von Kay Scheffler an der Universität Bonn mit einem ANCA Massenspektrometer der Firma Europa Scientific durchgeführt.

Isotopenwerte werden in der δ -Notation für alle Kohlenstoffphasen nach folgender Gleichung berechnet:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

3. Gesamtprofil

3.1. Einführung

Um eine Veränderung der Biomarkerzusammensetzung im Verlauf des Paläozoikums zu untersuchen, wurden die Ergebnisse von ca. 500 stratigraphisch gut definierten Proben zu einem „Gesamtprofil“ zusammengestellt. Die Profile, die einzelne Events genauer beleuchten sollen, sind nicht oder nur als Mittelwert in dieses „Masterprofil“ eingegangen. Damit sollte vermieden werden, dass große Datenmengen während einer kurzzeitigen Ausnahmesituation die Mittelwertbildung verfälschen. Näheres zur paläogeographischen Herkunft und zum Ablagerungsraum der Proben kann der Tabelle 1 im Anhang entnommen werden.

Das Hauptinteresse dieser Arbeit gilt den Steroiden, die in der Aromaten- und Aliphatenfraktion der Maltene enthalten sind, sowie der tricyclischen und pentacyclischen Terpenoide der Aliphatenfraktion.

3.2. Biomarker der Aliphatenfraktion, C₂₇-C₂₉-Sterane

Bei der Analyse des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses wurde Bezug auf die Arbeit von GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) genommen. GRANTHAM & WAKEFIELD haben das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis von 400 Ölproben aus 40 Lokalitäten in 50 ma-Schritten gemittelt. Die Daten, die zur Mittelwertbildung herangezogen wurden, sind in der Arbeit von GRANTHAM & WAKEFIELD aufgeführt. Neben den Ölen werden ihre möglichen Muttergesteine angegeben, wobei die Autoren zwischen karbonatischen und siliziklastischen Muttergesteinen unterscheiden. Bildet man aus diesen Daten, aufgelöst nach karbonatischen oder siliziklastischen Muttergesteinen (Abb. 3.1.), die Mittelwerte des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses, so entsteht ein völlig anderes Bild als der bereits in Abbildung 1.8. vorgestellte, systematisch und monoton ansteigende Trend. Während das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis der Öle aus siliziklastischen Muttergesteinen vom Ordovizium bis zum Tertiär eine potenziell ansteigende Kurve produziert (blaue Rauten), schwanken die Mittelwerte der Öle aus karbonatischen Muttergesteinen stark (rote Rauten). Die Mittelwertbildung des Methyl- zu Ethylcholestanverhältnisses aus dem gesamten Datensatz (grüne Quadrate) unterscheidet sich deutlich vom Evolutionsdiagramm (schwarze Quadrate). So liegen für die Mittelwerte bei 500 ma und 550 ma keine Datenpunkte vor. Der errechnete Mittelwert des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses weicht vom Evolutionsdiagramm besonders dann ab, wenn die zur Mittelwertbildung herangezogenen Öle ausschließlich entweder von karbonatischen oder siliziklastischen Muttergesteinen stammen. Um Datenlücken und fazielle Einflüsse zu eliminieren, wurden die Daten offensichtlich

extrapoliert. So entsteht eine gleichmäßig ansteigende Kurve, die sich hervorragend mit der Evolution der Algen korrelieren lässt (Abb. 1.8.). Bei der Mittelwertbildung über einen so großen Zeitraum können kurzzeitige Events nicht erfasst werden. Mit dem Öl aus dem Bakken Shale des Williston Basin und den Zechsteinölen des Nordseebeckens wurden von GRANTHAM & WAKEFIELD auch nur zwei paläozoische Öle untersucht, die möglicherweise organisches Material aus Extinktionsphasen enthalten. Glazialphasen, tektonische Zyklen und die Besiedlung des Festlandes mit Pflanzen spiegeln sich bei GRANTHAM & WAKEFIELD ebenfalls nicht wider. Diese Ereignisse haben sich massiv auf die Zusammensetzung der Erdatmosphäre, Verwitterung und letztlich auf den ozeanischen Nährstoffeintrag ausgewirkt. Diese Faktoren müssen die Algenevolution beeinflusst haben, was sich jedoch in GRANTHAM & WAKEFIELD'S Diagramm nicht niederschlägt.

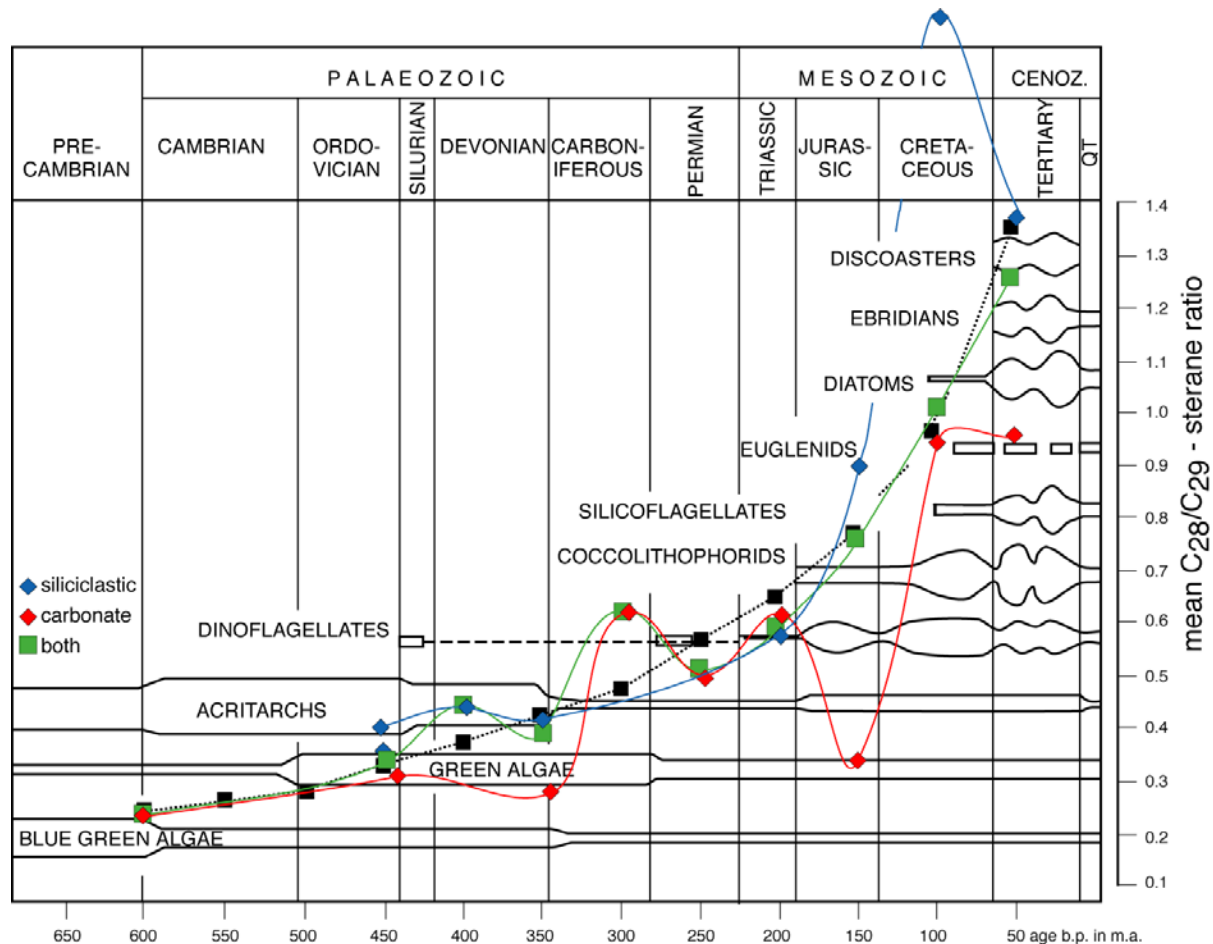


Fig. 3.1.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio of 400 oil samples averaged in 50 ma steps: siliciclastic (blue rhomboids), carbonates (red rhomboids), both (green squares), extrapolated (black squares), from GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). Averaging of different facies types is mandatory to produce a smoothly rising trend curve. The differences in C_{28}/C_{29} -sterane ratio between siliciclastic and carbonate facies rise with progressing diversification of algae.

Abb. 3.1.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis von 400 Ölproben: siliziklastisch (blaue Rauten), karbonatisch (rote Rauten), beides (grüne Quadrate) und extrapoliert (schwarze Quadrate), nach GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). Nur eine Mittelwertbildung aus unterschiedlichen Faziesräumen produziert eine potenziell ansteigende Kurve. Die Differenz zwischen dem C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis aus karbonatischer und siliziklastischer Fazies steigt mit fortschreitender Algendiversifikation.

3.2.1. C₂₇-C₂₉-Sterane, Ergebnisse

Da in dieser Arbeit vor allem auch die Veränderung der Steranzusammensetzung während der Events interessiert, mussten die Werte auch in kleineren Schritten gemittelt werden. Deshalb wurde das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis von 500 (35 aus dem Anisum/Ladinum, 4 aus dem Jura) Gesteinsproben in 50 ma- und 25 ma-Schritten gemittelt (ausschließlich $\beta\beta$ -Sterane). Beide Datenreihen wurden in das Evolutionsdiagramm von GRANTHAM & WAKEFIELD (1988) eingefügt (Abb. 3.2.). Des Weiteren wurde der Mittelwert innerhalb stratigraphischer Einheiten gebildet, da viele Events die Grenzen von geologischen Zeitaltern kennzeichnen, z.B. das Hirnantian Event an der Ordovizium/Silur-Grenze und das Kellwasser Event an der Frasnium-Famennium-Grenze (Abb.3.3.). Dauerhafte Veränderungen der Steranzusammensetzung durch Extinktionsevents sollten sich so deutlich abzeichnen. Extinktionsevents gingen in diese Mittelwertbildungen nicht ein. Für das Intervall 330-390 ma wurden die Einzelwerte, einschließlich der Extinktionsevents, dargestellt (Abb. 3.4.). Dieses Intervall ist wegen der Häufung von Events besonders interessant.

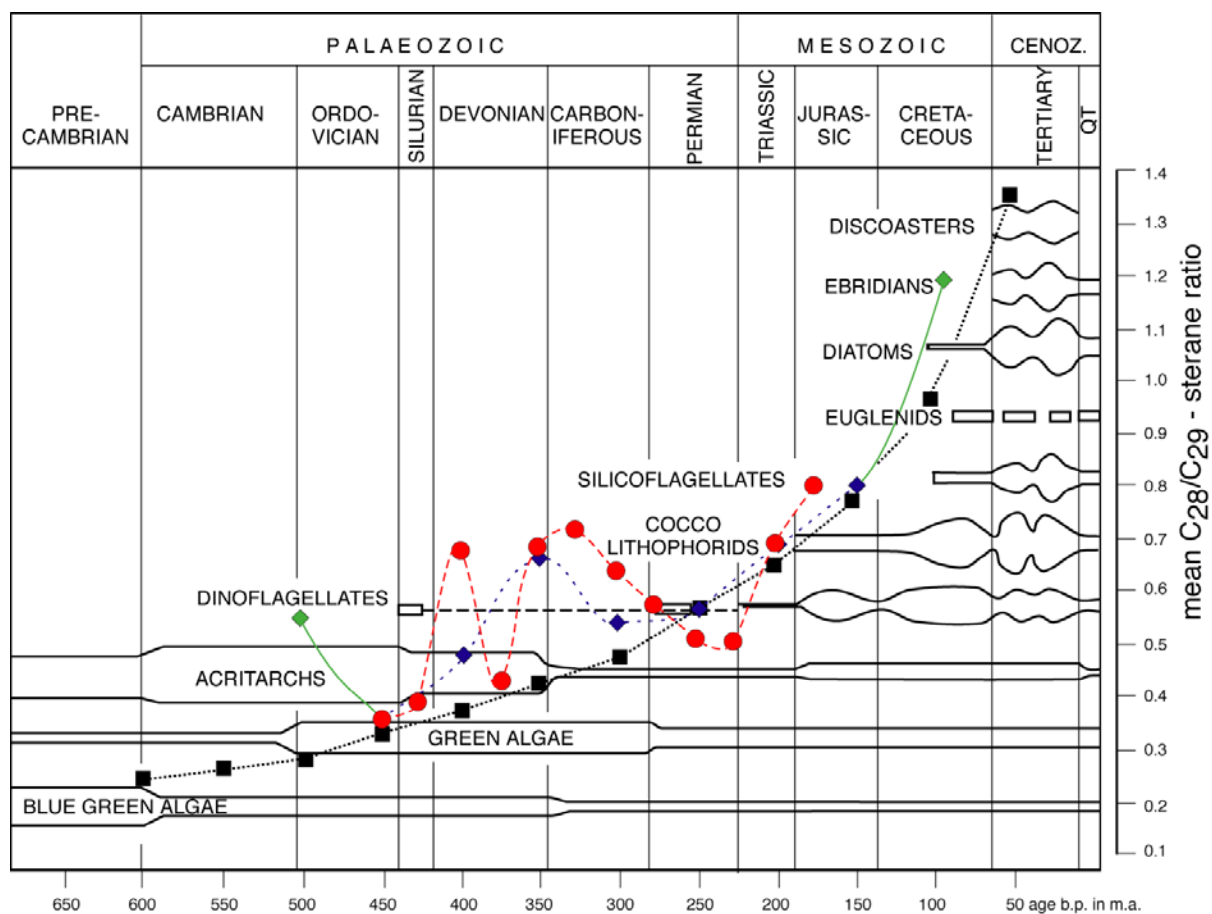


Fig. 3.2.: C₂₈/C₂₉-sterane ratio of about 500 rock samples, averaged in 50 ma steps (rhomboids), in 50 ma steps (points) compared with 400 oil samples (squares) from GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). 135 Published data: green. Remarkable are the high C₂₈/C₂₉-sterane ratios during the upper Devonian and Carboniferous, which reach values that GRANTHAM & WAKEFIELD postulated not before the Mesozoic.

Abb. 3.2.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis von ca. 500 Gesteinsproben gemittelt in 50 ma-Schritten (Karas und durchgezogene Linie) und in 25 ma-Schritten (Punkte und durchgezogene Linie) im Vergleich zu 400 Ölproben (Quadrate und gepunktete Linie) nach GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). 135 Daten aus Veröffentlichungen grün. Augenfällig ist die starke Abweichung des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses im Oberdevon/Karbon. Das Verhältnis erreicht Werte, die GRANTHAM & WAKEFIELD erst im Mesozoikum postulieren.

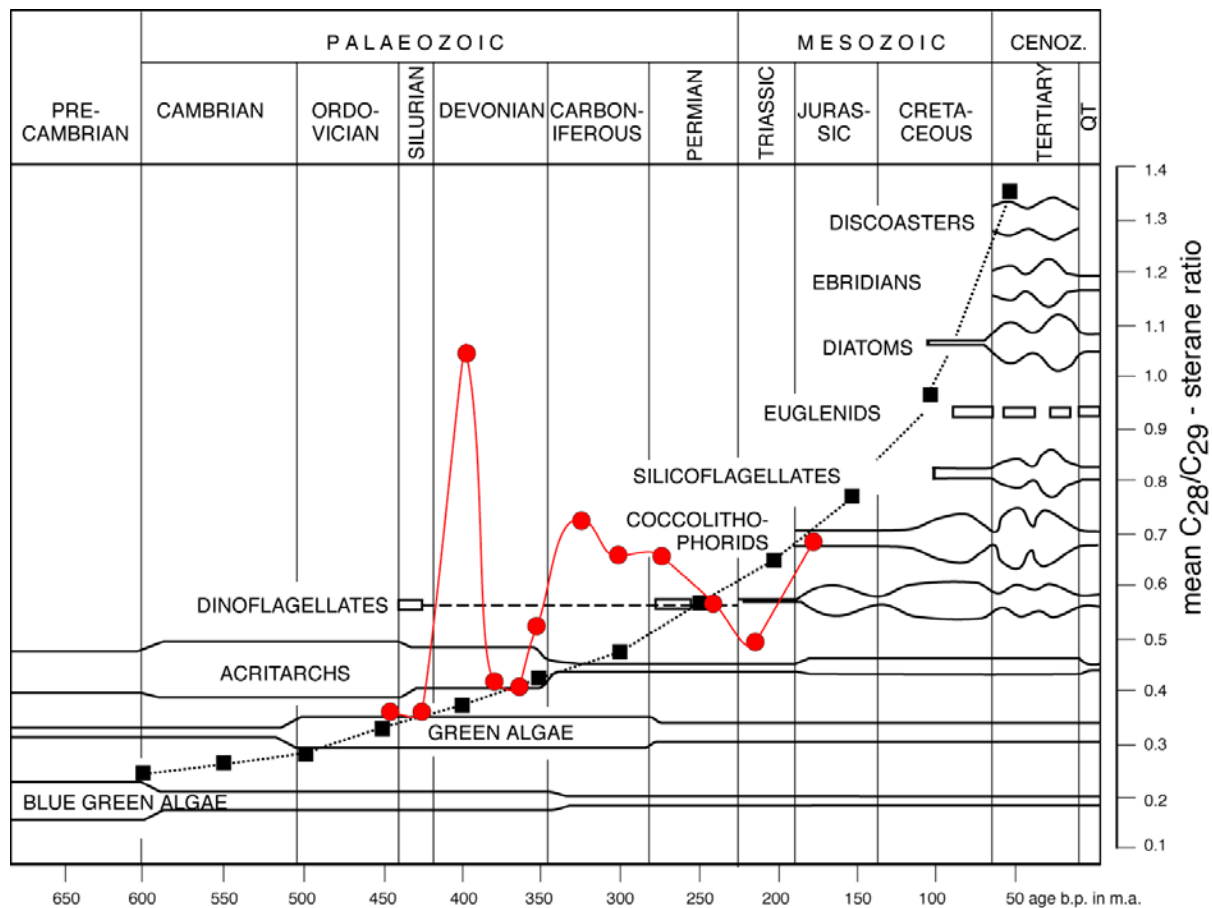


Fig. 3.3.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio of 500 rock samples (red points), averaged in stages (Ordovician, Silurian, Lower Devonian, Middle Devonian, Frasnian, Famennian, Mississippian, Pennsylvanian, Rotliegendes, Zechstein), compared with 400 oil samples (squares) from GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). The Emsian and Famennian to Rotliegendes show high C_{28}/C_{29} -sterane ratios, caused by drastic changes in the community of green algae. The Acceleration of modern, ergostane-producing green algae seems to have started at the F/F-Event.

Abb. 3.3.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis von ca. 500 Gesteinsproben (rote Punkte) gemittelt innerhalb der Stufen (Ordovizium, Silur, Unterdevon, Mitteldevon, Frasnium, Famennium, Mississippium, Pennsylvanum, Rotliegendes, Zechstein) im Vergleich zu 400 Ölproben (Quadrate) nach GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). Im Emsium sowie vom Famennium bis zum Rotliegenden liegen die C_{28}/C_{29} -Steranratios deutlich über den Mittelwerten von GRANTHAM & WAKEFIELD, verursacht durch eine drastische Veränderung der Grünalgenvergesellschaftung. Die Etablierung der moderneren, ergostanproduzierenden Grünalgen scheint bereits nach dem F/F-Event begonnen zu haben.

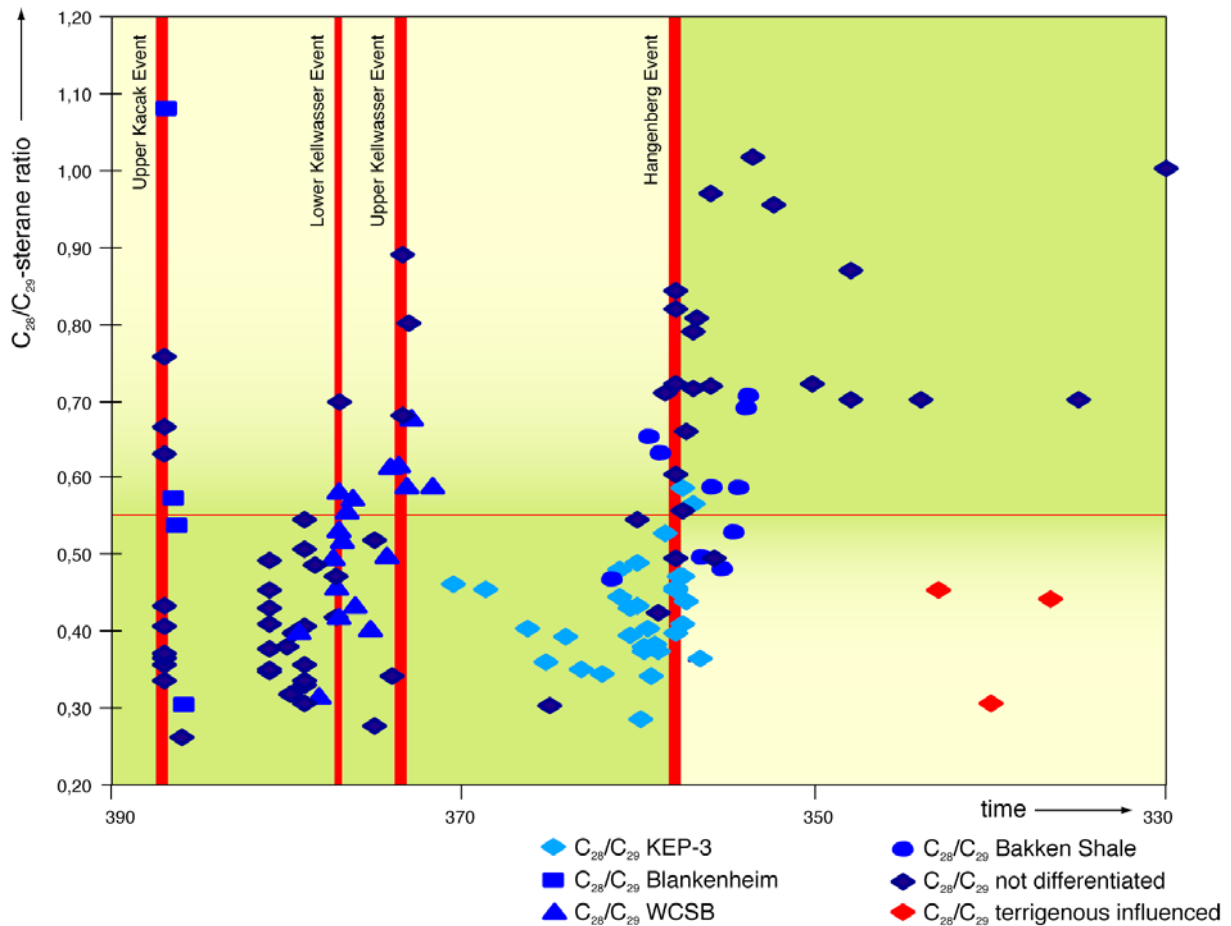


Fig. 3.4.: C_{28}/C_{29} -Sterane ratio during Upper Devonian to Lower Carboniferous. A stepwise increase in the C_{28}/C_{29} -sterane ratio is evident for the D/C-Boundary, caused by a basic change in the algae community. Before the D/C-Boundary the ratios lie below the critical value of 0.55. Only the extinction events are exceptional. After the D/C-Boundary all values are higher than the critical value of 0.55. Only samples with a massive terrigenous influence show lower values.

Abb. 3.4.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis im Oberdevon/Unterkarbon. An der Devon/Karbonsgrenze steigt das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis stufig, verursacht durch eine fundamentale Veränderung in der Algenvergesellschaftung. Vor der D/C-Grenze liegen alle Steranratios unter einem Wert von 0,55. Ausnahmen bilden nur die Extinktionsevents. Nach der D/C-Grenze liegen alle Ratios über einem Wert von 0,55. Nur stark terrigen beeinflusste Proben liegen darunter.

In der Abbildung 3.2. erkennt man deutlich, dass die unterschiedlichen Mittelwertbildungen des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses von 50 ma und 25 ma stark abweichende Bilder produzieren. Bei 400 ma und 300 ma stellt der Wert der 25 ma-Mittelwertbildung ein Maximum dar, während die korrespondierenden 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisse der 50 ma-Mittelwertbildung ein Minimum darstellen. Bei der Mittelwertbildung in 50 ma-Schritten weicht nur das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis des Oberdevons signifikant von der Darstellung GRANTHAM & WAKEFIELDS ab. Die Mittelwertbildung in 25 ma-Schritten zeigt seltener Parallelverläufe zwischen den Ölproben von GRANTHAM & WAKEFIELD und den hier bearbeiteten Gesteinsproben. Die Kurven verlaufen im Ordovizium/Silur (450 ma, 425 ma), im Mitteldevon (375 ma), im Perm (250 ma) sowie im

Mesozoikum parallel. Ansonsten liegt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis der Gesteinsproben im Unter- und Oberdevon sowie im Karbon deutlich über dem Ratio der Öle, im Perm darunter. Die Mittelwertbildung innerhalb der geologischen Stufen (Abbildung 3.3.) bestätigt die Ergebnisse der Mittelwertbildung in 25 ma-Schritten weitgehend. Man erkennt einen enormen Anstieg des 24-Methylcholestananteils im Unterdevon, sowie eine Dominanz des 24-Methylcholestans im Oberdevon und Karbon, während das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis im Oberperm und der Trias sinkt.

Die Abbildungen 3.2., 3.3. und 3.4. verdeutlichen einen signifikanten Anstieg der 24-Methylcholestane an der F/F-Grenze und ein drastisches Absinken im Oberperm. Vom Ordovizium bis zur F/F-Grenze liegen alle 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratios unter einem Wert von 0,55. Vom Tournaisium bis zum Oberperm sinken sie nicht mehr unter 0,55.

Für die Darstellung der 50 ma-Mittelwertbildung wurden die 500 Gesteinsproben durch 31 Literaturdaten von Gesteinsproben und 104 Ölen ergänzt. Durch diese Literaturdaten konnten die eigenen Werte überprüft werden und der zeitliche Rahmen vom Ordovizium bis zum Perm, der durch die Zielsetzung des SPP 1054 gegeben war, vom Kambrium bis zur Oberkreide vervollständigt werden. Vom Ordovizium bis zum Frasnium liegen 98,5 % (mit Literaturdaten 99,1 %) der 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratios unter einem Wert von 0,55. Ausnahmen bilden die vier Proben des Emsiums: ein Riffkalk der Shiopeng-Formation, der mit einem Ratio von 1,35 den höchsten gemessene Wert der gesamten Reihe aufweist, ein marokkanischer Schwarzschiefer (Zlichov Event) und drei terrigen beeinflusste Proben aus der Eifel, deren Werte durchgehend über einem Ratio von 0,90 liegen. Auch während des *otomari*-Events liegen die Werte über 0,55. Vom Tournaisium bis zum Oberperm liegen die Werte aller marinen Proben über dem Grenzwert von 0,55. Nur drei terrigen beeinflusste Proben des Süd-Urals unterschreiten diese Grenze. Zu Beginn des Mesozoikums (Grenzbitumenzone, Mte. San Giorgio) sind die C₂₈/C₂₉-Steranratios noch gering. Nach den Literaturdaten zu urteilen, steigen sie im Laufe des Mesozoikums deutlich an. Die beiden großen Extinktionsevents am Ende des Oberdevons und Perms zeichnen sich durch eine weite Streuung der Werte von 0,20 bis 1,40 aus. Eine differenzierte Entwicklung während dieser Extinktionsevents ist nur durch die Untersuchung von durchgehenden Profilen möglich. Eine genaue Analyse des Bakken Shale und des KEP-3-Kerns (Appalachian Basin), die später noch detailliert beschrieben werden, zeigt, dass das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio nach dem Hangenberg Event an der Famennium/Tournaisium-Grenze zuerst absinkt, jedoch noch in der *sulcata*-Zone wieder ansteigt.

Neben Ergostan und Stigmastan ist Cholestan das häufigste Steran in der Maltenfraktion. Das Verhältnis dieser drei Sterane zueinander wurde stratigraphisch differenziert in ternären Diagrammen dargestellt (Abbildung 3.5.).

Vom Ordovizium bis zum Frasnium bleibt das Verhältnis von Cholestan, Methylcholestan und Ethylcholestan konstant. Im Famennium steigt der 24-Methylcholestananteil und liegt im Karbon höher als im älteren Paläozoikum. Das Cholestan/Ergostan/Stigmastanverhältnis im Perm streut stark. Eine Abhängigkeit des Verhältnisses von Cholestan, Ergostan und Stigmastan von der Paläoklimazone oder Lithologie lässt sich nicht feststellen.

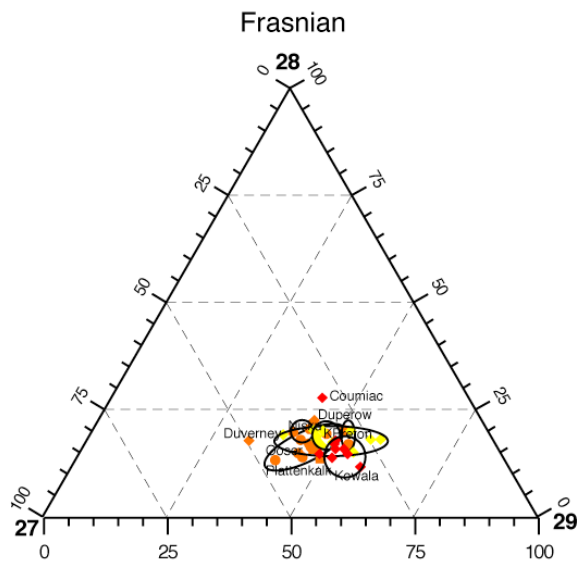
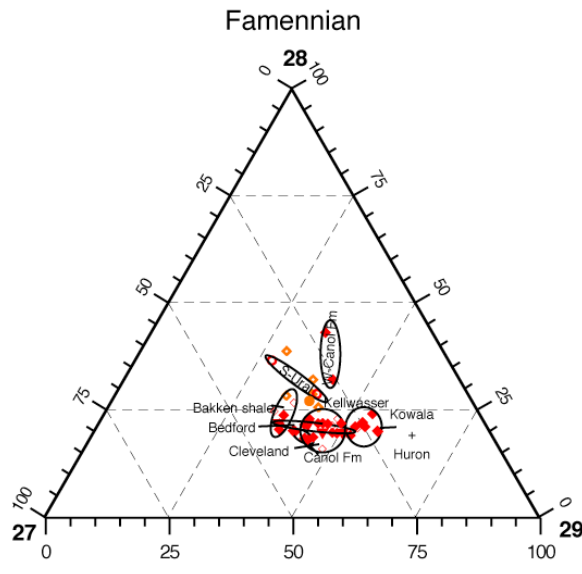
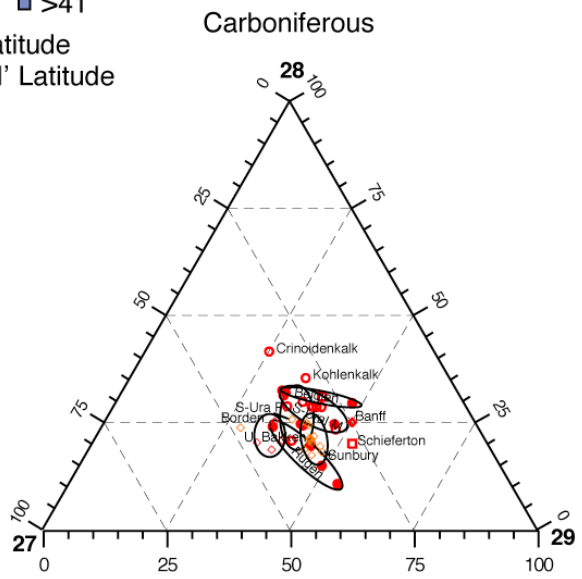
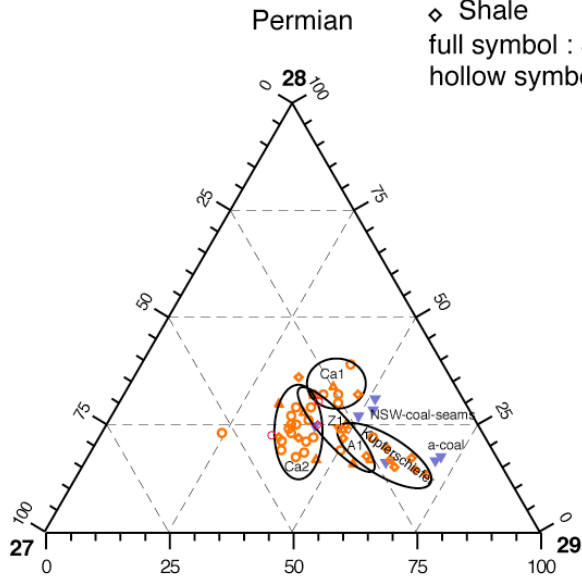
Lithology

- ▽ Miscellaneous
- △ Evaporitic
- Carboniferous
- Marl
- ◇ Shale

Latitude

- 0-10
- 11-20
- 21-30
- 30-40
- >41

full symbol : S' Latitude
hollow symbol : N' Latitude



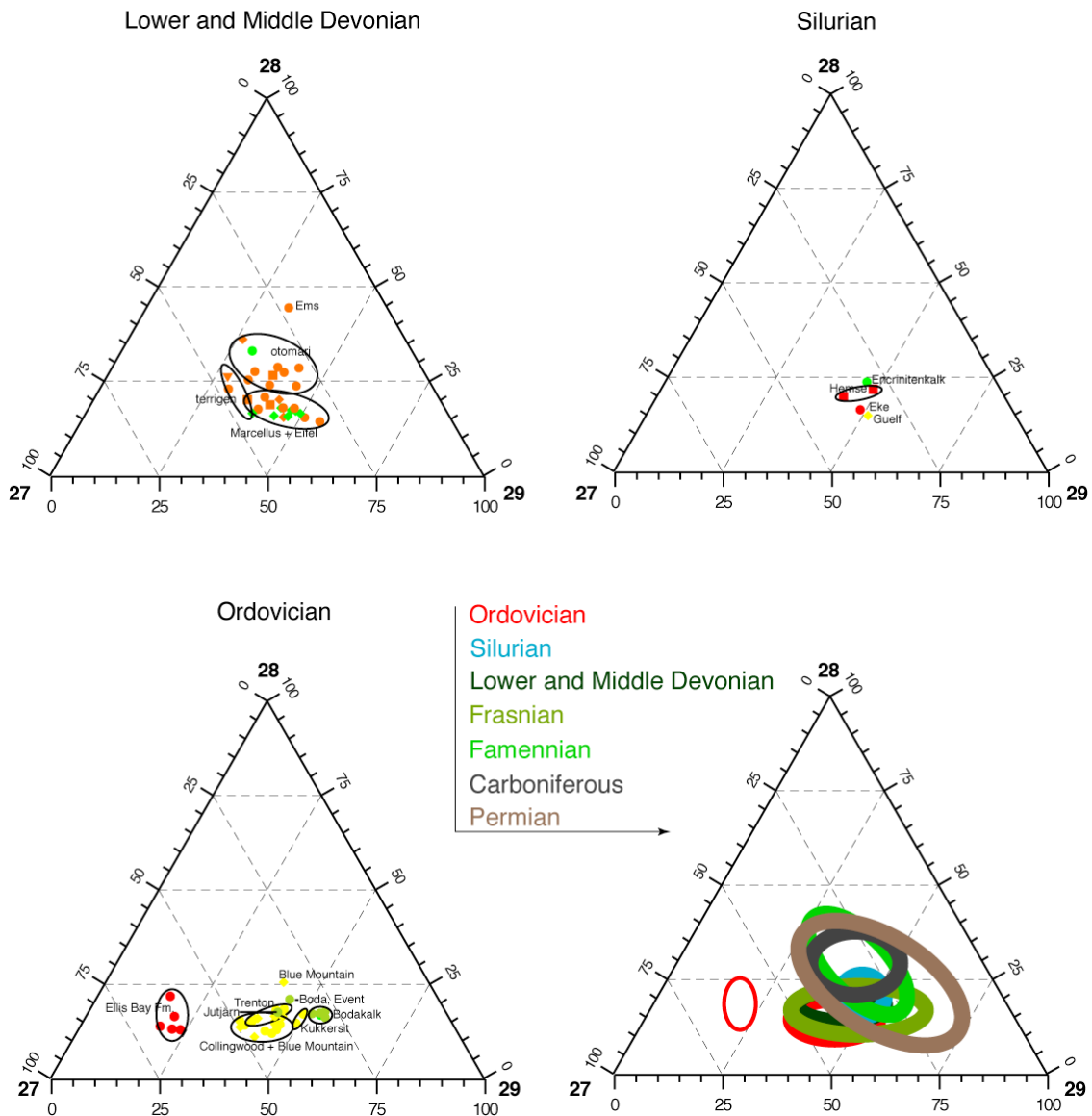


Fig. 3.5.: Relation between cholestane, 24-methyl-cholestane and 24-ethyl-cholestane. The rise of the 24-methylcholestane abundance in the uppermost Devonian is clearly visible.

Abb. 3.5.: Verhältnis von Cholestan zu 24-Methylcholestan und 24-Ethylcholestan. Der Anstieg des 24-Methylcholestananteil im obersten Oberdevon zeigt sich auch hier deutlich.

3.2.2. C₂₇-C₂₉-Sterane, Diskussion

Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis von 400 Ölproben wurde von GRANTHAM & WAKEFIELD in 50 ma-Schritten gemittelt. Die entstandene Kurve verläuft gleichmäßig ansteigend vom Kambrium bis zum Tertiär. GRANTHAM & WAKEFIELD haben diese Kurve mit der Evolution der Algendiversität verglichen und eine hervorragende Übereinstimmung festgestellt. Das Paläozoikum ist eine Zeit großer Umbrüche, darunter finden sich drei große Extinktionsevents und zwei Glazialphasen. Daher stellte sich die Frage, ob sich diese Events auf das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis niederschlagen.

Im Ordovizium und Silur verläuft das in dieser Arbeit ermittelte 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis parallel zum Diagramm von GRANTHAM & WAKEFIELD.

Im Unterdevon kommt es zu einem extremen Anstieg des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses. Dieser Anstieg folgt auf eine Dezimierung der Acritarchendiversität und somit einer relativen Zunahme des Grünalgenanteils am Phytoplankton. Als Ursachen für eine Veränderung der Algen- bzw. Phytoplanktonvergesellschaftung kommen mehrere Faktoren in Betracht. Nach der Entstehung der ersten kleinwüchsigen Landpflanzen im Silur existieren im Unterdevon bereits erste großflächige Landpflanzenpopulationen, die zu einer Veränderung der Verwitterungsmechanismen und dem ozeanischen Nährstoffzufluss führen. Der überwiegende Teil der Proben (75%) stammt aus dem Schüttungsgebiet des Old Red Kontinents. Solche Schüttungen erhöhen die Zufuhr von Mineralien in den Ozean. Das resultierende große Angebot mineralischer Nährstoffe könnte zu Algenblüten geführt haben. Die Schüttungen des Old Red Kontinents waren überwiegend sandig mit geringem Ton- und Siltanteil. Die Schüttungen waren so stark, dass es sogar zu Verlandungen kam, die Meerestiefe in den Flachscheffbereichen wurde stark verringert. Der Eintrag der Ton- und Siltfraktionen könnten zu einer Trübung des Ozeans geführt haben. All diese Faktoren haben sich möglicherweise auf die Phytoplanktonvergesellschaftung so ausgewirkt, dass die 24-methylcholestanproduzierenden Algen unter den ungewöhnlichen Umweltbedingungen eine Blüte erlebten.

Im Mitteldevon entspricht das mittlere C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis dem von GRANTHAM & WAKEFIELD postulierten Trend.

Im Oberdevon kommt es während einer Dezimierung der Acritarchenarten zu einem Anstieg des 24-Methylcholestananteils. Während des Oberdevons finden eine Vielzahl von Extinktionsevents statt, darunter bedeutende Events wie das Kellwasser - und das Hangenberg Event. Diese Häufung von Extinktionsevents könnte zu einer langanhaltenden Dominanz der 24-methylcholestanproduzierenden Algen geführt haben. Als Ursache für die Extinktionsevents werden Transgressions-Regressionszyklen und ein damit zusammenhängender Transport euxinischer Tiefenwässer auf Flachscheffzonen diskutiert. Möglicherweise waren die 24-methylcholestanproduzierenden Algen an diese Umweltbedingungen besser angepasst. Im Karbon führte möglicherweise der aus den devonischen Extinktionsevents folgende Radiations- und Evolutionsdruck dazu, dass die 24-methylcholestanproduzierenden Algen sich bis zum endpermischen Extinktionsevent etablieren konnten. Der kurzzeitige Einbruch des C_{28}/C_{29} -Steranratios nach dem Hangenberg Event, den der KEP-3-Kern belegt, kann auch zu der Vermutung führen, dass sich die Algenpopulationen nach dem Hangenberg Event erholten. Dann liegen die Ursachen für den Anstieg des C_{28}/C_{29} -Steranratio im Karbon selbst. Aus dem Karbon sind keine bedeutenden Extinktionsevents bekannt, jedoch gravierende

Umweltveränderungen. So könnte die permokarbonische Vereisung eine Ursache für die veränderte Steranzusammensetzung im Karbon sein. Das Absinken der ozeanischen Wassertemperatur könnte eine Veränderung der Algenpopulation mit Bevorzugung kälteliebender Formen hervorgerufen haben. Dagegen spricht jedoch, dass die Proben aus der endordovizischen Icehousephase keine Veränderung des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses zeigen (siehe Boda Kalk). Vergleichbar mit den Schüttungen des Old Red im Unterdevon könnte im Karbon die variszische Orogenese zu einem verstärkten mineralischen Nährstoffeintrag geführt haben, der eine Veränderung der Algenzusammensetzung bewirkte.

Im Perm folgt auf eine Dezimierung der GrünalgenGattungen ein Absinken des C_{28}/C_{29} -Steranratios. Dieses Absinken korreliert ebenfalls mit einem Extinktionsevent, dem P/T-Event. Dieses Event wurde wahrscheinlich durch einen massiven Habitatverlust ausgelöst. Die untersuchten Proben stammen überwiegend aus dem evaporitischen Zechsteinbecken. Sie zeichnen sich also durch eine besondere Fazies aus. Dieser Fazieseffekt kann sich jedoch nicht mehr auf die triassischen Proben (Monte San Giorgio) auswirken, die ebenfalls einen ausgesprochen niedrigen 24-Methylcholestananteil aufweisen. Die niedrigen triassischen C_{28}/C_{29} -Steranratios lassen daher auf eine weitreichende und langanhaltende Dezimierung der methylcholestanproduzierenden Algen im oberen Perm schließen.

Erst im Jura schließlich steigt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis erneut an. Die Literaturdaten belegen, dass sich dieser Trend in der Kreide fortsetzt. GRANTHAM & WAKEFIELD interpretieren diesen Trend als Folge der mesozoischen Algenradiation.

Die Abbildungen 3.2. und 3.3. lassen sich auch dahingehend interpretieren, dass nach niedrigen C_{28}/C_{29} -Steranratios im Oberordovizium und Silur bereits seit dem Unterdevon hohe 24-Methylcholestankonzentrationen vorherrschen. Nur im Mitteldevon und Perm wäre es zu kurzzeitigen Einbrüchen des C_{28}/C_{29} -Steranratios gekommen. Die Abbildung 3.4. widerspricht diesem Eindruck. Vom Ordovizium bis zum Famennium liegen die 24-Methyl- zu 24-Ethylsteranratios unter einem Wert von 0,5. Ausnahmen finden sich nur während der kurzlebigen Events. Nach dem Hangenberg Event liegen bis zum Zechstein alle 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratios über einem Wert von 0,5. Ausnahmen bilden nur drei terrigen beeinflusste Proben aus Rügen. Die Proben des Unterdevons zeigen also einen ungewöhnlich hohen 24-Ethylcholestananteil, hohe 24-Methylcholestananteile treten bis zum Karbon nur kurzzeitig während der Extinktionsevents auf. An der Devon/Karbon-Grenze kommt es zu einer dauerhaften Umkehrung des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich je nach angewendeter Mittelwertbildung unterschiedliche Deutungen ergeben. Eine Mittelwertbildung in 50 ma-Schritten ist nicht

geeignet, evolutionäre Trends aufzuzeigen, der glättende Effekt überdeckt kurzzeitige Entwicklungen. Eine höhere Auflösung ist besser geeignet, die evolutionären Trends aufzuzeigen. Wie in Abbildung 3.1. dargestellt, beeinflussen Fazieseffekte die C_{28}/C_{29} -Steranratios. Durch die größere Differenzierung in der Algenvergesellschaftung wirkt sich der Fazieseffekt im Mesozoikum stärker aus als im Paläozoikum. Eine Analyse muss an einer großen Probenanzahl aus unterschiedlichen Faziesräumen und Paläolagen, sowie in möglichst optimierter Mittelwertbildung geschehen.

Die Mittelwertbildung in 25 ma-Schritten und innerhalb der Stufen belegt eine kurzfristige Blüte der 24-methylcholestanproduzierenden Grünalgen im Unterdevon, sowie eine langanhaltende Dominanz der 24-methylcholestanproduzierenden Grünalgen seit dem Oberdevon, die durch das endpermische Extinktionsevent unterbrochen wird. Beide Phasen der 24-Methylcholestandominanz korrelieren mit einem Rückgang der Acritarchenarten, der eine relative Zunahme der Grünalgen erwarten lässt. Darüber hinaus korrelieren beide Phasen mit einem verstärkten Eintrag mineralischer Nährstoffe vom Festland. Ein Rückgang der 24-methylcholestanproduzierenden Algen ist im Zusammenhang mit dem endpermischen Extinktionsevent zu verzeichnen. Die niedrigen C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisse korrelieren mit einem Rückgang der Grünalgengattungen.

Neben diesen langfristigen Trends zeigen sich kurzfristige Umschwünge in der C_{28}/C_{29} -Steranzusammensetzung während der Extinktionsevents. Die Häufung von Extinktionsevents im Oberdevon ist auch eine mögliche Ursache oder ein zusätzlicher Faktor für den langfristigen Umbruch in der Algenvergesellschaftung des Karbons.

Das Evolutionsdiagramm von GRANTHAM & WAKEFIELD suggeriert eine langsame und kontinuierliche Algendiversifikation. Die stratigraphisch höherauflösende Analyse der Gesteinsproben generiert jedoch das Bild einer schnellen und sprunghaften Veränderung der Algenvergesellschaftung an der Devon/Karbon- und der Paläozoikum/Mesozoikum-Grenze. Nach einer einschneidenden Dezimierung der Artenvielfalt durch Massenaussterben bzw. gravierende globale Umweltveränderungen ist auch eine rasche Radiation zu erwarten, die zur Besiedlung freigewordener oder neugeschaffener Lebensräume und ökologischer Nischen führt.

Die ternären Diagramme bestätigen den Eindruck, dass im Oberdevon eine Veränderung in der Algenvergesellschaftung stattfand, da sich im Famennium ein Anstieg des Ergostananteils abzeichnet. Im Karbon ist der Ergostananteil durchgehend höher als im älteren Paläozoikum. Die Befunde entsprechen also dem 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio, das Cholestanratio bleibt demnach unverändert, mit Ausnahme der Proben von Anticosti Island (Kanada), die

von Rotalgenriffen stammen (siehe Tabelle 1). Cholestan wird hauptsächlich von Rotalgen produziert und daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich der Anteil der Rotalgen an der Algenvergesellschaftung im Paläozoikum eher reduziert oder bestenfalls nicht geändert hat.

3.3. Biomarker der Aliphatenfraktion, tricyclische und pentacyclische Triterpenoide

Neben dem Cholestan als Biomarker für Rotalgendominanz und 24-Methyl- und 24-Ethylcholestan als grünalgenindikativen Biomarkern sind tricyclische Triterpenoide (m/z 191), auch Cheilanthane genannt, ein wichtiger algenpezifischer Biomarker. Sedimente, die reich an tasmanitenartigen Mikroorganismen sind, zeichnen sich durch besonders hohe Cheilanthan-Konzentrationen aus. Cheilanthane werden daher als *Tasmanites*-Biomarker interpretiert (AQUINO NETO ET AL. 1992). Tasmaniten gehören zur Klasse der Prasinophyten, Ordnung Chlorophyta. Tasmaniten finden sich gehäuft in lagunären Sedimenten. Sie scheinen Lebensräume mit erhöhtem Süßwassereintrag zu bevorzugen. Das bekannteste Beispiel für eine massive Konzentration dieser Algen sind die permischen tasmanischen Tasmaniten. Die Ursache für die Blüte dieser tasmanischen Tasmaniten scheint die Gondwanavereisung zu sein. Die Schmelzwässer führten zu einer Überschiebung der randlichmarinen Regionen Gondwanas mit kalten, möglicherweise nährstoffreichen Süßwässern. Da Tasmaniten zu den Prasinophyten und somit zu den Grünalgen gehören, wurde das Verhältnis von C_{27} - C_{29} -Steranen zu der Summe der Cheilanthane ermittelt, um ein Bild vom Anteil der Tasmaniten an der Grünalgenvergesellschaftung zu gewinnen. Gesteine, die praktisch ausschließlich aus Tasmaniten gebildet werden, enthalten C_{27} - C_{29} -Sterane nur in Spuren (AQUINO NETO ET AL. 1992).

Neben den tricyclischen Triterpenoiden bilden auch die pentacyclischen Triterpenoide, unter ihnen auch die Hopane, Massenfragmente mit der Masse m/z 191. Hopane bilden Stützstrukturen in den Zellwänden von Bakterien. Da Sterane Biomarker von Eukarioten und Hopane Biomarker für Prokarioten sind, lässt sich durch einen Vergleich von Steroiden und Hopanoiden ermitteln, ob während der Sedimentation einer Formation Prokarioten oder Eukarioten die vorherrschende Organismengruppe waren. Viele Prokarioten sind primitive, aber robuste und anpassungsfähige Organismen, von denen man annimmt, dass sie bereits lange unverändert existieren. Extinktionsevents sollten sich demnach geringfügiger auf die Prokarioten ausgewirkt haben. Nach der Terminierung der Korallenriffe während der oberdevonischen Extinktionsevents herrschten im Karbon und Perm Mudmounds vor. Die unterkarbonischen Buildups gelten dabei als mikrobiell, die oberkarbonischen algendominiert (WEST, 1988).

3.3.1. Triterpenoide, Ergebnisse

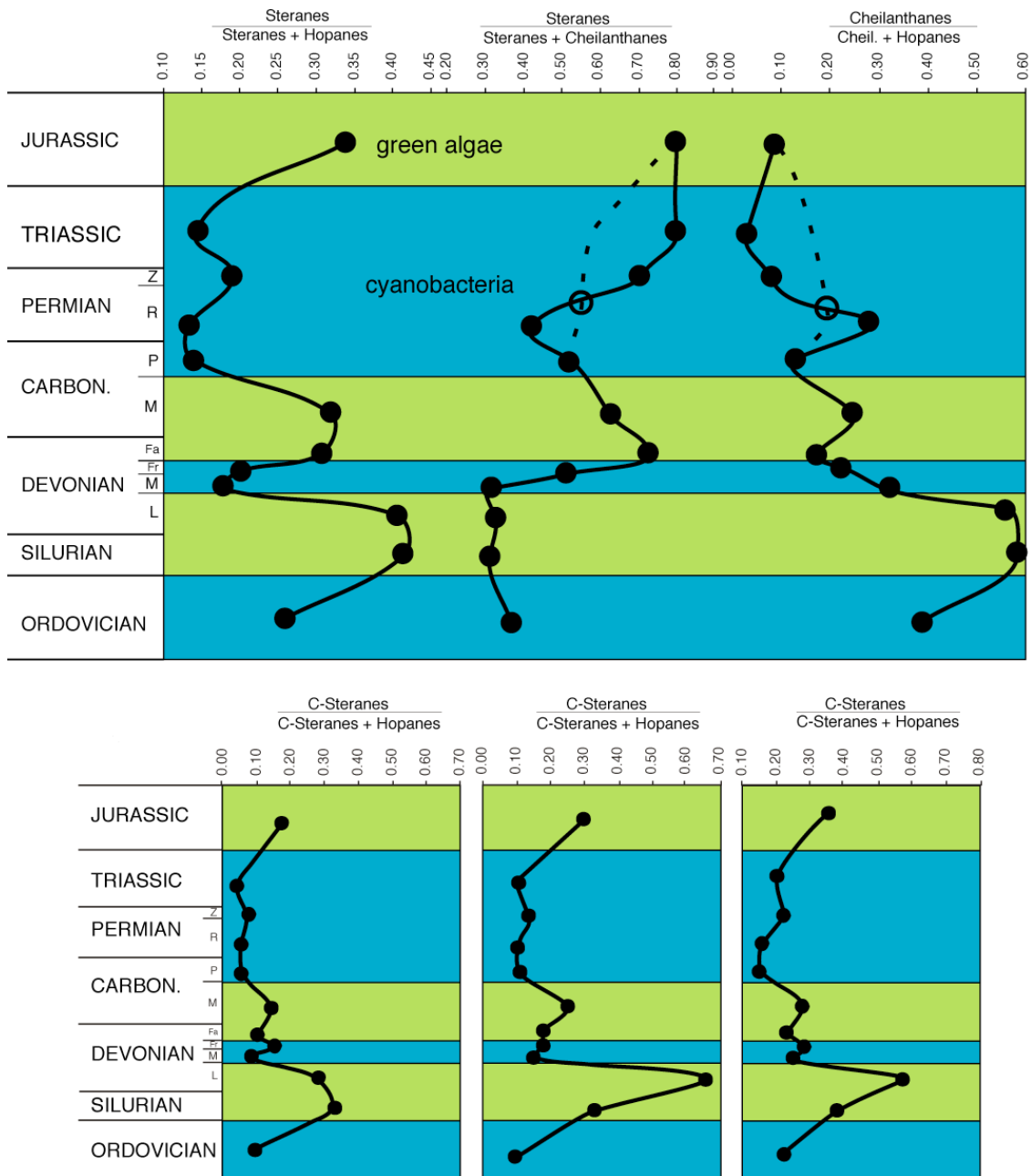


Fig. 3.6.: Selected biomarker ratios of steranes, cheilanthanes and hopanes, averaged for geological stages. For details of ratio calculation see Appendix. Deviations from the general trends occur in Lower Devonian at the D/C-Boundary and the Jurassic, due to an increase in ergostane and cheilanthanes. The broken line shows the trend excluding hypersaline Zechstein samples.

Abb. 3.6.: Ratios aus Steranen, Cheilanthanen und Hopanen, gemittelt innerhalb von geologischen Stufen. Berechnungsformeln der Ratios siehe Anhang. Exkursionen im Unterdevon, verursacht durch einen Anstieg der Ergostankonzentration und der Cheilanthankonzentration, sind an der D/C-Grenze sowie im Jura bei allen Ratios erkennbar. Die gestrichelte Linie zeigt die Entwicklung ohne hypersalinare Proben des Zechsteins.

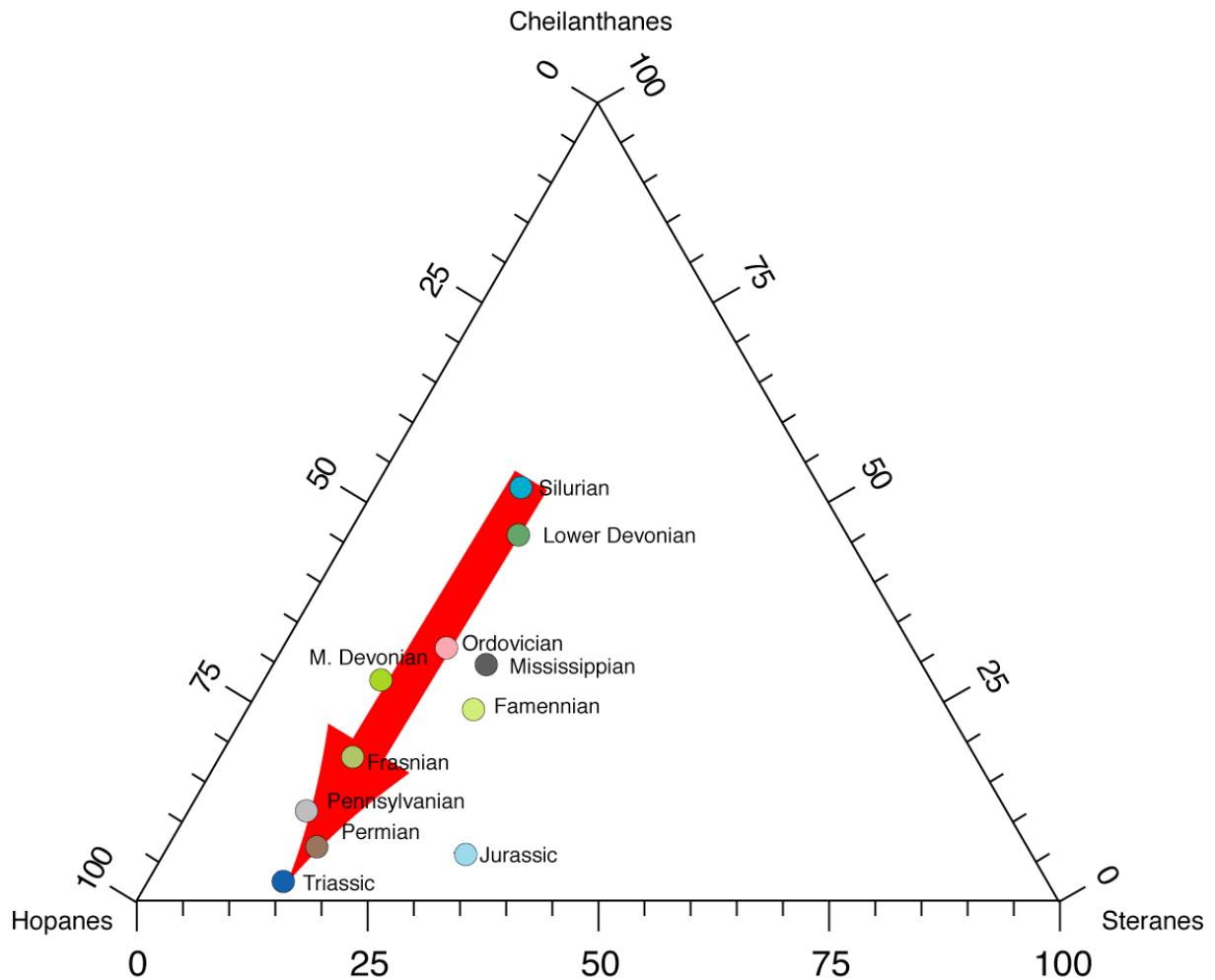


Fig. 3.7.: Ternary graph showing the development of hopanes, steranes and cheilanthanes during the Paleozoic and lower Mesozoic. A general trend of high cheilanthane abundance in the older Paleozoic to high hopane abundance in the younger Paleozoic is highlighted by the red arrow. Only the Famennian/Mississippian and the Jurassic show aberrations from a constant sterane proportion.

Abb. 3.7.: Ternäres Diagramm zur Entwicklung der Hopane, Sterane und Cheilanthane im Verlauf des Paläozoikums und unteren Mesozoikums. Ein kontinuierlicher Wechsel von cheilanthanreichen Proben im älteren Paläozoikum zu hopanreichen Proben im jüngeren Paläozoikum wird durch den roten Pfeil hervorgehoben. Nur im Famennium/Mississippium und im Jura erkennt man Abweichungen von einem gleichmäßigen Sterangehalt.

Das Verhältnis von C_{27} - C_{29} -Steranen zu C_{29} - C_{33} -Hopanen (Sterane/Sterane + Hopane), Cheilanthanen zu 17α -H-Hopanen (Cheilanthane/Cheilanthane + Hopane) sowie von C_{27} - C_{29} -Steranen zu Cheilanthanen (Sterane/Sterane + Cheilanthane) wurde innerhalb der Stufen gemittelt. Darüber hinaus sollte geklärt werden, ob Veränderungen des Steran/Hopanverhältnisses durch ein bestimmtes Steran oder durch alle Sterane gleichermaßen verursacht wurde. Daher wurde das Verhältnis der einzelnen Sterane zur Summe der 17α (H)-Hopane gebildet (z.B. $\{Cholestane * 3\} / [\{Cholestane * 3\} + Hopane]$).

Um das Verhältnis von Cheilanthanen, Hopanen und Steranen zueinander zu verdeutlichen, wurden die Area counts auf 100 normiert und das Verhältnis der drei Komponenten (in %) in einem ternären Diagramm dargestellt.

Das Steran/Hopanverhältnis zeigt sechs Zyklen unterschiedlicher Dauer, in denen sich cyanophyceendominierte Floren (hopanreich) mit algendominierten Floren (steranreich) abwechseln. Im Ordovizium herrscht eine Dominanz der α (H)-Hopane, im Silur und Unterdevon überwiegen jedoch schon die Sterane. Wie das ternäre Diagramm verdeutlicht, ist dieses Maximum jedoch nicht auf einen Anstieg der Sterane, sondern auf ein Absinken der Hopane zurückzuführen. Im Mitteldevon und Frasnium ist der Sterananteil gering. An der Frasnium/Famennium-Grenze steigt das Steran/Hopanverhältnis an. Das Mississippium ist, wie das Famennium, sterandominiert, das Pennsylvanium hopandominiert. Nach dem Absinken des Steran/Hopanverhältnisses bleibt der Sterananteil im Perm und in der Trias niedrig und steigt erst wieder im Jura an.

Das Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen verläuft weitgehend parallel zum Steran/Hopanverhältnis. Auch hier dominieren im Mississippium und Famennium die Algen, jedoch findet sich keine Sterandominanz im Silur und Unterdevon. Im Zechstein und in der Trias finden sich hohe Steran/Cheilanthanratios, die einem niedrigen Steran/Hopanverhältnis zum gleichen Zeitpunkt entgegenstehen. Die Proben des Zechsteins und der Trias sind überwiegend hypersalinar. Dieser Fazieseffekt muss sich in den Cheilanthanratios niederschlagen, da Tasmaniten eher an Süßwasserüberschichtungen gebunden sind. Eliminiert man die Proben aus hypersalinarer Fazies aus der Mittelwertbildung, sind die Werte des Steran/Cheilanthanratios deutlich niedriger (gestrichelte Linie in Abbildung 3.6.).

Das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen nimmt vom Silur bis zum Jura nahezu konstant ab.

Anhand des ternären Diagramms lassen sich die allgemeinen Trends besser verdeutlichen. Der mittlere Sterangehalt der Proben bleibt während des gesamten untersuchten Zeitraums nahezu unverändert niedrig. Ein Anstieg des Sterangehaltes lässt sich nur im Famennium/Mississippium und im Jura erkennen. Das Maximum im Silur/Unterdevon, das sich aus der Abbildung 3.6. ergibt, zeichnet sich hier nur im Unterdevon minimal ab, jedoch nicht im Silur. Das Maximum des Steran/Hopanverhältnisses während des Silur/Unterdevons ist demnach nicht auf einen Anstieg der Sterankonzentration, sondern auf ein Minimum der Hopankonzentration zurückzuführen.

Während der Sterananteil während des untersuchten Zeitraumes überwiegend konstant bleibt, zeigen sich starke Veränderungen im Cheilanthan- und Hopananteil. Von einem mittleren

Wert im Ordovizium, sinkt der Hopananteil der Proben zum Silur hin drastisch ab, um dann, mit einem unregelmäßigen Gradienten, bis zur Trias anzusteigen. Der Cheilanthananteil nimmt entsprechend vom Silur bis zur Trias ab. Das Famennium/Mississippium und der Jura weichen, parallel zum Sterangehalt, auch hier vom allgemeinen Trend ab. Ihr Cheilanthangehalt liegt höher, als es im Trend zu erwarten wäre.

3.3.2. Triterpenoide, Diskussion

Laut CHUVASHOV & RIDING (1984) sind Cyanophyceen die vorherrschenden Fossilien des Kambriums. Im Laufe des Paläozoikums bildet sich allerdings eine Dominanz der Kalkrot- und Kalkgrünalgen heraus. Die Biomarkeranalyse zeichnet jedoch ein völlig anderes Bild. Bei etwa gleichbleibendem Sterananteil steigt der Hopananteil im Laufe des Paläozoikums, während der Cheilanthananteil sinkt. Demnach steigt im Laufe des Paläozoikums - nach einem kurzzeitigen Einbruch im Silur/Unterdevon - der Einfluss der Cyanophyceen, während der Einfluss der Tasmaniten sinkt. Die übrigen Rot- und Grünalgen behalten, abgesehen von zwei Ausnahmen (Unterdevon, Famennium/Mississippium), im Paläozoikum ihre gleichbleibende Bedeutung. Nur im Silur/Unterdevon sowie im Famennium/Mississippium finden sich Abweichungen. Diese beiden Abweichungen vom allgemeinen Trend hinsichtlich der Steran-, Hopan- und Cheilanthanverteilung sollen im folgenden näher beleuchtet werden. Im Unterdevon steigt der Sterananteil leicht. Wie Abbildung 3.7. verdeutlicht, ist dies hauptsächlich auf einen Anstieg der 24-Methylcholestane zurückzuführen. Mögliche Ursachen für den Anstieg der 24-Methylcholestane im Unterdevon wurden schon ausführlich für den Anstieg des C₂₈/C₂₉-Steranverhältnisses diskutiert. Auch das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen ist im Silur und Unterdevon extrem hoch. Tasmaniten und Grünalgen waren bedeutende Gruppen in der Phytoplanktonvergesellschaftung, der Einfluss der Cyanophyceen war rückläufig. Der Eintrag prokariotischer Biomasse scheint nach dem Ordovizium kurzzeitig abgenommen zu haben.

Nach dem F/F-Event steigt der Sterananteil der Proben im Famennium und Mississippium. Der Umbruch des Steran/Hopanratios an der Frasnium/Famennium-Grenze hat seine Ursache möglicherweise im Kellwasser Event. Auch im Mississippium, nach dem Hangenberg Event, ist das Steran/Hopanratio hoch. Man sollte erwarten, dass die alten, wenig spezialisierten Prokarioten von Umweltveränderungen und Extinktionsevents weniger stark betroffen sind als die höher entwickelten und stärker spezialisierten Eukarioten. Das Gegenteil scheint jedoch der Fall zu sein. Betrachtet man den KEP-3-Kern und das Kowala Profil (siehe Kapitel 4), so bestätigt sich der Eindruck, dass im Oberdevon während der Extinktionsevents der

Sterengehalt der Proben steigt. Wie aus Abb. 3.7. zu ersehen ist, ist dies auf einen Anstieg des Ergostans zurückzuführen und damit auf die Radiation der 24-methylsteranproduzierenden Grünalgen während der oberdevonischen Extinktionsevents sowie im Mississippium. Im Mississippium dominieren die Sterane, im Pennsylvanium die Hopane. Allerdings steht ein hoher Eukariotenanteil im Unterkarbon im Widerspruch zu den paläontologischen Funden, da die Buildups im Mississippium mikrobiell und im Pennsylvanium algendominiert sind (WEST, 1988). Man würde daher im Pennsylvanium einen höheren Sterananteil als im Mississippium erwarten und nicht umgekehrt. Die Zusammensetzung des Phytoplanktons scheint sich von der Zusammensetzung der Riffbildner hinsichtlich der Algen und Cyanophyceen deutlich unterschieden zu haben. Die Blüte der 24-methylcholestanproduzierenden Grünalgen, die sich aus dem C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis des Mississippium herleitet, scheint auch hier das Steran/Hopanverhältnis zu prägen. Nach dem P/T-Event sinkt der Anteil der Algen und die Cyanophyceen erlebten eine Blüte.

Generell sind die Hopankonzentrationen der Proben deutlich höher als die Sterankonzentrationen. Die Prokarioten waren also auch nach dem Kambrium noch die wichtigsten Primärproduzenten. Bei der fortschreitenden Diversifizierung der Algen wäre ein Anstieg des Sterananteils zu erwarten gewesen. Doch erst im Jura manifestierte sich die mesozoische Algenradiation in einem Maximum des Sterananteils. Auch dieser Anstieg lässt sich mit einer hohen 24-Methylcholestankonzentration der Proben korrelieren, jedoch steigen auch die Cholestan- und 24-Ethylcholestankonzentrationen.

Vom Ordovizium bis zum Mitteldevon ist der Anteil der Tasmaniten an der Grünalgenvergesellschaftung groß. Auch das Oberdevon sollte, nach paläontologischen Befunden, eine reiche Tasmanitenflora aufweisen (AQUINO NETO ET AL. 1992). Der Cheilanthengehalt geht jedoch zugunsten der Hopane zurück. Möglicherweise ist die Blütezeit der Tasmaniten auf die Oberdevonische Vereisungsphase beschränkt und daher in der Mittelwertbildung nicht mehr zu erkennen. Auch im Oberperm gibt es reiche Tasmanitenfunde (AQUINO NETO ET AL. 1992). Die Cheilanthkonzentration ist im Rotliegenden im Vergleich zu den Steranen hoch, im Zechstein jedoch niedrig. Dies ist wohl auf einen Fazieseffekt zurückzuführen, da die meisten oberpermischen Proben aus dem evaporitischen Zechsteinbecken stammen. Diese Ablagerungen sind hypersalinar, während Tasmaniten Süßwasserüberlagerungen bevorzugen. Die australischen Algenkohlen sowie die tasmanischen Tasmaniten des Oberperm enthalten hohe Konzentrationen an Cheilanthanen. Sie fallen bei der Mittelwertbildung jedoch nicht mehr ins Gewicht. Bis zum Mesozoikum scheint der Einfluss der primitiveren Prasinophyten nachzulassen.

3.4. Biomarker der Aromatenfraktion, triaromatische Dinosteroide

In der Aromatenfraktion sind, neben den bereits erwähnten triaromatischen Desmethylsteroiden als aromatisierte Analoge der C₂₇-C₂₉-Sterane, die triaromatischen A-Ring-methylierten Steroide von Interesse. Dazu gehören die triaromatischen 4,23,24-Trimethylsteroide, auch Dinosteroide genannt. Diese A-Ring-methylierten triaromatischen Steroide bilden das Massenfragment m/z 245. Weitere triaromatische A-Ring-methylierte Steroide sind die 2-Methyl-24-ethylsteroide, 3-Methyl-24-ethylsteroide und 4-Methyl-24-ethylsteroide. Alle bilden das Massenfragment 245. Ihr Ursprung ist nicht vollständig geklärt. Die 4-Methyl-24-ethylsteroide sind laut VOLKMAN ET AL. (1990) vermutlich das Diageneseprodukt des 4-Methyl-24-ethylcholesterols, das man in Dinoflagellaten und Prymnesiophyten findet. Die triaromatischen 2-Methyl-24-ethylsteroide und 3-Methyl-24-ethylsteroide sind in rezenten Organismen nicht bekannt. SUMMONS & CAPON (1988) und DAHL ET AL. (1992, 1995) vermuten, dass 3-Alkyl-24-ethylsteroide durch mikrobielle Alkylation von Δ^2 -Sterenen aus Desmethylsterolen frühdiagenetisch entstehen, da ihre Verteilungsmuster mit denen der entsprechenden Desmethylsteranen der jeweiligen Proben übereinstimmen. Neben den 3-Methylsteroiden konnten sie Alkylierungen des A-Rings bis zu einer Kettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen nachweisen, wobei eine Alkylierung sowohl mit *n*-Alkylresten als auch mit Isoalkylresten möglich ist. Die Retentionsfolgen der gesättigten 3-Alkylsterane finden sich bei DAHL ET AL. (1995). Neben den 3-Alkylsteranen finden sich auch 2-Methylsterane, 4-Methylsterane und 3,4-Dimethylsterane. Das 3,4-Dimethylcholestan wurde von MOLDOWAN & SEIFFERT (1980) aus dem lakustrinen Duri-Öl beschrieben. DAHL ET AL. (1995) konnten keine Alkylierung an der C3-Position von Dinosteroiden finden und vermuten, dass neben dem Fehlen einer reaktiven Doppelbindung eine sterische Behinderung die Alkylierung von Dinosteroiden hemmt. Die marinen paläozoischen Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, enthielten durchgehend nur sehr geringe Mengen A-Ring-alkylierter Sterane und Steroide, so dass eine Analyse längerkettiger A-Ring-alkylierter Sterane mit den in der Universität zu Köln vorhandenen Mitteln keine brauchbaren Ergebnisse brachte. Die Untersuchungen wurden daher auf die triaromatischen A-Ring-methylierten Steroide beschränkt, da sie die größte Intensität haben und die Massenspektren kaum Koelutionen zeigen.

Die Säkularvariation der triaromatischen A-Ring-methylierten Steroide im Paläozoikum und Mesozoikum wurde bereits von MOLDOWAN ET AL. in mehreren Veröffentlichungen beschrieben (MOLDOWAN ET AL. 1995, MOLDOWAN ET AL. 2001). Hierbei wurde das Verhältnis von triaromatischen Dinosteroiden zur Summe von triaromatischen Dinosteroiden

und 4-Methyl-24-ethylsteroiden sowie das Verhältnis von triaromatischen Dinosteroiden zur Summe von triaromatischen Dinosteroiden, 2-Methyl-24-ethylsteroiden und 3-Methyl-24-ethylsteroiden bestimmt. Alle Komponenten bilden das Massenfragment m/z 245. Ihre Retentionsfolge ist in Abbildung 2.5. dargestellt. MOLDOWAN ET AL. haben ebenfalls die Anzahl der Proben mit triaromatischen Dinosteroiden im Vergleich zur Anzahl der Proben mit anderen A-Ring-methylierten triaromatischen Steroiden ermittelt. Während im Mesozoikum praktisch alle Proben triaromatische Dinosteroide enthalten, variiert der Anteil im Paläozoikum je nach Periode zwischen 0 % und 60 %. Vergleicht man diese Werte mit der Anzahl der Acritarchen- und Dinoflagellatenfamilien im Verlaufe der Erdgeschichte, so erkennt man eine verblüffende Übereinstimmung. MOLDOWAN ET AL. (1995, 2001) heben besonders das Fehlen von triaromatischen Dinosteroiden im Karbon und Perm hervor, das mit einem drastischen Absinken der Anzahl der Acritarchenfamilien übereinstimmt.

3.4.1. TADS, Ergebnisse

Von den 500 Proben der Serie konnten in 206 Proben triaromatische A-Ring-methylierte Steroide nachgewiesen werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Daten wurden in das Diagramm von MOLDOWAN ET AL. (2001) eingefügt und in Abbildung 3.8. dargestellt.

Die eigenen Datenpunkte wurden nach Klimazone, Lithologie und Bathymetrie aufgelöst in unterschiedlichen Signaturen dargestellt, um eventuelle fazielle Abhängigkeiten aufzuzeigen. Die deutlichste Abweichung der Ergebnisse dieser Arbeit gegenüber der von MOLDOWAN ET AL. (2001) zeigt sich im Karbon und Perm. In beiden Epochen konnten unabhängig von Lithologie und Klimazone Dinosteroide mit hoher Häufigkeit nachgewiesen werden. Im Karbon enthalten etwa 50 % der Proben mit A-Ring-methylierten triaromatischen Steroiden auch Dinosteroide. Im Perm enthalten noch etwa 15 % der Proben Dinosteroide.

Um im Oberdevon ein deutlicheres Bild über die Entwicklung während der Enddevonischen Extinktionsevents zu erhalten wurde die Zahl der Proben mit Dinosteroiden in Prozent nicht nur pro Periode dargestellt, sondern auch innerhalb der Stufen. Die Zahl der Proben mit triaromatischen Dinosteroiden sinkt im Frasnium und steigt im Famennium, nach dem Kellwasser Event, rapide an. Im Oberperm sinkt der Anteil der Proben mit triaromatischen Dinosteroiden rapide ab.

Dinosteroide finden sich nahezu ausschließlich in proximalen Paläolagen.

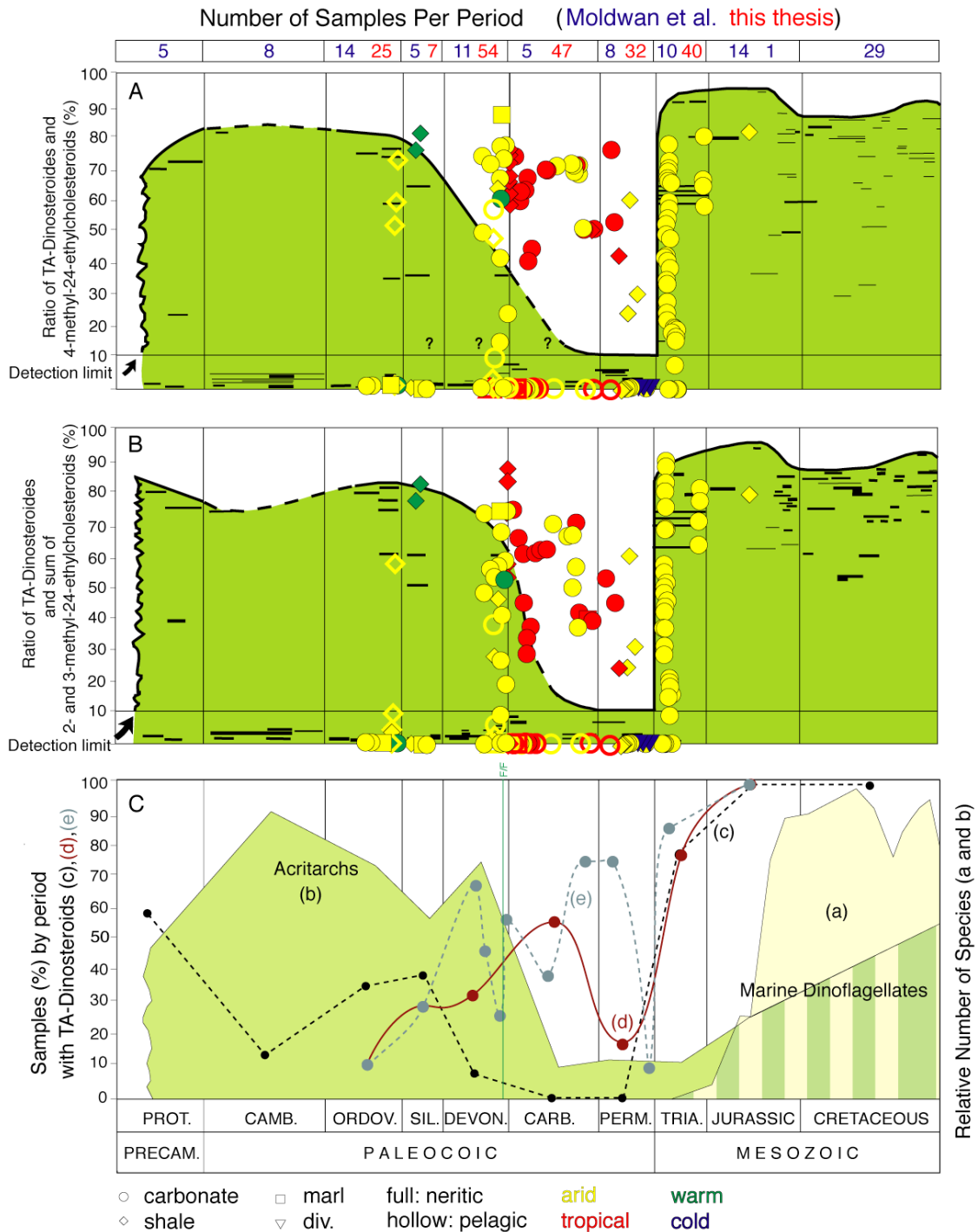


Fig.3.8.: Diversity of dinoflagellates and acritarchs correlated with the abundance of triaromatic Dinosteroids. Ratios determined in this study, differentiated after lithology and climate zones, are superimposed on the background figure after MOLDOWAN ET AL. 2001 (see Fig. 1.9). Detection Limit: poor signal to noise ratio. Lower panel gives percentage of samples with TADS for c) stages after MOLDOWAN ET AL., (black line) d) stages this study purple line) and e) substages this study (grey line). Higher sampling resolution for the Devonian to Permian reveals that in contrast to the results of MOLDOWAN ET AL. (2001) no decline in dinosteroid abundance occurs within the Late Palaeozoic. Perseverance of dinosteroid biomarkers but lack of dinosteroid palynomorphs is attributed to non-encysting dinoflagellates.

Abb.3.8.: Im unteren Abbildungsteil wird der prozentuale Anteil an Proben mit TADS dargestellt, wobei die Trendlinien c) Epochen nach Moldowan (schwarze Linie), d) Epochen nach dieser Arbeit (purpurne Linie) und e) Stufen nach dieser Arbeit (graue Linie) angeben. Im Gegensatz zu MOLDOWAN ET AL. findet sich kein Einbruch in der Dinosteroidkonzentration im Karbon und Perm, was durch die wesentlich höhere Beprobungsdichte dieser Arbeit erklärt werden kann. Die durchgängige Präsenz an Dinoflagellaten-Biomarkern bei gleichzeitigem Fehlen von Dinoflagellaten-Palynomorphen wird auf nicht-zystenbildenden Dinoflagellaten zurückgeführt.

3.4.2. TADS, Diskussion

Auch bei den triaromatischen Dinosteroiden erkennt man, wie beim Verhältnis von 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestan, eine Veränderung an der Frasnium/Famennium-Grenze. Der Anteil der Proben mit Dinosteroiden verdoppelt sich vom Frasnium zum Famennium. Die häufig opportunistischen Dinoflagellaten könnten eine Blütezeit erlebt haben, während andere Organismen von dem Extinktionsevent betroffen waren. Im Oberperm sinkt die Anzahl der Proben mit triaromatischen Dinosteroiden drastisch. Während im Kupferschiefermeer noch knapp ein Viertel der Proben Dinosteroide enthalten, sind es zur Zeit der Zechsteinkarbonatablagerungen keine mehr. Die Zechsteinproben stammen, wie bereits erwähnt, überwiegend aus dem nordwestdeutschen Zechsteinbecken und weisen eine besondere Fazies auf. Die Proben sind z.T. evaporitisch und hypersalinar. Die meisten modernen Dinoflagellaten reagieren sensitiv auf Veränderungen der Wassermassen und des Salzgehaltes. Möglicherweise ist dieser Fazieseffekt die Ursache für das Fehlen von Dinosteroiden im Zechsteinbecken und vollmarine Proben würden ein anderes Ergebnis zeigen. Das P/T-Event begann im frühen Duzulfium mit dem Verlust vieler mariner Becken. Dieser Habitatverlust, kombiniert mit dem Versalzen der evaporitischen Becken, ist globalen Charakters. Man kann daher annehmen, dass im Oberperm die Dinoflagellaten tatsächlich durch das Extinktionsevent stark betroffen waren.

Die Aussage von MOLDOWAN ET AL. (2001), dass es im Karbon und Perm keine Dinosteroide gibt, kann hier jedoch nicht durchgehend bestätigt werden, da der Anteil der Dinosteroide erst im obersten Perm einbricht. Die Werte stimmen nicht mit der Entwicklung der Acritarchen überein. Eine mögliche Erklärung ist, dass die paläozoischen Vorläufer der mesozoischen Dinoflagellaten keine erhaltungsfähigen Zysten ausgebildet haben. Auch heute sind nur die Hälfte der bekannten Dinoflagellaten-Ordnungen in der Lage, fossilisierbare Zysten auszubilden (FENSOME ET AL. 1993).

Die paläozoischen Dinoflagellatenvorläufer scheinen proximalere Lebensräume bevorzugt zu haben. Im Mesozoikum gelten Dinoflagellaten als Indikatoren für Süßwasserüberschichtungen (PRAUSS ET AL. 1991). Auch im Paläozoikum scheinen sie bereits landnahe Fazies mit Süßwassereintrag bevorzugt zu haben.

4. Kurzfristige Ereignisse (Events)

In dem Gesamtprofil, das sich über mehr als 250 Millionen Jahre erstreckt, können die relativ kurzzeitigen Events nicht maßstabsgerecht dargestellt werden. Da diese Events jedoch bedeutende Exkursionen in der Biomarkerzusammensetzung und Kohlenstoffisotopie zeigen können, die sich infolge der Extremwerte signifikant auf die Durchschnittsberechnung pro Epoche oder Stufe auswirken, werden sie im Detail diskutiert. Insbesondere um die Entwicklung der Steranzusammensetzung während dieser Events besser verdeutlichen zu können, wurden einzelne Profile bearbeitet, die neben der zeitlichen Hochauflösung den Vorteil bieten, dass Korrelationsprobleme auszuschließen sind. Da Einzelprofile maßgeblich von lokalen Umweltprozessen beeinflusst werden können, wurden begleitend auch weitere Biomarker untersucht, um Aufschluss über das jeweilige Paläoenvironment zu gewinnen. Dies ist erforderlich, um nicht lokale Steuerungsmechanismen als Ursache für globale Events zu missdeuten.

4.1. Hirnantian Event

Das Hirnantian Event ist das erste der sogenannten fünf großen Extinktionsevents und mit einem Verlust von ca. 60 % aller Arten eines der größten der Erdgeschichte (SEPKOSKI, 1996).

Laut HALLAM (1999) betrifft das Event sowohl die planktischen als auch die benthischen Organismengruppen. Das Aussterben erfolgte in zwei Phasen, die erste davon zu Beginn des Hirnantiums, im obersten Ashgill. Von der ersten Phase wurden hauptsächlich die benthischen Organismen der niederen Breitengrade betroffen. Danach entwickelte sich die sogenannte „Hirnantian-Fauna“, eine Mischung von kaltwasserliebenden Brachiopoden und Trilobiten. Im späthirnantischen Event starb dann die Hirnantian-Fauna und viele tiefschelfbewohnende Familien aus. Stabile Isotopen sowie Hinweise auf eustatische Meeresspiegelschwankungen belegen eine Vereisung in den höheren Breitengraden Gondwanas während des Hirnantium (HALLAM & WIGNALL, 1999). Die Glazialphase hat das Aussterben der tropischen Organismen zu Beginn des Hirnantium bewirkt und maßgebliche Veränderungen in der Ozeanzirkulation verursacht. Im unteren Hirnantium sorgten kalte Tiefenwasser für eine gute Zirkulation und eine kräftige Thermohaline und somit für eine gute Durchlüftung und Sauerstoffversorgung (HALLAM & WIGNALL, 1999). Diese Bedingungen begünstigten das Aufblühen einer kälteliebenden Fauna. Die Vereisung führte zu einer Regression, während das Abschmelzen des Eises am Ende des Hirnantiums zu einer Transgression führte. Die Transgression verursachte sauerstoffarme Tiefengewässer, die im

oberen Hirnantium zur zweiten Aussterbephase führten (HALLAM & WIGNALL 1999, ERWIN, 1998).

ERWIN (1998) ist der Meinung, dass nach dem zweiten Extinktionspuls die ökologische Struktur der marinen ordovizischen Faunenassoziationen nach der frühsilurischen Diversifikation wieder auftauchte, ohne große biologische Innovation zu zeigen.

COPPER (2001), vertritt die Meinung, dass es während des Hirnantian Events, zumindest auf Anticost Island, nicht zu zwei sondern zu drei Extinktionspulsen mit drei oder vier oszillierenden Vereisungsphasen kam. Der erste Extinktionspuls fand seiner Meinung im obersten Rawtheyan mit dem ersten Einsetzen der Vereisung statt. Von dieser Extinktionsphase wurden die letzten „Richmodian-Typ“-Riffe betroffen. Das zweite Aussterben war das schwächste. Der dritte Extinktionspuls, unterhalb der Silur-Grenze, beendete das Riffwachstum. Von diesem Riffsterben erholten sich die Riffe erst wieder drei bis vier Millionen Jahre später, im mittleren Aeronium. Laut COPPER zeigt sich in den paläotropischen Breiten während der Interglazialen des Hirnantium eine größere Biodiversität, als in den Warmzeiten des vorhergehenden Rawtheyan oder dem folgenden Rhuddanium.

Eine besondere Bedeutung kommt im Hirnantian Event den sogenannten „Lazarus-Taxa“ zu. Dies sind Arten, die während des Events verschwunden zu sein scheinen, nach dem Hirnantian Event jedoch wieder auftauchen. Diese Arten haben offensichtlich in isolierten ökologischen Nischen überlebt (ERWIN, 1998).

Obwohl das Hirnantian Event eines der fünf großen ist, zeigt sich in der Steranentwicklung über das Gesamtprofil keine Abweichung vom allgemeinen Trend. Da die Vereisung mit den beiden Eventpulsen nur sehr kurzzeitig ist, geschätztweise 700.000 bis 1.000.000 ma (COPPER, 2001), sind hochauflösende Einzelprofile nötig, um die Entwicklung verdeutlichen zu können.

Das Hirnantian Event konnte anhand von zwei Profilen aus Anticosti und dem Siljan-Distrikt untersucht werden.

4.1.1. Boda-Kalk, Siljan-Distrikt

Der Bodakalk wird von den Ablagerungen eines Mudmounds gebildet. Die Herkunft der Proben innerhalb der ordovizischen Ablagerungen des Siljan-Distrikts zeigt die Abbildung 4.1.

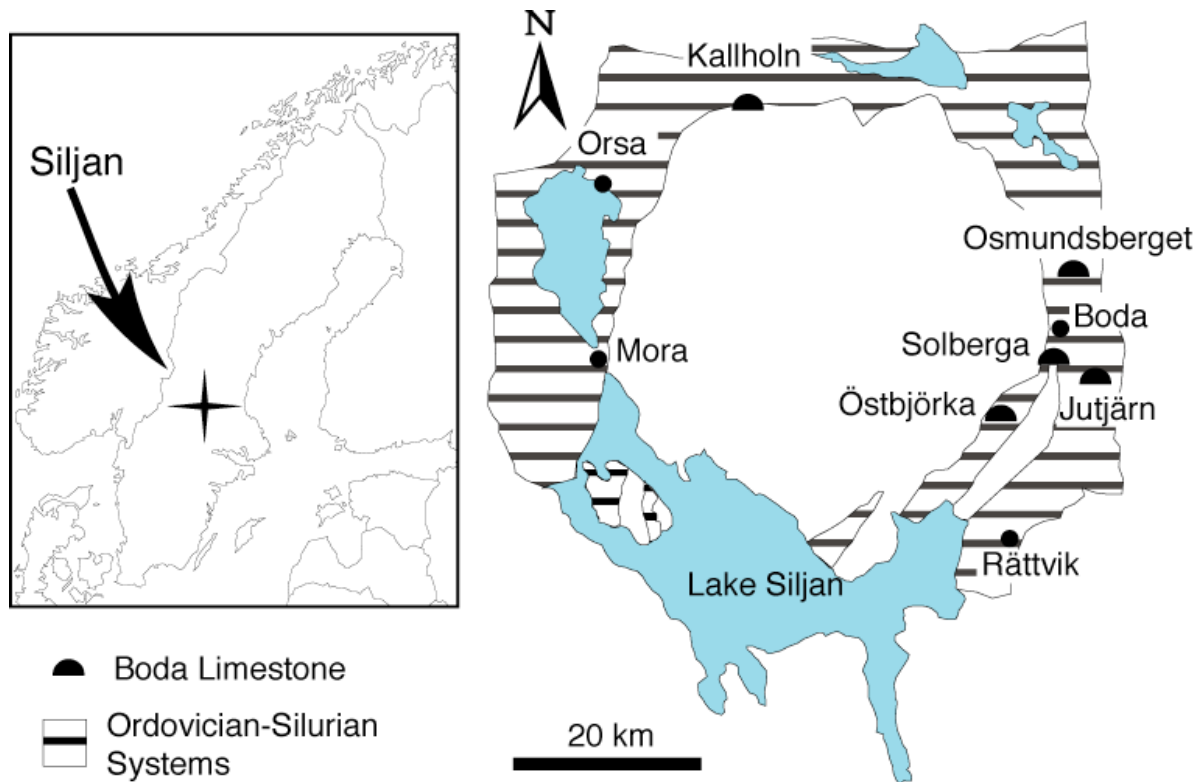


Fig. 4.1.: Siljan district (from SUZUKI 2001)
 Abb. 4.1.: Siljan Distrikt (nach SUZUKI 2001)

Wie der Abbildung 4.2. zu entnehmen ist, stammen vier Proben aus der „core facies“ des Mudmounds. Diese Proben liegen oberhalb und unterhalb des Glazials. Die drei Proben des Glazials stammen aus der „terminal facies“, die im Hangenden den Abschluss der „core facies“ bilden.

Die neun Proben des Boda-Kalk und den darüberliegenden Kallholn-Schichten decken ein Profil vom obersten Rawtheyan (Ashgill) bis ins Rhuddanium (Llandovery) ab. Damit beginnt das Profil unterhalb des ersten Pulses des Hirnantian Events und endet über dem zweiten Puls. Die Probenverteilung ist nicht völlig homogen und zeigt leider eine Lücke, so dass der zweite Puls nicht durch eine Probe abgedeckt ist (SUZUKI, mündl. Mitteilung).

Die Proben sind von DR. SUZUKI, Tohoku Universität Sendai, paläontologisch untersucht und anhand der Trilobiten stratigraphisch eingeordnet worden. Eine Biozonierung anhand von Conodonten existiert nicht. Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ der Proben sollte daher zeigen, welche Proben während der Hirnantian-Vereisung sedimentiert wurden.

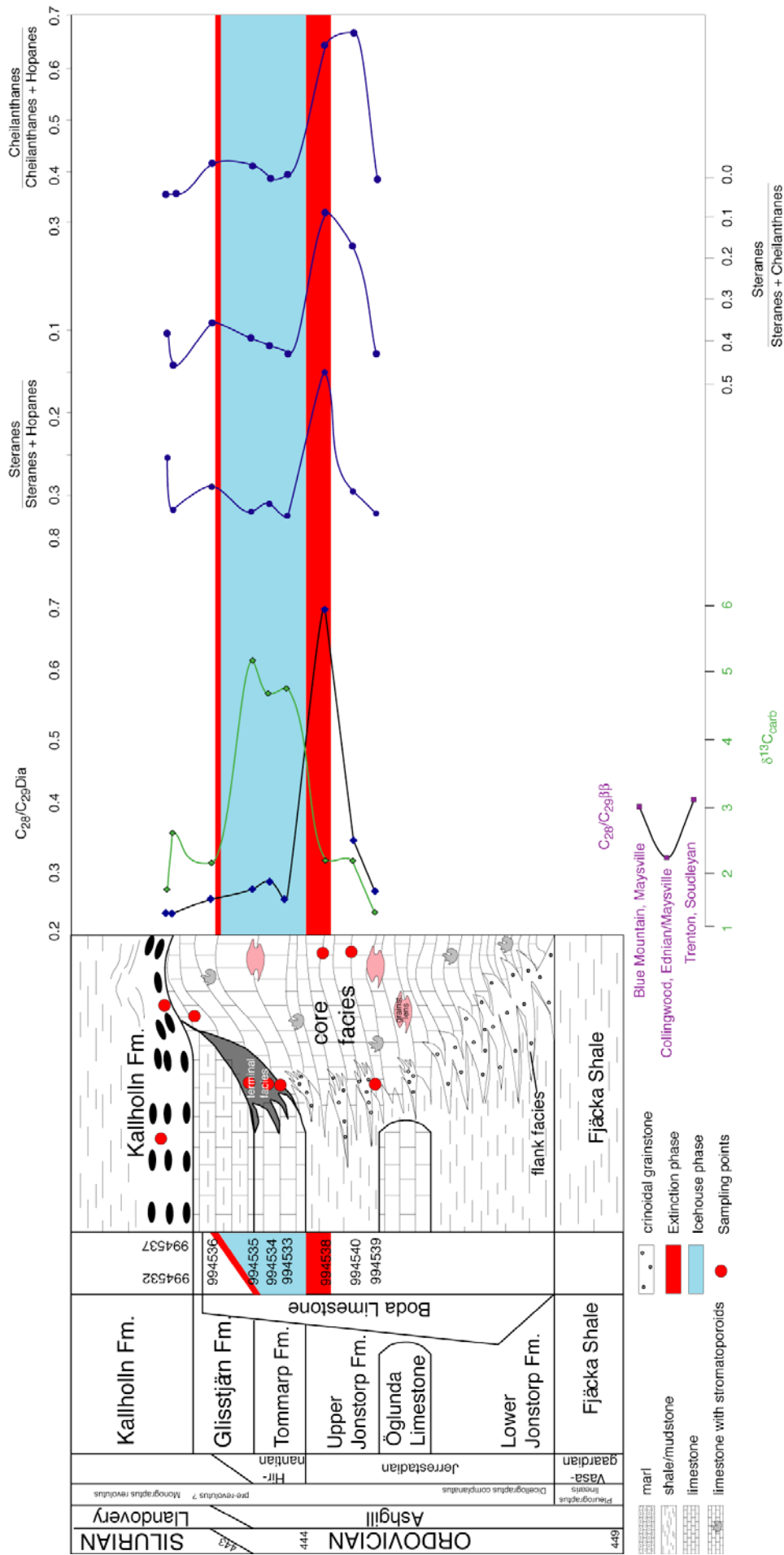


Fig. 4.2.: Sterane biomarker ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -values of Boda Limestone. Profile adopted from AHLBERG (1989), modified after SUZUKI (pers. communication, 2002). Note inverted scales for steranes/hopanes and steranes/cheilanthanes. All ratios show excursions during the extinction pulse.

Abb. 4.2.: Steran Biomarker-Ratios und $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werte des Boda-Kalks. Profil nach AHLBERG (1989), verändert nach SUZUKI (pers. Mitteilung, 2002). Skalen der Steran/Hopan- und Steran/Cheilanthan Ratios sind invertiert. Alle Biomarker-Ratios zeigen Exkursionen während des Extinktionspulses.

4.1.1.a. Boda Kalk, Ergebnisse

Die meisten Proben sind stark biodegradiert, so dass Analysen der *n*-Alkane sowie der Isoprenoide Pristan und Phytan für fazielle Betrachtungen wenig aussagekräftig sind. Die Steroidbiomarker sind jedoch trotz Biodegradation deutlich zu erkennen, wobei wegen der größeren Abbauresistenz die Diasterane am verlässlichsten zu integrieren waren.

In der Abbildung 4.2. erkennt man einen deutlichen Anstieg des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratios während des ersten Extinktionspulses, jedoch noch vor Einsetzen der Icehousephase. Die Werte fallen drastisch ab zeigen während der Icehousephase und der darauffolgenden silurischen Greenhousephase ungefähr gleiche Werte. Die Resultate des Boda-Kalks wurden mit denen der Blue Mountain-, Collingwood- und Trenton-Formation des Ednian/Maysvillian Kanadas verglichen. Auch diese Proben zeigen ein 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio von weniger als 0,5.

Das Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen sinkt im Event stark ab, ebenso wie das Verhältnis von Steranen zu Hopanen. Das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen steigt. Der Boda-Kalk enthält keine Dinosteroide.

4.1.1.b. Boda Kalk, Diskussion

Bei den Boda-Proben handelt es sich um Ablagerungen eines Mudmounds auf dem baltischen Schild. Nach den paläogeographischen Rekonstruktionen von SCOTese & ROSS (1997) lag der baltische Schild im Oberordovizium in gemäßigten Breiten der südlichen Hemisphäre.

Während des ersten Extinktionspulses steigt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis rapide an, die $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werte zeigen jedoch, dass die Vereisung am Südpol auf Gondwana noch keine Auswirkung auf die Kohlenstoffisotopie der Karbonate der gemäßigten Breiten hatte. Abgesehen von der Exkursion während des Extinktionsevents variieren die 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisse kaum. Als sich während der Icehousephase nach dem ersten Extinktionspuls die kälteliebende „Hirnantian-Fauna“ etablierte, regenerierte sich die Algenfauna wieder in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung. ERWINS (1998) Auffassung, dass nach der frühsilurischen Diversifikation die ordovizischen marinen Gemeinschaften wieder auftauchen, ohne große biologische Innovation zu zeigen, könnte eine Erklärung dafür sein, dass die Veränderung der Steroid-, Cheilanthan- und Hopanzusammensetzung nur episodisch ausgebildet war.

Das Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen sinkt während des Events auf einen Wert von 0,05. Die Algenpopulation wird zu diesem Zeitpunkt also von Cheilanthanproduzenten dominiert. Andere Grünalgen sowie Rotalgen kommen nur sehr untergeordnet vor. Das

Minimum im Steran/Hopan-Ratio bestätigt den Eindruck, dass die steranproduzierenden Algen während des Events eine Krise durchliefen. Betrachtet man weiter die Tatsache, dass das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis sich zu diesem Zeitpunkt zu einem Maximum des 24-Methylcholestans verschiebt, kann man zu dem Ergebnis kommen, dass Tasmaniten und eine methylcholestanproduzierende Algengattung, möglicherweise ebenfalls eine zu den Prasinophyten gehörende Art, von dem Extinktionsevent deutlich weniger betroffen waren als andere Algen.

4.1.2. Anticosti Island, Kanada

Auf Anticosti Island findet sich eine der vollständigsten und fossilreichsten Abfolgen des Oberdevons/Untersilurs. Diese Abfolgen einer äquatornahen Schelframpe beinhalten auch Riffe. Abbildung 4.3. zeigt die Abfolge des Rawtheyan bis Rhuddanium auf Anticosti (COPPER 2001). Das hier untersuchte Profil umfasst fünf Proben der Ellis Bay Formation. Die Proben stammen aus dem Grindstone Member, Velleda Member, Prinista Member, Lousy Cove Member und Laframboise Member. Proben der Vaureal Formation (Rawtheyan) und der Becscie Formation (Rhuddanium) waren nicht verfügbar. Im obersten Rawtheyan, Vaureal Formation (Mill Bay Member und Schmitt Creek Member) setzte die Hirnantian-Vereisungen ein und damit auch der erste Extinktionspuls. Von diesem Massensterben war die benthische Fauna betroffen und die „Richmodian Fauna“ mit ihren Kuppenriffen aus Rugosen und Tabulaten verschwinden. Der oberste Bereich des Mill Bay Member zeigt Aufarbeitungshorizonte, die auf ein Absinken des Meeresspiegels schließen lassen. Das hangende Schmitt Creek Member mit seinen Schiefen weist auf eine Transgression hin. COPPER deutet diese Abfolge als erstes Anzeichen eustatischer Meeresspiegelschwankungen. Die Ellis Bay Formation setzt mit einer artenreichen „*Hindella*-Fauna“ ein. Die Schiefer des Grindstone Members indizieren ein Fortschreiten des Transgressionszyklus, der mit dem Schmitt Creek Member begann. Allerdings variiert die Lithologie des Grindstone Members lateral stark. Die sandige Ausbildung im Osten Anticostis wird als Paläostrand gedeutet. Dasselbe gilt für das hangende Velleda Member, das im Westen Anticostis kalkig ausgebildet ist, im Osten ebenfalls sandig. Das oberste Velleda Member ist durch einen Meeresspiegeltiefstand gekennzeichnet, das Prinista Member wird als erste Phase der erneut einsetzenden Transgression betrachtet. Zwischen dem Velleda Member und dem Prinista Member, am Ende der *extraordinarius*-Zone, fand ein zweiter Extinktionspuls statt. Das Prinista Member setzt mit Kuppenriffen ein, und geht in eine Wechselfolge von Kalken und Schiefer über. Das hangende Lousy Cove Member besteht aus einer Wechselfolge von

Kalken, Schiefen und Mergeln. Die Riffe des Laframboise Member bilden die letzte Abfolge des Ordoviziums von Anticosti (COPPER, 2001). Die Riffe zeigen einen relativen Artenreichtum. Es zeigen sich erste für das Silur typische Organismen, andere, die typisch für das Ordovizium waren, verschwinden endgültig. Dieser dritte Extinktionspuls korreliert mit dem Ende der Hirnantian-Vereisung.

Der erste Extinktionspuls sowie der Beginn der Hirnantian-Vereisung konnten nicht untersucht werden. Dieser Extinktionspuls entspricht dem ersten Puls des Bodakalkes. Der zweite Extinktionspuls am Ende der *extraordinarius*-Zone, Grenze Velleda/Prinsta Member, hat kein Äquivalent im Boda Profil. Der dritte Extinktionspuls am Ende der *persculptus*-Zone, Laframboise Member, entspricht somit dem zweiten Extinktionspuls des Bodakalkes.

Die gesamte Abfolge der Ellis Bay Formation besteht aus Kalken, insbesondere auch Riffkalken, sowie aus Schiefen und Sandsteinen. Bei den Riffen handelt es sich um Korallen/Stromatoporen/Mikroben-Riffe, basierend auf einem Rotalgengerüst.

4.1.2.a. Anticosti Island, Ergebnisse

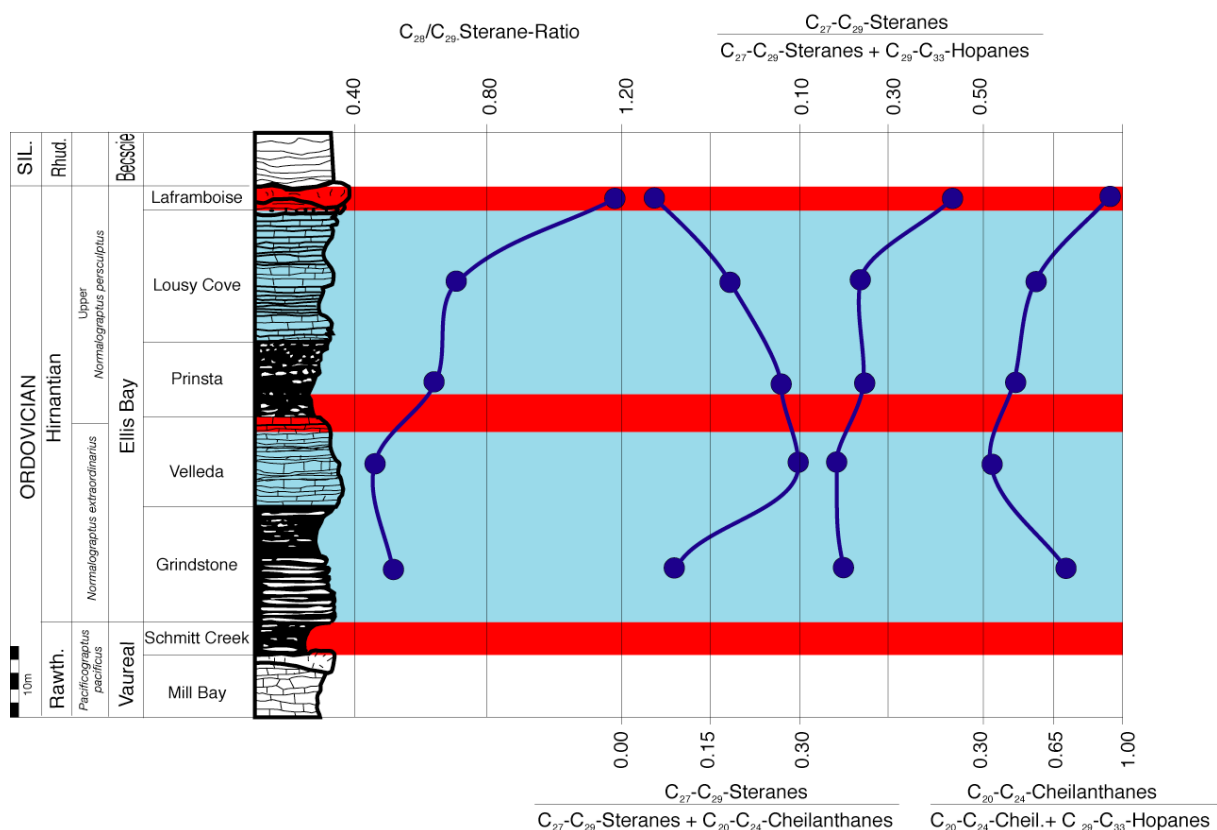


Fig. 4.3.: Sterane biomarker ratios of the Anticosti Island section (profile from COPPER 2001). All ratios show excursions during the extinction pulses. A major change took place in the phytoplankton assemblage, favouring tasmanites and ergostane producing green algae.

Abb. 4.3.: Steran-Biomarker-Ratios der Anticosti-Abfolge (Profil nach COPPER 2001). Während der Extinktionspulse weichen alle Ratios vom Trend ab. Es fand eine Veränderung der Phytoplanktonvergesellschaftung statt, wobei Tasmaniten und überwiegend ergostanproduzierende Grünalgen vorübergehend das Phytoplankton dominierten.

Da keine Proben aus der Vaureal Formation vorlagen, können keine Aussagen über das Einsetzen der Glazialphase und das erste Extinktionsevent während der *pacificus*-Zone getroffen werden. Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis des Grindstone- und Velleda Member liegt mit einem Wert von 0,5, wie für das ältere Paläozoikum typisch, niedrig. Nach der *extraordinatus*-Zone steigt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis im Prinsta Member an, um schließlich im Laframboise Member, am Ende der *persculptus*-Zone, mit einem Wert von ca. 1,2 zu das Maximum zu erreichen.

Das niedrige Steran- zu Cheilanthanverhältnis des Grindstone Members ist sehr auffällig. Auch am Ende des Hirnantium dominieren die Cheilanthane gegenüber den Steranen.

Die Entwicklung des Steran/Hopanverhältnisses gleicht der Entwicklung des C₂₈/C₂₉-Steranverhältnisses. Man erkennt einen leichten Anstieg im Prinsta Member und ein Maximum im Laframboise Member. Auch im Steran/Hopanverhältnis zeichnen sich somit beide beprobten Extinktionspulse ab.

Das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen zeigt Maxima im Grindstone- und Laframboise Member.

Das gesamte Profil zeigt einen enorm hohen Cholestananteil im Vergleich zu 24-Methyl- und 24-Ethylcholestanen. Der Anteil liegt mit mehr als 60 % weit über allen anderen hier untersuchten paläozoischen Gesteinsproben.

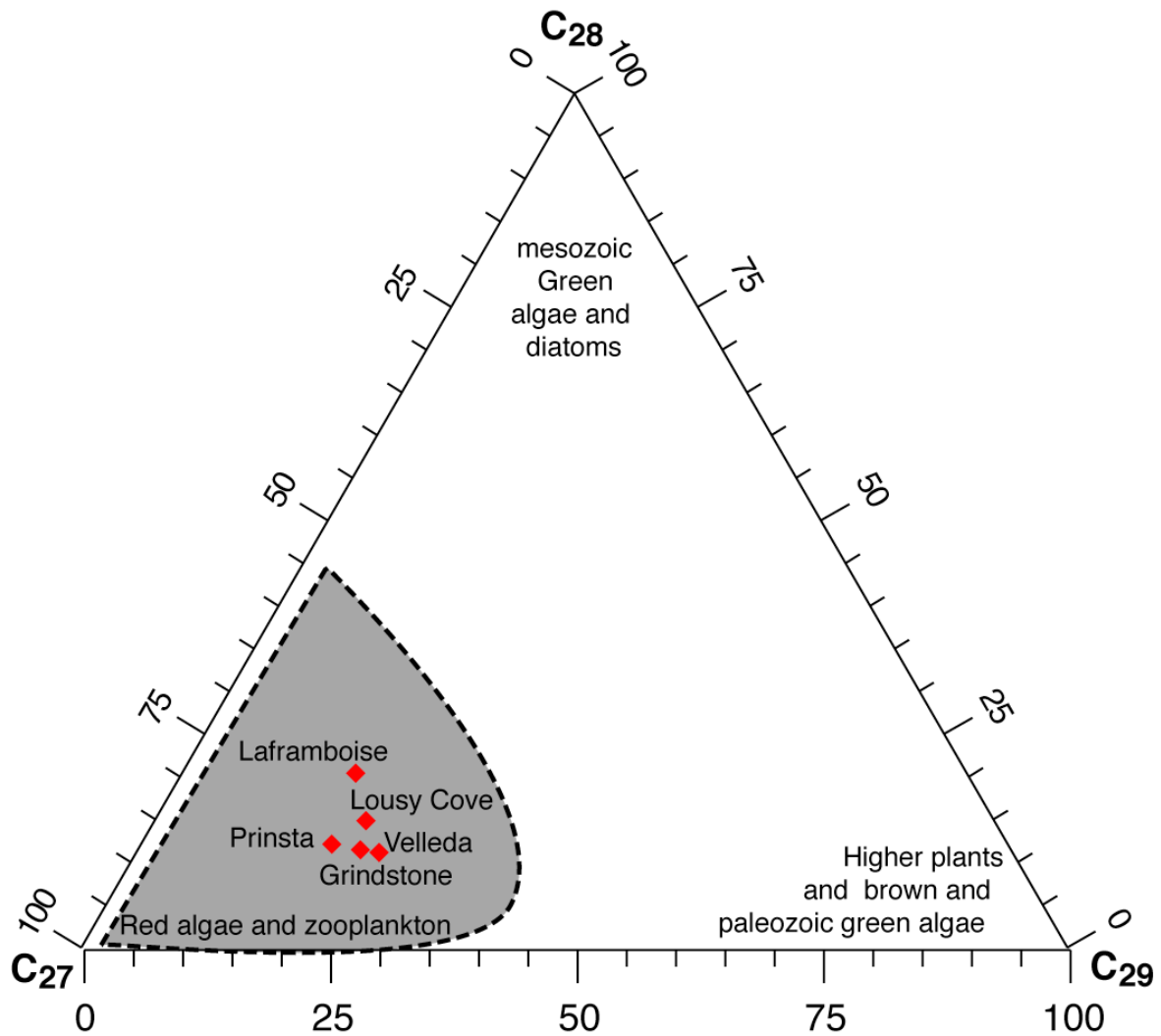


Fig. 4.4.: Ternary diagram showing the C_{27} - C_{29} -sterane distribution of the Ellis Bay Formation, Anticosti Island. The abundance of red algae in Ellis Bay Formation is biochemically reflected by the predominance of cholestane.

Abb. 4.4.: Ternäres Diagramm der C_{27} - C_{29} -Steranverteilung der Ellis Bay Formation, Anticosti Island. Der Reichtum an fossilen Rotalgen der Ellis Bay Formation spiegelt sich biochemisch in einem exzeptionell hohen Cholestananteil wider.

4.1.2.b. Anticosti Island, Diskussion

Proben aus dem Rawtheyan müssen noch untersucht werden, um festzustellen, ob während des ersten Extinktionspulses ein Anstieg des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratios stattfand. Während der *Normalograptus extraordinarius*-Zone liegt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis niedrig wie im übrigen Paläozoikum. Laut COPPER (2001) findet sich am Ende der *extrordinarius*-Zone ein zweiter Extinktionspuls. Dieser Extinktionspuls ist möglicherweise die Ursache für den leichten Anstieg des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses im Prinsta Member. Die Werte sinken nicht mehr ab, sondern steigen im Laframboise Member, um im obersten Ordovizium ein Maximum zu erreichen. Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis spiegelt also die beiden untersuchten

Extinktionspulse nach. Zwischen dem Prinsta- und dem Laframboise Member sinkt das C_{28}/C_{29} -Steranratio jedoch nicht wieder ab. Der Zeitraum zwischen den beiden Pulsen war scheinbar zu kurz, als dass sich die Algenvergesellschaftung wieder von einer überwiegend 24-methylcholestanproduzierenden zu einer 24-ethylcholestandominierten Ver-gesellschaftung zu zurückzuentwickeln.

Laut COPPER enthalten die obersten Riffe des Mill Bay Member (Rawtheyan) aufgearbeitete Skelettgerüste, die einen Meeresspiegelniedrigstand anzeigen. Die Schiefer des hangenden Schmitt Creek Member indizieren eine Transgression, die sich in der Ellis Bay Formation fortsetzt. Jedoch finden sich im Grindstone Member und Velleda Member auch sandige Abschnitte, die Auftauchbereiche repräsentieren. Die unterschiedlichen Lithologien und Faunen der gesamten Ellis Bay Formation stellen eine Serie oszillierender klimatischer Events und Meeresspiegelschwankungen dar, die nach COPPER (2001) auf die oberordovizischen Glaziale und Interglaziale zurückzuführen sind.

Tasmaniten finden sich im Perm gehäuft in lagunären Ablagerungen und gelten als tolerant gegenüber Süßwasserüberschichtung und Kaltwasser (BRASIER 1988, PRAUSS ET AL. 1991, HOLBA 2003). Die Aliphatenfraktion des Grindstone Members wird ungewöhnlich deutlich von Cheilanthanen dominiert. Anticosti Island lag im Ordovizium in der Nähe des Äquators. Da sich die Vereisung zu Beginn noch nicht auf die Isotopie des Bodakalk ausgewirkt hat (siehe δC^{13}_{TOC} des Boda-Profiles), dessen Paläolage die gemäßigte Klimazone war, ist ein Kaltwassereinfluss auf das tropische Anticosti Island unwahrscheinlich. Das Grindstone Member weist sandige Partien und Anzeichen für Küstennähe auf. Es wird demzufolge angenommen, dass eine Süßwasserüberschichtung zu einer Massenblüte der Tasmaniten führte.

Der zweite Extinktionspuls, am Ende der *extraordinarius*-Zone, schlägt sich nicht im Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen nieder.

Während des dritten Extinktionspulses am Ende des Hirnantium überwiegt der Anteil der Cheilanthane. Am Ende der Hirnantian-Vereisung kam es zum Abschmelzen großer Eismassen und einer Süßwasserüberschichtung der Ozeane. Das Laframboise Member weist Riffe, sogenannte „Kuppenriffe“ auf, die sich vereinzelt auf der Karbonatplattform entwickelten. Süßwassereintrag aus dem humiden Hinterland und nährstoffreiche Kaltwasserströmungen von der Gondwanavereisung könnten zu einer Blüte der Tasmaniten geführt haben.

Im gesamten Profil überwiegt der Anteil der Hopane über den Sterananteil. Im älteren Paläozoikum ist eine Dominanz der Bakterien, z.B. der Cyanophyceen, auch zu erwarten.

Allerdings steigt während der Extinktionsevents der Anteil der Sterane und somit der Algen. Dieses Ergebnis zeigte sich auch schon beim „Gesamtprofil“. Der allgemeine Trend wird hier also im Detail bestätigt. Im Boda-Profil sinkt das Steran/Hopanverhältnis während des Extinktionsevents, im Anticosti-Profil steigt das Verhältnis. In beiden Fällen lässt sich jedoch sagen, dass die Algenvergesellschaftung von Tasmaniten und 24-methylcholestanproduzierenden Algen dominiert wird.

Die Dominanz der Cheilanthane im Grindstone - und Laframboise Member zeichnet sich auch im Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen ab. Im Laframboise Member ist der Anteil der Prokarioten im Vergleich zu den Tasmaniten verschwindend gering.

Im ternären Diagramm fällt die Dominanz des Cholestananteils der Steranfraktion (> 60 %) während des gesamten Profils auf. Laut COPPER entwickelten sich die oberordovizischen Riffe Anticostis auf einem Rotalgengerüst. Riffe finden sich im unteren Prinsta Member und dem Laframboise Member. Das rotalgentypische Cholestan findet sich jedoch in hohen Konzentrationen in der gesamten Ellis Bay Formation. Rotalgen scheinen also nicht nur während der Riffphasen den dominierenden Anteil an der Algenvergesellschaftung gestellt zu haben.

4.2. *otomari*-Event, Kacak Event, Late Eifelian Event 1 und 2

Das *otomari*-Event, auch Late Eifelian Events 1 und 2, *rouvilleir* Event oder Kacak Event genannt, wurde u.a. von WALLISER (1996) und SCHÖNE (1997), bzw. SCHÖNE et al. (1998) ausführlich beschrieben. Es handelt sich um ein globales Transgressionsevent, das von dysaeroben Phasen und Schwarzschieferblagerungen gekennzeichnet ist. Schon vor dem *otomari*-Event kam es zu einer Terminierung der kälteliebenden Malvino-Kaffrischen Faunenprovinzen, möglicherweise hervorgerufen durch eine deutliche Klimaerwärmung und durch plattentektonisch bedingte Veränderungen ozeanischer Zirkulationsmuster. Diese Entwicklungen führten zu Faunenmigrationen. Laut WALLISER und SCHÖNE entspricht das *otomari*-Event oder Late Eifelian Event 1 der Basis des Schwarzschiefers. Dieses Extinktionsevent bewirkte eine Veränderung der Conodontenzusammensetzung. In der Folge des *otomari*-Events kommt es während der Schwarzschiefersedimentation zur Ausbildung einer Fauna mit geringer Diversität, bestehend aus kleinwüchsigen und leichtschaligen Taxa, wahrscheinlich durch den Sauerstoffmangel bedingt.

Am Ende des Schwarzschieferevents, das eine beträchtliche Zeitspanne umfasst, kommt es zu einem erneuten Extinktionsevent, dem Late Eifelian Event 2. Von diesem Extinktionsevent sind mehrere Goniatitenarten betroffen, jedoch keine Conodonten.

Der *otomari*-Event ist lediglich durch einen Faunenschnitt bei pelagisch lebenden Organismen angezeigt (und einigen Trilobiten in tieferen Wasserzonen) und durch einen prompten lithofaziellen Wechsel. Beim Benthos ist kein abrupter Faunenschnitt nachweisbar, so dass SCHÖNE (1997) proklamierte: „Auf dem Rhenohertzynischen Schelf gibt es somit keinen Bio-Event!“

Da Proben aus der Eifel und Marokko untersucht wurden, ist die Möglichkeit gegeben, SCHÖNES Aussage zu überprüfen, dass sich der *otomari*-Event nur im neritischen Bereich ausprägte und auf dem Schelf nicht stattfand.

4.2.1. Blankenheimer Mulde, Eifel

Aus der Blankenheimer Mulde stammen 21 Proben. Das Profil deckt den Zeitraum vom Oberem Emsium bis zum Givetium ab. Die Proben sind jedoch nicht gleichmäßig verteilt. Besonders dicht wurden die Baasemer Schichten und Freilingen Schichten sowie der Pierensberg- und Dahlemer Horizont beprobt, da innerhalb dieser Schichten die beiden Pulse des *otomari*-Events zu erwarten waren.

Nach BRÜHL (1999) ist das *otomari*-Event in der Dollendorfer Mulde an der Grenze der Junkerberg- und Freilingen-Formation anzusetzen. Laut RIBBERT (1999) wäre die Grenze Baasemer Schichten/Freilingen Schichten das Äquivalent in der Blankenheimer Mulde. Der Beginn des Late Eifelian Events 2 ist im oberen Pierensberg-Horizont anzusiedeln.

Zwei weitere Proben stammen aus Jebel Mech Irdane, Tafilalt, Marokko und Bou Tchrafine, Marokko. Jebel Mech Irdane, Tafilalt, Marokko, ist die Grenze für die Eifelian-Givetian Stage Global Stratotype Section and Point (GSSP). Bou Tchrafine, Marokko wurde von BULTYNCK und WALLISER als Stratotyp vorgeschlagen (BULTYNCK & WALLISER in WALLISER 1991, pp. 49-57). Diese beiden Proben stammen also aus dem late Eifelian Event 2. Somit konnte das neritische Profil der Blankenheimer Mulde durch pelagische Proben ergänzt werden.

4.2.1.a. Blankenheimer Mulde, Ergebnisse

Die Proben des Emsiums zeigen mit einem 24-Methyl zu 24-Etyhlcholestanratio von 0,94 bis 1,04 hohe Werte.

Auch während der Eifelian Events 1 und 2 liegen die Steranratios über dem kritischen Wert von 0,55. Sowohl zwischen den Events als auch davor und danach liegen die Werte deutlich niedriger. Nach dem Late Eifelian 1 Event sinkt der Ergostananteil jedoch deutlich schneller als nach dem Late Eifelian 2.

Das Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen bildet während der Extinktionspulse ein Minimum, das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen und Steranen zu Hopanen ein Maximum.

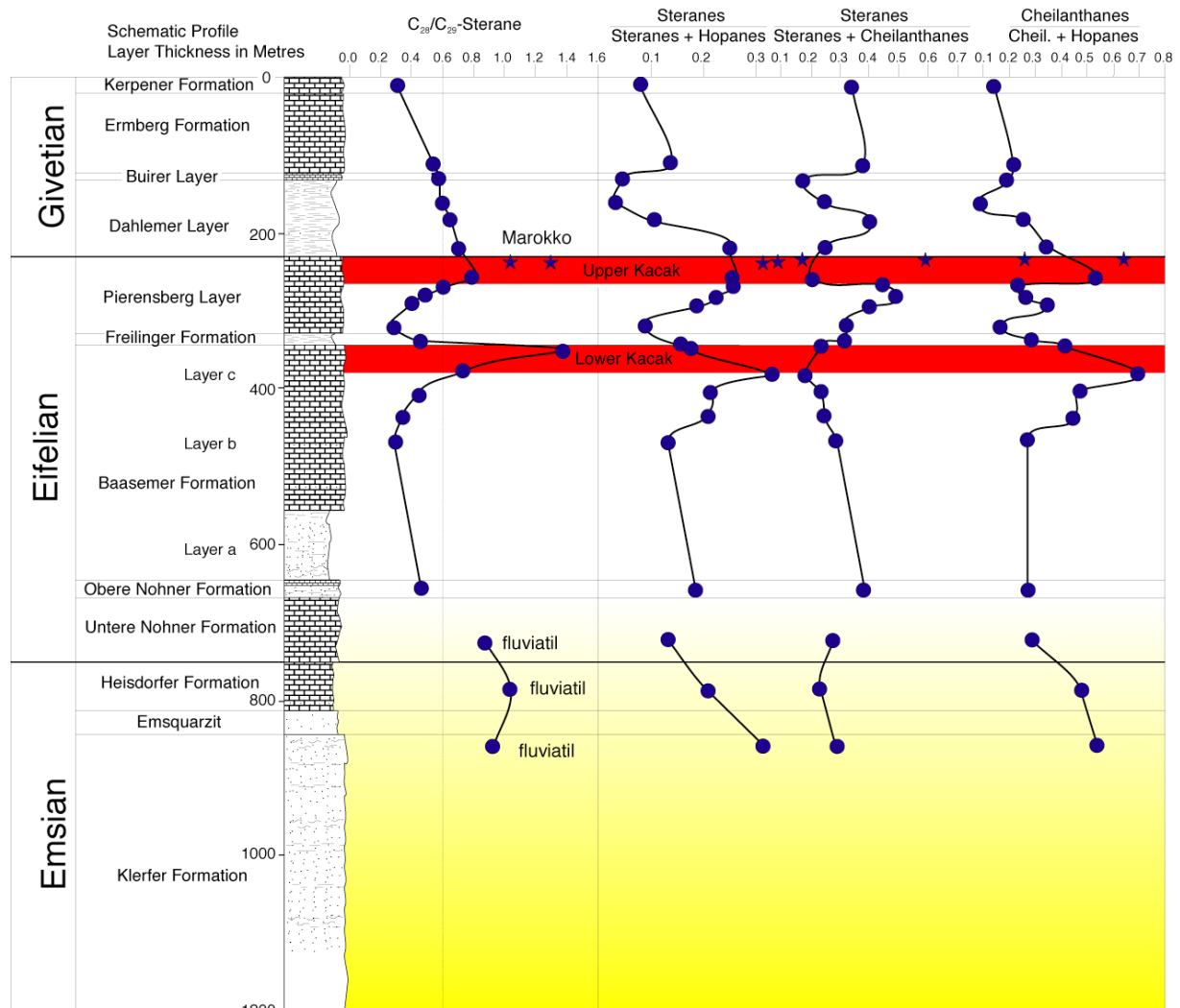


Fig. 4.5 Sterane, hopane und cheilanthane biomarker ratios (circles = Germany, stars = Morocco) during the *otomari* Event for the Eifelian stage (stratigraphy after OCHS & WOHLFAHRT 1961). Eifelian events 1 and 2 are marked in red and characterised by high ergostane and cheilanthane abundance.

Abb. 4.5.: Steran-, Hopan- und Cheilanthan-Biomarkerratios (Punkte = Deutschland, Sterne = Morocco) über das *otomari*-Events während des Eifelium (Stratigraphie nach OCHS & WOHLFAHRT 1961). Die Eifelian Events 1 und 2 sind rot hervorgehoben und zeigen markante Anstiege der Ergostan- und Cheilanthankonzentrationen.

4.2.1.b. Blankenheimer Mulde, Diskussion

Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis der Proben des Emsiums liegen deutlich über dem Grenzwert von 0,55. Bei den deltaisch beeinflussten Klerfer- und Heisdorfer Schichten würde man nach Standardinterpretation erwarten, dass der Stigmastananteil größer ist als der Ergostananteil (PETERS & MOLDOVAN, 1993). Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Es wird angenommen, dass sich Landpflanzen aus Grünalgen entwickelt haben (MOREIRA ET AL., 2000). Der Evolutionsschub, der zur Entwicklung der Landpflanzen aus Algen führte, ist also möglicherweise auf eine Radiation der Grünalgen zurückzuführen. Diese Radiation könnte

auch im marinen Bereich zu einer Blüte der ergostanproduzierenden Algen geführt haben. Diese Blüte müsste sich jedoch schon mindestens im Silur abzeichnen. Das Gesamtprofil zeigt im Silur jedoch keinen Anstieg des C_{28}/C_{29} -Verhältnisses. Auch im Mitteldevon finden sich erhöhte C_{28}/C_{29} -Steranratios nur während des *otomari*-Events. Der hohe Ergostananteil der Proben des Emsiums ist möglicherweise das Ergebnis einer spezialisierten Algenvergesellschaftung, die in landnahen Lebensräumen mit Auftauchbereichen existieren konnte, und im Unterdevon, das durch Regressionen geprägt ist, auch den pelagischen Lebensraum des Riffbereichs (Nohner Schichten, Shiopeng-Formation) prägte.

Beide Eifelian Events haben sich auf die Steranzusammensetzung der Proben aus der Eifelkalkmulde ausgewirkt. Die 24-Methyl- zu 24-Ethylcholesteranratios sind während der Extinktionspulse deutlich erhöht. Die Werte des Steranratios entsprechen denen aus Marokko. Die Schlussfolgerung von SCHÖNE (1997), dass sich auf dem Rheinoherzynischen Schelf kein Eifelian Bioevent entwickelte, kann also nicht bestätigt werden. Nach dem ersten Event kehren die Biomerkerratios unmittelbar auf niedrige Werte zurück. Die Algenvergesellschaftung erholt sich also schnell wieder, obwohl weiterhin euxinische Bedingungen herrschten. Die Anwesenheit von Arylisoprenoiden belegt, dass auch auf dem Rheinischen Schelf euxinische Bedingungen in der Wassersäule bis in die Photische Zone (PZA = Photic Zone Anoxia nach SUMMONS & POWELL, 1986, 1987) herrschte, wenn es auch nicht zu einer Schwarzschiefergenese kam. Nach dem zweiten Event erholt sich die Vergesellschaftung langsamer. Dieser Extinktionspuls scheint die Algenvergesellschaftung einschneidender getroffen zu haben. Allerdings könnte dieser Effekt auch auf unterschiedliche Sedimentationsraten oder Datierungsungenauigkeiten zurückzuführen sein.

Die süßwasserbeeinflussten Klerfer Schichten, Heisdorfer Schichten und Nohner Schichten zeigen einen hohen Cheilanthananteil. Das Minimum des Steran/Cheilanthan-Verhältnisses bilden jedoch die beiden Extinktionspulse. Wie bereits im Hirnantian Event bilden die Tasmaniten auch hier während der Extinktionspulse eine bedeutende Rolle in der Algenvergesellschaftung. Auch im Vergleich zu den Hopanen überwiegen die Cheilanthane. Das Steran/Hopanverhältnis zeigt ebenfalls ein Maximum während der Extinktionspulse. Dies ist auf das Maximum der 24-Methylsterane zurückzuführen. Der Eindruck, dass die Cyanophyceen nicht wie erwartet von Extinktionsevents profitieren, bestätigt sich auch hier.

4.3. Kellwasser Event, F/F-Event

Im obersten Frasnium finden sich zwei Litho-Events: das Untere Kellwasser Event in der frühen late *rhenana*-Zone und das Obere Kellwasser Event kurz vor der *linguiformis/triangularis*-Conodontengrenze. Zeitgleich mit dem Oberen Kellwasser-Lithoevent finden sich weltweit Anzeichen eines massiven Massenaussterbens im marinen Lebensraum. Dieses Event betrifft sowohl den neritischen als auch den pelagischen Lebensraum. Viele Forscher sind der Meinung, dass das Kellwasser Bioevent ein First Order Extinktionsevent ist und zu den folgenschwersten Bioevents der Erdgeschichte gehört (WALLISER, 1996, JOACHIMSKI & BUGGISCH, 1996). In der neuesten Forschung vertreten einige Autoren jedoch auch die Meinung, dass die Auswirkungen des Kellwasser Events überschätzt werden. WATERS (siehe KERR, R.A. 2002) vertritt die Auffassung, dass an der F/F-Grenze in Westeuropa und Nordamerika, wo die intensivste Forschung betrieben wurde, ein erhöhter Sedimenteintrag eine Veränderung der marinen Ökologie und Ausdünnung der Fossilien zur Folge hatte. Dadurch werde ein Extinktionsevent nur vorgetäuscht. In China z.B. sei eine drastische Artenabnahme an der F/F-Grenze nicht zu erkennen. WANG ET AL. (1991) fanden andererseits an der F/F-Grenze in Südchina $\delta^{13}\text{C}$ -Anomalien, die als Reduktion der Biomasse gewertet werden sowie erhöhte Iridiumgehalte.

Wie bereits erwähnt, sind BAMBACH ET AL. der Meinung, dass das Kellwasser Event nur eine Mass-Depletion sei. MCGHEE (siehe KNOLL ET AL. 1996) argumentiert dagegen, dass sich die Riffgemeinschaften nach dem F/F-Event nie wieder erholt haben. Dieses Event ist seiner Meinung nach einschneidender als das große endordovizische Event.

Über die Ursachen des Kellwasser Events wird sehr kontrovers diskutiert. Eine umfangreiche Auflistung der unterschiedlichen und teilweise widersprüchlichen Thesen findet sich bei WALLISER (1996).

Das Kellwasser Event dauerte etwa 10^5 bis 3×10^5 Jahre und verlief stufenweise, wobei einige Korallen und Stromatoporen wahrscheinlich erst nach der Frasnium/Famennium-Grenze ausstarben. Meeresspiegelschwankungen und euxinische Meereswässer werden überwiegend als Ursachen des Events gedeutet (WALLISER 1996). Jedoch verläuft das Event mehrstufig und die Aussterbeereignisse der einzelnen Taxa sind nicht unbedingt an die beiden Schwarzschieferhorizonte des Unteren- und Oberen Kellwasser Horizontes gebunden.

Sowohl TAPPAN (1980) als auch ROUX (1986), CHUVASHOV & RIDING (1984) und RIDING (2001) belegen einen Rückgang des Phytoplanktons an der Frasnium/Famennium-Grenze bzw. im obersten Oberdevon.

Das Kellwasser Event oder F/F-Event ist eines der „fünf großen Events“. Bereits am Gesamtprofil kann man erkennen, dass im obersten Oberdevon signifikante Veränderungen in der Steranverteilung stattfanden. Daher wurde das Kellwasser Event mit mehreren Profilen abgedeckt, die aus unterschiedlichen Paläolagen stammen.

4.3.1. Kowala, Heiligkreuzgebirge

Die Proben stammen aus einem Steinbruch bei Kowala, Heiligkreuzgebirge. Die Abfolge besteht aus Beckenablagerungen. Der untersuchte Abschnitt gliedert sich in drei Einheiten. Der untere Teil, der während des obersten Frasnium sedimentiert wurde, besteht aus relativ mächtigen turbiditischen Karbonaten mit wenigen Mergeleinschaltungen. Darauf folgen mikritische Kalksteine. Die Frasnium/Famennium-Grenze liegt im unteren Teil dieses Abschnitts. Der obere Abschnitt der untersuchten Abfolge besteht aus schwarzen Mergeln mit eingeschalteten turbiditischen Kalken. Im Unterschied zum übrigen Europa finden sich hier nicht die beiden typischen Kellwasser-Horizonte (JOACHIMSKI ET AL. 2001).

Die Proben wurden bereits von JOACHIMSKI ET AL. (2001) geochemisch untersucht. Die Aliphatenfraktionen wurden uns freundlicherweise für die Sterananalyse zur Verfügung gestellt.

4.3.1.a. Kowala, Ergebnisse

Zur Ermittlung des Steranverhältnisses wurden die $\alpha\alpha$ R-Sterane integriert, da die Proben relativ unreif sind. Kurz vor der *linguiformis/triangularis*-Grenze kommt es zu einer Veränderung des Steranverhältnisses, zeitgleich mit dem Absinken des $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ (nach JOACHIMSKI 2001). Der Umkehrpunkt des Steranverhältnisses liegt hier bei 0,35 und nicht bei 0,5. Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio der $\alpha\alpha$ R-Sterane liegt jedoch meistens unter dem der $\beta\beta$ -Sterane.

Auch das Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen sowie das Verhältnis von Steranen zu Hopanen steigen an diesem Punkt. Das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen sinkt.

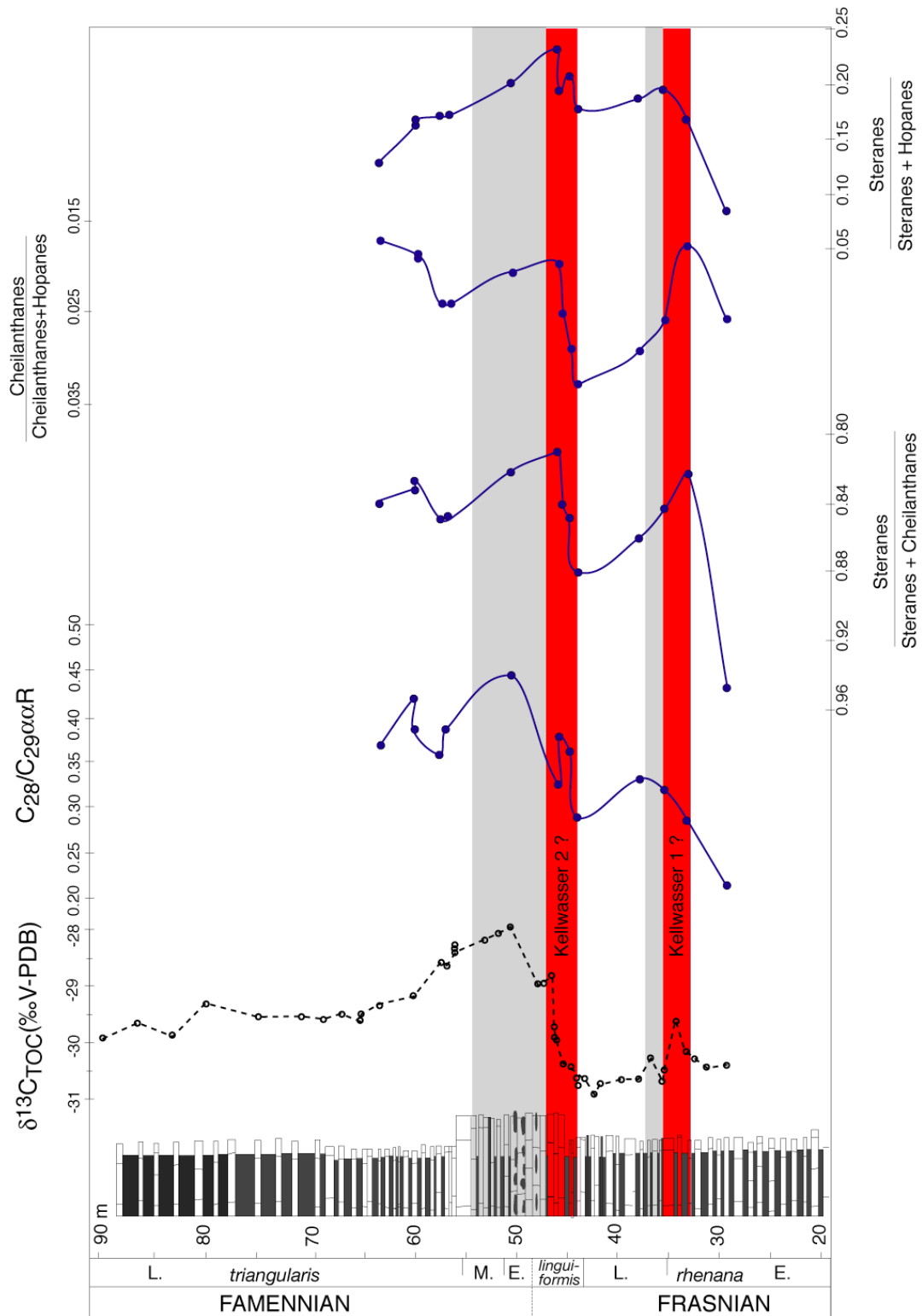


Fig. 4.6.: Triterpenoid biomarker ratios at the F/F-boundary, Kowala. TOC-enriched sections are marked in gray (profile adopted from JOACHIMSKI ET AL. 1999). All ratios show excursions at the late *rhenana* and the *linguiformis* Zone, corresponding to positions of the Lower and Upper Kellwasser Event. Ergostane-producing green algae and tasmanites dominate at both extinction pulses.

Abb. 4.6.: Triterpenoid-Biomarkerratios an der F/F-Grenze, Kowala. TOC-reiche Abschnitte sind grau gekennzeichnet. (Profil nach JOACHIMSKI ET AL. 1999). Sämtliche Ratios zeigen zu Beginn der late *rhenana*-Zone und der *linguiformis*-Zone eine Exkursion. An diesen Positionen sind das Untere- und Obere Kellwasser Event zu erwarten. Ergostanproduzierende Grünalgen und Tasmaniten dominieren während beider Extinktionspulse.

4.3.2. West Canada Sedimentary Basin (WCSB)

Drei Bohrkernstämme stammen aus dem West Canada Sedimentary Basin, Alberta. Es wurden die Calmar Formation, Middle und Upper Blue Ridge Member und der Graminia Silt der Graminia Formation (Winterburn Group) sowie die unteren Schichten der Wabamun Group untersucht.

Der Kern 10-14-58-8W5 aus der Blue Ridge Region umfasst die Middle und Upper Blue Ridge Member der Graminia Formation.

In der untersuchten Region Albertas besteht der mittlere Teil des Blue Ridge Member aus fossilreichen Karbonaten. Das Upper Blue Ridge Member zeigt Hinweise darauf, dass es im Gezeitenbereich und sogar unter evaporitischen Bedingungen sedimentiert wurde. Der Graminia Silt wird aus dolomitischen Sandsteinen, Siltsteinen und Schiefern gebildet (MEIJER DREES ET AL., 1998). Diese Proben wurden durch einzelne Proben der Ireton- und Nisku Formations des Bashaw Basin ergänzt.

4.3.2.a. WCSB, Ergebnisse

Zur Ermittlung des Steranverhältnisses wurden die $\beta\beta$ -Sterane integriert. Alle Proben vor der Frasnium/Famennium-Grenze zeigen ein C_{28}/C_{29} -Steranratio, das unter 0,5 liegt. Alle Proben danach zeigen ein 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio über 0,5.

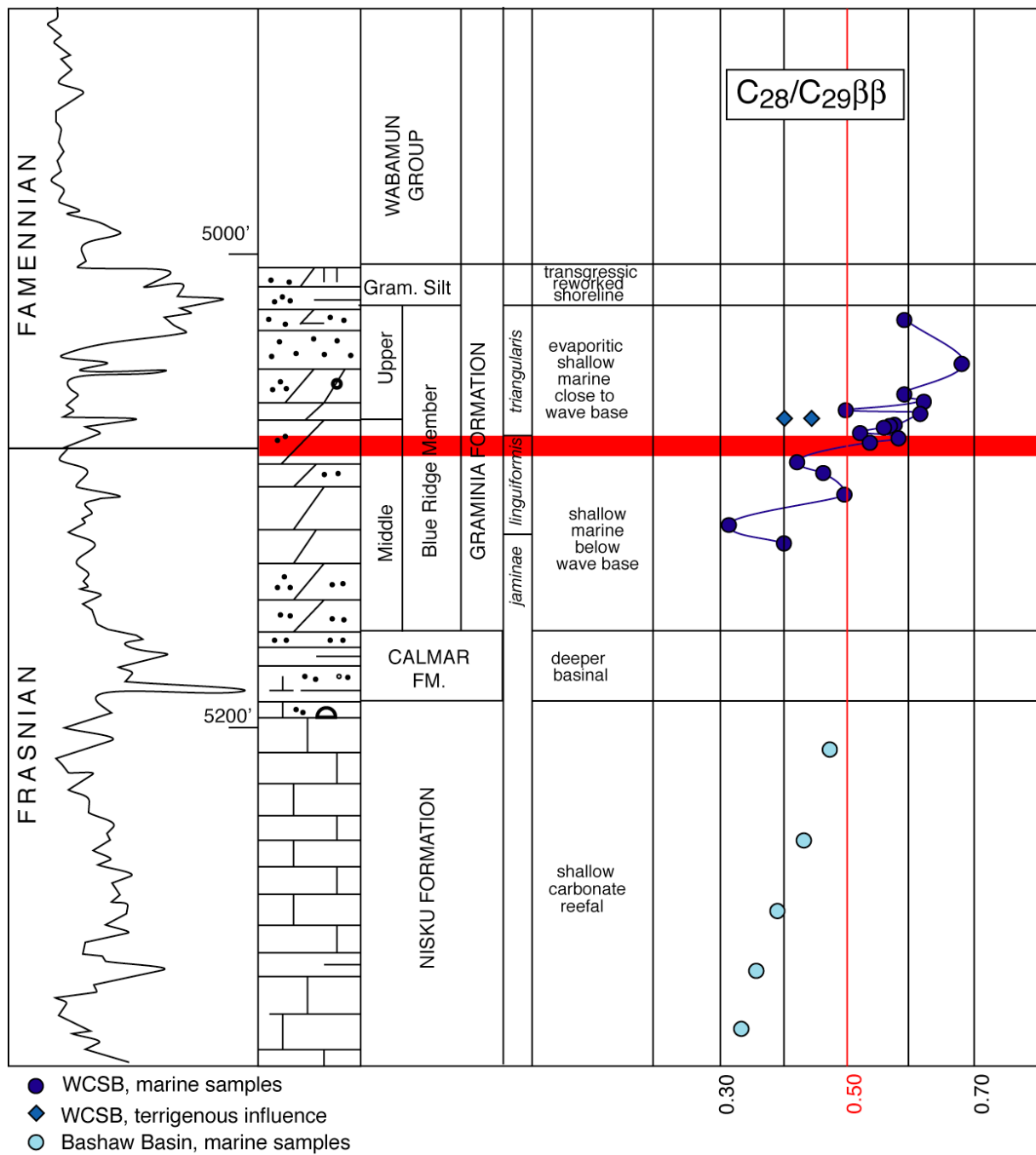


Fig. 4.7.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio at the F/F-boundary of the WCSB (stratigraphy adopted from MEIJER DREES ET AL. 1998). A major turning point occurs at the F/F-boundary, where the ratio exceeds the critical value of 0.5, indicating a change in the community of green algae.

Abb. 4.7.: C_{28}/C_{29} -Steranverteilung an der F/F-Grenze des WCSB (Stratigraphie nach MEIJER DREES ET AL. 1998). An der F/F-Grenze ist mit dem Überschreiten des kritischen Wertes von 0,5 ein Umbruch in der Zusammensetzung der Sterane deutlich erkennbar, der eine grundlegende Veränderung der Grünalgenassoziation belegt.

Die Profile und Kerne wurden ergänzt durch zwei weitere Proben aus dem rheinischen Schiefergebirge (Steinbruch Schmidt) und Marokko (Quidane Chebbi). Beide Proben zeigen die typische Schwarzschieferausbildung des oberen Kellwasserhorizonts. Das Methyl- zu Ethylcholestanverhältnis ($\beta\beta$ -Sterane) der Proben liegt bei 0,68 (Steinbruch Schmidt) und 0,89 (Quidane Chebbi).

4.3.b. Kowala und WCSB, Diskussion

Die Bohrung des WCSB und das Kowala-Profil zeigen an der Frasnium/Famennium-Grenze einen Umbruch von einer überwiegend 24-ethylcholestanproduzierenden Algenassoziation zu einer 24-methylcholestanproduzierenden. Dieser Umbruch vollzieht sich sprunghaft, die Regeneration ist dagegen nicht linear. Die Werte sinken noch in der *triangularis*-Zone ab. Das Kellwasser Event ist also nicht der Zeitpunkt, an dem sich die Algenvergesellschaftung nachhaltig für das oberste Paläozoikum von einer überwiegend 24-ethylcholestanproduzierenden zu einer überwiegend 24-methylcholestanproduzierenden verändert.

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Profile mit den beiden Proben aus dem oberen Kellwasserhorizont aus Deutschland und Marokko, so stimmen diese überein. Kowala und das Profil des WCSB entsprechen nicht der typischen Schwarzschieferausbildung des Kellwasser-Horizonts. Die Proben aus Deutschland und Marokko sind Schwarzschiefer. Der Anstieg des 24-Methylcholestananteils im Famennium ist also nicht auf die faziellen Besonderheiten des Schwarzschiefers zurückzuführen, sondern auch in karbonatischer Ausprägung sichtbar.

Sowohl im Kowala-Profil als auch im Western Canadian Basin steigt das Steran/Cheilanthan-Ratio im Kellwasser Event an. Im Gegensatz dazu sinkt dieses Ratio während des *otomari*- und Hirnantian Events. Im Vergleich zu den älteren Events spielen die Tasmaniten während des Kellwasser Events eine geringere Rolle. Dies steht im Widerspruch zu den paläontologischen Befunden, denn aus dem Oberdevon sind reiche Tasmanitenfunde bekannt. Auch die paläoklimatischen Verhältnisse würden eine Blüte der Tasmaniten erwarten lassen, denn während des Kellwasser Events kam es zu einer Klimaabkühlung, die nährstoffreiche kühle Wasserströme hervorruft. Diese Umweltbedingungen gelten als ideal für Tasmaniten (HOLBA 2003). Trotzdem scheint ihr Einfluss geringer zu sein als während früherer Extinktionsevents. Das Cheilanthan/Hopan-Verhältnis des Kowala Profils zeigt ein Absinken der Hopankonzentration während des Events. Das Steran/Hopan-Verhältnis steigt während des Events. Wie beim Hirnantian Event und dem *otomari*-Event ist dieser Anstieg auf einen Anstieg der Ergostane zurückzuführen.

Beim WCSB-Kern zeigen das Cheilanthan/Hopan-Ratio und das Steran/Hopan-Ratio leider nur geringe Exkursionen, die die Ergebnisse des Kowala-Profiles jedoch bestätigen.

4.4. Hangenberg Event

Das Hangenberg Event bzw. D/C-Event liegt stratigraphisch nahe dem Ende der mittleren *Siphonodella praesulcata*-Zone und ist damit etwas älter als die Devon/Karbon-Grenze.

Die Bedeutung dieses Events wird unterschiedlich eingeschätzt. WALLISER (1996) stuft das Hangenberg Event als eines der stärksten Bio-Events des Phanerozoikums ein, weil sich hier der drastische Wechsel von mittelpaläozoischer zu spätpaläozoischer Fauna vollzog.

Im Gegensatz dazu kann man das Hangenberg-Event laut HALLAM (1999) nur eingeschränkt als Massenaussterben bezeichnen, da hauptsächlich Organismen der Wassersäule betroffen waren während die benthische Fauna nahezu unverändert blieb.

An der Devon/Karbon-Grenze finden sich weltweit Schwarzschiefer. Als Ursache für das Hangenberg Event werden Überflutungen mit dysaeroben Tiefenwassern, möglicherweise im Zusammenhang mit Meeresspiegelschwankungen, angenommen (WALLISER, 1996, HALLAM & WIGNALL, 1999). Das Hangenberg Event und das Kellwasser Event haben demnach möglicherweise ähnliche Ursachen. Eine weitere Parallele zum Kellwasser Event ist die Mehrstufigkeit des Bioevents.

4.4.1. Appalachian Basin

Mehrere Bohrungen im Appalachian Basin decken das Hangenberg Event ab. Die Bohrungen OHDW-1, OHRS-5 und KEP-3 repräsentieren einen Gradienten von den proximaleren (nördlichen) zu den distaleren (südlichen) Paläoumweltbedingungen der östlichen Flanke des Cincinnati Archs (Abbildung 4.8., JAMINSKI ET AL. 1998).

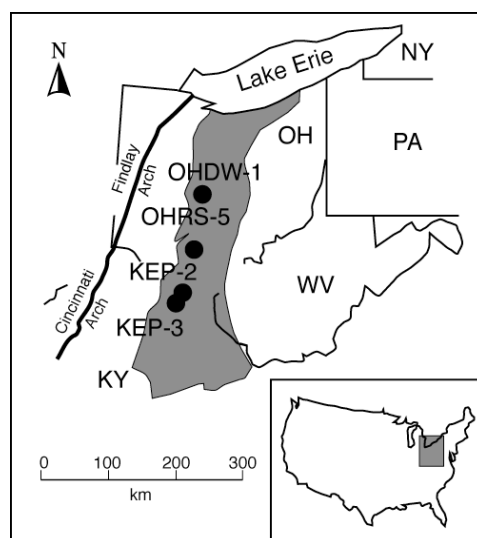


Fig.4.8.: Core location in the Appalachian Basin (from JAMINSKI ET AL. 1998)

Abb. 4.8.: Lage der Bohrungen im Appalachian Basin (nach JAMINSKI ET AL. 1998)

Die Bohrungen durchteuften das obere Famennium (*triangularis*-Zone) und das untere Tournaisium (*sulcata*-Zone), wobei die untersuchte Abfolge mit dem Huron Member des Ohio Shale, einem transgressiven karbonatreichen Schwarzschiefer, beginnt. Durch das nicht untersuchte Three Lick Bed wird das Huron Member vom Cleveland Member des Ohio Shale getrennt. Das Cleveland Member ist ein regressiver siltiger Schwarzschiefer, der unter anoxischen Bedingungen sedimentiert wurde (JAMINSKI ET AL. 1998, ALGEO & MAYNARD 1997). Das Ende der devonischen Abfolge Ohios ist durch eine abrupte Termination der Schwarzschiefer gekennzeichnet und durch das Auftreten des pyritreichen grauen Bedford Shales und des Berea Sandstones. Die Fossilarmut dieser Schichten erschwert eine präzise Identifizierung der Famennium/Tournaisium-Grenze. Verschiedene Autoren postulieren sie an der Ohio Shale/Bedford Shale-Grenze, andere im Berea Sandstone (OHIO DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES 1999). JAMINSKI ET AL. (1998) vermuten die Famennium/Tournaisium-Grenze sogar im untersten Sunbury Shale. Mit dem Sunbury Shale des Mississippiums setzt die dysaerobe Schwarzschiefersedimentation erneut ein. Die folgende Borden Formation besteht aus grauen Schiefen und Siltsteinen.

Es wurden zwei Bohrungen untersucht, KEP-3 und OHDW-1. Die Bohrung OHDW-1 repräsentiert dabei eine proximalere Lage, KEP-3 eine distalere.

Von dem OHDW-1-Kern konnten leider nur wenige Proben untersucht werden, vorwiegend aus dem Cleveland Member des Ohio Shale (oberstes Famennium) und dem Sunbury Shale (unterstes Tournaisium). Proben des Bedford Shale und des Berea Sandstones waren nicht verfügbar. Da das Hangenberg Event im Bedford Shale vermutet wird, entspricht die Lücke im Probenmaterial leider dem interessantesten Zeitraum.

Die Proben des KEP-3-Kernes reichen vom Huron-Member des Ohio Shales bis zur Borden Formation.

4.4.1.a. Appalachian Basin, Ergebnisse

Im Huron Member sinkt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis langsam von 0,5 auf 0,35. Auch die Proben des Cleveland Member liegen deutlich unter dem kritischen Wert von 0,5. Erst im Hangenden des Bedford Shales/Berea Sandstone steigt der 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio über 0,5 und sinkt nach der D/C-Grenze schnell wieder ab. In der Borden Formation des Tournaisium steigt das Steranratio erneut rapide an.

Vergleicht man das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestan-Verhältnisses der beiden Bohrungen, fällt auf, dass die Ratios des proximaleren OHDW-1-Kernes unter den Werten des KEP-3 Kernes liegen.

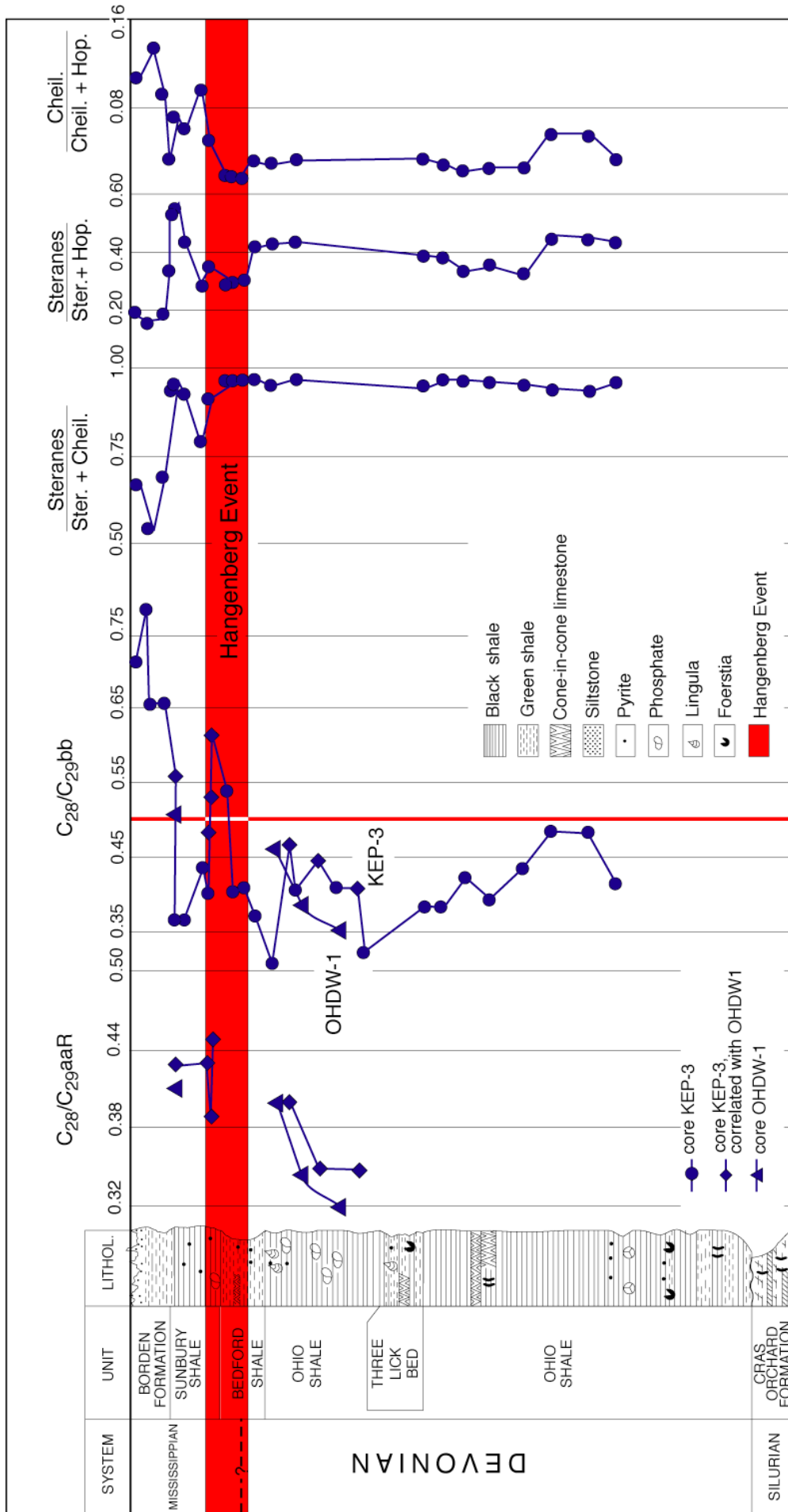


Fig. 4.9.: Triterpenoid biomarker ratios at the Devonian/Mississippian-boundary in the Appalachian Basin (stratigraphy from JAMINSKI ET AL., 1998). All ratios show excursions during the Hangenberg Event and within the Lower Mississippian. The latter can not be explained by a single but may be related to multiple extinction events of the Upper Devonian or by environmental changes in the Carboniferous.

Abb. 4.9.: Triterpenoid-Biomarkerratios an der D/C-Grenze im Appalachian Basin (Stratigraphie nach JAMINSKI ET AL., 1998). Alle Ratios zeigen während des Hangenberg Events und im unteren Mississippium eine Exkursion, die während des unteren Mississippium nicht durch ein einzelnes sondern nur durch einen mehrstufigen Extinktionsevent erklärt werden kann. Gravierende regionale Umweltveränderungen im Unterkarbon sind als Ursache ebenfalls nicht auszuschließen.

Steran/Cheilanthan-, Steran/Hopan- sowie das Cheilanthan/Hopan-Verhältnis verlaufen bis zum Hangenbergevent nahezu linear. Der Anteil der Sterane und Cheilanthane steigt während des Events leicht, im Vergleich dazu sinkt der Hopananteil leicht ab. Diese Abweichungen vom Trend sind jedoch gering im Vergleich zu den Schwankungen, denen alle drei Ratios im Tournaisium unterworfen sind.

4.4.1.b. Appalachian Basin, Diskussion

Die Lage der Devon/Karbon-Grenze innerhalb des Profils ist umstritten. Laut JAMINSKI ET AL. (1998) liegt die Grenze im unteren Sunbury Shale. Da hier das gleiche Probenmaterial analysiert wurde, das auch JAMINSKI und Mitarbeiter untersucht haben, wurde auf ihre Datierung zurückgegriffen. Das Maximum des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses liegt im untersten Sunbury Shale und legt die Vermutung nahe, dass hier tatsächlich das Hangenberg Event anzusetzen ist. Ein zweites Maximum des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses liegt in der Borden Formation, die durch Fossilanalyse eindeutig dem Tournaisium zugeordnet werden kann. Es kann ausgeschlossen werden, dass die D/C-Grenze in der Borden Formation liegt.

Das Lower Huron Member gehört zur *triangularis*-Biozone, wurde also zeitgleich mit dem Upper Blue Ridge Member des WCSB sedimentiert. Das langsame Absinken des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestan-Ratios im Huron Member des Ohio Shales ist somit, ebenso wie das Absinken des Steranratios des Upper Blue Ridge Members, auf die Auswirkungen des F/F-Events zurückzuführen.

Vergleichbar mit den Profilen aus Kowala und dem WCSB an der F/F-Grenze steigt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio der Proben aus dem Appalachian Basin an der Famennium/Tournaisium-Grenze sprunghaft an. Nach dem Hangenberg Event erholt sich daher die Algenvergesellschaftung rapide, wie bereits für den Kellwasser Event beobachtet. Noch im unteren Tournaisium, jedoch eindeutig erst nach dem Hangenberg Event, steigt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio wieder stark an. Dieser Anstieg entspricht zeitlich keinem bekannten Extinktionsevent. Dieses hohe Steranratio entspricht den Werten, die das Gesamtprofil im Karbon ausnahmslos zeigt. Dieser erneute Anstieg des Steranratios ist also wahrscheinlich nicht durch ein Extinktionsevent verursacht worden, sondern durch eine sekulare Entwicklung.

Die Steran/Hopan-, Cheilanthan/Hopan- und Steran/Cheilanthan-Verhältnisse schwanken im Tournaisium stark. Dies deutet auf eine tiefgreifende Veränderung des Phytoplanktons, die nicht in Zusammenhang mit einem bekannten Extinktionsevent steht. Die Änderungen der Biomarkerzusammensetzung während eines Events scheinen auch nur kurzfristig zu sein,

während die Veränderungen, die im unteren Tournaisium stattfanden, sich anscheinend bis zum Perm auswirkten. Eine ähnliche Veränderung der Biomarkerzusammensetzung findet sich auch im Unterdevon. Die dort diskutierten Ursachen, wie ein veränderter terrigener Nährstoffzufluß, können auch auf das Karbon angewendet werden. Eine weitere mögliche Ursache ist der Klimaumschwung, der in der permokarbonischen Vereisung gipfelte. Auch die rasche Abfolge mehrstufiger oberdevonischer Extinktionsevents könnte zu einer Destabilisierung der etablierten Phytoplanktonvergesellschaftung geführt haben, die bisher scheinbar nach jedem Event wiederhergestellt wurde. Der resultierende Evolutionsdruck könnte zu der Etablierung einer neuen Phytoplanktonvergesellschaftung im Tournaisium geführt haben.

Wie zu erwarten ist, findet sich im landnäheren OHDW-1-Kern eine höhere Stigmastankonzentration als im landferneren KEP-3-Kern. Die Steran-Ratios beider Kerne verlaufen ansonsten parallel. Das Hangenberg Event hat sich also auf proximale und distale Lebensräume gleichermaßen ausgewirkt.

4.4.2. Bakken Shale

Der Bakken Shale ist ein typischer Schwarzschiefer, der über weite Areale des nördlichen Nordamerikas verbreitet ist, wobei im WCSB der Begriff Exshaw Formation verwendet wird. Der Untere- und Obere Bakken Shale wurde aus zwei Bohrungen des Williston Basin aus Norddakota untersucht. Proben des Unteren Bakken Shale stammen aus der Shobe # 1-Bohrung, die des Oberen Bakken Shale aus der Thompson Unit #5-1-Bohrung. Der Mittlere Bakken Shale mit der Devon/Karbon-Grenze konnte nicht untersucht werden, da kein Probenmaterial zur Verfügung stand.

Der Bakken Shale wurde zusätzlich auch aus dem kanadischen Teil des Williston Basin untersucht, und eine einzelne Probe stammt aus Montana. Diese Proben stammen nicht aus einem einzigen Bohrkern und ihre zeitliche Abfolge war leider aus den Mitteilungen zum Probenmaterial nicht zu entnehmen. Die Rekonstruktion eines Profils war daher nicht möglich und es wurde hier davon abgesehen, die Werte in das Profil aus Norddakota einzufügen. Die Proben stammen aus proximaleren (Kanada) und distaleren (Montana) Paläolagen.

4.4.2.a. Bakken Shale, Ergebnisse

Das β -Steran-Ratio des Bakken Shale aus dem kanadischen Williston Basin schwankt zwischen 0,5 und 1,3. Die Montana-Probe, distaleres Paläoenvironment, enthält als einzige keine Dinosterioide. Da zu den Bakken Shale Proben des nordwestlichen Williston Basin

keine Informationen zur stratigraphischen Abfolge noch zur relativen Abfolge der Proben untereinander vorliegen, wurden die Proben nicht in die Abbildung 4.9. eingefügt.

Das $\beta\beta$ -Steranratio des Lower Bakken Shale aus Norddakota weist Werte zwischen 0,45 und 0,67 auf. Das Hangenberg Event ist nicht durch Proben abgedeckt, jedoch erkennt man hier, wie bereits beim KEP-3 Kern des Appalachian Basin, nach dem Event im unteren Karbon ein stetig und rapide ansteigendes 24-Methyl- zu 24-Ethylsteranratio.

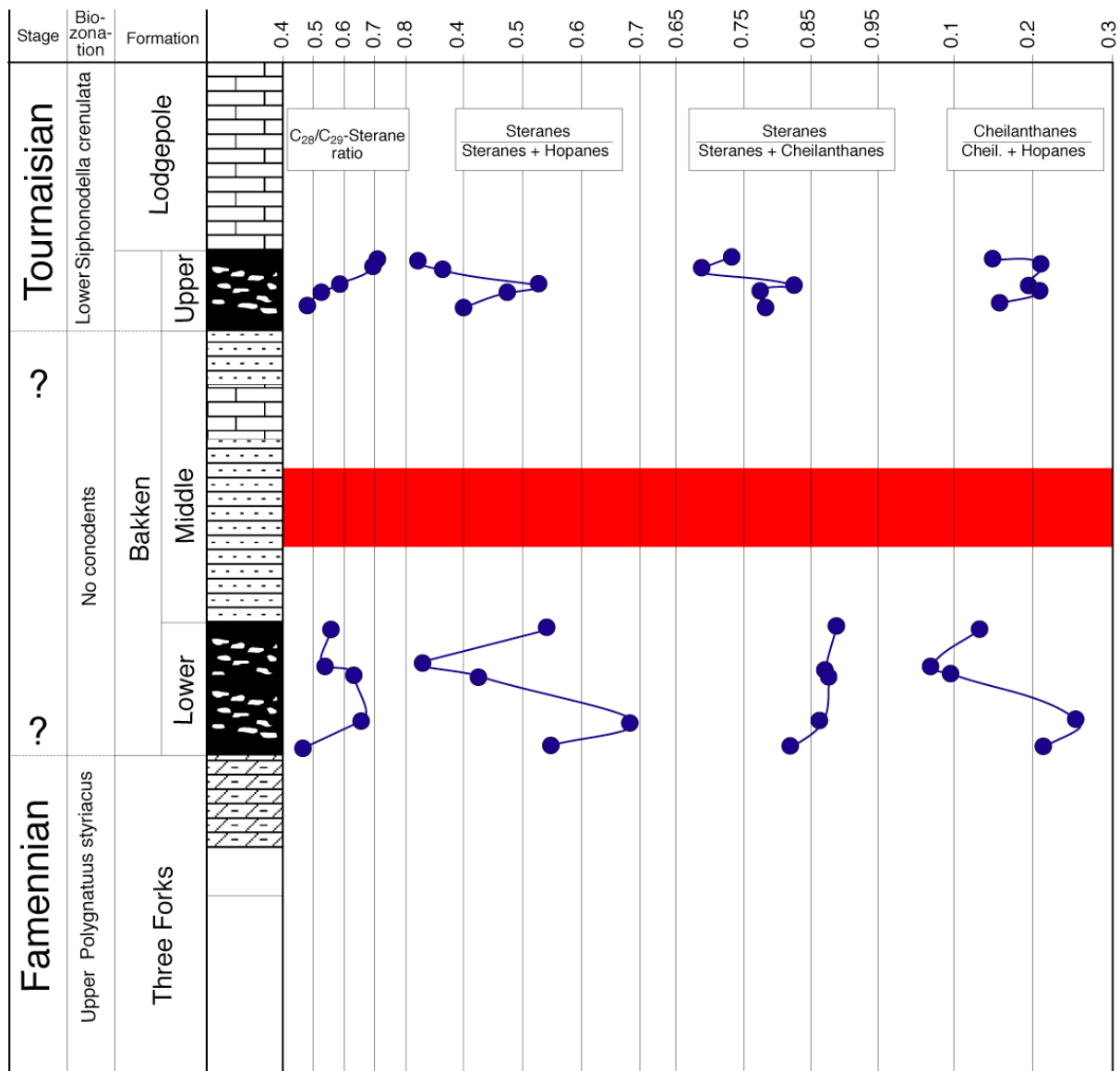


Fig. 4.10.: Triterpenoid biomarker ratios of the Bakken Shale. The C_{28}/C_{29} -sterane ratio increases in the Tournaisian indicating a radiation of ergostane-producing green algae, which also dominate in the Mesozoic.

Abb. 4.10.: Triterpenoid-Biomarkerratios des Bakken Shale. Das C_{28}/C_{29} -Steranratio steigt im Tournaisium, was auf eine Radiation der ergostanproduzierenden Grünalgen hindeutet, die auch im Mesozoikum dominierten.

Die Bakken Shale-Proben aus Norddakota enthalten leider keine mono- oder triaromatischen Steroide, auch keine A-Ring-methylierten triaromatischen Steroide. DAHL ET AL. (1995) haben karbonische Bakken Shales, ebenfalls aus Norddakota, untersucht. Diese Proben enthielten A-Ring-methylierte Steroide, dominiert von 3-Methylsteroiden. DAHL'S Proben enthielten keine Dinosteroide. Die Probe des distalen Bereichs des Williston Basins ist ebenfalls 3-Methylsteroid-dominiert und enthält keine Dinosteroide. Der dinosteroidreiche Bakken Shale des proximalen Bereichs des Williston Basins ist dagegen 4-methylsteroid-dominiert.

4.4.2.b. Bakken Shale, Diskussion

Da Proben des Middle Bakken Shale fehlen, können keine Aussagen über die Entwicklung während des Hangenberg Events gemacht werden. Allerdings liegen die Werte des $\beta\beta$ -Steranratio des Lower Bakken Shale aus Norddakota deutlich höher als die anderer Proben des mittleren Paläozoikums.

Dieser Anstieg ist nicht durch ein Extinktions- oder Bio-Event zu erklären.

Die Verteilung der Dinosteroide des Bakken Shales scheint faziell beeinflusst zu sein, wobei die Dinosteroide wohl eine proximalere Fazies bevorzugen. Diese Tendenz ist auch von Dinosteroiden aus dem Mesozoikum bekannt, wo sie landnahe Lebensräume mit möglicher Süßwasserüberschichtung und verstärktem Nährstoffeintrag bevorzugen (BRASIER 1988, PRAUSS ET AL. 1991, HOLBA ET AL., 2003). Die dinosteroidhaltigen Bakken Shale Proben enthalten überwiegend 4-Methylsteroide. In ihrer Arbeit stellen DAHL ET AL. (1995) fest, dass ihre dinosteroidreichen Proben auch 4-methylsteroiddominiert sind und dinosteroidfreie Proben 3-methylsteroiddominiert.

Betrachtet man jedoch alle Proben in der vorliegenden Arbeit (Abb. 4.11.), die A-Ring-methylierte Steroide enthalten, so sind etwa ein Drittel der Proben ohne Dinosteroide 4-methylsteroiddominiert und etwa die Hälfte der dinosteroidreichen Proben. Der Gehalt an Dinosteroiden steht demnach nicht in Zusammenhang mit der A-Ring-methylierung der übrigen Steroide.

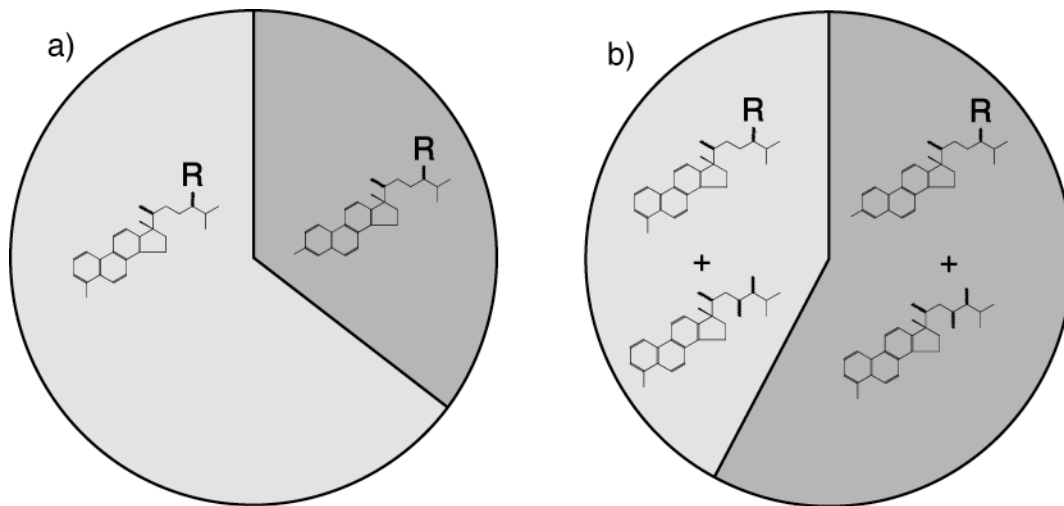


Fig. 4.11.: Relation of 3-Me-TAS and 4-Me-TAS in samples with (b) and without (a) TADS. There is no relation between the dinosteroids-content of the samples and the position of methyl group for other A-ring methylated steroids.

Abb. 4.11.: Verhältnis von 3-Me-TAS zu 4-Me-TAS in Proben mit (b) und ohne (a) TADS. Eine Beziehung zwischen dem Dinosteroidgehalt der Proben und der Position der Methylierung anderer A-Ring-methylierter Steroide besteht nicht.

4.5. Karbonische Profile

Aus dem Karbon sind nur wenige Extinktionsevents bekannt und untersucht. Im mittleren Tournaisium findet man weltweit eine anoxische Fazies, genannt Lower Alum Shale Event (BECKER 1993). Das Event betrifft Goniatiten. Es ist durch eine Transgression gekennzeichnet. Ein zweites Event, das Mid-Carboniferous Event, fällt zeitlich mit einer Regression zusammen. Einige marine Evertebratenarten sind betroffen, jedoch handelt es sich eher um einen schnellen Übergang als ein plötzlich einsetzendes Event.

Ein wichtiges Event, wenn auch kein Extinktionsevent, ist sicherlich die permokarbonische Vereisung. Die Landpflanzen erfuhren an der Stefan/Westfal-Grenze eine drastische Veränderung, Faunensprung genannt.

4.5.1. Süd-Ural

Eines der Profile des Karbons stammt aus dem Süd-Ural. Bei den Proben des Ural handelt es sich um karbonatische Schelfablagerungen und lagunäre Abfolgen (PETER BRUCKSCHEN, mündliche Mitteilung). Dieses Profil reicht vom Famennium bis zum Moskovium mit einer Lücke, die das Viseum umfasst.

Die Proben des Süd-Uralprofils enthalten, falls überhaupt, meist geringe Konzentrationen an C₂₇-C₂₉-Steranen. Die Peaks sind nur wenig höher als das Untergrundrauschen und die Integration daher ungenau. Tricyclische und pentacyclische Triterpenoide lassen sich in den meisten Proben gut integrieren.

Unverzweigte Alkane, Isoprenoide, Phenanthrene und Dibenzothiophene, die zur Fazies- und Maturitätsansprache herangezogen wurden, sind in allen Proben gut zu identifizieren.

4.5.1.a Süd-Ural, Ergebnisse

Das Uralprofil zeigt eine stetig ansteigende thermische Reife, der MPI liegt im Moskovium bei 0,31 und steigt zum Famennium hin auf einen Wert von 0,60.

Sowohl die Arylisoprenoide als auch Pristan und Phytan, also die sauerstoffindizierende Biomarker, zeigen deutliche Unterschiede zwischen dem Mississippium und dem Pennsylvania. Im Tournaisium überwiegen die langkettigen Arylisoprenoide, im Bashkirian die kurzkettigen, was Rückschlüsse auf die Persistenz der PZA erlaubt (SCHWARK & FRIMMEL, 2004). Bevorzugung der längerkettigen Arylisoprenoide deutet auf über Jahre hinweg stabile PZA im Ablagerungsraum hin, während Dominanz der kurzkettigen Isomere auf im Jahresgang episodische PZA hinweist.

Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio des Ural-Profiles liegt konstant über 0,6. An der D/C-Grenze ist ein leichter Anstieg zu verzeichnen, im Bashkirian sinken die Werte.

Im Tournaisium schwankt das Verhältnis von Cheilanthanen zu Hopanen sehr stark. Überwiegend finden sich jedoch Werte unter 0,4, die Hopane überwiegen also. Im Serpukhovium überwiegen die Cheilanthane, im Bashkirium überwiegen wieder die Hopane.

Das Verhältnis von Steranen zu Cheilanthanen liegt im Tournaisium durchschnittlich höher als im Serpukhovium und Bashkirium. Zwischen dem Mississippium und Pennsylvania finden sich keine Unterschiede. Das Verhältnis von Steranen zu Hopanen liegt im Mississippium über 0,2, im Pennsylvania darunter.

Nur im Bashkirium finden sich triaromatische Dinosteroide.

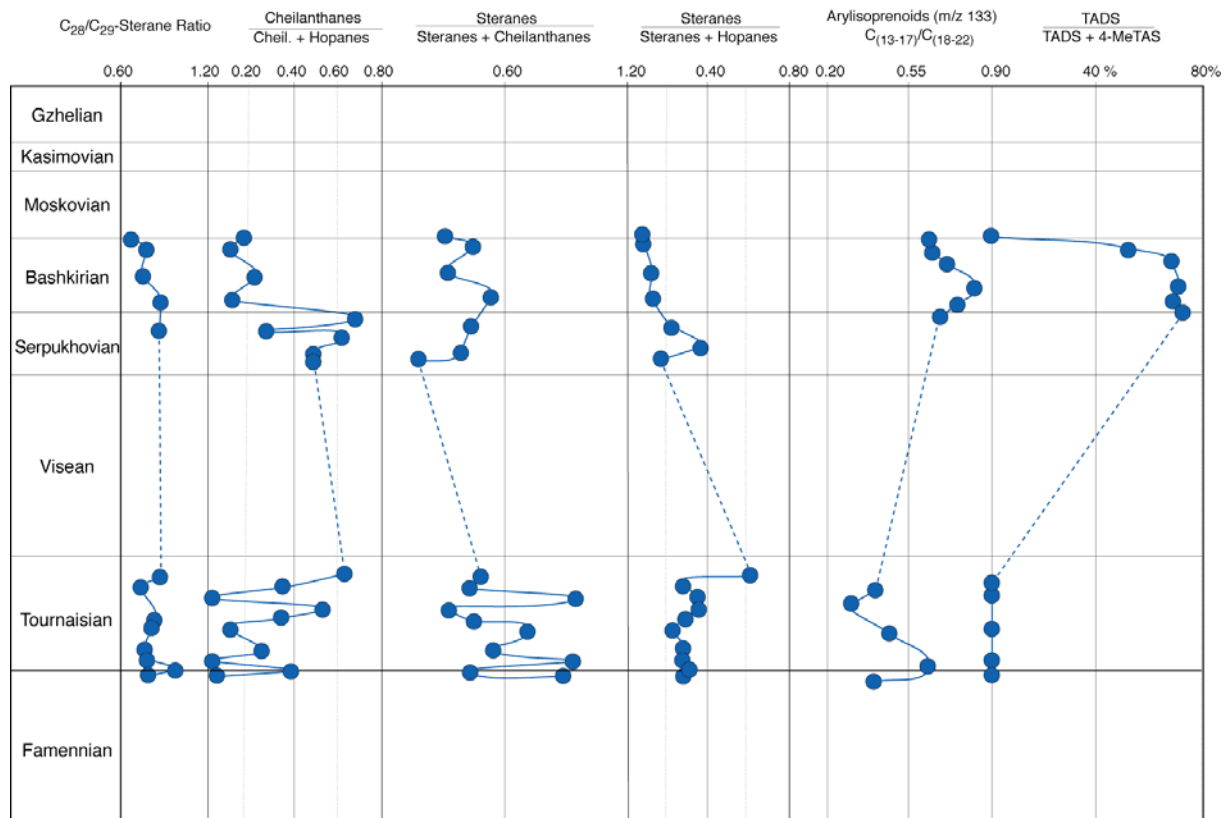


Fig. 4.12.: Development of aliphatic and aromatic biomarker trends in the Carboniferous of the southern Ural Mountains.

Abb. 4.12.: Entwicklung der aliphatischen und aromatischen Biomarker im Karbon des Südual.

4.5.1.b. Süd-Ural, Diskussion

Das 24-Methyl- zu 24-Ethylsteranverhältnis bestätigt das Ergebnis, das bereits aus dem Gesamtprofil bekannt ist. Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis liegt im gesamten Profil über einem Wert von 0,55, sinkt jedoch im Pennsylvanium leicht. Die möglichen Ursachen sind bereits beim Gesamtprofil und dem KEP-3-Kern diskutiert worden.

Das Steran/Hopan-Ratio verdeutlicht, dass das Verhältnis von Prokarioten zu Eukarioten im Pennsylvanium deutlich höher ist als im Mississippium.

Das Verhältnis von Cheilanthanen zu Steranen und zu Hopanen ist im Tournaisium sehr unausgewogen. Da das Steran/Hopan-Ratio zum gleichen Zeitpunkt geradlinig verläuft, sind diese Schwankungen auf periodische Veränderungen der Tasmanitenpopulation zurückzuführen. Aus dem Arylisoprenoidgehalt kann man auf langperiodische „photic zone anoxia“ schließen. Diese Anoxia dürfte sich negativ auf die Tasmaniten ausgewirkt und zu Schwankungen der Population geführt haben.

Die Dinosteroide deuten darauf hin, dass es im Bashkirian zu einer Süßwasser-überschichtung im lagunären Bereich gekommen sein könnte.

4.5.2. Pennsylvanian von Kansas

Von den „Upper Pennsylvanian Midcontinent Cyclothem“ wurden drei Schwarzschiefer untersucht: Hushpuckney Formation, Stark Formation und Muncie Creek Formation. Die Edmonds-Bohrung liefert dabei Proben einer offenmarinen Fazies, die Bohrung Ermal Proben aus dem Faziesbereich der phylloidalen Algengürtel (Abbildung 4.13.).

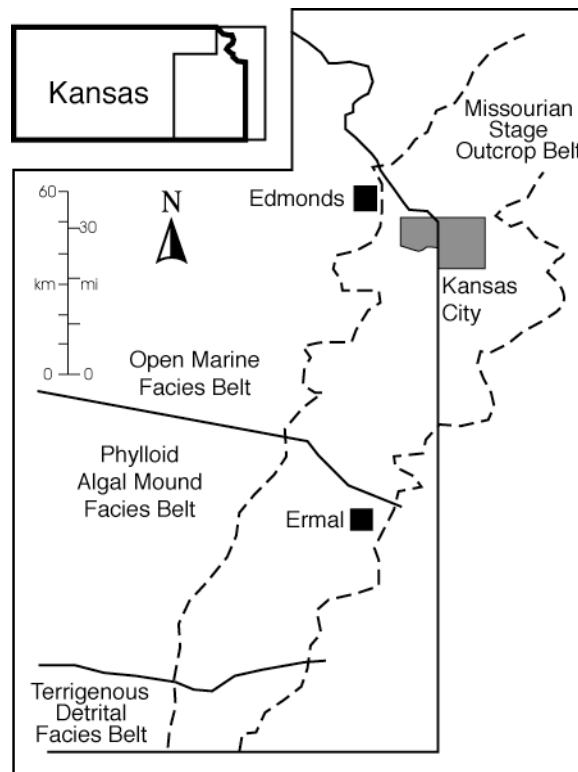


Fig. 4.13.: Core locations in Kansas, Pennsylvanian (ALGEO & MAYNARD 1997)

Abb. 4.13.: Lage der Bohrkerne des Pennsylvanium, Kansas (ALGEO & MAYNARD 1997)

Der Ermal-Kern besteht aus Schwarzschiefern und grauen Schiefern der Stark Formation, der Edmonds-Kern aus den darunter- und darüberliegenden Hushpuckney- und Muncie Creek Formations. Auch hier handelt es sich um eine Wechselfolge von Schwarzschiefern und grauen Schiefern. Die Abfolge ist in Abbildung 4.14. dargestellt.

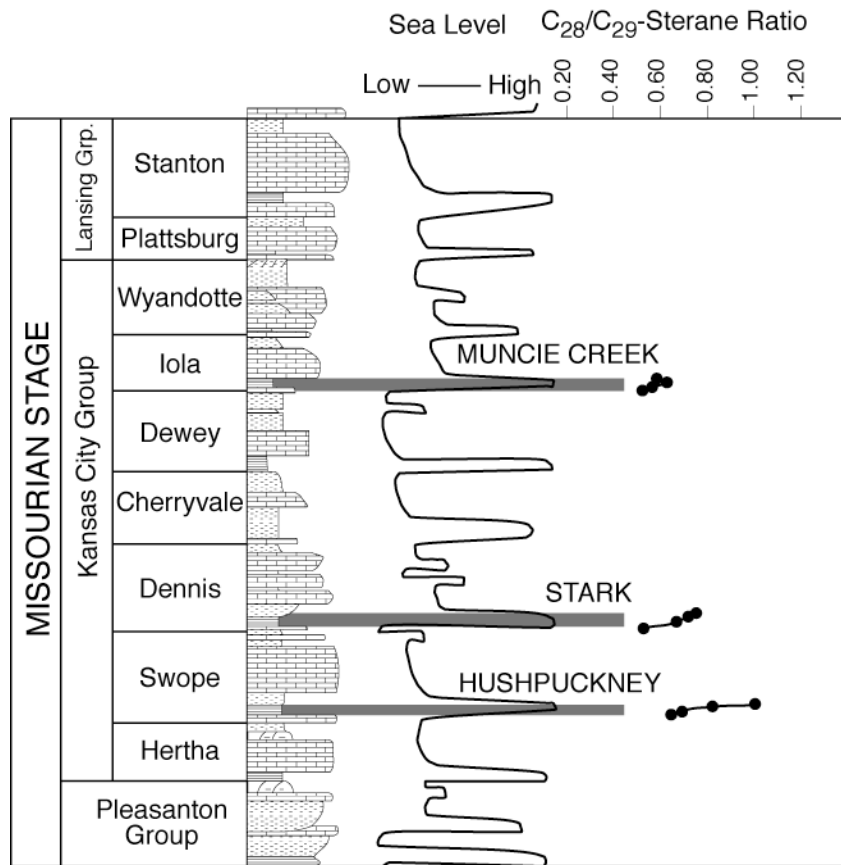


Fig. 4.14.: Succession of the Missourian strata, Kansas (Stratigraphy from ALGEO & MAYNARD 1997)
 Abb. 4.14.: Abfolge des Missourian, Kansas (Stratigraphie aus ALGEO & MAYNARD 1997)

4.5.2.a. Kansas, Ergebnisse

In der folgenden Abbildung wird die 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanentwicklung von Hushpuckney, Stark und Muncie Creek von der Basis des Schwarzschiefers bis in die grauen Schiefer hinein noch einmal detailliert dargestellt. Die C_{28}/C_{29} -Steranratios liegen alle über dem kritischen Wert von 0,5. Die Ratios steigen vom Liegenden zum Hangenden.

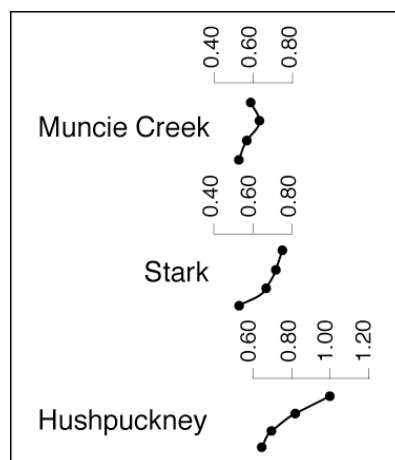


Fig. 4.15.: C_{28}/C_{29} -sterane ratios of Hushpuckney (a), Stark (b), and Muncie Creek (c) Formations. The periodic rising might be related to sea level fluctuations of the Pennsylvanian Cyclothemes.
 Abb. 4.15.: C_{28}/C_{29} -Steranratios der Hushpuckney- (a), Stark- (b), and Muncie Creek- (c) Schichten. Der periodische Anstieg könnte mit den Pennsylvanian Cyclothemen in Zusammenhang stehen.

4.5.b. Kansas, Diskussion

Die hohen C_{28}/C_{29} -Steranratios finden sich nicht nur im Mississippium, sondern auch noch im Pennsylvanum, was auf eine langanhaltende Veränderung der Grünalgen-vergesellschaftung deutet. Die fossil nachweisbare Radiation der Algen im Mesozoikum, die sich in der Bildung vieler neuer kalk- und kieselschaliger Algenfamilien manifestiert, setzte möglicherweise schon nach dem Oberdevon ein.

Der periodische Anstieg des C_{28}/C_{29} -Steranratios könnte mit den zyklischen Meeresspiegelschwankungen der pennsylvanischen Cyclotheme im Zusammenhang stehen.

5. Fazit

Alle Events spiegeln sich in einem vorübergehenden Anstieg des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnisses wieder. Auch das Steran/Hopan-Ratio zeigt während aller Extinktionsevents Abweichungen, ebenso das Cheilanthan/Hopan-Verhältnis. Da nicht genügend Proben mit triaromatischen Steroiden untersucht werden konnten, lässt sich nicht sagen, ob sich die Dinosteroidkonzentration bei allen Events verändert. Während des F/F-Events steigt die Zahl der Proben mit Dinosteroiden jedenfalls signifikant.

Nach jedem Event, auch dem F/F- und dem Hangenberg Event, sinkt das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratio relativ schnell wieder unter einen Wert von 0,5. Auch die übrigen Ratios sinken schnell wieder. Dies lässt darauf schließen, dass während der Extinktionsevents wenige Algen eine Blüte erlebten und die übrigen Arten möglicherweise eine Krise durchliefen. Da sich das Phytoplankton jedoch scheinbar wieder in seiner alten Zusammensetzung etablierte, scheinen die Algen von den paläozoischen Extinktionsevents nicht wesentlich betroffen gewesen zu sein. Die kurzzeitige Veränderung in der Algenassoziation während der Extinktionsevents könnte sich jedoch negativ auf die Nahrungskette auswirken, z.B. wenn es zu giftigen Algenblüten kommt.

Die Ursachen der paläozoischen Extinktionsevents sind nicht mit Sicherheit bekannt und für die verschiedenen Events werden unterschiedliche Ursachen diskutiert. Viele Autoren vermuten Meeresspiegelschwankungen und, damit zusammenhängend, den Transport von euxinischen Tiefenwässern als Ursache vieler Massenaussterben. Es werden jedoch für die verschiedenen Events eine Vielzahl weiterer möglicher Ursachen diskutiert, z.B. Bolideneinschlag und Gashydratdissoziation. Unterschiedliche Ursachen für die Extinktionsevents lassen sich aus den C_{28}/C_{29} -Steranratios nicht ableiten. Sie weichen bei allen Extinktionsevents gleichermaßen ab. Im Gegensatz dazu variiert der Anstieg des

Cheilanthan/Hopan-Verhältnisses bei den unterschiedlichen Extinktionsevents. Dies dürfte allerdings vorwiegend ein Fazieseffekt sein.

Die Ursachen der verschiedenen Extinktionsevents sind nicht geklärt, es steht jedoch außer Frage, dass die Events sich in ihrer Intensität deutlich unterscheiden. Diese unterschiedlichen Intensitäten spiegeln sich nicht in einer Graduierung des C₂₈/C₂₉-Sterananstiegs wider.

Nicht nur die Extinktionsevents haben eine Veränderung der Algenvergesellschaftung hervorgerufen. Auch die Proben des Emsiums und des Permokarbons zeigen abweichende C₂₈/C₂₉-Steranratios. Es stellt sich vor allem die Frage nach der Ursache für den dauerhaften Anstieg des 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanratios auf Werte über 0,5 im Unterdevon und Karbon. Im Karbon gibt es kein großes Extinktionsevent, jedoch bedeutet die permokarbonische Vereisung eine einschneidende Umweltveränderung. Möglicherweise ist diese Vereisung mit Schmelzwasserstratifizierung küstennaher Wasserkörper verbunden und damit über Grünalgendominanz des Tasmanales-Typs eine Ursache für hohe Ergostananteile der karbonischen Proben. Dagegen spricht, dass die Hirnantianvereisung keine Erhöhung des Ergostananteiles zur Folge hatte. Nach dem Einbruch im Oberperm steigt der Ergostananteil in der mesozoischen Greenhousephase weiter. Auch dies spricht gegen einen Einfluss der Vereisung auf die Steroidzusammensetzung. Möglicherweise haben die multiplen Massenaussterben des Oberdevons zu einem Evolutionsschub im Unterkarbon geführt. Nach dem dramatischen endpermischen Extinktionsevent setzt sich diese Tendenz im Mesozoikum fort.

Der hohe Ergostananteil der Proben des Emsiums wirft die Frage auf, ob die Entwicklung der stigmastanreichen Landpflanzen auch eine Veränderung der marinen Algenvergesellschaftung hervorgerufen hat.

Das P/T-Event, dessen dramatische Auswirkung neben anderen möglichen Ursachen auch durch einen Habitatverlust der marinen Umwelt bedingt ist, wirkt sich auch auf die Algen aus. Das 24-Methyl- zu 24-Ethylcholestanverhältnis bricht an der P/T-Grenze ein. Eine Deutung besteht darin, dass die primitiveren 24-ethylcholestanproduzierenden Grünalgen als wenig spezialisierte Durchläufer gegenüber den moderneren, mehr spezialisierten 24-methylcholestanproduzierenden Grünalgen während des Habitatverlustes einen Vorteil hatten. Im Mesozoikum kam es zu einer Radiation, da die neu entstandenen Nischen nach dem P/T-Event die Entwicklung neuer, spezialisierter Algen Raum boten. Das P/T-Event hatte also, im Gegensatz zur Aussage von KNOLL ET AL (1996), auch massive Auswirkungen auf das nicht-Kalkskelett-bildende Phytoplankton. KNOLL ET AL (1996) argumentieren, dass das P/T-Event durch einen katastrophalen CO₂-Anstieg verursacht wurde. Dazu teilen sie die marine Fauna

in zwei Gruppen. Die eine enthält Organismen, die sich durch einen geringen Metabolismus und großen CO₂-Verbrauch für Skelette auszeichnen. Die zweite Gruppe besteht aus Organismen ohne oder mit kleinem Kalkskelett. Während die Zahl der Arten der ersten Gruppe um 79 % reduziert wurde, starben nur 27 % der Arten der zweiten Gruppe während des P/T-Events aus.

Die geringe Zahl an Proben mit Dinosteroiden zeigt, dass selbst die opportunistischen Dinoflagellaten vom P/T-Event betroffen sind. Erst in der mittleren Trias werden die Dinoflagellaten ubiquitär. Auch diese Entwicklung lässt sich durch einen Habitatverlust während des P/T-Events erklären.

6. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig der Versuch unternommen, anhand von sedimentären Biomarkern die Steranevolution über das Paleozoikum und vor allem deren Beeinflussung durch Bioevents zu synthetisieren. Infolge der Beschränkung in der Anzahl der untersuchten Proben, die mit ca. 1000 aufbereiteten Sedimenten im Vergleich zu anderen organisch-geochemischen Untersuchungen extrem hoch ist, lässt jedoch noch Lücken erkennen, deren Schließung zukünftigen Arbeiten überlassen werden muss. Diese weiterführende Untersuchungen könnten zur Beantwortung folgende Fragen beitragen, die in dieser Arbeit angeschnitten aber nicht vollständig geklärt werden konnten:

- Im Unterdevon fand eine Radiation der Landpflanzen statt. Eine Untersuchung weiterer Proben, auch aus dem Lochkovium und Pragium, könnte die Frage klären, ob die Entwicklung der stigmasterreichen Landpflanzen die Ursache für den Ergosteranreichtum der marinen Sedimente des Ems sind.
- Das Oberperm war Schauplatz eines der bedeutendsten Bio-Events des marinen Lebensraumes. Dieses Event ging mit einem massiven Habitatverlust einher. Naturgemäß ist es schwierig, vollmarine Proben zu erhalten. Südchinesische permische Proben könnten Aufschluss über die Entwicklung der Steranverhältnisse im Oberperm geben. Es ließe sich so möglicherweise klären, ob die Dinosteroide an der Perm/Trias-Grenze auch in vollmariner Fazies rückgängig sind.
- Mit Hilfe von komponentenspezifischer Isotopenanalyse ließe sich verifizieren, dass es sich bei den untersuchten Steranen eindeutig um algenstammige Substanzen handelt und ob diese von Algen mit unterschiedlichen Umweltansprüchen und Wachstumsraten stammen.

- Während etwa 80 % der Proben mit triaromatischen Steroiden auch A-Ring-methylierte Steroide aufweisen, enthalten nur etwa die Hälfte der Proben mit aliphatischen Steroiden A-Ring-methylierte Steroide. Durch eine MS/MS-Analyse der cycloaliphatischen Fraktion, nach Molsiebadduktion, könnte die Zahl der Proben, die auf Dinosteroide untersucht werden, erheblich erhöht werden.

7. Literatur

- AHLBERG, P. 1989: Agnostid trilobites from the Upper Ordovician of Sweden and Bornholm, Denmark. – *Bulletin of the geological Society of Denmark* **37**, pp 213-226. Copenhagen.
- ALGEO, T.J. & MAYNARD, J.B. 1997: Field Trip, Devonian and Carboniferous Shales of Eastern Kentucky, September 27, 1997. 147 p.
- ALGEO, T.J., SCHECKLER, S.E. & MAYNARD, J.B. 2001: Effects of the Middle to Late Devonian Spread of Vascular Land Plants on Weathering Regimes, Marine Biotas, and Global Climate. – GENSEL, P.G., EDWARDS, D. (ED): 2001: *Plants Invade the Land - Evolutionary and Environmental Perspectives*. Columbia University Press, New York.
- AQUINO NETO, F. R., TRIGÜIS, J. AZEVEDO, D. A., RODRIGUES, R. & SIMONEIT, B. R. T. 1992: Organic geochemistry of geographically unrelated tasmanites. *Organic Geochemistry* **18** (6), pp. 791-803.
- BAMBACH, KNOLL & SEPKOSKI 2002: Anatomical and ecological constraints on Phanerozoic animal diversity in the marine realm. – *PNAS* **99** (10) pp. 6854-6859.
- BAZHENOVA, O. K. & AREFIEV, O. A. 1997: Geochemical peculiarities of Pre-Cambrian source rocks in the East European Platform. *Organic Geochemistry* **25** (5-7) pp. 341-351. Oxford
- BECKER, R.T. 1993: Anoxia, eustatic changes, and Upper Devonian to lowermost Carboniferous global ammonoid diversity. In: HOUSE, M.R. (ED) 1993: *The Ammonoidea: Environment, Ecology, and Evolutionary Change*. – Systematics Association Special **47**, pp. 115-163
- BECKER, R.T. 1994: New Faunal Records and holostratigraphic correlation of the Hasselbachtal D/C-Boundary Auxiliary stratotype (Germany). – *Annales de la Société géologique de Belgique* **117** (1), pp. 19-45.
- BECKER, R.T. 2000: Palaeobiogeographic relationships and diversity of Upper Devonian ammonoids from Western Australia. – *Records of the Western Australian Museum, Supplement* **58**, pp. 385-401.
- BECKER, R.T. 2002: Frasnian Goniaticites from the Boulonnais (France) as indicators of regional sealevel changes. – *Extraits des Annales de la Société Géologique du Nord*, T.9 (2^{ème} série), p 129.

- BECKER, R. T., FLAJS, G., HOUSE, M. R. & KLAPPER, G. 1989: Frasnian-Famennian extinction events in the Devonian at Coumiac, southern France. – *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* **309** (II), pp. 259-266.
- BECKER, R. T. & HOUSE, M. R. 1994: International Devonian goniatite zonation, Emsian to Givetian, with new records from Morocco. – *Courier Forschungsinstitut Senckenberg* **169** (Willi Ziegler-Festschrift), pp. 45-77.
- BECKER, R. T. & HOUSE, M. R. 1994: Kellwasser Events and goniatite successions in the Devonian of the Montagne Noire with comments on possible causations. . – *Courier Forschungsinstitut Senckenberg* **169** (Willi Ziegler-Festschrift), pp. 79-135.
- BECKER, R. T. & HOUSE, M. R. 1997: Sea-level changes in the Upper Devonian of the Canning Basin, Western Australia. – *Courier Forschungsinstitut Senckenberg* **199**, pp. 129-146.
- BECKER, R. T., HOUSE, M. R., KIRCHGASSER, W.T. & PLAYFORD, P.E. 1991: Sedimentary and faunal changes across the Frasnian/Famennian boundary in the Canning Basin of Western Australia. – *Historical Biology* **5**, pp. 183-196.
- BEERLING, D.J. LOMAS, M.R. & GROCKE, D.R. 2002: On the nature of methane gas-hydrate dissociation during the Toarcian and Aptian oceanic anoxic events, *American Journal of Science* **302**, pp 28-49.
- BENTON, M. & HARPER, D. 1997: *Basic Palaeontology*. p 342, England.
- BERNER, R. A. 1994: 3 Geocarb II: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. - *American Journal of Science* 294, pp. 56-91.
- BERNER, R.A., LASAGA, A.C. & GARRELS, R.M. 1983: The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over oast 100 millian years. – *American Journal of Science* **283**, pp. 641-683.
- BORDENAVE, M.L., ESPITALIÉ, J., LEPLAT, P., OUDIN, J.L., VANDENBROUCKE, M., 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry*. Éditions Technip, Paris, pp. 219-278.
- BRASIER, M.D. 1988: *Microfossils*. 192p. Unwin Hyman, London.
- BRÜHL, D. 1999: Stratigraphie, Fazies und Tabulaten-Fauna des oberen Eifelium (Mittel-Devon) der Dollendorfer Mulde/Eifel (Rheinisches Schiefergebirge). - *Kölner Forum für Geologie und Paläontologie* **4**, pp 237
- CARROLL, A.R. 1998: Upper Permian lacustrine organic facies evolution, Southern Junggar Basin, NW China. - *Organic Geochemistry* **28** (11), pp. 649-667.

- CHUVASHOV, B. & RIDING, R. 1984: Principal Floras of Palaeozoic Marine Calcareous Algae. - *Palaeontology* **27** (3), pp. 487-500.
- COHEN, A.S., COE, L.A., HARDING, S.M, & SCHWARK, L. 2003: Os-isotope evidence for a major perturbation in global climate and weathering during the early Jurassic. - *Geology* (accepted and in press)
- COPPER, P. 1998: Evaluating the Frasnian-Famennian mass extinction: Comparing brachiopod faunas. – *Acta Palaeontologica Polonica* **43** (2), pp. 137-154.
- COPPER, P. 2001: Evolution, Radiations, and Extinctions in Proterozoic to Mid.Palaeozoic Reefs. – in: STANLEY, G. 2001: *The History and Sedimentology of Ancient Reef Systems* Topics in Geobiology, pp. 89-119. Plenum Press.
- COPPER, P. 2001: Reefs during the multiple crisis towards the Ordovician-Silurian boundary: Anticosti Island, eastern Canada, and worldwide. – *Canadian Journal of Earth Sciences* **38**, 153-171.
- COPPER, P. 2002: Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2824**, pp. 1-39.
- CRAMPTON, J.S., BEU, A.G., COOPER, R.A., JONES, C.M., MARSHALL, B. & MAXWELL, P.A. 2003: Estimating the Rock Volume Bias in Paleobiodiversity Studies. – *Science* **301**, pp. 359-361.
- DAHL, J., MOLDOWAN, J.M., MCCAFFREY, M.A. & LIPTON, P.A. 1992: A new class of natural products revealed by 3 β -alkyl steranes in petroleum. – *Nature* **355**, pp. 154-157
- DAHL, J., MOLDOWAN, J.-M., SUMMONS, R.-E., MCCAFFREY, M.-A., LIPTON, P., WATT, D.-S. & HOPE, J.- M. 1995: Extended 3 β -alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. -*Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (18) pp. 3717-3729, Oxford.
- DERENNE, S., METZGER, P. LARGEAU, C., VAN BERGEN, P. F., GATELLIER, J. P., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., DE LEEUW, J. W. & BERKALOFF, C. 1991: Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsamorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry* **19** (4-6), pp. 299-313.
- DICKENS, G.R. 2001: Modeling the global carbon cycle with a gas hydrate capacitor: Significance for the Latest Paleocene thermal maximum. - *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*, AGU Geophysical Monograph Series **124** (2001), pp. 19-38.

- DICKENS, G.R. 2001: On the fate of past gas: what happens to methane released from a bacterially mediated gas hydrate capacitor? - *Geophysics, Geochemistry, Geosystems* **2**
- EGLINTON, G. & CALVIN, M. 1967: Chemical fossils. - *Scientific American* **251**, pp. 32-43.
- EGLINTON, G., SCOTT, P.M., BESKY, T., BURLINGAME, A.L. & CALVIN, M. 1964: Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. - *Science* **145**, pp. 263-264
- ERWIN, D. H. 1998: The End and the beginning: recoveries from mass extinctions. - *TREE* **13**, pp. 344-349.
- ERWIN, D. H. 1999: Biospheric perturbations during Gondwanan times: from the Neoproterozoic-Cambrian radiation to the end-Permian crisis. - *Journal of African Earth Sciences* **28** (1), pp. 115-127. Great Britain.
- ESPITALIE, J., DEROO, G. & MARQUIS, F., 1985: Rock Eval Pyrolysis and its applications. - *Revue de l'Institut Français du Pétrole* Part I, **40**, pp. 653-578, Part II, **40**, pp. 755-784, Part III, **41**, pp. 73-89
- ESPITALIE, J., LA PORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, F., LE PLAT, P., PAULET, J. & BOUTEFEU, A., 1977: Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. - *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **32**, pp. 23-42.
- EVITT, W.R. 1963: A discussion and proposals concerning fossil dinoflagellates, hystrichospheres and acritarchs, II. - *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **49**, pp. 298-302
- FENSOME, R.A., RIDING, J.B. & TAYLOR, F.J.R. 1996: Acritarchs. In: JANSONIUS J. AND D.C. MACGREGOR (eds): *Palynology; Principles and Applications*. **1**, pp. 107-170.
- FENSOME, R.A., TAYLOR, F.J.R., NORRIS, G., SARJEANT, W.A.S., WHARTON, D.I., & WILLIAMS, G.L. 1993: A classification of living and fossil dinoflagellates. - *Micropaleontology Society Special Publication* **7**, pp. 351
- FOLLOWS, B., & TYSON, R. V. 1998: Organic Facies of the Asbian (early Carboniferous) Queensferry Beds, Lower Oil Shale Group, South Queensferry, Scotland, and a brief comparison with other Carboniferous North Atlantic oil shale deposits. - *Organic Geochemistry* **29** (4), pp. 821-844.
- GRANTHAM, P. J. & WAKEFIELD, L. L. 1988: Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological times. - *Organic Geochemistry* **12** (1); pp. 61-77.

- HALLAM, A. 1977: Pre-Quaternary changes of sea-level. - *Annual Reviews of Earth and Planetary Science* **12**, pp. 205-243.
- HALLAM, A. 1992: *Phanerozoic Sea-Level Changes*. New York.
- HALLAM, A. 1994: *An Outline of Phanerozoic biogeography*. - Oxford Biogeography Series No. 10. New York.
- HALLAM, A. & WIGNALL, P. B. 1999: Mass extinctions and sea-level changes. - *Earth-Science Reviews* **48** (1999), pp. 217-250.
- HESSELBO, S. P., GRÖCKE, D. R., JENKYN, H. C., BJERRUM, C. J., FARRIMOND, P., BELL, H. S. M. & GREEN, O. R. 2000: Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. - *Nature* **406**, pp. 392-395.
- HOUSE, M.R. 1993: Fluctuations in ammonoid evolution and possible environmental controls. – In: House (ed.) 1993: *The Ammonoidea: Environmental, Ecology and Evolutionary Change*. – Systematics Association Special Volume **47**, pp. 13-34.
- HOUSE, M.R. 2002: Strength, timing, setting and cause of mid-Paleozoic extinctions. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **181** (2002), pp. 5-25.
- HOUSE, M.R., BECKER, R.T., FEIST, R., FLAJS, R., GIRARD, C. & KLAPPER, G. 2000: The Frasnian/Famennian boundary GSSP at Coumiac, Southern France. – *Courir Forschungsinstitut Senckenberg* **225**, pp. 59-75.
- HOUSE, M.R., MENNER, V.V., BECKER, R.T., KLAPPER, G., OVNATANOVA, N.S. & KUZ' MIN, V. 2000: Reef episodes, anoxia and sea-level changes in the Frasnian of southern Timan (NE Russian platform). – in: INSALACO, E.W. & PALMER, T.J. (EDS.) 2000: *Carbonate Platform Systems: components and interactions*. - Geological Society, London, Special Publications 178, pp. 147-176.
- HOLBA, A.G., DZOU, L. I. P., MASTERSON, W. D., HUGHES, W. B., HUIZINGA, B. J., SINGLETARY, M. S., MOLDOWAN, J. M., MELLO, M. R. & TEGELAAR, E. 1998: Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum. - *Organic Geochemistry* **29** (5-7), pp. 1269-1238.
- HOLBA, A.G., ZUMBERG, J., HUIZINGA, B. ROSENSTEIN, H. & DZOU, L.I. 2003: Extended Tricyclic Terpanes as Indicators of Marine Upwelling. – 21th International Meeting on Organic Geochemistry. Krakow, Poland.
- HUANG, W.Y. & MEINSCHEN, W. G. 1979: Sterols as ecological indicators. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 739-745.
- HUNT, J. M. 1996: *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. Auflage, 743 p., Freeman & Company, New York.

- ISAKSEN, G.H. & BOHACS, K.M. 1995: Geological Controls of Source Rock Geochemistry Through Relative Sea Level; Triassic, Barents Sea. -In Katz, B. (ed.) 1995: Petroleum Source Rocks. pp.25-50. Springer.
- JAANUSSON, V. 1982: The Siljan District. In: BRUTON, D. L. & WILLIAMS, S. H. (eds.)1982: IV International Symposium on the Ordovician System, Field Excursion Guide. - Paleontological Contributions from the University of Oslo **279**, Pages 15-42. Oslo.
- JAMINSKI, J, ALGEO, J.T., MAYNARD, J.B. & HOWER ; J.C. 1998 : Climatic Origin of dm-Scale Compositional Cyclicity in the Cleveland Member of the Ohio Shale (Upper Devonian), Central Appalachian Basin, U.S.A. – In: Schieber, J. Zimmerle, W. & Sethi, P. (eds.): Shales and Mudstones I, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, pp. 217-242
- JOACHIMSKI, M. M & BUGGISCH, W. 1996: The Upper Devonian Reef Crisis – Insights from the Carbon Isotope Record. – In: Reitner, J., Neuweiler, F. & Gunkel, F. (eds.) 1996: Global and Regional Controls on Biogenic Sedimentation. I. Reef Evolution. Research Reports. - Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie, **Sb2**, pp. 365-370.
- JOACHIMSKI, M. M., OSTERTAG-HENNING, C., PANCOST, R. D., STRAUSS, H., FREEMAN, K. H., LITKE, R., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & RACKI, G. 2001: Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala - Holy Cross Mountains/Poland). - Chemical Geology **175** (2001) pp. 109-131.
- JOACHIMSKI, M. M., OSTERTAG-HENNING, C., PANCOST, R. D., STRAUSS, H., FREEMAN, K., LITKE, R., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. & RACKI, G. 2001: Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala - Holy Cross Mountains/Poland). - Chemical Geology **175** (1-2), pp. 109-131.
- JOHN PHILLIPS 1860: Life on earth. Its Origin and Succession. Macmillan, Cambridge, 224p.
- KERR, R.A. 2002: Paring Down the Big Five Mass Extinctions. – Science 294, pp 2072-2073
- KNOLL, A.H., BAMBACH, R.K., CANFIELD, D.E. & GROTZINGER, J.P. 1996: Late Permian Extinctions. - Science **273**, 452-457
- LI, M. & JIANG, C. 2001: Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 1: C_{21} - C_{26} 20-n-alkylpregnanes and their triaromatic analogs as indicators for Upper Devonian-Mississippian epicontinental black shale derived oils? - Organic Geochemistry **32**, pp. 667-675.

- LI, M., FOWLER, M.G., OBERMAJER, M. STASIUK, L.D. & SNOWDON, L.R. 1999:
 Geochemical characterisation of Middle Devonian oils in NW Alberta, Canada:
 possible source and maturity effect on pyrrolic nitrogen compounds. – *Organic
 Geochemistry* **30**, pp. 1039-1057.
- LI, M., HUANG, Y., OBERMAJER, M., JIANG, C., SNOWDON, L.R. & FOWLER, M.G. 2001:
 Hydrogen isotopic composition of individual alkanes as a new approach to petroleum
 correlation: case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. - *Organic
 Geochemistry* **32**, pp. 1387-1399.
- Li, M., Larter, S. R. Mei, B. 1994: Early generation of 20S-5 α (H),14 α (H),17 α (H)- and
 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-steranes in low salinity lacustrine shales. - *Organic
 Geochemistry* **22** (6) pp. 893—902.
- LI, M., LIN, R., LIAO, Y., SNOWDON, L.R., WANG, P: & LI, P. 1999: Organic geochemistry of
 oils and condensates in the Kekeya Field, Southwest Depression of the Tarim Basin
 (China). - *Organic Geochemistry* **30**, pp. 15-37.
- LI, M., OSADETZ, K. G., YAO, H., OBERMAJER, M., FOWLER, M. G., SNOWDON, L. R. &
 CHRISTENSEN, R. 1998: Unusual crude oils in the Canadian Williston Basin, south-
 eastern Saskatchewan. - *Organic Geochemistry*. **28**; 7-8, Pages 477-488. Oxford, New
 York
- LI, M., XIAO Z., SNOWDON, L., LIN, R., WANG, P., HOU, D. ZHANG, L., ZHANG, S. & LIANG,
 D. 2000: Migrated hydrocarbons in outcrop samples: revised petroleum exploration
 directions in the Tarim Basin. - *Organic Geochemistry* 31 (2000), pp. 599-603.
 Oxford.
- LÜNIGER, G. & SCHWARK, L. 2002: Organofacies and early diagenesis of organic matter from
 the Oligocene lacustrine Enspel Oil Shale Deposit, Germany. - *Journal of
 Sedimentology* **148**, pp.275-288.
- MEIJER DREES, N.C. 1998: Sedimentology and Facies Analysis of Devonian Rocks, Southern
 District of Mackenzie, Northwest Territories, Canada. – *Geologica Ultraiectina* 63,
 pp.202.
- MOLDOWAN, J. M., in press: Biomarkers and Biosignatures of Fossil Organic Compounds. -
 Proceedings of Life Detection Workshops: The National Academies Space Studies
 Board and Board on Biology, Carnegie Inst. of Washington.
- MOLDOWAN, J.M. & SEIFFERT, W.K. 1980: First discovery of botryococcane in petroleum. -
Journal of the Chemical Society, Chem. Comm. 912-914

- MOLDOWAN, J. M. & TALYZINA, N. M. 1998: Biogeochemical Evidence for Dinoflagellate Ancestors in the Early Cambrian. - *Science* **281**, pp1168-1170.
- MOLDOWAN, J. M. & JACOBSON, ST. R. 2000: Chemical Signals for Early Evolution of Major Taxa: Biosignatures and Taxon-Specific Biomarkers. - *International Geology Review* **42** (2000) pp. 805-812.
- MOLDOWAN, J. M., DAHL, J., FAGO, F. J., SHETTY, R., WATT, D. S., JACOBSON, ST. R., HUIZINGA, B. J., MCCAFFREY, M. A. & SUMMONS, R. E. 1995: Correlation of biomarkers with geologic age. In: GRIMALT, J. O. & DORRONSORO, C. (EDS.): *Organic Geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment and human history*, pp. 418-420, San Sebastian
- MOLDOWAN, J. M., DAHL, J. JACOBSON, ST. R., HUIZINGA, B. J., FAGO, F. J., SHETTY, R., WATT, D. S. & PETERS, K. E. 1996: Chemostratigraphic reconstruction of biofacies: Molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors. - *Geology* 24 (2); pp. 159-162; 2 fig.
- MOLDOWAN, J. M., JACOBSON, ST. R., J. M., DAHL, AL-HAJJI, A., J. HUIZINGA, B. J. & FAGO, F. J. 2001: Molecular Fossils Demonstrate Precambrian Origin of Dinoflagellates. In. - ZHURAVLEV, A. Y. & RIDING, R.: *The Ecology of the Cambrian Radiation*. Columbia University Press. New York.
- MOREIRA, D., LE GUYADER, H. & PHILIPPE, H. 2000: The Origin of red algae and the evolution of chloroplasts. - *Nature* **405**, pp. 69-72.
- OHIO DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES 1999: *The Geology of Ohio – The Devonian*. – Internet.
- OCHS, G. & WOHLFAHRT R. 1961: *Geologie der Blankenheimer Mulde*. – *Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft* **501**: pp. 100.
- PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. 1993: *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. 363pp. Prentice Hall.
- PHILP, P. 1985: *Fossil Fuel biomarkers*, Elsevier, Amsterdam.
- PHILLIPS, J. 1860: *Life on the Earth. Its Origin and Succession*. Macmillan, Cambridge, 224p.
- PRAUSS, M., LIGOUIS, B. & LUTERBACHER, H. 1991: Organic matter and palynomorphs in the Posidonienschiefer (Toarcian, Lower Jurassic) of Souther Germany. In: R. V. TYSON & T. H. PEARSON (eds.) *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia.*, Geological Society Special Publications **58**, 335-351.
- RAMÓN, J.C. & DZOU, L.I. 1999: Petroleum geochemistry of Middle Magdalena Valley, Colombia. - *Organic Geochemistry* **30**, pp. 249-266.

- RIBBERT, K.H. 1999: Zum Mitteldevon zwischen Dahlem und Baasem (Freilingen- bis Kerpen-Schichten ; Blankenheimer Mulde, Nordeifel). – *Senckenbergiana lethea* **79** (1), pp. 31-34
- ROUX, A. 1985: Introduction à l'Étude des Algues Fossiles Paléozoïques (de la bactérie à la Tectonique des Plaques). - *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*. **9** (2), pp 253-699. Pau.
- ROUX, A. 1986: Microflores Algaires paléozoïques (Tendances Évolutives, Répartitions) et Tectonique globale. - *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*. **10**, pp 555-563. Pau.
- SARJEANT, W. A. S. 1978: *Arpylorus antiquus* Calandra, emend., a dinoflagellate cyst from the Upper Silurian. – *Palynology* **2**, pp. 167-179.
- SCHÖNE, B.E. 1997: Der *otomari*-Event auf dem Rhenohertzynschen Schelfs (nördliches Rheinisches Schiefergebirge). – *Terra Nostra* **97/6**, pp. 140.
- SCHÖNE, B.E. 1998: Der *otomari*-Event und seine Auswirkungen auf die Fazies des Rhenohertzynschen Schelfs (Devon, Rheinisches Schiefergebirge). – *Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie* **70**, p. 107.
- SCHWARK, L., VLIEX, M. & SCHAEFFER, P. 1998: Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry* **29**, pp. 1921-1952
- SCOTESE, C. R. & ROSS, M. R. 1997: PGIS/Mac, Earth in Motion technologies.
- SMITH, A.B. 2003: Making the Best of a Patchy Fossil Record. – *Science* **301**, pp. 321-322.
- SNOWDON, L.-R., BROOKS, P.-W., WILLIAMS, G.-K. & GOODARZI, F 1987: Correlation of the Canol Formation source rock with oil from Norman Wells. - *Organic Geochemistry*. **11** (6), Pages 529-548. Oxford.
- STROTHERS 1996: Acritarchs. In: *Palynology; Principles and Applications*. In: JANSONIUS J. AND D.C. MACGREGOR (EDS.) **1**, pp. 81-106
- SUMMONS, R.E. & CAPON, R.J. 1988: Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, pp. 2733-2736
- SUMMONS, R. E. & CAPON, R. J. 1991: Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, pp 2391-2395.
- USA
- SUMMONS, R. E. & POWELL, T. G. 1986: *Chlorobiaceae* in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. - *Nature* 319, pp. 763-765.

- SUMMONS, R. E. & POWELL, T. G. 1986: Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 557-566, USA.
- SUMMONS, R. E., POWELL, T. G. & BOREHAM, CH. J. 1988: Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, pp. 1747-1763. USA.
- SUMMONS, R. E., THOMAS, J. MAXWELL, J. R. & BOREHAM, CH. J. 1992: Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosterane in sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, pp. 2437-2444, USA.
- SUN, M.-Y. & WAKEHAM, S.-G. 1998: A study of oxic/ anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments. - *Organic Geochemistry*. **28** (12), Pages 773-784. Oxford.
- SUN, Y., SHENG, G., PENG, P. & FU, J.2000: Compound-specific stable isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measured: an example from Turpan basin, north-western China. - *Organic Geochemistry* **31**, pp. 1349-1362.
- SUZUKI, Y. 2001: Revision of the late Ordovician trilobite *Holotrachelus punctillosus* (Törnquist, 1884) from Dalarna, Sweden. - *Acta Palaeontologica Polonica* **46** (3), pp. 331-148.
- SUZUKI, Y. & BERGSTRÖM, J. 1999: Trilobite taphonomy and ecology in Upper Ordovician carbonate buildups in Dalarna, Sweden. - *Lethaia*, **32**, pp. 159-172.
- TALYZINA, N. M., MOLDOWAN, J. M., JOHANNISSON, A. & FAGO, F. J. 2000: Affinities of Early Cambrian acritarchs studied by using microscopy, fluorescence flow cytometry and biomarkers. - *Review of Paleobotany and Palynology* 108 (2000), pp. 37 - 53.
- TAPPAN, H. 1980: *The Paleobiology of Plant Protists*. 1028 S. San Francisco.
- TAPPAN, H. & LOEBLICH, A.R. 1970: Geobiological implications of fossil phytoplankton evolution and time-space distribution. – *Geological Society of America, Special Paper* **127**, pp. 247-340.
- TAPPAN, H. & LOEBLICH JR., A. R. 1973: Evolution of the oceanic plankton. *Earth-Science Reviews* **9**: 207-240.
- THOMPSON, G. A. 1996: Lipids and membrane function in green algae. - *Biochimica et Biophysica Acta* 1302 (1996) pp. 17 - 45.
- VAN DEN HOEK, CH., JAHNS, H.M. & MANN, D.G. 1993: *Algen*. 411p.

- VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M. & BLACKBURN, S. I. 1990: Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈-C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments. - *Organic Geochemistry* **30**, Pages 307-318. Oxford.
- VOLKMAN, JOHN.-K., BARRETT, S.-M., DUNSTAN, G. A. & JEFFREY, S. W.: 1993: Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. - *Organic Geochemistry* **20** (1), pp. 7-15.
- VOLKMAN, JOHN.-K., BARRETT, S.-M., DUNSTAN, G. A. & JEFFREY, S. W.: 1994: Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. - *Organic Geochemistry* **21** (12), pp. 1211-1218.
- VOLKMAN, J. K. BARETT, S. M., BLACKBURN, S. I. & SIKES, E. L. 1995: Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (3), Pages 513-520, Oxford.
- VOLKMAN, JOHN.-K., BARRETT, S.-M., BLACKBURN, S.-I., MANSOUR, M.-P., SIKES, E.-L. & GELIN, F. 1998: Microalgal biomarkers; a review of recent research developments. In: HORSFIELD, B., RADKE, M., SCHAEFER, R.-G. & WILKES, H. (eds.) *Advances in organic geochemistry 1997; proceedings of the 18th international meeting on Organic geochemistry; Part II, Biogeochemistry*. - *Organic Geochemistry*. **29** (5-7), Pages 1163-1179. Oxford
- VOLKMAN, J. K., KEARNEY, P. & JEFFREY, S. W. 1990: A new source of 4-methyl sterols and 5 α (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. - *Organic Geochemistry* **15** (5), pp. 489-497.
- WALLISER, O.H. (ED.) 1996: *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. 333 pp. Springer.
- WEST, R.R. 1988: *Temporal Changes in Carboniferous Reef Mound Communities*. – *PALAOIS* 3, Reef Issue, pp. 152-169.

ANHANG

Formeln

$$\text{CPI} = \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{24} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right] / 2$$

$$\text{OEP1} = \frac{C_{21} + 6C_{23} + C_{29}}{4C_{22} + 4C_{24}}$$

$$\text{OEP2} = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29}}{4C_{26} + 4C_{28}}$$

$$\text{Arylisoprenoid-Index (m/z = 133)} = \frac{C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17}}{C_{18} + C_{19} + C_{20} + C_{21} + C_{22}}$$

$$\text{Sterane/Sterane + Hopane (m/z = 218, 199)} = \frac{C_{27}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{28}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{29}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{29}\alpha\beta\beta(\text{S+R})}{C_{27}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{28}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{29}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + \text{C}_{33}\text{-Hopane}}$$

$$\text{Sterane/Sterane + Cheilanthane (m/z = 218, 199)} = \frac{C_{27}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{28}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{29}\alpha\beta\beta(\text{S+R})}{C_{27}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{28}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + C_{29}\alpha\beta\beta(\text{S+R}) + (C_{2003} + C_{2103} + C_{2303} + C_{2403})}$$

$$\text{Cheilanthane/Cheilanthane + Hopane (m/z = 199)} = \frac{C_{2003} + C_{2103} + C_{2303} + C_{2403}}{(C_{2003} + C_{2103} + C_{2303} + C_{2403}) + (C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + 17\alpha(\text{H})\text{-Hopanes})}$$

$$\text{Verhältnis von TA-Dinosteroiden zu 2- und 3-Methyl-24-ethylsteroiden (\%)} \text{ (m/z = 245)} = \frac{100 * \text{TADS}}{\text{TADS} + 2\text{-Me-TAS} + 3\text{-Me-TAS}}$$

$$\text{Verhältnis von TA-Dinosteroiden zu 4-Methyl-24-ethylsteroiden (\%)} \text{ (m/z = 245)} = \frac{100 * \text{TADS}}{\text{TADS} + 4\text{-Me-TAS}}$$

$$\text{Proben (\%)} \text{ pro Periode mit TA-Dinosteroiden (m/z = 245)} = \frac{100 * \text{Anzahl der Proben mit TADS}}{\text{Anzahl der Proben mit A-Ring-methylierten TAS}}$$

$$\text{MPI} = \frac{2\text{-Methylphenanthren} + 3\text{-Methylphenanthren}}{\text{Phenanthren} + 9\text{-Methylphenanthren} + 1\text{-Methylphenanthren}}$$

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1.: Globale Entwicklung der marinen Familien, basierend auf der stratigraphischen Reichweite (Vereinfacht, nach BENTON & HARPER (1997). Pfeile zeigen wichtige Massenaussterben

Fig. 1.1.: Global diversity of marine families based on stratigraphic ranges. Simplified, from BENTON & HARPER (1997). Arrows show major extinction events

Abb. 1.2.: a) Acritarch *Cymatiosphaera*, unteres Kambrium – rezent

b) Dinoflagellate *Peridinium*, bewegliche Zelle, rezent (BRASIER 1980)

Fig. 1.2.: a) Acritarch *Cymatiosphaera*, Lower Cambrian – Recent

b) Dinoflagellate *Peridinium*, motile cell, Recent (from BRASIER 1980)

Abb. 1.3.: *Tasmanites*, (BRASIER 1980)

Fig. 1.3.: *Tasmanites*, (from BRASIER 1980)

Abb. 1.4.: Grünalge *Eovolvox*, Devon (BRASIER 1988)

Fig. 1.4.: Green algae, *Eovolvox*, Devonian (from BRASIER 1988)

Abb. 1.5.: Kalkrotalge *Solenopora*, Kambrium – Miozän (BRASIER 1988)

Fig. 1.5.: Calcareous red algae, *Solenopora*, Cambrian - Miocene., (from BRASIER 1988)

Abb. 1.6.: Häufige Sterole der Grünalgen (nach THOMPSON, 1996)

Fig. 1.6.: Frequent sterols in green algae (from THOMPSON, 1996)

Abb. 1.7.: Steroide als ökologische Indikatoren (kombiniert und vereinfacht nach HUANG & MEINSCHEN 1979, HUNT 1996)

Fig. 1.7.: Steroids as ecological indicators (combined and simplified from HUANG & MEINSCHEN 1979, HUNT 1996)

Abb. 1.8.: Stratigraphische Kontrolle der C₂₈/C₂₉-Sterane als Produkt der Algenevolution (GRANTHAM & WAKEFIELD 1988)

Fig. 1.8.: Stratigraphic control of C₂₈/C₂₉-steranes as a product of algal evolution (from GRANTHAM & WAKEFIELD 1988)

Abb. 1.9: Molekulare Fossilien belegen den präkambrischen Ursprung der Dinoflagellaten (nach MOLDOWAN ET AL. 2001)

Fig. 1.9.: Molecular Fossils prove the Precambrian origin of dinoflagellates (from MOLDOWAN ET AL. 2001)

Abb. 2.1. Paläogeologie der Proben (nach SCOTSESE ET AL. 1997).

Fig. 2.1. Paleogeographic setting of samples (maps from SCOTSESE ET AL. 1997)

Abb. 2.2.: Strukturformel der regulären Sterane und der Diasterane

A: $5\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H})$ -Sterane, B: $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ -Sterane,
C: $13\alpha(\text{H}),17\beta(\text{H})$ -Diasterane, D: $13\beta(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ -Diasterane

Fig. 2.2.: Structure notation of regular steranes and diasteranes

A: $5\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H})$ -steranes, B: $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ -steranes,
C: $13\alpha(\text{H}),17\beta(\text{H})$ -diasteranes, D: $13\beta(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ -diasteranes

Abb. 2.3.: Ausgewählte, für Sterane charakteristische Massenfragmentogramme.

Fig. 2.3.: Selected mass fragmentograms characteristic for steranes.

Abb. 2.4.: Typisches Massenchromatogramm der I: Hopane und II: Cheilanthane (Marcellus Shale, Ontario)

Fig. 2.4.: Typical mass chromatogram of I: hopanes and II: cheilanthanes (Marcellus Shale, Ontario)

Abb. 2.5.: GC/MS-Läufe der A-Ring-methylierten triaromatischen Steroide

I: mit triaromatischen Dinosteroiden (Bakken Shale aus dem Williston Basin, Kanada)
II: ohne triaromatische Dinosteroide (Kettle Point Formation, Ontario)

Fig. 2.5.: Mass chromatogram of A-ring-methylated triaromatic steroids.

I: with triaromatic dinosteroids (Bakken Shale, Williston Basin, Canada)
II: without triaromatic dinosteroids (Kettle Point Formation, Ontario)

Abb. 2.6.: GC/MS-Lauf von Phenanthren, Methylphenanthrenen (grün), Anthrazen und Methylanthrazen (orange), Thiophen und Methylthiophenen (blau) (Rügen, Unterkarbon)

Fig. 2.6.: Mass chromatograms of phenanthrene, methylphenanthrenes (green), anthracene and methylantracene (orange), thiophene and methylthiophenes (blue) (Ruegen, low. Carboniferous)

Abb. 2.7.: Arylisoprenoide (Kettle Point Fm., Ontario)

Fig. 2.7.: Aryl isoprenoids (Kettle Point Fm., Ontario)

Abb. 2.8.: triaromatische Steroide C_{26} : orange, C_{27} : gelb, C_{28} : blau (Kettle Point Fm., Ontario)

Fig. 2.8.: triaromatic Steroids C_{26} : orange, C_{27} : yellow, C_{28} : blue (Kettle Point Fm., Ontario)

Abb. 2.9.: Vergleich des C_{28}/C_{29} -Steran-Verhältnisses von $\beta\beta$ -Steranen mit $\alpha\alpha$ -Steranen (a) und Diasteranen (b)

Fig. 2.9.: Comparison of C_{28}/C_{29} -steran-ratio of $\beta\beta$ -steranes with $\alpha\alpha$ -steranes (a) and diasteranes (b)

Abb. 3.1.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis von 400 Ölproben: siliziklastisch (blaue Rauten), karbonatisch (rote Rauten), beides (grüne Quadrate) und extrapoliert (schwarze Quadrate), nach GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). Nur eine Mittelwertbildung aus unterschiedlichen Faziesräumen produziert eine potenziell ansteigende Kurve. Die Differenz zwischen dem C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis aus karbonatischer und siliziklastischer Fazies steigt mit fortschreitender Algendiversifikation.

Fig. 3.1.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio of 400 oil samples averaged in 50 ma steps: siliciclastic (blue rhomboids), carbonates (red rhomboids), both (green squares), extrapolated (black squares), from GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). Averaging of different facies types is mandatory to produces a smoothly rising trend curve. The differences in C_{28}/C_{29} -sterane ratio between siliciclastic and carbonate facies rise with progressing diversification of algae.

Abb. 3.2.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis von ca. 500 Gesteinsproben gemittelt in 50 ma-Schritten (Karas und durchgezogene Linie) und in 25 ma-Schritten (Punkte und durchgezogene Linie) im Vergleich zu 400 Ölproben (Quadrate und gepunktete Linie) nach GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). 135 Daten aus Veröffentlichungen: gelb. Augenfällig ist die starke Abweichung des C_{28}/C_{29} -Steranverhältnisses im Oberdevon/Karbon. Das Verhältnis erreicht Werte, die GRANTHAM & WAKEFIELD erst im Mesozoikum postulieren.

Fig. 3.2.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio of about 500 rock samples, averaged in 50 ma steps (rhomboids), in 50 ma steps (points) compared with 400 oil samples (squares) from GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). 135 Published data: yellow. Remarkable are the high C_{28}/C_{29} -sterane ratios during the upper Devonian and Carboniferous, which reach values that GRANTHAM & WAKEFIELD postulated not before the Mesozoic.

Abb. 3.3.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis von ca. 500 Gesteinsproben (rote Punkte) gemittelt innerhalb der Stufen (Ordovizium, Silur, Unterdevon, Mitteldevon, Frasnium, Famennium, Mississippium, Pennsylvanien, Rotliegendes, Zechstein) im Vergleich zu 400 Ölproben (Quadrate) nach GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). Im Emsium sowie vom Famennium bis zum Rotliegenden liegen die C_{28}/C_{29} -Steranratios deutlich über den Mittelwerten von GRANTHAM & WAKEFIELD, verursacht durch eine drastische Veränderung der Grünalgenvergesellschaftung. Die Etablierung der moderneren, ergostan-produzierenden Grünalgen scheint bereits nach dem F/F-Event begonnen zu haben.

Fig. 3.3.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio of 500 rock samples (red points), averaged in stages (Ordovician, Silurian, Lower Devonian, Middle Devonian, Frasnian, Famennian, Mississippian, Pennsylvanian, Rotliegendes, Zechstein), compared with 400 oil samples (squares) from GRANTHAM & WAKEFIELD (1988). The Emsian and Famennian to Rotliegendes show high C_{28}/C_{29} -sterane ratios, caused by drastic changes in the community of green algae. The Acceleration of modern, ergostane-producing green algae seems to have started at the F/F-Event.

Abb. 3.4.: Das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis im Oberdevon/Unterkarbon. An der Devon/Karbondgrenze steigt das C_{28}/C_{29} -Steranverhältnis stufig, verursacht durch eine fundamentale Veränderung in der Algen-vergesellschaftung. Vor der D/C-Grenze liegen alle Steranratios unter einem Wert von 0,55. Ausnahmen bilden nur die Extinktionsevents. Nach der D/C-Grenze liegen alle Ratios über einem Wert von 0,55. Nur stark terrigen beeinflusste Proben liegen darunter.

Fig. 3.4.: C_{28}/C_{29} -Sterane ratio during Upper Devonian to Lower Carboniferous. A stepwise increase in the C_{28}/C_{29} -sterane ratio is evident for the D/C-Boundary, caused by a basic change in the algae community. Before the D/C-Boundary the ratios lie below the critical value of 0.55. Only the extinction events are exceptional. After the D/C-Boundary all values are higher than the critical value of 0.55. Only samples with a massive terrigenous influence show lower values.

Abb. 3.5.: Verhältnis von Cholestan zu 24-Methylcholestan und 24-Ethylcholestan. Der Anstieg des 24-Methylcholestananteil im obersten Oberdevon zeigt sich auch hier deutlich.

Fig. 3.5.: Relation between cholestane, 24-methyl-cholestane and 24-ethyl-cholestane. The rise of the 24-methylcholestane abundance in the uppermost Devonian is clearly visible.

Abb. 3.6.: Ratios aus Steranen, Cheilanthanen und Hopanen, gemittelt innerhalb von geologischen Stufen. Berechnungsformeln der Ratios siehe Anhang. Exkursionen im Unterdevon, verursacht durch einen Anstieg der Ergostankonzentration und der Cheilanthankonzentration, sind an der D/C-Grenze sowie im Jura bei allen Ratios erkennbar. Die gestrichelte Linie zeigt die Entwicklung ohne hyperslinare Proben des Zechsteins.

Fig. 3.6.: Selected biomarker ratios of steranes, cheilanthanes and hopanes, averaged for geological stages. For details of ratio calculation see Appendix. Deviations from the general trends occur in Lower Devonian at the D/C-Boundary and the Jurassic, due to

an increase in ergostane and cheilanthanes. The broken line shows the trend excluding hypersaline Zechstein samples.

Abb. 3.7.: Ternäres Diagramm zur Entwicklung der Hopane, Sterane und Cheilanthane im Verlauf des Paläozoikums und unteren Mesozoikums. Ein kontinuierlicher Wechsel von cheilanthanreichen Proben im älteren Paläozoikum zu hopanreichen Proben im jüngeren Paläozoikum wird durch den gelben Pfeil hervorgehoben. Nur im Famennium/Mississippium und im Jura erkennt man Abweichungen von einem gleichmäßigen Sterangehalt.

Fig. 3.7.: Ternary graph showing the development of hopanes, steranes and cheilanthanes during the Paleozoic and lower Mesozoic. A general trend of high cheilanthane abundance in the older Paleozoic to high hopane abundance in the younger Paleozoic is highlighted by the yellow arrow. Only the Famennian/Mississippium and the Jurassic show aberrations from a constant sterane proportion.

Abb.3.8.: Im unteren Abbildungsteil wird der prozentuale Anteil an Proben mit TADS dargestellt, wobei die Trendlinien c) Epochen nach Moldowan (schwarze Linie), d) Epochen nach dieser Arbeit (blaue Linie) und e) Stufen nach dieser Arbeit (rote Linie) angeben. Im Gegensatz zu MOLDOWAN ET AL. findet sich kein Einbruch in der Dinosteroidkonzentration im Karbon und Perm, was durch die wesentlich höhere Beprobungsdichte dieser Arbeit erklärt werden kann. Die durchgängige Präsenz an Dinoflagellaten-Biomarkern bei gleichzeitigem Fehlen von Dinoflagellaten-Palynomorphen wird auf nichtzystenbildenden Dinoflagellaten zurückgeführt.

Fig.3.8.: : Diversity of dinoflagellates and acritarchs correlated with the abundance of triaromatic Dinosteroids. Ratios determined in this study, differentiated after lithology and climate zones, are superimposed on the background figure after MOLDOWAN ET AL. 2001 (see Fig. 1.9). Detection Limit: poor signal to noise ratio. Lower panel gives percentage of samples with TADS for c) stages after MOLDOWAN ET AL., (black line) d) stages this study (blue line) and e) substages this study (red line). Higher sampling resolution for the Devonian to Permian reveals that in contrast to the results of MOLDOWAN ET AL. (2001) no decline in dinosteroid abundance occurs within the Late Palaeozoic. Perseverance of dinosteroid biomarkers but lack of dinosteroid palynomorphs is attributed to non-encysting dinoflagellates.

Abb. 4.1.: Siljan Distrikt (nach SUZUKI 2001)

Fig. 4.1.: Siljan district (from SUZUKI 2001)

Abb. 4.2.: Steran Biomarker-Ratios und $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werte des Boda-Kalks. Profil nach AHLBERG (1989), verändert nach SUZUKI (pers. Mitteilung, 2002). Skalen der Steran/Hopan- und Steran/Cheilanthan Ratios sind invertiert. Alle Biomarker-Ratios zeigen Exkursionen während des Extinktionspulses.

Fig. 4.2.: Sterane biomarker ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -values of Boda Limestone. Profile adopted from AHLBERG (1989), modified after SUZUKI (pers. communication, 2002). Note inverted scales for steranes/hopanes and steranes/cheilanthanes. All ratios show excursions during the extinction pulse.

Abb. 4.3.: Steran-Biomarker-Ratios der Anticosti-Abfolge (Profil nach COPPER 2001). Während der Extinktionspulse weichen alle Ratios vom Trend ab. Es fand eine Veränderung der Phytoplanktonvergesellschaftung statt, wobei Tasmaniten und überwiegend ergostanproduzierende Grünalgen vorübergehend das Phytoplankton dominierten.

Fig. 4.3.: Sterane biomarker ratios of the Anticosti Island section (profile from COPPER 2001). All ratios show excursions during the extinction pulses. A major change took place in the phytoplankton assemblage, favouring tasmanites and ergostane producing green algae.

Abb. 4.4.: Ternäres Diagramm der C_{27} - C_{29} -Steranverteilung der Ellis Bay Formation, Anticosti Island. Der Reichtum an fossilen Rotalgen der Ellis Bay Formation spiegelt sich biochemisch in einem exzeptionell hohen Cholestananteil wider.

Fig. 4.4.: Ternary diagram showing the C_{27} - C_{29} -sterane distribution of the Ellis Bay Formation, Anticosti Island. The abundance of red algae in Ellis Bay Formation is biochemically reflected by the predominance of cholestane.

Abb. 4.5.: Steran-, Hopan- und Cheilanthan-Biomarkerratios (Punkte = Deutschland, Sterne = Morocco) über das *otomari*-Events während des Eifelium (Stratigraphie nach OCHS & WOHLFAHRT 1961). Die Eifelian Events 1 und 2 sind rot hervorgehoben und zeigen markante Anstiege der Ergostan- und Cheilanthankonzentrationen.

Fig. 4.5 Sterane, hopane und cheilanthane biomarker ratios (circles = Germany, stars = Morocco) during the *otomari* Event for the Eifelian stage (stratigraphy after OCHS & WOHLFAHRT 1961). Eifelian events 1 and 2 are marked in red and characterised by high ergostane and cheilanthane abundance.

Abb. 4.6.: Triterpenoid-Biomarkerratios an der F/F-Grenze, Kowala. TOC-reiche Abschnitte sind grau gekennzeichnet. (Profil nach JOACHIMSKI ET AL. 1999). Sämtliche Ratios zeigen zu Beginn der late *rhenana*-Zone und der *linguiformis*-Zone eine Exkursion.

An diesen Positionen sind das Untere- und Obere Kellwasser Event zu erwarten. Ergostanproduzierende Grünalgen und Tasmaniten dominieren während beider Extinktionspulse.

Fig. 4.6.: Triterpenoid biomarker ratios at the F/F-boundary, Kowala. TOC-enriched sections are marked in gray (profile adopted from JOACHIMSKI ET AL. 1999). All ratios show excursions at the late *rhenana* and the *linguiformis* Zone, corresponding to positions of the Lower and Upper Kellwasser Event. Ergostane- producing green algae and tasmanites dominate at both extinction pulses.

Abb. 4.7.: C_{28}/C_{29} -Steranverteilung an der F/F-Grenze des WCSB (Stratigraphie nach MEIJER DREES ET AL. 1998). An der F/F-Grenze ist mit dem Überschreiten des kritischen Wertes von 0,5 ein Umbruch in der Zusammensetzung der Sterane deutlich erkennbar, der eine grundlegende Veränderung der Grünalgenassoziation belegt.

Fig. 4.7.: C_{28}/C_{29} -sterane ratio at the F/F-boundary of the WCSB (stratigraphy adopted from MEIJER DREES ET AL. 1998). A major turning point occurs at the F/F-boundary, where the ratio exceeds the critical value of 0.5, indicating a change in the community of green algae.

Abb. 4.8.: Lage der Bohrungen im Appalachian Basin (nach JAMINSKI ET AL. 1998)

Fig. 4.8.: Core location in the Appalachian Basin (from JAMINSKI ET AL. 1998)

Abb. 4.9.: Triterpenoid-Biomarkerratios an der D/C-Grenze im Appalachian Basin (Stratigraphie nach JAMINSKI ET AL. 1998). Alle Ratios zeigen während des Hangenberg Events und im unteren Mississippium eine Exkursion, die während des unteren Mississippium nicht durch ein einzelnes sondern nur durch einen mehrstufigen Extinktionsevent erklärt werden kann. Gravierende regionale Umweltveränderungen im Unterkarbon sind als Ursache ebenfalls nicht auszuschließen.

Fig. 4.9.: Triterpenoid biomarker ratios at the Devonian/Mississippian-boundary in the Appalachian Basin (stratigraphy from JAMINSKI ET AL. 1998). All ratios show excursions during the Hangenberg Event and within the Lower Mississippian. The latter can not be explained by a single but may be related to multiple extinction events of the Upper Devonian or by environmental changes in the Carboniferous.

Abb. 4.10.: Triterpenoid-Biomarkerratios des Bakken Shale. Das C_{28}/C_{29} -Steranratio steigt im Tournaisium, was auf eine Radiation der ergostanproduzierenden Grünalgen hindeutet, die auch im Mesozoikum dominierten.

Fig. 4.10.: Triterpenoid biomarker ratios of the Bakken Shale. The C_{28}/C_{29} -sterane ratio increases in the Tournaisian indicating a radiation of ergostane-producing green algae, which also dominate in the Mesozoic.

Abb. 4.11.: Verhältnis von 3-Me-TAS zu 4-Me-TAS in Proben mit (b) und ohne (a) TADS. Eine Beziehung zwischen dem Dinosteroidgehalt der Proben und der Position der Methylierung anderer A-Ring-methylierter Steroide besteht nicht.

Fig. 4.11.: Relation of 3-Me-TAS and 4-Me-TAS in samples with (b) and without (a) TADS. There is no relation between the dinosteroids-content of the samples and the position of methyl group for other A-ring methylated steroids.

Abb. 4.12.: Entwicklung der aliphatischen und aromatischen Biomarker im Karbon des Südurals.

Fig. 4.12.: Development of aliphatic and aromatic biomarker trends in the Carboniferous of the southern Ural Mountains.

Abb. 4.13.: Lage der Bohrkerne des Pennsylvanium, Kansas (ALGEO & MAYNARD 1997)

Fig. 4.13.: Core locations in Kansas, Pennsylvanian (ALGEO & MAYNARD 1997)

Abb. 4.14.: Abfolge des Missourian, Kansas (Stratigraphie aus ALGEO & MAYNARD 1997)

Fig. 4.14.: Succession of the Missourian strata, Kansas (Stratigraphy from ALGEO & MAYNARD 1997)

Abb. 4.15.: C_{28}/C_{29} -Steranratios der Hushpuckney (a), Stark (b), and Muncie Creek (c) Schichten. Der periodische Anstieg könnte mit den Pennsylvanian Cyclothemem in Zusammenhang stehen.

Fig. 4.15.: C_{28}/C_{29} -sterane ratios of Hushpuckney- (a), Stark- (b), and Muncie Creek- (c) Formations. The periodic rising might be related to sea level fluctuations of the Pennsylvanian Cyclothemes.

MASTERTABELLE

Proben-Nr	Name	Stufe	approx. Alter ma Menning	geogr. Herkunft	C_{27} $\beta\beta$ %	C_{28} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29}/C_{28} %TADS	TADS/ADS+C 29-4MeTS %	TADS/2 +3-Me-TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Cheil+/Cheil+Hop	Sterane/Ster+Hop	Ster/Ster+C heil.	Paläo-klima	Litho
42547	Kowala F/F	Frasne	359	Kowala	31	12	57	0.21				0.02	0.08	0.82	trop.	carb.
42551	Kowala F/F	Frasne	359	Kowala	32	15	53	0.29				0.01	0.17	0.94	trop.	carb.
42553	Kowala F/F	Frasne	359	Kowala	32	16	51	0.32				0.02	0.19	0.92	trop.	carb.
42556	Kowala F/F	Frasne	359	Kowala	34	16	50	0.33				0.02	0.19	0.90	trop.	carb.
42574	Kowala F/F	Frasne	359	Kowala	36	14	50	0.29				0.03	0.18	0.88	trop.	carb.
42575	Kowala F/F	Frasne	358	Kowala	34	18	49	0.36				0.02	0.21	0.91	trop.	carb.
42576	Kowala F/F	Frasne	358	Kowala	33	18	49	0.38				0.02	0.19	0.92	trop.	carb.
42582	Kowala F/F	Famenne	358	Kowala	32	19	49	0.39				0.02	0.17	0.91	cold	carb.
42583	Kowala F/F	Famenne	358	Kowala	27	19	54	0.36				0.02	0.17	0.91	cold	carb.
42584	Kowala F/F	Famenne	357	Kowala	29	21	50	0.42				0.01	0.16	0.93	cold	carb.
42586	Kowala F/F	Famenne	357	Kowala	32	18	50	0.37				0.01	0.13	0.92	cold	carb.
42815	Kowala F/F	Frasne	358	Kowala	38	15	47	0.32				0.01	0.23	0.95	trop.	carb.
42822	Kowala F/F	Event	358	Kowala	36	20	44	0.44				0.02	0.20	0.94	cold	carb.
42827	Kowala F/F	Famenne	358	Kowala	30	19	50	0.38				0.01	0.17	0.94	cold	carb.
930139	Ca2-III	Zechstein	265	Deutschland	37	25	38	0.66							arid	carb.
930141	Ca2-III	Zechstein	266	Deutschland	36	27	36	0.75							arid	carb.
930142	Ca2-III	Zechstein	266	Deutschland	32	29	39	0.74							arid	carb.
930143	Ca2-III	Zechstein	266	Deutschland	35	26	40	0.65							arid	carb.
930145	Ca2-II	Zechstein	267	Deutschland	37	25	37	0.68							arid	carb.
930147	Ca2-II	Zechstein	267	Deutschland	53	23	24	0.96							arid	carb.
930148	Ca2-II	Zechstein	267	Deutschland	39	23	38	0.61							arid	carb.
930150	Ca2-II	Zechstein	268	Deutschland	38	21	42	0.50							arid	carb.
930151	Ca2-II	Zechstein	268	Deutschland	43	19	38	0.50							arid	carb.
930153	Ca2-Ic	Zechstein	269	Deutschland	39	24	37	0.65							arid	carb.
930157	Ca2-Ia	Zechstein	269	Deutschland	23	22	55	0.40							arid	carb.
930158	A1-1Ib	Zechstein	271	Deutschland	27	17	57	0.30							arid	evap.
930159	A1-1Ib	Zechstein	271	Deutschland	30	16	54	0.30							arid	evap.
930161	A1-1Ib	Zechstein	271	Deutschland	37	17	46	0.37							arid	evap.
930169	A1-1Ia	Zechstein	272	Deutschland	38	30	32	0.94							arid	evap.
930172	A1-1Ia	Zechstein	272	Deutschland	28	24	48	0.50							arid	evap.
930175	A1-1Ib	Zechstein	272	Deutschland	34	28	38	0.74							arid	evap.
930177	A1-1Ia	Zechstein	273	Deutschland	27	25	48	0.52							arid	evap.
930179	A1-1Ia	Zechstein	273	Deutschland	30	32	38	0.84							arid	evap.
930183	Ca1	Zechstein	274	Deutschland	25	32	43	0.74							arid	carb.
930185	Ca1	Zechstein	274	Deutschland	19	39	42	0.93							arid	carb.
930186	Ca1	Zechstein	274	Deutschland	30	32	38	0.84							arid	carb.

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C_{27} $\beta\beta$ %	C_{28} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29}/C_{27} %	C_{29}/C_{28} %	%TADS	TADS/T ADS+C 29-4MeTS %	TADS/2 +3-Me-TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Chelit/Hop	Sterane/Ster+Hop	Ster/Ster+C heil.	Paläo-klima	Litho
930188	T1	275	Zechstein	Deutschland	21	32	47	0,68										arid	shale
930189	T1	276	Zechstein	Deutschland	31	36	33	1,09										arid	shale
930190	T1	276	Zechstein	Deutschland	42	22	36	0,61										arid	shale
930192	Z1C (Werra)	280	Zechstein	Deutschland	28	24	47	0,51										arid	kongl.
941519	Staßfurtcarbonat	265	Kazan	Deutschland	41	17	42	0,42	0	0	0	0	0	0,04	0,05	0,56	arid	carb.	
941525	Staßfurtcarbonat	268	Kazan	Deutschland	39	18	43	0,43	0	0	0	0	0				arid	carb.	
941527	Staßfurtcarbonat	270	Kazan	Deutschland	42	21	37	0,57	0	0	0	0	0				arid	carb.	
951484	Kupferschiefer	275	Zechstein	Harz	22	17	61	0,27	0	0	0	0	0				arid	shale	
951489	Kupferschiefer	276	Zechstein	Harz					10	26	30						arid	shale	
951494	Kupferschiefer	276	Zechstein	Harz	27	18	56	0,31	0	0	0	0	0				arid	shale	
951499	Kupferschiefer	277	Zechstein	Harz	29	22	49	0,44	0	0	0	0	0				arid	shale	
951507	Kupferschiefer	277	Zechstein	Harz	18	14	67	0,21	0	0	0	0	0				arid	shale	
951516	Kupferschiefer	277	Zechstein	Harz					0	0	0	0	0				arid	shale	
951535	Kupferschiefer	278	Zechstein	Harz	18	17	65	0,26	0	0	0	0	0				arid	shale	
951550	Kupferschiefer	278	Zechstein	Harz	22	20	59	0,33	0	0	0	0	0	0,02	0,25	0,93	arid	shale	
951562	Kupferschiefer	278	Zechstein	Harz	22	15	63	0,24	0	0	0	0	0				arid	shale	
951564	Kupferschiefer	279	Zechstein	Harz					0	0	0	0	0				arid	shale	
951568	Kupferschiefer	279	Zechstein	Harz	16	13	70	0,19	0	0	0	0	0				arid	shale	
951587	Kupferschiefer	279	Zechstein	Harz					24	55	60						arid	shale	
960589	Nisku Fm	377	Frasne	WCBSB	36	20	43	0,47	0	0	0	0	0	0,02	0,09	0,86	arid	carb.	
960601	Nisku Fm	377	Frasne	WCBSB	39	18	43	0,42	0	0	0	0	0				arid	carb.	
960675	Ca2-III	269	Zechstein	Deutschland	35	29	36	0,81									arid	carb.	
960676	Ca2-Ic	269	Zechstein	Deutschland	27	32	40	0,80									arid	carb.	
960677	Ca2-Ic	270	Zechstein	Deutschland	34	22	43	0,51									arid	carb.	
960678	Ca2-Ib	270	Zechstein	Deutschland	31	19	50	0,38									arid	carb.	
960679	A1-Ia	273	Zechstein	Deutschland	25	34	41	0,83									arid	evap.	
960682	Ca1	275	Zechstein	Deutschland	26	30	44	0,68									arid	carb.	
980125	Ireton Fm	379	Frasne	WCBSB					31	72	73						arid	carb.	
980148	Nisku Fm	378	Frasne	WCBSB					0	0	0						arid	carb.	
980153	Ireton Fm	379	Frasne	WCBSB					27	77	57						arid	carb.	
980156	Nisku Fm	378	Frasne	WCBSB					0	0	0						arid	carb.	
980243	Nisku Fm	378	Frasne	WCBSB					0	0	0						arid	carb.	
980255	Ireton Fm	380	Frasne	WCBSB					0	0	0						arid	carb.	
980282	Nisku Fm	378	Frasne	WCBSB					0	0	0						arid	carb.	
980286	Nisku Fm	378	Frasne	WCBSB					0	0	0						arid	carb.	
980311	Nisku Fm	378	Frasne	WCBSB										0,05	0,16	0,78	arid	carb.	

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C_{27} $\beta\beta$ %	C_{28} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29}/C_{27} %	C_{29}/C_{28} %	%TADS	TADS/T ADS+C 4MeTS %	TADS/2 +3-Me-TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Chell/ Chell+ Hop	Sterane/Ster+Hop	Steir/Ster+C heil.	Paläo-klima	Litho
980328	Ireton Fm	380	Frasne	WGCSB	29	20	51	0.40	0	0.40	0	0	0	0				arid carb.	carb.
980329	Ireton Fm	380	Frasne	WGCSB	30	17	53	0.32	0	0.32	0	0	0	0				arid carb.	carb.
980338	Ireton Fm	380	Frasne	WGCSB	38	17	45	0.38	0	0.38	0	0	0	0				arid carb.	carb.
990094	Marcellus	387	Givet	Ontario	41	16	43	0.37	0	0.37	0	0	0	0.21	0.46	0.76	temp.	shale	shale
990095	Kettle Point	381	Givet/Frasne	Ontario	36	17	48	0.35	0	0.35	0	0	0	0				arid shale	shale
990096	Marcellus	387	Givet	Ontario	45	17	38	0.43	0	0.43	0	0	0	0				temp. shale	shale
990097	Kettle Point	381	Givet/Frasne	Ontario	36	17	47	0.38	0	0.38	0	0	0	0				arid shale	shale
990098	Marcellus	387	Givet	Ontario	34	16	49	0.33	1	0.33	1	3	2	0				temp. shale	shale
990099	Marcellus	387	Givet	Ontario	38	18	44	0.41	0	0.41	0	0	0	0				temp. shale	shale
990100	Marcellus	387	Givet	Ontario	36	17	47	0.37	12	0.37	12	47	27	0				temp. shale	shale
990101	Kettle Point	381	Givet/Frasne	Ontario	33	17	50	0.35	0	0.35	0	0	0	0				arid shale	shale
990102	Kettle Point	381	Givet/Frasne	Ontario	35	19	46	0.41	0	0.41	0	0	0	0				arid shale	shale
990103	Kettle Point Ippenwash	381	Givet/Frasne	Ontario	35	20	44	0.45	0	0.45	0	0	0	0				arid shale	shale
990104	Kettle Point	381	Givet/Frasne	Ontario	34	20	46	0.43	0	0.43	0	0	0	0				arid shale	shale
990105	Marcellus	387	Givet	Ontario	38	16	47	0.34	0	0.34	0	0	0	0				temp. shale	shale
990106	Marcellus	387	Givet	Ontario	35	17	48	0.36	0	0.36	0	0	0	0				temp. shale	shale
990107	Trenton	448	Soudleyan	Ontario					0		0	0	0	0				arid carb.	carb.
990108	Trenton	448	Soudleyan	Ontario	37	18	44	0.41	0	0.41	0	0	0	0				arid carb.	carb.
990109	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	39	16	45	0.36	0	0.36	0	0	10	0				arid shale	shale
990110	Trenton	448	Soudleyan	Ontario	39	18	43	0.42	0	0.42	0	0	0	0.35	0.19	0.29	arid carb.	carb.	carb.
990111	Trenton	448	Soudleyan	Ontario	46	15	39	0.39	0	0.39	0	0	0	0				arid carb.	carb.
990112	Guelph	428	Telchyan	Ontario	34	15	51	0.29	0	0.29	0	0	0	0.15	0.24	0.64	arid shale	shale	shale
990113	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario					0		0	0	0	0				arid marl	marl
990114	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	45	13	43	0.29	0	0.29	0	0	0	0				arid marl	marl
990115	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	41	15	44	0.34	0	0.34	0	0	0	0.18	0.27	0.62	arid marl	marl	marl
990116	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	40	14	46	0.31	0	0.31	0	0	0	0				arid marl	marl
990117	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario					31		31	72	59	0				arid shale	shale
990118	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	48	14	37	0.38	0	0.38	0	0	0	0				arid marl	marl
990119	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	34	26	41	0.63	0	0.63	0	0	0	0				arid shale	shale
990120	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	45	16	39	0.40	14	0.40	14	53	3	0.26	0.28	0.52	arid shale	shale	shale
990121	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	40	16	43	0.38	17	0.38	17	59	4	0				arid shale	shale
990122	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	40	17	43	0.38	0	0.38	0	0	0	0				arid shale	shale
990123	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	50	14	37	0.37	0	0.37	0	0	0	0				arid shale	shale
990124	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	43	12	45	0.27	0	0.27	0	0	0	0				arid marl	marl
990125	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	42	13	45	0.28	0	0.28	0	0	0	0				arid marl	marl
990126	Collingwood	450	Edenian/Maysville	Ontario	49	15	36	0.43	0	0.43	0	0	0	0				arid marl	marl

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C_{27} ββ %	C_{28} ββ %	C_{29} ββ %	C_{29}/C_{27} ββ %	C_{29}/C_{28} ββ %	%TADS	TADS/T ADS+C 29-4MeTS %	TADS/2 +3Me-TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Chell/ Chell+ Hop	Sterane/St er+Hop	Ster/ ter+C heill.	Paläo- klima	Litho
990127	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	44	16	40	0.40	0	0	0	0					arid	shale
990128	Blue Mountain	449	Maysville	Ontario	48	11	41	0.27	0	0	0	0					arid	shale
990130	Ooser Plattenkalk	379	Frasne	Eifel	41	15	44	0.34	12	41	26	0.12	0.16	0.57	0.16	0.57	arid	carb.
990131	Wotan	386	Givet	Eifel	31	14	55	0.26	2	9	5	0.09	0.08	0.48	0.08	0.48	arid	carb.
990134	Büdesheimer Schwarz.	374	Frasne	Eifel	38	16	47	0.34	0	0	0	0.07	0.19	0.75	0.19	0.75	arid	marl
990135	Büdesheimer Gontlatt.	375	Frasne	Eifel	37	14	49	0.28	36	87	74						arid	marl
990136	Ooser Plattenkalk	379	Frasne	Eifel	41	14	45	0.31	0	0	0	0					arid	carb.
990144	Bodakalkstein	443	Harjuan	Dalame	30	17	54	0.31	0	0	0	0.45	0.32	0.37	0.32	0.37	warm te	carb.
990158	Kukkersit	452	Caradoc	Estland	33	17	50	0.34	0	0	0	0.07	0.03	0.28	0.03	0.28	arid	carb.
990159	Ooser Plattenkalk	379	Frasne	Eifel	38	16	46	0.36	0	0	0						arid	carb.
990173	Alpha Torbanit	260	Kazan-Dzhulf	Sidney-B.	23	16	61	0.26	0	0	0						cold	torb.
990174	Cape Horn seam	258	Tatar	Sidney-B.	24	27	50	0.54	0	0	0						cold	coal
990175	Alpha Coal 5	260	Kazan-Dzhulf	Sidney-B.	13	16	70	0.23	0	0	0						cold	coal
990176	Balgownie Seam	255	Tatar	Sidney-B.	20	28	52	0.54	0	0	0						cold	coal
990177	Tongarra seam	259	Tatar	Sidney-B.	34	24	42	0.58	0	0	0						cold	coal
990178	Wongawilli Seam	258	Tatar	Sidney-B.	18	31	51	0.60	0	0	0						cold	coal
990179	Alpha Coal 2	260	Kazan-Dzhulf	Sidney-B.	12	17	71	0.24	0	0	0						cold	coal
990435	Kupferschiefer	280	Zechstein	Hatz	38	22	40	0.55	8	35	24						arid	shale
990436	Encrinthenkalk	419	Eifel	Bohmen	30	24	46	0.51	0	0	0	0.66	0.49	0.33	0.49	0.33	arid	carb.
990479	Unnenbergsandstein	388	Eifel	Sauerland					0	0	0						arid	sandst.
990480	Massenkalk	387	Givet	Sauerland	33	29	38	0.76	18	56	52						arid	carb.
990483	Crinoidenkalk	347	Tournai	Ruhrgebiet	34	42	25	1.68	12	40	28	0.15	0.25	0.64	0.25	0.64	trop.	carb.
990485	Schieferton	357	Tournai	Ruhrgebiet	20	35	45	0.79	0	0	0						trop.	marl
990498	Ooser Plattenkalk	379	Frasne	Eifel	47	13	40	0.33	3	14	9						arid	carb.
990499	Ooser Plattenkalk	379	Frasne	Eifel	33	19	47	0.41	47	76	55						arid	carb.
990500	Kukkersit/Estland	452	Caradoc	Estland	36	15	49	0.30	0	0	0						arid	carb.
990501	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	30	32	38	0.84	24	66	73						trop.	shale
990502	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	32	29	40	0.72	26	72	74	0.08	0.13	0.64	0.13	0.64	trop.	shale
990503	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	24	75	53		24	75	83						trop.	shale
990504	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	32	26	42	0.60	24	68	73						trop.	shale
990506	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	37	28	34	0.82	20	59	53						trop.	shale
990507	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	32	39	29	1.32	24	76	87						trop.	shale
990508	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	Williston Basin	19	62	57		19	62	57						trop.	shale
990509	Bakken Shale	358	Dev/Karb.	USA	40	20	40	0.49	0	0	0	0.42	0.44	0.52	0.44	0.52	arid	shale
990510	Bluefish Fm	381	Givet/Frasne	WCSB	42	19	39	0.49	18	63	45	0.74	0.56	0.30	0.56	0.30	arid	shale
990511	Exshaw, Bakken	358	Dev/Karb.	WCSB					0	0	0						trop.	shale

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C_{27} $\beta\beta$ %	C_{28} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29}/C_{27} %	C_{29}/C_{28} %	%TADS	TADS/T ADS+C 29-4MeTS %	TADS/2 +3Me-TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Chell/ Chell+ Hop	Sterane/S ter+Hop	Ster/S ter+C heil.	Paläo- klima	Litho
990512	Canol Fm	359	Famenne	Northwest-Territories	39	18	43	0.42	0	0	0	0	0	0.43	0.34	0.40	arid	shale	
990513	Duvernay	379	Frasne	WCSB	50	18	33	0.54	0	0	0	0	0	0.37	0.43	0.57	arid	shale	
990514	Duperow Fm	375	Frasne	WCSB	34	22	43	0.52	0	0	0	0	0	0.02	0.03	0.60	arid	shale	
990516	Nisku Fm	379	Frasne	WCSB	40	20	40	0.49	9	24	18	0	0	0.12	0.12	0.50	arid	carb.	
990517	Banif Fm	358	Dev/Karb.	WCSB	30	25	45	0.56	0	0	0	0	0	0.17	0.54	0.85	trop.	shale	
990520	Mariner Schieferon	308	Westfal B (Pennsylvn)	Rumgebiet	31	25	44	0.59	16	50	39	0	0	0.06	0.13	0.71	trop.-wa	marl	
990522	Massenkaik	387	Givet	Deutschland	29	29	43	0.67	0	0	0	0	0	0.37			arid	carb.	
990525	Kohlenkaik	330	Visé (K3)	Inde-Mulde	29	35	35	1.00	0	0	0	0	0	0.31	0.26	0.45	trop.	carb.	
990526	Vaughanites-Oolith	331	Visé (K2)	Inde-Mulde					0	0	0	0	0				trop.	carb.	
991178	Sakamotozawa Fm	289	Sakamarian	Cape Iwaizaki	30	30	40	0.76	16	53	46	0	0	0.07	0.15	0.69	trop.	carb.	
991179	Iwaizaki-Limestone	281	Kubergandian-Midian	Cape Iwaizaki	33	25	42	0.59	10	43	24	0	0	0.12	0.16	0.58	trop.	shale	
991378	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.47	14	42				0.04	0.04	0.49	arid	carb.	
991379	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.57	13	42							arid	carb.	
991380	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.50	15	49							arid	carb.	
991381	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.46	19	53							arid	carb.	
991382	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.73	17	43							arid	carb.	
991383	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.47	11	26							arid	carb.	
991384	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.41	13	35							arid	carb.	
991385	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.44	10	24							arid	carb.	
991386	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen				0.44	8	22							arid	carb.	
991387	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	238	Anis/ Ladin	Alpen					10	28							arid	carb.	
991388	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen					11	33							arid	carb.	
991389	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.64	14	40				0.04	0.05	0.58	arid	carb.	
991390	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.80	27	54							arid	carb.	
991391	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen					23	67							arid	carb.	
991392	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen					34	67							arid	carb.	
991393	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.72	29	66							arid	carb.	
991394	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.49	32	70							arid	carb.	
991395	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.67	40	79							arid	carb.	
991396	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.92	25	60							arid	carb.	
991397	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen				0.91	25	71							arid	carb.	
991398	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Anis/ Ladin	Alpen					27	73							arid	carb.	
991399	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	237	Ladin	Alpen				0.48	26	58							arid	carb.	
991401	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	236	Ladin	Alpen				0.54	11	38							arid	carb.	
991402	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	236	Ladin	Alpen				0.63	12	48				0.02	0.11	0.86	arid	carb.	
991403	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	236	Ladin	Alpen				0.54									arid	carb.	

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C_{27} $\beta\beta$ %	C_{28} $\beta\beta$ %	C_{29} $\beta\beta$ %	C_{29}/C_{28} %TADS	TADS/T ADS+C 29-4MeTS %	TADS/2 +3-Me-TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Chell+/Chell+Hop	Sterane/Ster+Hop	Ster/Ster+C heil.	Paläo-klima	Litho
991404	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	235	Ladin	Alpen			0.24	0	0						arid	carb.
991405	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	235	Ladin	Alpen			0.24	0	0						arid	carb.
991406	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	235	Ladin	Alpen			0.27	0	0						arid	carb.
991407	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	234	Ladin	Alpen				5	18						arid	carb.
991408	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	234	Ladin	Alpen			0.35								arid	carb.
991409	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	234	Ladin	Alpen			0.26				0.03		0.18	0.87	arid	carb.
991410	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	234	Ladin	Alpen			0.29								arid	carb.
991411	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	233	Ladin	Alpen			0.29								arid	carb.
991412	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	233	O-Ladin	Alpen				6	19						arid	carb.
991413	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	233	O-Ladin	Alpen				5	19		0.02		0.26	0.95	arid	carb.
991414	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	232	O-Ladin	Alpen			0.33	2	7						arid	carb.
991415	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	232	O-Ladin	Alpen			0.65								arid	carb.
991416	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	232	O-Ladin	Alpen			0.57	4	17						arid	carb.
991417	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	231	O-Ladin	Alpen			0.24	4	14						arid	carb.
991418	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	231	O-Ladin	Alpen			0.39					0.01	0.13	0.92	arid	carb.
991419	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	231	O-Ladin	Alpen			0.45					0.05	0.20	0.84	arid	carb.
991420	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	231	O-Ladin	Alpen				0	0			0.05	0.19	0.83	arid	carb.
991421	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	230	O-Ladin	Alpen			0.72		0						arid	carb.
991422	Mte S. Giorgio Grenzbitumen	230	O-Ladin	Alpen					0						arid	carb.
991518	Vajont-Schlucht	195	Lias	Alpen			0.67	31	65			0.08	0.19	0.73		
991519	Vajont-Schlucht	195	Lias	Alpen			0.68	28	67			0.10	0.27	0.78		
991520	Posidonienschiefer	195	Lias epsilon	Deutschland			0.72	36	81			0.05	0.54	0.95	arid	shale
991521	Posidonienschiefer	195	Lias epsilon	Deutschland			0.68	34	59			0.08	0.54	0.93	arid	shale
992049	Huangjing-Fm	335	U-Karbon	Gulin	31	29	41	20	67	33		0.00	0.26	1.00	tropic.	carb.
992156	Kohlenkalk	344	?/Visé 1a/b	Frankenwald	31	29	41	16	44	37		0.16	0.34	0.72	trop.	carb.
992378	La Cuera Limestones	306	Moscovian	N-Spanien	33	25	42	0.59	18	51	39	0.12	0.27	0.74	trop-wa	carb.
992379	Tanes	306	Moscovian	N-Spanien					0	0	0				trop-wa	carb.
992479	Kattensteppen, Sauerland	379	Frasne	Sauerland					0	0	0				arid	carb.
992480	Hamar Laghdad, Marokko	395	Frasne	Marokko	37	33	30	1.08	21	60	52	0.29	0.35	0.57	temp.	carb.
992482	Shopeng-S-China	395	Ems	Süchina	23	44	33	1.37	16	49	47	0.77	0.53	0.25	arid	carb.
992484	Ferques, N-Frankreich	380	Frasne	N-Frankreich					0	0	0				arid	carb.
992485	Keilwasserkalk	374	Famenne	Harz	33	27	40	0.68	18	59	40	0.25	0.38	0.65	arid	carb.
992488	Sinai, Ägypten	350	Tourmal	Ägypten					0	0	0				arid	carb.
992493	Wuliqiao S-China	380	Frasne	S-China					0	0	0				trop.	carb.
992494	Shuipeng	395	Ems	Süchina					0	0	0				arid	carb.
992495	Beilin, Guangxi, S-China	395	Ems	Süchina					39	73	73	0.93	0.65	0.12	arid	carb.

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	$C_{27} \beta/\beta$ %	$C_{28} \beta/\beta$ %	$C_{29} \beta/\beta$ %	C_{29} / C_{28}	C_{29} / C_{27}	%TADS	TADS/T ADS+C 4MeTS %	TADS/2 +3-Me-TAS %	$\delta^{13}C_{Toc}$	Chell+/Chell+Hop	Sterane/Ster+Hop	Ster/Ster+C heil.	Paläo-klima	Litho
992496	Ginsterberg, Ahrdorf	388	Eifel	Eifel						29	71	54					arid	carb.
992506	Afghanistan	380	Frasne	Afghanistan						27	66	67		0.92	0.42	0.06	arid	carb.
992510	Belgien	356	Tournai	Belgien	35	32	33	0.97		38	74	74					trop.	carb.
992511	Belgien	352	Tournai	Belgien						0	0	0					trop.	carb.
992512	Belgien	348	Tournai	Belgien	37	30	34	0.87		30	69	60		0.27	0.25	0.47	trop.	carb.
992513	Rügen	346	Tournai	Rügen						28	60	65					trop.	carb.
992514	Rügen	348	Tournai	Rügen	42	24	34	0.70		0	0	0					trop.	carb.
992515	Rügen	350	Tournai	Rügen						27	63	45					trop.	carb.
992516	Rügen	352	Tournai	Rügen	35	11	54	0.20		0	0	0					trop.	carb.
992517	Rügen	340	Visé	Rügen	36	15	49	0.31		0	0	0					trop.	carb.
992518	Rügen	337	Visé	Rügen	36	20	44	0.44		0	0	0					trop.	carb.
992519	Rügen	333	Visé	Rügen						0	0	0					trop.	carb.
992520	Rügen	330	Visé	Rügen						0	0	0					trop.	carb.
992521	Belgien	330	Visé	Belgien						30	69	61					trop.	carb.
992522	Belgien	328	Visé	Belgien						30	69	61					trop.	carb.
992523	Donez-Becken	326	Serpukhovian	Donez-B.						0	0	0					arid	carb.
992524	Donez-Becken	326	Serpukhovian	Donez-B.						31	71	69					arid	carb.
992525	Donez-Becken	315	Bashkiran	Donez-B.						32	72	70					trop.	carb.
992526	Donez-Becken	313	Bashkiran	Donez-B.						18	50	41					trop.	carb.
992527	S-Ural	320	Bashkiran	S-Ural						30	72	65					arid	carb.
992528	S-Ural	319	Bashkiran	S-Ural	33	30	37	0.80		32	69	66		0.12	0.13	0.53	arid	carb.
992529	S-Ural	317	Bashkiran	S-Ural	32	30	38	0.79		27	71	49					arid	carb.
992530	S-Ural	315	Bashkiran	S-Ural	36	25	40	0.62		25	69	56					arid	carb.
992531	S-Ural	313	Bashkiran	S-Ural	36	29	35	0.83		16	52	37		0.11	0.09	0.44	arid	carb.
992532	S-Ural	312	Moskovan	S-Ural	36	24	40	0.60		0	0	0		0.17	0.08	0.31	arid	carb.
992533	S-Ural	359	Fammene	S-Ural	31	29	40	0.71		0	0	0		0.05	0.29	0.89	trop.	carb.
992534	S-Ural	357	Tournai	S-Ural	31	29	40	0.72		0	0	0		0.03	0.28	0.93	arid	carb.
992535	S-Ural	355	Tournai	S-Ural													arid	carb.
992536	S-Ural	354	Tournai	S-Ural	36	32	32	1.02		0	0	0		0.11	0.23	0.71	arid	carb.
992537	S-Ural	350	Tournai	S-Ural	32	29	40	0.72		0	0	0		0.03	0.35	0.95	arid	carb.
992538	S-Ural	349	Tournai	S-Ural						0	0	0		0.34	0.28	0.43	arid	carb.
992539	Österreich	291	Unterperm	Österreich						24	78	75		0.61	0.00	0.00	trop.	carb.
992540	Österreich	291	Unterperm	Österreich	43	22	34	0.65		0	0	0		0.29	0.22	0.40	trop.	carb.
992541	Iran	258	Oberperm	Iran						0	0	0		0.19	0.26	0.60	trop.	carb.
992834	Kliefier Schichten	395	Ems	Eifel	46	26	28	0.94						0.53	0.32	0.29	trop.	sand
992835	Obere Wohnner Schichten	391	Eifel	Eifel	44	18	39	0.45						0.27	0.18	0.38	trop.	carb.

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C_{27} ppb %	C_{28} ppb %	C_{29} ppb %	C_{29} ppb %	C_{29}/C_{27} %	%TADS	TADS/T ADS+C 29- 4MeTS %	TADS/2 +3-Me- TAS %	$\delta^{13}C_{TOC}$	Chell/ Chell+ Hop	Sterane/St er+Hop	Ster/S ter+C heil.	Paläo- klima	Litho
994545	Iberg, Harz	380	Frasne	Harz														carb.
994589	Muncie Creek	303	Pennsylvanian	Cincinnati	43	21	36	0.58						0.87	0.38	0.23		shale
994590	Muncie Creek	303	Pennsylvanian	Cincinnati	41	23	36	0.63						0.37	0.07	0.11		shale
994591	Muncie Creek	303	Pennsylvanian	Cincinnati	46	20	35	0.56						0.74	0.21	0.09		shale
994592	Muncie Creek	303	Pennsylvanian	Cincinnati	43	19	37	0.52						0.43	0.48	0.55		shale
994607	Hushpuckney	305	Pennsylvanian	Cincinnati	42	25	33	0.75						0.55	0.31	0.26		shale
994608	Hushpuckney	305	Pennsylvanian	Cincinnati	38	26	36	0.72						0.36	0.29	0.42		shale
994609	Hushpuckney	305	Pennsylvanian	Cincinnati	40	24	36	0.67						0.37	0.26	0.37		shale
994610	Hushpuckney	305	Pennsylvanian	Cincinnati	38	21	41	0.53						0.32	0.32	0.50		shale
994622	Stark	304	Pennsylvanian	Cincinnati	51	24	24	1.00						0.80	0.49	0.20		shale
994624	Stark	304	Pennsylvanian	Cincinnati	40	27	33	0.82						0.39	0.26	0.35		shale
994625	Stark	304	Pennsylvanian	Cincinnati	44	23	33	0.70						0.46	0.25	0.28		shale
994626	Stark	304	Pennsylvanian	Cincinnati	38	24	38	0.64						0.28	0.26	0.48		shale
994632	upper Bakken	356	Tournai	Cincinnati														shale
994633	upper Bakken	356	Tournai	Cincinnati	41	24	35	0.70						0.15	0.32	0.73		shale
994636	upper Bakken	356	Tournai	Cincinnati	42	24	34	0.69						0.21	0.36	0.69		shale
994640	upper Bakken	357	Tournai	Cincinnati	47	20	33	0.58						0.19	0.52	0.82		shale
994643	upper Bakken	357	Tournai	Cincinnati	42	20	38	0.53						0.21	0.47	0.77		shale
994646	upper Bakken	357	Tournai	Cincinnati	45	18	37	0.48						0.16	0.40	0.78		shale
994647	lower Bakken	364	Famenne	Cincinnati	43	19	39	0.49						0.07	0.33	0.87		shale
994651	lower Bakken	365	Famenne	Cincinnati	36	25	39	0.63						0.09	0.42	0.88		shale
994654	lower Bakken	360	Famenne	Cincinnati	40	22	38	0.59						0.13	0.54	0.89		shale
994658	lower Bakken	370	Famenne	Cincinnati	42	23	35	0.65						0.25	0.68	0.86		shale
994661	lower Bakken	373	Famenne	Cincinnati	37	20	43	0.47						0.21	0.55	0.82		shale
994798	Pierensberg-Horizont 1	388	Eifel/Givet	Eifel	33	27	40	0.63						0.23	0.19	0.44		carb.
994799	Pierensberg-Horizont 2	388	Eifel/Givet	Eifel	35	18	47	0.41						0.26	0.26	0.49		carb.
994800	Pierensberg-Horizont 3	388	Eifel/Givet	Eifel	38	18	44	0.43						0.34	0.26	0.40		carb.
994801	Dahlemer Horizont kalkig	387	Eifel/Givet	Eifel	42	25	32	0.75						0.26	0.10	0.25		carb.
994802	Dahlemer Horizont tonig	387	Eifel/Givet	Eifel	32	24	44	0.61						0.08	0.03	0.25		marl
994803	Lauch-Schichten	392	Ems/Eifel	Eifel	40	27	33	0.88						0.29	0.13	0.27		carb.
994804	Heisdorf-Schichten	394	Ems/Eifel	Eifel	37	36	27	1.04						0.47	0.21	0.23		carb.
994810	Frasne, Typuslokalität	377	Frasne	Coumiac	31	29	41	0.70										carb.
994811	Famenne, Typuslokalität	365	Famenne	Coumiac														carb.
994835	Borden Fm.	356	Tournai	Appalachian B.	44	23	32	0.72						0.11	0.19	0.66		shale
994836	Borden Fm.	357	Tournai	Appalachian B.	49	23	28	0.81						0.13	0.15	0.54		shale
994837	Borden Fm.	357	Tournai	Appalachian B.	37	25	38	0.66						0.09	0.18	0.69		shale

Proben-Nr	Name	approx. Alter ma Menning	Stufe	geogr. Herkunft	C ₂₇ ββ %	C ₂₈ ββ %	C ₂₉ ββ %	C ₂₉ /C ₂₈	%TADS	TADS/IT ADS+C 29-4MeTS %	TADS/2 +3-Me-TAS %	δ ¹³ C _{TOC}	Cheil/ Cheil+ Hop	Sterane/Ster+C heil.	Paläo-klima	Litho
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	38	14	47	0.30								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	35	15	50	0.30								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	34	14	53	0.26								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	35	12	53	0.23								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	34	14	52	0.27								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	35	15	51	0.29								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	33	15	52	0.29								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	34	16	51	0.31								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	41	16	42	0.38								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	38	16	46	0.35								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	32	16	53	0.30								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	36	13	50	0.26								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	36	16	48	0.33								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	33	15	52	0.29								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	34	14	53	0.26								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	37	15	48	0.31								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	35	16	49	0.33								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	37	17	46	0.37								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	36	16	48	0.33								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	38	17	45	0.38								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	41	16	43	0.37								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	45	17	38	0.45								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	39	15	47	0.32								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	37	15	48	0.31								
Li 1999	Rainbow-Shekkilie-Zama-oils	388	Mitteldevon	NW-Alberta	41	15	44	0.34								
Li 2001	Yeoman	455	Ober-Ord.	Williston Basin	31	16	53	0.30								
Li 2001	Yeoman	455	Ober-Ord.	Williston Basin	27	13	60	0.22								
Li 2001	Deadwood	520	Kambrium	Williston Basin	19	29	52	0.56								
Li 2001	Deadwood	520	Kambrium	Williston Basin	20	28	52	0.54								

rot gekennzeichnet: αα-Sterane

Lebenslauf

Name Petra Eempt
Geburtsdatum 20.05.1965
Geburtsort in Bedburg

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

Schule 1971 – 1975 Albertus-Magnus Schule Mödrath, Grundschule Reifferscheid
1975 – 1981 Hauptschule Hellenthal
1981 – 1984 Clara-Fey-Gymnasium (Abitur)

Universität WS 1984/85 Chemie, Universität zu Köln
WS 1990/91 Geologie, Universität zu Köln
WS 1992/93 Diplom-Vorprüfung in Geologie

WS 1997/1998 Diplom in Geologie/Paläontologie
Diplomkartierung: Die Blankenheimer Mulde bei Baasem, Eifel
Diplomarbeit: „Rasterelektronenmikroskopie der Schalenmerkmale von *Brachicythere sphenoides* REUSS 1854 aus der Typuslokalität im Becken von Gosau und einer Art von *Horrificiella*“

WS99-SS03 Promotion (Geologie) an der Universität zu Köln

**Praktika/
Arbeit** 01.05.1993 – 31.12.1993 Studentische Hilfskraft (Geophysik)
01.01.1994 – 31.03.1996 Studentische Hilfskraft (Organische Geochemie)

Erklärung:

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen - , die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelgall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Disseration ist von PD. Dr. L. Schwark betreut worden.

(Petra Empt)