

**Geochemie von Rudistenschalen – Beiträge zur Meerwasserchemie  
(Sr/Ca, Mg/Ca,  $\delta^{13}\text{C}$ ) und Paläoklima der Kreide**



**Dissertation**  
zur Erlangung des Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**  
der Fakultät für Geowissenschaften  
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von  
**Markus Rauch**  
aus Sundern (Sauerland)

**Bochum,**  
**April 2005**

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	4
Abstract.....	5
1. Einleitung.....	7
1.1 Klimageschichte.....	7
1.2 Meerwasserchemie.....	13
1.2.1 Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers.....	14
1.2.2 Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers.....	20
1.3 Paläobiologie und Ökologie der Rudisten.....	21
1.4 Ziele.....	28
2. Probenmaterial.....	30
3. Methoden.....	34
3.1 Präparation der Proben.....	34
3.2 Probennahme.....	34
3.3 Spurenelementmessung mit der ICP-AES.....	35
3.4 Messungen der Isotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) mit der Gasbench.....	37
4. Ergebnisse.....	39
4.1 Sklerochronologische Profile.....	39
4.2 Einzelproben.....	84
4.3 Spurenelementkonzentrationen im Verlauf der Kreide.....	84
5. Diskussion.....	88
5.1 Erhaltungspotential des biogenen niedrig-Mg Kalzits.....	88
5.2 Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers.....	95
5.3 Entwicklung der Sr/Ca-Konzentration des Kreide-Meerwassers.....	105
5.3.1 Rekonstruktion des Sr/Ca-Verhältnisses.....	105
5.3.2 Gründe für die Veränderungen des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser.....	106
5.4 Kohlenstoffisotopie ( $\delta^{13}\text{C}$ ).....	110
5.5 Sauerstoffisotopie ( $\delta^{18}\text{O}$ ).....	116
5.5.1 Metabolismus und Wachstumsraten der Rudisten.....	116

5.5.2 Paläoklimatische Aspekte.....	120
6.Zusammenfassung.....	126
7.Literatur.....	129
8.Anhang.....	140
Danksagung.....	196
Lebenslauf.....	197
Erklärung.....	198

### **Kurzfassung**

Schalen von 38 Rudisten aus dem Barreme bis Maastricht wurden beprobt und hinsichtlich der Spurenelemente (Mg, Sr, Fe, Mn) und stabilen Isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) analysiert. Niedrige Fe und Mn-Konzentrationen sowie fibrös-prismatische Mikrostrukturen dokumentieren die hervorragende Erhaltung der Schalen.

Das Sr/Ca-Verhältnis des Kreide-Meerwassers konnte aus den Sr-Konzentrationen der Schalen rekonstruiert werden. Die ermittelten Daten schlossen eine Lücke in der phanerozoischen Sr/Ca-Kurve des Meerwassers (STEUBER & VEIZER, 2002) und zeigen einen Anstieg von ca. 9 mmol/mol vom Barreme auf 13 mmol/mol im Campan. Dadurch konnte die These von STEUBER & VEIZER (2002), daß auch der Wechsel von aragonitdominierter zu kalzitdominierter Karbonatsedimentation die beobachteten Veränderungen der Meerwasserchemie während der Kreide ermöglicht, zusätzlich untermauert werden.

Die negative Korrelation von Mg und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in den Rudistenschalen zeigt eine Übereinstimmung mit den Verteilungsmustern rezenter kalzitischer Molluskenschalen. Die Mg-Konzentrationen in den Rudistenschalen liegen deutlich niedriger als in denen rezenter Muscheln, während die Steigungen der Regressionsgeraden der Mg- $\delta^{18}\text{O}$  Verteilungen annähernd gleich sind. Ausgehend von der Annahme, daß die Mg-Konzentrationen der Schalen linear abhängig vom Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers sind, konnte so das Mg/Ca-Verhältnis des Kreide-Meerwassers rekonstruiert werden. Die Ergebnisse zeigen einen Anstieg vom Barreme (Mg/Ca-Verhältnis von etwa 1) in das Campan (Mg/Ca  $\sim$ 3) und damit große Übereinstimmung mit geochemischen Modellberechnungen (STANLEY & HARDIE, 1998), experimentellen Daten aus Fluideinschlüssen von Haliten (u.a. LOWENSTEIN et al., 2001) und aus fossilen Echinodermen-Karbonaten (DICKSON, 2002).

Die  $\delta^{13}\text{C}$  -Werte der Schalen zeigen keine signifikante Korrelation mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Außerdem sind innerhalb der sklerochronologischen Profile nur sehr geringe Schwankungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu beobachten. Daher kann davon ausgegangen werden, daß metabolische Effekte beim Einbau des Kohlenstoffs in den Schalenkalzit nur eine untergeordnete Rolle spielten und die Variationen des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in den Schalen der Rudisten eine Veränderung der Kohlenstoffisotopie des Kreide-Meerwassers reflektieren. Verglichen mit den Daten anderer Bearbeiter (WEISSERT et al., 1998; VOIGT, 2000; JARVIS et al., 2002) fügen sich die vorliegenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gut in die bekannten Säkularvariationen ein.

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Schalen eignen sich hervorragend zur Ermittlung der Paläotemperaturen des Kreide-Meerwassers. Es konnte gezeigt werden, daß im Verlauf des Barreme/Apt die

Durchschnittstemperaturen sanken (von bis zu 28°C auf unter 25°C), danach bis zur Grenze Turon/Coniac (bis 30°C) anstiegen und bis in das Campan wieder zurückgingen (etwa 20°C). Die jährlichen Temperaturschwankungen verringerten sich im Verlauf der Kreide kontinuierlich, was als Hinweis auf eine globale Klimaerwärmung interpretiert werden kann. Durch die enge Beprobung konnten bei einigen Schalen die jährlichen Wachstumsraten der Rudisten ermittelt werden. Hier zeigte sich, daß sie bei den verschiedenen Familien, in Adaption an den jeweiligen Lebensraum, deutliche Unterschiede aufwiesen, und die jährlichen Wachstumsraten von 1,2 bis 7,6 cm variierten.

### **Abstract**

The shells of 38 rudist bivalves, ranging in age from the Barremian to the Maastrichtian were analysed with respect to element concentrations (Mg, Sr, Fe, Mn) and stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ). Very low Fe and Mn concentrations as well as the fibrous prismatic ultrastructure of the shells indicate very good preservation.

The Sr/Ca ratio of Cretaceous seawater was calculated from the Sr concentrations of the shells. The results close a gap in the Sr/Ca seawater curve for the Phanerozoic (STEUBER & VEIZER, 2002) and show an increase from c. 9 mmol/mol for the Barremian to 13 mmol/mol for Campanian time. Therefore it was possible to underline the hypothesis of STEUBER & VEIZER (2002) that the change from aragonite-dominated to calcite-dominated carbonate sedimentation is important for variations in the seawater Sr/Ca ratio.

Mg concentrations and  $\delta^{18}\text{O}$  values show a negative correlation, which is in good agreement with modern calcitic shells of bivalves. The rudist shells show significant lower Mg concentrations than shells of modern bivalves but the slopes of the Mg- $\delta^{18}\text{O}$  regressions of data of Cretaceous samples are similar to those of modern bivalves. Assuming that Mg concentrations in the shells are linear dependent on the Mg/Ca ratio of seawater it was possible to reconstruct the Mg/Ca ratios of Cretaceous seawater. Results show a rise of the Mg/Ca ratio from the Barremian (Mg/Ca ratio of c. 1) to the Campanian (Mg/Ca ratio ~3), which is in good agreement with previous model predictions (STANLEY & HARDIE, 1998), experimental results from fluid inclusions in halite (e.g. LOWENSTEIN et al., 2001) and data from carbonates of fossil echinoderms (DICKSON, 2002).

The  $\delta^{13}\text{C}$  values of the shells show no significant correlation with the  $\delta^{18}\text{O}$  values, and the intra-shell variations in  $\delta^{13}\text{C}$  are very small. Therefore it can be assumed that metabolic effects have played a minor role during the incorporation of carbon into the shells, and that  $\delta^{13}\text{C}$  variations in the rudist shells reflect changes in the seawater carbon isotopic composition. These data are in good

agreement with previous results (WEISSERT et al., 1998; VOIGT, 2000; JARVIS et al., 2002) and the established secular variations.

The  $\delta^{18}\text{O}$  values were used to reconstruct palaeotemperatures of Cretaceous seawater. After a Barremian-Aptian decrease in mean annual seawater temperatures (from 28°C to less than 25°C) there was a rise with maximum values at the Turonian/Coniacian boundary (up to 30°C), followed by a decrease until the Campanian (c. 20°C). Intra-annual temperature variations decreased during the Cretaceous, which is interpreted as an indication for global warming. The high-resolution sampling of the shells made it possible to determine annual growth rates of some rudist bivalves. In dependence on the adaptation to a distinct habitat, the results showed significant variations in growth rates for the different families ranging from 1,2 to 7,6 cm/year.

# 1. Einleitung

## 1.1 Klimageschichte

Die Kreide ist im allgemeinen als eine Periode mit gleichbleibend warmem Klima bekannt (u.a. FRAKES, 1979). Im Laufe der jüngeren Vergangenheit ist dieses Bild jedoch zunehmend revidiert und differenziert worden. So sind für das Valangin und das Apt auch kühlere Phasen dokumentiert worden (DE LURIO & FRAKES, 1999; DITCHFIELD et al., 1994; KEMPER, 1987; PODLAHA et al., 1998; PRICE, 1999; VAN DE SCHOOTBRUGGE et al., 2000). Hierbei kam es offensichtlich auch zu Vereisungen der Polregionen, worauf Diamiktite und dropstones hindeuten. Auch Glendonite, CaCO<sub>3</sub>-Mineralphasen, die im Kaltwassermilieu gebildet werden, konnten für die Unterkreide der südlichen und nördlichen Hemisphäre nachgewiesen werden (DE LURIO & FRAKES, 1999). Generell kann die Kreide im Vergleich zum heutigen Klima jedoch nach wie vor als ein warmer Klimaabschnitt mit kühleren Phasen angesehen werden. Verschiedene Untersuchungen (Modellrechnungen, geochemische Daten) haben gezeigt, daß das Kreide-Klima einen breiten subtropischen Gürtel mit relativ hohen Temperaturen aufwies und die Klimagegensätze zu den hohen Breiten geringer ausgeprägt waren als heute. Besonders gilt dies für die oberste Unterkreide und die Oberkreide (Alb-Campan). Für das allgemein warme Klima werden verschiedene Begründungen geliefert, besonders häufig hierbei die während der Kreide deutlich höheren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atmosphäre (CALDEIRA & RAMPINO, 1991; KAIHO & SAITO, 1994; KUYPERS et al., 1999). Ein weiterer wichtiger Beitrag zu den Klimamodellen ist die Berücksichtigung der Tektonik und damit die paläogeographischen Verhältnisse. Die Orographie führte zu veränderten Strömungsverhältnissen der Windzirkulationen (ZACHOS et al., 1994; BUSH & PHILANDER, 1997) und damit auch zur Verschiebung der Zonen, in denen der jährliche Monsun auftrat (BUSH & PHILANDER, 1997). Außerdem wurden durch das Vorhandensein eines zirkumglobalen Ozeansystems Meeresströmungen generiert, die zu einer Verschiebung des tropischen Klimagürtels von 10-15° zu höheren Breiten hin sorgten (BUSH & PHILANDER, 1997). Durch erhöhte atmosphärische Zirkulation mit bis zu 10 % höheren Niederschlägen (BUSH & PHILANDER, 1997; NORRIS et al., 2002) konnte ein verstärkter Wärmetransport in Richtung höherer Breiten auch dort erhöhte Durchschnittstemperaturen bringen, welche Eisbildung und Vergletscherung in größerem Maße verhinderten (SELLWOOD et al., 1994; BUSH & PHILANDER, 1997). Die tropischen Bereiche konnten durch diesen Transport allerdings auch etwas Abkühlen (ZACHOS et al., 1994).

Warme Klimaphasen werden im allgemeinen mit teilweise stark erhöhten atmosphärischen CO<sub>2</sub> Partialdrücken (pCO<sub>2</sub>) begründet. Für die Kreide gibt es verschiedene Angaben zum pCO<sub>2</sub>; hier sollen beispielhaft nur drei Modelle genannt werden. CALDEIRA & RAMPINO (1991) gehen von einem maximalen pCO<sub>2</sub> aus, der zwischen 1052 und 4189 ppm liegt (zum Vergleich: der heutige Wert liegt bei etwa 370 ppm). Der Grund für die große Schwankungsbreite in ihren Werten liegt in der Abhängigkeit des pCO<sub>2</sub> von der Verwitterungsrate. Bei KERR (1998) wird ein Rahmen von 900-5400 ppm für den atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalt angegeben. Das Modell von WALLMANN (2001) zeigt niedrigsten CO<sub>2</sub>-Werte und auch die geringsten Schwankungen (ca. 400 bis 1400 ppm). Alle Modelle haben zwar große Variationen, sie zeigen allerdings auch, daß der pCO<sub>2</sub> in der Kreide mehr als dreimal so hoch lag, als es heute der Fall ist. Die Frage ob, und wenn ja, wie stark das atmosphärische CO<sub>2</sub> zur Erderwärmung beiträgt und beigetragen hat, ist an anderer Stelle ausführlich und kontrovers diskutiert worden und wird nach wie vor diskutiert (u.a. VEIZER et al., 2000; SHAVIV, 2002; HASSELMANN et al., 2003; SHAVIV & VEIZER, 2003). Es ist allerdings unbestritten, daß in Zeiten von „Treibhausklimaten“ der pCO<sub>2</sub> deutlich erhöht ist.

Unterschiedliche Raten der kosmischen Strahlung (galactic cosmic radiation, GCR) werden seit Kurzem als einer der Hauptgründe für globale Klimaänderungen postuliert (SHAVIV, 2002). Verstärkte Flüsse der GCR erhöhen die Wolkenbildung in niedrigen Höhen und führen so zu einer Abkühlung der Erdoberfläche. So lassen sich die teilweise widersprüchlichen Daten rekonstruierter Paläotemperaturen (VEIZER et al., 2000) und pCO<sub>2</sub>-Werte aus Modellrechnungen erklären (u.a. WALLMANN, 2001), da es bei den GCR-Raten und den globalen Temperaturverläufen eine deutliche negative Korrelation gibt (SHAVIV & VEIZER, 2003). Die kühleren Globalklimate der Unterkreide sind daher teilweise auf erhöhte GCR-Flüsse zurückzuführen. Daß nicht weitreichendere Vereisungen stattgefunden haben, liegt an dem hohen CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre, der die Abkühlung abschwächte (WALLMANN, 2004). Weiterhin zeigen Modellberechnungen von WALLMANN (2004) eine gute Übereinstimmung zwischen GCR-Flußrate und dem globalen Treibhausklima besonders während der Mittelkreide.

Als Quelle für die erhöhten CO<sub>2</sub>-Gehalte der Atmosphäre wird von vielen Autoren eine verstärkte vulkanische Aktivität ausgemacht. Tatsächlich kam es im Laufe der Kreide zu einem deutlichen Anstieg der Ozeanbodenproduktion. Zu Beginn des Apt (125 Ma) stieg die Produktion rapide an (> 35\*10<sup>6</sup> km<sup>3</sup>/Ma) und schwächte sich danach, allerdings auf hohem Niveau, etwas ab. Erst im Campan (80 Ma) sank die Rate wieder auf den Stand der frühen Unterkreide ab (LARSON, 1991a,b). Einhergehend mit den hohen Ozeanboden-Neubildungsraten kam es zu einem globalen

Meeresspiegelanstieg (LARSON, 1991a; LITHGOW-BERTELLONI et al., 1993; HARDIE, 1996), sowie zu einem erhöhten Eintrag vulkanischer Gase ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) in die Atmosphäre, welche zur Temperaturerhöhung beitragen. Allerdings wird auch die Meinung vertreten, daß die Rate der Ozeanboden-Neubildung während der letzten 180 Ma mit durchschnittlich  $3,4 \text{ km}^2/\text{yr}$  nahezu konstant geblieben ist (ROWLEY, 2002). Dies hätte zur Folge, daß die Veränderungen in Atmosphäre und im Meerwasser durch andere Effekte hätten gesteuert werden müssen.

Ein geringerer Grad silikatischer Verwitterung, durch die  $\text{CO}_2$  gebunden wird, kann ebenfalls zu höheren atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Gehalten führen. Um meßbare Auswirkungen auf die  $\text{CO}_2$ -Konzentration der Atmosphäre zu erreichen, sind große Orogene mit hohen Raten silikatischer Verwitterung nötig. Für die Kreide gilt jedoch, daß Orogenesen in der erforderlichen Größenordnung nicht auftraten – weder qualitativ noch quantitativ. Die Verwitterung von Vulkaniten kann ebenfalls zur Absenkung des atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Gehalts führen (WALLMANN, 2001). Allerdings zeigen die Kurvenverläufe von vulkanischer Aktivität und  $\text{CO}_2$ -Gehalten in den Modellrechnungen (WALLMANN, 2004) keinen signifikanten Zusammenhang für die Kreide.

Zur Klimarekonstruktion werden verschiedene Proxies verwendet. Zu Temperaturabschätzungen für das Känozoikum werden besonders Mg/Ca-Verhältnisse (ELDERFIELD & GANSEN, 2000; IVANY et al., 2003) genutzt, für der Kreide Sauerstoffisotopen-Verhältnisse kalkiger Organismen und mariner Kalksteine (u. a. STEUBER, 1996, 1999; PODLAHA et al., 1998; STOLL & SCHRAG, 2000). Die Spurenelement-Verhältnisse kommen als Temperaturproxies bei Foraminiferen zur Anwendung, allerdings ist es nötig, gattungsspezifische Vitaleffekte abzuschätzen, was oft problematisch sein kann (LEAR et al., 2003). Ein weiteres Proxy ist die  $\text{TEX}_{86}$ -Methode (SCHOUTEN et al., 2000, 2003), bei der die Zusammensetzung von Membranlipiden Auskunft über die Meerestemperatur geben kann. Der Vorteil dieser Methode ist, daß das Material aus organikreichen Sedimenten stammt und so Ergebnisse aus Karbonatproben gut ergänzen kann.

Die Isotopie des Sauerstoffs wird oft als Werkzeug für die Ermittlung von Paläotemperaturen genutzt. Probleme bei der Interpretation von  $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen entstehen einerseits aus der Tatsache, daß diagenetische Überprägungen des Probenmaterials oft nur schwer abschätzbar sind, und andererseits aus dem Problem, die Sauerstoffisotopie des Paläomeerwassers korrekt einzugrenzen.

Ergänzend zu den geochemischen Klimaproxies werden auch paläontologische (HUBER, 1998) und paläobotanische Indikatoren (NORRIS et al., 2002) eingesetzt.

Die Klimarekonstruktion der Kreide kann demnach mit verschiedenen Hilfsmitteln erfolgen, hierzu gehören paläontologische und paläobotanische Aspekte ebenso wie Modellierungen und die Geochemie. Daher unterscheiden sich die einzelnen Ansätze sowohl in den Zeitintervallen die sie abdecken, wie auch in den Aussagen, die sie machen, zum Teil erheblich. Ausgehend von Rekonstruktionen des oberflächennahen Wassers der Ozeane sind mehrfache Temperaturschwankungen im Verlauf der Kreide dokumentiert. Die Unterkreide ist der etwas kühlere Abschnitt, allerdings sind die Angaben der Autoren teilweise auch hier widersprüchlich. Für das Früh- und Mittelvalangin sind Temperaturen von 15°C dokumentiert (VAN DE SCHOOTBRUGGE et al., 2000), Daten von Belemniten aus der frühen Unterkreide zeigen Temperaturen von 10°C im Hauterive (PODLAHA et al., 1998) bzw. 11°C im späten Valangin und frühen Hauterive (VAN DE SCHOOTBRUGGE et al., 2000). Im Barreme/Apt liegen die Temperaturen etwas höher (13°C, PODLAHA et al., 1998). CLARKE & JENKYNS (1999) dokumentieren eine signifikante Erwärmung vom Apt in das Alb, während andere Autoren für den Zeitraum vom späten Jura bis in das Alb eine Abkühlung rekonstruieren, mit geringen Vergletscherungen im Apt/Alb (DITCHFIELD et al., 1994). Temperaturrekonstruktionen des Meerwassers in hohen Breiten lassen Temperaturen nahe 0°C für das Apt vermuten (DE LURIO & FRAKES, 1999). Kühle Temperaturen im Alb in hohen Breiten (PIRRIE et al., 1995) wie auch im subtropischen Bereich (17°C, HUBER et al., 1995) zeigen ein uneinheitliches Bild, da für das Alb teilweise auch höhere Temperaturen genannt werden (CLARKE & JENKYNS, 1999; POULSEN et al., 2003).

Die meisten Angaben zu Meerwassertemperaturen und zum Klima finden sich für den Bereich der Mittelkreide (Apt-Turon). Sie sind allerdings teilweise zeitlich ungenau (POULSEN, 2003; SST>33°C vom Apt-Turon). HAUPT & SEIDOV (2001) geben als Zeitintervall zwar ebenso ungenau die Mittelkreide an, allerdings differenzieren sie in Abhängigkeit verschiedener Breiten die Temperaturzonierung. Ihre rekonstruierte Meerwassertemperatur liegt im nördlichen subpolaren Bereich bei 6°C, im südlichen subpolaren Bereich bei 12°C. Für äquatoriale Breiten wurde eine Temperatur von 28°C rekonstruiert, für den tropischen Bereich (10-15°N, S) eine Oberflächentemperatur des Meerwassers von etwa 31°C. Die hohen Temperaturen spiegeln sich auch im milden Klima der hohen Breiten wider; so sind Laubbäume auf 82°N dokumentiert, was die Abwesenheit von Permafrostboden in diesen Regionen beweist (HUBER, 1998). Außerdem sind fossile Krokodile im Cenoman des arktischen Kanada (72°N) und fossile Brotfrucht bäume in Grönland gefunden worden (NORRIS et al., 2002). Das Klimaoptimum in der Kreide wird übereinstimmend für den Bereich des Cenoman und Turon dokumentiert, ein Zeitpunkt mit

weltweit auftretenden Anoxia (OAE), die durch den geringen Sauerstoffgehalt der warmen Ozeane ausgelöst wurden. OAE (oceanic anoxic event) ist eine Zeit mit weitverbreitet auftretenden ozeanischen Anoxia, in deren Folge es zu stark erhöhter Schwarzschiefersedimentation kommt und auch deutliche Faunenschnitte auftreten können. Die OAE werden auch als ein wichtiger Faktor für die Beeinflussung der Klimaentwicklung gesehen (KERR, 1998; CLARKE & JENKYN, 1999), in deren Folge durch den massiven Entzug von Kohlenstoff die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atmosphäre sanken und es zu globaler Abkühlung kam.

Die meisten Temperaturangaben beziehen sich auf oberflächennahes Meerwasser der tropischen bis subtropischen Breiten, sie liegen alle zwischen 30 bis 36°C für das Cenoman und Turon (KOLODNY & RAAB, 1988; HUBER et al., 1995; WILSON et al., 2002; NORRIS et al., 2003; SCHOUTEN et al., 2003). Allerdings sind für diesen Zeitabschnitt ebenso kühlere Phasen dokumentiert (STOLL & SCHRAG, 2000). Paläotemperaturen höherer Breiten sind für diesen Zeitabschnitt sehr selten, allerdings liegen diese, mit 18-20°C für arktische Sommer (Turon bis Coniac) und Meerwassertemperaturen im frühen Turon von über 30°C bei 59° südlicher Breite, sehr hoch (HUBER, 1998). Der weitere Temperaturverlauf des oberflächennahen Meerwassers in der Oberkreide ist durch mehrfache Schwankungen gekennzeichnet. Dem Klimaoptimum im Turon folgt ein drastischer Temperaturwechsel bis in das frühe Coniac (CLARKE & JENKYN, 1999), allerdings sind die Temperaturen mit 28°C in niedrigen Breiten (KOLODNY & RAAB, 1988) immer noch sehr hoch. Die Klimaentwicklung für das Coniac und Santon bis in das frühe Campan zeigt eine erneute Erwärmung (KOLODNY & RAAB, 1988; DITCHFIELD et al., 1994; CLARKE & JENKYN, 1999), während andere Autoren schon im Santon/Campan eine Abkühlung sehen (PIRRIE & MARSHALL, 1990). Von HUBER et al. (1995) sind hingegen für das Zeitintervall vom Turon bis in das Campan gleichbleibende Temperaturen in hohen Breiten (56-65°S) dokumentiert worden. Im weiteren Verlauf des Campan und im Maastricht kam es dann zu einer Abkühlung, im Obercampan sind für 10°N Temperaturen im oberflächennahen Wasser (höchstens einige 10er m Tiefe) von etwa 24°C dokumentiert worden (KOLODNY & RAAB, 1988). Das mittlere Maastricht (69 Ma) scheint dann allerdings wieder eine Klimaverbesserung mit Temperaturen von ~27-32°C bei 5-10° südlicher Breite zu zeigen (WILSON & OPDYKE, 1996).

Die Temperaturerhöhung wirkt sich negativ auf die O<sub>2</sub>-Löslichkeit im Wasser aus (pro °C Abnahme der Löslichkeit um 2%) und kann daher neben erhöhter biologischer Produktivität einen Beitrag zu den OAE leisten (KERR, 1998). Die freigesetzten Gase sind möglicherweise ein weiterer Faktor, da durch sie anoxische Verhältnisse im Tiefenwasser verursacht werden können. Ein Zusammenhang

zwischen Ozeanboden-Bildungsraten und OAE scheint durchaus plausibel, da die globalen OAE der Kreide fast ausschließlich in dem Zeitabschnitt mit den erhöhten Ozeanboden-Bildungsraten auftreten. Hierzu muß allerdings bemerkt werden, daß Raten der Ozeanboden-Neubildung durchaus kontrovers diskutiert werden. Während ROWLEY (2002) wie bereits erwähnt in seinem Modell von gleichbleibenden Bildungsraten für die letzten 180 Ma ausging, widerlegte DEMICCO (2004) anhand aktualistischer Beobachtungen und eines mathematischen Modells diesen Ansatz.

Die teilweise nicht einheitlichen oder sogar widersprüchlichen Angaben über die Klimaentwicklung während der Kreide sind in erster Linie auf die unterschiedlichen Methoden der Bearbeiter zurückzuführen. Für die meisten Rekonstruktionen wurden Sauerstoffisotopen-Verhältnisse benutzt, die aus den kalkigen Skeletten verschiedener mariner Organismen gewonnen wurden, wie Foraminiferen, Belemniten und Muscheln. Eine Autorengruppe (SCHOUTEN et al., 2003) benutzte zur Temperaturrekonstruktion Membranlipide mariner Kleinstlebewesen, die in silikatischen Sedimenten zu finden sind. Außerdem ist bei den Klimarekonstruktionen zu beachten, daß die Auswirkungen klimatischer Veränderungen in den niedrigen Breiten (tropische wie subtropische Bereiche) deutlich weniger drastisch ausfallen können, als dies in hohen Breiten der Fall ist. Trotz dieser Unterschiede sind besonders bei DITCHFIELD et al. (1994) und HUBER (1998) die Ergebnisse der Klimatrends mit denen von Probenmaterial aus dem tropisch-subtropischen Gürtel vergleichbar. Dennoch muß darauf hingewiesen werden, daß bei  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten, die aus kalkigen Organismen gewonnen werden, Vorsicht geboten ist. Am häufigsten werden in diesem Zusammenhang Foraminiferen als Probenmaterial genutzt. Foraminiferen haben allerdings aufgrund ihrer geringen Größe den Nachteil, daß sie gegenüber diagenetischer Alteration sehr empfindlich sind, was schon bei geringer Versenkungstiefe (200 m) zu Problemen führt (PEARSON et al., 2001). Schon beim Absinken nach ihrem Absterben in größere Tiefen kann es zu Anlösungs- und Rekristallisationsvorgängen bei den Kalkskeletten kommen. Durch die kurze Lebensdauer (etwa 1 Monat bis 1 Jahr) planktonischer Foraminiferen ist oft keine Saisonalität ermittelbar und daher auch keine Durchschnittstemperatur über ein Jahr hinweg (KOBASHI et al., 2001). Muscheln zeigen in mehrfacher Hinsicht Vorteile gegenüber den Foraminiferen. Neben größerer Stabilität während der Diagenese, zeigen sie auch deutlich geringere Vitaleffekte als Foraminiferen (GROSSMAN & KU, 1986). Aufgrund ihrer meist sessilen Lebensweise können die Wassertiefen, für die Temperaturrekonstruktionen vorgenommen werden, besser eingegrenzt werden. Vergleiche von Rekonstruktionen für Meerwassertemperaturen im Bereich von 30° Nord zeigen, daß die Wintertemperaturen von Mollusken mit den Foraminiferen-Temperaturen übereinstimmen (KOBASHI

et al., 2001). Die Temperaturunterschätzung durch die Foraminiferen-Daten spricht dafür, daß die beprobte Foraminiferen-Art die Wachstumsphase offensichtlich hauptsächlich in den Wintermonaten hatte. Angaben zu Jahres-Durchschnittstemperaturen für fossile Foraminiferen müssen daher kritisch bewertet werden. Durch Rekristallisation der kalkigen Skelette kann es andererseits zu Temperaturüberschätzungen kommen. Spurenelementanalysen und Untersuchung der Kristallstrukturen können diese Fehler minimieren, da rekristallisiertes Material so erkannt und ausgeschlossen werden kann.

## 1.2 Meerwasserchemie

Die chemische Zusammensetzung der Ozeane ist im Laufe der Erdgeschichte vielfältigen Schwankungen unterworfen gewesen. In Verlauf des Phanerozoikums war beispielsweise die Zusammensetzung der Atmosphäre und damit der gelösten Gase im Meerwasser eine völlig andere als heute (u.a. SANDBERG, 1983; HORITA et al., 1991; JOHNSON & GOLDSTEIN, 1993; HARDIE, 1996). Für dieses Zeitintervall sind von verschiedenen Autoren sowohl Modelle berechnet (HARDIE, 1996; STANLEY & HARDIE, 1998), als auch Rekonstruktionen der Meerwasserchemie mit Hilfe chemischer Analysen erstellt worden (HOLLAND et al., 1996; ELDERFIELD & GANSSEN, 2000; LOWENSTEIN et al., 2001; STOLL & SCHRAG, 2001; DICKSON, 2002; HORITA et al., 2002; STEUBER & VEIZER, 2002; HOLMDEN & HUDSON, 2003; LEAR et al., 2003).

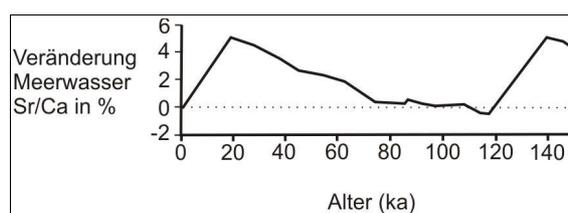


Abbildung: 1: Veränderung des molaren Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser während der letzten 140.000 Jahre (verändert nach STOLL & SCHRAG, 1998).

Hierbei lagen besonders die Sr- und die Mg-Konzentrationen im Fokus der Bearbeiter. Die Art und die Ausmaße von Sedimentation und Verwitterung beeinflussen die Konzentrationen von Mg, Sr und Ca ganz erheblich, wobei die Veränderungsrate der Konzentrationen dieser Elemente in erster Linie von ihren mittleren Verweildauern im Meerwasser abhängen. Sie liegen für Mg bei etwa 14

Ma (WILKINSON & ALGEO, 1989), für Sr bei etwa 3 Ma (EDMOND, 1992) und für Ca bei 0,6 Ma (WILKINSON & ALGEO, 1989).

### 1.2.1 Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers

Im Quartär kam es während sehr kurzer Zeiträume von einigen zehntausend Jahren zu Schwankungen im Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers, die allerdings recht geringfügig waren (Abb.1; STOLL & SCHRAG, 1998; STOLL ET AL., 1999).

Auch für weiter zurückliegende Zeitalter (Kreide, Tertiär) sind kurzfristige, deutliche Schwankungen gut dokumentiert (Abb. 2; LEAR et al., 2003).

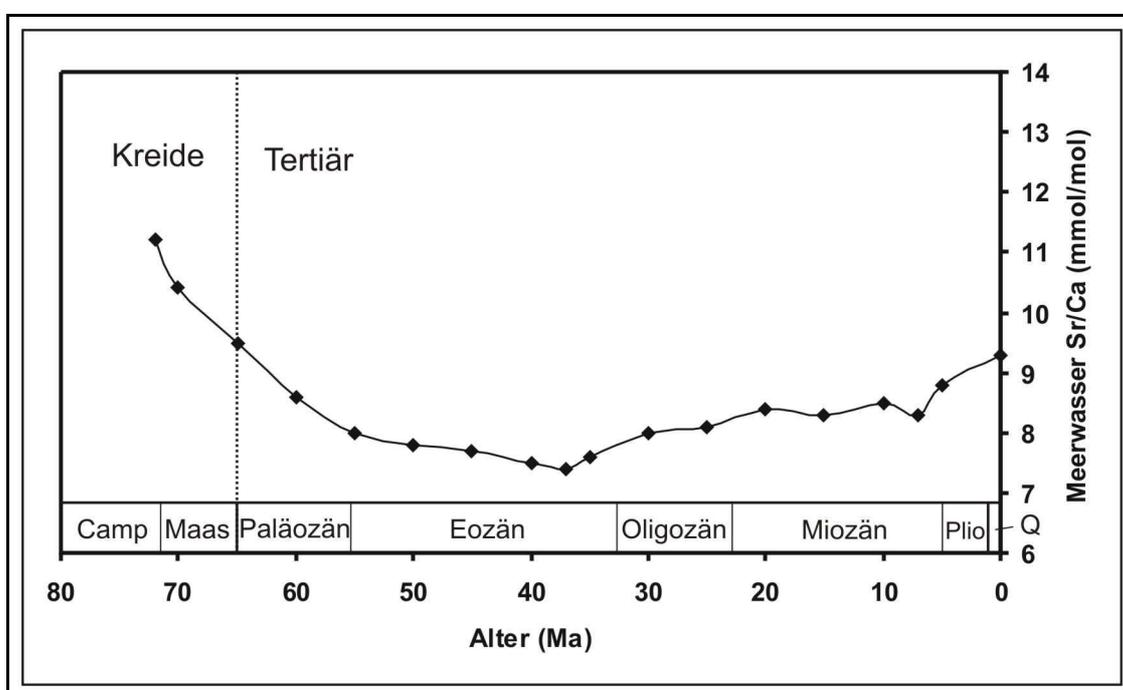


Abbildung 2: Entwicklung des Sr/Ca-Verhältnisses während der Oberkreide und des Känozoikums. Die Daten sind aus Foraminiferen-Kalzit abgeleitete Mittelwerte (verändert nach LEAR et al., 2003).

Die Variationen des Sr/Ca-Verhältnis im Meerwasser des Quartärs korrelieren gut mit Meeresspiegelschwankungen (HAQ et al., 1987), die als Folge von Klimavariationen interpretiert werden. So wird während eines Glazials eine größere Menge an Wasser in polaren und kontinentalen Eisschilden gebunden, was zum Fallen des globalen Meeresspiegels führt. Durch das Fallen des Meeresspiegels werden große Mengen an Schelfkarbonaten der Atmosphäre ausgesetzt und verwittern. Der größte Anteil bei den quartären Schelfkarbonaten bestand aus Aragonit, der eine

deutlich höhere Sr-Konzentration als Kalzit hat. Als Folge der Verwitterung der Schelfkarbonate stiegen die Sr/Ca-Konzentrationen im Meerwasser ( STOLL & SCHRAG, 1998; STOLL et al., 1999; ELDERFIELD & GANSEN, 2000). Verstärkt wird dieser Effekt noch dadurch, daß Tiefwasserkarbonate aufgrund ihrer Primärmineralogie (Kalzit) meist ein deutlich geringeres Sr/Ca-Verhältnis als Schelfkarbonate haben (ELDERFIELD & GANSEN, 2000). Änderungen des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser während größerer Zeiträume wie Systemen oder Zeitaltern zeigen im Vergleich zu denen des Quartärs deutlich stärkere Schwankungen (STEUBER & VEIZER, 2002), die durch die langen mittleren Verweildauern dieser Elemente im Meerwasser begründet sind.

Diese Schwankungen sind für das Tertiär (STOLL et al., 1999; LEAR et al., 2003) gut dokumentiert. Gleiches gilt für einige Abschnitte der Kreide (STOLL & SCHRAG, 2001; STEUBER, 2002) bei relativ hoher zeitlicher Auflösung. Allerdings wurde die Kreide bislang nicht vollständig abgedeckt, die Rekonstruktionen beschränken sich in erster Linie auf die mittlere Unterkreide und die Oberkreide, wobei besonders die geringe Probenanzahl problematisch ist. Für eine Sr/Ca-Rekonstruktion über das gesamte Phanerozoikum (STEUBER & VEIZER, 2002) wurden Daten von Brachiopoden (VEIZER et al., 1999), Belemniten (PODLAHA et al., 1998) und kretazischen Rudisten (STEUBER, 1999, 2002) herangezogen. Die Sr/Ca-Kurve zeigt im Verlauf des Phanerozoikums starke Schwankungen, von 2 mmol/mol bis 15 mmol/mol (Abb. 3). Im Unterjura konnte durch neuere Daten aus Kalzit von Muschelschalen (HOLMDEN & HUDSON, 2003) der allgemeine Trend des bereits rekonstruierten Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser (STEUBER & VEIZER, 2002) bestätigt werden, ebenso schließen sich die Daten für das Tertiär (LEAR et al., 2003) den vorhandenen gut an. In der vorliegenden Arbeit sollen unter anderem die Lücken in der Kreide geschlossen werden und der dort vorhandene Datensatz ergänzt werden.

Die relative Sr-Konzentration ist eng verbunden mit dem Umfang und der Art der Karbonatsedimentation, da in Abhängigkeit der einzelnen Mineralphasen unterschiedlich viel Sr eingebaut wird (Tab. 1).

<b>Aragonit</b>	<b>Sr (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
Mollusken	2500
Grünalgen	8000
Korallen	8000
Ooide	9000
<b>Kalzit</b>	<b>Sr (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
Mollusken, Brachiopoden	1000
Coccolithen	2000
Foraminiferen	1500

Tabelle 1: Durchschnittliche Sr-Konzentration verschiedener moderner mariner Karbonate (aus: MILLIMAN, 1974).

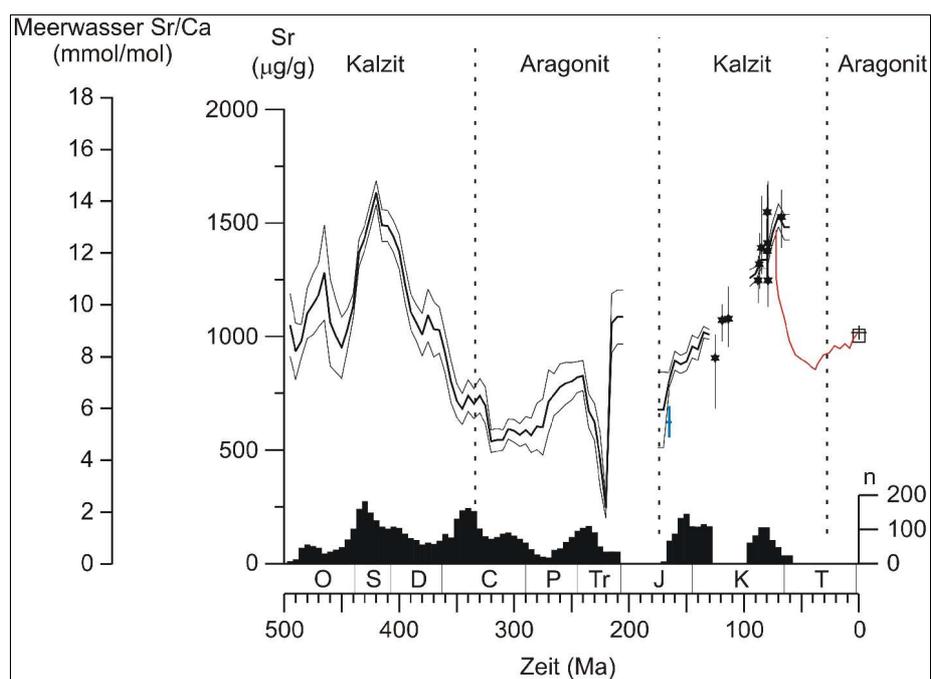


Abbildung 3: Sr-Konzentration verschiedener kalzitproduzierender Organismen (Brachiopoden, Belemniten, Foraminiferen, Rudisten) im Phanerozoikum und daraus errechnetes Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers. Schwarze Kurve und schwarze Signaturen: Daten von STEUBER & VEIZER (2002); blauer Balken: Daten von HOLMDEN & HUDSON (2003); rote Kurve: Daten von LEAR et al. (2003). Verändert nach STEUBER & VEIZER (2002).

So sinkt in Zeiten bevorzugter Aragonit-Sedimentation der Sr-Gehalt im Meerwasser deutlich ab, für (niedrig-Mg) Kalzit-Sedimentation gilt das Gegenteil. Diese Variationen spiegeln sich auch in den Sr-Konzentrationen von Skelettkarbonaten wider. Aus diesem Grund ist es möglich, die Sr/Ca-Variationen im Meerwasser mit Hilfe von Foraminiferen, Belemniten und Mollusken zu rekonstruieren. Die Rekonstruktion der Sr/Ca-Verhältnisse für das Phanerozoikum zeigt, daß sie in Phase mit den „aragonite und calcite seas“ (SANDBERG, 1983; STANLEY & HARDIE, 1998) ist. Während die „aragonite seas“ mit Phasen niedriger Sr/Ca-Konzentrationen einhergehen, ist dies bei den „calcite seas“ genau umgekehrt. Das Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers steht in engem Zusammenhang mit dem Mg/Ca-Verhältnis. Die Entwicklung beider Verhältnisse müßte über das Phanerozoikum hinweg mehr oder weniger entgegengesetzt verlaufen, was in Rekonstruktionen auch nachzuvollziehen ist (STANLEY & HARDIE, 1998; STEUBER & VEIZER, 2002). Als Folge der sich verändernden Mg/Ca-Verhältnisse kann die Meerwasserchemie in sogenannte „aragonite seas“ und „calcite seas“ unterteilt werden (Abb. 4).

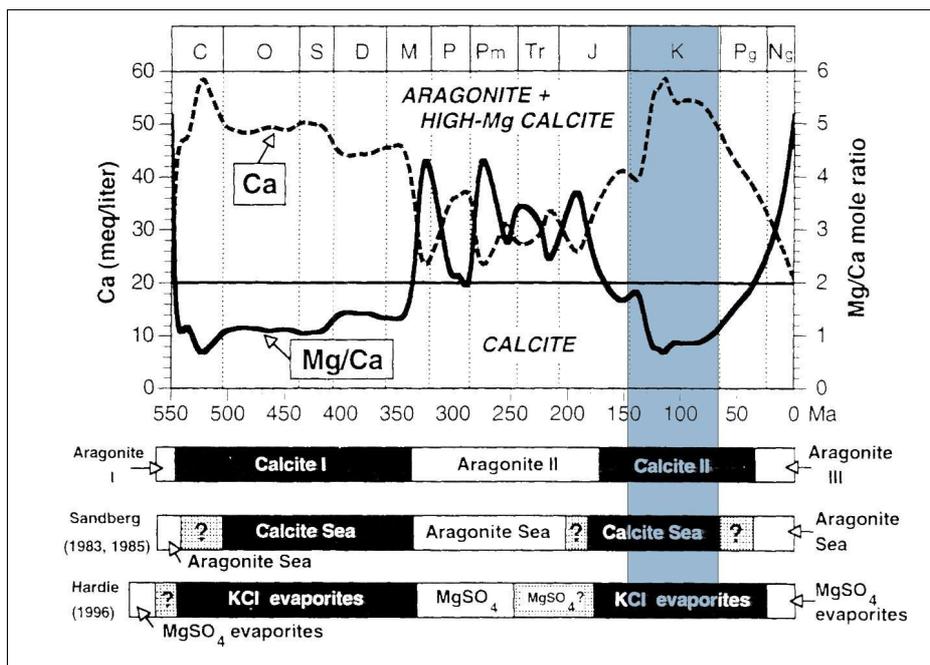


Abbildung 4: Vergleich des zeitlichen Auftretens anorganischer Karbonate mit Perioden, in denen Kalzit bzw. Aragonit und hoch-Mg Kalzit aus dem Meerwasser ausgefällt werden müßte, ausgehend vom Hardie-Modell (1996) für die Säkularvariation des Mg/Ca-Verhältnisses und der Ca-Konzentration im Meerwasser bei 25°C; das unterste Balkendiagramm zeigt zusätzlich die zeitliche Verteilung von KCl und MgSO<sub>4</sub> mariner Evaporite, die mit dem Auftreten aragonitischer und kalzitischer anorganischer Karbonate korrelieren. Der für diese Arbeit relevante Zeitabschnitt der Kreide ist blau hinterlegt (verändert nach STANLEY & HARDIE 1998).

Legt man die geschätzten Stoffflüsse verschiedener Autoren zugrunde, kann die Veränderung des Sr/Ca-Verhältnisses bis zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen ausgerechnet werden (STEUBER & VEIZER, 2002). Hierbei wird deutlich, daß eine Verdoppelung des Sr-Eintrages in die Ozeane durch hydrothermale Alteration eine relativ geringe Änderung der Sr/Ca-Verhältnisse zur Folge hat (Abb. 5), die im Vergleich mit den Änderungen für das Phanerozoikum viel zu gering ist. Bei der Verdoppelung des Sr-Eintrages aus kontinentaler Verwitterung in die Ozeane verändert sich das Sr/Ca-Verhältnis im Meerwasser in derselben Größenordnung wie in der Rekonstruktion von STEUBER & VEIZER (2002) für das Phanerozoikum (Abb. 3). Um diese Veränderung zu erreichen, ist es notwendig, daß große Mengen silikatischer Gesteine verwittern, da nur diese die notwendig hohen Sr/Ca-Verhältnisse aufweisen. Speziell für den Zeitraum vom Oberjura bis zum Untertertiär ist dies allerdings problematisch, da die paläogeographische und tektonische Situation diese Erfordernisse nicht erfüllen. Anstatt großer Orogene, die für die Erhöhung der Sr/Ca-Verhältnisse nötig wären (EDMOND, 1992; LEAR ET AL., 2003), ist dies eine Periode mit ausgeprägter Karbonatsedimentation und subaerischer vulkanischer Aktivität. Die Verwitterung vulkanischer Aschen könnte eine mögliche Quelle für eine Erhöhung des Sr/Ca-Verhältnisses sein, allerdings zeigen die Kurvenverläufe von terrestrischer vulkanischer Aktivität und Sr/Ca im Meerwasser (Wallmann, 2004) keine überzeugende Übereinstimmung. Da weder hydrothermale Alteration noch kontinentale Verwitterung alleine für die Variationen des Sr/Ca-Verhältnisses verantwortlich sein können, müssen noch andere Faktoren in Betracht gezogen werden. Der Anteil von Aragonit gegenüber Kalzit bei der Karbonatsedimentation kann ebenso große Variationen im Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers erzeugen, wie in der für das Phanerozoikum berechneten Sr/Ca-Kurve (STEUBER & VEIZER, 2002).

Aragonit baut aufgrund der Mineralstruktur deutlich mehr Sr ein, als dies bei Kalzit der Fall ist. Aus diesem Grund ist das Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers bei einem hohen Anteil an Aragonit-Sedimentation niedriger, als es bei vorherrschender Kalzit-Sedimentation wäre. Der Anstieg des Sr/Ca-Verhältnisses seit dem Jura und im Verlauf der Kreide zeigt sich auch in der Evolution kalzitproduzierender Organismen. Während in der Unterkreide noch aragonitische Korallen-Algen-Gemeinschaften im Schelfbereich dominieren, ist mit Beginn der Oberkreide eine deutliche Zunahme kalzitproduzierender Mollusken (STEUBER, 2002) zu beobachten. In der späten Kreide sind diese Formen unter den Karbonatproduzenten sogar vorherrschend und gesteinsbildend. Der starke Anstieg biogener Kalzitproduktion kann demnach durchaus eine wesentliche Ursache für die Variation des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser gewesen sein. Dies wird besonders deutlich im

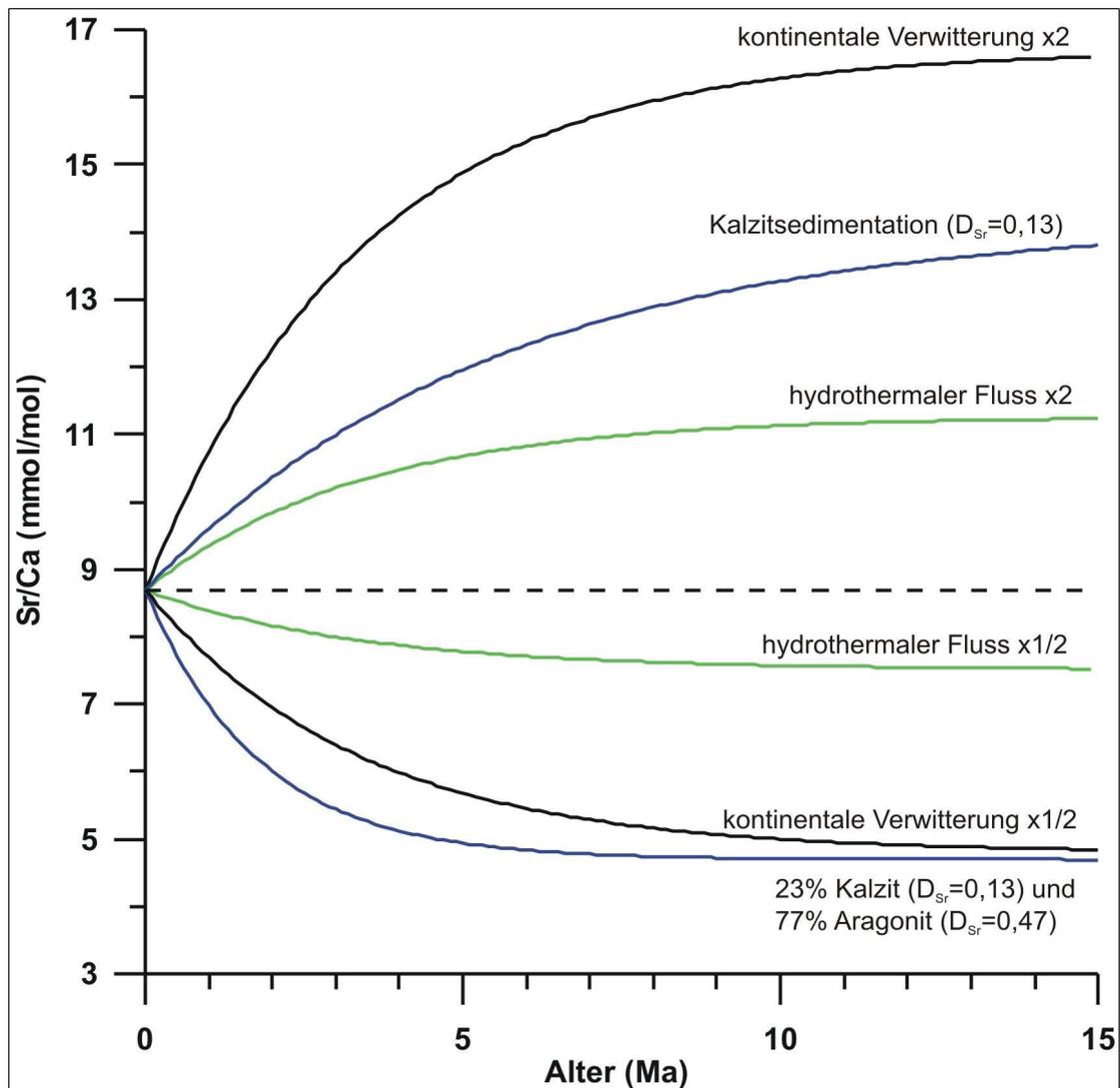


Abbildung 5: Veränderung des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser in Abhängigkeit des Sr-Eintrages und Sr-Entzuges unter der Annahme, daß der Sr-Einbau in Karbonatminerale linear proportional zum Sr/Ca-Verhältnis im Meerwasser ist. Die Folge des Sr-Einbaus in Kalzit und Aragonit ist das Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen für Sr/Ca im Meerwasser nach 10-15 Mio. Jahren. Gestrichelte Linie: moderne Gleichgewichtsbedingungen mit durchschnittlich 1600  $\mu\text{g/g}$  Sr in Karbonaten ( $D_{\text{Sr}}=0,21$ ); grüne Kurve: Verdoppelung bzw. Halbierung des Sr-Eintrages aus hydrothermaler Alteration; schwarze Kurve: Verdoppelung bzw. Halbierung des Sr-Eintrages aus kontinentaler Verwitterung. Der Sr-Einbau in die Karbonate ist für beide Kurven mit  $D_{\text{Sr}}=0,21$  berechnet. Die blaue Kurve zeigt die Berechnung für den Fall, daß alle Karbonate als Kalzit ausgefällt werden ( $D_{\text{Sr}}=0,13$ ), bzw. eine vorherrschende Aragonitsedimentation mit 23% Kalzit ( $D_{\text{Sr}}=0,13$ ) und 77% Aragonit ( $D_{\text{Sr}}=0,47$ ). Der Verteilungskoeffizient  $D_{\text{Sr}}$  ist folgendermaßen definiert:  $D_{\text{Sr}}=(M_{\text{Sr}}/M_{\text{Ca}})_{\text{Karbonat}}/(M_{\text{Sr}}/M_{\text{Ca}})_{\text{Meerwasser}}$ . Verändert nach STEUBER & VEIZER (2002).

Vergleich variabler Karbonatsedimentation mit den Modellrechnungen zum Sr-Eintrag durch hydrothermale Alteration und kontinentale Verwitterung (Abb. 5). Hier liegt die Veränderung im Sr/Ca-Verhältnis zwar unter den Werten für die Verdoppelung der kontinentalen Verwitterung, aber noch deutlich über den Werten für die Verdoppelung der hydrothermalen Alteration und im Bereich dessen, was die Sr/Ca-Kurve (Abb. 3) zeigt. Daher kann man davon ausgehen, daß die Entwicklung des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser zumindest in der Kreide im entscheidenden Maße von der Evolution karbonatproduzierender Organismen gesteuert wurde und tektonische Veränderungen nur eine untergeordnete Rolle spielten.

### 1.2.2 Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers

Fällt das molare Mg/Ca-Verhältnis im Meerwasser unter 2, wird im Hardie-Modell (HARDIE, 1996) von „calcite seas“ gesprochen, da in diesem Fall hauptsächlich niedrig-Mg Kalzit als Karbonatphase ausgefällt wird. Bei höheren Mg/Ca-Konzentrationen sind die Hauptmineralphasen der Karbonate Aragonit und hoch-Mg Kalzit, so daß von „aragonite seas“ gesprochen wird. Allerdings kann das Ausmaß der Aragonit-Sedimentation neben dem Mg/Ca-Verhältnis auch vom  $p\text{CO}_2$  mitbeeinflusst werden (SANDBERG, 1983; BURTON & WALTER, 1991; KLEYPAS et al., 1999), da reduzierte  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Meerwasser zu bevorzugter anorganischer Aragonit-Ausfällung führen. Außerdem spielt auch die Wassertemperatur eine wichtige Rolle, da mit steigender Temperatur die Ausfällungsraten von Aragonit gegenüber Kalzit stark ansteigen (BURTON & WALTER, 1987). Hinzu kommt, daß es in Abhängigkeit des Sulfatgehaltes im Meerwasser trotz gleichbleibender Mg/Ca-Verhältnisse zur bevorzugten Ausfällung einer Mineralspezies kommen kann (Burton, 1993). Daher kann der von HARDIE (1996) angegebene Wert von 2 für das Mg/Ca-Verhältnis nur als Anhaltspunkt betrachtet werden und stellt eine starke Vereinfachung dar. Die Gründe für die Mg-Variationen liegen in veränderten Stoffflüssen in und aus den Ozeanen. Hierbei sind die unterschiedlichen Ozeanboden-Neubildungsraten der wichtigste Faktor. Durch die hydrothermale Alteration junger ozeanischer Kruste werden in großer Menge Elemente dem Meerwasser entzogen und zugeführt.

Starker Mg-Entzug findet bei der Bildung von Sekundärmineralen wie Mg-reichen Hornblenden und Chloriten statt (TALBI et al., 1999), weiterhin werden dem Meerwasser Elemente wie Fe, Na und Cl entzogen (HARDIE, 1996; TALBI et al., 1999). Andererseits werden durch die Verwitterung der jungen ozeanischen Kruste Elemente wie Ca, K, Si, Ti und Sr in zum Teil erheblichem Maße freigesetzt (SPIVACK & STAUDIGEL, 1994; GODDERIS & FRANCOIS, 1995; HARDIE, 1996; STOLL et al., 1999; TALBI et al., 1999). Allerdings muß bei allen input-output Vorgängen berücksichtigt werden, daß

neben der hydrothermalen Aktivität am Meeresboden auch die Sedimentation von Karbonaten und kontinentale Verwitterung einen großen Einfluß auf die Stoffflüsse haben. Der rezente Ca-Eintrag in die Ozeane beträgt  $0,8-19 \times 10^{11}$  kg/y für den hydrothermalen Fluß, der fluviatile Eintrag von den Kontinenten liegt bei etwa  $5,0 \times 10^{11}$  kg/y (TALBI et al., 1999). Für erhöhte Ozeanboden-Produktionsraten, sowie veränderte kontinentale Konfigurationen, die unterschiedliche Verwitterungsraten silikatischer und karbonatischer Gesteine zur Folge haben, sind dementsprechend auch starke Verschiebungen im Ca-Kreislauf zu erwarten.

Bei der Betrachtung der Meerwasserchemie im Phanerozoikum bezüglich Mg und Sr sind in Anlehnung an die „calcite“ und „aragonite seas“ drei Superzyklen unterscheidbar (STANLEY & HARDIE, 1998; HORITA et al., 2002), für die auch die biologische Evolution karbonatproduzierender Organismen einen parallelen Verlauf zeigt (STANLEY & HARDIE, 1998).

### **1.3 Paläobiologie und Ökologie der Rudisten**

Die paläogeographische Situation während der Kreide war durch hohe Meeresspiegelstände und damit ausgedehnte, flache Schelfmeere dominiert, sowie durch die sich in Ost-West Richtung erstreckende Tethys, die während der Kreide im Bereich der tropisch-subtropischen Zone lag. Im Westen bestand eine Verbindung mit dem zentralen Protoatlantik. In der Kreide fand eine starke Diversifizierung des marinen Lebens statt (SKELTON, 2002), die Entwicklung der Dinosaurier erreichte ihren Höhepunkt, die der Vögel nahm einen deutlichen Aufschwung. Angiospermen, die dominierenden Landpflanzen im Känozoikum, traten in der frühen Kreide zum ersten Mal auf.

Im marinen Milieu kam es in der Kreide zu deutlich verstärkter Karbonatsedimentation (SKELTON, 2002), die mit starken Veränderungen der Fauna und Flora einherging. Die Sedimentation der Schreibkreide im Tiefwasserbereich ist beispielsweise eng verknüpft mit der Evolution von Coccolithen und planktonischen Foraminiferen. Auch im Flachwasserbereich der Schelfe und Karbonatplattformen kam es im Verlauf der Kreide zu weitreichenden Veränderungen. So lösten seit dem Apt Rudisten als „Hauptriffbildner“ und Hauptkarbonatproduzenten die Korallen ab, obwohl ihre Biostrome keine Riffe im engeren Sinne sind (GILI et al., 1995). Die Ökologie von Rudisten ist von der Flachwasserzone stenohaliner, warmer Meere bestimmt. Obwohl sie meist im photischen Bereich auftraten, waren sie nicht speziell sensitiv gegenüber der Lichtintensität (GILI et al., 1995), wie dies bei Korallen-Algen Gemeinschaften der Fall ist. In Abhängigkeit von Habitat und Zeitabschnitt können die jeweiligen Rudistenfamilien einzeln oder aber in Gruppen

verschiedener Packungsdichte und Artenzahl auftreten. Dies konnte bis hin zur Bildung riffartiger Lithosome mit mehreren Kilometern Ausdehnung führen (SCHUMANN, 2000).

Während in der Unterkreide Korallen-Algen-Assoziationen Haupttriffbildner und Hauptproduzenten biogener Karbonate im Flachwasserbereich waren, änderte sich im Folgenden das Bild. Rudisten-Assoziationen kalzitischer Prägung traten mehr in den Vordergrund, wahrscheinlich aufgrund sich verändernder Meerwasserchemie, in deren Folge niedrig-Mg Kalzit produzierende Organismen wie Rudisten den aragonitproduzierenden Korallen gegenüber im Vorteil waren (STEUBER, 2002). Möglicherweise waren Rudisten verglichen mit den Korallen etwas toleranter und robuster gegenüber Störungen, wie beispielsweise wechselnden Umweltbedingungen. Gerade in der Tethys gab es häufig relativ abgeschlossene Becken mit anoxischen Tiefenwässern (GILL et al., 1995). Die Auswirkungen der OAE (oceanic anoxic event) und die episodischen Entwicklungen der Karbonatplattformen waren für die Rudisten offensichtlich besser zu verkraften als von den Korallen-Algen Gemeinschaften. Auch Milieus mit hohen Sedimentationsraten waren für Rudisten besiedelbar; dies zeigen die gestreckten Wuchsformen der Hippuritiden.

Rudisten sind eine Gruppe der Muscheln, die im späten Oberjura zum ersten Mal auftraten, sich im Verlauf der Kreide vielfältig entwickelten und an der Kreide/Tertiär-Grenze ausstarben. Eine adaptive Radiation der Rudisten erfolgte in drei Intervallen (ROSS & SKELTON, 1993): (1) in der frühen Kreide bis in das mittlere Apt, (2) vom späten Apt bis in das Cenoman und (3) nach der Cenoman/Turon-Grenze bis in das Maastricht. Den krisenhaften Zusammenbrüchen der Rudistengemeinschaften (Apt, Cenoman/Turon) folgten außer im Maastricht Rediversifikationen der übriggebliebenen Formen mit Wiederholungen des gesamten Spektrums an Morphotypen (GILL, et al., 1995).

Bei Rudisten handelt es sich um heterodonte Muscheln, deren oftmals bizarre Schalenform sich von anderen Muscheln unterscheidet. Die frühesten Rudisten sind die Diceratiden, welche im Lias erstmals auftraten. Es kann bei den Rudisten eine Unterteilung in normale (senestrodont) und inverse (dextrodont) Formen vorgenommen werden (CESTARI & SARTORIO, 1995). Während die senestrodonten Formen mit der linken Schale angeheftet waren, war dies bei den dextrodonten Formen umgekehrt. Zu der normalen Form gehören die Requiieniiden, während die meisten anderen Rudistenfamilien der inversen Form zuzuordnen sind. An der Wende Jura/Kreide entwickelten die inversen Formen eine fundamentale morphologische Neuerung: sie hatten ein innen liegendes Ligament (CESTARI & SARTORIO, 1995)). Dieses Merkmal wurde im Laufe der Zeit begleitet durch eine „Entrollung“ der Schalen zu langgestreckten Formen hin und damit verbunden einer Erhebung

aus dem Substrat. Die Lebensspanne der Rudisten umfaßte nur einige Jahre. In verschiedenen Untersuchungen konnten Lebensalter einzelner Exemplare von bis zu 8,5 Jahren nachgewiesen werden (STEUBER, 1996, 1999; STEUBER et al., 1998), meistens liegen sie jedoch unter 5 Jahren.

In einigen kretazischen Abfolgen stellen sie signifikante Sedimentproduzenten dar (CESTARI & SARTORIO, 1995). Rudisten traten in verschiedenen, z.T. pseudokolonialen Gruppierungen auf (Abb. 6). Hierbei kann unterschieden werden zwischen a) isolierten Individuen, b) Gruppen mit einigen Individuen (bouquet), c) Gruppen mit einigen Dutzend Individuen (cluster) und d) Gruppen mit einigen Dutzend bis einigen hundert Individuen (thicket). Die Organisationsformen b-d konnten Rudistenbiostrome entstehen lassen, die erhebliche Ausmaße annehmen konnten und riffähnliche Strukturen aufwiesen (u.a. SCHUMANN, 2000). Diese Gebilde waren typischerweise nur durch eine oder wenige Spezies aufgebaut (ROSS & SKELTON, 1993). Ein wichtiger Unterschied zu Korallen ist, daß Rudisten zwar große Biostrome erzeugen konnten und in sehr großer Dichte auftraten, aber nicht koloniebildend waren. Anders als Korallen besiedelte auch nur eine geringe Anzahl von Rudistenassoziationen Hartsubstrate. Dennoch zeigen einige morphologische Aspekte konvergente Trends mit riff-adaptiven Formen (ROSS & SKELTON, 1993; GILI et al., 1995).

Neben der Form und Größe der Rudistenschalen ist besonders ihr mineralischer Aufbau für die vorliegende Arbeit von Interesse. Die Schalen sind aus drei Lagen aufgebaut, die inneren Lagen bestehen aus Aragonit und die äußere aus niedrig-Mg Kalzit. Die innere und mittlere Schalenlage ist meist rekristallisiert und fast immer mit blockigem Kalzit gefüllt, so daß dadurch eine nicht weiter differenzierbare innere Lage produziert wird. Die äußere Schalenlage ist aus Kalzitfasern aufgebaut (Abb. 7), die dichtgepackte Mikrorhythmen bilden und so eine kompakte Kalzitstruktur formen, die gegenüber diagenetischen Vorgängen recht stabil ist (u.a. CESTARI & SARTORIO, 1995; STEUBER, 1999).

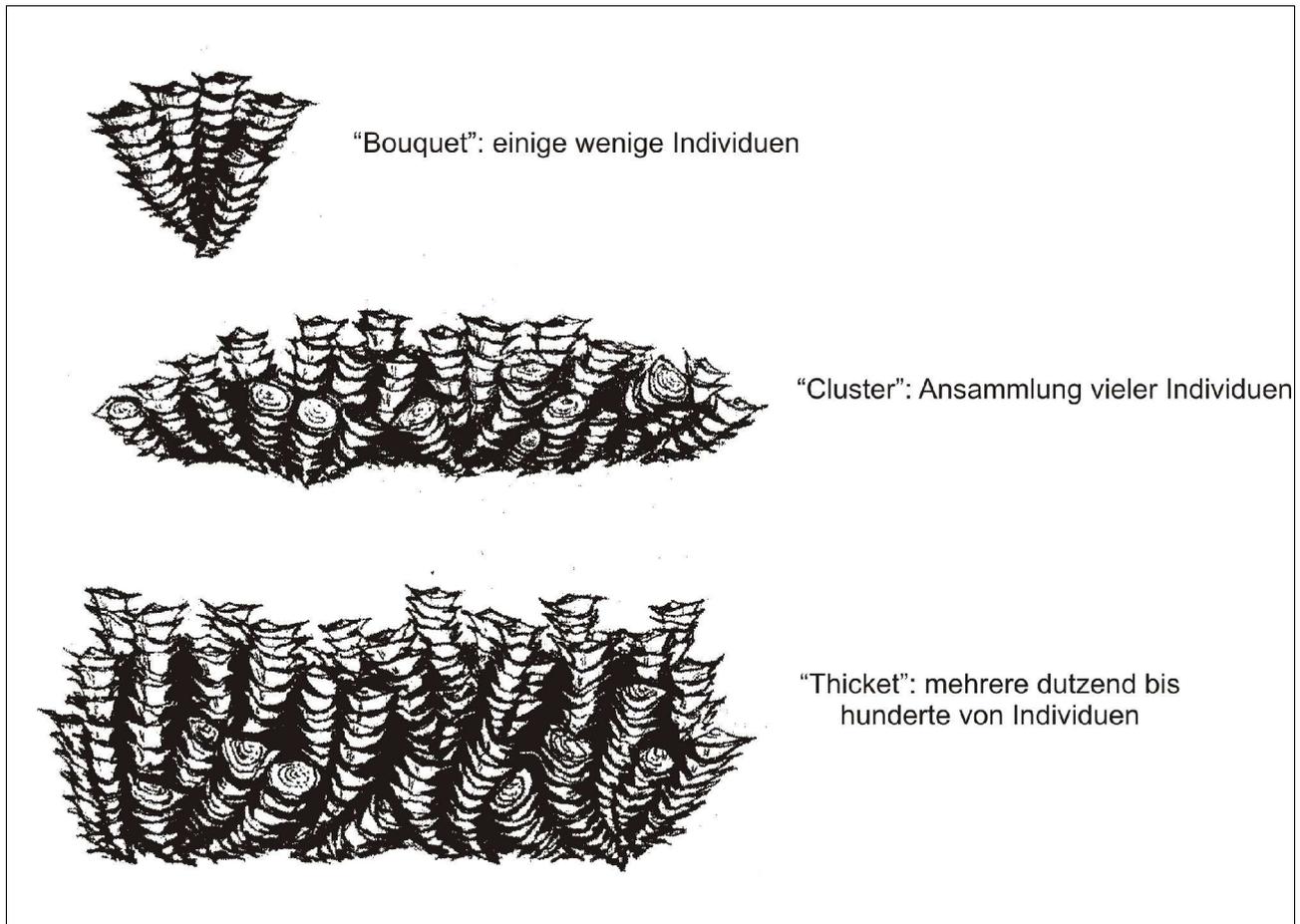


Abbildung 6: Verschiedene Organisationsformen von Rudistenassoziationen (verändert nach CESTARI & SARTORIO, 1995).

Ihr häufiges Auftreten in der Mittel- und Oberkreide macht Rudisten zu einem hervorragenden Anzeiger von Meerwasserchemie und Klimabedingungen. Im Verlauf der Kreide kam es bei der Rudistenevolution ab dem Turon zu einem vermehrten Auftreten von Formen, deren dicke äußere Schalenlage aus fibrös-prismatischem niedrig-Mg Kalzit gebildet wurde (STEUBER, 2002). Niedrig-Mg Kalzit eignet sich hervorragend für Rekonstruktionen des Paläoenvirontments, da er anders als Aragonit oder hoch-Mg Kalzit diagenetisch relativ stabil ist und häufig seine ursprüngliche chemische Zusammensetzung bewahrt hat (AL-AASM & VEIZER, 1982, 1986 a,b; VEIZER, 1983). Spurenelementanalysen von Mg und Sr können daher Beiträge zur Rekonstruktion der Meerwasserchemie bzw. deren Evolution liefern (STEUBER, 2002; STEUBER & VEIZER, 2002; STEUBER & RAUCH, im Druck). Variationen des Kohlenstoffkreislaufs können mit stabilen Isotopen von Kohlenstoff abgeschätzt werden, die Sauerstoffisotopie liefert Daten für die Rekonstruktion der Meerwassertemperatur (STEUBER, 1999).

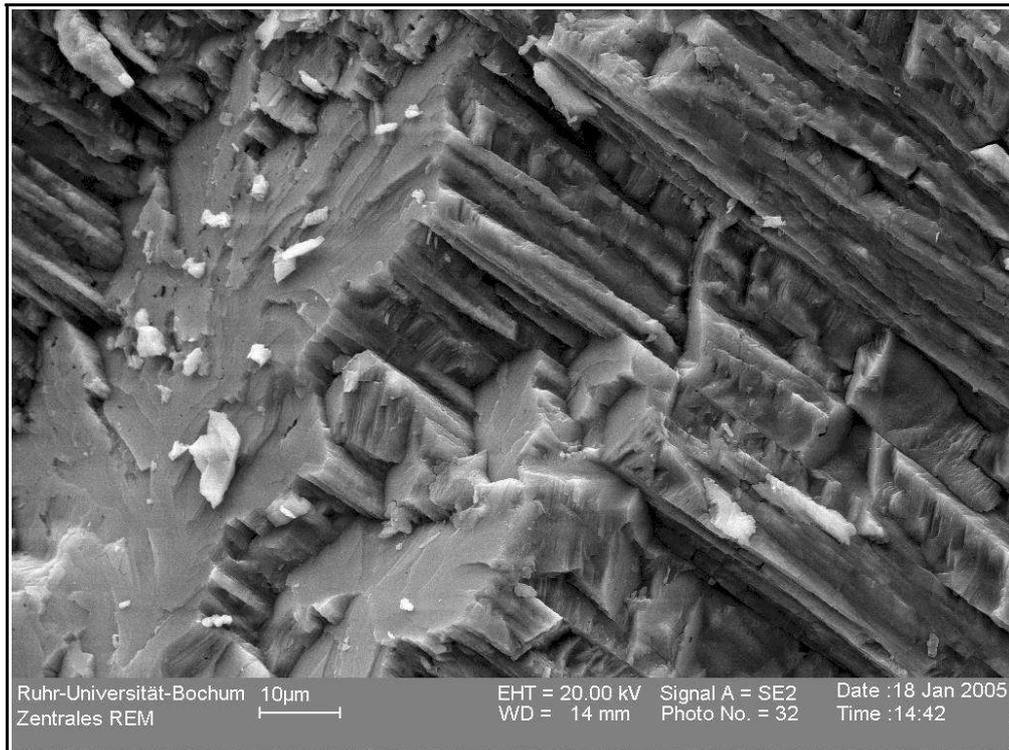


Abbildung 7: REM-Aufnahme von *Vaccinites cornuvaccinum* (H 553). Deutlich zu sehen sind die Kalzitprismen mit Kopfflächen.

Durch die Entwicklung verschiedener Morphotypen war es der Gruppe der Rudisten möglich, unterschiedliche Lebensräume zu besiedeln. Es kann hier zwischen drei Morphotypen unterschieden werden (Abb. 8): Formen, die dem Sediment auflagerten (recumbents) und durch ihre Größe und Gewicht verhindert, von Strömungen verfrachtet zu werden. Der zweite Typus sind ebenfalls auf dem Meeresboden liegende Formen, die jedoch durch Inkrustation auch auf Hartsubstraten siedeln konnten (clingers), welche starken Strömungen ausgesetzt waren. Der dritte Typus (elevators) zeichnet sich durch ein konisch-zylindrisches Wachstum der rechten Schale aus, während die linke Schale meist zu einer Klappe reduziert ist. Durch dieses kelchartige Wachstum in die Höhe waren die „elevators“ Umweltbedingungen mit unterschiedlichen Sedimentationsraten hervorragend angepaßt. Aufgrund dieser Anpassungen reichten die Lebenshabitate der Rudisten von den geschützten inneren Bereichen der Karbonatplattformen, über die Rampen bis hin zu seamounts und den Rändern der Schelfbereiche.

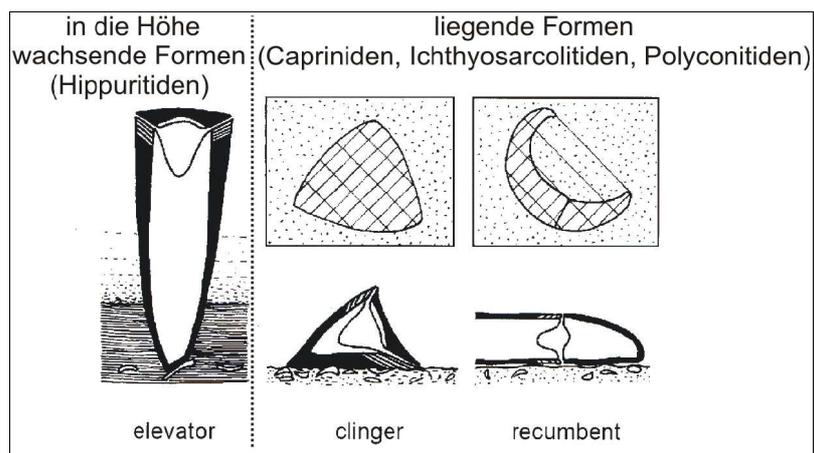


Abbildung 8: Verschiedene ökologische Morphotypen der Rudisten (verändert nach GILI et al., 1995).

Das Fehlen von Symbionten bei Rudisten machte diese möglicherweise weniger anfällig gegenüber Fluktuationen in Meerwasserchemie und Nährstoffverfügbarkeit als hermatypische Korallen (ROSS & SKELTON, 1993). Becken mit ausgedehnten Karbonatablagerungen im Inneren der Schelfe mit reduzierter Wasserzirkulation scheinen dies zu bestätigen (GILI et al., 1995); denn Korallen treten hier nur in geringem Umfang auf. Art und Weise der Karbonatproduktion und Transport auf Plattformen und Schelfen führte zu einer Vorherrschaft einer mobilen Sandfazies (ROSS & SKELTON, 1993), die für die Etablierung korallenartiger Bauten ungünstig war, aber vorteilhaft für die Verbreitung bestimmter Rudistenassoziationen, die an verschiedene Sedimentationstypen adaptiert waren. Das diese Rudistenassoziationen allerdings auch sehr fragil sein konnten, zeigt sich an den „elevators“. Sie hatten nur kleine basale Anheftungsflächen und waren auf stabilisierendes Matrixsediment angewiesen, so daß durch Sturmereignisse ganze Assoziationen leicht zerstört werden konnten (ROSS & SKELTON, 1993).

Im Verlauf der Kreide kam es zu mehreren Ereignissen mit Massenaussterben, die auch Einfluß auf die Rudistenevolution hatten. Im mittleren Apt waren vom Aussterbeereignis besonders kalkige Algen, benthische Foraminiferen und ebenso liegende Formen der Rudisten (recumbents) betroffen, daher sind in den Rudistenformationen des Alb der alten Welt nur Inkrustierer und vertikale Formen zu finden (ROSS & SKELTON, 1993). Eine weitere Krise stellt die Cenoman/Turon-Grenze dar. Dort kam es zum „Ertrinken“ vieler Karbonatplattformen mit einem Höhepunkt des eustatischen Meeresspiegelanstieges im frühen Turon, begleitet vom Massenaussterben von Plattform-Biota, im besonderen Maße Rudisten (MASSE & PHILIP, 1986 in ROSS & SKELTON, 1993). Dieses Aussterbeereignis beschränkte sich allerdings auf Gruppen mit liegender (clingers und recumbents)

Lebensweise (Capriniden, Ichthyosarcolitiden, Polyconitiden), während in die Höhe wachsende Morphotypen wie die Radiolitiden nicht betroffen waren und stattdessen eine weitere Radiation zeigten (STEUBER & LÖSER, 2000). Sedimente aus dem Tethysraum des Mittelmeeres und des mittleren Ostens zeigen bereits ab dem frühen Campan eine Reduzierung in Diversität und Häufigkeit bei den Rudisten, was auf einen Rückgang geeigneter Habitats zurückgeführt wird. Im karibischen Raum hingegen existierten bis in das höchste Maastricht (66-65 Ma) artenreiche Rudistenassoziationen (STEUBER et al., 2002), die an der Kreide/Tertiär-Grenze ausstarben. Für die vorliegende Arbeit waren aufgrund ihrer Schalenstruktur nur Rudistenarten aus den Familien der Requiiniiden, Polyconitiden und Hippuritiden von Interesse (Abb. 9).

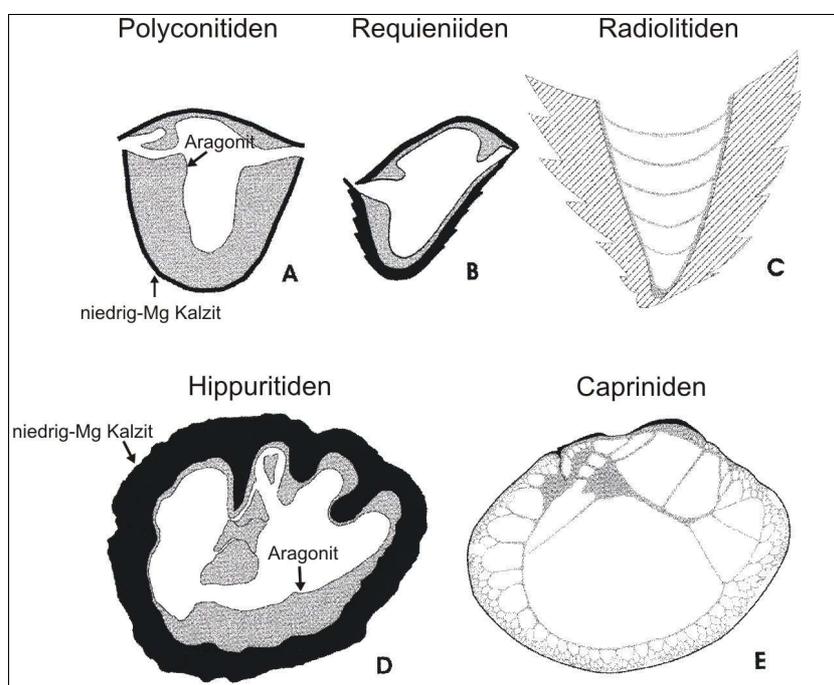


Abbildung 9: Längsschnitte (A-C) und Querschnitte (D,E) durch die Schalen von Rudisten unterschiedlicher Familien. Die Lage aus Kalzit ist schwarz dargestellt, die Lage aus Aragonit in braun. Aus der Darstellung wird ersichtlich, daß sich für geochemische Analysen nur die Schalen aus bestimmten Rudistenfamilien (Polyconitiden, Requiiniiden, Hippuritiden) eignen (verändert nach STEUBER, 2002).

Bei den Requiiniiden handelt es sich um eine Rudistenfamilie, die auf dem Untergrund liegend, mit der linken Schale angeheftet war. Diese Familie hatte eine gekrümmte, eingerollte Schalenform, mit einer dicken äußeren Lage aus niedrig-Mg Kalzit. Ihr häufigstes Auftreten liegt in der Unterkreide, besonders im Alb und Apt, danach treten diese Formen deutlich zurück.

Die Polyconitiden waren eine Rudistenfamilie, die sich ebenfalls auf dem Untergrund liegend anhefteten. Hierbei war es die rechte Schalenklappe, die den Kontakt mit dem Substrat hatte, während die linke Schale verkleinert war. Am häufigsten traten die Polyconitiden im Apt auf, seltener sind sie im Barreme und Alb zu finden und nur noch selten im Cenoman.

Die Hippuritiden traten ab dem Turon in Erscheinung und bildeten im Verlauf der Oberkreide teilweise ausgedehnte Biostrome aus (SCHUMANN, 2000). Ihre rechte Schale zeigt ein starkes Längenwachstum in konischer oder zylindrischer Form mit einer dicken äußeren Schalenlage aus kompaktem niedrig-Mg Kalzit. Mit der rechten Schale waren die Hippuritiden auch im Sediment verankert, während sich die linke Schale zu einem flachen Deckel entwickelt hatte und von Kanälen und Poren durchzogen wurde.

## 1.4 Ziele

Im Verlauf der Kreide kam es zu bedeutenden Umbrüchen in der Evolution des karbonatproduzierenden Planktons und Benthos. So führte die Radiation des kalkigen Planktons zum ersten Mal in der Erdgeschichte zu ausgedehnter pelagischer und hemipelagischer Karbonatsedimentation. Die Änderung des Meerwasserchemismus durch erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre und verstärkte Ozeanboden-Neubildung hatten möglicherweise entscheidende Auswirkungen auf die Evolution karbonatproduzierender Organismen (STANLEY & HARDIE, 1998).

In der vorliegenden Arbeit sollen die Auswirkungen endogener und exogener Prozesse im Zusammenhang mit paläoklimatischen Faktoren auf die Meerwasserzusammensetzung präzisiert werden. Durch Untersuchungen gut erhaltener Schalenkarbonate im Hinblick auf Spurenelemente (Mg, Sr) und stabile Isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) ist ein besseres Verständnis der Geosphären-Biosphären Wechselwirkungen möglich. Dies geschieht mit Hilfe diagenetisch unveränderter Skelettkarbonate, die aus Rudistenschalen gewonnen werden.

Die Konzentrationen von Mg, Sr und Ca im Meerwasser müßten während der Kreide Variationen unterworfen werden sein, welche die veränderten Stoffflüsse widerspiegeln. Weiterhin können Rekonstruktionen der Paläotemperaturen des tropisch-subtropischen Bereichs vorhandene Klimamodelle der Kreide ergänzen. Hierbei ist die Beprobung der sklerochronologischen Profile der Rudisten von Vorteil, weil so jährliche Temperaturschwankungen präzise erfaßt werden können. Die Ermittlung der Kohlenstoffisotopie soll Hinweise darauf liefern, inwiefern der Einbau des

Kohlenstoffs in die Rudistenschalen von Vitaleffekten beeinflusst wird. Wenn diese Effekte keinen meßbaren Einfluß ausüben, müßte es möglich sein, die Variationen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Meerwassers zu rekonstruieren.

## 2. Probenmaterial

Das bearbeitete Probenmaterial der verschiedenen Rudistenfamilien stammt aus dem Tethys-Raum und dem Bereich des Atlantik (Tab. 2). In der Unterkreide stammt das Probenmaterial bevorzugt von südfranzösischen und spanischen Lokalitäten (Abb. 10). Die Rudisten von Lokalitäten aus der Provence (Südfrankreich) sind stratigraphisch in das Oberbarreme und Unterapt (Bedoulium) zu stellen. Es handelt sich hierbei um die Gegend von Les Apilles für das Barreme und die Monts de Vaucluse für das Apt. In beiden Fällen finden sich die Rudisten in den Kalksteinen, welche die klassische „Urgon-Fazies“ repräsentieren (MASSE & CHARTROUSSE, 1996).

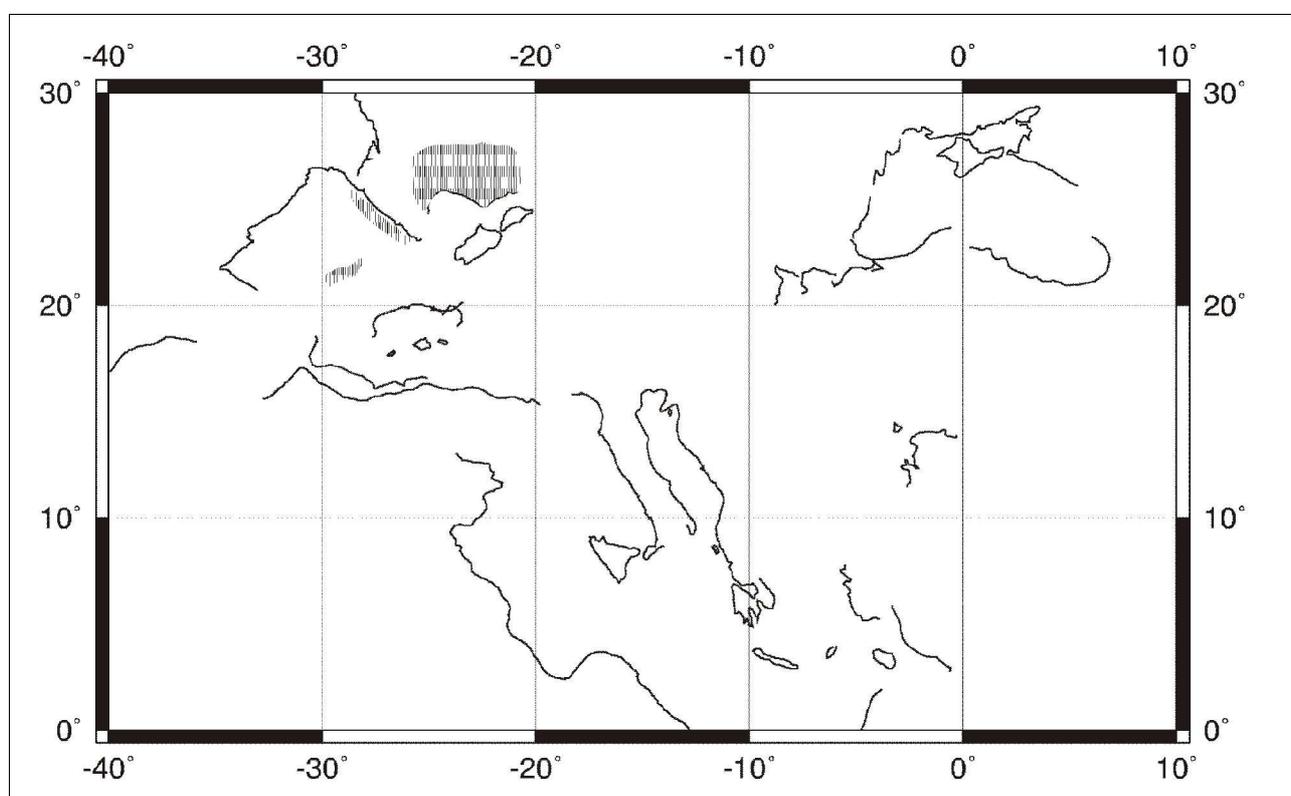


Abbildung 10: Position der heutigen Landgebiete des Mittelmeerraumes zur Zeit des Apt (120 Ma). Schraffierte Bereiche zeigen die Herkunftsgebiete des Probenmaterials für die Unterkreide. Veränderte Karte aus [www.odsn.de](http://www.odsn.de).

Während des Barreme war die Provence eine ausgedehnte Karbonatplattform, die im späten Barreme ihre größte Ausdehnung hatte (MASSE & CHARTROUSSE, 1996). Mit dem „drowning-event“ im obersten Barreme ging diese Phase zu Ende. Im folgenden entwickelten sich zwei Karbonatplattformen, die durch das Südprovençalische Intraschelfbecken getrennt waren. Im frühen Apt kam es zu einer weiteren nordwärts gerichteten Progradation der Nordprovençalischen

Plattform, während sich die Verhältnisse im Süden nicht änderten (MASSE & CHARTROUSSE, 1996). Die Entwicklung der nördlichen Plattform endete im mittleren Bereich des Unterapt: rudistenreiche Faziesbereiche werden von einer bioklastischen/glaukonitischen Fazies überlagert.

Die spanischen Lokalitäten liegen in der Provinz Murcia (Carche) und sind jeweils präzise mit Ammonitenzonen des Apt korreliert (MASSE et al., 1998).

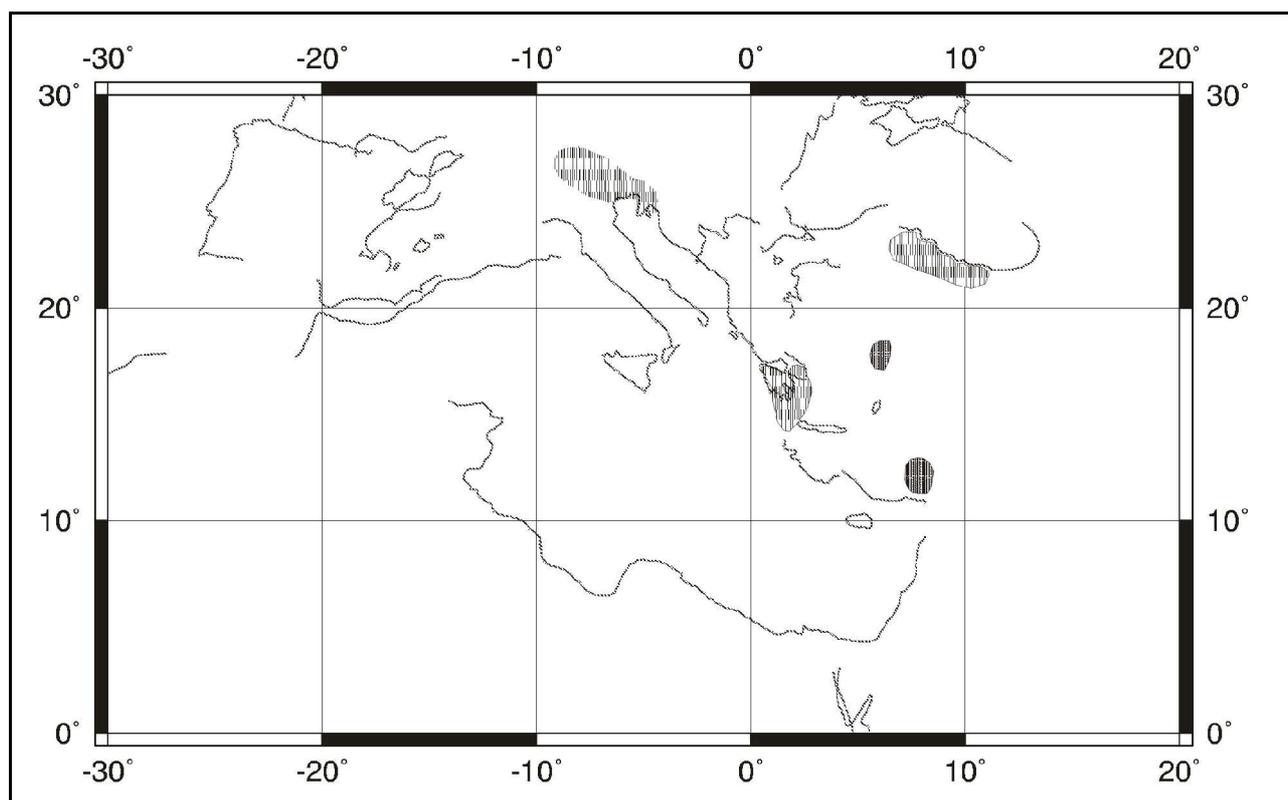


Abbildung 11: Position der heutigen Landgebiete des Mittelmeerraums zur Zeit des Oberturon (90 Ma). Schraffierte Bereiche zeigen die Herkunftsgebiete des Probenmaterials für die Oberkreide. Veränderte Karte aus [www.odsn.de](http://www.odsn.de).

Die Lokalitäten der Oberkreide sind aus dem periadriatischen Raum, Österreich, Griechenland, Türkei, der arabischen Halbinsel, sowie dem karibischen Bereich des Atlantiks (Abb. 11). Weitere Beschreibungen zu den periadriatischen Lokalitäten (Kroatien) aus dem Cenoman finden sich in VLAHOVIC & KORBAR (2002). In Österreich sind Lokalitäten aus dem Obersanton und Oberturon/Unterconiac in den Nördlichen Kalkalpen aufgeschlossen (SANDERS et al., 1997; Sanders et al., 1999). Die griechischen Proben sind in das Coniac zu stellen (u.a. STEUBER, 2003), während die Aufschlüsse in der Türkei Rudisten aus dem Obercampan enthalten (ÖNAL et al., 1988, STEUBER et al., 1998). Probenmaterial von der arabischen Halbinsel (Oman) und aus der Karibik wird in das Maastricht eingeordnet (STEUBER et al., 2002; STEUBER, 2003).

Probe	Gattung/Art	Ref.	Alter (Ma)	Fundort	Paläobreite in °N
C 581	<i>Plagiocyclus</i>	1	66,0	Marchmont Inlier (Jamaika)	13,6
HD	<i>Hippurites cornucupiae</i>	b	68,0	Petersberg (Niederlande)	44,0
C 564	<i>Plagiocyclus</i>	1	69,1	Jerusalem Mt. Inlier (Jamaika)	14,1
Dict	<i>Dictiocyclus</i>	2	69,1	Jebel Rawdah (Oman)	7,7
J 63	<i>Vaccinites</i> sp.	u	75,0	Hekimhan (Türkei)	18,7
B 30	<i>Vaccinites</i> sp.	u	75,8	Bey pazari (Türkei)	26,7
H 594	<i>Vaccinites archiaci</i>	2	83,3	Florina/Edessa (Griechenland)	24,3
H 705	<i>Vaccinites</i> cf. <i>oppei</i>	3	84,8	Traunwandalm (Österr.)	28,8
H 708	<i>Vaccinites</i> cf. <i>oppei</i>	3	84,8	Traunwandalm (Österr.)	28,8
H 612	<i>Vaccinites cornuvaccinum</i>	2	86,7	Antinitza (Griechenland)	19,4
H 553	<i>Vaccinites cornuvaccinum</i>	2	88,2	Keratovouna (Griechenland)	18,4
H 544	<i>Vaccinites vredenburgi</i>	2	88,7	Paleokastron (Griechenland)	18,5
H 691	<i>Vaccinites inaequicostatus</i>	3	88,7	Theresienstein, Strobel (Österreich)	27,5
A 1	<i>Hippurites resectus</i>	3	88,9	Brandenberg, Atzlgraben (Österreich)	27,4
A 2	<i>Hippurites resectus</i>	3	88,9	Brandenberg, Atzlgraben (Österreich)	27,4
AG 3	<i>Vaccinites inaequicostatus</i>	3	88,9	Brandenberg, Atzlgraben (Österreich)	27,4
Poly 1	<i>Polyconites operculatus</i>	b	95,4	Ile Madame (Frankreich)	30,6
Poly 2	<i>Polyconites operculatus</i>	b	95,5	Ile Madame (Frankreich)	30,6
CR 2	<i>Polyconites operculatus</i>	b	97,5	Vinkuran/Pula (Kroatien)	21,7
CR 4	<i>Polyconites operculatus</i>	b	97,5	Vinkuran/Pula (Kroatien)	21,7
CR 5	<i>Polyconites operculatus</i>	b	97,5	Vinkuran/Pula (Kroatien)	21,7
C 740	<i>Pseudotoucasia</i>	u	106,0	San Vicente (Spanien)	26,0
C 741	<i>Pseudotoucasia</i>	u	106,0	San Vicente (Spanien)	26,0
C 746	<i>Pseudotoucasia</i>	u	106,1	San Vicente (Spanien)	26,0
Ma 24	<i>Pseudotoucasia</i>	b	111,0	El Carche (Spanien)	18,2
Ma 22	<i>Pseudotoucasia</i>	b	115,5	El Carche (Spanien)	17,7
Ma 23	<i>Toucasia</i>	b	115,9	El Carche (Spanien)	17,7
Ma 20	<i>Toucasia</i>	b	117,0	El Carche (Spanien)	17,7
Ma 19	<i>Toucasia</i>	b	117,5	El Carche (Spanien)	17,5
Ma 16	<i>Toucasia</i>	u	118,9	Vercors (Frankreich)	25,8
Ma 42	<i>Requienia</i>	b	119,5	Vaucluse (Frankreich)	25,5
Ma 43	<i>Toucasia</i>	b	120,1	Vaucluse (Frankreich)	24,8
Ma 15	<i>Toucasia</i>	u	121,0	Murs (Frankreich)	25,3
Ma 44	<i>Agriopleura</i>	u	121,1	Orgon (Frankreich)	25,0
C 334	<i>Requienia</i>	u	121,2	Orgon (Frankreich)	25,0
Ma 11	<i>Toucasia</i> cf. <i>carinata</i>	u	121,4	Orgon (Frankreich)	25,0
Ma 41	<i>Requienia</i>	u	124,4	Martigues (Frankreich)	23,0

Tabelle 2: Auflistung des beprobten Materials mit Referenzen zum numerischen Alter, Lokalitäten und Paläobreiten. Referenzen der numerischen Alter: 1: STEUBER et al. (2002); 2: STEUBER (2003); 3: STEUBER (2001); u: unveröffentlichte Ergebnisse aus Sr-Isotopenstratigraphie, b: aus Biostratigraphie abgeleitete Alter. Die numerischen Alter sind bezogen auf die Zeitskalen von OBRADOVICH et al. (1993) für den Zeitraum von 66-98,5 Ma und GRADSTEIN et al. (1994) für den Zeitraum von 98,5-122 Ma. Rekonstruktion der Paläobreiten mit Hilfe von [www.odsn.de](http://www.odsn.de).

Wie aus den Karten ersichtlich wird (Abb. 10, 11), lagen alle Probenlokalitäten während der Kreide innerhalb eines Bereichs von 30° um den Äquator und repräsentieren damit den subtropisch-tropischen Gürtel.

Die zeitliche Einordnung der Rudisten erfolgte für die Unterkreide vorwiegend anhand biostratigraphischer Kriterien (MASSE & CHARTROUSSE, 1996; MASSE et al., 1998). Oberkretazische Formen wurden mit Hilfe der Sr-Isotopie datiert (STEUBER et al., 1998; STEUBER, 1999; STEUBER et al., 2002; STEUBER, 2003). Um die Sr-Isotopenverhältnisse einem numerischen Alter zuzuordnen wurden die look-up table von McARTHUR et al. (2001) benutzt. Diese orientieren sich an den Zeitskalen von GRADSTEIN et al. (1994) für die Unterkreide und an OBRADOVICH et al. (1993) für die Oberkreide.

## **3. Methoden**

### **3.1 Präparation der Proben**

Die hier bearbeiteten Rudisten stammen aus der Sammlung von Dr. Thomas Steuber, wurden von Prof. Jean-Pierre Masse (Marseille) zur Verfügung gestellt bzw. während Geländeaufenthalten in Österreich und Kroatien gesammelt. Zuerst wurden die Rudisten äußerlich in Augenschein genommen, um sich ein Bild von ihrer Erhaltung zu machen. Danach wurde versucht, die Rudisten möglichst parallel ihrer Wachstumsachse längs durchzusägen. Dies erwies sich in einigen Fällen als unmöglich, da z. B. die Requieniiden eine in sich verdrehte Wuchsrichtung haben. Hier konnten nur die zuletzt gebildeten Partien der Schale beprobt werden. Nach dem Schnitt wurde die besser erhaltene Hälfte zur Präparation gegeben und ein polierter Dickschliff (ca. 2 mm) hergestellt.

### **3.2 Probennahme**

Ziel bei der Probennahme war es, eine möglichst große Anzahl von gut erhaltenen Einzelproben pro Rudistenschale zu entnehmen. Das Probenmaterial wurde aus der äußeren Schalenlage der Rudisten gewonnen. Die Schalen wurden mit einem handelsüblichen Handbohrer (z.B. Proxxon) beprobt. Der benutzte Bohrkopf war ein Zahnarztbohrer, er hatte einen Durchmesser von 0,4 (bzw. 0,5) mm und bestand aus Wolframkarbid, um Verunreinigungen der Probe mit Eisen zu vermeiden. Dies erlaubte es, bei den sklerochronologischen Profilen sowohl eine hohe Ortsauflösung als auch eine große Probenanzahl zu erzielen (Abb. 12). Bei den schlechter erhaltenen Rudistenexemplaren wurde je nach Beschaffenheit und Dicke der Schale versucht, möglichst viele Einzelproben zu erbohren. Die Menge des erbohrten Materials betrug für die einzelnen Proben jeweils etwa 2 mg.

Nach dem Ausbohren wurden die Glasträger mit den aufgeklebten Schalen über Wägepapier ausgeklopft und das so erhaltene Probenpulver aus Kalzit in Probenfläschen aus Glas gegeben. Der beprobte Bereich der Schale, sowie der Bohrkopf wurden danach mit einem Pinsel gesäubert, um etwaige Rückstände von Kalzit zu entfernen, die zu Verunreinigungen der nächsten Probe geführt hätten.

In drei Fällen wurden die präparierten Muschelschalen auch mit Hilfe der Merchantek Micromill beprobt. Hierbei handelt es sich um einen computergesteuerten Bohrer in Verbindung mit einem Mikroskop. Bei den auf diese Weise beprobten Rudisten handelt es sich um Exemplare, bei denen

eine deutliche (Anwachs-) Streifung zu sehen war, so daß die Möglichkeit bestand, die einzelnen Anwachsstreifen zu beproben.



Abbildung 12: Foto eines beprobten Rudistendickschliffs (H 553, *Vaccinites cornuvaccinum*). Bohrlöcher sind in der äußeren, braunen Schale aus niedrig-Mg Kalzit deutlich zu erkennen. Die hellbraunen Bereiche in der äußeren Schalenlage stammen von Bohrorganismen, so daß die Schale in diesen Bereichen nicht beprobt werden konnte.

### 3.3 Spurenelementmessung mit der ICP-AES

Für die Messung mit der ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) wurden zwischen 0,7 und 1,2 mg Kalzit genau eingewogen und in vorher gereinigte PP-Röhrchen (Sarstedt 15 ml) gegeben.

Die Reinigung der PP-Röhrchen wurde in zwei Schritten durchgeführt: zuerst wurden die Gefäße in ein Bad mit 9 % HCl gelegt und verblieben dort für mindestens 3 Stunden. Danach wurde die HCl abgeschüttet und die Röhrchen sowie der Behälter, in dem sie sich befanden, mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  (destilliertes Wasser, welches zusätzlich durch Ionenaustauscher gefiltert wurde) zuerst ausgespült und dann aufgefüllt. Nach frühestens 3 Stunden wurde das Wasser abgeschüttet und die Röhrchen kamen in einen Trockenschrank.

Die Einwaage der Kalzitproben mußte sehr präzise sein, da die Meßergebnisse der ICP-AES später in Bezug auf Lösungsmenge und Einwaage umgerechnet werden mußten, um die wahre Elementkonzentration zu ermitteln. Hierzu wurde Probenmaterial auf ein Aluminiumschiffchen

gegeben und gewartet, bis die Waage keine Veränderung mehr zeigte. Nachdem das Probenmaterial in die Probenröhrchen gegeben worden war, wurde das Schiffchen zurückgewogen. Differenzen wurden dann von der Probeneinwaage subtrahiert.

Der Probenaufschluß wurde, da es sich um reinen Kalzit handelt, mit HCl durchgeführt. Hierzu wurde 1 ml 3,75 % chemisch reine HCl (*suprapur*) in das Probengefäß mit der Kalzitprobe gegeben. Nach dem Verschließen des Probenröhrchens wurde dieses kurz geschüttelt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurden die Probenröhrchen dann mit 5 ml dest.\*\*\*H<sub>2</sub>O aufgefüllt.

Zur Messung der Spurenelemente Mg, Sr, Fe und Mn wurde eine ICP-AES (SpectroCiros<sup>CCD</sup>) des Geographischen Institutes der RUB benutzt. Zur Kalibrierung und Standardisierung des Gerätes diente jeweils ein Multielementstandard der Firma Merck als Eichlösung. Der lineare Bereich der Kalibrierung und der späteren Messungen lag zwischen 0,1 und 1 µg/g des jeweiligen Elements, wobei die Konzentrationen der Eichlösungen 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 und 1,0 µg/g betragen. Die Nachweisgrenzen der ICP-AES sowie die bei den Messungen verwendeten Linien sind in Tabelle 3 aufgeführt.

	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
benutzte Spektrallinie	285,213 nm	421,552 nm	238,204 nm	257,610 nm
Nachweisgrenze	0,0002 µg/g	0,00009 µg/g	0,0024 µg/g	0,004 µg/g

Tabelle 3: Benutzte Spektrallinien und Nachweisgrenzen der ICP-AES.

Als Standardmaterialien kamen 2 zertifizierte Kalksteinproben zum Einsatz. Die Laborstandards sollten das Kriterium erfüllen, in etwa die gleiche Zusammensetzung zu haben, wie das zu untersuchende Schalenmaterial. Daher mußten in diesem Fall zwei Standards benutzt werden, da jeder Standard bei einem der Elemente jeweils deutlich von der erwarteten Größenordnung im Probenmaterial abwich (Tab. 4).

<b>Standardmaterial</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
GBW 03105	8442	nicht zertifiziert	979	35
CCH-1	17550	284	1189	54

Tabelle 4: Zertifizierte Elementkonzentrationen der für die ICP-AES verwendeten Standards.

Da zertifizierte Standards mit geeigneter Zusammensetzung leider nicht verfügbar waren, wurden nach jeweils 10 Proben beide Standards gemessen, um alle Elemente abzudecken. Die

Reproduzierbarkeit der Messungen (Abweichung vom arithmetischen Mittelwert) betrug für Mg 6,5 %, für Sr 7 % und für Mn 15,5 %. Bei den Fe-Messungen trat das Problem auf, daß die gemessenen Konzentrationen einerseits nur etwa bei einem Drittel des zertifizierten Wertes lagen und andererseits eine statistisch relevante Reproduzierbarkeit nicht festzustellen war. Dies liegt daran, daß in den zertifizierten Kalksteinen ein Teil des Fe in silikatischen Mineralen gebunden ist. Durch den HCl-Aufschluß waren diese Verbindungen offensichtlich nicht zu zerstören. Ein Versuch mit einem kombinierten HCl+HNO<sub>3</sub>+HF-Aufschluß brachte schließlich auch für Fe die zu erwartenden Konzentrationen. Dieser Aufschluß stellte sich allerdings als ziemlich aufwendig dar, deshalb wurde der HCl-Aufschluß weiterhin benutzt, weil das Probenmaterial aus reinem niedrig-Mg Kalzit besteht, und andere Mineralphasen ausgeschlossen werden können.

Da die ICP-AES die Spurenelementkonzentrationen in der Aufschlußlösung mißt, werden bei dem hier angewandten Aufschlußverfahren nicht die wirklichen Elementkonzentrationen der Proben ermittelt, sondern die Masse eines jeden Elements, das in der eingewogenen Menge der Probe enthalten ist. Deshalb ist es nötig, die Verdünnung aus den Ergebnissen herauszurechnen, um die Absolutkonzentration der Elemente in den Proben herauszufinden:

$$1000 \times \text{Aufschlußlösung (g)/Einwaage (mg)} \times \text{gemessener Wert (}\mu\text{g/g)} = \\ \text{Elementkonzentration in der Probe (}\mu\text{g/g)}.$$

### 3.4 Messungen der Isotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) mit der Gasbench

Für die Isotopenanalyse der Proben waren Einwaagen zwischen etwa 0,3 und 0,6 mg erforderlich. Das Probenmaterial wurde auf Aluminiumschiffchen mit einer Feinwaage eingewogen und danach in Probengefäße aus Borosilikatglas abgefüllt. In der Nacht vor der Messung wurden die Proben in einen Trockenschrank bei 105°C gestellt, um Feuchtigkeit auszutreiben, die die Analysenergebnisse beeinflussen kann. Die Messung erfolgte an einem Delta S Massenspektrometer der Firma Finnigan mit Gasbench II und automatischem Probenwechsler. Zur Korrektur der Meßergebnisse wurden drei Standards benutzt, zwei international zertifizierte und ein Laborstandard (Tab. 5). Eine Meßsequenz umfaßte jeweils 48 Messungen, bei der der Laborstandard jeweils 7-mal, die beiden internationalen Standards jeweils 3-mal gemessen wurden. Die gemessenen Werte der Standards wurden gegen die Sollwerte aufgetragen, und es wurde eine lineare Regression berechnet. Mit dieser Geradengleichung wurden schließlich die gemessenen Werte der Proben korrigiert. Der

Laborstandard wurde 374-mal gemessen, die Standardabweichung lag für  $\delta^{18}\text{O}$  bei 0,27 ‰ und für  $\delta^{13}\text{C}$  bei 0,12 ‰.

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)
<b>CO-1</b>	2,48	-2,44
<b>CO-8</b>	-5,75	-22,70
<b>RUB</b>	1,29	-4,08

Tabelle 5: Benutzte Isotopenstandards mit  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten.

## 4. Ergebnisse

Insgesamt wurden während dieser Arbeit die Schalen von 38 Rudisten untersucht. Hierbei wurde versucht, eine möglichst hohe örtliche Auflösung und Probenanzahl pro Exemplar zu erzielen. Da die Rudisten aufgrund von Verwitterungseinflüssen und diagenetischen Überprägungen teilweise sehr unterschiedliche Erhaltungszustände aufwiesen, konnte nicht bei allen Exemplaren die gewünschte Anzahl von Einzelproben gewonnen werden. Nach Präparation der Dickschliffe zeigte sich, daß einige, äußerlich für gut erhalten befundene Rudisten schon sehr durch Bohrorganismen (clonide Schwämme, Lithophagen) angegriffene Schalen hatten. Des weiteren war bei einigen Exemplaren die Schale nur noch teilweise vorhanden, so daß auch hier eine durchgehende Beprobung für ein sklerochronologisches Profil nicht möglich war. Es zeigte sich, daß das Erhaltungspotential an einigen Lokalitäten für die Rudistenschalen offensichtlich sehr gut ist, während es bei anderen Lokalitäten kaum möglich war, eine ausreichende Anzahl an Einzelproben zu gewinnen. Aus diesem Grund werden hier die Ergebnisse differenziert vorgestellt. Dies sind einerseits sklerochronologische Profile, die sich durch eine hinreichend große Anzahl an Einzelproben auszeichnen und zum größten Teil in räumlich und zeitlich eng beieinander liegenden Lokalitäten zu finden sind. Im Unterschied dazu bestehen die verkürzten Profile durchaus aus mehreren Proben einer Rudistenschale, sie sind jedoch teilweise so weit auseinanderliegend und in ihrer Anzahl so gering, daß keine tragfähigen Aussagen über die Amplituden der Variationen von Elementkonzentrationen und Isotopenverhältnissen in einer Schale möglich sind. Von ihnen werden in tabellarischer Form die Mittelwerte der Elementkonzentrationen und Isotopenverhältnisse, sowie die Probenanzahl und Altersstellung aufgeführt.

### 4.1 Sklerochronologische Profile

Die sklerochronologischen Profile zeigen in ihrer Gesamtheit unterschiedliche Profillängen, und Probenzahlen. Einige dieser Profile sind nur auf  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  untersucht worden. Dies geschah deshalb, weil die Schalen im Dickschliff einerseits einen optisch sehr guten Erhaltungszustand aufwiesen und außerdem von derselben Lokalität schon weitere, auf Spurenelemente untersuchte Schalen vorlagen. Die Dokumentation erfolgt in stratigraphischer Reihenfolge.

Die verwendeten Symbole bei den sklerochronologischen Profilen sind blaue Punkte für  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, schwarze Punkte für  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, schwarze Rauten für die Mg-Konzentration und schwarze Kreuze für die Sr-Konzentration. Bei den ergänzenden Verteilungsdiagrammen sind die  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg-Verteilungen als Rauten, die  $\delta^{18}\text{O}$ -Sr-Verteilungen als Kreuze dargestellt.

*Unterkreide (Barreme-Alb)*

Die Profile von Rudistenschalen aus den südfranzösischen Lokalitäten haben aufgrund ihres makroskopisch guten Erhaltungszustandes meistens eine relativ hohe Anzahl an Einzelproben. Da sich durch die Verteilungsmuster der Spurenelementkonzentrationen diese Annahme bestätigte, wurde bei etwa der Hälfte dieser Schalen nur die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopie gemessen. In fast allen Schalen können mehr oder weniger deutliche Zyklen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und Mg-Konzentrationen unterschieden werden. Bei Ma 16 (Abb. 23) ist besonders die Zyklizität der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nicht sehr deutlich ausgeprägt. Allerdings ist hier wie bei den anderen Schalen, bei denen auch Spurenelemente gemessen wurden, eine deutlich negative Korrelation von  $\delta^{18}\text{O}$  und Mg-Konzentrationen erkennbar. Bei allen untersuchten Exemplaren aus diesen Lokalitäten zeigen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nur sehr geringe Schwankungen in den Profilverläufen ( $<2\text{‰}$  PDB). Die Schalen zeigen deutlich geringer ausgeprägte Variationen der Sr-Konzentration ( $<400\text{ }\mu\text{g/g}$ ) als bei Mg (bis zu  $1200\text{ }\mu\text{g/g}$ ; Ma 15, Abb. 19) und haben keine oder nur geringe Zyklen. Wenn zyklische Variationen bei der Sr-Konzentration auftreten, verlaufen sie invers zur Sauerstoff-Isotopie.

Die Schalen aus den spanischen Lokalitäten weisen im Vergleich mit den südfranzösischen ein schlechteres Überlieferungspotential auf. Einerseits ist die Anzahl der Einzelproben teilweise erheblich geringer, andererseits sind die zyklischen Variationen der Verteilungsmuster von  $\delta^{18}\text{O}$  und Mg-Konzentrationen undeutlicher ausgeprägt (Abb. 25-33). Dennoch weisen sie eine deutliche negative Korrelation auf. Auch die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen ähnlich geringe Variationen wie die südfranzösischen Proben. Es ist allerdings festzustellen, daß die Sr-Konzentrationen viel stärkeren Schwankungen (bis zu  $500\text{ }\mu\text{g/g}$ ) unterworfen sind, als bei den besser erhaltenen Schalen. Der insgesamt schlechtere Erhaltungszustand wird auch durch die höhere Anzahl der letztendlich verworfenen Einzelproben deutlich (siehe Anhang). Eine ausführliche Diskussion zur diagenetischen Überprägung ist im Kapitel 5.2 zu finden.

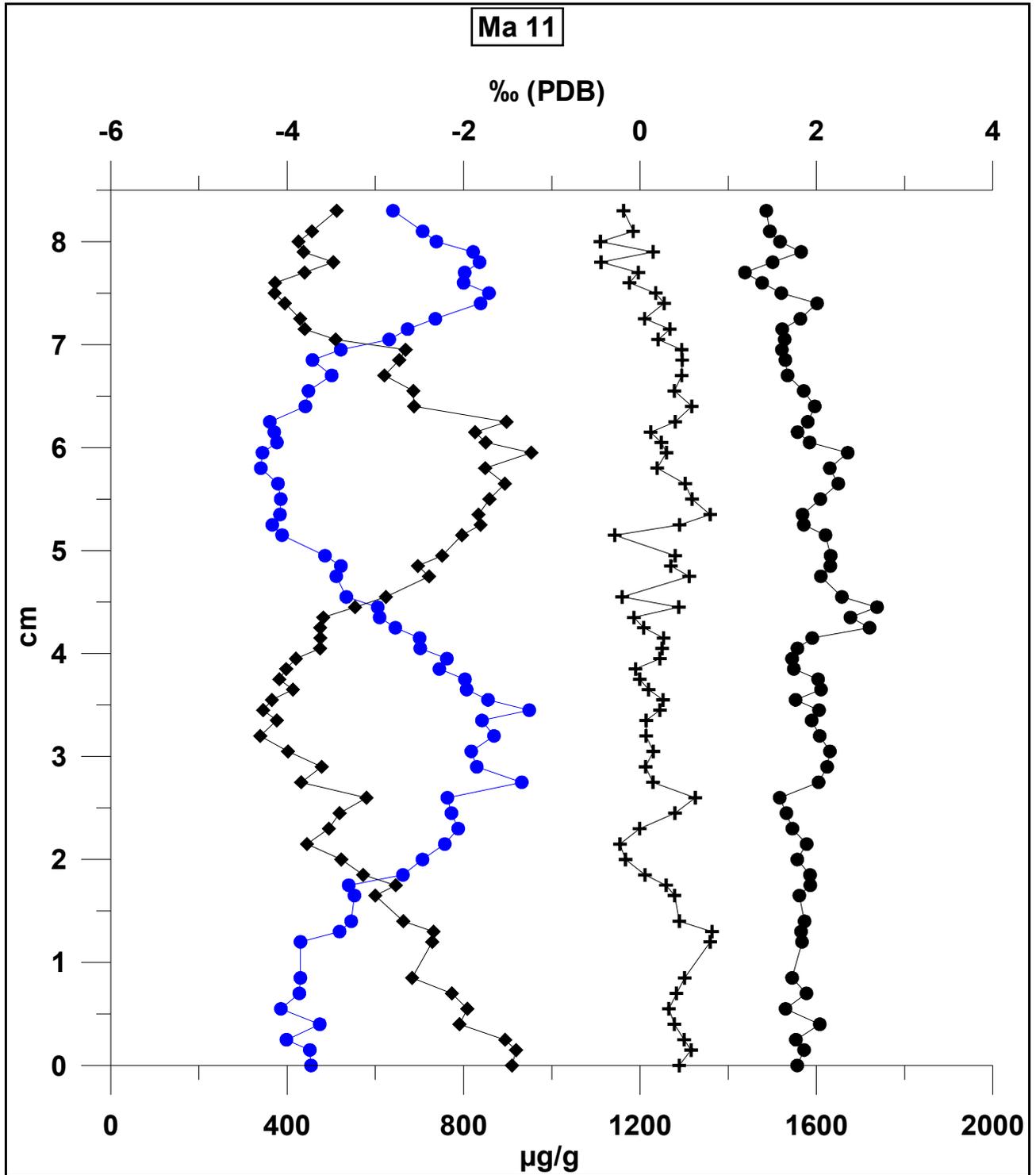


Abbildung 13: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Toucasia cf. carinata*, Orgon (Frankreich), 121,4 Ma (Barreme).

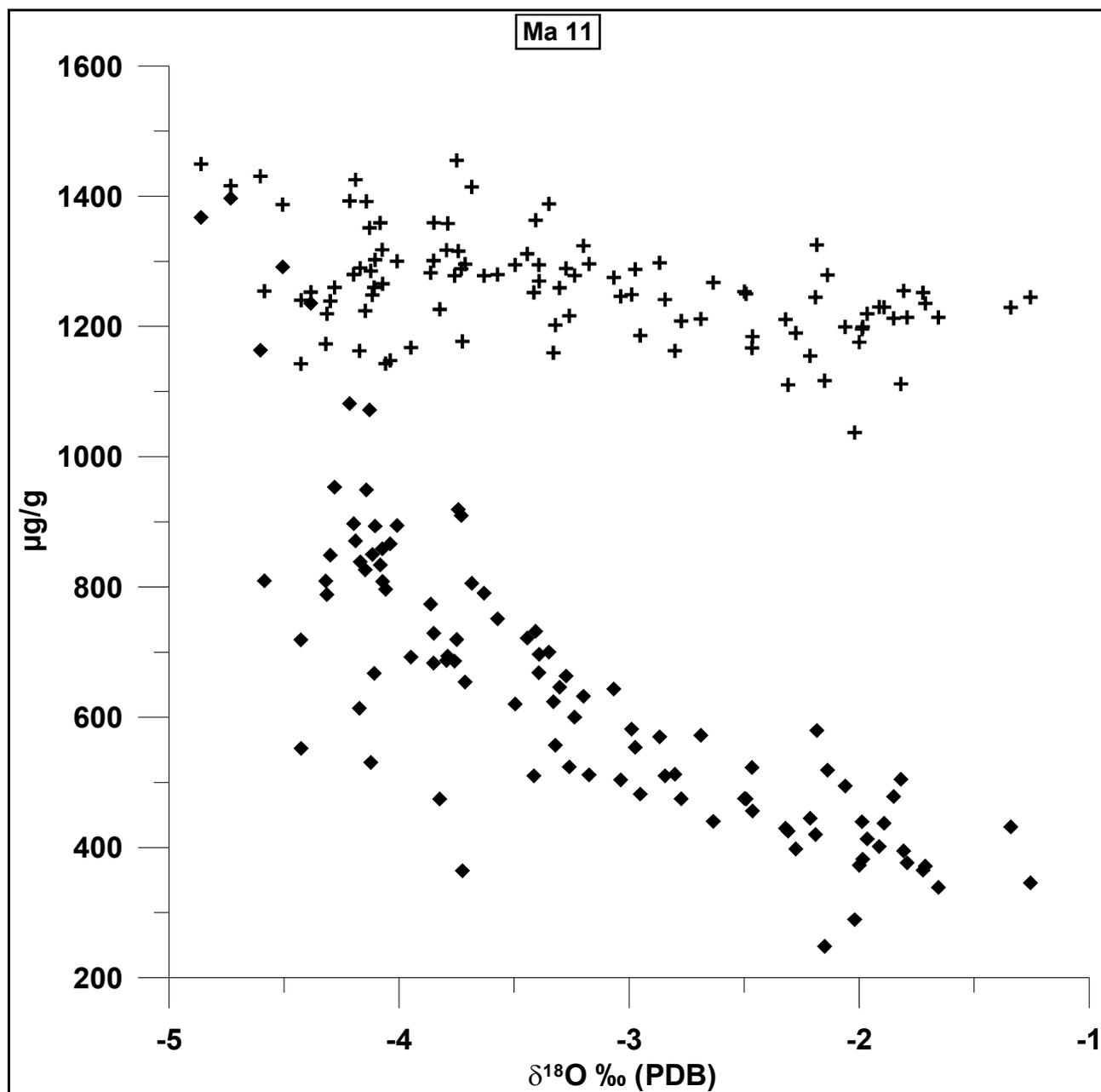


Abbildung 14: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Toucasia cf. carinata*.

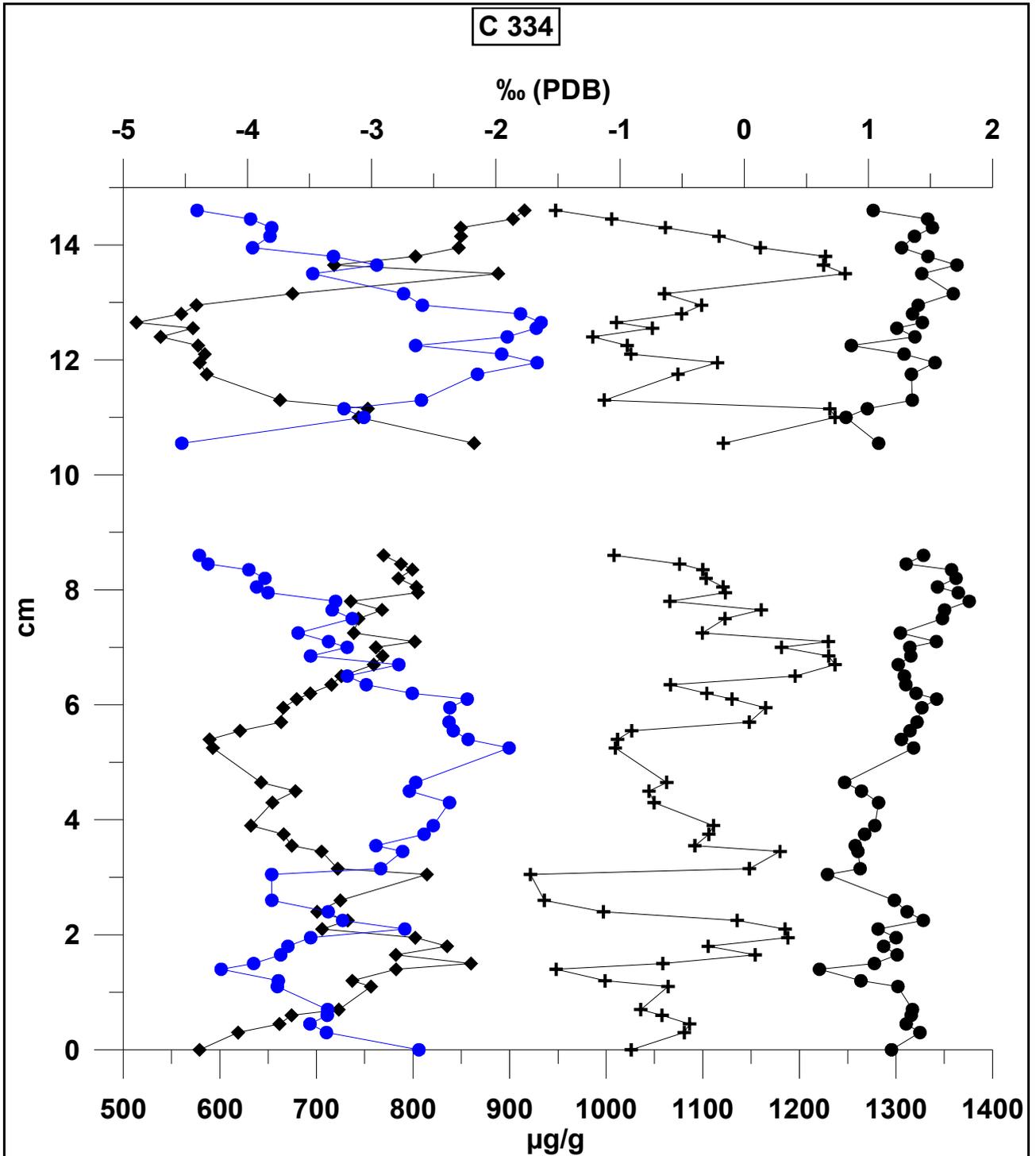
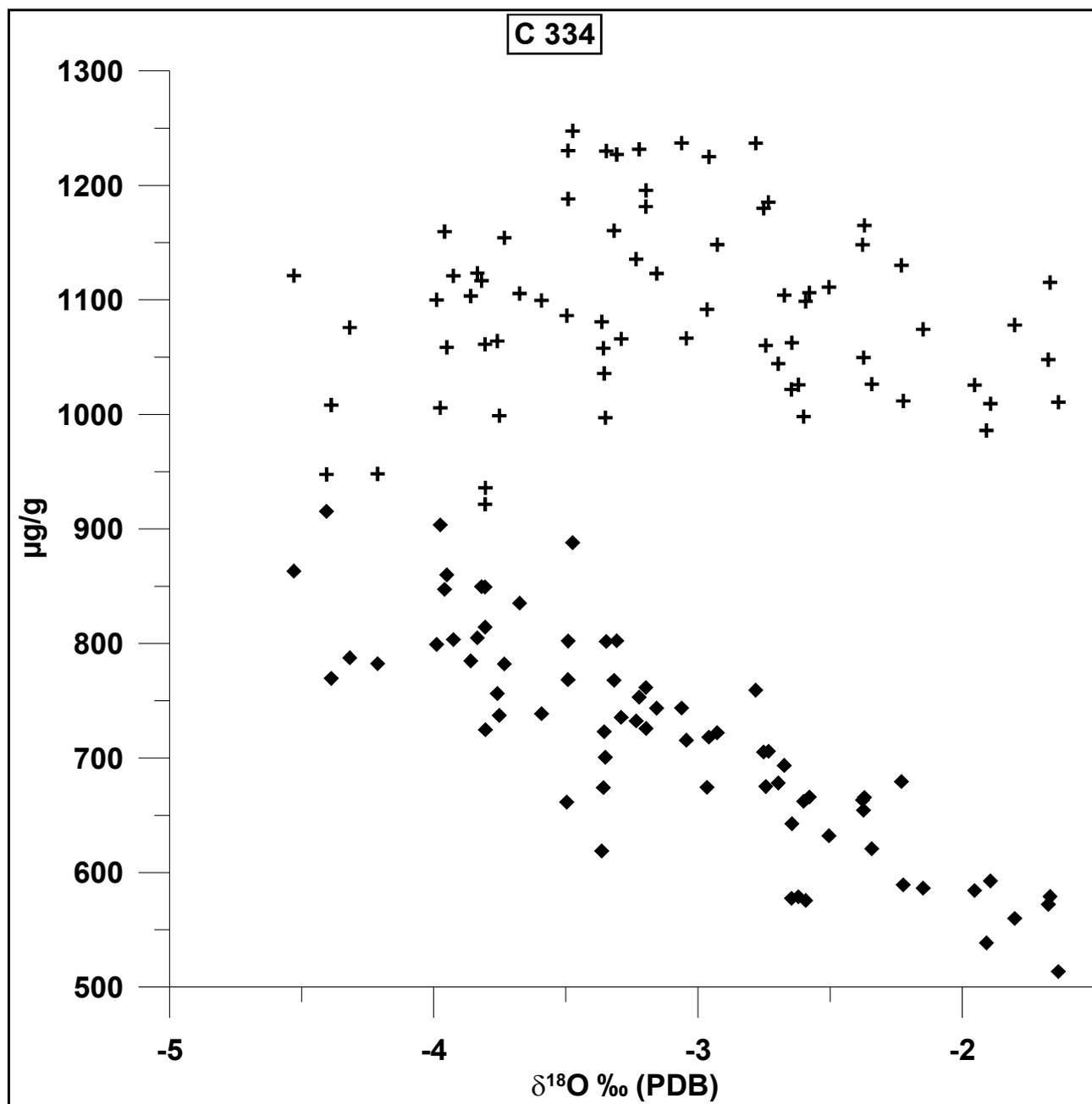


Abbildung 15: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Requienia*, Orgon (Frankreich), 121,2 Ma (Barreme).

Abbildung 16: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von δ<sup>18</sup>O von *Requienia*.

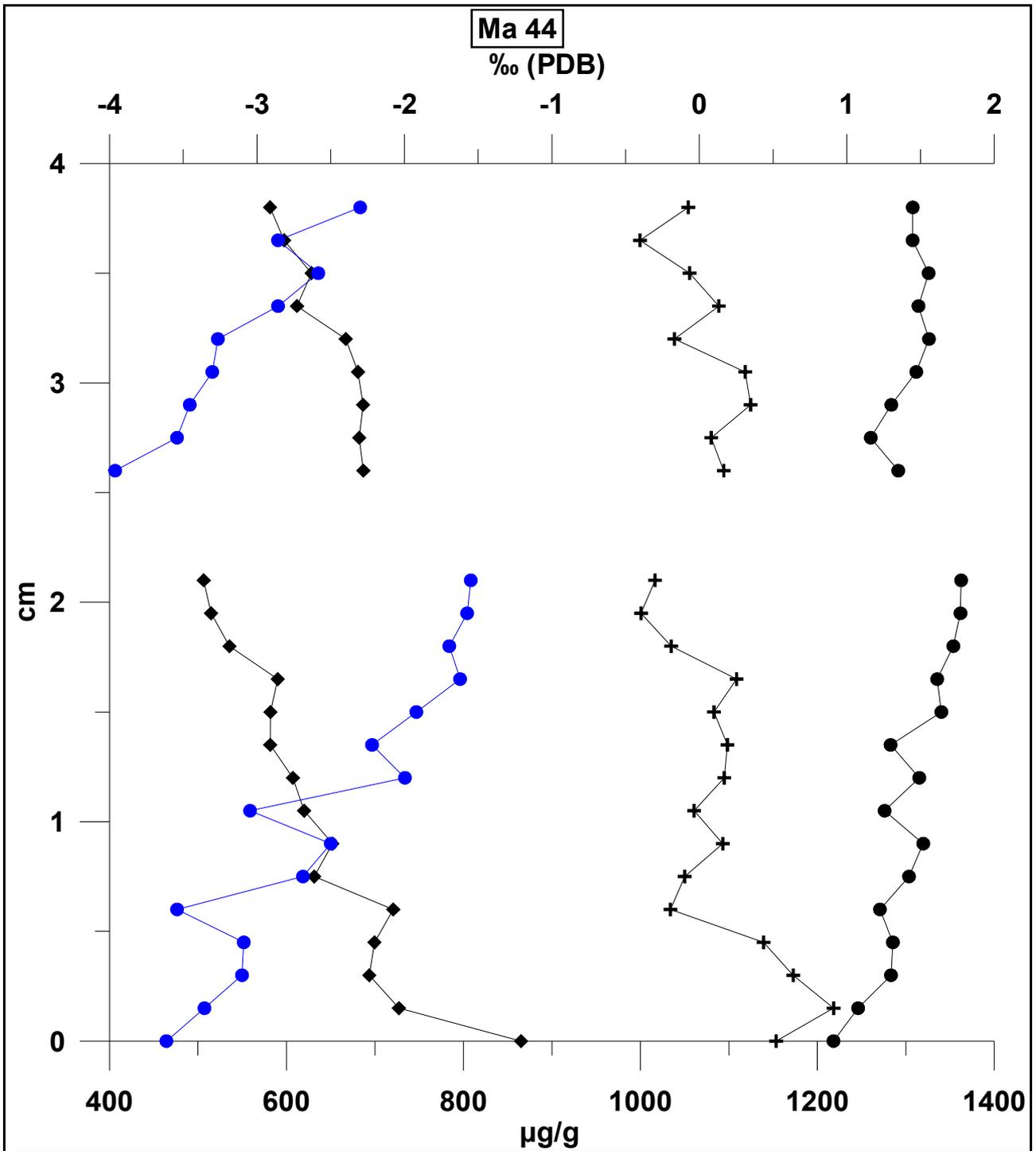


Abbildung 17: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Agriopleura*, Orgon (Frankreich), 121,1 Ma (Barreme).

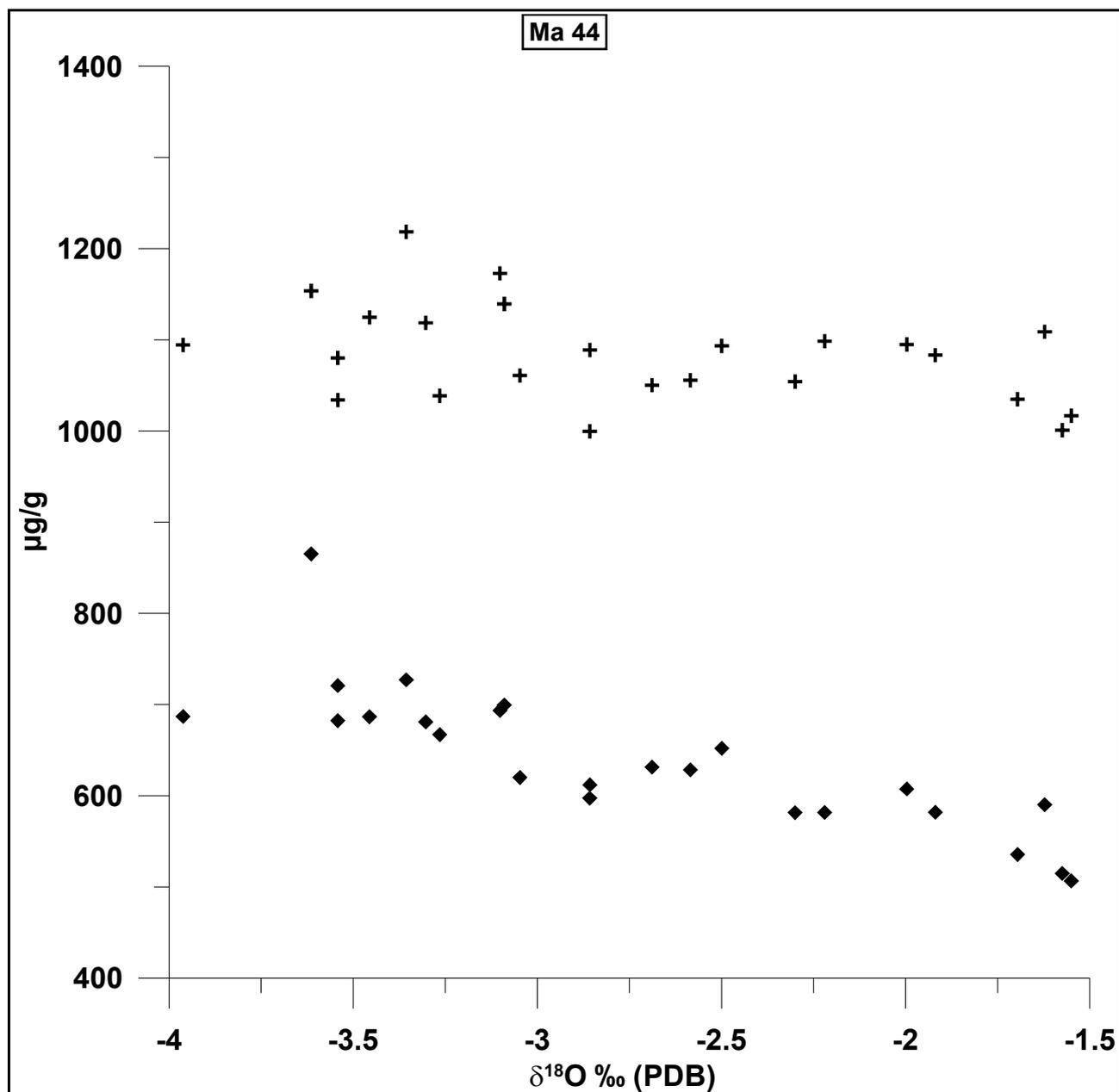


Abbildung 18: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Agriopleura*.

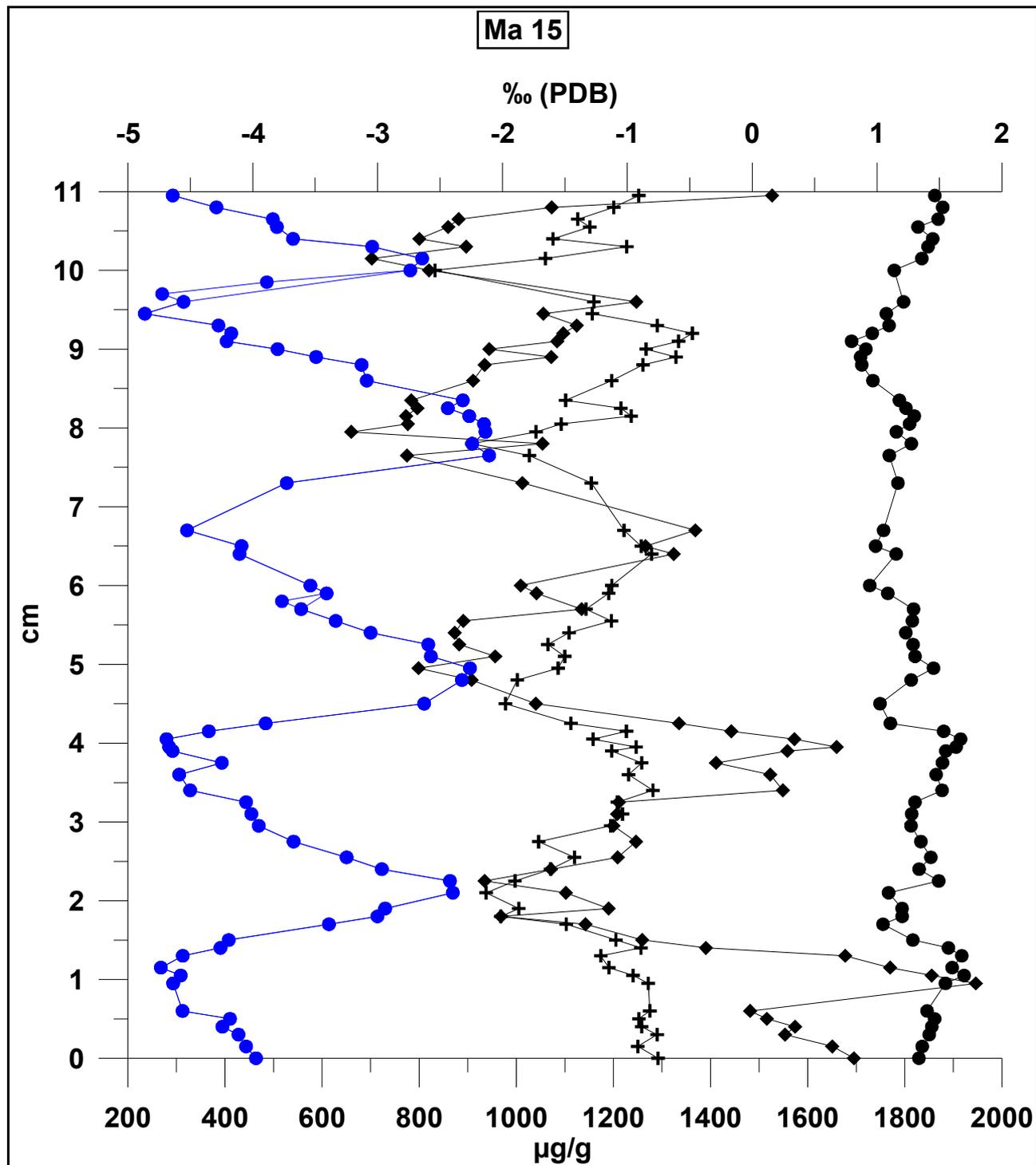


Abbildung 19: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Toucasia* sp., Murs (Frankreich), 121,0 Ma (Barreme/Apt).

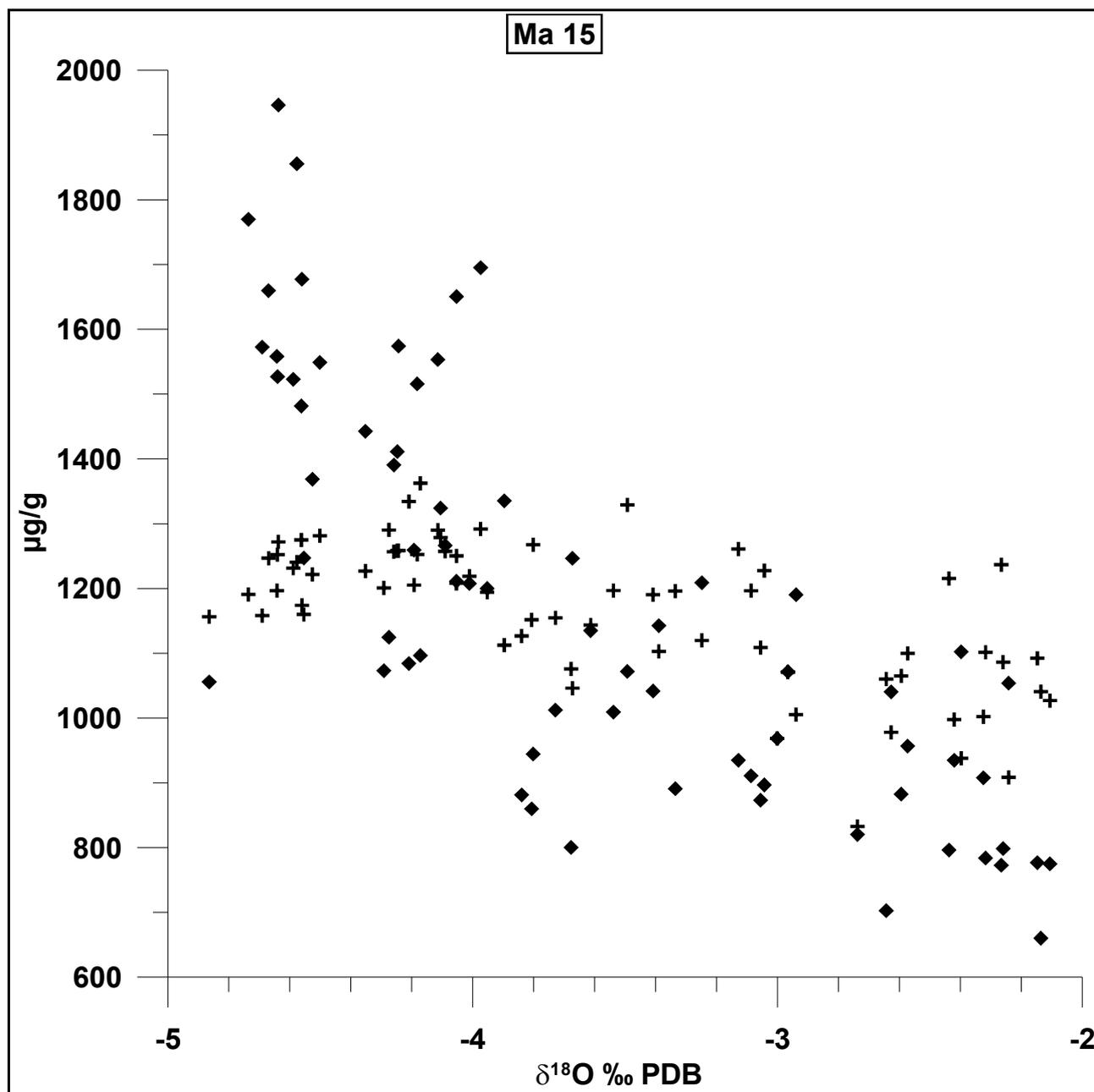


Abbildung 20: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Toucasia* sp.

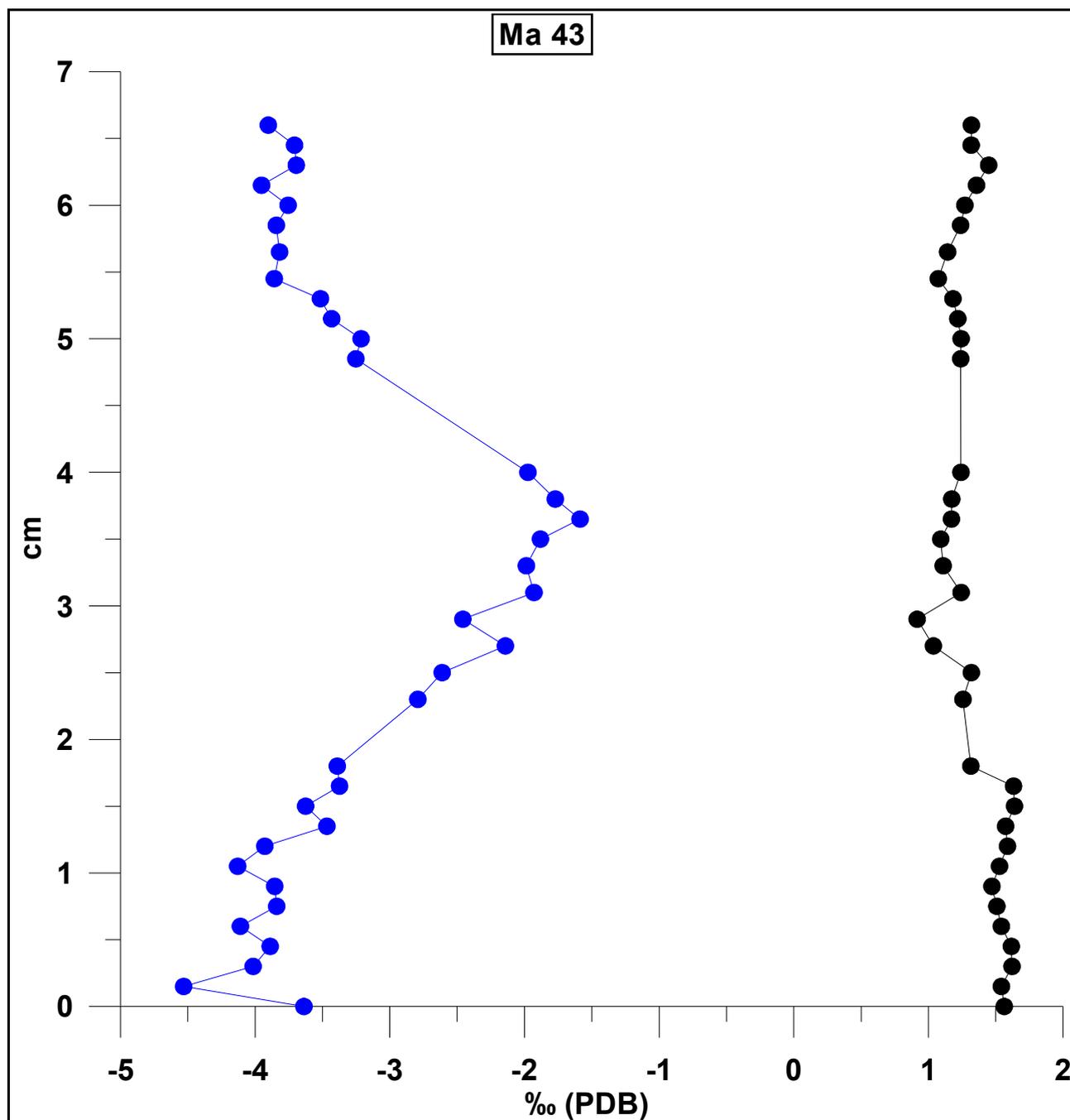


Abbildung 21: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  von *Toucasia* sp., Vacluse (Frankreich), 120,1 Ma (Apt).

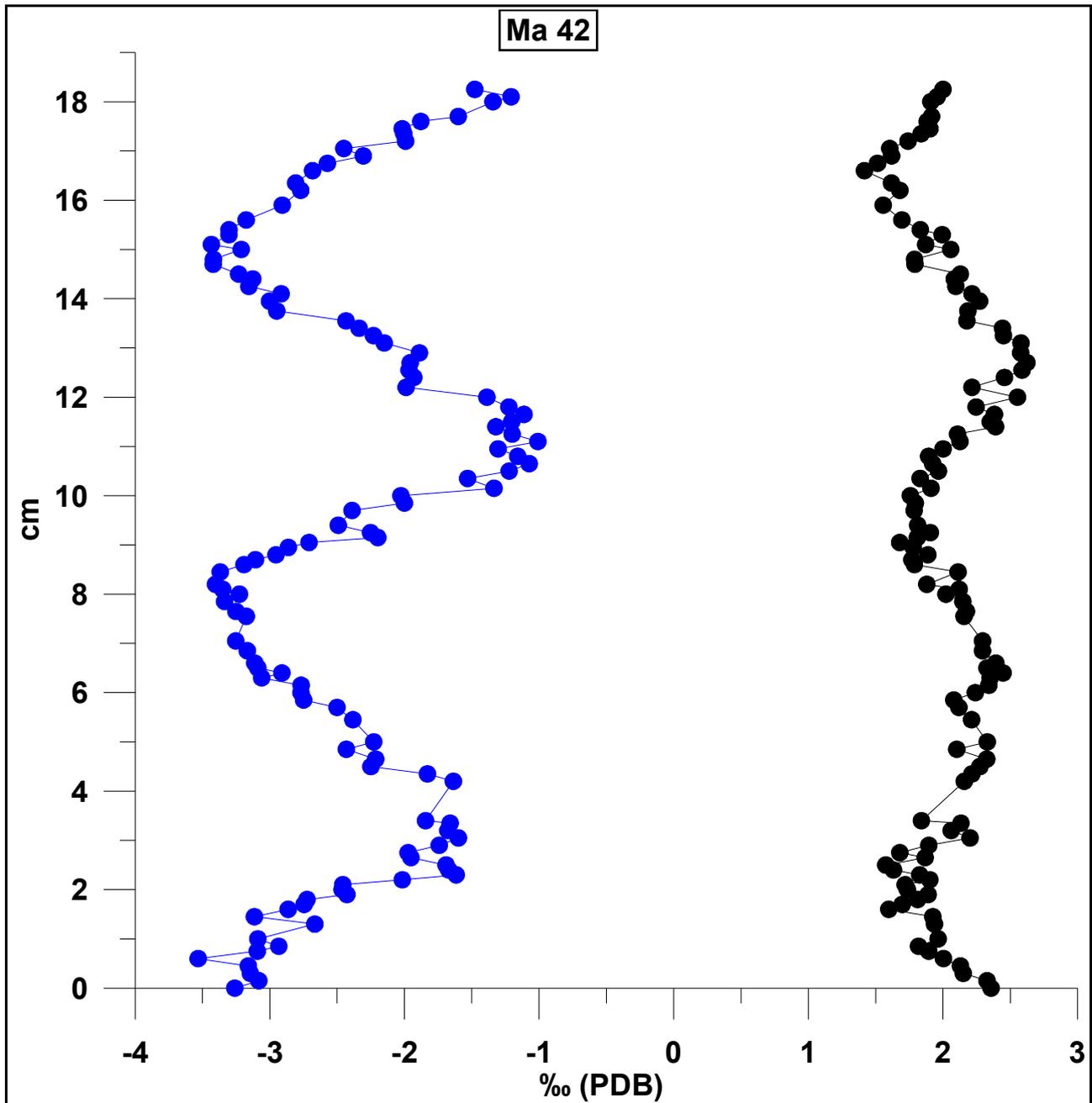
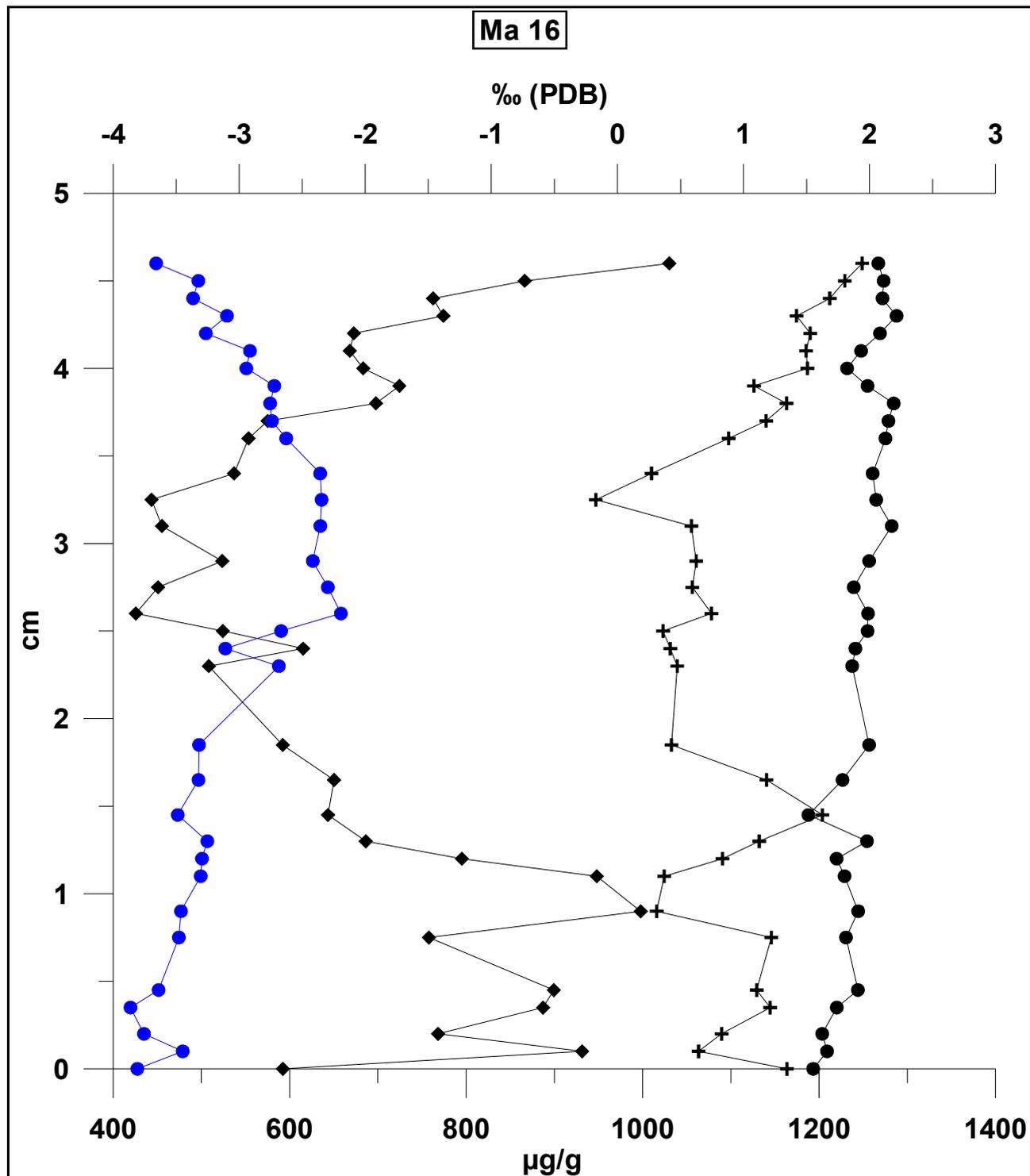


Abbildung 22: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  von *Requienia*, Vacluse (Frankreich), 119,5 Ma (Apt).

Abbildung 23: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Toucasia* sp., Vercors (Frankreich), 118,9 Ma (Apt).

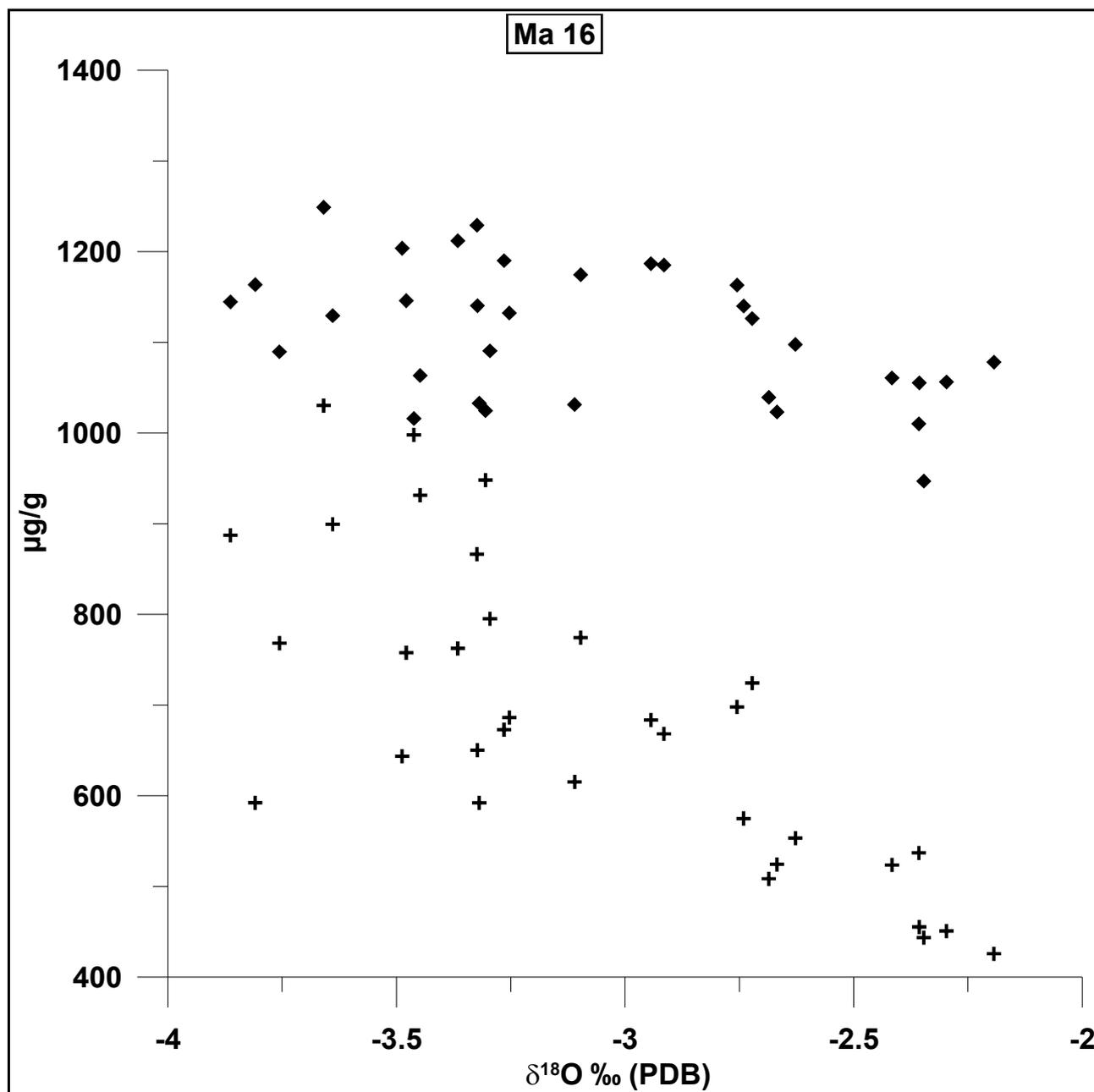


Abbildung 24: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Toucasia* sp.

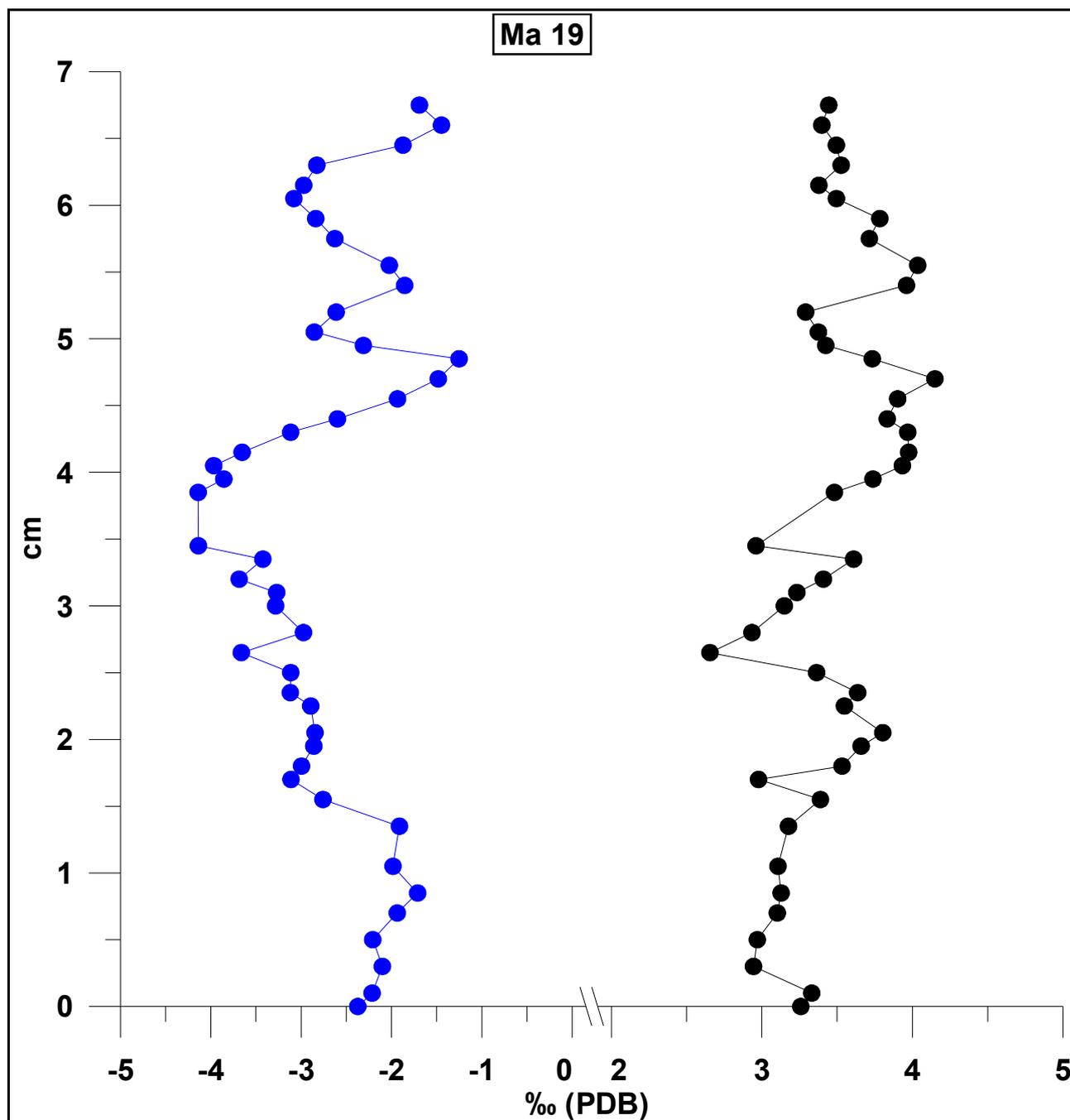


Abbildung 25: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  von *Toucasia*, El Carche (Spanien), 117,5 Ma (Apt).

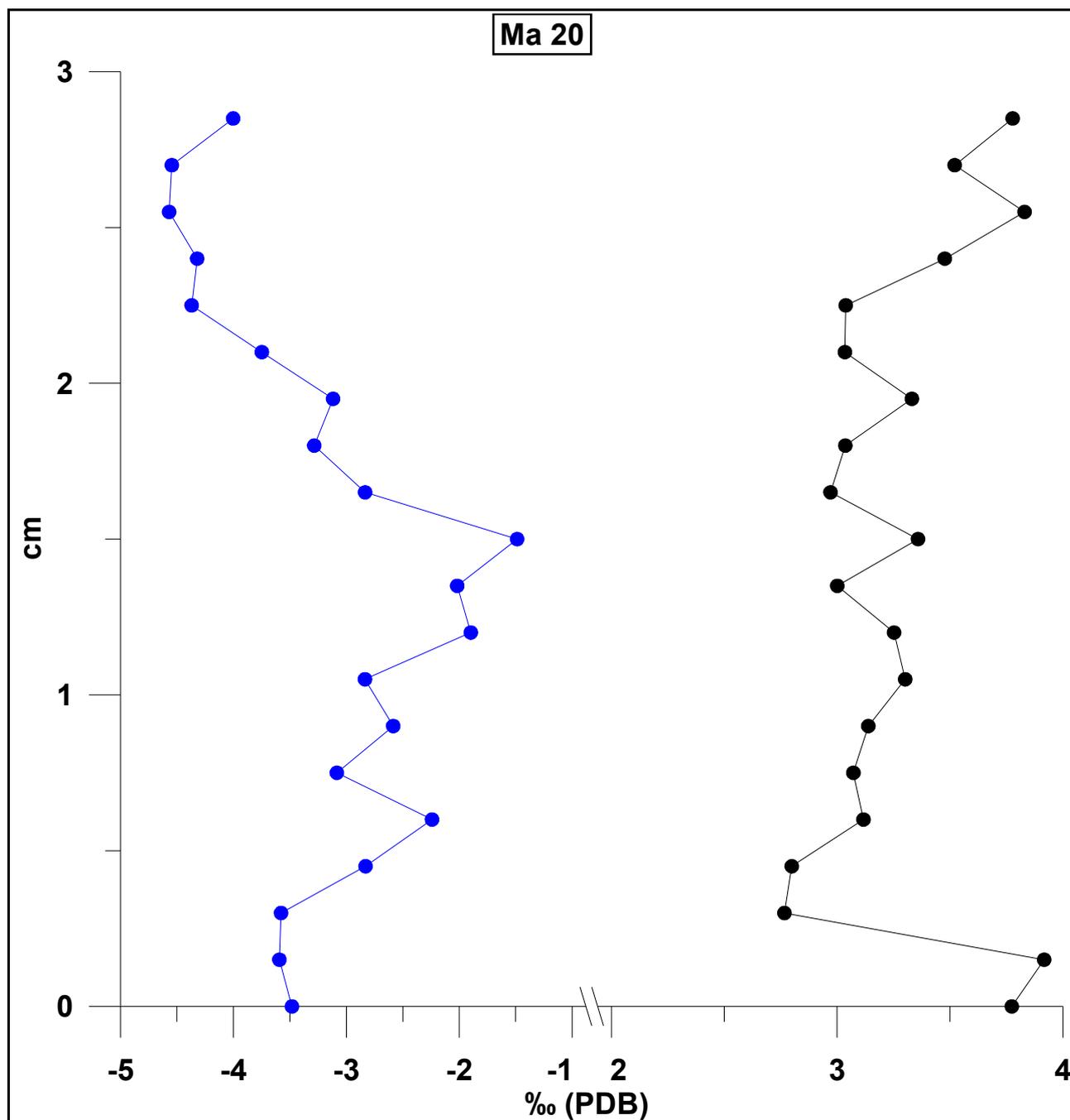


Abbildung 26: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  von *Toucasia sp.*, El Carche (Spanien), 117,0 Ma (Apt).

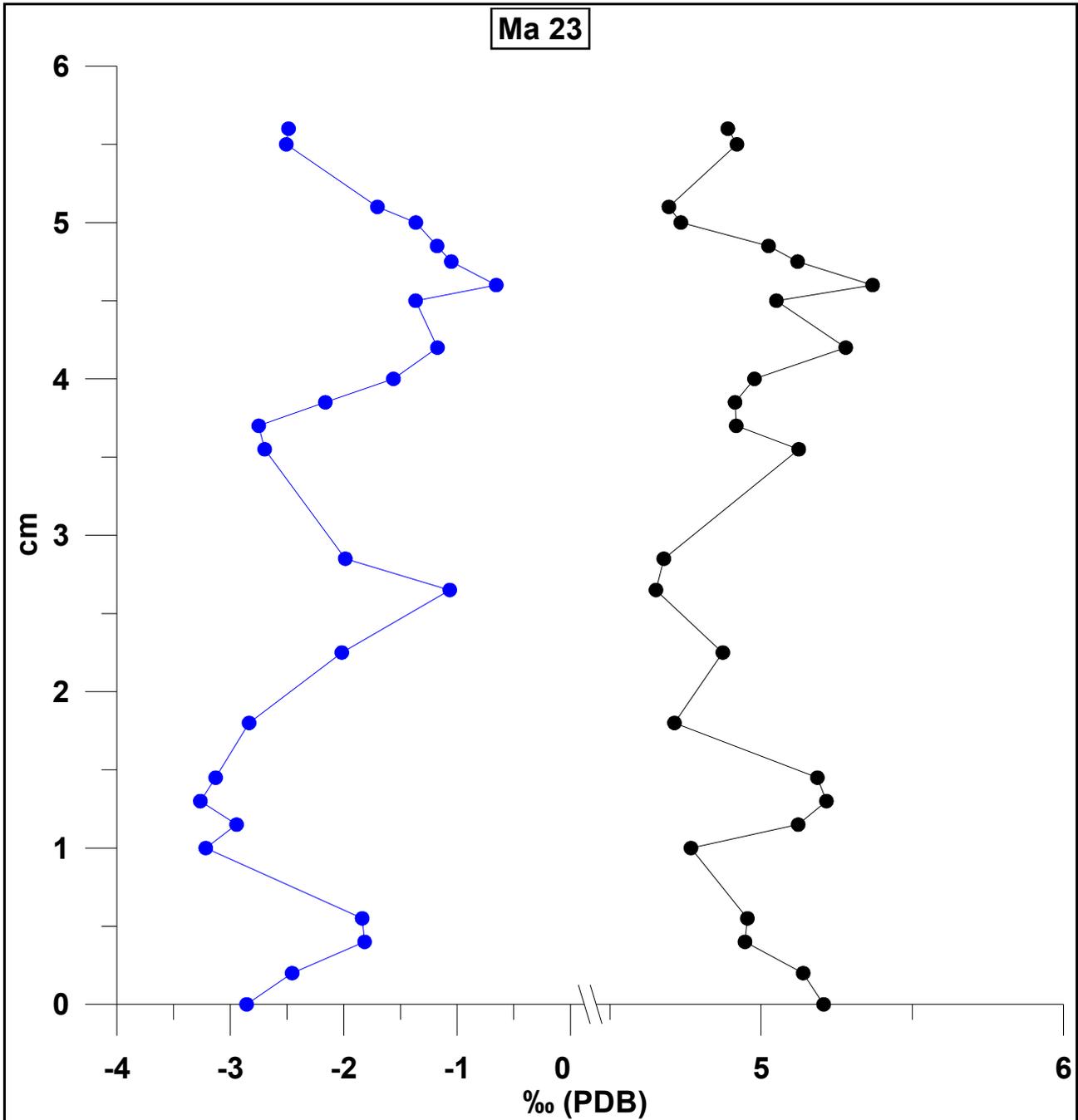


Abbildung 27: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  von *Toucasia* sp., El Carche (Spanien), 115,9 Ma (Apt).

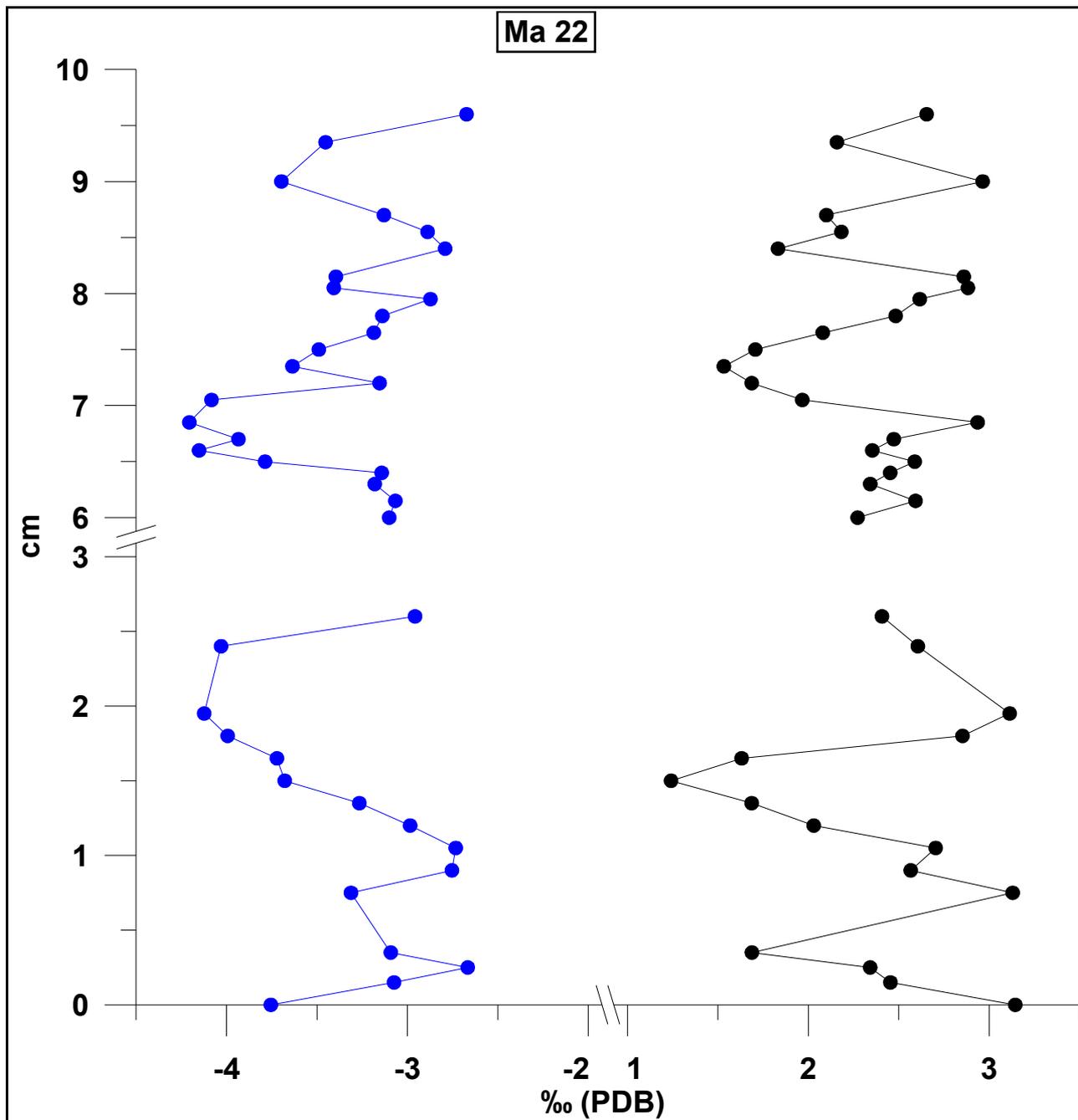


Abbildung 28: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  von *Pseudotoucasia*, El Carche (Spanien), 115,5 Ma (Apt).

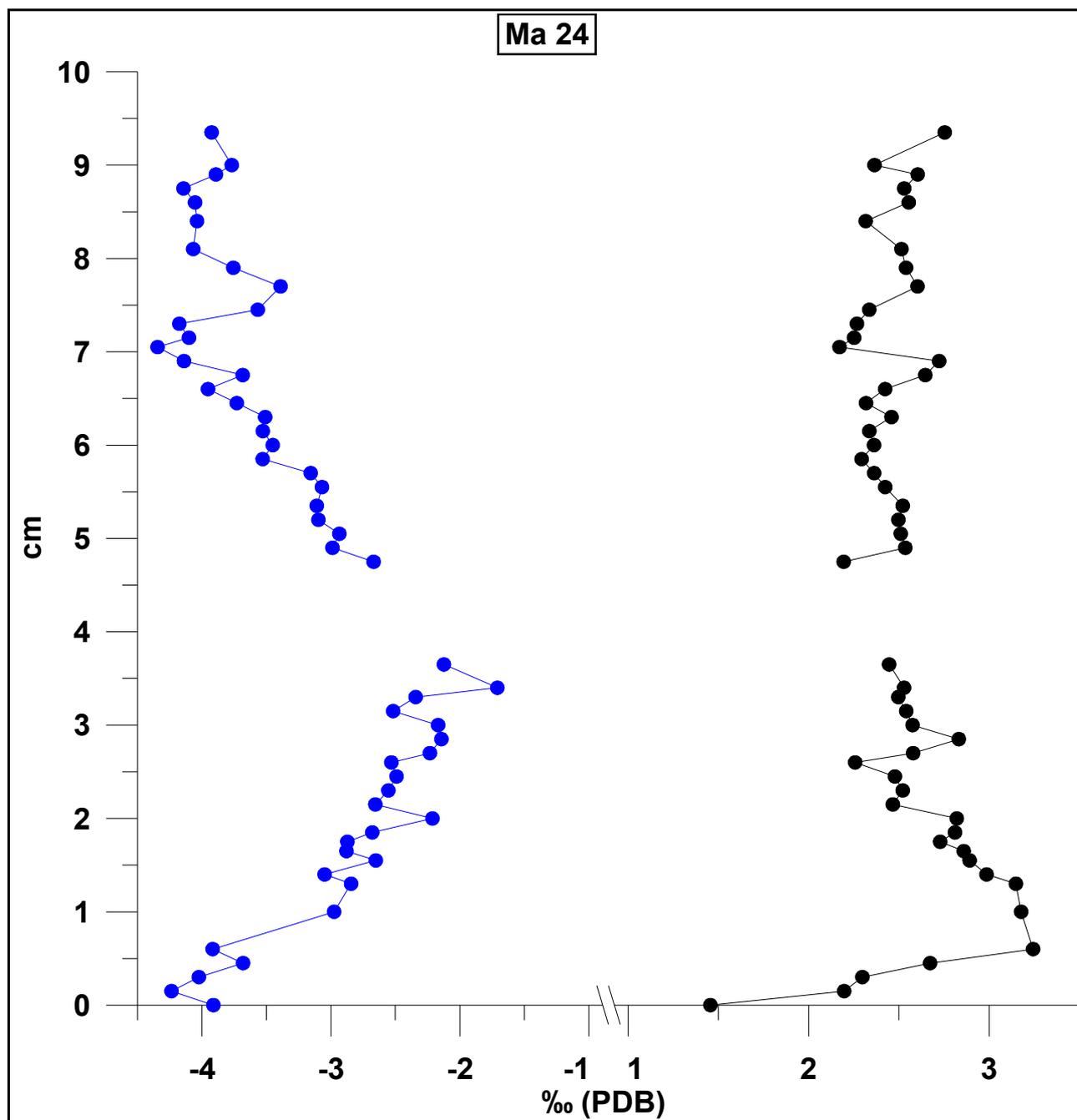


Abbildung 29: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  von *Pseudotoucasia*, El Carche (Spanien), 111,0 Ma (Alb).

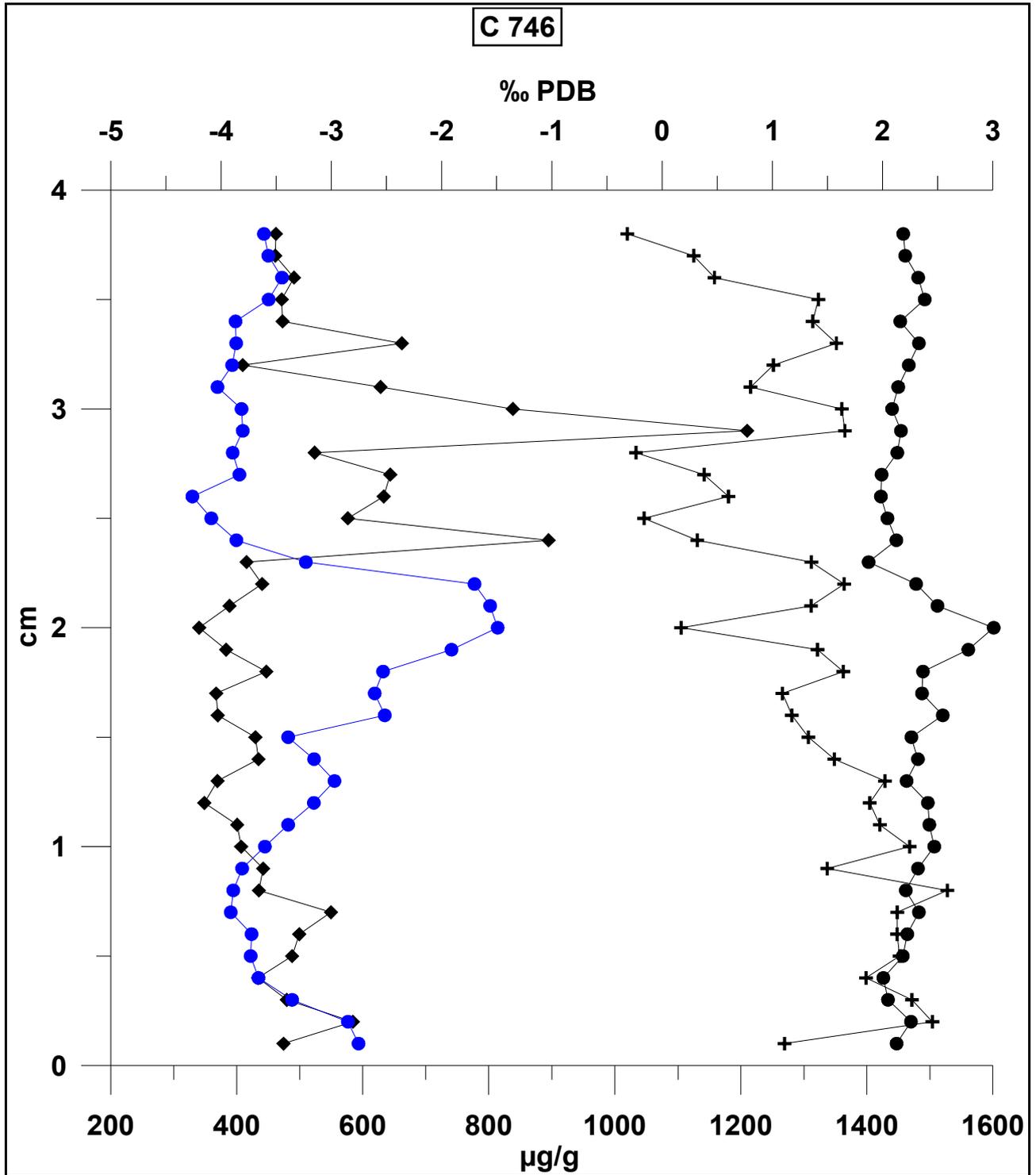


Abbildung 30: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Pseudotoucasia*, San Vicente (Spanien), 106,1 Ma (Alb).

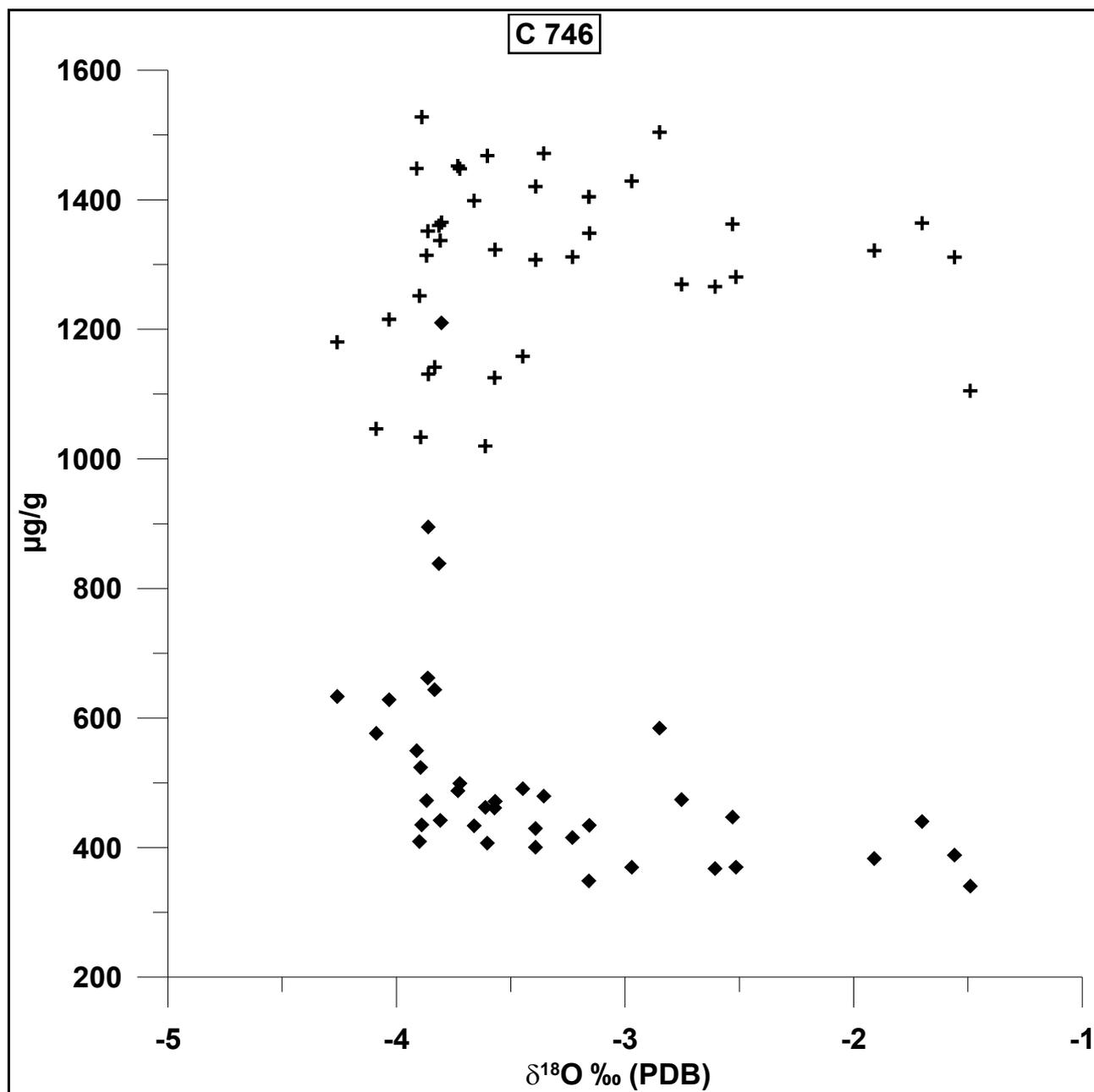


Abbildung 31: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Pseudotoucasia*.

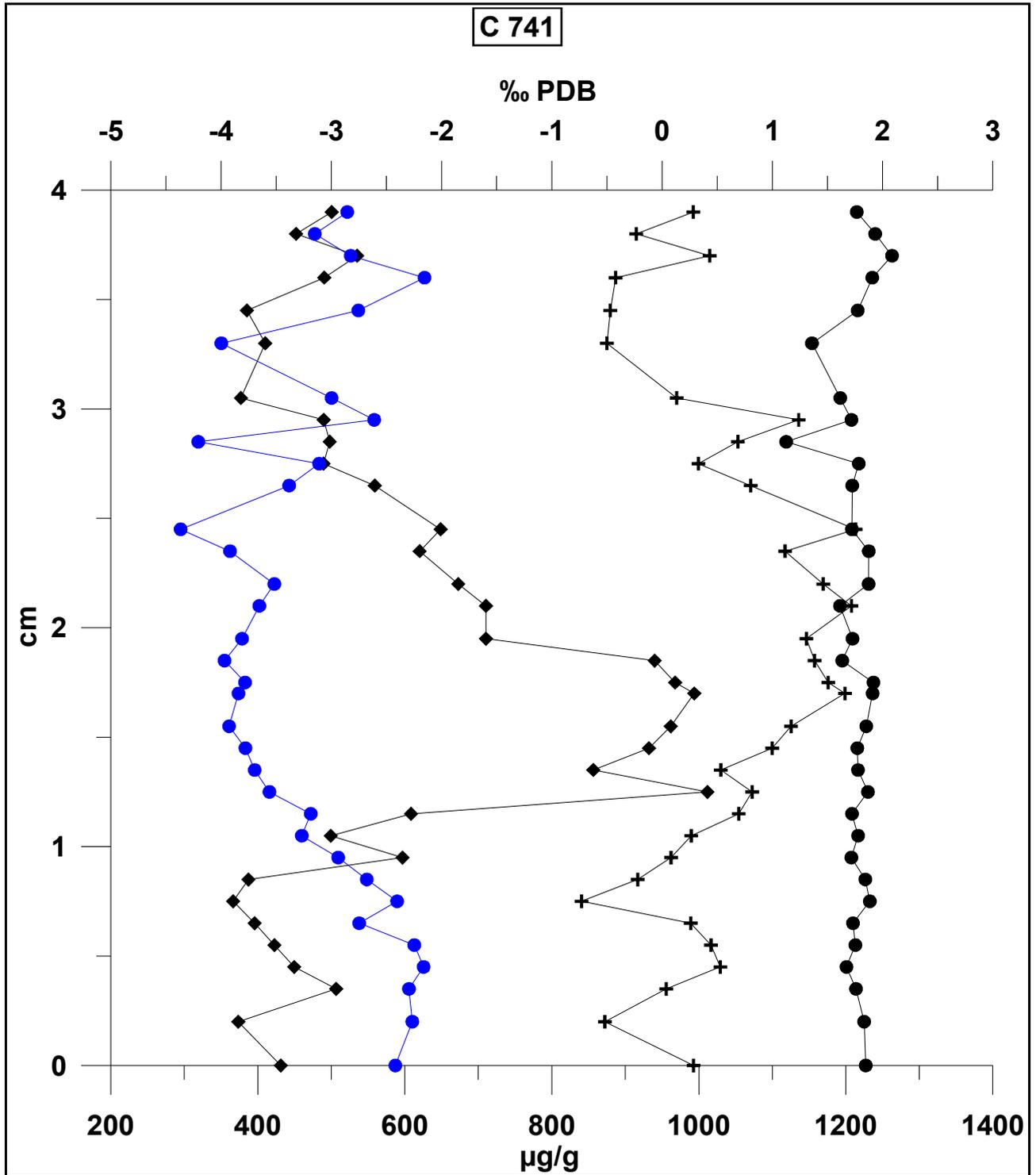


Abbildung 32: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Pseudotoucasia*, San Vicente (Spanien), 106,0 Ma. (Alb).

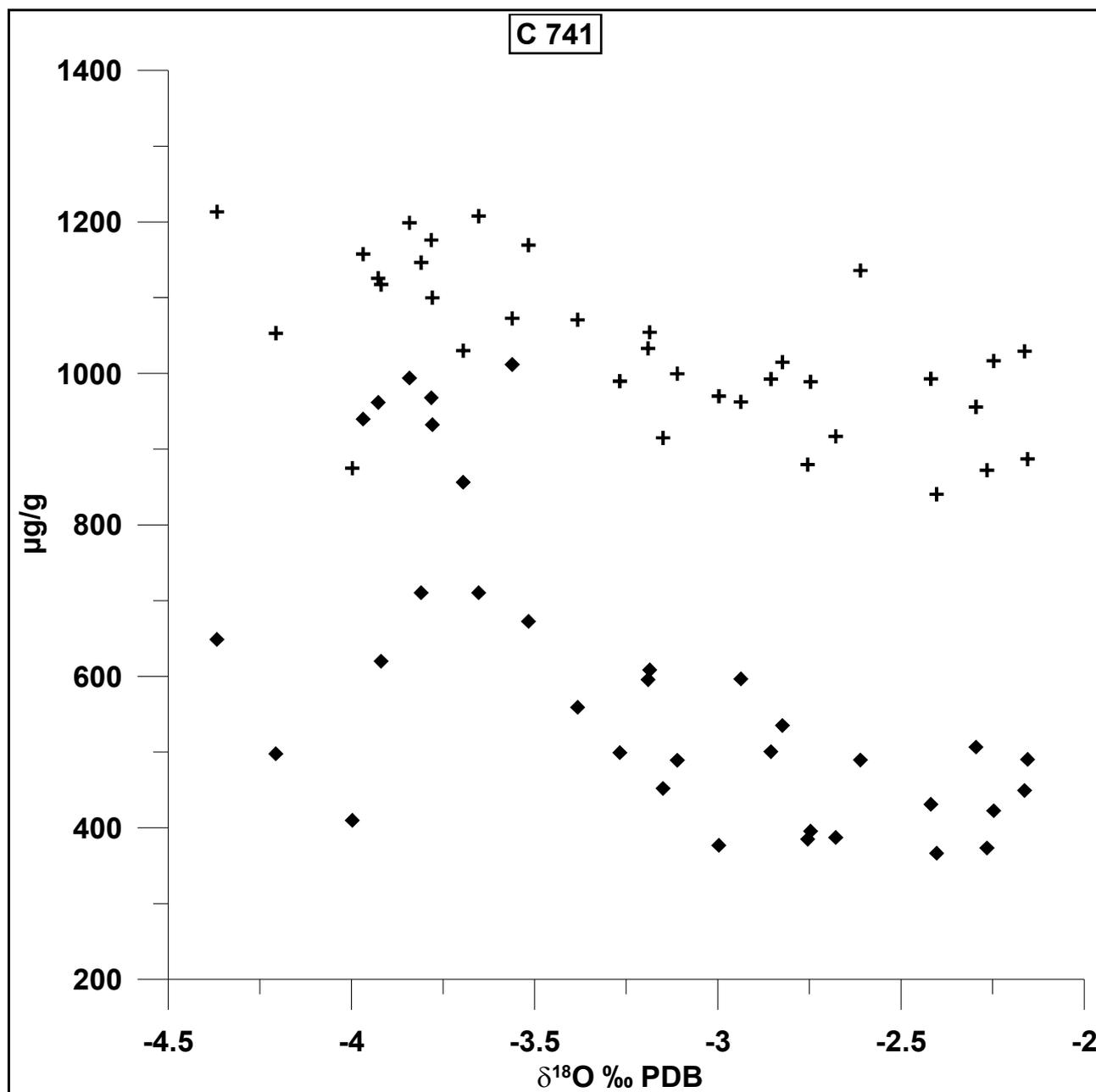


Abbildung 33: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Pseudotoucasia*.

***Oberkreide (Cenoman-Maastricht)***

Die Schalen aus der Oberkreide weisen in Abhängigkeit ihrer Erhaltung deutliche Unterschiede in den Profillängen auf. Längere sklerochronologische Profile konnten bei den Schalen aus Österreich und Griechenland erarbeitet werden.

Die Profile der Schalen aus Kroatien zeigen in ihrem Verlauf äußerst schwache Korrelationen von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und Mg-Konzentrationen. Zyklische Schwankungen sind ebenfalls kaum auszumachen. Dennoch sind die Schalen prinzipiell als gut erhalten einzuordnen, da die Kurven (besonders von  $\delta^{18}\text{O}$ ) keine typischen Verläufe für diagenetische Überprägung zeigen. Die Elementkonzentrationen von Fe und Mn liegen ebenfalls weit unter den Schwellenwerten bzw. unter der analytischen Nachweisgrenze. Allerdings haben Fe und Mn als Proxy für den Grad des Erhaltungszustandes in diesem Fall nur eine geringe Aussagekraft, was im Faziesbereich der Schalen begründet ist. Dies wird im Kapitel 5.2 ausführlicher erläutert.

Das Schalenmaterial aus Frankreich zeigt trotz zweier kurzer Profile eine recht deutliche Zyklizität bei den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und nur geringe Variationen bei den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ( $<1\text{‰ PDB}$ ).

Die Schalen aus Österreich und Griechenland weisen höhere Mg-Konzentrationen (bis zu  $\sim 5000\mu\text{g/g}$ , AG 3, Abb. 42) als die Unterkreide-Exemplare auf. Bei einem Exemplar (H 553, Abb. 46) sind die antizyklischen Verläufe von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und Mg-Konzentrationen hervorragend zu erkennen. In den anderen Exemplaren sind diese Schwankungen mehr (H 691, H 708a, H 705) oder weniger (AG 3, H 612) deutlich zu erkennen. Die Variationen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ( $<1,5\text{‰ PDB}$ ) und der Sr-Konzentrationen ( $<350\mu\text{g/g}$  außer H 691 bis  $600\mu\text{g/g}$ ) sind nur sehr schwach ausgeprägt.

Das Exemplar aus der türkischen Lokalität Beypazari (B 30, Abb. 54) zeigt keinen deutlich zyklischen Verlauf der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Im Verlauf des Profils werden jedoch die Variationen bei den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten erheblich geringer. Auffällig ist die große Schwankungsbreite der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte die in derselben Größenordnung wie die von  $\delta^{18}\text{O}$  liegt.

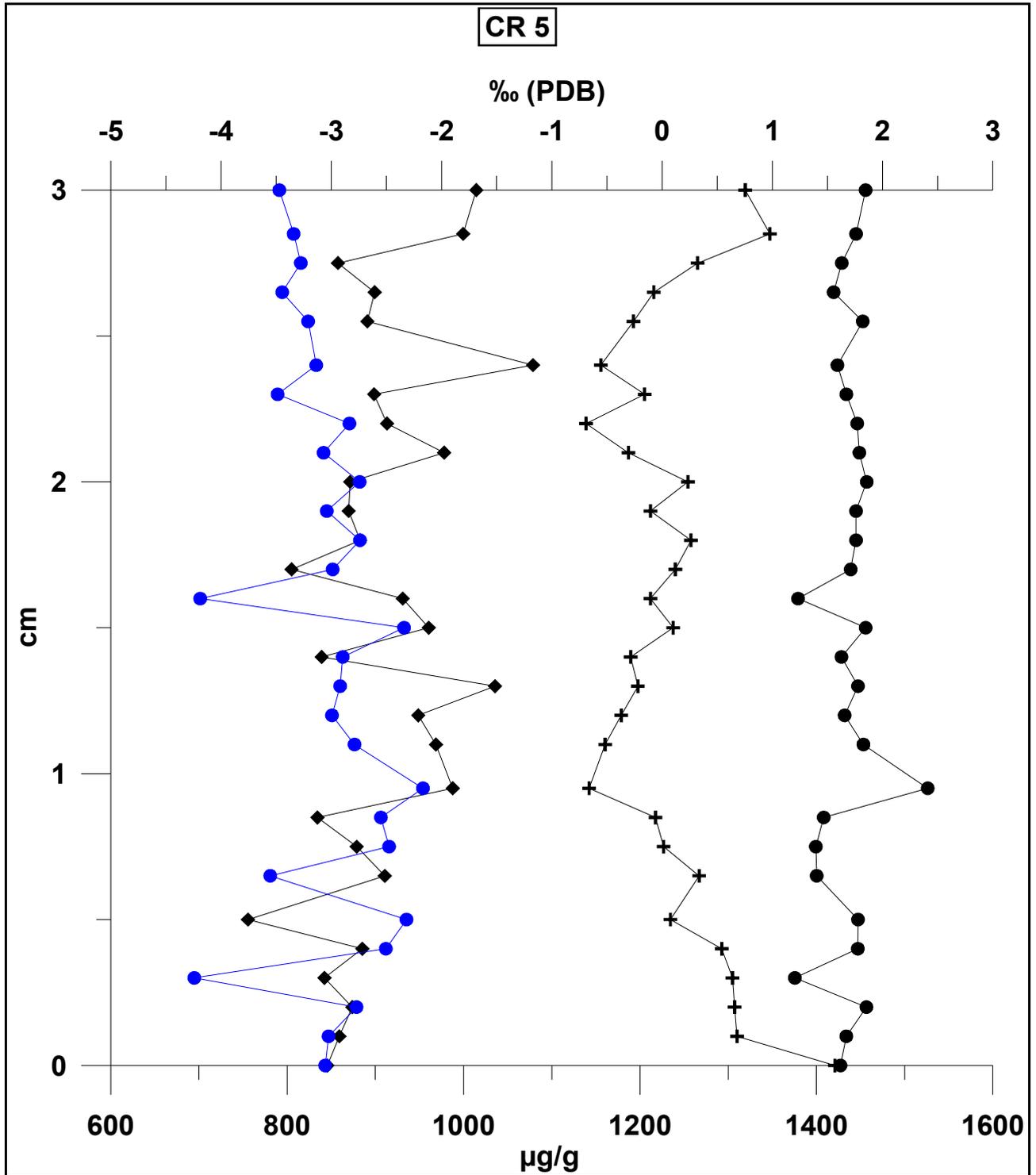


Abbildung 34: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Polyconites operculatus*, Vinkuran/Pula (Kroatien) 97,5 Ma (Cenoman).

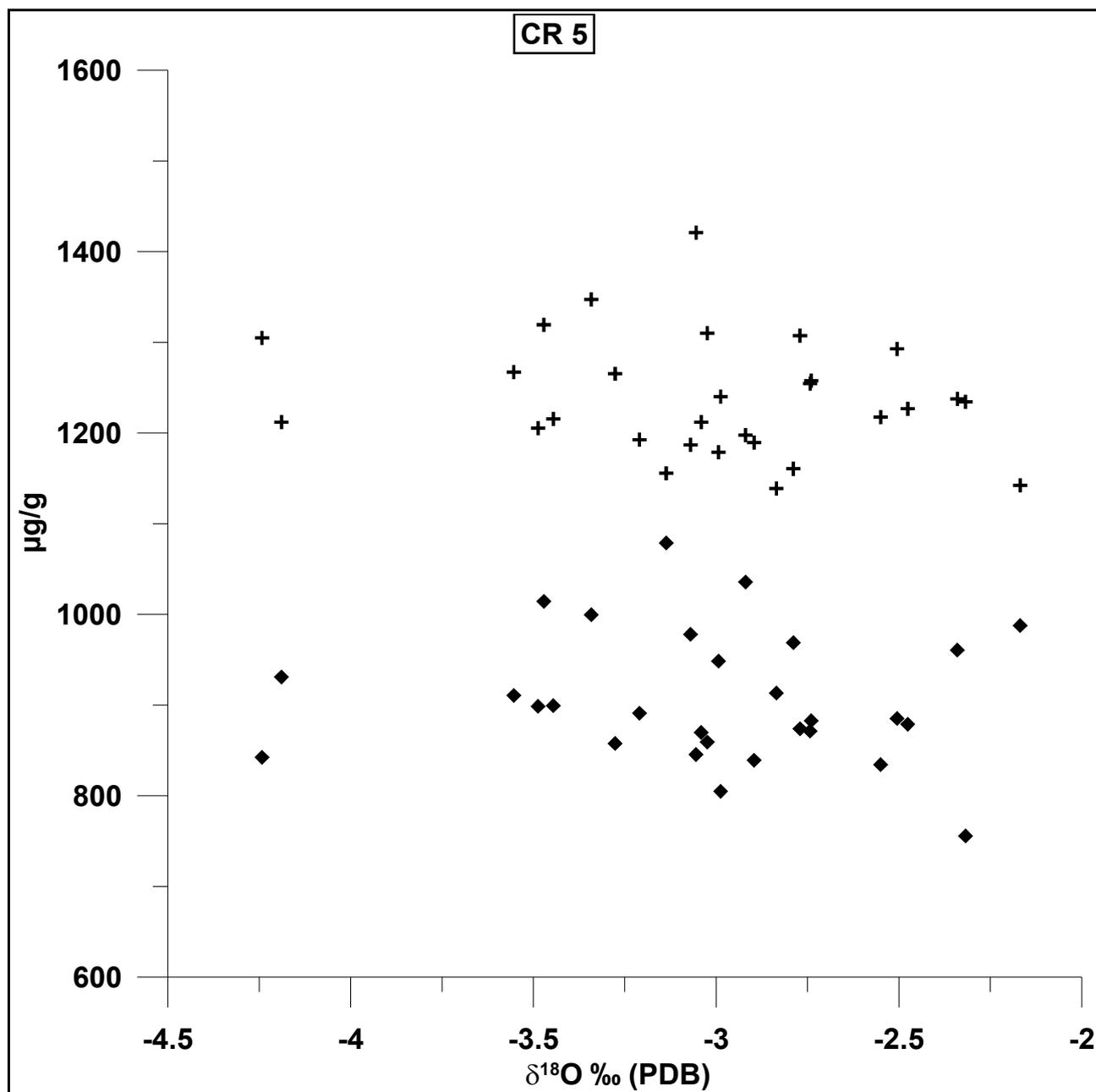


Abbildung 35: Mg- und Sr- Konzentrationen in Abhängigkeit von δ<sup>18</sup>O *Polyconites operculatus*.

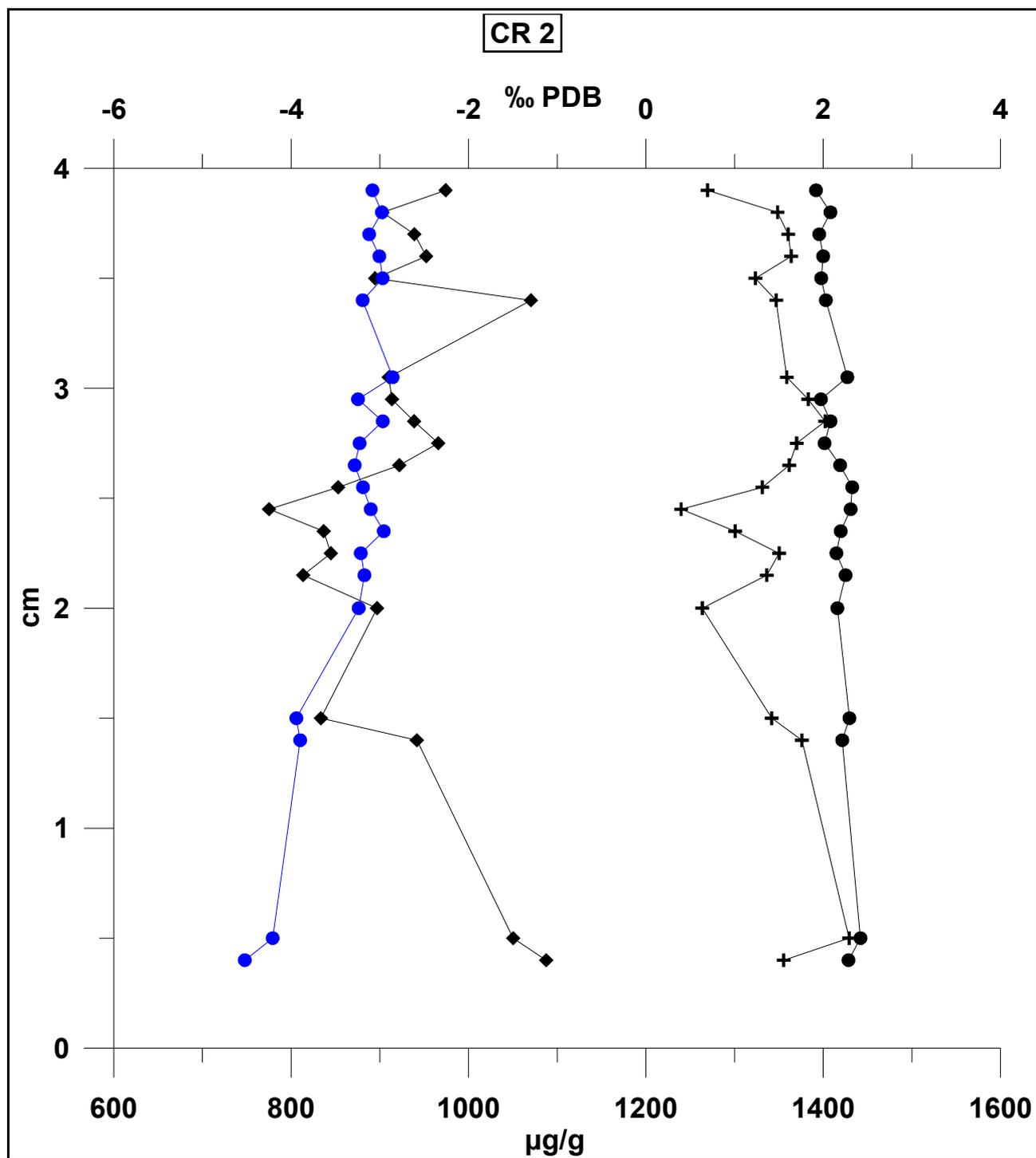


Abbildung 36: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Polyconites operculatus*, Vinkuran/Pula (Kroatien), 97,5 Ma (Cenoman).

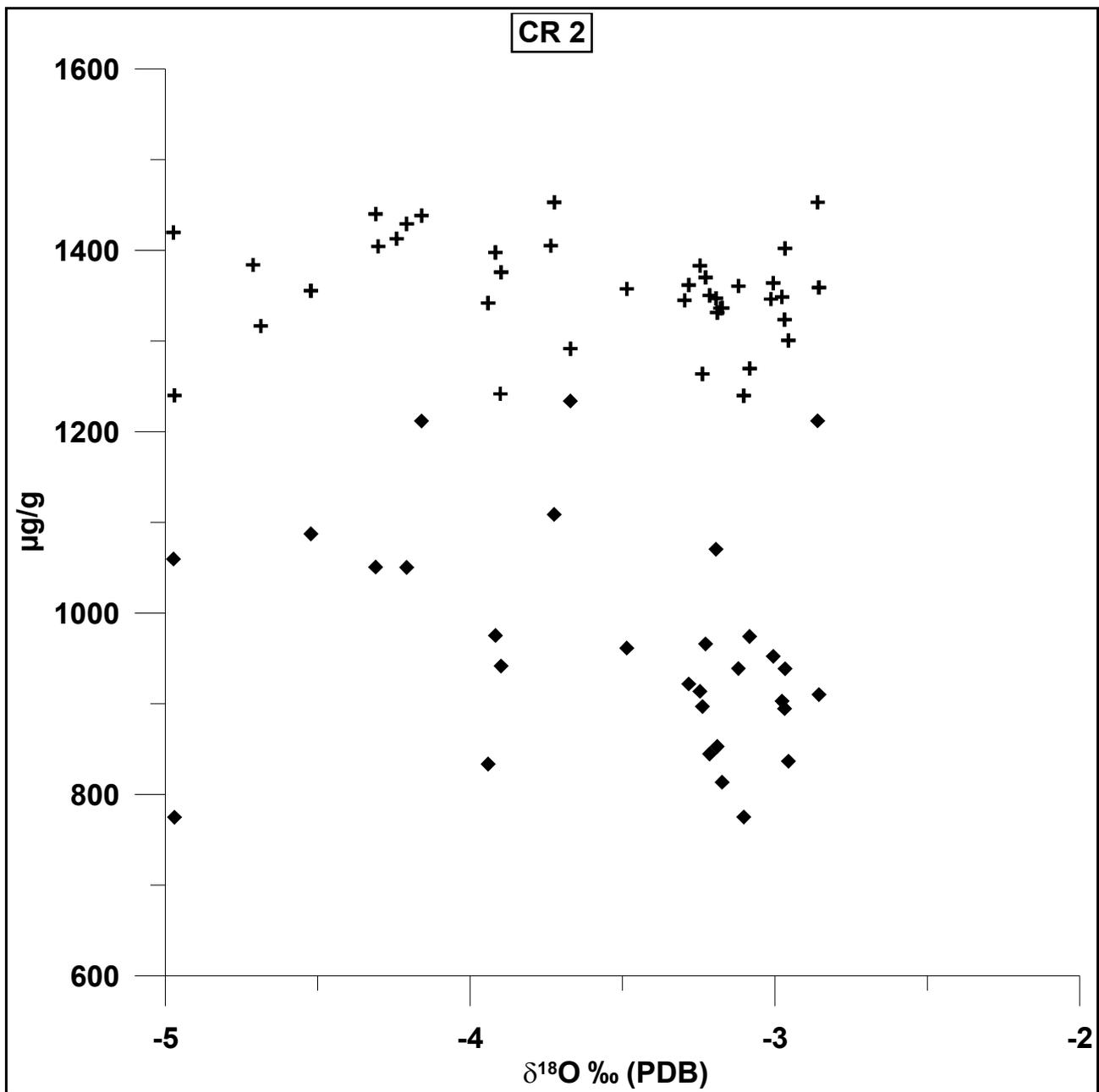


Abbildung 37: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Polyconites operculatus*.

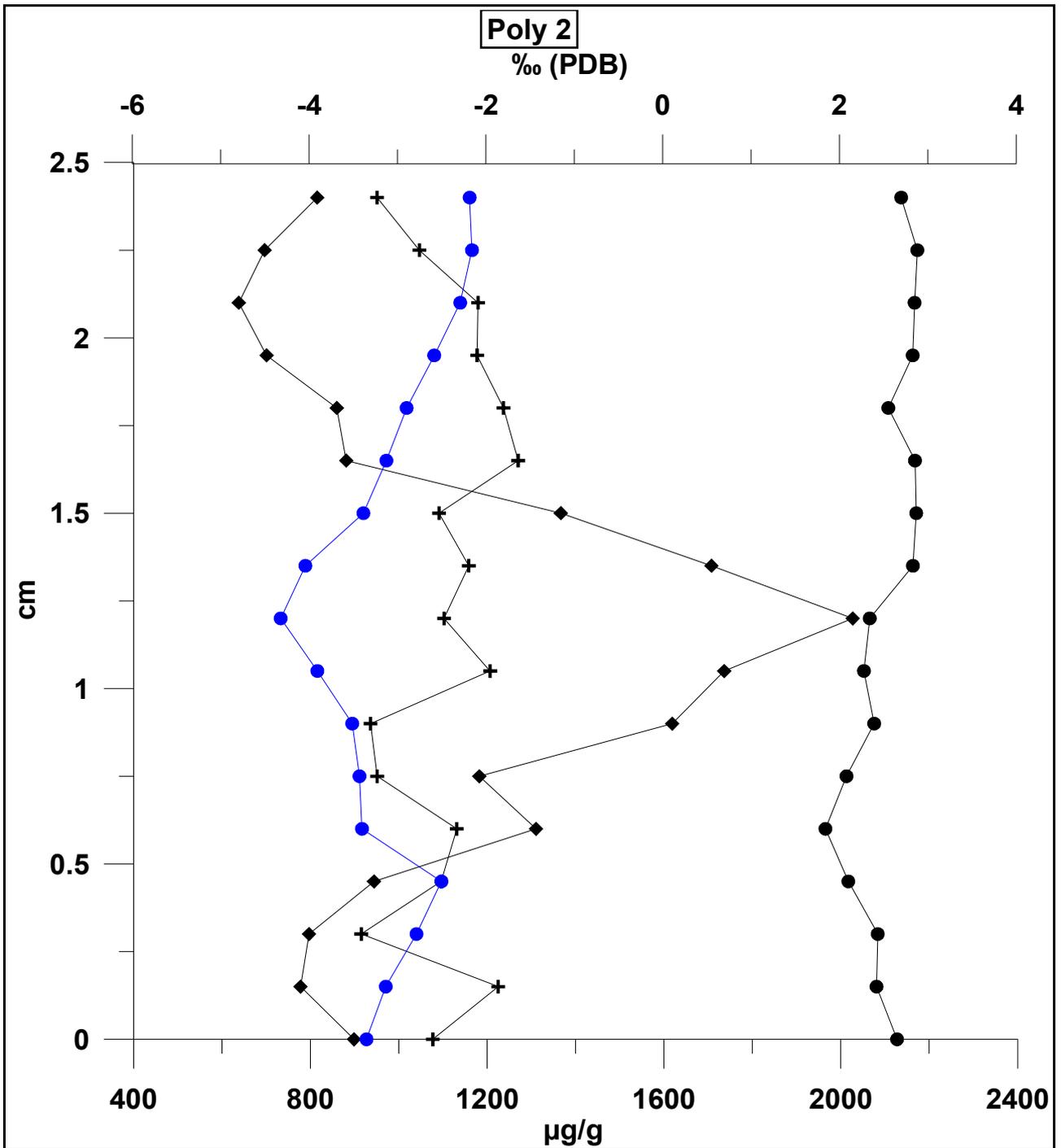


Abbildung 38: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Polyconites operculatus*, Ile Madame (Frankreich), 95,5 Ma (Cenoman).

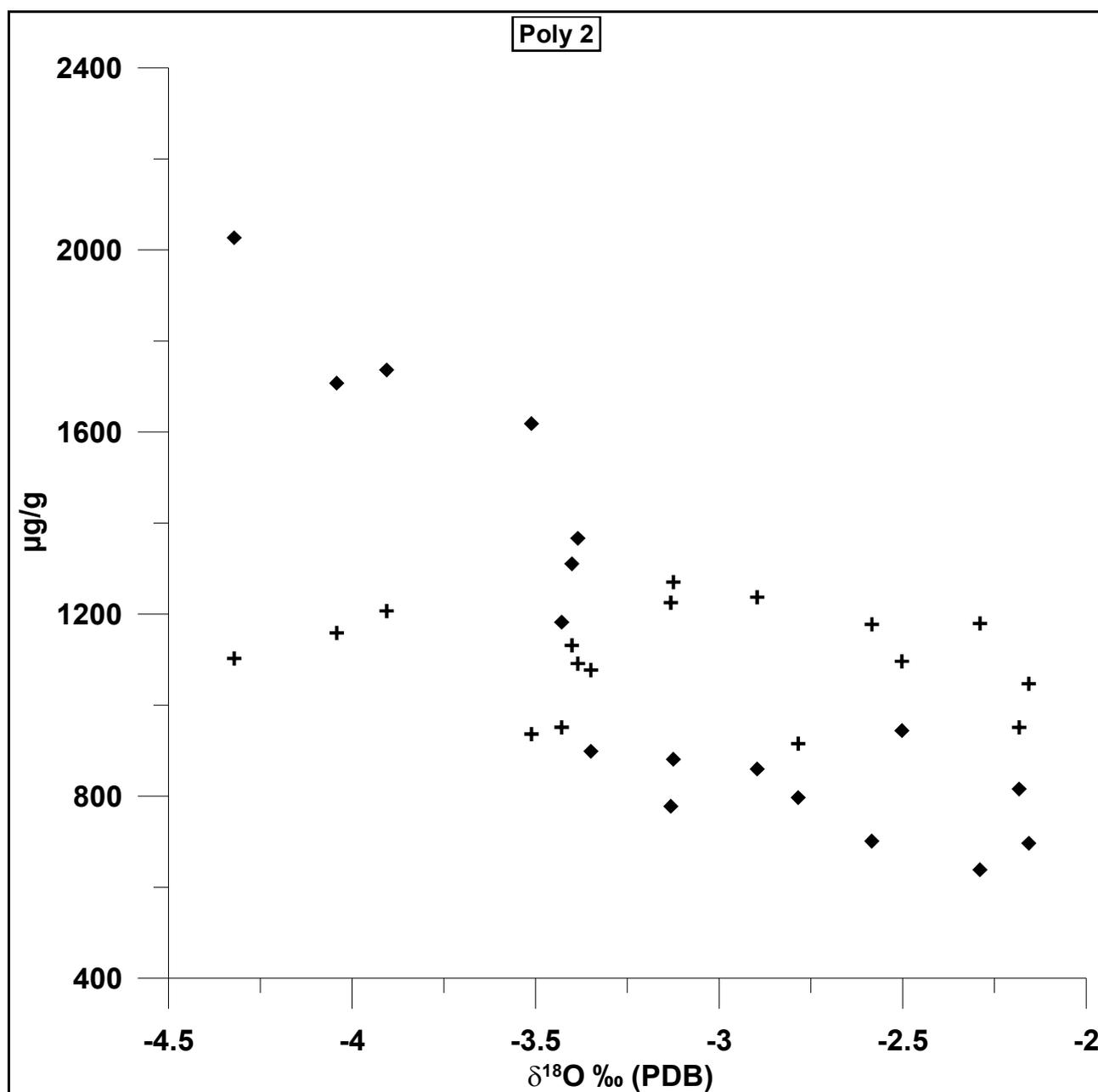


Abbildung 39: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Polyconites operculatus*.

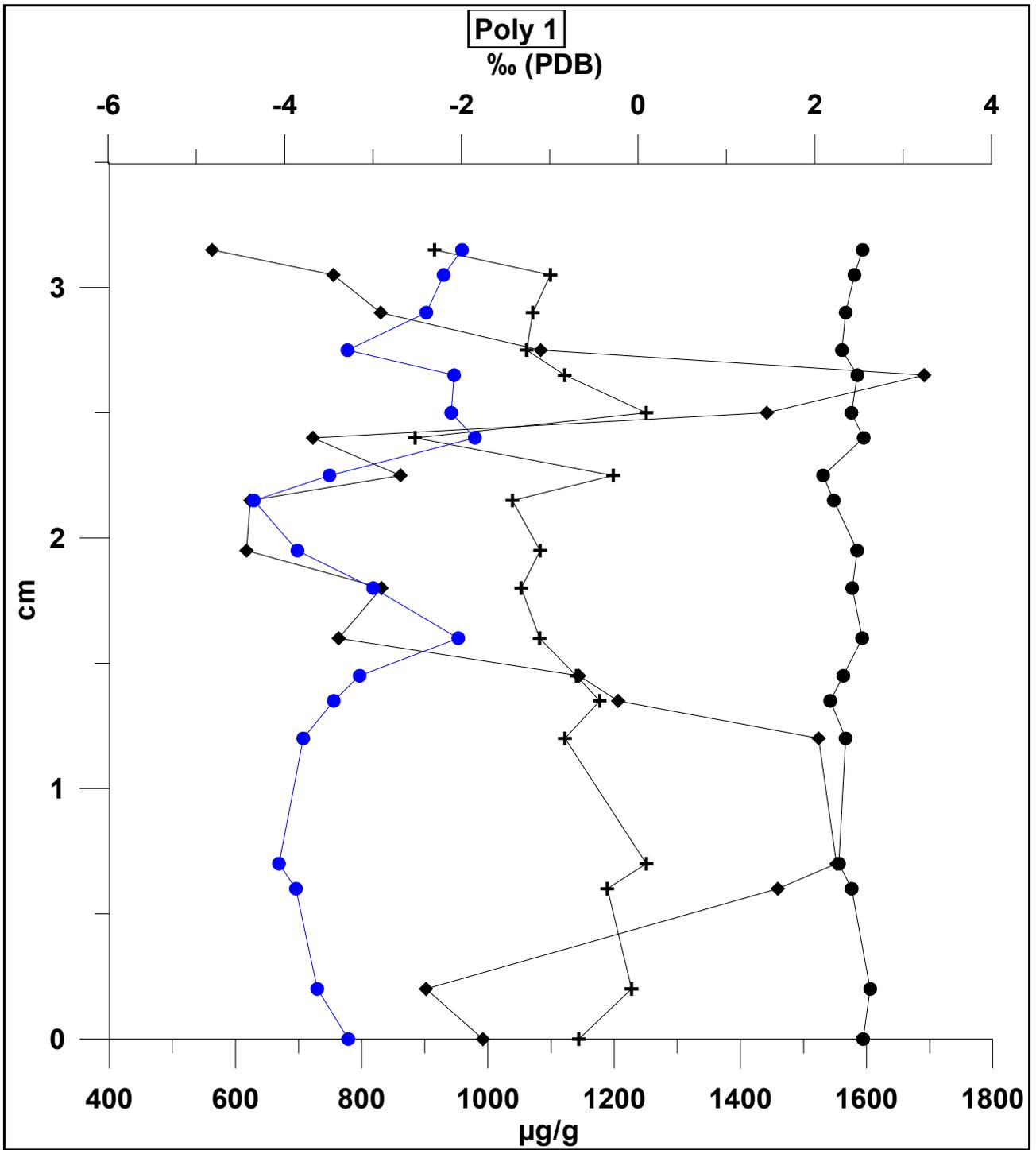


Abbildung 40: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Polyconites operculatus*, Ile Madame (Frankreich), 95,4 Ma (Cenoman).

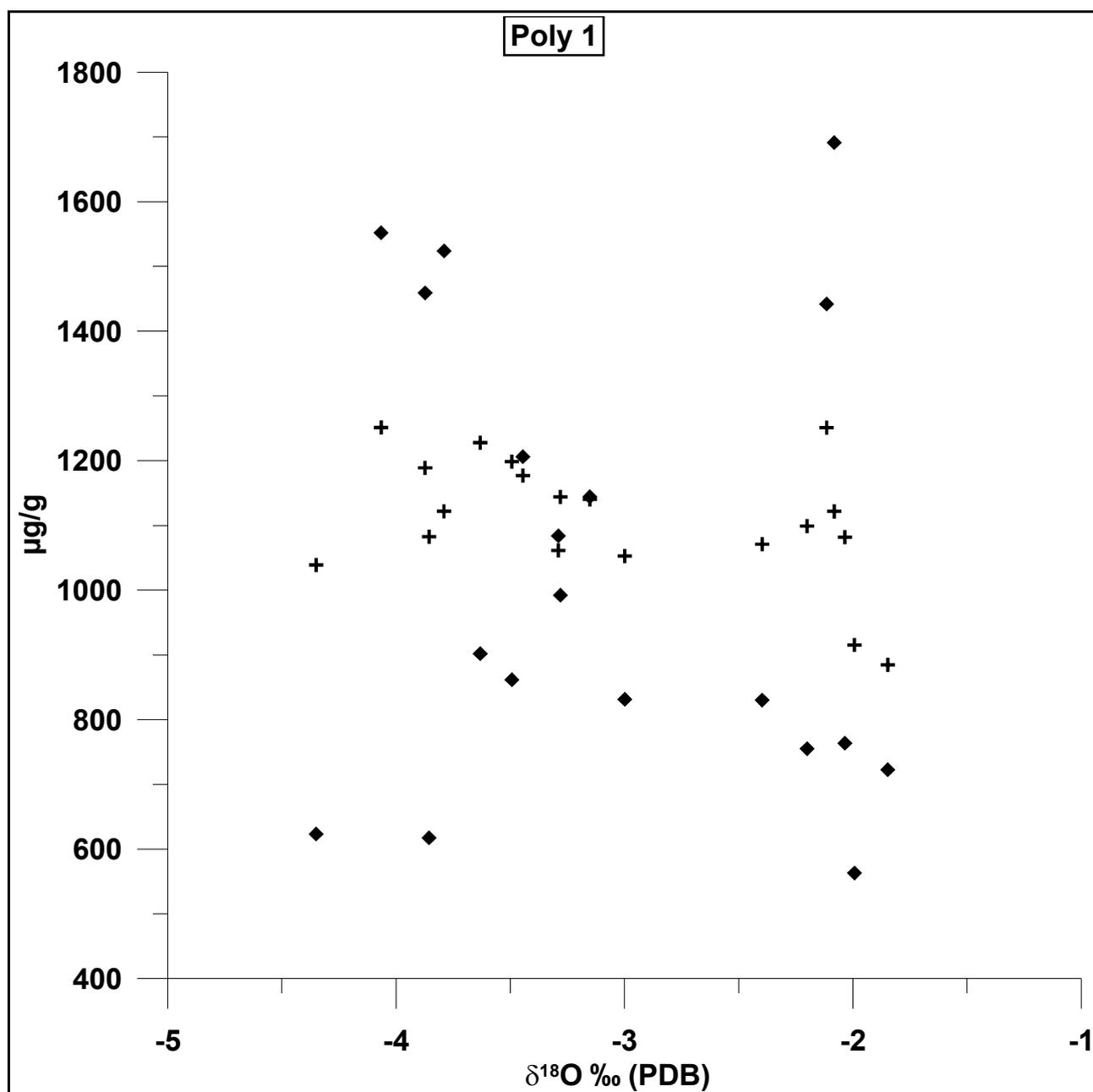


Abbildung 41: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Polyconites operculatus*.

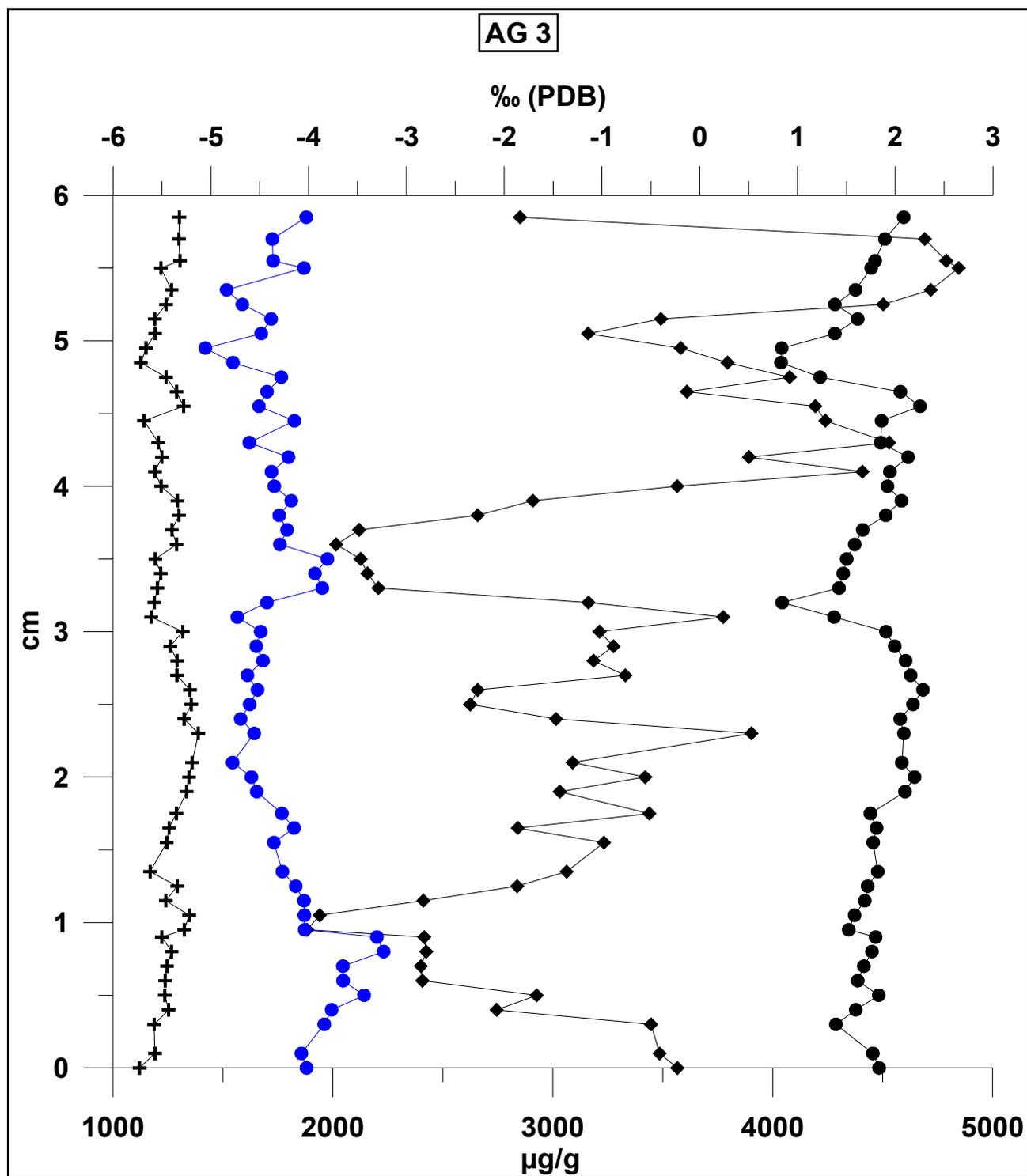


Abbildung 42: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Vaccinities inaequicostatus*, Brandenburg, Atzlgraben (Österreich), 88,9 Ma (Turon).

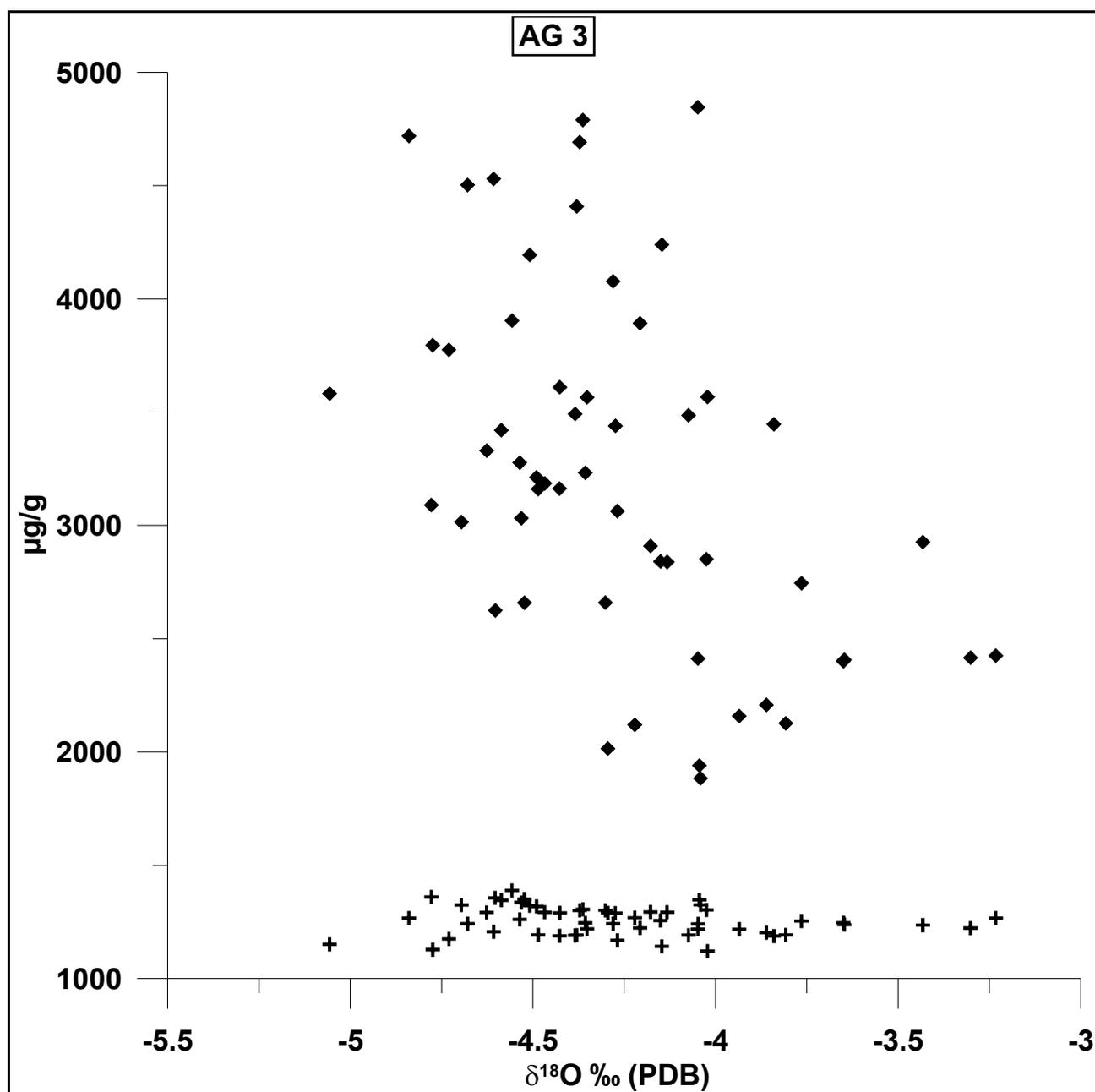


Abbildung 43: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Vaccinites inaequicostatus*.

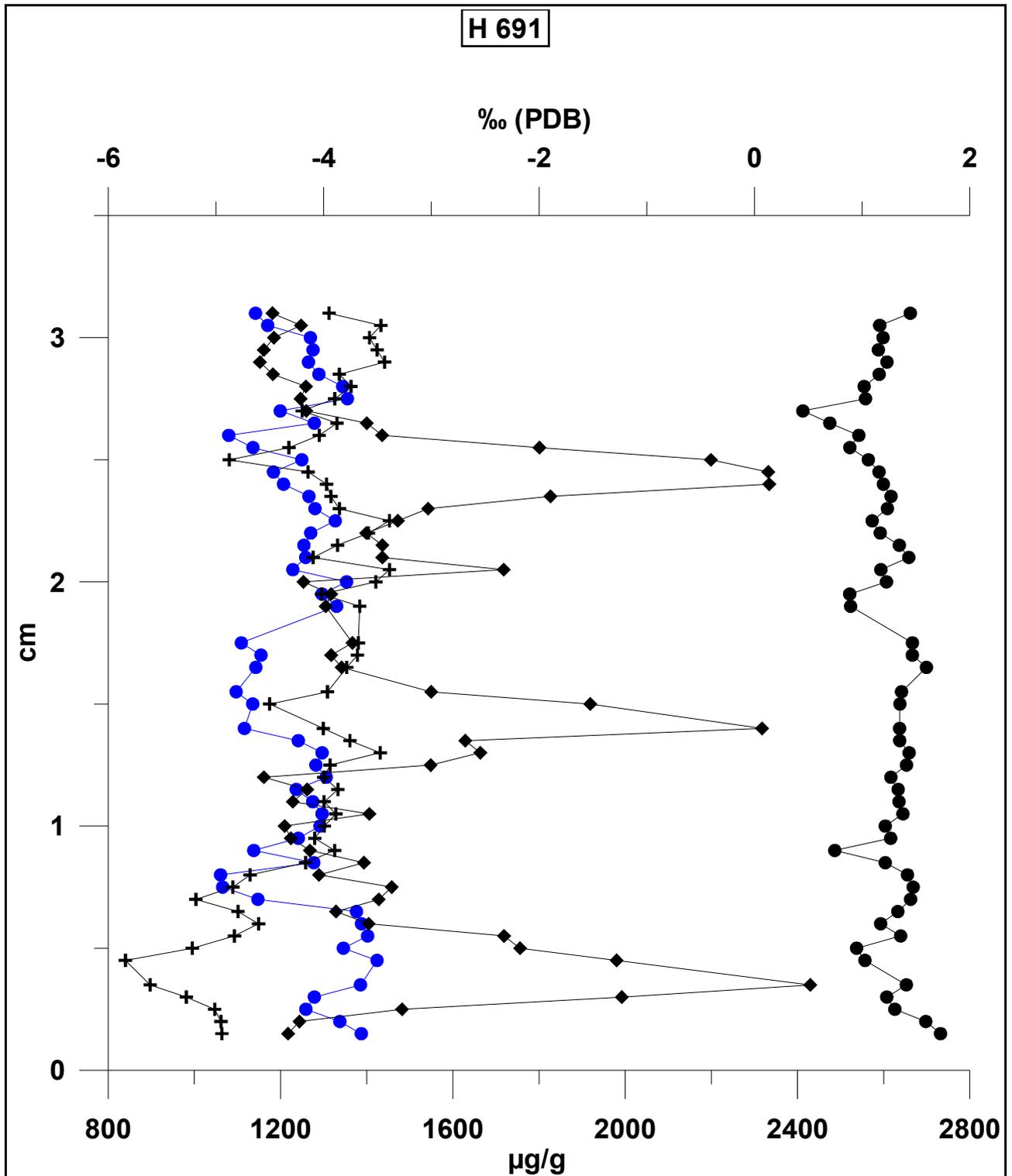


Abbildung 44. Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Vaccinites inaequicostatus*, Theresienstein, Strobel (Österreich), 88,7 Ma (Coniac).

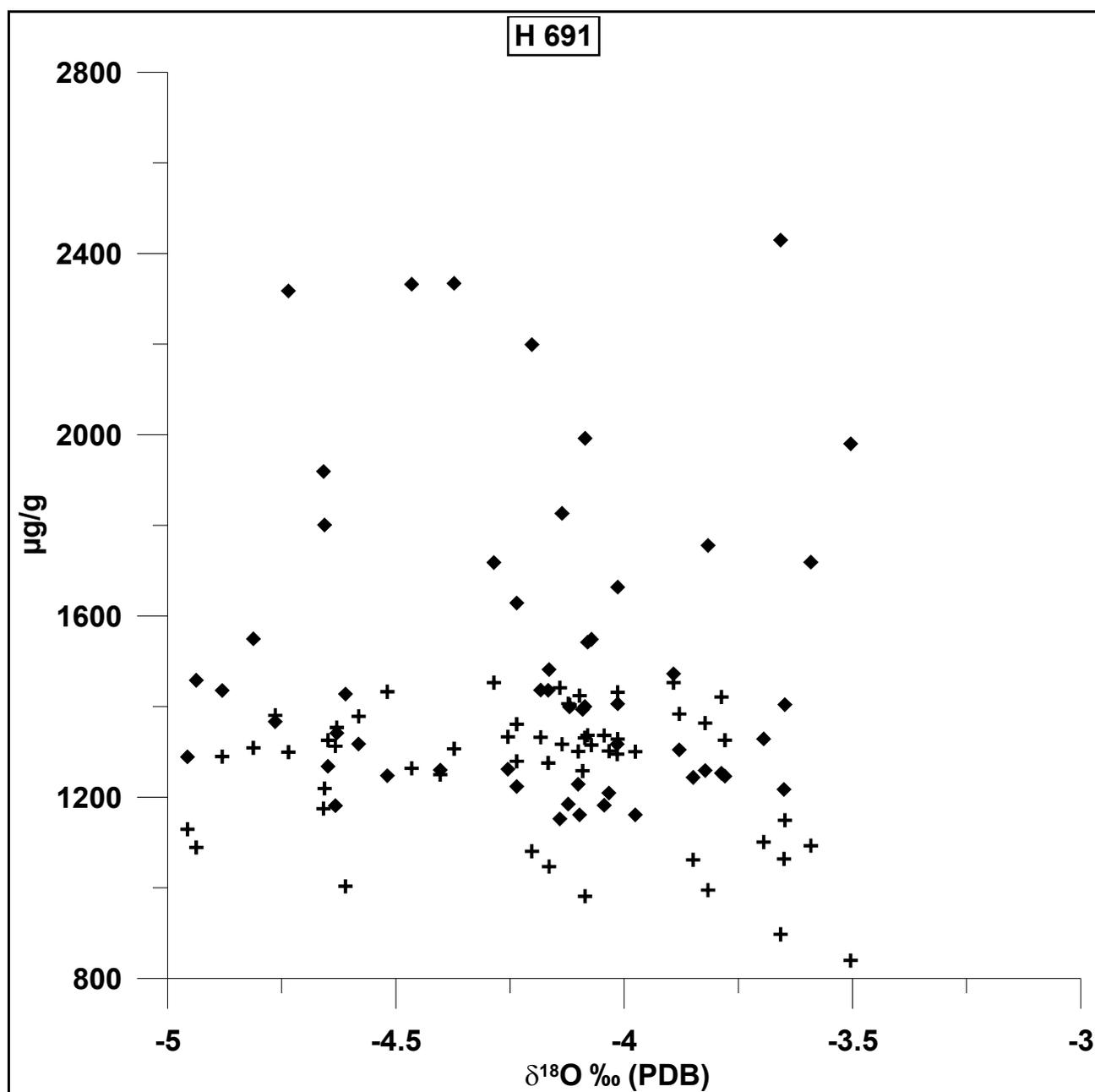


Abbildung 45: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Vaccinites inaequicostatus*.

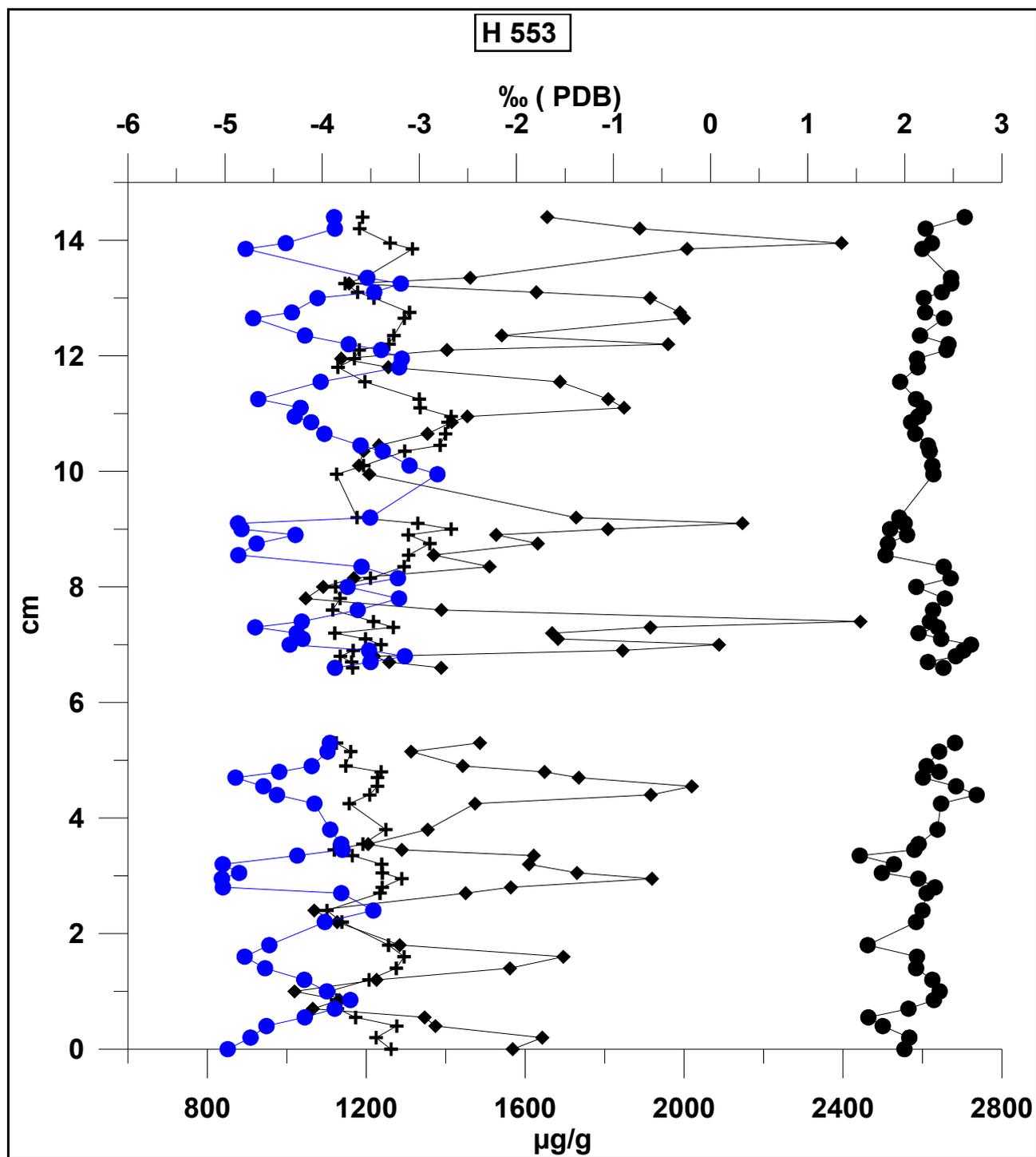


Abbildung 46: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Vaccinites cornuvaccinum*, Keratovouna (Griechenland), 88,2 Ma (Coniac).

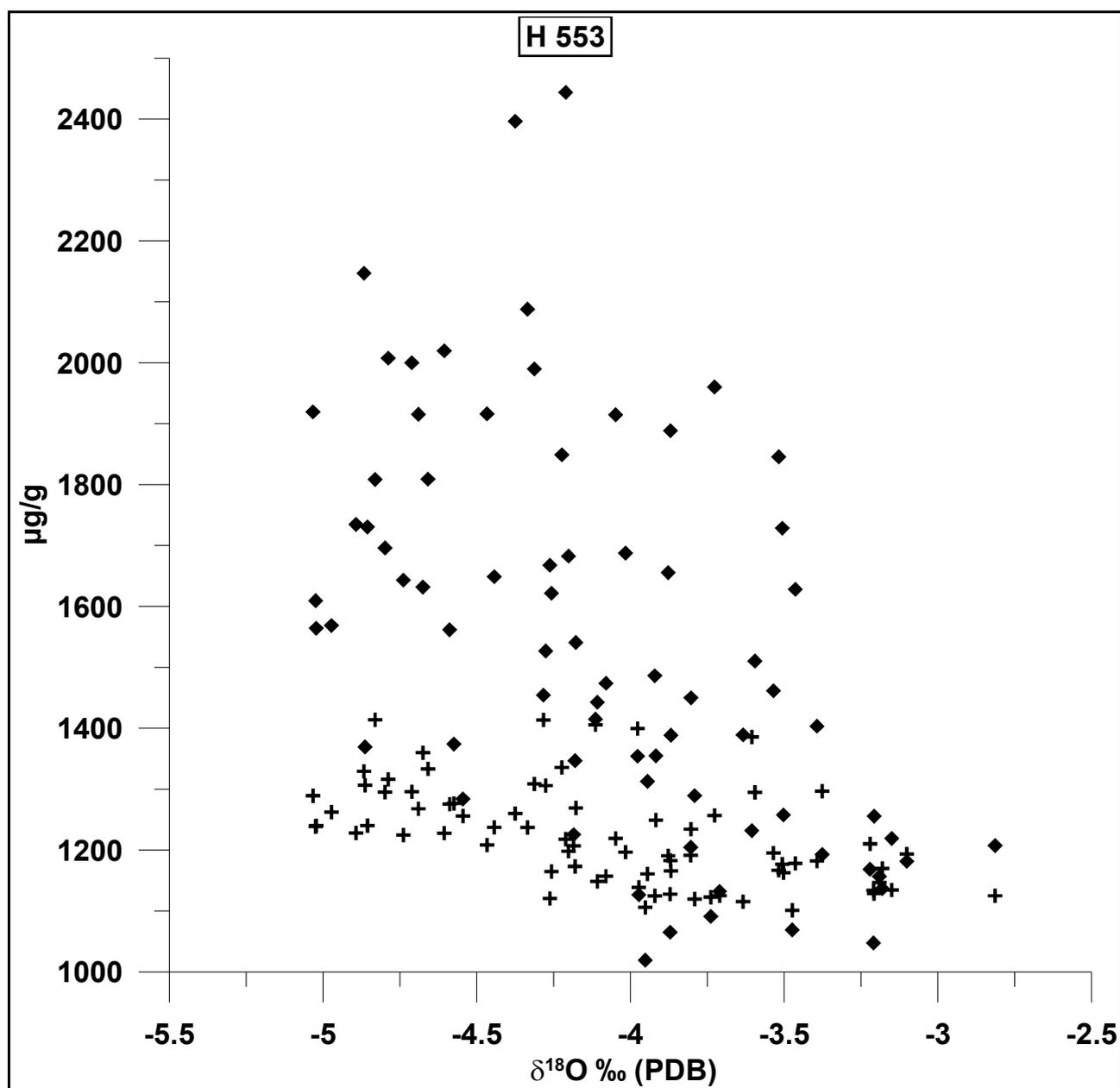


Abbildung 47: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Vaccinites cornuvaccinum*.

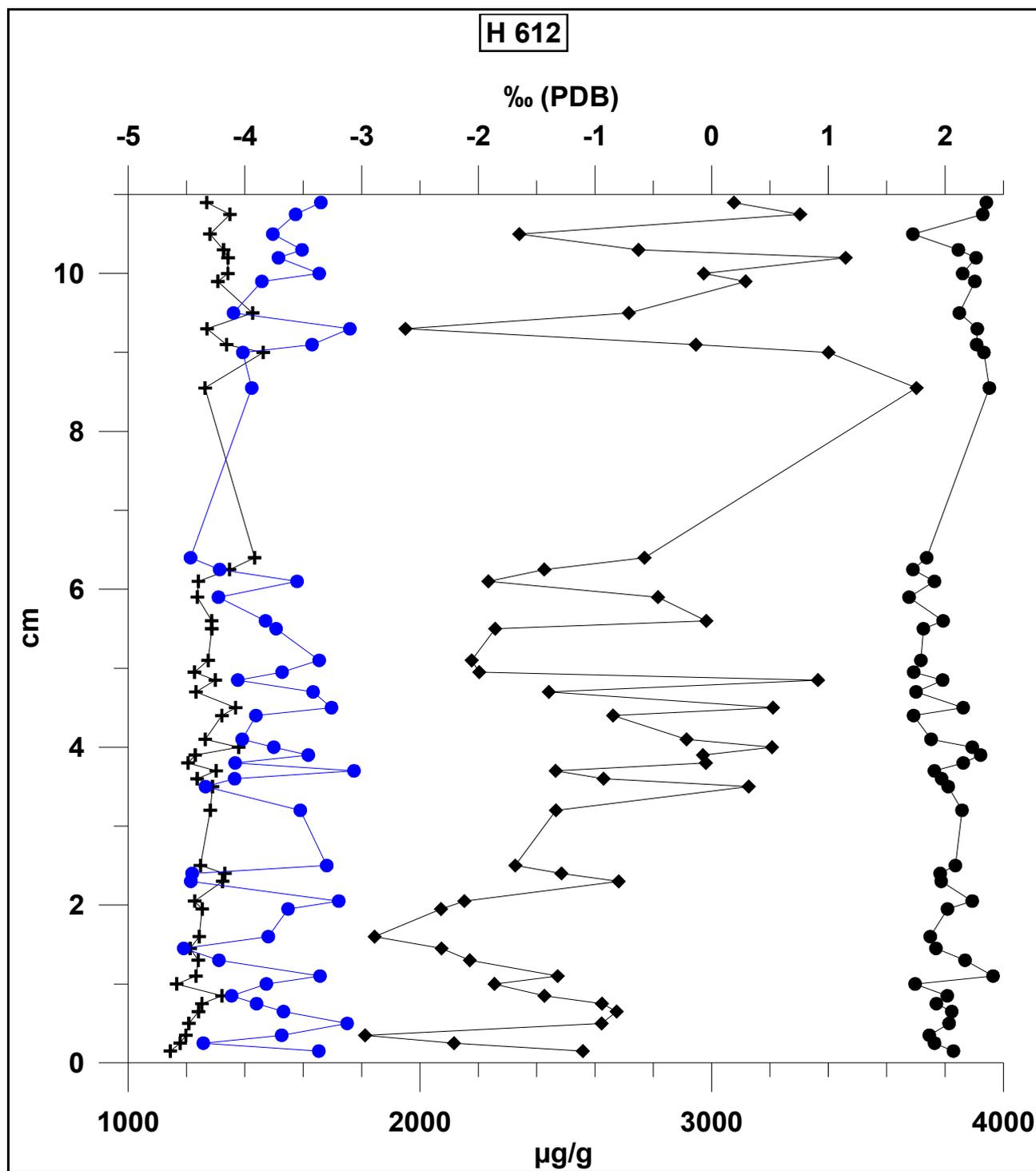


Abbildung 48: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Vaccinites cornuvaccinum*, Antinitza (Griechenland), 86,7 Ma (Coniac).

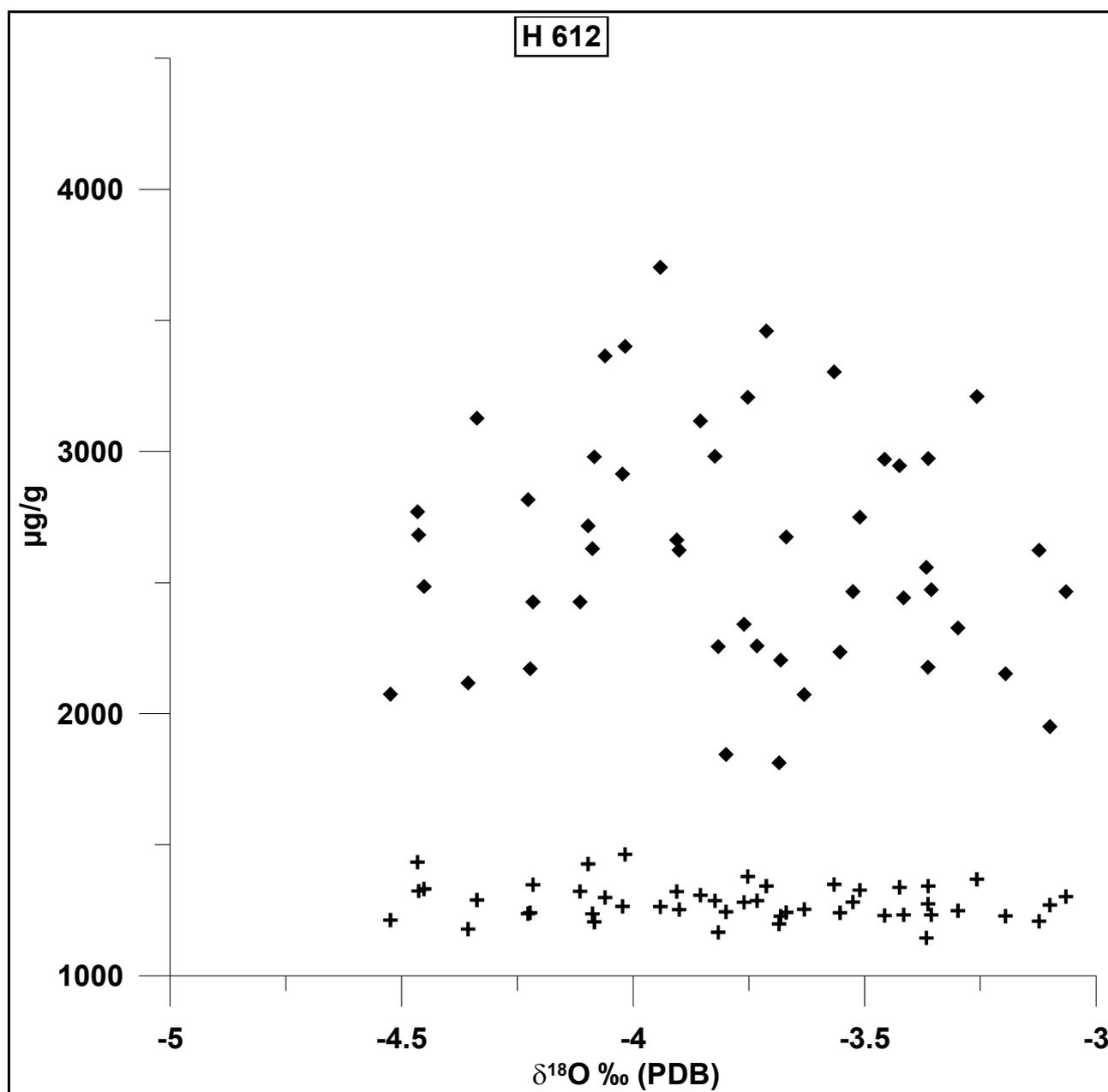


Abbildung 49: Mg- und Sr-Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\delta^{18}\text{O}$  von *Vaccinites cornuvaccinum*.

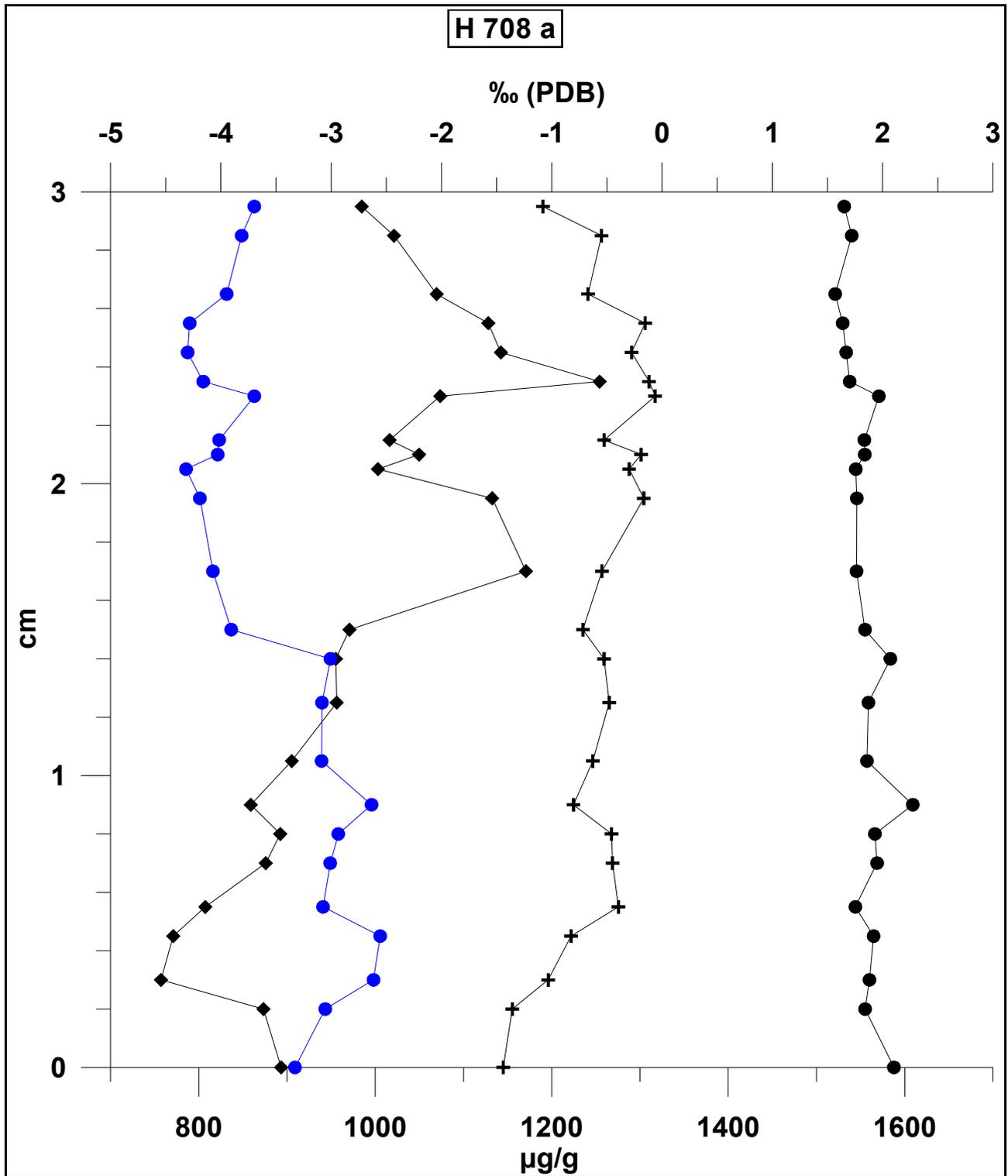


Abbildung 50: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Vaccinites cf. oppeli*, Traunwandalm (Österreich), 84,8 Ma (Santon).



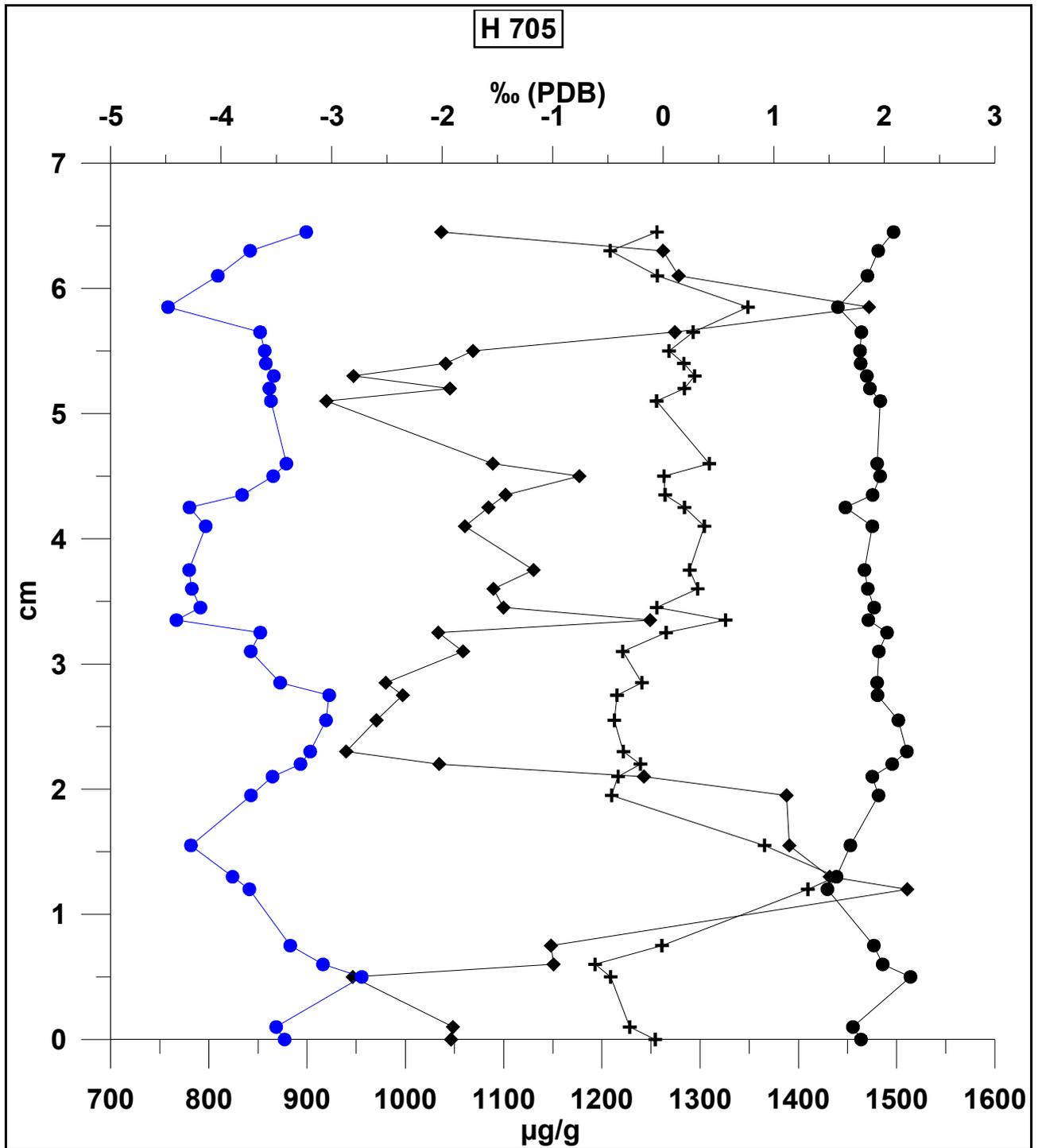
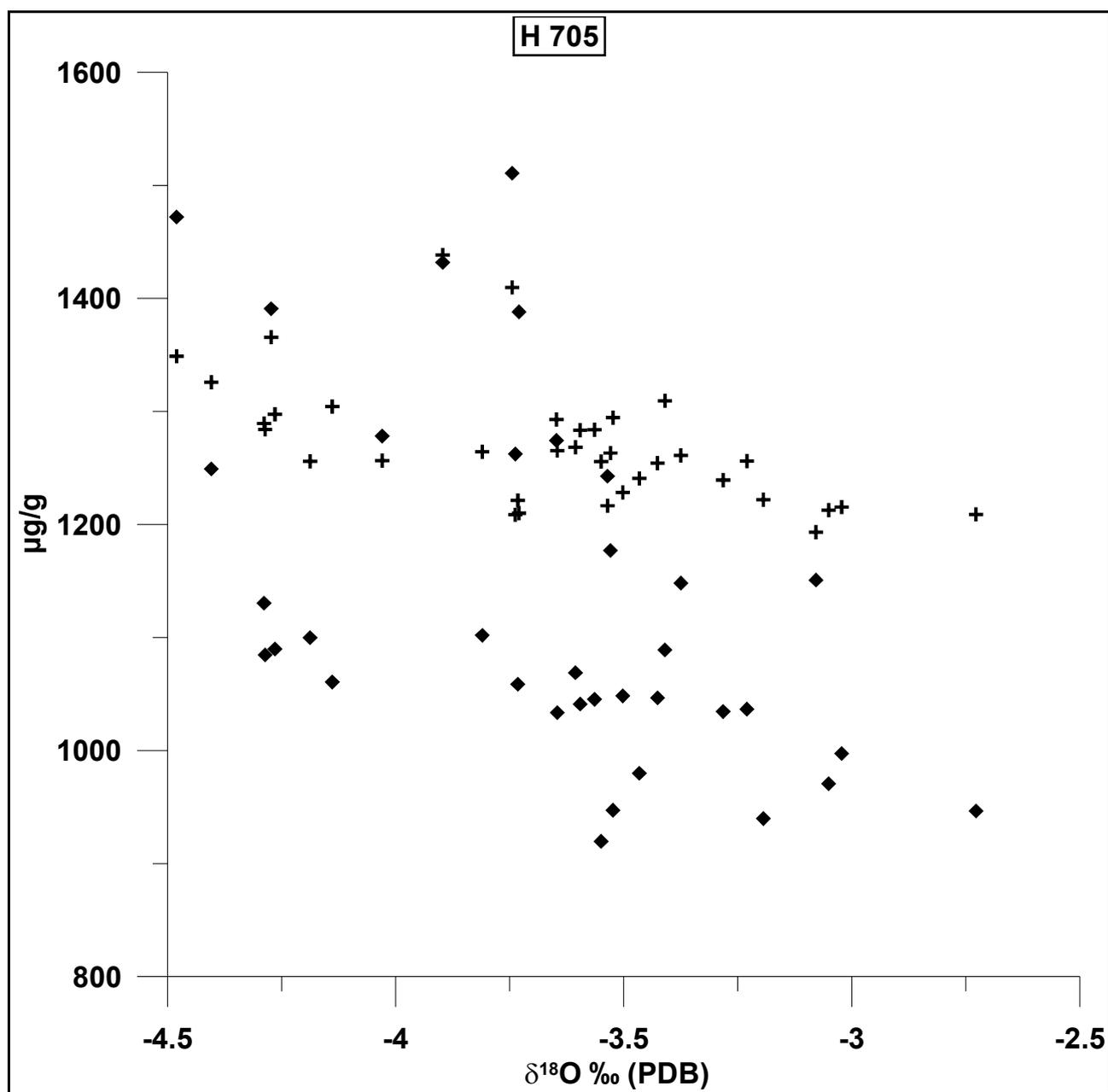


Abbildung 52: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg und Sr von *Vaccinites cf. oppeli*, Traunwandalm (Österreich), 84,8 Ma (Santon).



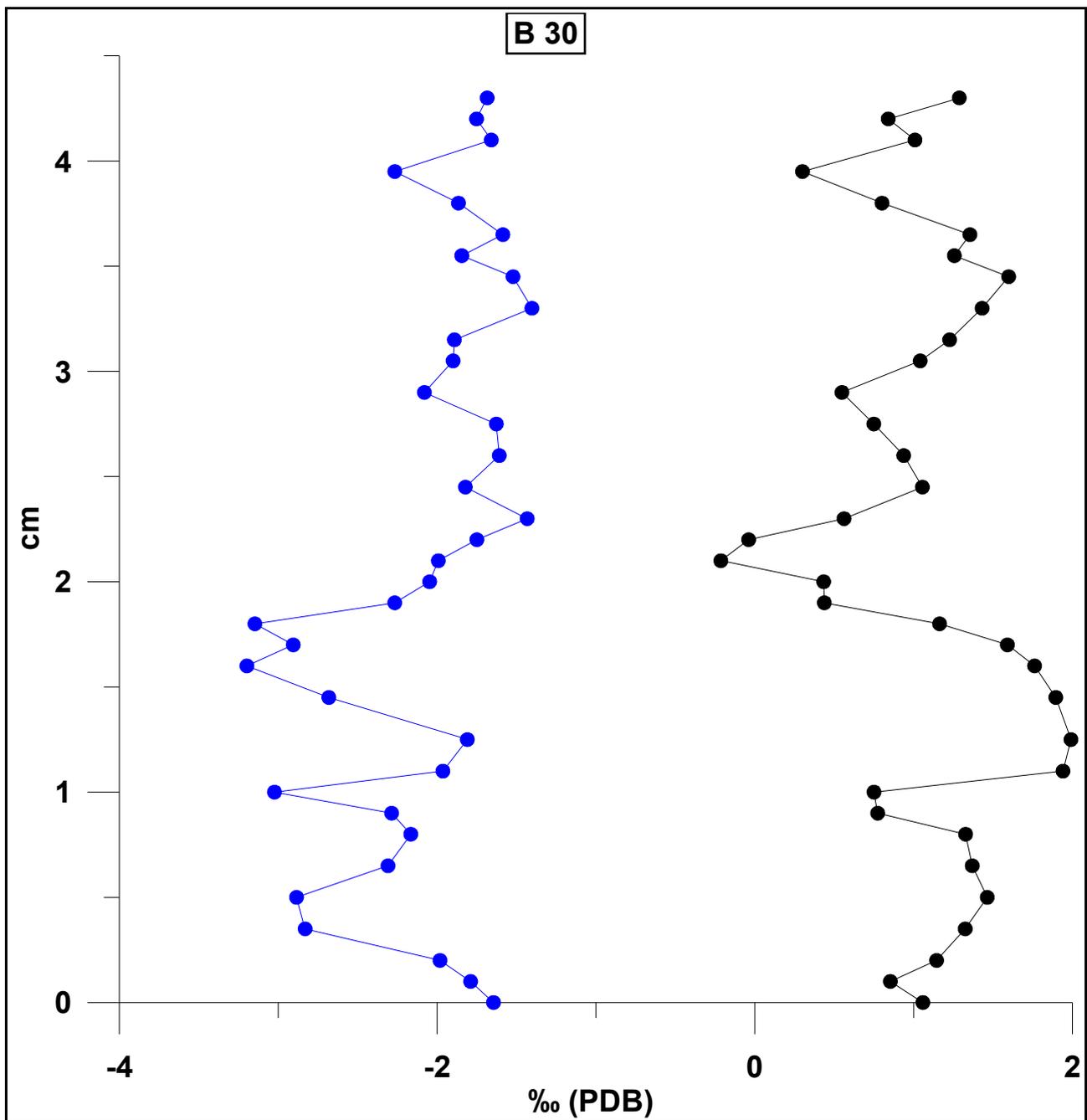


Abbildung 54: Profile von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  von *Vaccinites* sp., Bey pazari (Türkei), 75,8 Ma (Campan).

## 4.2 Einzelproben

Die unvollständigen Profile bestehen aus 6 bis 18 Einzelproben (Tab. 6). Wie bereits erwähnt, gab es mehrere Gründe, die Proben dieser Schalen nicht zu den sklerochronologischen Profilen zu stellen. Allerdings ist jeder Zeitabschnitt, den die hier vorliegenden Proben repräsentieren, durch mindestens ein sklerochronologisches Profil bereits abgedeckt. Die verkürzten Profile wurden allerdings dennoch in die Auswertung (Sr/Ca) mit aufgenommen.

Probe	Mg ( $\mu\text{g/g}$ )			Sr ( $\mu\text{g/g}$ )			Anzahl (n)	Alter (Ma)
	MW	max.	min.	MW	max.	min.		
C 581	1215	1920	840	1627	1948	1474	10	66,0
C 564	968	1410	792	1447	1620	1260	18	69,1
J 63	3518	4405	2812	1464	1654	1315	17	74,8
H 708b	1173	1413	959	1282	1358	1161	12	84,8
CR 4	925	1150	772	1218	1252	1136	15	97,5
C 740	2015	2456	1490	1255	1296	1241	6	106,0
Dict	1246	1482	1039	1283	1484	1074	17	69,2
Probe	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ (PDB)			$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (PDB)			Anzahl (n)	Alter (Ma)
	MW	max.	min.	MW	max.	min.		
C 581	-3,28	-2,90	-4,23	1,15	1,49	0,91	10	66,0
C 564	-3,51	-3,12	-3,84	0,41	0,70	0,09	18	69,1
J 63	-3,38	-3,05	-3,69	1,64	1,99	1,36	17	74,8
H 708b	-4,47	-4,15	-4,79	2,16	2,43	1,52	15	97,5
C 740	-4,95	-4,85	-5,10	1,96	2,15	1,67	6	106,0
Dict	-4,04	-3,53	-4,46	1,54	1,85	1,22	17	69,2

Tabelle 6: Spurenelementkonzentrationen und stabile Isotope bei verkürzten Profilen

## 4.3 Spurenelementkonzentrationen im Verlauf der Kreide

Die Mg-Konzentrationen der Rudistenschalen (Abb. 55) zeigen im Verlauf der Kreide einen Trend zu höheren Mg-Konzentrationen und teilweise größeren Variationen innerhalb der sklerochronologischen Profile. In der Unterkreide und der untersten Oberkreide (bis 95 Ma) sind die Schwankungen innerhalb einzelner Schalen noch gering, während sie in der Oberkreide in einzelnen Schalen deutlich größer sind. Die Mittelwerte liegen in der Unterkreide meistens unter 1000  $\mu\text{g/g}$ . Im weiteren Verlauf der Kreide ist ein stetiger Anstieg der Mg-Konzentrationen zu beobachten. Bei

drei Schalen ist die Erhöhung der Mg-Konzentration sehr stark ausgeprägt (Mittelwert bis zu 3500  $\mu\text{g/g}$ ), allerdings ist mit den vorhandenen Proxies nicht abschätzbar, welche Effekte hierzu führten.

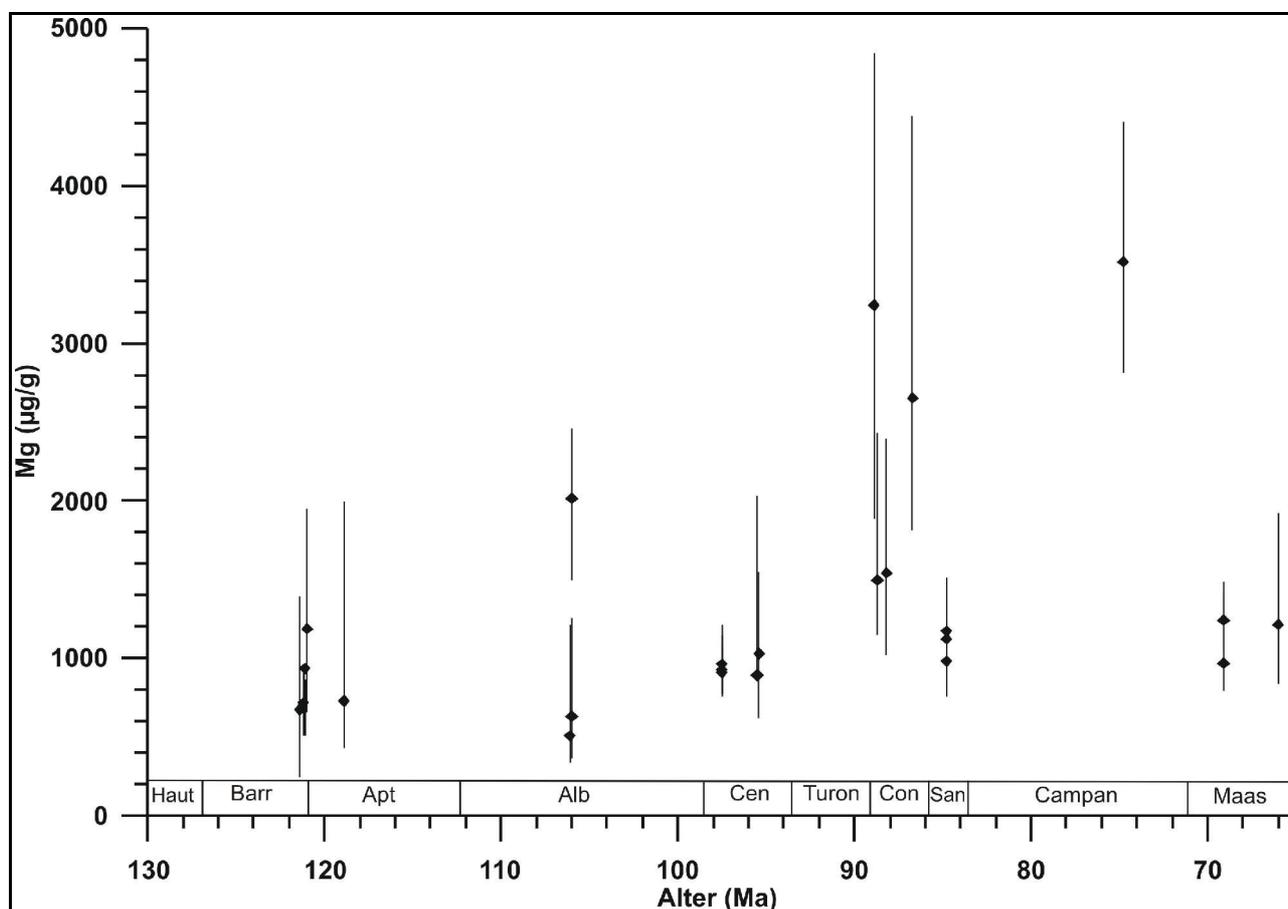


Abbildung 55: Mg-Konzentrationen (Rauten: Mittelwerte) und Schwankungsbreiten (vertikale Linien) der Rudistenschalen im Verlauf der Zeit.

Die Entwicklung der Sr-Konzentration zeigt im Verlauf der Kreide eine etwa gleichbleibende Amplitude zwischen Maximal- und Minimalwerten der Rudistenschalen (Abb. 56). Allerdings kann hier beobachtet werden, daß die Mittelwerte der Sr-Konzentrationen in den Schalen im Verlauf der Kreide um etwa das 1,5 fache zunehmen. Bei anorganischem und biogenem niedrig-Mg Kalzit kommt es durch eine Erhöhung der Mg-Konzentration zwar zu verstärktem Einbau von Sr (CARPENTER & LOHMANN, 1992), allerdings ist dieser Effekt deutlich geringer (Abb. 57) als die während der Kreide beobachtete Veränderung.

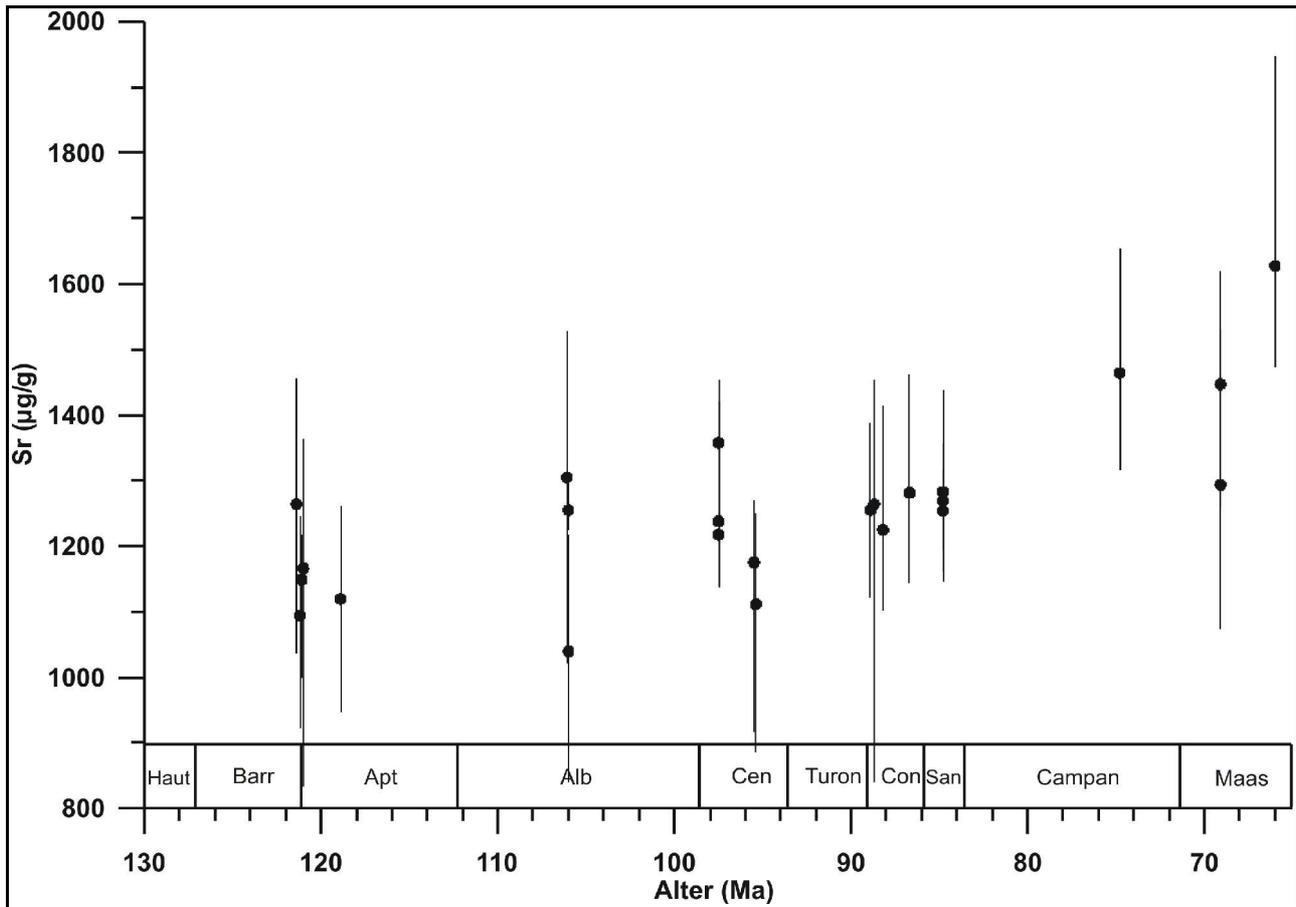


Abbildung 56: Sr-Konzentrationen (Punkte: Mittelwerte) und Schwankungsbreiten (vertikale Linien) der Rudisten im Verlauf der Zeit.

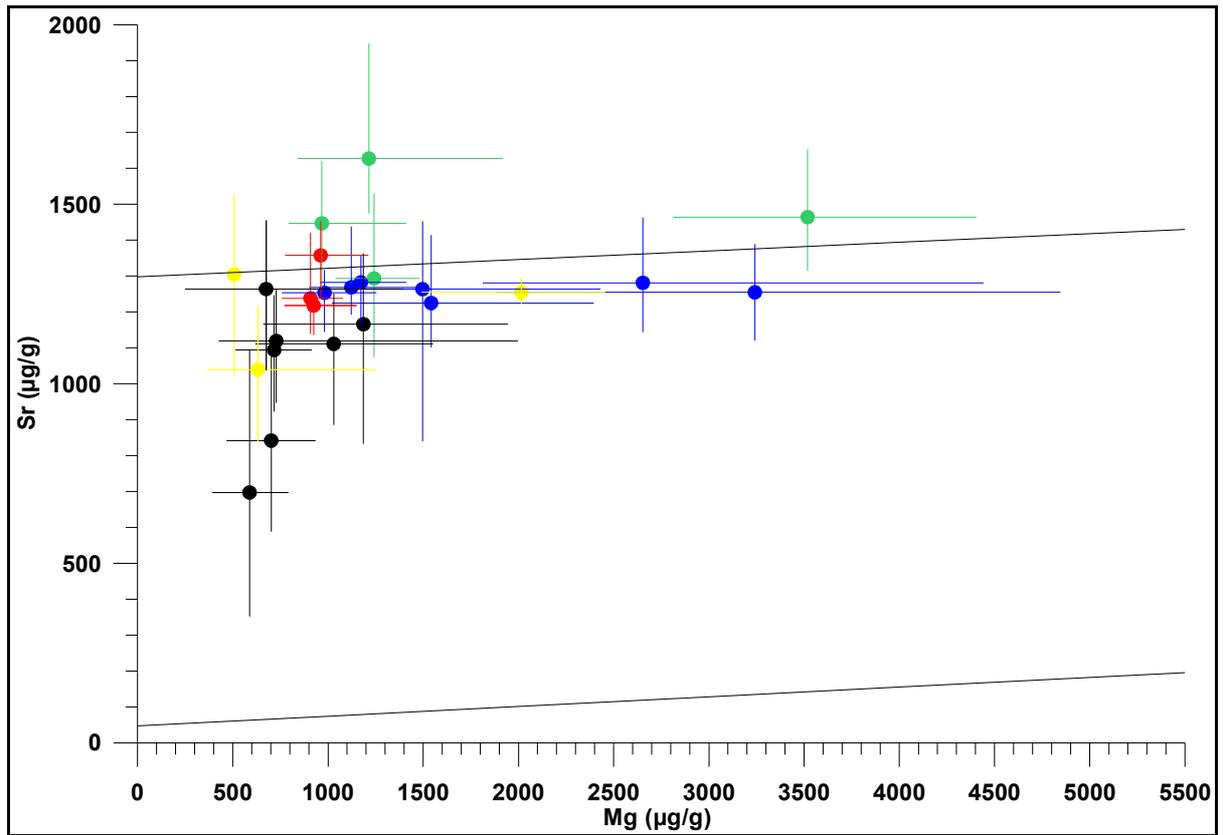


Abbildung 57: Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Mg- und Sr-Konzentrationen der untersuchten Rudisten. Schwarz: Barreme/Apt; gelb: Alb; rot: Cenoman; blau: Turon/Coniac; grün: Campan/Maastricht. Die untere Gerade zeigt die durchschnittliche Mg-Sr-Verteilung in abiotischen Karbonaten an, die obere Gerade steht für die biogenen Karbonate (CARPENTER & LOHMANN, 1992).

## 5. Diskussion

### 5.1 Erhaltungspotential des biogenen niedrig-Mg Kalzits

Für geochemische und paläoklimatische Rekonstruktionen ist der Erhaltungszustand des untersuchten Materials von großer Bedeutung. Da Kalziumkarbonate oft als geochemisches Archiv und Klimaarchiv benutzt werden, ist die Unterscheidung der vorherrschenden Hauptmineralphasen wichtig, um primäre Signale von diagenetischer Überprägung abzugrenzen. Niedrig-Mg Kalzit eignet sich aufgrund der größeren Stabilität deutlich besser als Aragonit und hoch-Mg Kalzit, die sich beide während der Diagenese in stabilere Mineralphasen umwandeln (LAND, 1967; BRAND & VEIZER, 1980). Die Rekristallisation von Karbonaten führt zu Veränderungen der Spurenelementkonzentrationen, die mit diagenetischen Fluiden oder Formationswässern equilibrieren. Als Folge sind diagenetische Karbonate an Elementen wie Sr, Na und Mg zum Teil deutlich verarmt, da die meteorischen Wässer viel geringere Anteile dieser Spurenelemente enthalten. Andererseits ist die Anreicherung von Fe und Mn in den Karbonaten eine weitere Folge dieser Equilibrierung (BRAND & VEIZER, 1980; Abb. 58), während sie in diagenetisch unveränderten Kalziumkarbonaten analytisch kaum nachweisbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden Grenzwerte für Fe von 100 µg/g und für Mn von 50 µg/ festgelegt (BRAND & VEIZER, 1980; AL-AASM & VEIZER, 1986a; STEUBER, 1999). Allerdings muß hierbei beachtet werden, daß bei biogenen Kalziten Vitaleffekte eventuell zu etwas erhöhten Konzentrationen diverser Metalle führen können (VANDER PUTTEN et al., 2000). Da es sich bei den hier beprobten Rudisten um eine ausgestorbene Gruppe handelt, können solche Vitaleffekte nicht gänzlich ausgeschlossen werden, auch wenn Vergleiche mit ähnlichen Organismen dies nicht wahrscheinlich erscheinen läßt. Aus diesem Grund können einzelne Proben, die in der Elementkonzentration von Fe und/oder Mn knapp über den Grenzwerten liegen, nicht generell ausgeschlossen werden. Sollte es sich hierbei um diagenetische Alteration handeln, müßten die anderen Parameter (Mg, Sr) zumindest ansatzweise auch ein entsprechendes Signal zeigen.

Für die Stabilität gegenüber diagenetischen Vorgängen ist außerdem die Schalenstruktur von großer Bedeutung. Aus diesem Grund eignen sich auch nicht alle Familien der Rudisten zur Beprobung und zur Rekonstruktion des Paläoenvironments und paläoklimatischer Aspekte. In dieser Arbeit wurden Exemplare der Familien Hippuritidae, Polyconitidae und Requiiniidae beprobt. Die Gründe

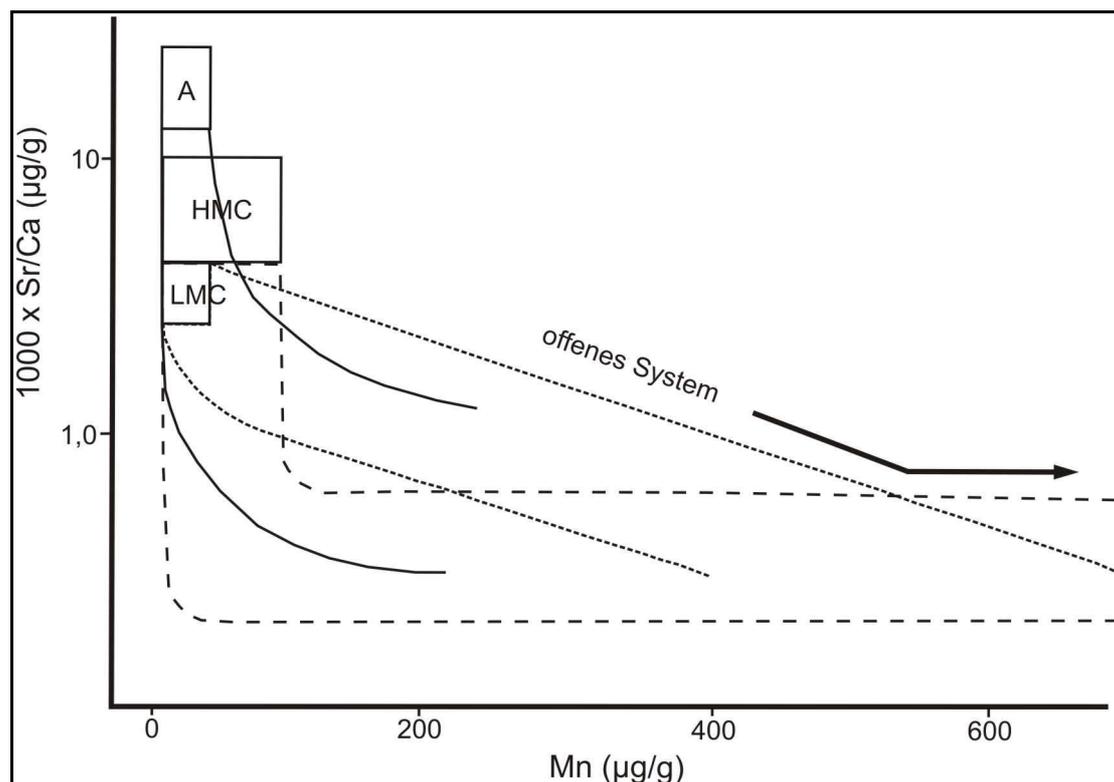


Abbildung 58: Diagenetische Trends für Aragonit, hoch-Mg Kalzit und niedrig-Mg Kalzit. Im offenen System sind zwischen Fossilien und Matrix/Zement keine chemischen Unterschiede mehr zu erkennen. Die Kästen geben jeweils den Rahmen für die Sr/Ca- und Mn-Konzentrationen moderner Karbonate an. A-Aragonit, HMC-hoch-Mg Kalzit, LMC-niedrig-Mg Kalzit (nach BRAND & VEIZER, 1980).

hierfür liegen in Schalenbau und -struktur der einzelnen Rudistenfamilien. Die Schalen von Rudisten bestehen aus mehreren Lagen und sind bimineralisch aufgebaut. Bei den beiden Karbonatmineralen handelt es sich um Aragonit und niedrig-Mg Kalzit. Da für geochemische Rekonstruktionen nur der niedrig-Mg Kalzit von Bedeutung ist, soll hier deshalb nur auf die äußere Schalenlage eingegangen werden. Die äußere Schalenlage der hier beprobten Rudistenfamilien besteht aus fibrös-prismatischem Kalzit (STEUBER, 1999). Bei REM-Aufnahmen sind diese Strukturen sehr gut zu erkennen, ebenfalls wenn Störungen (diagenet. Alterationen) dieser Strukturen vorliegen. Bei den Requieniiden kann die geringe Dicke der äußeren Schalenlage limitierend auf die Beprobung wirken. Die anderen Rudistenfamilien sind aufgrund der Mikrostruktur der äußeren Schalenlage ungeeignet für die Beprobung. Radiolitiden haben beispielsweise oft relativ dicke äußere Schalenlagen aus niedrig-Mg Kalzit, allerdings zeigen diese eine wabenförmige Mikrostruktur. In deren Hohlräume wird dann bei der Fossilisation sekundärer niedrig-Mg Kalzit ausgefällt, der bei der Beprobung nicht vom primären Kalzit abgegrenzt werden kann und deshalb das Ergebnis verfälschen würde.

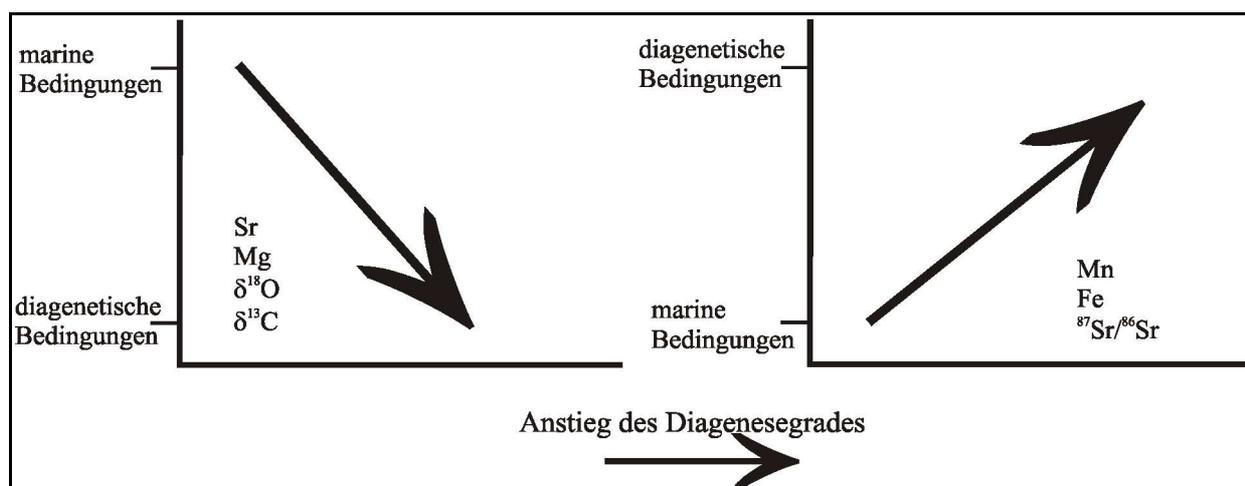


Abbildung 59: Diagenese in einem Multikomponentensystem. Geochemische Reaktionen verändern die Konzentrationen in Richtung des Gleichgewichtszustandes bei diagenetischen Bedingungen (verändert nach MARSHALL, 1992).

Die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können durch diagenetische Alteration und Equilibrierung ebenfalls stark beeinflusst werden. Die Sauerstoffisotopie ist Austauschvorgängen mit meteorischen Wässern gegenüber besonders sensitiv, und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verschieben sich dabei in der Regel zu deutlich niedrigeren Werten hin (BRAND & VEIZER, 1980; AL-AASM & VEIZER, 1986 b; MARSHALL, 1992; STEUBER, 1999; Abb. 59). Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden durch Rekristallisationsvorgänge und damit verbundenen Austauschreaktionen ebenfalls beeinflusst, allerdings sind dort nicht immer so eindeutige Trends zu finden, wie bei den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. In Abhängigkeit der diagenetischen Fazies kann es zu einer Verschiebung der Kohlenstoffisotopie zu sowohl niedrigeren als auch höheren Werten hin kommen (KLEIN et al., 1996 b). In den allermeisten Fällen führen diese Austauschvorgänge aber zu einer Abnahme der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (HUDSON, 1977; AL-AASM & VEIZER, 1986 b; MARSHALL, 1992).

Um eine möglichst genaue Abschätzung des Erhaltungspotentials des niedrig-Mg Kalzits der Rudisten durchzuführen, war es notwendig, alle zur Verfügung stehenden Parameter zu nutzen. Deshalb wurden bei den beprobten Rudistenschalen sowohl die Spurenelementkonzentration als auch die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte herangezogen, um die Qualität der Schalen einzuschätzen. Es stellte sich hierbei heraus, daß makroskopisch scheinbar gut erhaltene Schalen diesen Eindruck bei der chemischen Analyse meist auch bestätigten. Dennoch wurde eine gewisse Anzahl von Proben verworfen. Dies geschah auch dann, wenn sich die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in die Sauerstoff-Isotopenkurve recht gut einfügten, die Fe- oder Mn-Konzentrationen allerdings deutlich über den genannten

Schwellenwerten lagen. Andererseits gab es auch Proben, deren Spurenelement-Konzentrationen unter den Schwellenwerten lagen, die aber trotzdem aussortiert wurden. Das lag daran, daß die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sich nicht gut in die Sauerstoff-Isotopenkurve einfügten und deutliche Negativpeaks produzierten, die möglicherweise diagenetische Alteration widerspiegeln. Da die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte entsprechend früherer Arbeiten (STEUBER, 1996, 1999; WILSON & OPDYKE, 1996; KOBASHI et al., 2001; ADKINS et al., 2003; GOODWIN et al., 2003) als Temperaturindikator benutzt werden, müssen sich bei den schnellwachsenden Rudistenschalen relativ sanfte, sinusförmige Kurven ergeben. Eine deutliche Abweichung hiervon konnte deshalb auch ohne Spurenelementmessung als sekundäres Signal gedeutet werden.

Ausgehend von diesen Parametern wurde das Schalenmaterial geprüft. Einige Schalen zeigten eine so schlechte Erhaltung, daß mehr als die Hälfte der Einzelproben verworfen werden mußte. In den meisten Fällen war jedoch die Zahl der ausgeschlossenen Einzelproben relativ gering. Zwei Schalen mußten komplett verworfen werden (H 594, H 544), da sie solch aberrante Verteilungsmuster bei den Spurenelementen zeigten, die kein primäres Signal widerspiegeln konnten. Ein Exemplar von *Vaccinites vredenburgi* (H 544) aus dem Coniac hat sehr hohe Mg-Gehalte, die eine deutliche Zyklizität zeigten. Rudisten mit hohen Mg-Gehalten sind in der Oberkreide nicht ungewöhnlich, auch wenn in diesem Fall die Werte extrem hoch waren. Das Problem bei diesem Exemplar lag vielmehr in der ebenfalls zyklischen Sr-Verteilung, die mit der Mg-Verteilung korrelierte. Ähnliches ist zwar bei einigen holozänen Mollusken beobachtet worden (CARPENTER & LOHMANN, 1992; VANDER PUTTEN et al., 2000), andererseits sollten solche Veränderungen der Sr-Konzentrationen in gut erhaltenen Rudistenschalen nicht auftreten (STEUBER, 1996, 1999). Neben der scheinbaren Zyklizität zeigten die Sr-Konzentrationen erstaunlich niedrige Werte, die bei Rudisten für die Oberkreide ebenfalls ungewöhnlich sind. Diagenetische Einflüsse, die das Sr aus der Schale sukzessive abgeführt haben, könnten der Grund sein. Hierfür sprechen auch die hohen Mn-Konzentrationen des Schalenmaterials von H 544 (arithmetisches Mittel: 271  $\mu\text{g/g}$ ), die auch Schwankungen zeigen, welche allerdings nicht gleichphasig mit denen von Mg und Sr sind. Interessanterweise liegen alle gemessenen Fe-Werte unter der Nachweisgrenze. Bei diagenetischer Alteration sollte allerdings neben Mn ebenso Fe zugeführt werden. Das gänzliche Fehlen dieses Verteilungsmusters ist absolut untypisch. Die Schale wurde daher unter dem REM begutachtet (Abb. 60), um die mikrostrukturelle Erhaltung der Schale zu überprüfen.

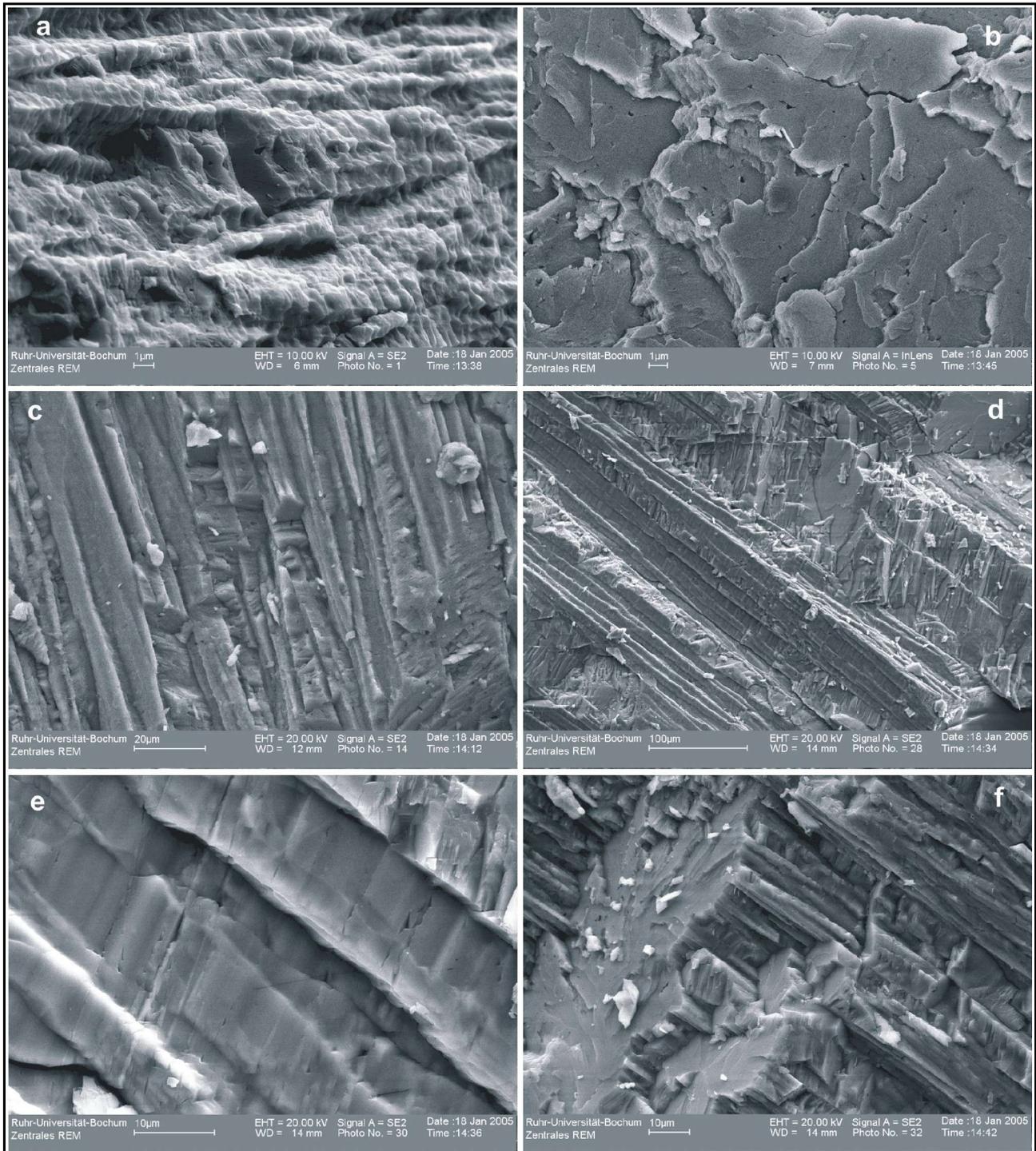


Abbildung 60: REM-Aufnahmen verschiedener Rudisten. H 544, *Vaccinites vredenburgi* (a,b), AG 3, *Vaccinites inaequicostatus* (c), H 553, *Vaccinites cornuvaccinum* (d-f). Bei a deuten sich sehr kurzsäulige Prismen an, b zeigt die Kopfflächen der Prismen, die sehr groß und unregelmäßig sind. c und d zeigen gut erhaltene Kalzitprismen, in e ist eine Detailaufnahme der Prismen zu sehen. F zeigt die Prismen mit Kopffläche.

Die REM-Aufnahmen von H 544 (Abb 60 a,b) zeigen deutliche Veränderungen der Kristallstruktur, die auf diagenetische Rekristallisationsvorgänge hindeuten. In Abb. 60 a ist die kurzsäulige Ausbildung der Kalzitprismen zu sehen, weiterhin sind keine glatten Flächen entlang der Längsachse erkennbar. Die Kopfflächen der Kalzitkristalle sind in Abb. 60 b zu sehen. Sie zeigen eine unregelmäßige Ausprägung und keine klaren Begrenzungen der Kalzitfasern, was auf Rekristallisationsprozesse hinweist. Dieses Erscheinungsbild, bei dem keine einzelne Fasern mehr zu erkennen sind, ist ein deutlicher Hinweis auf diagenetische Veränderungen, erklärt jedoch nicht die unterschiedlichen Verteilungsmuster von Mn und Fe.

Die REM-Bilder von AG 3 (Abb 60 c) und H 553 (Abb. 60 d-f) unterstreichen die hervorragende Erhaltung des Schalenkalzits anderer Exemplare, die vorher bereits durch die geochemischen Analysen festgestellt wurde. Deutlich sind die kompakten, fibrös-prismatischen Strukturen des niedrig-Mg Kalzits zu erkennen, die nur beim ursprünglichen Erhaltungszustand zu sehen sind. Für AG 3 lieferten die REM-Aufnahmen den Beweis, daß es sich um gut erhaltenes Schalenmaterial handelt. Bei dieser Schale wurden relativ hohe Mg-Konzentrationen gemessen, während die übrigen Verteilungsmuster keine Auffälligkeiten zeigten. Dies betraf sowohl die Zyklizität der einzelnen Parameter (auch bei Mg), als auch die Absolutwerte und Schwankungsbreiten. Einige weitere Schalen mußten ebenfalls komplett aussortiert werden. Diese Schalen sind in Kapitel 4.1 (Ergebnisse der sklerochronologischen Profile) nicht aufgeführt worden, ihre geochemischen Daten finden sich im Anhang. Die Exemplare A 1 und A 2 wurden wegen extrem hoher ( $>5000\mu\text{g/g}$ ) Mg-Konzentrationen ausgeschlossen, bei A 1 kommen sehr niedrige  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte hinzu, so daß von Rekristallisation ausgegangen werden muß. Das Exemplar HD wurde ebenfalls komplett verworfen, da dort der Verlauf von  $\delta^{18}\text{O}$  und den Mg-Konzentrationen annähernd parallel war.

Weiterhin wurde das Exemplar Ma 41 ausgeschlossen, welches einen Sonderfall diagenetischer Veränderung darstellt (Abb. 61). Es handelt sich hierbei um eines der längsten Profile mit 87 Einzelproben und zeigt bei der Sauerstoffisotopie auch eine deutliche Zyklizität. Allerdings zeigen die Sr-Konzentrationen ebenfalls starke zyklische Schwankungen, die parallel zur  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve verlaufen, wohingegen die Mg-Konzentrationen keinen zur  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve antizyklischen Verlauf zeigen. Da durch diagenetische Alteration die Sr-Konzentration in reinen Kalziten sinkt, sind die parallelen Schwankungen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als sekundäre Signale durch Rekristallisation zu deuten. Die Elementkonzentrationen von Fe und Mn zeigen in diesem Profil allerdings überhaupt keinen Hinweis auf die Rekristallisationsvorgänge, die diese Schale offensichtlich erfaßt hatten. Beide

Elemente bleiben im Verlauf des gesamten Profils unter den Schwellenwerten von 100 bzw. 50  $\mu\text{g/g}$ , vielmehr liegen ihre Konzentrationen in allen Proben unter der analytischen Nachweisgrenze.

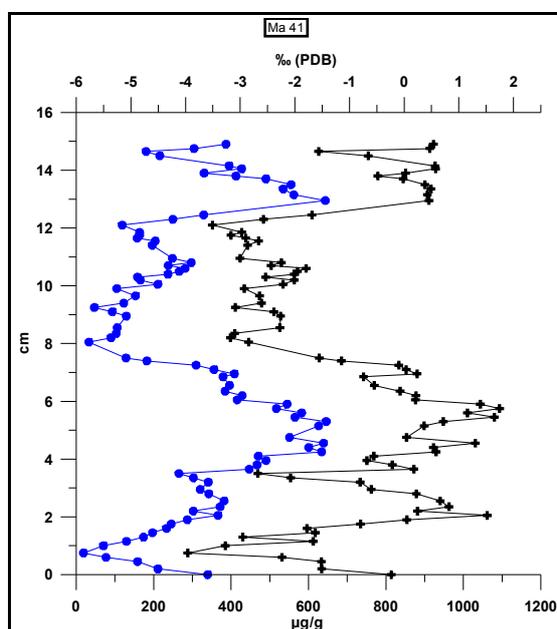


Abbildung 61: Beispiel für diagenetische Alteration bei Rudistenschalen. Verlauf von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (blaue Punkte) und Sr-Konzentration (schwarze Kreuze) bei Ma 41.

Dieses Verteilungsmuster zeigt die Limitierung gängiger Konzepte (BRAND & VEIZER, 1980; AL-AASM & VEIZER, 1986 a,b) bei der Abschätzung des Erhaltungszustandes biogener niedrig-Mg Kalzite. Die Verteilung dieser und anderer Elemente (Sr, Mg, Na, Zn) in Multikomponenten-Karbonatsystemen zeigte bei der Beurteilung von rugosen Korallen und Brachiopoden (BRAND & VEIZER, 1980) deutliche Korrelationen zwischen Elementkonzentrationen und Erhaltungszustand. Der Grund für das Fehlen deutlicher Fe- und Mn-Signale bei Ma 41 liegt in den unterschiedlichen Faziesbereichen begründet. Bei BRAND & VEIZER (1980) stammte das beprobte Fossilmaterial aus tonigen und grobkörnigen Kalksteinen, bei denen die Korallen und Brachiopoden teilweise bereits stark silifiziert und in einigen Fällen sogar ganz in Chert umgewandelt worden waren. Die Rudisten aus den südfranzösischen Lokalitäten repräsentieren die Fazies der Plattformkarbonate, die sich besonders durch Fehlen von Siliziklastika auszeichnen. Da Siliziklastika ein Lieferant von Fe und Mn sind, ist vor allen Dingen die fehlende Verfügbarkeit dieser beiden Elemente ein Grund dafür, das sie sich in den Rudistenschalen Südfrankreichs auch nach diagenetischer Veränderung nicht nachweisen lassen. Außerdem ist zu beachten, daß die Mobilität von Fe und Mn stark vom

Redoxpotential der diagenetischen Fluide abhängig ist. Während im anoxischen Milieu beide Elemente gut mobilisierbar sind, gilt für oxische Wässer mit hohem Redoxpotential das Gegenteil. Das Beispiel der Schale Ma 41 zeigt aber auch, daß mit Hilfe der anderen ermittelten geochemischen Daten (Mg, Sr,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) Aussagen über den Erhaltungszustand möglich sind, wenn Fe und Mn keine Anhaltspunkte liefern.

Unterstrichen wird dies auch durch die Exemplare CR 2 und CR 5. Sie wurden in einer rein karbonatischen Fazies eingebettet und zeigen ebenfalls Fe- und Mn-Konzentrationen jenseits der analytischen Nachweisgrenze oder gar des Schwellenwerts. Hier konnten die Sr-Konzentrationen sowie die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte Auskunft über den Grad der Erhaltung geben. Sr zeigt keine positive Korrelation mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, die Sr-Konzentration ist wie auch die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte insgesamt relativ geringen Schwankungen unterworfen. Es ist daher davon auszugehen, daß sich in CR 2 und CR 5 die Originalchemie erhalten hat.

## 5.2 Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers

Die Mg-Konzentration des Meerwassers und das daraus resultierende Mg/Ca-Verhältnis ist wichtiger Aspekt der Meerwasserchemie. Variationen des molaren Mg/Ca-Verhältnisses im Meerwasser zwischen  $\sim 1$  und  $\sim 5$  sind von verschiedenen Autoren aus Modellrechnungen abgeleitet worden (WILKINSON & ALGEO, 1989; HARDIE, 1996; HANSEN & WALLMANN, 2003), mit denen Veränderungen der marinen Karbonat- und Evaporitmineralogie während des Phanerozoikums begründet werden konnten (SANDBERG, 1983; HARDIE, 1996; STANLEY & HARDIE, 1998). Chemische Daten aus Fluideinschlüssen in Haliten (ZIMMERMANN, 2000; LOWENSTEIN et al., 2001, 2003; HORITA et al. 2002) stützen in weiten Teilen die Modellrechnungen von HARDIE (1996). Das Mg/Ca-Verhältnis in Lösungen steuert, ob Aragonit oder Kalzit die dominierende Mineralfraktion bei der anorganischen Karbonatausfällung ist (BURTON & WALTER, 1991; MORSE et al., 1997). Ein langfristiger Wechsel in der dominierenden marinen Karbonatmineralogie hat, wie im nächsten Kapitel ausführlich erläutert wird, einen signifikanten Einfluß auf das Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers.

Experimente mit Kulturen kalzitausfällender Organismen haben außerdem gezeigt, daß die Mg-Konzentration in den Kalkskeletten von dem Mg/Ca-Verhältnis in der Lösung abhängt (LORENS & BENDER, 1980; STANLEY & HARDIE, 1998; RIES, 2004). Daher müßte es möglich sein, mit Hilfe der Mg-Konzentrationen in fossilen Muschelschalen Variationen im Mg/Ca-Verhältnis des

Meerwassers zu rekonstruieren. Allerdings zeigen auch andere Faktoren, wie beispielsweise die Temperatur, bei der die Ausfällung stattfindet, Einflüsse auf die Mg-Konzentrationen in biogenem Kalzit. Deshalb können die Mg-Konzentrationen fossiler Skelettkalzite nur dann bewertet werden, wenn zusätzlich eine unabhängige Temperaturabschätzung besteht (STEUBER & RAUCH, im Druck).

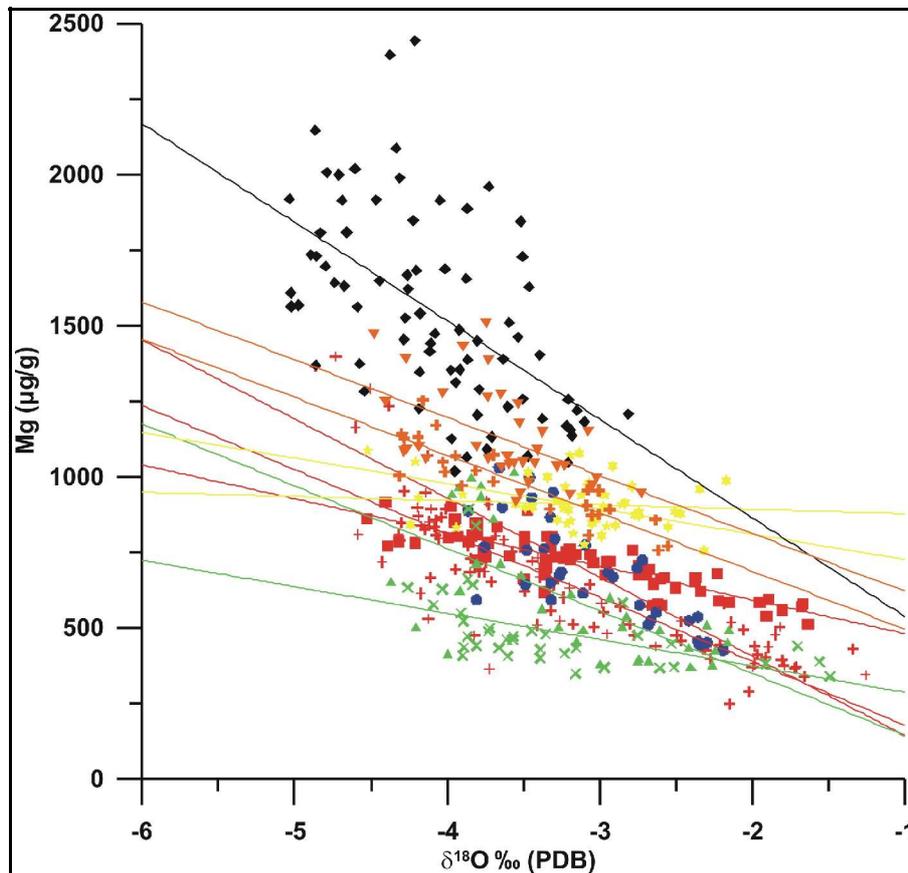


Abbildung 62: Variationen von Mg und  $\delta^{18}\text{O}$  mit zugehörigen Geraden der linearen Regressionen innerhalb der einzelnen Rudistenschalen. Exemplare aus dem späten Barremie in rot (C 334: Quadrate, Ma 11: Kreuze), Apt in blau (Ma 16: Punkte), Alb in grün (C 746: Kreuze, C 741: Dreiecke), Cenoman in gelb (CR 2: Sterne, CR 5: Punkte); Coniac in schwarz (H 553: Rauten) und Santon in orange (H 705: Dreiecke, H 708: Kreuze).

Durch die hohen Wachstumsraten der Rudisten (STEUBER, 1996, 1999) und der damit verbundenen zeitlich hochauflösenden sklerochronologischen Beprobung ist es möglich, saisonale Temperaturvariationen zu erkennen. Ähnlich modernen Muscheln (KLEIN et al., 1996 a) und Foraminiferen (LEAR et al., 2000) ist auch bei den Rudisten der Mg-Einbau hauptsächlich temperaturabhängig. Dies wird durch die deutliche negative Korrelation von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und Mg-

Konzentration ersichtlich. Die Achsenabschnitte der Regressionsgeraden von  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg Verteilungen bei Rudisten zeigen vom Barreme bis in das Campan einen Anstieg (Abb. 62), ebenso wie die durchschnittliche Mg-Konzentration, was mit einem Anstieg der Mg/Ca-Konzentration im Meerwasser einhergeht. (STEUBER, 2002; STEUBER & RAUCH, im Druck). Die Steigungen der Geradengleichungen für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg-Verteilungen vom Barreme bis ins Campan zeigen trotz eines Anstieges der Mg-Konzentration keinen signifikanten Wechsel.

Die Eingrenzung metabolischer Effekte und ihr Einfluß auf den Mg-Einbau ist nur schwer möglich, da sie vorwiegend temperaturgesteuert sind. Allerdings gibt es auch metabolische Effekte die temperaturunabhängig sind, wie die metabolische Glukoseaktivität, die den Mg-Einbau in kalzitische Molluskenskelette steuert. In diesem Zusammenhang sind große Unterschiede in der Mg-Konzentration gleichzeitig gebildeter Schalenabschnitte von *Mytilus* dokumentiert worden (ROSENBERG & HUGHES, 1991). Gegensätzliche Erkenntnisse scheinen allerdings die Arbeiten von KLEIN et al. (1996 a) zu liefern, dort war ein deutlicher Zusammenhang zwischen Temperatur und Mg-Einbau bei *Mytilus* zu sehen. Weitere Forschungen mit der gleichen Gattung (VANDER PUTTEN et al., 2000) zeigten ebenfalls einen Zusammenhang von Temperatur und Mg-Einbau. Allerdings wurde dort auch ab einem bestimmten Lebensalter (50 bis 63 Tage nach Einsetzen der Muscheln in das Meerwasser an der Probenentnahmestelle) ein etwa zeitgleiches, abruptes Ende der Korrelation zwischen Mg-Konzentration und Wassertemperatur für alle beprobten Exemplare beobachtet. Eine Veränderung der Mg-Konzentration oder des Mg/Ca-Verhältnisses des Meerwassers konnte für den in Frage kommenden Zeitraum ausgeschlossen werden, so daß die Gründe für diese Entwicklung nicht eindeutig beantwortet werden konnten (VANDER PUTTEN et al., 2000).

Zwischen den einzelnen Rudistenspezies scheint es auch unterschiedliche Mg-Temperatur-Korrelationen zu geben, was bei zwei Rudistengattungen des Barreme aus Südfrankreich (*Toucasia*, *Requienia*; Abb. 63) deutlich wird. Dies zeigt, daß eine metabolische Komponente den Mg-Einbau in Rudistenkalzit ebenso mitbeeinflusste, wie es bei rezenten Muscheln und Foraminiferen zu beobachten ist.

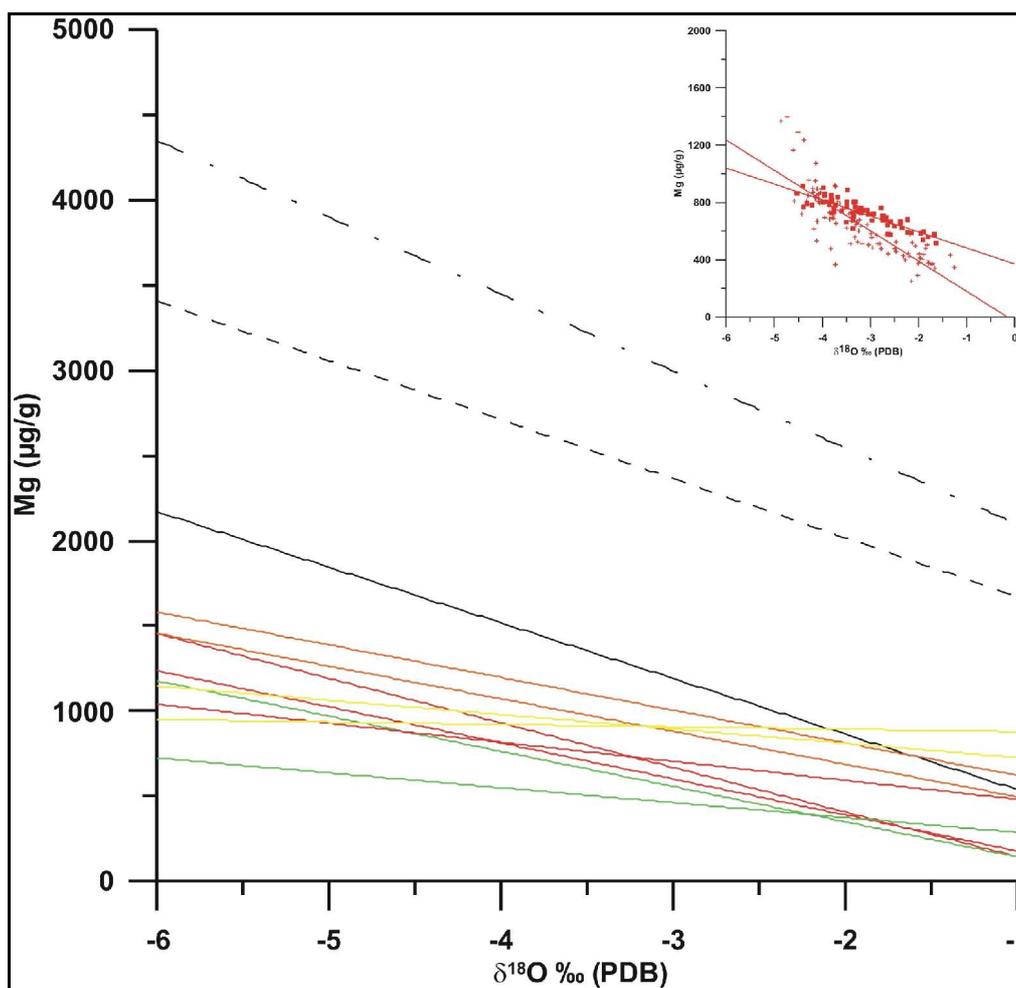


Abbildung 63: Regressiongeraden der  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg-Verteilungen der Rudistenschalen und von *Mytilus* aus den Datensätzen von KLEIN et al. (1996 a) und VANDER PUTTEN et al. (2000). Die gestrichelte Gerade mit dem größeren Achsenabschnitt ist nach VANDER PUTTEN et al. (2000), die untere gestrichelte Gerade nach KLEIN et al. (1996 a) berechnet.

Rechts oben:  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg-Verteilungen und Regressionsgeraden von C 334 (*Requienia*) und Ma 11 (*Toucasia*). Symbole wie in Abb. 62.

Bei der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mg-Verteilung (Abb. 64) ist bezogen auf den gesamten Datensatz (Tab. 7) keinerlei oder nur eine sehr schwache Korrelation (bezogen auf einzelne Schalen) zu finden. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können potentiell ein proxy für metabolische Aktivität sein. Da die schwache Korrelation in den Schalen jedoch negativ wie positiv ist, muß davon ausgegangen werden, das hier saisonale Schwankungen im  $\delta^{13}\text{C}$  des gelösten marinen anorganischen Kohlenstoffes abgebildet werden.

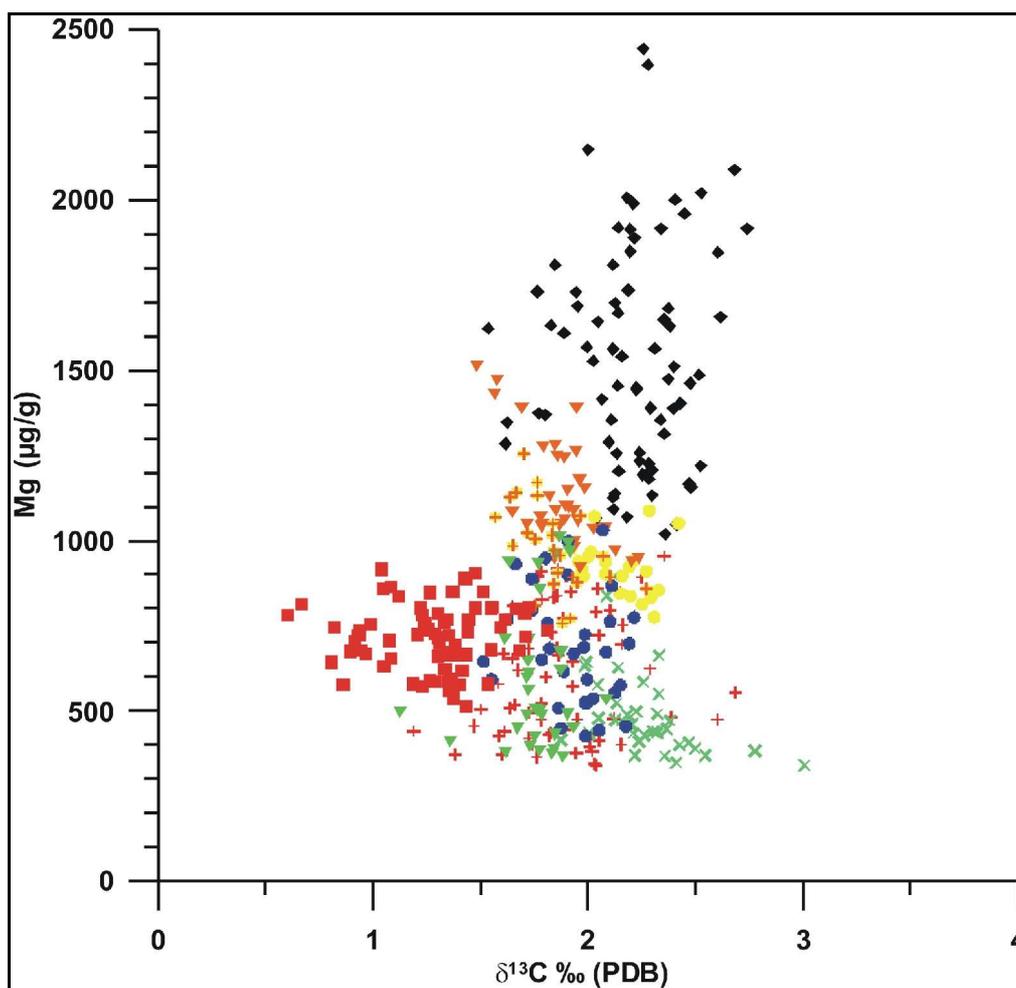


Abbildung 64:  $\delta^{13}\text{C}$ -Mg-Verteilung verschiedener Rudistenschalen. Symbole wie in Abb. 62.

Die Verteilung des Mg/Ca-Verhältnisses im globalen ozeanischen Milieu ist wegen der langen Verweildauern beider Elemente relativ einheitlich, auch eine Beeinflussung der Werte durch veränderte Salinität ist nicht festzustellen (bis 18 ‰, KLEIN et al., 1996 a). Ebenso wie bei der Mg-Konzentration ist auch bei den Durchschnittswerten für Sr in den Rudistenschalen während der Kreide ein Anstieg zu beobachten. Diese Korrelation bei anorganischen wie biogenen marinen Karbonaten wird auf Gitterdefekte bei hohen Mg-Konzentrationen zurückgeführt, die zu erhöhtem Sr-Einbau führen (CARPENTER & LOHMANN, 1992). Der Anstieg der Sr-Konzentrationen während der Kreide in den beprobten Rudisten ist allerdings deutlich stärker, als es die Mg-Sr-Korrelation mariner Karbonate erwarten ließe. Daher ist der Grund für den Anstieg der Sr-Konzentrationen in den Rudistenschalen in veränderten Sr/Mg-Verhältnissen des Kreide-Meerwassers zu suchen (s. Kap. 5.4, STEUBER, 2002; STEUBER & VEIZER, 2002).

Aufgrund der beobachteten  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg-Verteilungsmuster und der Daten von KLEIN et al. (1996 a) und VANDER PUTTEN et al. (2000) ist es möglich, das Mg/Ca-Verhältnis des Paläomeerwassers zu rekonstruieren (STEUBER & RAUCH, im Druck). Die linearen Regressionen der Daten von rezenten *Mytilus*-Schalen zeigen annähernd gleiche Steigungen (Abb. 63), wie sie bei den Kreide-Rudisten zu finden sind. Allerdings liegt der Achsenabschnitt bei den rezenten Exemplaren deutlich höher, was auf das heutige, höhere Mg/Ca-Verhältnis im Meerwasser zurückzuführen ist. Diese Regressionen werden durch die Datensätze allerdings nur bis 23°C gestützt, solche Temperaturen sind nicht durch alle Oberkreide-Rudisten reflektiert.

Probe	Alter (Ma)	$\delta^{18}\text{O}$			Mg			$r^2$	n
		MW	max.	min.	MW	max.	min.		
H 589	81,4				1939	2478	1453	0,48	47
H 587	81,4				1703	2046	1402	0,12	128
H 705	84,8	-3,67	-2,73	-4,48	1132	1511	901	0,27	36
H 708	84,8	-3,53	-2,62	-4,32	982	1254	757	0,77	24
H 553	88,2	-4,08	-2,81	-5,03	1541	2396	1019	0,31	75
CR 2	97,5	-3,11	-2,86	-4,52	906	1088	775	0,21	21
CR 5	97,5	-3,02	-2,17	-4,24	907	1079	756	0,01	29
C 741	106	-3,19	-2,73	-4,48	596	1012	366	0,43	34
C 746	106,1	-3,41	-1,49	-4,26	489	895	340	0,26	37
Ma 16	118,9	-3,07	-2,19	-3,86	686	1997	426	0,58	33
C 334	121,2	-3,11	-1,64	-4,53	717	915	514	0,75	70
Ma 11	121,4	-3,23	-1,26	-4,86	676	1397	248	0,69	99

Tabelle 7: Minimal-, Maximal- und Mittelwerte für  $\delta^{18}\text{O}$  und Mg; Korrelationskoeffizienten für  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg, Probenanzahl und Altersstellung der Proben aus Abb. 62. Daten von H 589 und H 587 aus STEUBER (1999)

Ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im Schalenkalzit von -3 ‰, der eine Temperatur für das Kreide-Meerwasser von 24,8°C anzeigt, ist daher am ehesten vergleichbar. Die daraus errechneten durchschnittlichen Mg-Konzentrationen betragen im späten Barreme (ca. 121 Ma) 600µg/g, 1570µg/g im frühen Campan (ca. 81 Ma) und 2340µg/g (KLEIN et al., 1996 a) bzw. 2960µg/g (VANDER PUTTEN et al., 2000) im modernen Muschelkalzit. Unter der Annahme, daß sich die Mg/Ca-Verhältnisse im Kalzit der Muscheln linear zum Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers ändern, können die Mg/Ca-Verhältnisse des Kreide-Meerwassers berechnet werden (STEUBER & RAUCH, im Druck). Die Mg-Konzentrationen in modernen *Mytilus*-Schalen sind für Temperaturbereiche von 5-23°C (KLEIN et al., 1996 a) und 7-

19°C (VANDER PUTTEN et al., 2000) kalibriert worden. Bei der Rekonstruktion der Mg/Ca-Verhältnisse wurden neben  $\delta^{18}\text{O} = -3 \text{ ‰}$  für den Kalzit außerdem auch Berechnungen für die für  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von  $-2 \text{ ‰}$  und  $-4 \text{ ‰}$  durchgeführt (STEUER & RAUCH, im Druck). Obwohl diese Werte Temperaturbereiche außerhalb des kalibrierten Bereichs darstellen, wichen die errechneten Ergebnisse kaum von denen für  $\delta^{18}\text{O} = -3 \text{ ‰}$  ab, dem Wert, der beiden Systemen, dem kretazischen wie rezenten, am ehesten entspricht. Die flankierenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen, daß diese lineare Ausweitung der Regressionsgeraden auf andere T-Bereiche keine signifikante Änderung der Ergebnisse mit sich bringt (Tab. 8).

	Alter (Ma)	Mg/Ca (-2)		Mg/Ca (-3)		Mg/Ca (-4)	
		Klein	Vander Putten	Klein	Vander Putten	Klein	Vander Putten
Campan	81,4	3,5	2,8	3,4	2,7	3,4	2,7
Santon	84,8	1,9	1,5	2,0	1,6	2,1	1,7
Coniac	88,2	2,2	1,8	2,6	2,1	2,9	2,3
Alb	106,0	0,6	0,7	1,1	0,9	1,3	1,0
Apt	119,0	0,8	1,1	1,9	1,5	2,1	1,7
Barreme	122,0	1,0	1,0	1,5	1,1	1,6	1,2

Tabelle 8: Berechnete molare Mg/Ca-Verhältnisse des Kreidemeerwassers auf Grundlage der Temperaturkalibrierungen von KLEIN et al. (1996 a) und VANDER PUTTEN et al. (2000). Die Berechnungen wurden jeweils für  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Rudistenkalzits von  $-2$ ,  $-3$  und  $-4 \text{ ‰}$  durchgeführt.

Die errechneten molaren Mg/Ca-Verhältnisse betragen 1,5 im Barreme und 3,4 im frühen Campan, (Abb. 65) basierend auf der Kalibration nach KLEIN et al. (1996 a). Bei der Kalibration nach VANDER PUTTEN et al. (2000) wurden Mg/Ca-Verhältnisse von 1,1 bzw. 2,7 für die entsprechenden Zeitabschnitte berechnet. Die berechneten Mg/Ca-Verhältnisse verändern sich bei  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von  $-2$  und  $-4 \text{ ‰}$  gegenüber dem Wert von  $-3 \text{ ‰}$  kaum (Tab. 8). Im Verlauf der Kreide zeigen die berechneten Mg/Ca-Verhältnisse in einem Zeitraum von 40 Mio. Jahren einen allgemeinen Anstieg im Meerwasser um den Faktor 3. Verglichen mit den Modellrechnungen von HARDIE (1996) (Abb. 65) zeigen die vorliegenden Werte eine generelle Übereinstimmung. Ausgehend von einem Minimalwert von  $\sim 1$  im Alb (106 Ma) ist ein Anstieg bis in das Campan zu beobachten. Allerdings fällt dieser Anstieg deutlich steiler aus, als sich dies im Modell von HARDIE (1996) darstellt. Früh- und mittelkretazische Mg/Ca-Verhältnisse, die aus Fluideinschlüssen in Haliten rekonstruiert wurden (Abb. 65; LOWENSTEIN et al., 2001), zeigen mit den aus den Rudistenschalen gewonnenen

Werten eine sehr gute Übereinstimmung. Die Abweichungen der oberkretazischen Daten können durch einen nicht-linearen Zusammenhang bei dem Mg-Einbau in die Rudisten-Kalzite erklärt werden. Da die Rudisten niedrig-Mg Kalzite gebildet haben, ist es möglich, daß durch das erhöhte Mg/Ca-Verhältnis im Meerwasser der starke Temperatur-Mg-Zusammenhang bei der Kalzitausfällung Unschärfen zeigt. Dies wird auch dadurch unterstrichen, daß die Streuung der Mg-Konzentrationen bei gleichbleibenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten für Rudisten in der Oberkreide deutlich größer ist, als bei Exemplaren aus der Unterkreide (Abb. 62, Tab. 7). Aufgrund der Tatsache, daß kalzitproduzierende Organismen beim Aufbau ihrer Schale aus dem Meerwasser Mg gegenüber Ca stark diskriminieren müssen, könnte sich die starke Streuung der Mg-Werte erklären. Das Erreichen eines bestimmten Schwellenwertes könnte möglicherweise dazu geführt haben, daß diese Diskriminierung keine kinetisch relevanten Verteilungsmuster mehr zeigte. Allerdings liegt das heutige Mg/Ca-Verhältnis im Meerwasser noch höher ( $\sim 5,1$ ), was aber bei der Bildung des Schalenkalzits von *Mytilus* offensichtlich keine Nachteile nach sich zieht.

Allerdings könnten auch kompliziertere physiologische Zusammenhänge bei der Kalzitbildung eine Rolle gespielt haben, diese sind jedoch nicht abschätzbar. In diesem Zusammenhang ist die Evolution der niedrig-Mg Kalzit produzierenden Organismen während der Kreide interessant. Das niedrige Mg/Ca-Verhältnis in der Unterkreide vereinfachte niedrig-Mg Kalzit abscheidenden Organismen den Schalenbau, die im weiteren Verlauf der Kreide zu den dominierenden Karbonatproduzenten wurden. Andererseits scheint das gegen Ende der Kreide wieder recht hohe Mg/Ca-Verhältnis auch einen Beitrag zum Aussterben dieser Formen mit dicken Schalen aus niedrig-Mg Kalzit geleistet zu haben (STEUBER, 2002).

Weitere Messungen an marinen Echinodermen (DICKSON, 2002; RIES, 2004), Krebstieren und Serpuliden (RIES, 2004) weisen einen ähnlichen zeitlichen Verlauf der Mg/Ca-Verhältnisse auf (Abb. 65) wie die Daten aus Fluideinschlüssen in Halit. Insgesamt spiegeln sich die gleichen Trends überall wider. Allerdings ist der Trend in der Unterkreide bei RIES (2004) entgegengesetzt den Ergebnissen von HARDIE (1996), LOWENSTEIN et al. (2001) und der vorliegenden Arbeit (bzw. STEUBER & RAUCH, im Druck). Die Gründe hierfür können in der geringen Probanddichte von RIES (2004) liegen, denn die gesamte Kreide wird dort nur von zwei Punkten abgedeckt. Dadurch können kurzfristige Schwankungen entweder verdeckt werden, oder wie es hier scheint, als längerfristige Trends gedeutet werden. Verglichen mit den Daten der vorliegenden Arbeit ist nämlich zu sehen, daß in der Unterkreide bis zum Oberalb das Mg/Ca-Verhältnis des Meerwassers offensichtlich noch

sank. Die Kurve von HARDIE (1996) zeigt ebenfalls diesen Trend. Bei den Daten von LOWENSTEIN et al. (2001) ist hingegen seit dem Barreme ein Anstieg der Mg/Ca-Verhältnisse zu beobachten.

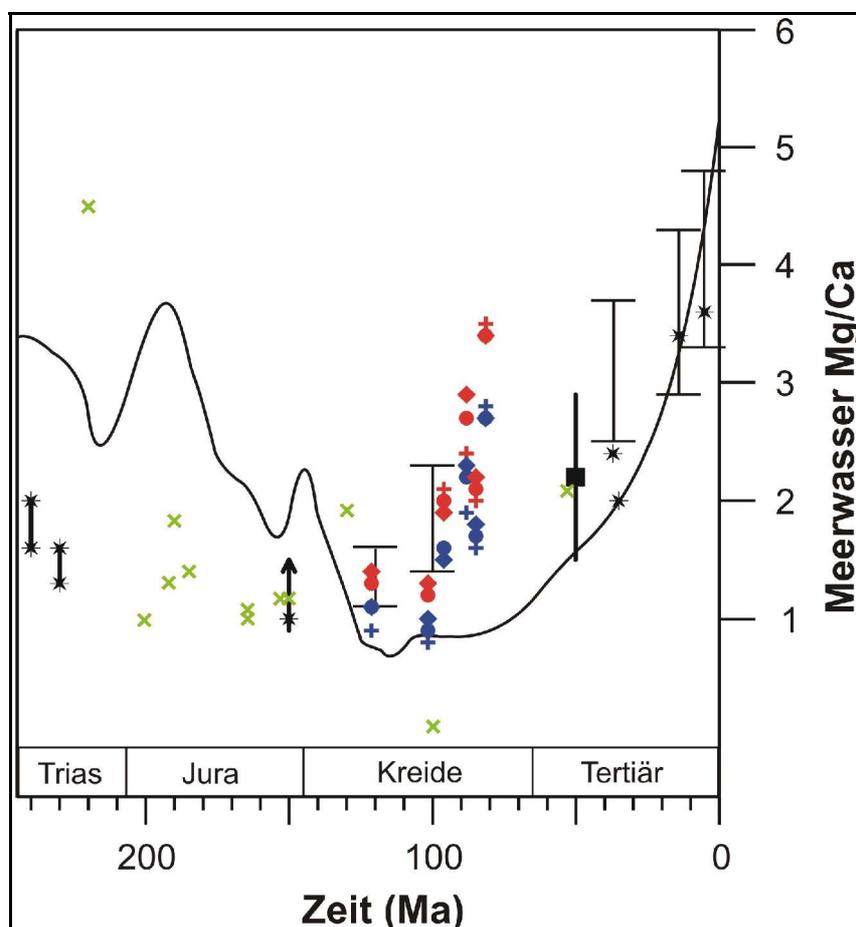


Abbildung 65: Molare Mg/Ca-Verhältnisse des Meerwassers für die letzten 250 Mio. Jahre. Rote und blaue Symbole zeigen Rekonstruktionen von Rudistendaten anhand der Kalibrationen von KLEIN et al. (1996 a) bzw. VANDER PUTTEN et al. (2000) ausgehend von *Mytilus*. Vertikale Striche ohne Symbole (LOWENSTEIN et al., 2001) und Sterne (HORITA et al., 2002) zeigen Daten aus Fluideinschlüssen. Daten aus Foraminiferenkalzit (LEAR et al., 2003) sind als Kästchen dargestellt, Daten verschiedener (Serpuliden, Echinodermen, Crustaceen) mariner Invertebraten (RIES, 2004) als grüne Kreuze. Als Vergleich die Mg/Ca-Kurve aus Modellrechnungen von HARDIE (1996).

Ein anderer Grund für dieser abweichenden Ergebnisse ist sicherlich auch in der Streuung der einzelnen Datensätze zu sehen. Die Daten aus den Fluideinschlüssen (LOWENSTEIN et al., 2001; HORITA et al., 2002) weisen allesamt einen relativ großen Fehler auf (Schwankungsbreite bis zu 1,5). Auch die hier vorgestellten Daten zeigen eine gewisse Streuung in Abhängigkeit der

vorgenommenen Kalibration (KLEIN et al., 1996 a; VANDER PUTTEN et al., 2000) und für welche  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Kalzit die Berechnung durchgeführt wurde.

Jedoch sind die allgemeinen Trends des Mg/Ca-Verhältnisses im Meerwasser durch alle Rekonstruktionen hinreichend gut beschrieben worden. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß es sich bei den einzelnen Beschreibungen und Interpretationen um verschiedene Ansätze handelt. Ausgehend von einem Modell (HARDIE, 1996), daß nur einfachste Parameter berücksichtigte, kamen im Laufe der Zeit Proxydaten verschiedener Probenmaterialien hinzu, die mit unterschiedlichen Techniken beprobt wurden. Hierbei sind besonders die aus Fluideinschlüssen gewonnenen Daten (LOWENSTEIN et al., 2001; HORITA et al., 2002) denen aus organischem Kalzit (DICKSON, 2002; RIES, 2004; STEUBER & RAUCH, im Druck; diese Arbeit) gegenüberzustellen. Um eine größere Gültigkeit und geringere Streubreiten einer Mg/Ca-Meerwasserkurve zu erreichen, wären einerseits eine Verbesserung seitens der Proxies nötig, sowie eine deutlich höhere Anzahl an Proben, besonders was den zeitlichen Verlauf der Meerwasserzusammensetzung betrifft.

## **5.3 Entwicklung der Sr/Ca-Konzentration des Kreide-Meerwassers**

### **5.3.1 Rekonstruktion des Sr/Ca-Verhältnisses**

Die Sr-Konzentrationen der Rudistenschalen entwickeln sich im Laufe der Kreide kontinuierlich zu höheren Werten hin. Während die Durchschnittswerte in der Unterkreide (Barreme-Apt) noch im Bereich von 1000  $\mu\text{g/g}$  liegen, erreichen sie in der Oberkreide (Maastricht) Werte um 1500  $\mu\text{g/g}$ . Die Schwankungsbreiten innerhalb der sklerochronologischen Profile sind deutlich geringer als die Entwicklung der Durchschnittswerte innerhalb der Kreide. Dies ist nicht durch eine Erhöhung der Mg-Konzentration im Meerwasser zu erklären (CARPENTER & LOHMANN, 1992). Daher ist der Anstieg der Sr-Werte als eine Veränderung der Säkularvariation des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser zu interpretieren (STEUBER, 1999; STEUBER & VEIZER, 2002). Dies gilt unter der Annahme, daß sich der Metabolismus innerhalb einer Organismengruppe im Verlauf der Zeit nicht grundlegend ändert. Da die Rudisten während ihres gesamten Auftretens an einen gleichen Habitatstypus angepaßt waren (GILI et al., 1995), ist es äußerst unwahrscheinlich, daß sich ihr Metabolismus stark verändert hat.

Die Sr-Konzentration bzw. das Sr/Ca-Verhältnis in Molluskenschalen wird in erster Linie vom Sr/Ca-Verhältnis in der Lösung gesteuert (LORENS & BENDER, 1980), in diesem Fall das extrapalliale Fluid der Mollusken oder das Meerwasser. Da es im extrapallialen Fluid zu keiner signifikanten Fraktionierung des Sr/Ca-Verhältnisses kommt (LORENS & BENDER, 1980), ist bei einem bekannten

Verteilungskoeffizienten ( $D_{Sr} = (M_{Sr}/M_{Ca})_{\text{Karbonat}} / (M_{Sr}/M_{Ca})_{\text{Meerwasser}}$ ) die Möglichkeit gegeben, das Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers zu rekonstruieren (LORENS & BENDER, 1980; CARPENTER & LOHMANN, 1992; STEUBER & VEIZER, 2002). Hierbei ist es wichtig, den richtigen Wert für den Verteilungskoeffizienten  $D_{Sr}$  zu finden. Dieser ist für anorganischen niedrig-Mg Kalzit leicht bestimmbar und liegt bei  $D_{Sr}=0,05$  bei 25°C (KATZ et al., 1972; bzw.  $D_{Sr}=0,03$  bei LORENS, 1980; MORSE & BENDER, 1990). Bei biogenen niedrig-Mg Kalziten gibt es leicht veränderte Verteilungskoeffizienten. Diese sind kinetisch kontrolliert (CARPENTER & LOHMANN, 1992) und liegen daher etwas höher, als die für im Gleichgewicht ausgefällte anorganische Kalzite. Der Verteilungskoeffizient  $D_{Sr}$  für biogenen niedrig-Mg Kalzit wird mit 0,13 (LORENS & BENDER, 1980) oder auch 0,14 (HOLLAND, 1996) angegeben. Uneinigkeit herrscht darüber, ob und wenn ja, wie, die Wachstumsgeschwindigkeit der kalzitproduzierenden Organismen Einfluß auf  $D_{Sr}$  hat (LORENS, 1981; CARPENTER & LOHMANN, 1992; KLEIN et al., 1996 b). Verglichen mit dem Unterschied zu anorganischem Kalzit und besonders im Vergleich zu Aragonit, mit einem 8-fach höherem  $D_{Sr}$  (KINSMAN, 1969), dürften die Veränderungen aufgrund der Wachstumsraten unwesentlich sein. Ausgehend vom molaren Verteilungskoeffizienten ( $D_{Sr}$ ) konnte das Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers rekonstruiert werden. Das auf diese Weise ermittelte Sr/Ca-Verhältnis für das Kreide-Meerwasser fügt sich gut in die Verlaufskurve über das gesamte Phanerozoikum ein (Abb. 66). Es zeigt sich, daß sich Rudisten offensichtlich gut für die Rekonstruktion der Meerwasserchemie eignen. Die Kurve schließt sich in der Unterkreide gut den bisher ermittelten Daten an (STEUBER & VEIZER, 2002), die aus Belemniten und Brachiopoden gewonnen wurden. Weitere Belemniten-Daten (HOLMDEN & HUDSON, 2003) aus dem Oberjura ergänzen die Kurve. Den aus den Rudisten gewonnen Daten für die Kreide schließen sich im Obermaastricht Daten von Foraminiferen an (LEAR et al., 2003). Ausgehend von dem stimmigen Gesamtbild der Sr/Ca-Kurve kann man den aus den Rudistenschalen gewonnenen Daten eine hohe Validität bescheinigen. Über den gesamten Zeitraum der Kreide ist ein Ansteigen des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser zu beobachten, das nur im Oberapt kurz stagniert, im Maastricht den höchsten Wert erreicht und danach wieder abnimmt.

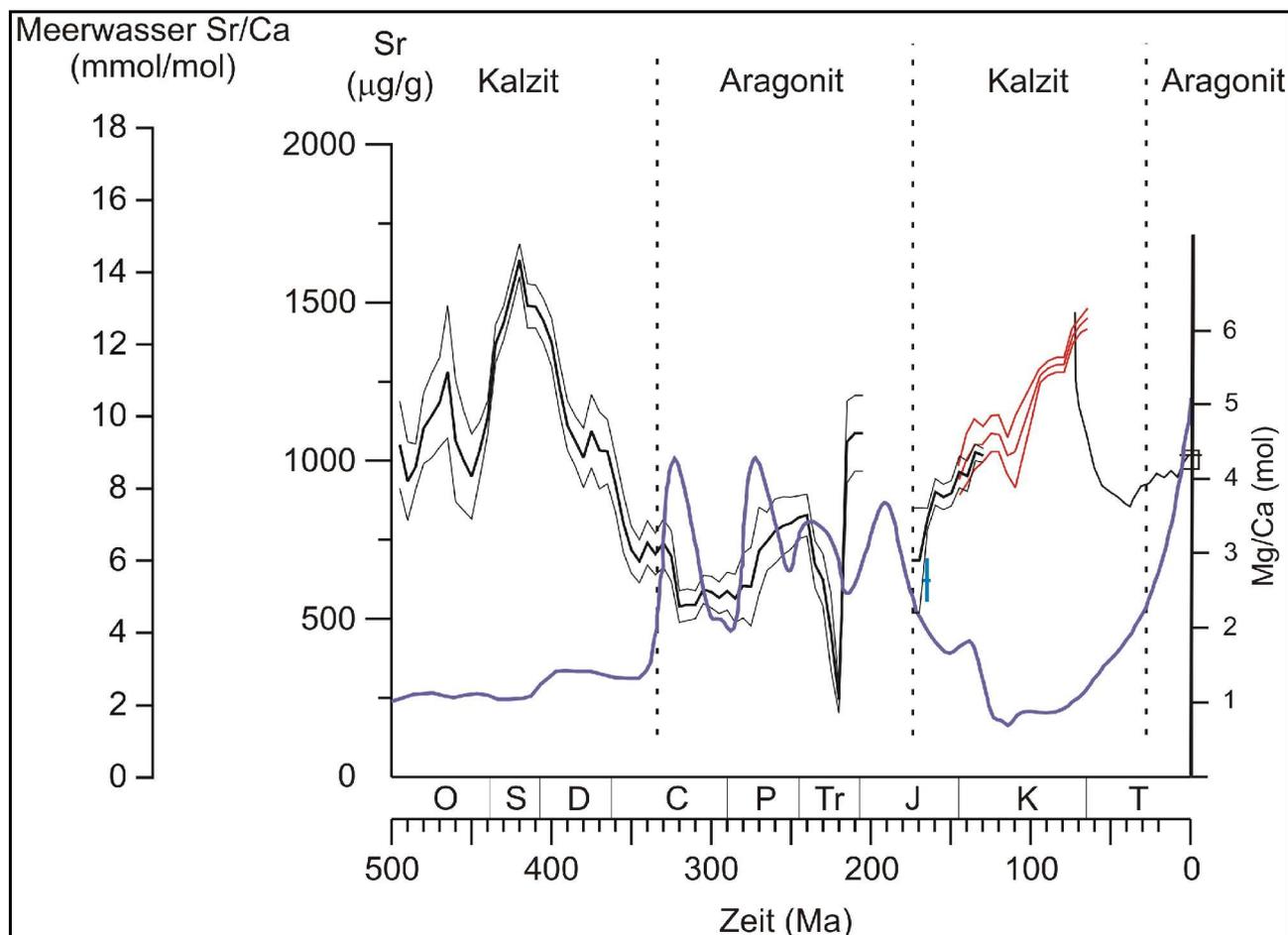


Abbildung 66: Verlauf des Sr/Ca- sowie Mg/Ca-Verhältnisses des Meerwassers im Phanerozoikum. In Rot die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (sklerochronologische Profile und Einzelproben). Die Kurve wurde durch 20 Ma-Fenster in 5 Ma-Schritten von den Durchschnittswerten erzeugt. Die obere und untere Kurve entsprechen jeweils einem Standardfehler (verändert nach STEUBER & VEIZER (2002) für Sr/Ca (schwarz), sowie STANLEY & HARDIE (1998) für Mg/Ca (blau)).

### 5.3.2 Gründe für die Veränderungen des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser

Wie in der Einleitung erläutert, kann eine Änderung im Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers durch mehrere Prozesse hervorgerufen werden. Eine Erhöhung der hydrothermalen Alteration junger ozeanischer Kruste auf das Doppelte führte in Modellrechnungen nicht zum beobachteten Anstieg des Sr/Ca-Verhältnisses im Meerwasser. Ebenso wenig waren die paläogeographischen und tektonischen Gegebenheiten erfüllt, um eine verstärkte Silikatverwitterung in dem Maße herbeizuführen, daß sich das Sr/Ca-Verhältnis im Meerwasser in der beobachteten Größenordnung verändern konnte. Dazu zählt die Verwitterung silikatischen Materials, die besonders im Anschluß an große Orogenesen stattfindet, sowie die Verwitterung vulkanischer Aschen (WALLMANN, 2004).

Die Variation der Hauptmineralphasen bei der biogenen Karbonatbildung ist ein weiterer Faktor, der das Sr/Ca-Verhältnis im beobachteten Maße verändern könnte. Die Modellrechnungen zeigen, daß die Sr/Ca-Entwicklung im Meerwasser nicht nur in der erforderlichen Größenordnung, sondern auch in kurzen geologischen Zeiträumen (10-15 Ma) vonstatten gehen kann. Offensichtlich hat die Zunahme der Produktion von niedrig-Mg Kalzit bei kalkigen Organismen zu einer sukzessiven Anreicherung von Sr im Meerwasser geführt, so daß sich dies in einem stetigen Anstieg des Sr/Ca-Verhältnisses in der Kreide widerspiegelt (STEUBER & VEIZER, 2002). Zeitgleich ist ein Abfallen des Mg/Ca-Verhältnisses in der Unterkreide dokumentiert (Abb. 66), wobei es im Apt zu einem Tiefpunkt kommt und danach ein stetiger Anstieg bis auf den rezenten Wert stattfand. Das Fallen des Mg/Ca-Wertes im Meerwasser dokumentiert den Übergang zu einem Zeitabschnitt einer „calcite sea“, in dem anorganische Karbonate bevorzugt als Kalzit ausgefällt wurden (Abb. 67, MORSE et al, 1997).

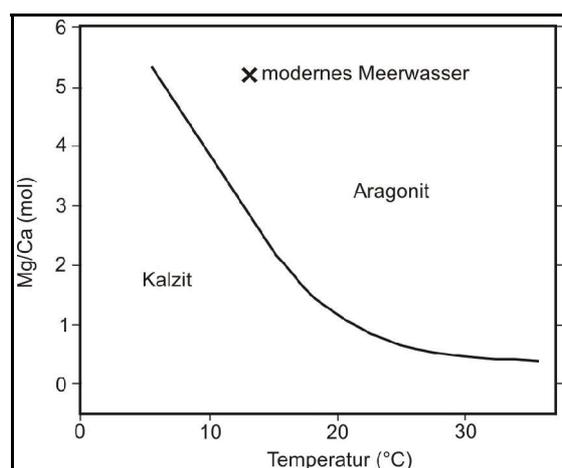


Abbildung 67: Stabilitätsfelder der Ausfällung von Aragonit und Kalzit in Abhängigkeit von Temperatur und Mg/Ca-Verhältnissen des Meerwassers (verändert nach MORSE et al., 1997).

Diese Zusammensetzung des Meerwassers, aus dem die karbonatbildenden Organismen ihre Skelette aufbauen, erleichterte den Skelettaufbau der niedrig-Mg Kalzit-produzierenden Rudisten gegenüber den Aragonit-abscheidenden Korallen. Der sich im Verlauf der Unterkreide abzeichnende Wechsel von Aragonit-dominierten zu Kalzit-dominierten Karbonatproduzenten, sowie die Erhöhung des Anteils von Kalzit bei der anorganischen Karbonatsedimentation, spiegelt sich im deutlichen Anstieg des Sr/Ca-Verhältnisses in der Kreide wider. Unterstrichen wird dies außerdem durch paläontologische Untersuchungen, die zeigten, daß der Prozentsatz der

kalzitproduzierenden Haupttriffbildner in der Kreide stark ansteigt (KIESSLING et al., 2003; Abb. 68). Interessant ist hierbei der fast parallele Verlauf der Kurven bei den Haupttriffbildnern mit dem Verlauf der Sr/Ca-Verhältnisse im Meerwasser während des gesamten Mesozoikums. Man kann also davon ausgehen, daß die zunehmende Häufigkeit niedrig-Mg Kalzit-produzierender Organismen den entscheidenden Anteil an der Sr/Ca-Entwicklung im Kreide-Meerwasser ausmacht.

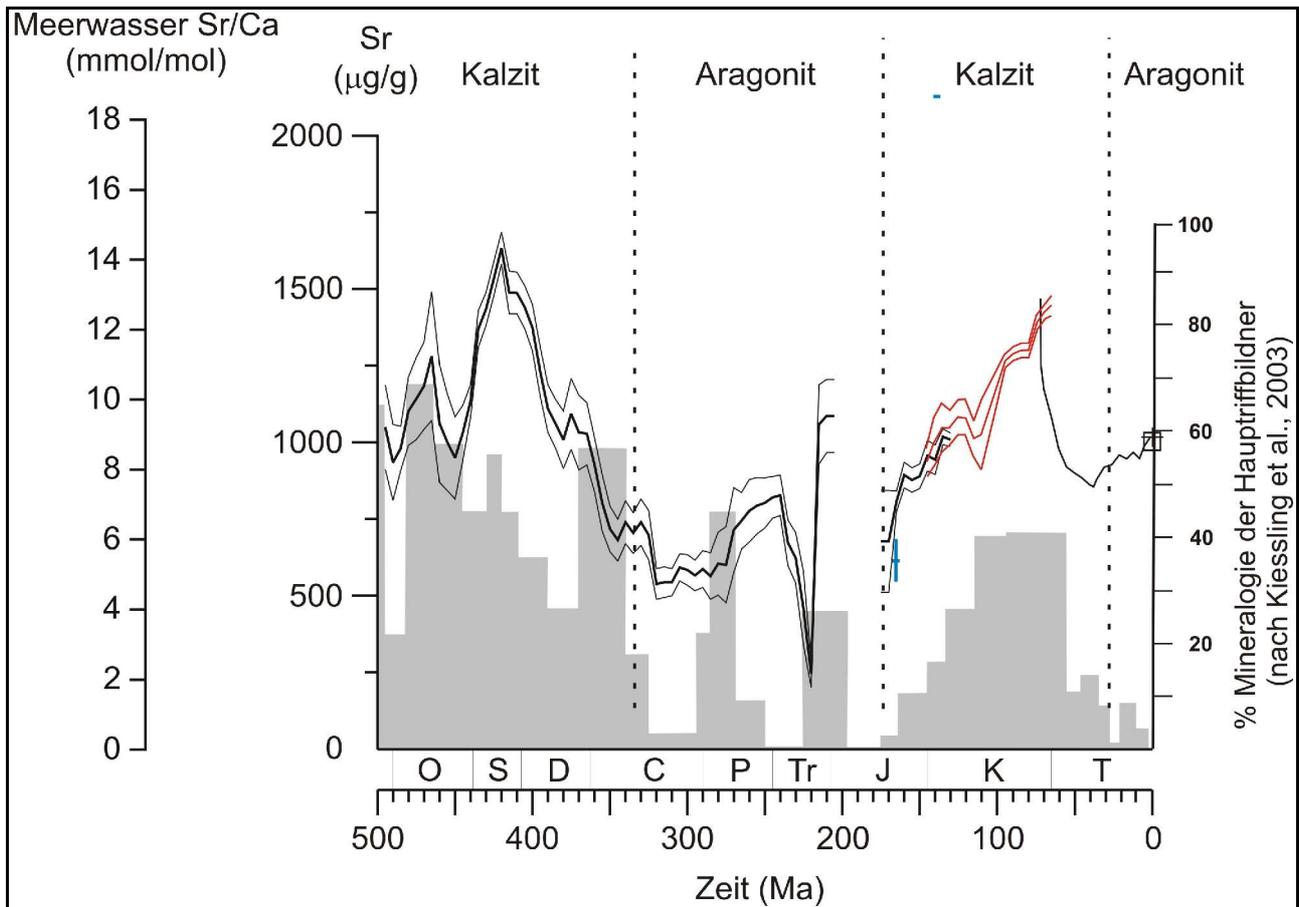


Abbildung 68: Sr/Ca-Verhältnis des Meerwassers und Anteil der Kalzitminerale der Haupttriffbildner (graue Balken) im Phanerozoikum.

Der Austausch durch hydrothermale Prozesse in der ozeanischen Kruste spielt bei den Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen während der Kreide offensichtlich eine eher untergeordnete und nicht steuernde Rolle. Ebenso gilt dies für die Verwitterung junger vulkanischer Aschen, die große Mengen Sr freisetzen und den Ozeanen zuführen könnte (WALLMANN, 2004). Dies wird dadurch deutlich, daß in der Unterkreide (Abb. 69) etwa im Bereich Barreme/Apt (~120 Ma) die Rate der Ozeanboden-Neubildung rapide anstieg. In deren Folge hätte es durch Alterationsreaktionen zu einem Anstieg des Sr/Ca-Verhältnisses und zu einer Abnahme des Mg/Ca-Verhältnisses kommen

müssen. Dies ist eindeutig nicht der Fall. Beide Kurven, die für Mg/Ca und für Sr/Ca fallen bzw. steigen schon deutlich vor dem Beginn der gesteigerten Ozeanboden-Produktion. Daraus ist zu schließen, daß die Stoffflüsse von Mg und Sr offensichtlich nicht durch hydrothermale Alteration gesteuert werden, miteinander aber eng verbunden sind (Abb. 69).

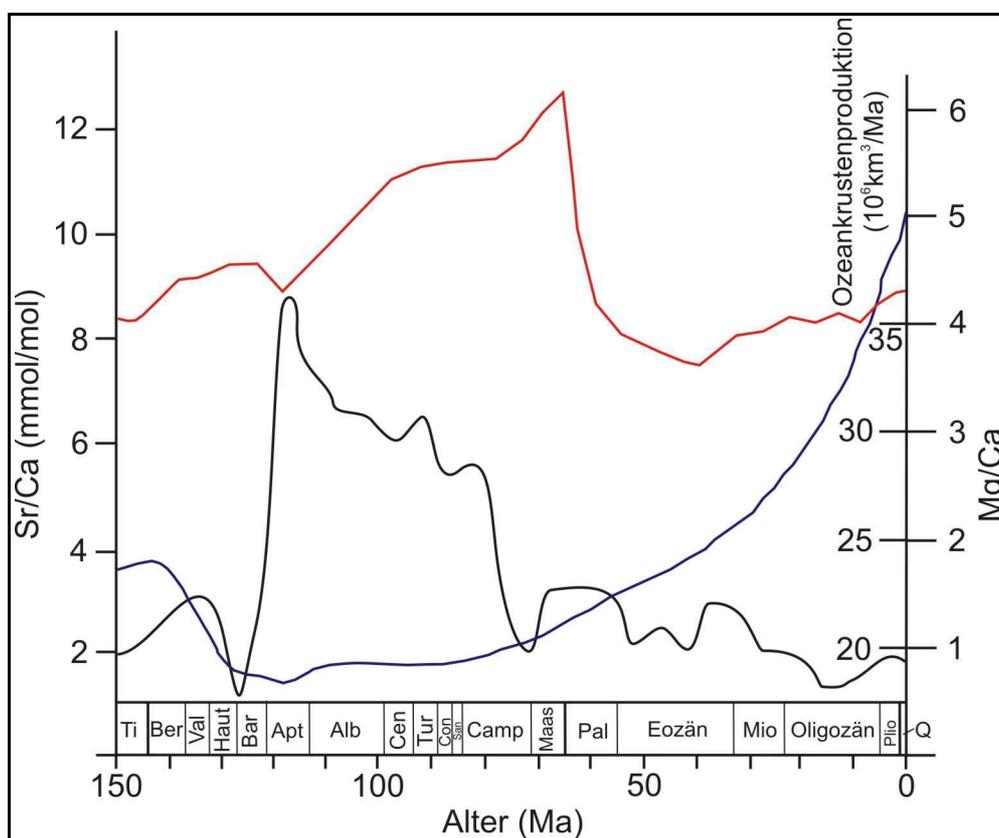


Abbildung 69: Variationen der Sr/Ca-Verhältnisse (rot) und der Mg/Ca-Verhältnisse (blau) im Meerwasser, sowie der Ozeanbodenproduktion im Verlauf der letzten 150 Ma (schwarz). Die Sr/Ca-Daten sind aus dieser Arbeit und von STEUBER & VEIZER (2002), die Mg/Ca-Daten von der Modellierung von STANLEY & HARDIE (1998) und die Daten für die Produktionsraten ozeanischer Kruste von LARSON (1991a).

In Modellen ist auch die subaerische Verwitterung von vulkanischen Aschen als ein wichtiger Faktor beschrieben worden, der die Sr-Konzentration des Meerwassers steuert (WALLMANN, 2001, 2004). Dieser Zusammenhang spiegelt sich allerdings nicht in den hier vorgestellten Ergebnissen wider. Während also die Sr-Konzentration des Meerwassers scheinbar primär durch die Mg/Ca-Verhältnisse und der damit verbundenen unterschiedlichen Karbonatmineralogie gesteuert wird (Abb. 66, 68), sind die Steuerungsprozesse für die Mg/Ca-Verhältnisse unklar. Die Verwitterung Mg-reicher Gesteine, wie Dolomite könnte zu deutlichen Zunahmen des Mg/Ca-Verhältnisses

führen. Auch die Dolomitisierung könnte eine Rolle bei den Mg/Ca-Verhältnissen der Meerwassers spielen, da sie im Phanerozoikum als Hauptsenke für Mg gilt (WILKINSON & ALGEO, 1989).

#### **5.4 Kohlenstoffisotopie ( $\delta^{13}\text{C}$ )**

Die Schwankungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in allen untersuchten Schalen lagen zwischen 0,41 und 3,51 ‰ (PDB). Wie bereits diskutiert, werden bei den Verteilungsmustern der untersuchten Rudisten bei guter Erhaltung auch die primären Variationen der Kohlenstoffisotopie des Meerwassers reflektiert. Der Einbau des Kohlenstoffs durch den Schalenbau vollzieht sich bei modernen Muscheln mehr oder weniger im isotopischen Gleichgewicht mit dem Meerwasser (WEFER & BERGER, 1991; KLEIN et al., 1996 b), obwohl für andere Gruppen mariner Invertebraten ein isotopisches Ungleichgewicht angenommen wird (McCONNAUGHEY, 1989; ADKINS et al., 2003). Größere Schwankungen der Kohlenstoffisotopie im Schalenmaterial sind durchaus auch dann möglich, wenn Vitaleffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Neben der geringen metabolischen Beeinflussung der Rudisten in Bezug auf den Kohlenstoffeinbau sind vor allem jahreszeitliche Variationen der Kohlenstoffisotopie des Meerwassers durch „upwelling“ und erhöhte biologische Aktivität in den oberen Wasserschichten hierfür verantwortlich. Aufgrund der Probenanzahl in den sklerochronologischen Profilen kann, ausgehend von den Mittelwerten von  $\delta^{13}\text{C}$  einzelner Schalen, die Entwicklung der Kohlenstoffisotopie im Verlauf der Kreide rekonstruiert werden (Abb. 70).

In der Unterkreide sind mehrfach Schwankungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu beobachten. Der höchste Wert wird im mittleren Apt erreicht. Danach fallen die Werte wieder deutlich ab, etwa auf das Niveau des Unterapt. Im Oberturon liegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte etwas niedriger, gefolgt von einem kurzfristigen Anstieg, um danach kontinuierlich zurückzugehen. Die Amplitude der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegt bei den meisten Exemplaren in der gleichen Größenordnung, nur das jüngste Exemplar (B 30, Beypazari, Türkei) zeigt größere Amplituden.

Aus den Mittelwerten wurde für die Kreide eine Kurve der Kohlenstoffisotopie erzeugt. Zusätzlich wurden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus der Literatur in die Kurve eingefügt (Abb. 71). Dabei wird eine Lücke im mittleren Teil der Kreide durch die vorliegenden Daten geschlossen. Der Vergleich mit den Literaturdaten bestätigt im Großen und Ganzen die bekannten Säkularvariationen. Die gute Übereinstimmung mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten vorangegangener Arbeiten (Abb. 71) bestätigt, daß kalzitische Rudistenschalen sich zur Rekonstruktion der Kohlenstoffisotopie des Meerwassers eignen.

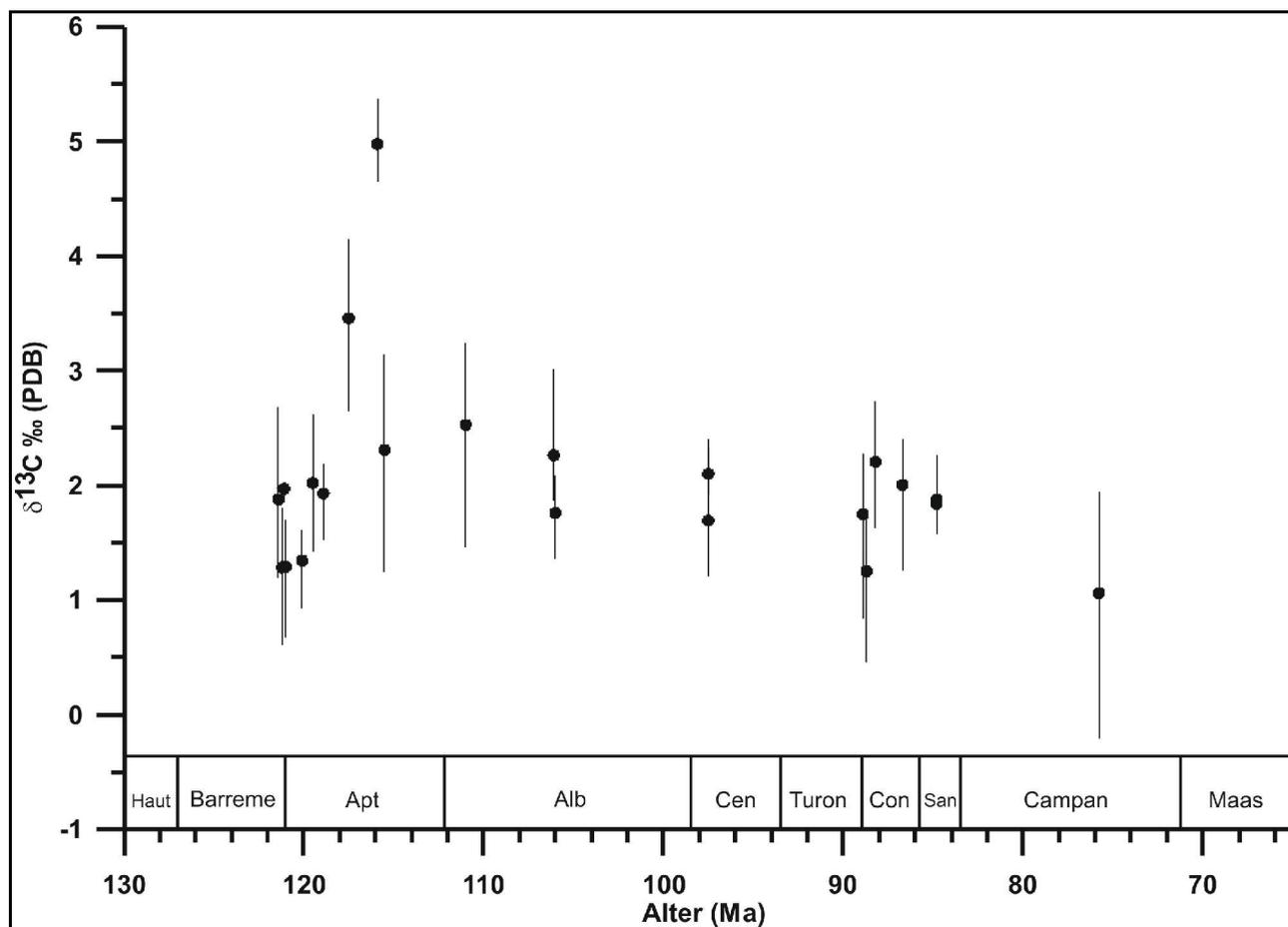


Abbildung 70: Entwicklung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der sklerochronologischen Profile in der Kreide; Arithmetische Mittelwerte mit Amplituden.

Die bulk rock Daten von WEISSERT et al. (1998) zeigen einen Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte seit dem Valangin mit einem Peak im Hauterive und extrem hohen Werten im Oberaptes. In der mittleren Kreide bzw. der unteren Oberkreide ergänzen Datensätze von ERBACHER et al. (1996; bulk rock) und VOIGT (2000; bulk rock) die eigenen Daten. Hilfreich sind hierbei besonders die Datensätze von ERBACHER et al. (1996) und VOIGT (2000), die sich über größere Zeiträume erstrecken bzw. eine große Probenzahl beinhalten. Im Bereich des Campan wird das vorliegende Material durch einen Datensatz von JARVIS et al. (2002; bulk rock) ergänzt. Die Datensätze von ERBACHER et al. (1996) und JARVIS et al. (2002) zeigen die gleichen Trends wie das vorliegende Material. Allerdings liegen bei beiden Autoren die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte etwas höher als im Rudistenkalzit. Im Vergleich mit den Daten von VOIGT (2000) ist festzustellen, daß im Bereich um 97 Ma und 90 Ma die Werte gleich sind. Da die Kurve von VOIGT (2000) jedoch eine höhere zeitliche Auflösung hat, ist im Bereich von 90 Ma ein  $\delta^{13}\text{C}$ -Peak zu sehen, der vom vorliegenden Datensatz nicht erfaßt wird.

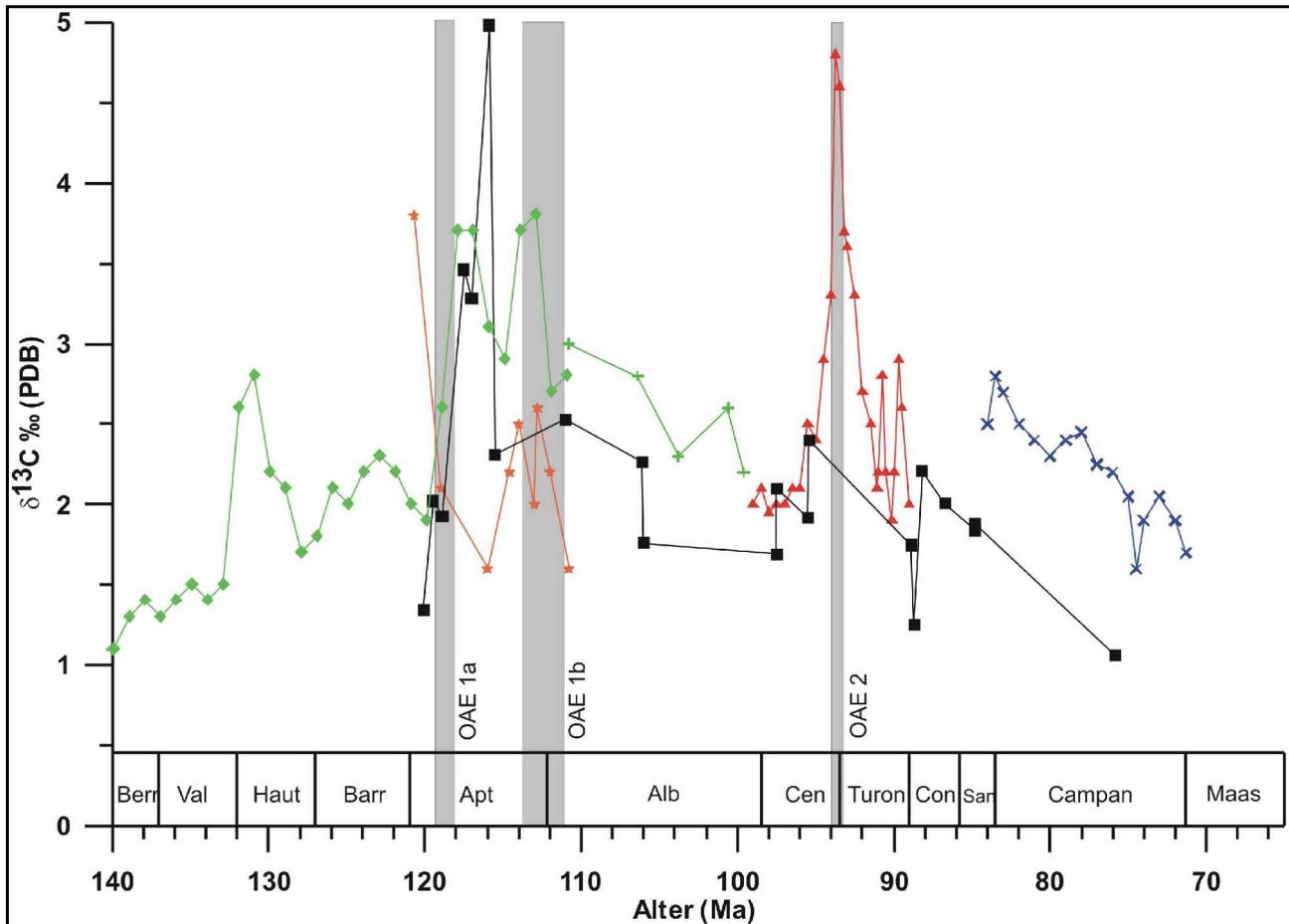


Abbildung 71:  $\delta^{13}\text{C}$ -Verlauf während der Kreide. Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (schwarze Quadrate) mit den Daten verschiedener anderer Autoren. Grüne Rauten: WEISSERT et al. (1998); grüne Kreuze: ERBACHER et al. (1996); orange Sterne: HERRLE et al. (2004); rote Dreiecke: VOIGT (2000); blaue Kreuze: JARVIS et al. (2002).

Variationen der Kohlenstoffisotopie im Meerwasser können sowohl innerhalb der Wassersäule als auch in Abhängigkeit der geographischen Position auftreten. Phasen erhöhter Produktivität, wie Algenblüten, spiegeln sich in deutlich höheren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten wider, da bei der Photosynthese das leichte Isotop  $^{12}\text{C}$  bevorzugt in organisches Material eingebaut wird. Verstärkter Zufluß an Nährstoffen, wie beim bereits erwähnten „upwelling“ hat dagegen eine Verringerung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes im Meerwasser zur Folge.

Süßwasser hat meist deutlich niedrigere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als Meerwasser, daher sind Gebiete in relativer Landnähe stärkeren  $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen ausgesetzt als Regime des offenen Ozeans. Diese Variationen machen es möglich, auch den Beitrag und die zeitliche Variation des Süßwassereintrages in küstennahen Gebieten zu erfassen (KLEIN et al., 1996 b).

Den stärksten Einfluß auf die Kohlenstoff-Isotopensignatur des Meerwassers haben die OAE. Während dieser Phasen global verbreiteter anoxischer Bedingungen in den Ozeanen wurden große Mengen organischen Kohlenstoffs dem Meerwasser entzogen, so daß die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deutlich anstiegen (u.a. JENKYNs et al., 1994; KERR, 1998; VOIGT, 2000; STOLL & SCHRAG, 2000). Diese Variationen können 2-3 ‰ (Abb. 71) betragen.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der sklerochronologischen Profile zeigen, daß neben den geringfügigen Variationen innerhalb der Schale besonders die Variationen im Meerwasser im Verlauf der Kreide Bedeutung hatten. Die Schwankungen innerhalb der Profile sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß sich Änderungen der Produktivitätsraten der Rudisten im Jahresverlauf abzeichnen, ähnlich wie bei modernen Muscheln (VANDER PUTTEN et al., 2000). Auch haben wahrscheinlich jahreszeitliche Variationen der Bioproduktivität und ihre Auswirkungen auf das  $\delta^{13}\text{C}$  des gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Meerwasser ihren Beitrag dazu geleistet (KRANTZ et al., 1987). Kein Beitrag zur Variation der Kohlenstoffisotopie ist seitens des Süßwassereintrages zu erwarten, da Rudisten in offenen Ozeanregimen auf Karbonatplattformen lebten. Entscheidender als die geringen Variationen innerhalb der Schalenprofile sind die Schwankungen der Mittelwerte im Verlauf der Kreide, die sehr deutlich ausgeprägt sind.

Der Verlauf der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigt im Bereich zwischen den OAE 1a und 1b einen extremen Peak. Da keines der beiden Ereignisse sich hinsichtlich der Altersstellung mit dem beobachteten Positivpeak deckt, müssen lokal begrenzte Veränderungen hierfür verantwortlich sein. Allerdings zeigen auch die Daten von ERBACHER et al. (1996) kurz nach dem OAE 1a einen Positivausschlag der Kohlenstoffisotopie, während ein zweiter Peak sich mit dem OAE 1b deckt. Im Vergleich dazu ist bei VOIGT (2000) der Kohlenstoffpeak im Bereich der Cenoman/Turon-Grenze OAE 2 ähnlich hoch. Dieser Peak kann bei VOIGT (2000) durch die enge Beprobung und die genaue stratigraphische Bestimmung mit dem Cenoman/Turon OAE 2 in Einklang gebracht werden. Diese positive Exkursion wurde auch von vielen anderen Autoren (z.B. JENKYNs, 1985; JENKYNs et al., 1994; KERR, 1998) dokumentiert.

Im Anschluß an den positiven  $\delta^{13}\text{C}$ -Ausschlag im Apt ist ein steiler Abfall der Werte zu sehen. Diese Tendenz kann darauf zurückzuführen sein, daß im Anschluß an das OAE die Produktion mariner Karbonate wieder deutlich anstieg und damit größere Mengen des schweren Kohlenstoffs dem Meerwasser entzogen wurden. Ein weiterer Grund hierfür kann der Anstieg der Mobilisierung von Nährstoffen durch transgressive Erosion gewesen sein (HILBRECHT et al., 1996; VOIGT & HILBRECHT, 1997), die größere Mengen an  $^{12}\text{C}$  in die Ozeane brachten. Allerdings wird an anderer

Stelle (JARVIS et al., 2002) dahingehend argumentiert, daß hohe  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit eustatischen Meeresspiegelhöchstständen korreliert sind. Ein synchroner Rückgang pelagischer Karbonatflüsse und das Ertrinken von Karbonatplattformen bei hohem Meeresspiegel können einen wichtigen Beitrag zum Anstieg des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes geleistet haben (JARVIS et al., 2002). Allerdings werden auch in dieser Argumentation die Positivausschläge der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte eng mit der Schwarzschieferbildung und/oder der vermehrten Sedimentation unter marinen anoxischen Bedingungen assoziiert. Niedrige  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden hingegen mit fallendem eustatischen Meeresspiegel und einer Erhöhung der Karbonatproduktion begründet.

Der Kohlenstoffeintrag aus vulkanischer Aktivität scheint einen eher untergeordneten Beitrag zur Kohlenstoffisotopie geleistet zu haben. Da vulkanisches  $\text{CO}_2$  negative Werte aufweist ( $\sim -5$  ‰; Jarvis et al., 2002), müßte nach dem deutlichen Anstieg der Ozeanbodenproduktionsraten der globale  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Meerwassers deutlich sinken (WALLMANN, 2001). Aus den Kurven (Abb. 71) ist jedoch das Gegenteil ersichtlich. Die Menge und besonders die Isotopie des ausgasenden Kohlenstoffs waren offensichtlich nicht ausreichend, um die Meerwasserisotopie nachhaltig zu beeinflussen. Allerdings kann ein indirekter Zusammenhang zwischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und Ozeanboden-Produktionsraten hergestellt werden. Die erhöhte vulkanische Aktivität könnte das Auftreten der OAE beeinflußt oder aber gesteuert haben (Kerr, 1998). Sie konnten durch den Eintrag vulkanischer Gase entweder direkt ausgelöst werden oder aber durch eine herabgesetzte Aufnahmefähigkeit von  $\text{O}_2$  durch regionale Temperaturerhöhungen des Meerwassers (KERR, 1998). Der Zusammenhang beider ist zumindest für das Apt ersichtlich.

Ein interessanter Teilaspekt des Kohlenstoffkreislaufs zeigt sich beim Vergleich der Kohlenstoffisotopie mit den aus der Sauerstoffisotopie abgeleiteten Paläotemperaturen (Abb. 72). Ein Großteil der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist zur Temperatur invers korreliert. Die Bildung der Anoxia, in deren Folge Schwarzschiefersedimentation stattfand, war an hohe Temperaturen gekoppelt. Es ist wahrscheinlich, daß sich in den Extremwerten des Apts die Situation im Anschluß an das OAE 1a widerspiegelt. In deren Folge kam es auch zu einer deutlichen Abkühlung des Klimas, da durch die Schwarzschieferbildung große Mengen an Kohlenstoff gebunden wurden und so der atmosphärische  $\text{CO}_2$ -Gehalt abnahm. Modellrechnungen bestätigen diesen Trend im  $\text{pCO}_2$ , die Gründe hierfür werden allerdings eher in tektonischen Prozessen gesehen (WALLMANN, 2001).

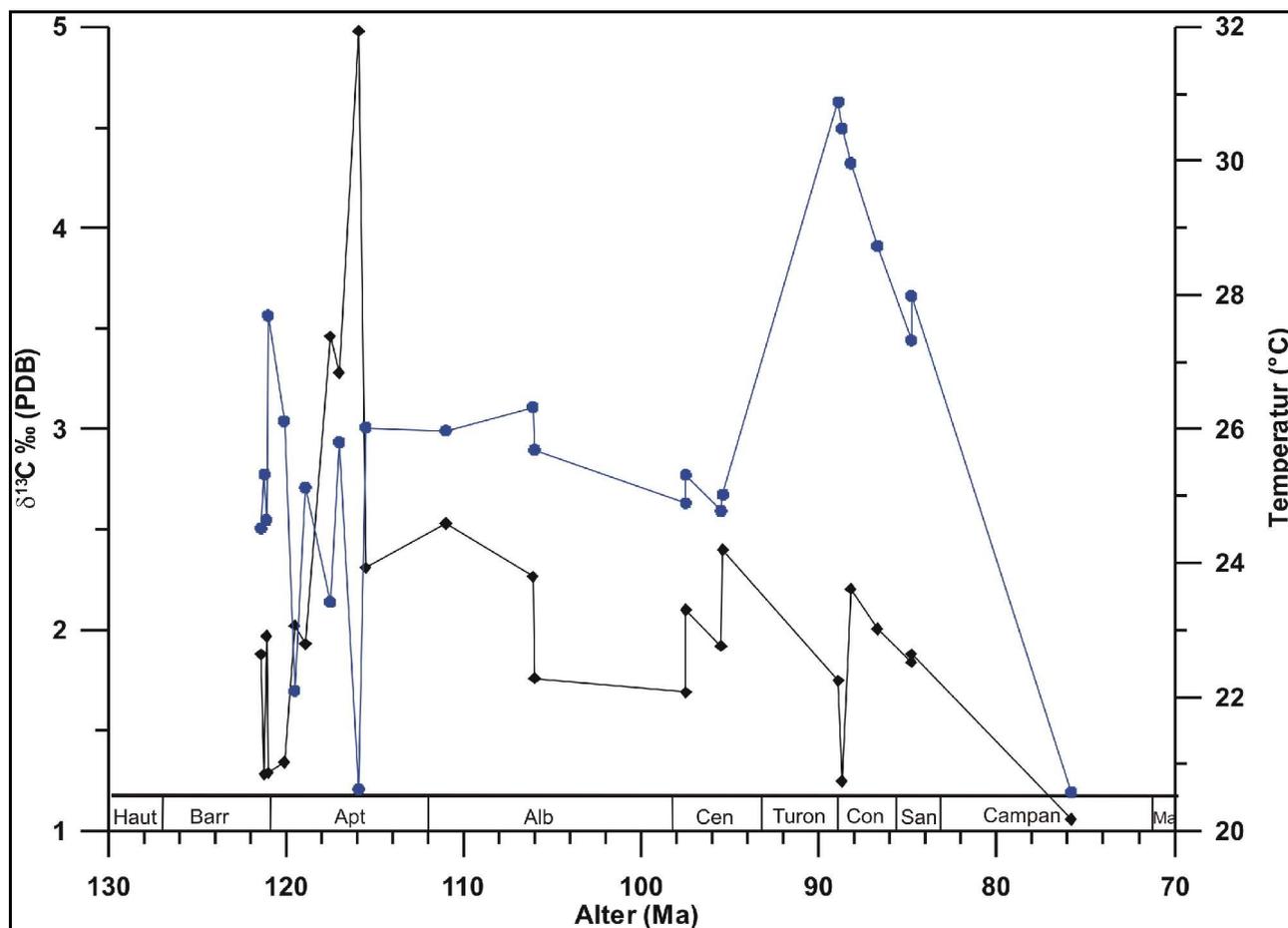


Abbildung 72: Vergleich des Verlaufs der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit den berechneten Temperaturen während der Kreide. Schwarze Kurve:  $\delta^{13}\text{C}$ , blaue Kurve: berechnete Temperaturen.

Ein weiterer, den OAE gegenüber eher untergeordneter Aspekt, der die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Meerwassers beeinflusst haben könnte, ist die Variation der biogenen Kalzitabscheidung. Durch den Temperaturrückgang und vermehrt auftretende anoxische Wasserverhältnisse ist es möglich, daß kalkige Organismen in ihrer Häufigkeit zurücktraten oder weniger Kalziumkarbonat produzierten. Hiervon wären besonders wärmeliebende Organismen der Randbereiche der Subtropen betroffen. Bei einem Temperaturrückgang könnten die Toleranzbereiche dieser Organismen überschritten worden sein und die Kalzitproduktion würde zurückgehen oder ganz eingestellt. Dadurch könnte der Entzug von  $^{13}\text{C}$  aus dem Meerwasser zusätzlich reduziert worden sein.

## 5.5 Sauerstoffisotopie ( $\delta^{18}\text{O}$ )

### 5.5.1 Metabolismus und Wachstumsraten der Rudisten

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den sklerochronologischen Profilen mit mehr als 25 Einzelproben zeigen in fast allen Fällen eine mehr oder weniger deutliche Zyklizität. Bei den Mg-Konzentrationen ist in diesen Fällen eine inverse Korrelation zu den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zu erkennen. Eine ausführliche Darstellung und Interpretation dieser geochemischen Aspekte wurde in STEUBER (1996, 1999) gegeben. Daher soll hier nur eine kurze Zusammenfassung erfolgen.

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte werden in den sklerochronologischen Profilen als Temperaturproxy benutzt. Bei der Ausfällung von Kalzit kommt es durch den Isotopenaustausch mit Sauerstoff aus dem Meerwasser (durch Umwandlung von  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{HCO}_3^-$  zu  $\text{CO}_3^{2-}$ ) zu einer temperaturabhängigen Fraktionierung (u.a. EPSTEIN et al., 1953). Wenn Vitaleffekte bei dieser Fraktionierung nur eine untergeordnete Rolle spielen, kann aus der Fraktionierung des Sauerstoffs die Temperatur berechnet werden, bei der diese Reaktion ablief. Aus den zyklischen Variationen der Sauerstoffisotopie in den sklerochronologischen Profilen können aufgrund der hohen Wachstumsraten der Rudisten jahreszeitliche Temperaturvariationen rekonstruiert werden. Die invers verlaufenden Mg-Konzentrationen unterstützen diese Interpretation. Ihre Maxima erreichen die Mg-Konzentrationen bei den niedrigsten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, welche die höchsten Temperaturen repräsentieren. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber Foraminiferen, die aufgrund ihrer geringen Lebensdauer (~ 1 Monat) nur einen kurzen jahreszeitlichen Ausschnitt repräsentieren. So können aus Daten von Foraminiferen, die während der Wintermonate lebten, verfälschte, jahreszeitlich gewichtete Temperaturrekonstruktionen abgeleitet werden (KOBASHI et al., 2001).

Hohe Mg-Konzentrationen in Mollusken werden unabhängig von der Temperatur dahingehend interpretiert, daß sie hohe metabolische Aktivität anzeigen (ROSENBERG & HUGHES, 1991). Da die meisten Organismen ihre höchste metabolische Aktivität während der wärmsten Monate entwickeln, ist für die im tropisch-subtropischen Bereich beheimateten Rudisten anzunehmen, daß hierdurch auch die Jahreshöchsttemperatur angezeigt wird. Andere Resultate von rezenten Mollusken zeigten, daß eine deutliche Korrelation zwischen Temperatur und Mg-Konzentration in den Schalen bestehen kann (KLEIN et al., 1996 a). Beides, höchste metabolische Aktivität wie größtes Wachstum, tritt idealerweise während des saisonalen Temperaturoptimums auf. Geochemische Analysen einer größeren Anzahl von Mollusken (*Mytilus*) zeigten wiederum keine gleichbleibend gute Korrelation von Mg-Konzentration und Temperatur (VANDER PUTTEN, 2000). Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß bei Organismen auch im Frühjahr bzw. Frühsommer die größte

metabolische Aktivität auftreten kann. Dies kann einerseits primär durch die Temperatur und das Nährstoffangebot erfolgen, andererseits aber auch sekundär durch das Auftreten anderer Organismen als Nahrungskonkurrenten. So sind auch die leichten Verschiebungen der Mg-Maxima gegenüber den  $\delta^{18}\text{O}$ -Minima in einigen Rudistenprofilen zu erklären. Ebenso kann, wie in den Wintermonaten, während der höchsten Temperaturen im Sommer das Wachstum eingestellt werden, da die Bedingungen durch die hohen Temperaturen und den Auswirkungen auf die Wasserqualität (z.B. verringerter  $\text{O}_2$ -Gehalt) nicht mehr optimal sind (IVANY et al., 2003).

Bei hervorragender Schalenerhaltung und einer sehr dichten Beprobung ist es möglich, die jährlichen Wachstumsraten der Rudisten einzugrenzen. Hierfür wurden beispielhaft die Profile von 4 Rudisten ausgewählt, ein Exemplar aus dem Oberbarreme (Ma 11), zwei aus dem Unterapt (Ma 42, Ma 15) und ein Exemplar aus dem Coniac (H 553). Bei Ma 11, Ma 15 und H 553 wurden die Kurven der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und der Mg-Konzentrationen einander gegenüber gestellt (Abb. 73 b-d). Für Ma 42 lagen nur die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vor. Bei Ma 42 (Abb. 73 a) fällt die sehr gleichmäßige Kurve der  $\delta^{18}\text{O}$  Werte und ihr sinusförmiger Verlauf auf. Die Minimalwerte von  $\delta^{18}\text{O}$  sind durch relativ schmale Peaks sehr gut ausgeprägt, während bei den Maximalwerten der Peakbereich wie abgeschnitten erscheint. Die relativ deutlichen Tiefstwerte der Sauerstoffisotopie machen es möglich, einzelne jahreszeitliche Zyklen, jeweils von einem Temperaturmaximum zum nächsten, zu unterscheiden. Hierbei wird deutlich, daß der beprobte Abschnitt des Rudisten die Zeitspanne von zwei kompletten Jahren umfaßte. Im obersten Abschnitt wird noch ein weiteres halbes Jahr angedeutet, wenn man den  $\delta^{18}\text{O}$ -Maximalwert als echten Wendepunkt interpretiert. Die zwei kompletten Jahreszyklen zeigen die teilweise enormen Wachstumsraten der Rudisten. Besonders in der Familie der Requiiniiden sind sehr hohe Wachstumsraten zu beobachten. Das Profil von Ma 42 zeigt für das erste Jahr einen Zuwachs von 7,6 cm, für das zweite Jahr einen Zuwachs von 6,6 cm. Offensichtlich nahm die Wachstumsrate im Verlauf der Ontogenese ab. Da Requiiniiden als recumbent-Morphotypen in strömungsreichen Habitaten mit niedrigen Sedimentationsraten lebten, war für sie schnelles Wachstum überlebenswichtig. Die Anheftung an den Untergrund war schwach, so daß ein bestimmtes Gewicht erforderlich war, um die epibenthische, sessile Lebensweise zu gewährleisten. So ist neben den insgesamt hohen Wachstumsraten auch die Verlangsamung der Wachstumsraten im Verlauf der Ontogenese zu erklären.

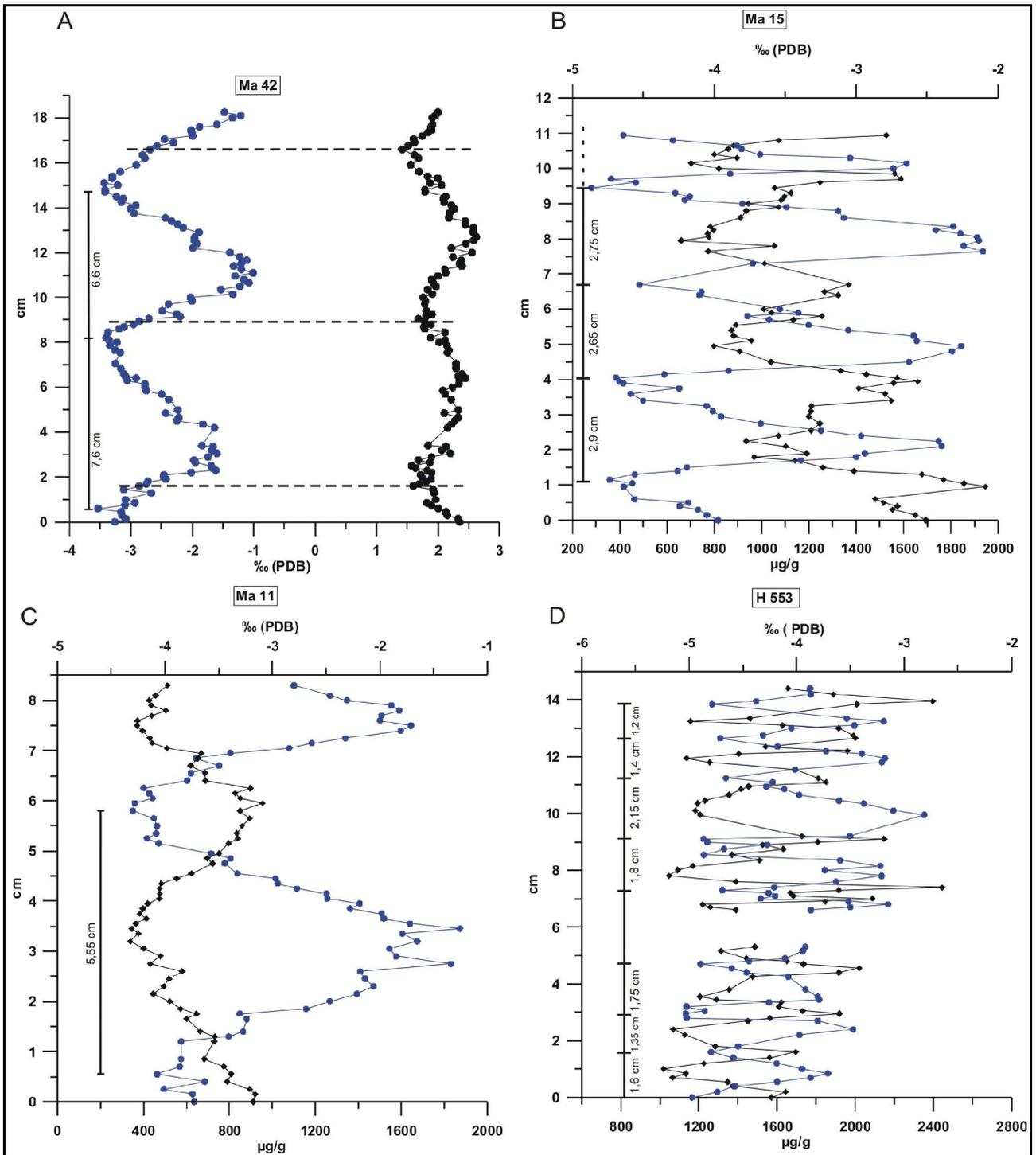


Abbildung 73: Jährliche Zuwachsraten verschiedener Rudisten anhand von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (blaue Punkte) und Mg-Konzentrationen (schwarze Rauten) rekonstruiert. Die gestrichelte Linie in 73 a zeigt den Versatz der Minimalwerte bei  $\delta^{13}\text{C}$  (schwarze Punkte) und  $\delta^{18}\text{O}$ .

In dem Profil von Ma 42 fällt außerdem auf, daß die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ebenfalls zyklisch schwanken, allerdings in viel geringerem Ausmaß als der Sauerstoff. Darüber hinaus zeigen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit den Sauerstoffwerten keine Korrelation ( $r^2=0,006$ ), so daß die typische Signatur von Süßwassereintrag (Steuber, 1999) nicht gegeben ist. Die Negativ- und Positivpeaks des Kohlenstoffs treten jeweils zwischen den Extremwerten des Sauerstoffs auf. Für die maximalen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte könnte dies bedeuten, daß aufgrund von stark erhöhter biologischer Aktivität im Frühjahr/Frühsummer  $^{12}\text{C}$  vermehrt dem Meerwasser entzogen wird, was sich in der Kohlenstoffisotopie der Schale widerspiegelt. Andererseits können die Minimalwerte entweder durch einen Rückgang der biologischen Aktivität hervorgerufen worden sein, oder aber durch den verstärkten Eintrag von Nährstoffen durch „upwelling“.

Eine weitere Schale (Ma 15) zeigt in ihren Profilen (Abb. 73 b) ein deutlich geringeres Wachstum, obwohl sie fast die gleiche Altersstellung hat und auch zu den Requiiniiden gehört. Die Wachstumsraten variieren hier nur wenig zwischen 2,9 und 2,65 cm. Der Vergleich von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten mit den Mg-Konzentrationen zeigt den erwarteten deutlich gegenläufigen Trend.

Die Schale von Ma 11 (Abb. 73 c) zeigt hingegen wieder eine sehr hohe Wachstumsrate, die ebenfalls in beiden Kurven deutlich wird. Beim Vergleich der drei Requiiniiden-Exemplare wird deutlich, daß diese offensichtlich sehr unterschiedliche Wachstumsraten hatten. Ein entscheidender Grund hierfür dürften die trotz ähnlicher Lebensräume unterschiedlichen Umweltbedingungen gewesen sein. So waren diese bei Ma 15 offensichtlich deutlich weniger turbulent und von weniger Sedimentation betroffen, als die der anderen beiden Exemplare.

Den Requiiniiden soll nun ein Exemplar aus der Familie der Hippuritiden gegenübergestellt werden. Hier zeigt sich wie bei Ma 15 und Ma 11 wieder die deutlich negative Korrelation von  $\delta^{18}\text{O}$  und Mg. Die Zuwachsraten von H 553 lagen zwischen 1,2 und 2,15 cm (Abb. 73 d). In diesen unterschiedlichen Wachstumsraten wird die unterschiedliche Lebensweise von Hippuritiden und Requiiniiden deutlich. Für die Hippuritiden war neben dem stetigen Wachstum nicht die Wachstumsgeschwindigkeit sondern eher die Wuchsrichtung von Bedeutung. Hippuritiden besiedelten Lebensräume mit mittleren bis hohen Sedimentraten und waren auf Sedimentakkumulation während des Wachstums angewiesen. Die unterschiedlich hohen Wachstumsraten im Profil von H 553 deuten auch darauf hin, daß die Hippuritiden eventuell in der Lage waren, ihre Wachstumsgeschwindigkeit den Sedimentationsraten anzupassen. Dieses Bild wird auch durch Literaturdaten (Steuber, 1996; 1999) spätkretazischer Hippuritiden unterstrichen. Es gab bei den dort untersuchten Exemplaren noch stärkere Variationen bei den Wachstumsraten,

die sich von 4,5 auf 3,0 cm Zuwachs pro Jahr reduzierten (*Vaccinites ultimus* in Steuber, 1996). Außerdem wird deutlich, daß auch diese Familie durchaus auch innerhalb einer Spezies unterschiedliche Schalenzuwächse produzierte. So sind Zuwachsraten von 2,5 cm (H 589 in Steuber, 1999), 3,5 cm (H 587 in Steuber, 1999) und 4,5 cm (in Steuber, 1996) für *Vaccinites ultimus* dokumentiert worden. Trotz dieser teilweise hohen Wachstumsraten wurden die Größenordnungen der Requiiniiden aus der Unterkreide nicht erreicht, was die Besetzung unterschiedlicher Habitats durch die einzelnen Rudistenfamilien widerspiegelt.

### 5.5.2 Paläoklimatische Aspekte

Durch die sklerochronologischen Profile der gut erhaltenen Rudistenschalen konnten die jahreszeitlichen Temperaturverläufe des oberflächennahen Meerwassers von der Unterkreide (Barreme) bis in die hohe Oberkreide (Campan) in verschiedenen Paläobreiten rekonstruiert werden. Aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Proben wurden nach ANDERSON & ARTHUR (1983) die Paläotemperaturen berechnet:

$$T \text{ } ^\circ\text{C} = 16,0 - 4,14x(\delta_c - \delta_w) + 0,13x(\delta_c - \delta_w)^2$$

$\delta_c$ :  $\delta^{18}\text{O}$  Kalzit in ‰ (PDB)

$\delta_w$ :  $\delta^{18}\text{O}$  Wasser, -1 ‰ (SMOW) für Kreidemeerwasser

Durch eine hohe Probandichte im Bereich Barreme/Apt ist der Temperaturverlauf in der Unterkreide deutlich besser dokumentiert, als im Bereich der mittleren Kreide (Abb. 74). Dennoch können Temperaturtrends für das Kreidemeerwasser abgeleitet werden. Es kam im Verlauf des Barreme zu einer Erniedrigung der Durchschnittstemperatur, wobei im Apt der Tiefpunkt erreicht wurde. Im Verlauf des Alb und Cenoman stiegen die Temperaturen wieder an, um ab dem Coniac deutlich zurückzugehen. Das Campan zeigt dann den niedrigsten Wert in der Kreide.

Die Temperaturamplituden der sklerochronologischen Profile sind in der Unterkreide höher als in der Oberkreide, es ist ein mehr oder weniger kontinuierlicher Trend zu geringeren Amplituden zu beobachten. Während sich die Maximaltemperaturen der einzelnen Profile nur unwesentlich voneinander unterscheiden, sind die Minimaltemperaturen bei den Proben mit den hohen Amplituden der Unterkreide deutlich niedriger. Diese hohen Temperaturschwankungen dokumentieren neben den niedrigeren Durchschnittstemperaturen ein kühleres Klima im Barreme/Apt gegenüber dem Cenoman und Coniac/Santon.

Eine allgemeine Klimaerwärmung macht sich im borealen Bereich offenbar deutlicher bemerkbar als in den (Sub-)Tropen. Die Gegenüberstellung der Temperaturschwankungen der Rudistenschalen mit der Temperaturentwicklung im Boreal unterstreicht dies (Abb. 75). Während die Saisonalität in diesem Zeitabschnitt abnimmt, ist bei den Temperaturen in borealen Breiten eine Zunahme zu erkennen, was deutlich auf eine globale Klimaerwärmung hindeutet.

Die allgemeine Abkühlung in der hohen Oberkreide ist dagegen durch wenige Daten im Santon und Campan leider nur unzureichend dokumentiert. Aus dem besonders interessanten Bereich der Cenoman/Turon-Grenze liegen ebenfalls keine Daten vor.

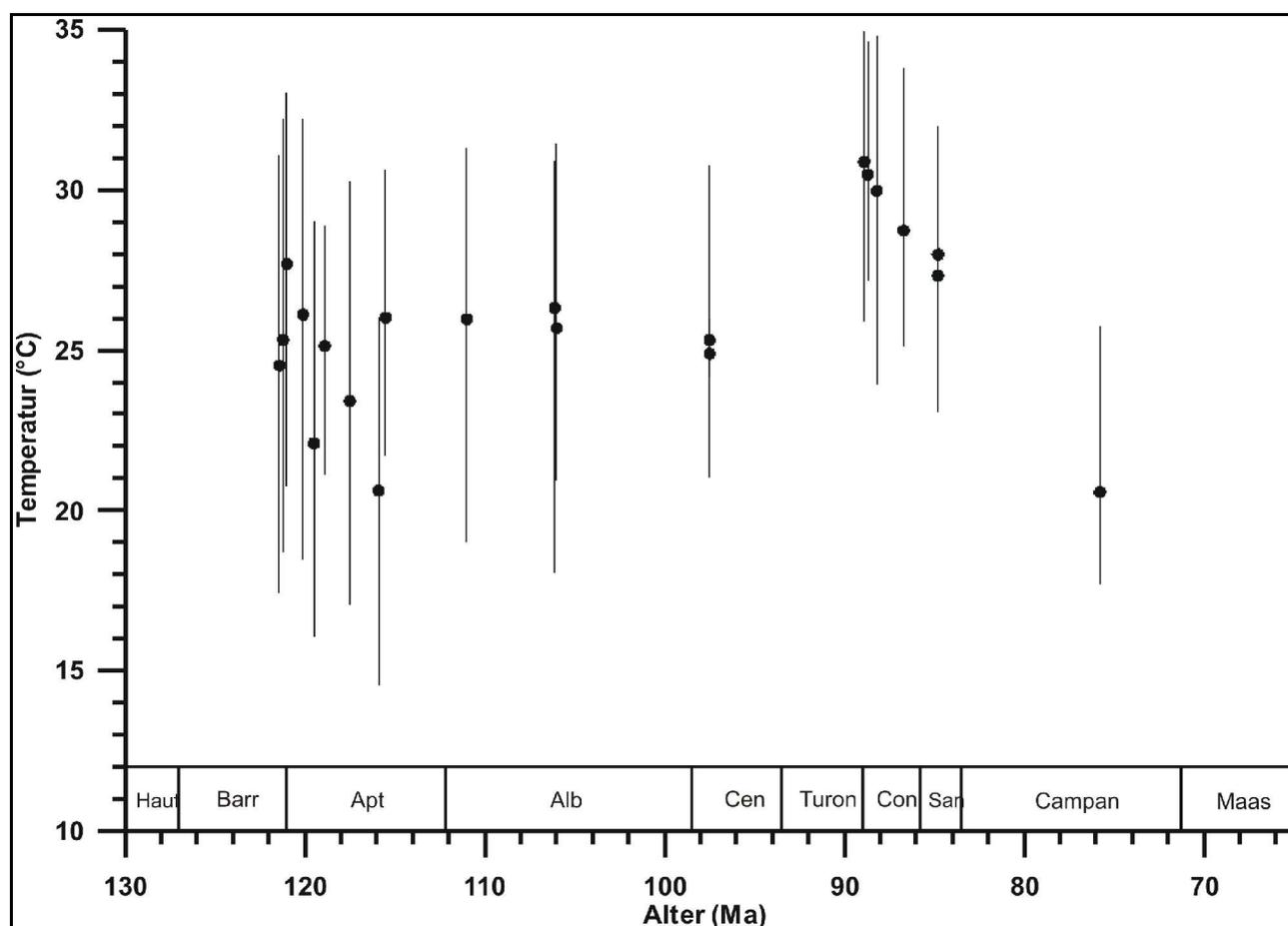


Abbildung 74: Aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten berechnete Temperaturen für das oberflächennahe Meereswasser der Kreide (Durchschnittstemperaturen und saisonale Amplituden).

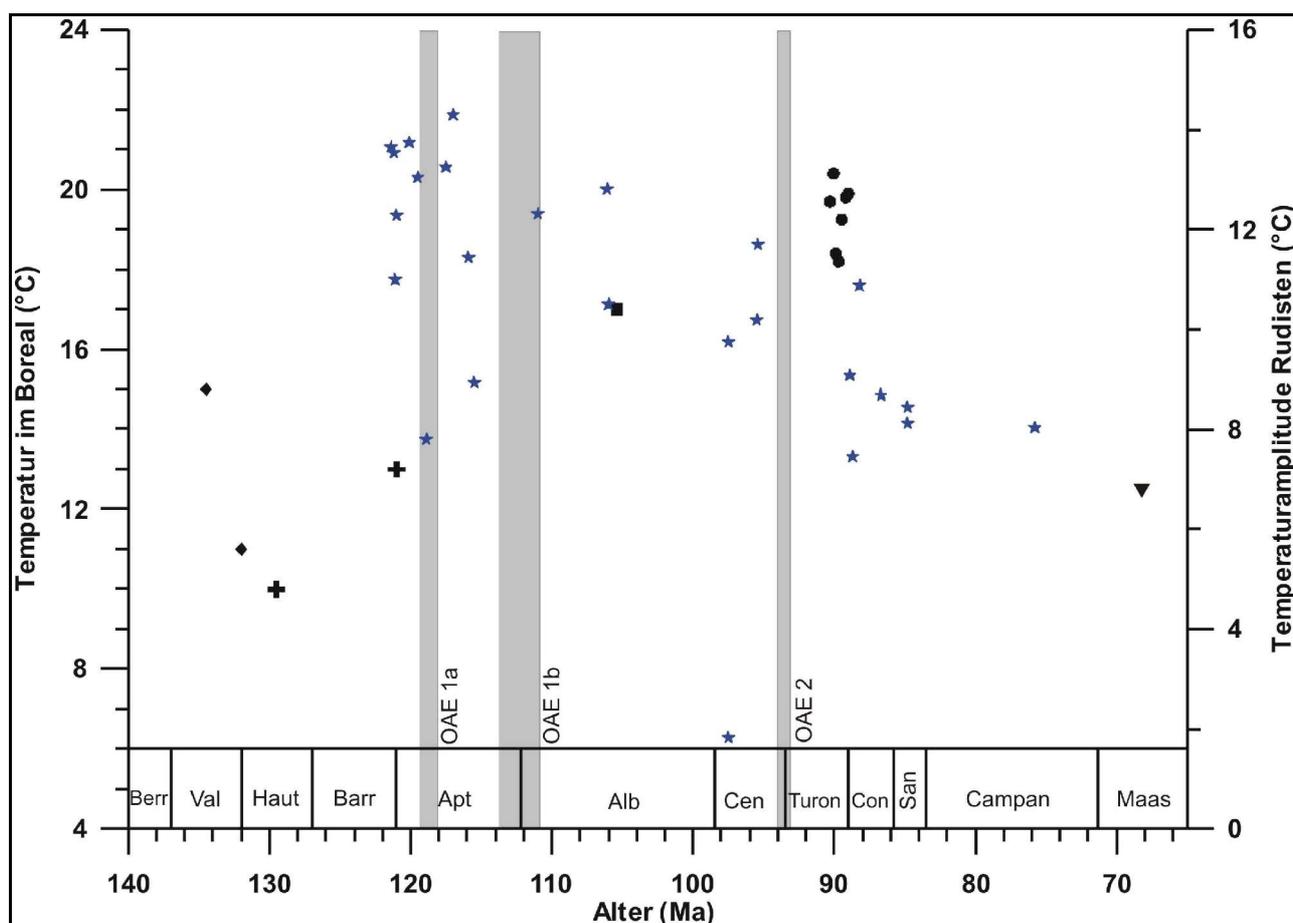


Abbildung 75: Vergleich der aus Rudistenschalen berechneten jährlichen Temperaturvariationen mit Durchschnittstemperaturen aus hohen Breiten. Kreuze: PODLAHA et al. (1998); Quadrat: HUBER et al. (1995); Punkte: Voigt (2000); Dreieck: PIRRIE & MARSHALL (1990); Rauten: VAN DE SCHOOTBRUGGE et al. (2000); blaue Sterne: Temperaturamplituden der analysierten Rudistenschalen.

In Abb. 76 sind den rekonstruierten Temperaturen aus den Rudistenprofilen Literaturdaten hinzugefügt worden. Diese Literaturdaten ergänzen die vorhandenen Daten besonders im Bereich der mittleren Kreide (Alb-Turon) und in der höchsten Oberkreide (Obercampan-Maastricht). Der sich in den vorliegenden Daten andeutende Trend eines Temperaturanstieges vom Alb bis in das Turon wird durch die Daten von CLARKE & JENKYN (1999) und SCHOUTEN et al. (2003) gestützt. Die Daten von CLARKE & JENKYN (1999) scheinen allerdings im Apt und Alb höhere Temperaturen zu repräsentieren als die Daten dieser Arbeit im genannten Zeitabschnitt, was sich durch das unterschiedliche Probenmaterial erklären läßt. Hierbei ist zu beachten, daß ihr Probenmaterial aus höheren Paläobreiten stammt (43-54°S). In Anlehnung an WILSON & OPDYKE (1996) extrapolierten sie die Temperaturen ihres Datensatzes auf niedrige Breiten (~10°). CLARKE & JENKYN (1999)

erhielten ihre  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus der kalkigen Feinfraktion und bulk rock Proben. Diese sind im Vergleich mit den Schalen aus niedrig-Mg Kalzit gegenüber diagenetischen Veränderungen sensitiver, was auf leichtere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bzw. höhere Temperaturen hinausläuft. Bei der Arbeit von SCHOUTEN et al. (2003), muß außerdem berücksichtigt werden, daß die Temperaturrekonstruktionen auf einem anderen Proxy basieren, dem TEX 86. Hierbei handelt es sich um die Analyse von Membranlipiden mariner Crenarchaeoten, die 20-30 % des Picoplanktons der rezenten Ozeane stellen (SCHOUTEN et al., 2000). Da diese Daten aus Schwarzschiefern gewonnen wurden, stellen sie eine gute Ergänzung zu den vorhandenen, meist aus Karbonaten erarbeiteten Temperaturdaten, dar.

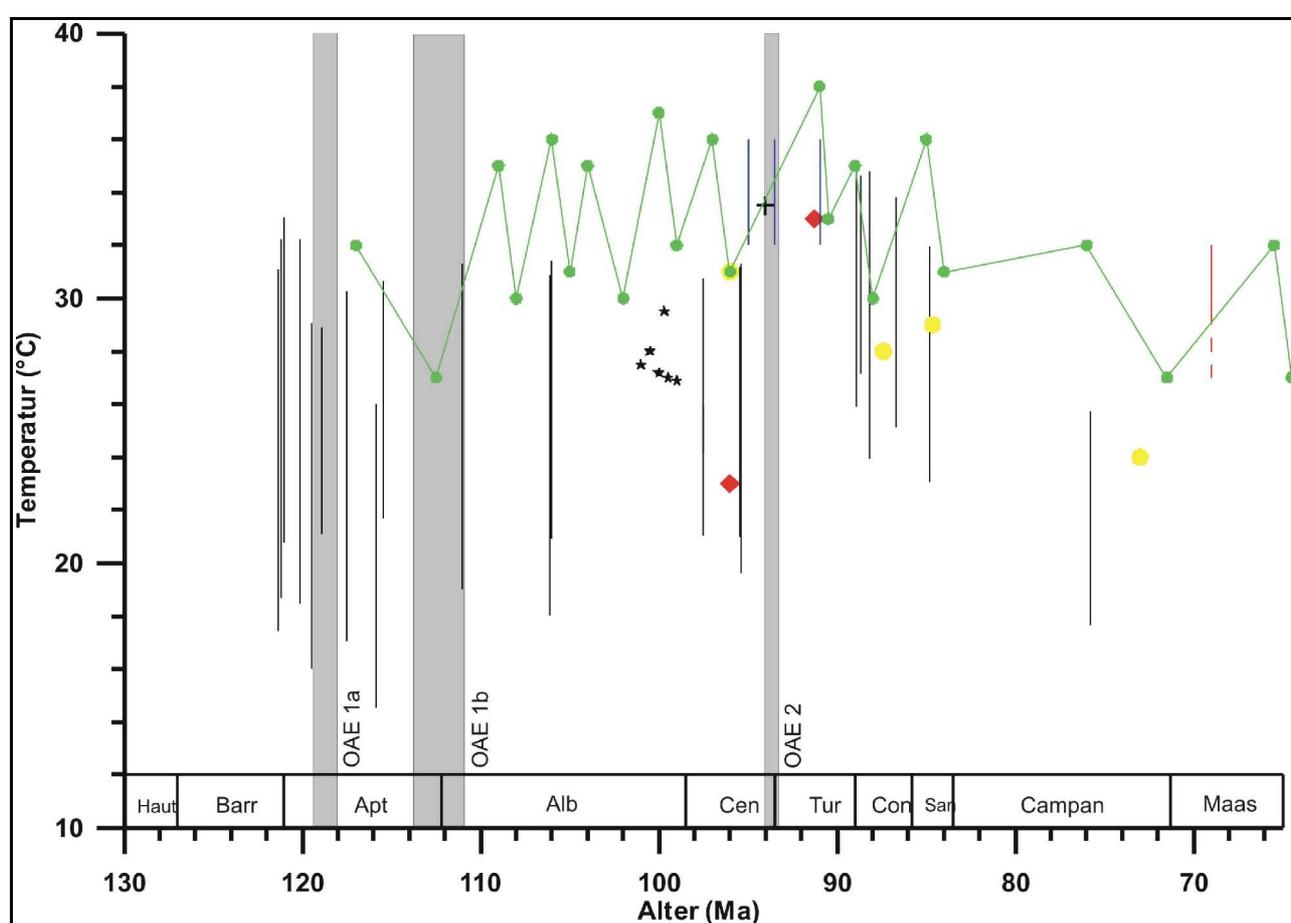


Abbildung 76: Vergleich berechneter Temperaturen des Ozeanwassers mit den Daten verschiedener Autoren. Berechnungen aus Foraminiferenkalzit (grüne Punkte: CLARKE & JENKYN, 1999; Kreuz: NORRIS, 2002; Rauten: HUBER et al., 1995; Sterne: WILSON & NORRIS, 2001), Kalzit aus Rudistenschalen (gestrichelter Balken: WILSON & OPDYKE, 1996), TEX-Daten (blaue Balken, Schouten et al., 2003) und Phosphaten von Fischen (gelbe Punkte: KOLODNY & RAAB, 1988).

In der Oberkreide zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit ähnliche Werte, wie die Daten von KOLODNY & RAAB (1988), welche aus Phosphaten im Flachwasserbereich (wenige 10er m) erarbeitet wurden.

Der Trend zu niedrigeren Temperaturen vom Turon in das Maastricht wird, ähnlich wie in dieser Arbeit, auch von den Daten von CLARKE & JENKYNS (1999) und den Daten von WILSON & OPDYKE (1996) unterstrichen. Die Daten aus dem Maastricht zeigen allerdings wieder höhere Temperaturen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß im Campan ein Tiefpunkt bezüglich des Kreideklimas durchschritten wurde. Der Datensatz von WILSON & OPDYKE (1996) stellt eine wichtige Ergänzung zu den hier vorgestellten Daten dar, da ebenfalls Rudisten beprobt wurden. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß es sich dabei um Rudisten von Guyots im Pazifik handelt, die sich in etwa 5-10°S Breite befanden.

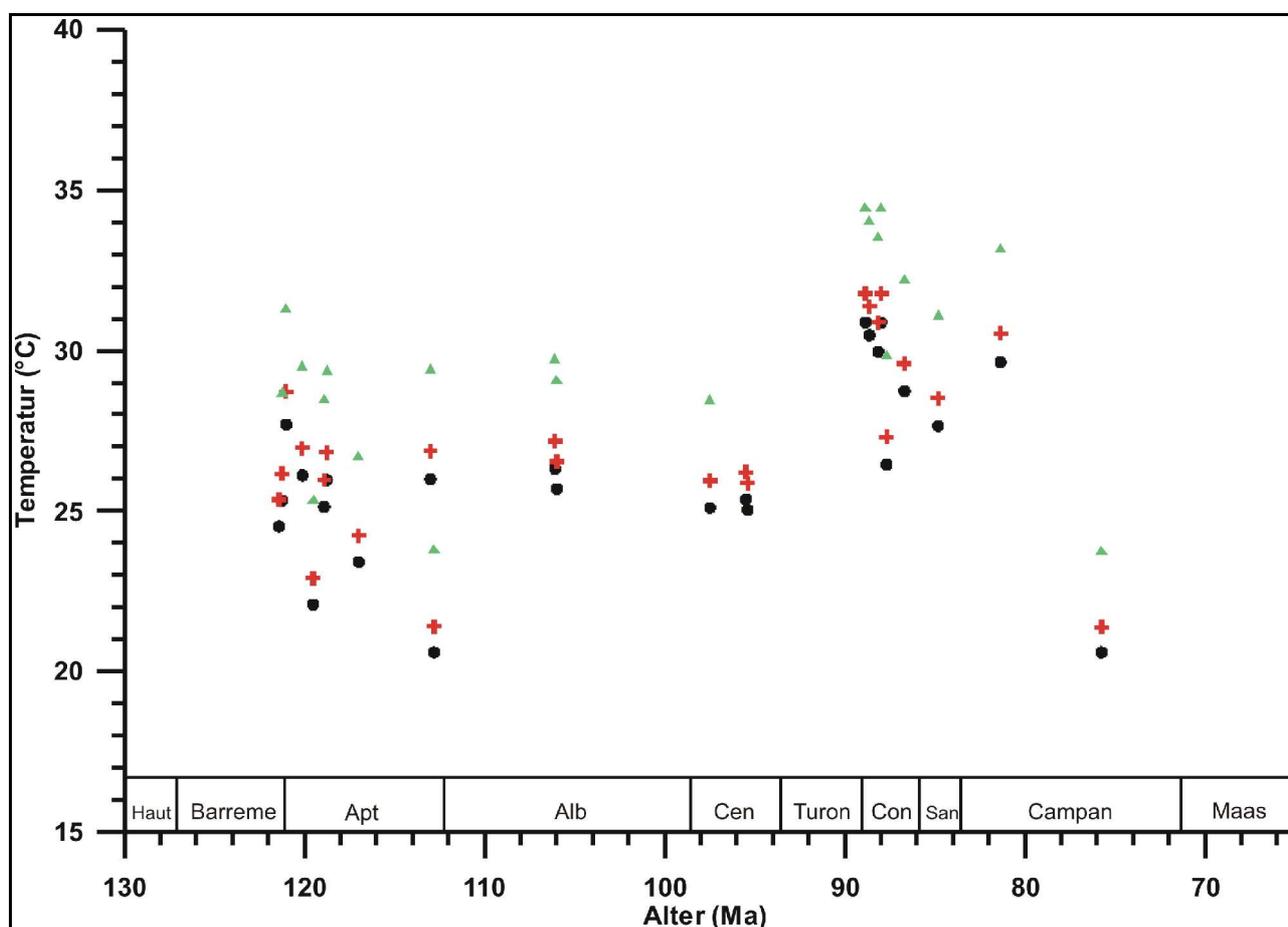


Abbildung 77: Einfluß der Salinität auf die Temperaturberechnungen aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (PDB) der Rudistenschalen. Punkte 34 ‰ Salinität, Kreuze 35 ‰ und Dreiecke 38 ‰.

Der Einfluß von Evaporation und Niederschlag auf den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Meerwassers und kann zu relativ starken Abweichungen in der berechneten Paläotemperatur führen. Die Kurven in Abb. 77 zeigen dies deutlich. Ausgehend von einer Salinität von 34 ‰ für die Tethys (ZACHOS et al., 1994) wurden die Paläotemperaturen für eine Salinität von 35 ‰ und 38 ‰ berechnet. Die Änderung beim

$\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Meerwassers beträgt 0,18 ‰ pro 1 ‰ Salinitätsänderung (STEUBER, 1999). Aufgrund der niedrigen Breiten, in denen die Rudisten auftraten, ist mit einem hohen Maß an Evaporation zu rechnen gewesen, zumal es sich um Flachwasserbereiche handelt. Daher wäre ein saisonaler Anstieg der Salinität durchaus möglich gewesen. Eine höhere Salinität würde den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Meerwassers dahingehend verändern, daß die unkorrigierten Berechnungen der Temperaturen zu niedrig lägen. Im Falle einer um 4 ‰ erhöhten Salinität läge die berechnete Temperatur um 4,1 °C zu niedrig. Eine Erhöhung der Salinität wäre besonders in den Wintermonaten wahrscheinlich, da dort trotz hoher Evaporation der Süßwassereintrag durch die sommerlichen Starkregenereignisse fehlte. Dies hätte zu einer scheinbaren Verringerung der Saisonalität geführt. Allerdings waren die Niederschlagsmengen im Tethysbereich in der Kreide deutlich höher als heute (BARRON & PETERSON, 1990; BUSH & PHILANDER, 1997), sodaß sich diese Effekte durchaus ausgleichen konnten. Da kein unabhängiges Proxy zur Salinitätseinschätzung zur Verfügung steht, ist der saisonale Verlauf der Salinität des Meerwassers innerhalb der diskutierten Fehlerbreite nicht genauer bestimmbar.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Schalen von 38 Rudisten aus einem Zeitraum vom Barreme (124,4 Mio. Jahre) bis in das oberste Maastricht (66 Mio. Jahre) auf Konzentrationen der Elemente (Mg, Sr, Fe, Mn) und Isotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) analysiert. Diese Analysen leisten einen Beitrag zur Erfassung von Änderungen der Meerwasserchemie in Bezug auf ihre Elementkonzentrationen (Mg, Sr), bzw. deren Verhältnisse (Mg/Ca, Sr/Ca). Außerdem wurden mit Hilfe der Sauerstoffisotopie Daten erzeugt, die eine Rekonstruktion der jährlichen Temperaturschwankungen im tropisch-subtropischen Tethysbereich während der Kreide erlauben. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der beprobten Rudistenschalen spiegeln bei untergeordneter metabolischer Kontrolle während der Biomineralisation Variationen in der Kohlenstoffisotopie des Meerwassers wider.

Durch ihre fibrös-prismatischen Mikrostrukturen sowie sehr niedrige Fe- und Mn-Konzentrationen bei gleichzeitig hohen Sr-Konzentrationen ist die gute Erhaltung der meisten Schalen dokumentiert. Die Schalen von 25 Rudisten waren hierbei so gut erhalten, daß sie mehrere cm lange sklerochronologische Profile lieferten.

Sr/Ca-Verhältnisse des Meerwassers, die aus den Sr-Konzentrationen des Schalenmaterials abgeleitet wurden, zeigen für die frühe Kreide sehr niedrige Werte im Meerwasser. Während der Kreide ist ein kontinuierlicher Anstieg bis in das Maastricht zu beobachten. Dort erreichten die Sr/Ca-Verhältnisse Werte, die um das 1,5-fache höher liegen als im rezenten Meerwasser. Diese Daten schließen Lücken und komplettieren damit die Kurve für den Verlauf der Sr/Ca-Verhältnisse des Meerwassers im Phanerozoikum. Variationen des Sr/Ca-Verhältnisses wurden in der Vergangenheit in erster Linie auf Veränderungen der Ozeanboden-Neubildungsraten und/oder unterschiedlichen Raten der Silikatverwitterung zurückgeführt. Durch die vorliegenden Daten wurden Modellrechnungen gestützt, daß ebenso ein Wechsel von aragonitdominierter zu kalzitdominierter Karbonatsedimentation zu den Variationen der Sr/Ca-Verhältnisse im Meerwasser geführt haben könnte. Diese Theorie wird ebenso von Daten gestützt, die die phanerozoische Evolution bei der Mineralogie der Haupttriffbildner dokumentieren.

Die Mg-Konzentrationen und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der untersuchten Schalen zeigen generell negative Korrelationen, wie sie auch in Schalenkalziten rezenter Mollusken auftreten. Diese Verteilungsmuster können als Kombination von Temperatureffekten und nicht näher identifizierter

metabolischer Kontrolle auf den Mg-Einbau in die Schale interpretiert werden. Während die Mg-Konzentrationen der untersuchten Schalen deutlich geringer sind als bei rezenten Mollusken, zeigen die Steigungen der Regressionsgeraden bei den  $\delta^{18}\text{O}$ -Mg Verteilungen gute Übereinstimmungen mit denen rezenter Mollusken. Wenn davon ausgegangen wird, daß die Mg-Konzentrationen in den Schalenkalziten linear abhängig vom Mg/Ca-Verhältnis im Meerwasser sind, und der Mg-Einbau bei den Rudisten entsprechend dem rezenter Mollusken verlief, kann das Mg/Ca-Verhältnis des Kreide-Meerwassers rekonstruiert werden. Die Berechnungen ergaben ein molares Mg/Ca-Verhältnis von  $\sim 1$  für das Meerwasser der frühen Kreide (spätes Barreme) und im weiteren Verlauf einen Anstieg auf  $\sim 3$  im frühen Campan. Diese Beobachtungen decken sich weitgehend mit früheren Modellrechnungen und experimentellen Ergebnissen aus Fluideinschlüssen von Haliten sowie Daten fossiler Echinodermen-Karbonate.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte moderner Muscheln sind meist nicht im isotopischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser, allerdings sind die metabolischen Effekte in diesem Zusammenhang sehr gering. Die  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilungen der sklerochronologischen Profile der Rudisten zeigen keine signifikante Korrelation, außerdem sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen innerhalb der Profile sehr klein. Daraus ist zu schließen, daß metabolische Effekte die Kohlestoffsotopie der Schalen kaum beeinflussen. Variationen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Rudistenschalen während der Kreide reflektieren vermutlich Veränderungen des  $\delta^{13}\text{C}$  im Meerwasser. Während die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Barreme um etwa 1,5 ‰ liegen, steigen sie Apt erst auf einen Wert von 3,5 ‰, dem ein deutlicher Peak von fast 5‰ folgt. Danach ist eine ebenso schnelle wie starke Abnahme des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes auf 2,3 ‰ zu beobachten. Der extrem positive  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert liegt zwischen den OAE 1a und 1b und ist daher auf eine lokale Variation der Kohlestoffsotopie zurückzuführen, während bei den Werten, die stratigraphisch mit den OAE zusammenfallen, keine signifikanten Erhöhungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu beobachten sind. Dennoch zeigt der langfristige Verlauf der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den Rudistenschalen im Vergleich mit den Daten anderer Bearbeiter gute Übereinstimmungen in den säkularen Trends der Kohlestoffsotopie des Meerwassers.

Einige der beprobten sklerochronologischen Profile zeigten einen ausgeprägten sinusförmigen Verlauf bei den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, welche die jährlichen Temperaturvariationen sehr detailliert reflektieren. Aus diesen Profilen konnte daher auch auf die jährlichen Zuwachsraten verschiedener Familien geschlossen werden. Hierbei wurde deutlich, daß die Zuwachsraten starke Differenzen aufweisen, was auf die unterschiedlichen Lebensräume zurückzuführen ist, die die einzelnen

Rudistenfamilien besetzten. Allerdings waren auch bei Rudisten, die derselben Familie angehörten, große Unterschiede bei den Zuwächsen zu erkennen. Exemplare aus der Familie der Requiiniiden hatten Wachstumsraten von über 5 cm pro Jahr (bis zu 7,6 cm) bzw. 2,9 cm. Damit lagen aber selbst die niedrigsten Wachstumsraten der Requiiniiden noch deutlich über dem Exemplar aus der Familie der Hippuritiden, welches durchschnittlich etwa 1,7 cm Jahreswachstum aufwies.

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gut erhaltener Rudistenschalen können zur Temperaturrekonstruktion des Kreide-Meerwassers herangezogen werden. Durch die sklerochronologischen Profile ist es möglich, die jährlichen Temperaturschwankungen gut zu dokumentieren. Es ist zu erkennen, daß im Verlauf der Unterkreide vom Barreme in das Apt die Durchschnittstemperaturen zurückgehen, im Alb und Cenoman ansteigen und das Maximum im Turon/Coniac erreichen, um dann im weiteren Verlauf bis in das Campan wieder zurückzugehen. Die Entwicklung der jährlichen Amplituden zeigt hingegen eine kontinuierliche Abnahme während der Kreide. Dieser Aspekt deutet auf ein wärmeres globales Klima in der Oberkreide hin, welches sich in tropisch-subtropischen Breiten durch eine Abnahme der Saisonalität widerspiegelt.

## 7. Literatur

- Adkins, J.F.; Boyle, E.A.; Curry, W.B. & Lutringer, A. (2003): Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1129-1143.
- Al-Aasm, I.S. & Veizer, J. (1982): Chemical stabilization of low-Mg calcite: an example of brachiopods. *Journ. of Sed. Petrology*, 52: 1101-1109.
- Al-Aasm, I.S. & Veizer, J. (1986a): Diagenetic stabilization of aragonite and low-Mg calcite, I. Trace elements in rudists. *Journ. of Sed. Petrology*, 56: 138-152.
- Al-Aasm, I.S. & Veizer, J. (1986b): Diagenetic stabilization of aragonite and low-Mg calcite, II. Stable isotopes in rudists. *Journ. of Sed. Petrology*, 56: 763-770.
- Anderson, T.F. & Arthur, M.A. (1983): Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A. et al. (Eds.), *Stable isotopes in sedimentary geology*. SEPM, 1983, short course No .10: pp 1-151.
- Barron, E.J. & Peterson, W.H. (1990): Mid-Cretaceous ocean circulation: results from model sensitivity studies. *Paleoceanography*, 5: 319-337.
- Brand, U & Veizer, J. (1980): Chemical diagenesis of a multicomponent system, I. Trace elements. *Journ. of Sed. Petrology*, 50: 1219-1236.
- Burton, E.A. (1993): Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment. *Chemical Geology*, 105: 163-179.
- Burton, E.A. & Walter, L.M. (1987): Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: Temperature or carbonate ion control? *Geology*, 15: 111-114.
- Burton, E.A. & Walter, L.M. (1991): The effects of  $P_{CO_2}$  and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and  $MgCl_2$ - $CaCl_2$  solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 777-785.
- Bush, A.B.G. & Philander, S.G.H. (1997): The late Cretaceous: Simulation with a coupled atmosphere-ocean general circulation model. *Paleoceanography*, 12: 495-516.
- Caldeira, K. & Rampino, M.R. (1991): The mid-Cretaceous super plume, carbon dioxide and global warming. *Geophys. Res. Lett.*, 18: 987-990.
- Carpenter, S.J. & Lohmann, K.C. (1992): Sr/Mg ratios of modern marine calcite: Empirical indicators of ocean chemistry and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1837-1849.

- Cestari, R. & Sartorio, D. (1995): Rudists and Facies of the Periadriatic Domain. Agip, Mailand.
- Clarke, L.J & Jenkyns, H.C. (1999): New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern Hemisphere. *Geology*, 27: 699-702.
- De Lurio, J.L. & Frakes, L.A. (1999): Glendonites as a palaeoenvironmental tool: implications for early Cretaceous high latitude climates in Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1039-1048.
- Demicco, R.V. (2004): Modeling seafloor-spreading rates through time. *Geology*, 32: 485-488.
- Dickson, J.A.D. (2002): Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. *Science*, 298: 1222-1224.
- Dickson, J.A.D.; Raheim, A.; Smalley, P.C. & Stijfhoorn, D.E. (1990): Intracrystalline carbon and oxygen isotope variations in calcite revealed by laser microsampling. *Geology*, 18: 809-811.
- Ditchfield, P.W.; Marshall, J.D. & Pirrie, D. (1994): High latitude palaeotemperature variation: New data from the Tithonian to Eocene of James Ross Island, Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 107: 79-101.
- Edmond, J.M. (1992): Himalayan tectonics, weathering processes and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 258: 1594-1597.
- Elderfield, H. & Ganssen, G. (2000): Reconstruction of temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of surface ocean waters using Mg/Ca of planktonic foraminiferal calcite. *Nature*, 405: 442-445.
- Epstein, S.; Buchsbaum, R.; Lowenstam, H. & Urey, H.C. (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. GSA*, 64: 1315-1326.
- Erbacher, J.; Thurow, J. & Littke, R. (1996): Evolution patterns of radiolaria and organic matter variations: a new approach to identify sea-level changes in mid-Cretaceous pelagic environments. *Geology*, 24: 499-502.
- Frakes, L.A. (1979): *Climates through geologic time*. 310 S., Elsevier, Amsterdam.
- Gili, E.; Masse, J.-P. & Skelton, P.W. (1995): Rudists as gregarious sediment-dwellers, not reef-builders, on Cretaceous carbonate platforms. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 118: 245-267.
- Godderis, Y. & Francois, L.M. (1995): The Cenozoic evolution of the Strontium and carbon cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges. *Chemical Geology*, 126: 169-190.

- Goodwin, D.H.; Schöne, B.R. & Dettmann, D.L. (2003): Resolution and fidelity of oxygen isotopes as paleotemperature proxies in bivalve mollusk shells: models and observations. *Palaios*, 18: 110-125.
- Gradstein, F.M.; Agterberg, F.P.; Ogg, J.G.; Hardenbol, J.; van Veen, P.; Thierry, J. & Huang, Z. (1994): A Mesozoic time scale. *Journal of Geophysical Research*, 99: 24,051-24,074.
- Grossmann, E.L.; Ku, T.-L. (1986): Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59: 59-74.
- Hansen, K.W. & Wallmann, K. (2003): Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>: a model perspective. *American Journal of Science*, 303: 94-148.
- Hardie, L.A. (1996): Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variations in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology*, 24: 279-283.
- Hasselmann, K.; Latif, M.; Hooss, G.; Azar, C.; Edenhofer, O.; Jaeger, C.C., Johannessen, O.M.; Kempfert, C.; Welp, M. & Wokaun, A. (2003): The challenge of long-term climate change. *Science*, 302: 1923-1925.
- Haupt, B.J. & Seidov, D. (2001): Warm deep-water ocean conveyor during Cretaceous time. *Geology*, 29: 295-298.
- Herrle, J.O.; Köbber, P.; Friedrich, O.; Erlenkeuser, H. & Hemleben, C. (2004): High resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): a stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 218: 149-161.
- Hilbrecht, H.; Bralower, T.J.; Frieg, C.; Tröger, K.-A.; Voigt, S & Voigt, T. (1996): Shallow water facies during the Cenomanian-Turonian anoxic event: bio-events, isotopes and sea level in southern Germany. *Cretaceous Research*, 17: 229-253.
- Holland, H.D.; Horita, J. & Seyfried, W.E. (1996): On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites. *Geology*, 24: 993-996.
- Holmden, C. & Hudson, J. (2003): <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and Sr/Ca investigation of Jurassic molluscs from Scotland: Implications for paleosalinities and the Sr/Ca ratio of seawater. *GSA Bulletin*, 115: 1249-1264.
- Horita, J.; Friedman, T.J.; Lazar, B. & Holland, H.D. (1991): The composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 417-432.

- Horita, J.; Zimmermann, H. & Holland, H.D. (2002): Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 66: 3733-3756.
- Huber, B.T.; Hodell, B.T. & Hamilton, C.P. (1995): Middle-Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: Stable isotope evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geological Soc. of Amer. Bull.*, 107: 1164-1191.
- Huber, B.T. (1998): Tropical paradise at the Cretaceous poles? *Science*, 282: 2199-2200.
- Hudson, J.D. (1977): Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geol. Soc. London*, 133: 637-660.
- Ivany, L.C.; Wilkinson, B.H.; Jones, D.S. (2003): Using stable isotopic data to resolve rate and duration of growth throughout ontogeny: an example from the Surf Clam, *Spisula solidissima*. *Palaaios*, 18: 126-137.
- Jarvis, I.; Mabrouk, A.; Moody, R.T.J. & Cabrera, S. (2002): Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 188: 215-248.
- Jenkyns, H.C. (1985): The Early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. *Geologische Rundschau*, 74: 505-518.
- Jenkyns, H.C.; Gale, A.S. & Corfield, R.M. (1994): Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. *Geological Magazine*, 131: 1-34.
- Johnson, W.J. & Goldstein, R.H. (1993): Cambrian seawater preserved in marine low-Mg seawater. *Nature*, 362: 335-337.
- Kaiho, K. & Saito, S. (1994): Oceanic crust production and climate during the last 100 Myr. *Terra Nova*, 6: 376-384.
- Katz, A.; Sass, E.; Starinsky, A. & Holland, H.D. (1972): Strontium behaviour in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40-98°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 481-496.
- Kemper, E. (1987): Das Klima der Kreide-Zeit. *Geologisches Jahrbuch, Reihe A*, 399 S.
- Kerr, A.C. (1998): Oceanic plateau formation: a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary? *Journal of the Geological Society*, 155: 619-626.

- Kinsman, D.J.J. (1969): Interpretation of Sr<sup>2+</sup> concentrations in carbonate minerals and rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39: 486-508.
- Kiessling, W.; Flügel, E. & Golonka, J. (2003): Patterns of Phanerozoic carbonate platform sedimentation. *Lethaia*, 36: 195-225.
- Klein, R.T.; Lohmann, K.C & Thayer, C.W. (1996a): Bivalve skeletons record sea-surface temperature and δ<sup>18</sup>O via Mg/Ca and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios. *Geology*, 24: 415-418.
- Klein, R.T.; Lohmann, K.C & Thayer, C.W. (1996b): Sr/Ca and <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: covariation with metabolic rate, salinity and carbon isotopic composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4207-4221.
- Kleypas, J.A.; Buddemeier, R.W.; Archer, D.; Gattuso, J.-P.; Langdon, C. & Opdyke, B.N. (1999b): Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science*, 28: 118-120.
- Kobashi, T; Grossman, E.L.; Yancey, T.E. & Dockery, D.T. (2001): Reevaluation of conflicting Eocene tropical temperature estimates: molluscan oxygen isotope evidence for warm low latitudes. *Geology*, 29: 983-986.
- Kolodny, Y. & Raab, M. (1988): Oxygen isotopes in phosphatic fish remains from Israel: paleothermometry of tropical Cretaceous and Tertiary shelf waters. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 64: 59-67.
- Krantz, D.E.; Williams, D.F. & Jones, D.S. (1987): Ecological and paleoenvironmental information using stable isotope profiles from living and fossil molluscs. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 58: 249-266.
- Kuypers, M.M.M.; Pancost, R.D. & Damsté, J.S.S. (1999): A large and abrupt fall in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration during Cretaceous time. *Nature*, 399: 342-345.
- Land, L.S. (1967): Diagenesis of skeletal carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37: 914-930.
- Larson, R.L. (1991a): Latest pulse of earth: evidence for a mid-Cretaceous superplume. *Geology*, 19: 547-550.
- Larson, R.L. (1991b): Geological consequences of superplumes. *Geology*, 19: 963-966.
- Lear, C.H.; Elderfield, H. & Wilson, P.A. (2003): A Cenozoic seawater Sr/Ca record from benthic foraminiferal calcite and its application in determining global weathering fluxes. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 208: 69-74.

- Lithgow-Bertelloni, C.R.; Richards, M.A.; Ricard, Y.; O'Connell, R.J. & Engebretson, D.C. (1993): Toroidal-poloidal partitioning of plate motions since 120 Ma. *Geophysical Research Letters*, 20: 375-378.
- Lorens, R.B. (1981): Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 553-561.
- Lorens, R.B.; Bender, M.L. (1980): The impact of solution chemistry on *Mytilus edulis* calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1265-1278.
- Lowenstein, T.K.; Timofeeff, M.N.; Brennan, S.T.; Hardie, L.A. & Demicco, R.V. (2001): Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions. *Science*, 294: 1086-1088.
- Lowenstein, T.K.; Hardie, L.A.; Timofeeff, M.N. & Demicco, R.V. (2003): Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31: 857-860.
- Marshall, J.D. (1992): Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine*, 129: 143-160.
- Masse, J.-P. & Philip, J. (1986): L'évolution des rudistes au regard des principaux événements géologiques du Crétacé. *Bull. Cent. Rech. Expl. Prod. Elf-Aquitaine*, 10: 437-456.
- Masse, J.P. & Chartrousse, A. (1996): Field Guide Book, 12 S. Fourth International Conference on Rudists.
- Masse, J.P.; Arias, C. & Vilas, L. (1998): Lower Cretaceous rudist faunas of Southeast Spain: an overview. *Geobios*, 22: 193-210.
- McArthur, J.M.; Howarth, R.J. & Bailey, T.R. (2001): Strontium isotope stratigraphy: Lowess Version 3: Best-fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology*, 109: 155-170.
- McConnaughey, T. (1989):  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 151-162.
- Milliman, J.D. (1974): *Marine Carbonates*, S. 138-147. 375 S. Springer, New York.
- Morse, J.W. & Bender, M.L. (1990): Partition coefficients in calcite: Examinations of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology*, 82: 265-277.
- Morse, J.W.; Wang, Q. & Yin Tsio, M. (1997): Influences of temperature on Mg:Ca ratio on  $\text{CaCO}_3$  precipitates from seawater. *Geology*, 25: 85-87.

- Norris, R.D.; Bice, K.L.; Magno, E.A. & Wilson, P.A. (2002): Jiggling the tropical thermostat in the Cretaceous hothouse. *Geology*, 30: 29-302.
- Obradovich, J.D.H. (1993): A Cretaceous timescale. Geological Association of Canada, Special Paper, 39: 379-396.
- Önal, M.; Helvacı, L.; İnci, U.; Yagmurlu, F.; Meric, E. & Tansel, I. (1998): Stratigraphy, age, facies and depositional environments of the Sojukcam Limestone, Nardin Formation and Kizilcay Group in North of Cayirhan, Northwest Ankara. *TAPG Bulletin*, 1/2: 152-163.
- Opdyke, B.N. & Wilkinson, B.H. (1993): Carbonate mineral saturation state and cratonic limestone accumulation. *Am. Journ. of Sci.*, 293: 217-234.
- Pearson, P.N.; Ditchfield, P.W.; Singano, J.; Harcourt-Brown, K.G.; Nicholas, C.J.; Olsson, R.K.; Shackleton, N.J. & Hall, M.A. (2001): Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs. *Nature*: 413: 481-487.
- Pirrie, D & Marshall, J.D. (1990): High-paleolatitude Late Cretaceous paleotemperatures: new data from James Ross Island, Antarctica. *Geology*, 18: 31-34.
- Pirrie, D.; Doyle, P.; Marshall, J.D. & Ellis, G. (1995): Cool Cretaceous climates: new data from the Albian of Western Australia. *Journ. of the Geol. Soc.*, 152: 739-742.
- Podlaha, O.G.; Mutterlose, J. & Veizer, J. (1998): Preservation of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in belemnite rostra from the Jurassic/Cretaceous successions. *American Journal of Science*, 298: 324-347.
- Poulsen, C.J.; Gendaszek, A.S. & Jacob, R.L. (2003): Did the rifting of the Atlantic Ocean cause the Cretaceous thermal maximum? *Geology*, 31: 115-118.
- Price, G.D. (1999): The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews*, 48: 183-210.
- Ries, J.B. (2004): Effect of ambient Mg/Ca ratio on Mg fractionation in calcareous marine invertebrates: a record of the oceanic Mg/Ca ratio over the Phanerozoic. *Geology*, 32: 981-984.
- Rosenberg, G.D. & Hughes, W.W. (1991): A metabolic model for the determination of shell composition in the bivalve mollusc, *Mytilus edulis*. *Lethaia*, 24: 83-96.
- Ross, D.J. & Skelton, P.W. (1993): Rudist formations of the Cretaceous: a palaeoecological, sedimentological and stratigraphic review. In: Wright, P. (Ed.) *Sedimentology review 1*. Blackwell, London, 73-91.
- Rowley, D.B. (2002): Rate of plate creation and destruction: 180 Ma to present. *GSA Bulletin*, 114: 927-933.

- Sandberg, P.A. (1983): An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy. *Nature*, 305: 19-22.
- Sanders, D.; Kollmann, H. & Wagneich, M. (1997): Sequence development and biotic assemblages on an active continental margin: The Turonian-Campanian of the Northern Calcareous Alps. *Bull. Soc. Géol. France*, 168: 351-372.
- Sanders, D.; Baron-Szabo, R.C. & Pons, J.M. (1999): Short description of the largest Upper Cretaceous coral reef of the Eastern Alps (Theresienstein Formation *nom. nov.*), and a newly recognized coral-rudist buildup (Billroth Formation *nom. nov.*), Salzburg, Austria. *Geol. Paläontol. Mitt. Innsbruck*, 24: 1-16.
- Schouten, S.; Hopmans, E.C.; Pancost, R.D. & Sinninghe Damsté, J.S. (2000): Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97: 14421-14426.
- Schouten, S.; Hopmans, E.C.; Forster, A.; van Breugel, Y.; Kuypers, M.M.M. & Sinninghe Damsté, J.S. (2003): Extremely high sea-surface temperatures at low latitudes during the middle Cretaceous as revealed by archaeal membrane lipids. *Geology*, 31: 1069-1072.
- Schumann, D. (2000): Paleocology of Late Cretaceous rudist settlements in Central Oman. *SEPM Special Publication*, 69: 143-153.
- Sellwood, B.W.; Price, G.D. & Valdes, P.J. (1994): Cooler estimates of Cretaceous temperatures. *Nature*, 370: 453-455.
- Shaviv, N.J. (2002): Cosmic ray diffusion from the galactic spiral arms, iron meteorites and a possible climatic connection? *Physical Review Letters*, 89: 051102.
- Shaviv, N.J. & Veizer, J. (2003): Celestial driver of Phanerozoic climate? *GSA Today*, 13: 4-10.
- Skelton, P.W. (2002): Introduction to the Cretaceous. In: Skelton, P.W. (Ed.), *The Cretaceous World*, Chapters 1-7, The Open University, Milton Keynes, 1-33.
- Spivack, A.J. & Staudigel, H. (1994): Low-temperature alteration of the upper oceanic crust and the alkalinity budget of seawater. *Chemical Geology*, 115: 239-247.
- Stanley, S.M. & Hardie, L.A. (1998): Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 144: 3-19.
- Steuber, T. (1996): Stable isotope sclerochronology of rudist bivalves: Growth rates and Late Cretaceous seasonality. *Geology*, 24: 315-318.

- Steuber, T. (1999): Isotopic and intra-shell variations in low-Mg calcite of rudist bivalves (Mollusca: Hippuritacea) – disequilibrium fractionations and late Cretaceous seasonality. *Int. Journ. of Earth Sci.*, 88: 551-570.
- Steuber, T. (2001): Strontium isotope stratigraphy of Turonian-Campanian Gosau-type rudist formations in the Northern Calcareous and Central Alps (Austria and Germany). *Cretaceous Research*, 22: 429-441.
- Steuber, T. (2002): Plate tectonic control on the evolution of Cretaceous platform-carbonate production. *Geology*, 30: 259-262.
- Steuber, T. (2003): Strontium isotope stratigraphy of Cretaceous hippuritid rudist bivalves: rates of morphological change and heterochronic evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 200: 221-243.
- Steuber, T. Löser, H. (2000): Species richness and abundance patterns of Tethyan Cretaceous rudist bivalves (Mollusca: Hippuritacea) in the central-eastern Mediterranean and Middle East. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 162: 75-104.
- Steuber, T. & Veizer, J. (2002): A Phanerozoic record of plate-tectonic control of seawater chemistry and carbonate sedimentation. *Geology*, 30: 1123-1126.
- Steuber, T.; Yilmaz, C. & Löser, H. (1998): Growth rates of early Campanian rudists in a siliciclastic-calcareous setting (Pontid Mts., North-central Turkey). *Geobios, Mémoire spéciale*, 22: 385-401.
- Steuber, T. & Rauch, M. (2005): Evolution of the Mg/Ca ratio of Cretaceous seawater: implications from the composition of biological low-Mg calcite. *Marine Geology* (im Druck).
- Steuber, T.; Mitchell, S.F.; Buhl, D.; Gunter, G. & Kasper, H.U. (2002): Catastrophic extinction of Caribbean rudist bivalves at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, 30: 999-1002.
- Stoll, H.M. & Schrag, D.P. (1998): Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1107-1118.
- Stoll, H.M.; Schrag, D.P. & Clemens, S.C. (1999): Are seawater Sr/Ca variations preserved in Quaternary foraminifera? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21: 3535-3547.
- Stoll, H.M. & Schrag, D.P. (2000): High-resolution stable isotope records from the Upper Cretaceous rocks of Italy and Spain: Glacial episodes in a greenhouse planet? *GSA Bulletin*, 112: 308-319.

- Stoll, H.M. & Schrag, D.P. (2001): Sr/Ca variations in Cretaceous carbonates: relation to productivity and sealevel changes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 168: 311-336.
- Talbi, El H.; Honnorez, J.; Clauer, N.; Gauthier-Lafaye, F. & Stille, P. (1999): Petrology, isotope geochemistry and chemical budgets of oceanic gabbros-seawater interactions in the Equatorial Atlantic. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 137: 246-266.
- Tislar, J.; Vlahovic, J.; Skelton, P.W.; Korbar, T.; Moro, A.; Velic, I. & Maticec, D. (2002): Upper Albian to Middle Cenomanian facies evolution with extensive rudist production in southern Istria S. 101-109. In: Vlahovic, J. & Korbar, T. (Eds.), *Abstracts and Excursion guidebook*, 152 S. Sixth International Congress on Rudists, Rovinij, Croatia.
- van de Schootbrugge, B.; Föllmi, K.B.; Bulot, L.G. & Burns, S.J. (2000): Palaeoceanographic changes during the early Cretaceous (Valangian-Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 181: 15-31.
- Vander Putten, E.; Dehairs, F.; Keppens, E. & Baeyens W. (2000): High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: environmental and biological controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 997-1011.
- Veizer, J. (1983): Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: Reeder, R.J. (Ed.) *Carbonates: mineralogy and chemistry. Reviews in mineralogy*, 11: 265-299.
- Veizer, J.; Ala, A.; Azmy, K.; Bruckschen, P.; Buhl, D.; Bruhn, F.; Carden, G.A.F.; Diener, A.; Ebner, S.; Godderis, Y.; Jasper, T.; Korte, C.; Pawellek, F.; Podlaha, O.G. & Strauss, H. (1999):  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161: 59-88.
- Veizer, J.; Godderis, Y. & François, L.M. (2000): Evidence for decoupling of atmospheric  $\text{CO}_2$  and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature*, 408: 699-701.
- Voigt, S. & Hilbrecht, H. (1997): Late Cretaceous carbon isotope stratigraphy in Europe: correlation and relations with sea level history and sediment stability. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 134: 39-59.
- Voigt, S. (2000): Cenomanian-Turonian composite  $\delta^{13}\text{C}$  curve for Western and Central Europe: the role of organic and inorganic carbon fluxes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 160: 91-104.
- Wallmann, K. (2001): Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric  $\text{CO}_2$  and climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 3005-3025.

- Wallmann, K. (2004): Impact of atmospheric CO<sub>2</sub> and galactic cosmic radiation on Phanerozoic climate change and the marine δ<sup>18</sup>O record. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5: Q06004, doi:10.1029/2003GC000683.
- Wefer, G & Berger, W.H. (1991): Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Marine Geology*, 100: 207-248.
- Weissert, H.; Lini, A.; Föllmi, K.B. & Kuhn, O. (1998): Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: a possible link? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 137: 189-203.
- Wilkinson, B.H. & Algeo, T.J. (1989): Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling. *American Journal of Science*, 289: 1158-1194.
- Wilson, P.A. & Opdyke, B.N. (1996): Equatorial sea-surface temperatures for the Maastrichtian revealed through remarkable preservation of metastable carbonate. *Geology*, 24: 555-558.
- Wilson, P.A.; Norris, R.D. & Cooper, M.J. (2002): Testing the Cretaceous greenhouse hypothesis using glassy foraminiferal calcite from the Core of the Turonian tropics on Demerara Rise. *Geology*, 30: 607-610.
- Zachos, J.C.; Stott, L.D. & Lohmann, K.C. (1994): Evolution of early Cenozoic marine temperatures. *Paleoceanography*, 9: 353-387.
- Zeebe, R.E. (2001): Seawater pH and isotopic paleotemperatures of Cretaceous oceans. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 170: 49-57.
- Zimmermann, H. (2000): Tertiary seawater chemistry – implications from primary fluid inclusions in marine halite. *American Journal of Science*, 300: 723-767.

## **8. Anhang**

In den folgenden Tabellen sind aufgeführt:

Probenbezeichnung, Gattungsname/Art, Lokalität, Alterstellung, geochemische Daten, in kursiv die geochemischen Daten der Einzelproben, die wegen schlechter Erhaltung verworfen wurden.

**C 581 Plagioptychus**  
**Marchmont Inlier (Jamaika)**  
**66,0 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	1920	1888	96	42	1,09	-3,19
1,50	787	1512	85	16	1,02	-3,14
1,95	886	1555	11	1	1,03	-3,05
2,05	840	1572	5	1	1,02	-3,32
3,05	1566	1948	6	17	1,09	-3,40
3,20	1084	1569	5	1	1,25	-3,48
3,35	1706	1474	6	1	0,91	-4,23
3,75	1242	1624	54	1	1,21	-3,11
3,90	1151	1590	49	1	1,49	-2,94
4,00	964	1541	5	1	1,43	-2,90
MW	1215	1627		MW	1,15	-3,28
Maximum	1920	1948		Maximum	1,49	-2,90
Minimum	840	1474		Minimum	0,91	-4,23
<i>0,10</i>	<i>1855</i>	<i>2009</i>	<i>457</i>	<i>51</i>	<i>0,94</i>	<i>-4,02</i>
<i>0,20</i>	<i>1792</i>	<i>2159</i>	<i>650</i>	<i>54</i>	<i>1,11</i>	<i>-3,10</i>
<i>0,40</i>	<i>1862</i>	<i>2389</i>	<i>996</i>	<i>57</i>	<i>1,11</i>	<i>-2,87</i>
<i>0,60</i>	<i>1542</i>	<i>2096</i>	<i>477</i>	<i>43</i>	<i>1,02</i>	<i>-3,14</i>
<i>0,80</i>	<i>1696</i>	<i>2234</i>	<i>320</i>	<i>44</i>	<i>1,05</i>	<i>-3,04</i>
<i>1,00</i>	<i>1734</i>	<i>2124</i>	<i>570</i>	<i>47</i>	<i>1,07</i>	<i>-2,84</i>
<i>1,15</i>	<i>1515</i>	<i>1941</i>	<i>396</i>	<i>48</i>	<i>0,55</i>	<i>-2,93</i>
<i>1,30</i>	<i>1223</i>	<i>1881</i>	<i>297</i>	<i>27</i>	<i>1,05</i>	<i>-3,02</i>
<i>1,75</i>	<i>1165</i>	<i>1736</i>	<i>258</i>	<i>25</i>	<i>1,09</i>	<i>-3,00</i>
<i>3,50</i>	<i>2975</i>	<i>2081</i>	<i>612</i>	<i>49</i>	<i>1,11</i>	<i>-4,27</i>
<i>3,60</i>	<i>1818</i>	<i>1613</i>	<i>153</i>	<i>6</i>	<i>0,76</i>	<i>-3,47</i>

**HD**  
**Petersberg (Niederlande)**  
**68,0 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	3457	852	91	10	-0,92	-2,49
0,75	3542	536	40	12	1,11	-1,96
0,80	3932	526	73	10	1,37	-1,26
0,90	3823	515	66	9	1,74	-1,89
0,95	3772	521	71	8	1,78	-1,51
1,00	3772	538	76	8	1,50	-1,55
1,05	3731	537	93	8	1,77	-1,71
1,10	3907	607	76	8	1,57	-1,67
MW	3742	579		MW	1,24	-1,75
Maximum	3932	852		Maximum	1,78	-1,26
Minimum	3731	515		Minimum	-0,92	-2,49
<i>0,10</i>	<i>3784</i>	<i>557</i>	<i>294</i>	<i>9</i>	<i>0,60</i>	<i>-1,99</i>
<i>0,15</i>	<i>3398</i>	<i>553</i>	<i>187</i>	<i>11</i>	<i>-0,71</i>	<i>-3,28</i>
<i>0,20</i>	<i>3396</i>	<i>483</i>	<i>176</i>	<i>10</i>	<i>-0,15</i>	<i>-2,57</i>
<i>0,25</i>	<i>3284</i>	<i>490</i>	<i>243</i>	<i>11</i>	<i>-0,32</i>	<i>-2,94</i>
<i>0,30</i>	<i>3561</i>	<i>448</i>	<i>197</i>	<i>10</i>	<i>0,45</i>	<i>-2,22</i>
<i>0,35</i>	<i>3416</i>	<i>486</i>	<i>353</i>	<i>13</i>	<i>0,55</i>	<i>-2,36</i>
<i>0,40</i>	<i>3492</i>	<i>525</i>	<i>167</i>	<i>12</i>	<i>0,79</i>	<i>-2,10</i>
<i>0,45</i>	<i>3381</i>	<i>517</i>	<i>153</i>	<i>11</i>	<i>1,03</i>	<i>-2,27</i>
<i>0,50</i>	<i>3663</i>	<i>539</i>	<i>113</i>	<i>10</i>	<i>1,57</i>	<i>-1,54</i>
<i>0,55</i>	<i>3820</i>	<i>546</i>	<i>136</i>	<i>9</i>	<i>1,42</i>	<i>-1,41</i>
<i>0,60</i>	<i>3620</i>	<i>596</i>	<i>164</i>	<i>8</i>	<i>0,89</i>	<i>-1,91</i>
<i>0,70</i>	<i>3355</i>	<i>562</i>	<i>119</i>	<i>12</i>	<i>0,94</i>	<i>-2,63</i>
<i>0,85</i>	<i>3973</i>	<i>556</i>	<i>156</i>	<i>9</i>	<i>1,15</i>	<i>-1,75</i>

**C 564 Plagioptychus**  
**Jerusalem Mt. Inlier (Jamaika)**  
**69,1 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	966	1620	6	40	0,64	-3,78
0,15	937	1549	6	37	0,56	-3,40
0,30	910	1538	5	22	0,68	-3,35
0,40	792	1468	6	15	0,52	-3,71
0,50	929	1456	22	19	0,70	-3,41
0,80	1079	1481	4	12	0,65	-3,42
1,00	2147	1142	7	206	0,77	-3,02
1,15	1987	1035	7	220	0,96	-3,15
1,30	864	1560	5	9	0,55	-3,63
1,60	1364	1311	10	30	0,11	-3,63
1,90	1410	1442	6	29	0,09	-3,56
2,00	889	1388	6	14	0,40	-3,71
2,10	957	1375	15	20	0,19	-3,53
2,25	842	1307	5	10	0,09	-3,57
2,40	930	1433	14	27	0,29	-3,84
2,55	1039	1529	4	23	0,15	-3,44
2,70	961	1417	9	37	0,51	-3,46
2,80	826	1260	5	18	0,46	-3,36
2,90	856	1376	5	27	0,44	-3,19
3,00	869	1533	5	22	0,29	-3,12
MW	1078	1411		MW	0,45	-3,46
Maximum	2147	1620		Maximum	0,96	-3,02
Minimum	792	1035		Minimum	0,09	-3,84
<i>0,65</i>	<i>1112</i>	<i>1419</i>	<i>496</i>	<i>22</i>		
<i>1,45</i>	<i>2648</i>	<i>930</i>	<i>1922</i>	<i>169</i>		
<i>1,70</i>	<i>3260</i>	<i>831</i>	<i>437</i>	<i>316</i>		
<i>1,80</i>	<i>2518</i>	<i>1061</i>	<i>305</i>	<i>120</i>		

**Dict Dictioptychus**  
**Jebel Rawdah (Oman)**  
**69,1 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
1,55	1283	1262	5	1
1,65	1482	1484	7	1
1,75	1306	1293	6	1
1,85	1199	1373	6	1
1,95	1223	1213	7	1
2,05	1365	1316	6	1
2,15	1200	1215	6	1
2,20	1147	1248	5	1
2,50	1372	1287	5	1
2,60	1312	1303	6	1
2,70	1243	1213	6	1
2,80	1291	1358	6	1
2,90	1278	1278	6	1
3,00	1284	1349	6	1
MW	1244	1281		
Maximum	1482	1531		
Minimum	1039	1074		
<i>0,00</i>	<i>992</i>	<i>1089</i>	<i>23023</i>	<i>266</i>
<i>0,30</i>	<i>1048</i>	<i>971</i>	<i>677</i>	<i>8</i>
<i>0,50</i>	<i>1124</i>	<i>1151</i>	<i>1148</i>	<i>13</i>
<i>0,60</i>	<i>1152</i>	<i>1280</i>	<i>473</i>	<i>6</i>
<i>1,10</i>	<i>1214</i>	<i>1261</i>	<i>345</i>	<i>7</i>
<i>1,25</i>	<i>1058</i>	<i>1175</i>	<i>1386</i>	<i>17</i>
<i>1,35</i>	<i>1073</i>	<i>1127</i>	<i>1114</i>	<i>15</i>
<i>2,30</i>	<i>1231</i>	<i>1384</i>	<i>1871</i>	<i>23</i>
<i>2,40</i>	<i>1229</i>	<i>1211</i>	<i>5441</i>	<i>67</i>

**J 63 Vaccinites sp.****Hekimhan (Türkei)****75,0 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,10	3158	1315	26	130	1,38	-3,43
0,20	3244	1349	5	108	1,39	-3,69
0,30	3573	1362	8	79	1,36	-3,43
0,40	3412	1391	13	68	1,45	-3,31
0,50	3211	1379	15	71	1,38	-3,52
0,60	2990	1452	26	67	1,48	-3,51
0,70	2988	1457	4	45	1,64	-3,07
0,80	2812	1441	31	50	1,57	-3,12
0,90	3400	1463	13	50	1,55	-3,34
1,00	3553	1467	4	37	1,67	-3,05
1,10	3596	1464	4	56	1,67	-3,13
1,30	4045	1465	5	68	1,84	-3,14
1,50	4073	1495	4	63	1,81	-3,68
1,60	3888	1571	4	30	1,94	-3,44
1,70	4405	1559	5	61	1,90	-3,43
1,80	4167	1608	44	41	1,91	-3,57
1,90	3297	1654	75	59	1,99	-3,62
MW	3518	1464		MW	1,64	-3,38
Maximum	4405	1654		Maximum	1,99	-3,05
Minimum	2812	1315		Minimum	1,36	-3,69
<i>0,00</i>	<i>3631</i>	<i>1373</i>	<i>15746</i>	<i>294</i>		
<i>1,40</i>	<i>3287</i>	<i>1222</i>	<i>40</i>	<i>242</i>		
<i>2,10</i>	<i>3843</i>	<i>1037</i>	<i>2763</i>	<i>402</i>		

**B 30 Vaccinites sp.****Beypazari (Türkei)****75,8 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,80	1,33	-2,17
0,90	0,77	-2,29
1,00	0,75	-3,02
1,10	1,94	-1,96
1,25	1,99	-1,81
1,45	1,90	-2,68
1,60	1,76	-3,20
1,70	1,59	-2,91
1,80	1,16	-3,15
1,90	0,44	-2,27
2,00	0,43	-2,05
2,10	-0,21	-1,99
2,20	-0,04	-1,75
2,30	0,56	-1,43
2,45	1,06	-1,82
2,60	0,94	-1,61
2,75	0,75	-1,63
2,90	0,55	-2,08
3,05	1,04	-1,90
3,15	1,23	-1,89
3,30	1,43	-1,40
3,45	1,60	-1,52
3,55	1,26	-1,84
3,65	1,35	-1,59
3,80	0,80	-1,87
3,95	0,30	-2,27
4,10	1,01	-1,66
4,20	0,84	-1,75
4,30	1,29	-1,68
MW	1,07	-2,08
Maximum	1,94	-1,40
Minimum	-0,21	-3,20

**H 594 Vaccinites archiaci**  
**Florina/Edessa (Griechenland)**  
**83,3 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
0,00	4366	1024	3257	106
0,15	4946	1256	82	19
0,30	5102	1245	70	9
0,40	5112	1332	4	18
0,50	4022	1339	60	129
0,70	4582	1147	4	13
0,85	4953	1284	21	22
0,95	4389	1395	52	33
1,10	4484	1079	103	52
1,20	4534	1215	43	29
1,30	4422	1270	58	36
1,40	4058	1341	73	45
1,60	4689	1339	42	30
1,75	4162	1293	93	35
1,85	4847	1076	42	23
1,95	4523	1066	38	21
2,05	4494	1287	42	24
2,15	4410	1389	67	38
2,60	4656	775	95	46
2,75	4799	858	84	35
3,30	4553	872	5	15
3,40	4530	1025	5	12
3,50	3875	1072	4	12
3,60	4684	1251	95	17
3,75	4655	1264	70	24
3,85	5013	1302	22	20
4,95	5299	1306	28	21
5,05	5229	1238	227	35
5,15	4916	1096	976	82
5,30	4966	1232	87	23
5,40	4942	1266	4	10
5,50	5061	1245	5	8
5,65	4951	1409	13	11
5,75	5155	1699	48	14
5,85	5430	1350	9	34
5,95	4397	1168	17	179
6,20	4924	1175	6	25
6,35	4916	1174	6	18
6,45	5274	1259	6	20
6,60	5439	1318	5	32
6,75	4773	1573	102	43
7,00	4313	1223	74	86
7,10	4742	1212	5	20
7,25	4407	1310	7	15
7,35	4798	1492	23	29

## GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<i>7,45</i>	<i>5005</i>	<i>1375</i>	<i>15</i>	<i>30</i>
<i>7,55</i>	<i>4355</i>	<i>1191</i>	<i>61</i>	<i>140</i>
<i>7,70</i>	<i>4504</i>	<i>1259</i>	<i>24</i>	<i>22</i>
<i>7,80</i>	<i>4324</i>	<i>1310</i>	<i>486</i>	<i>15</i>
<i>7,90</i>	<i>4356</i>	<i>1278</i>	<i>17</i>	<i>11</i>
<i>8,00</i>	<i>4660</i>	<i>1329</i>	<i>5</i>	<i>10</i>
<i>8,15</i>	<i>5065</i>	<i>1354</i>	<i>5</i>	<i>16</i>
<i>8,40</i>	<i>5086</i>	<i>1730</i>	<i>36</i>	<i>35</i>

**H 705 Vaccinites cf. oppeli**  
**Traunwandalm (Österreich)**  
**84,8 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,75	1148	1261	73	7	1,91	-3,37
1,20	1511	1410	80	5	1,48	-3,74
1,30	1432	1438	74	5	1,57	-3,90
1,55	1391	1366	91	5	1,69	-4,27
1,95	1388	1210	98	4	1,95	-3,73
2,10	1243	1217	64	3	1,89	-3,54
2,20	1034	1239	40	2	2,07	-3,28
2,30	940	1222	47	2	2,20	-3,19
2,55	971	1213	29	1	2,13	-3,05
2,75	997	1215	74	4	1,94	-3,02
2,85	980	1241	79	6	1,94	-3,47
3,10	1059	1221	46	5	1,95	-3,73
3,25	1034	1265	36	8	2,03	-3,65
3,35	1249	1326	10	4	1,86	-4,40
3,45	1100	1256	45	6	1,91	-4,19
3,60	1090	1298	71	6	1,85	-4,26
3,75	1130	1289	36	4	1,82	-4,29
4,10	1061	1304	42	5	1,89	-4,14
4,25	1085	1284	53	7	1,65	-4,29
4,35	1102	1264	70	8	1,89	-3,81
4,50	1177	1263	92	12	1,96	-3,53
4,60	1089	1309	47	8	1,94	-3,41
5,10	920	1256	23	6	1,96	-3,55
5,20	1045	1284	80	13	1,87	-3,56
5,30	947	1295	47	8	1,84	-3,52
5,40	1041	1283	58	10	1,79	-3,60
5,50	1069	1268	67	10	1,78	-3,61
5,65	1274	1293	64	9	1,79	-3,65
5,85	1472	1349	49	7	1,58	-4,48
6,10	1278	1257	39	7	1,85	-4,03
6,30	1262	1209	42	5	1,95	-3,74
6,45	1037	1256	16	3	2,08	-3,23
MW	1511	1438		MW	2,24	-2,73
Maximum	901	1193		Maximum	1,48	-4,48
Minimum	1132	1271		Minimum	1,88	-3,67
2,45	801	1198	8	1	2,23	-2,97

**H 708 a Vaccinites cf. oppeli****Traunwandalm (Österreich)****84,8 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	893	1145	4	1	2,10	-3,33
0,20	873	1155	25	5	1,84	-3,05
0,30	757	1196	5	1	1,88	-2,62
0,45	771	1222	5	1	1,92	-2,56
0,55	807	1276	8	1	1,75	-3,07
0,70	876	1269	3	2	1,95	-3,01
0,80	892	1268	4	2	1,93	-2,94
0,90	859	1225	57	8	2,27	-2,63
1,05	905	1247	7	4	1,86	-3,09
1,25	956	1265	40	5	1,87	-3,08
1,40	955	1259	11	3	2,07	-3,01
1,50	971	1235	12	6	1,84	-3,91
1,70	1171	1257	25	6	1,76	-4,07
1,95	1133	1304	55	7	1,77	-4,19
2,05	1003	1288	3	4	1,76	-4,32
2,10	1050	1301	5	4	1,84	-4,03
2,15	1016	1259	4	4	1,83	-4,02
2,30	1074	1317	4	4	1,97	-3,70
2,35	1254	1310	4	4	1,70	-4,16
2,45	1142	1290	5	4	1,67	-4,30
2,55	1128	1306	4	4	1,64	-4,28
2,65	1070	1241	19	8	1,57	-3,95
2,85	1021	1256	4	4	1,72	-3,81
2,95	985	1190	4	4	1,65	-3,70
MW	982	1253		MW	1,84	-3,53
Maximum	1254	1317		Maximum	2,27	-2,62
Minimum	757	1145		Minimum	1,57	-4,32

**H 708 b Vaccinites cf. oppeli****Traunwandalm (Österreich)****84,8 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	1413	1247	4	9	1,66	-3,85
0,15	1147	1212	45	6	1,93	-3,11
0,60	959	1274	9	5	1,88	-2,83
0,75	1042	1280	64	13	1,97	-2,94
0,90	960	1253	4	5	1,81	-2,98
1,05	1111	1323	19	5	1,74	-3,20
1,15	1129	1303	10	5	1,89	-3,20
1,60	1397	1325	99	13	1,71	-3,31
1,85	1300	1313	88	9	1,56	-3,79
2,30	1041	1161	3	5	1,69	-3,71
2,40	1260	1340	15	7	1,79	-3,79
2,55	1312	1358	17	6	1,75	-3,89
MW	1173	1282		MW	1,78	-3,38
Maximum	1413	1358		Maximum	1,97	-2,94
Minimum	959	1161		Minimum	1,56	-3,89

**H 612 Vaccinites cornuvaccinum****Antiniza (Griechenland)****86,7 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,15	2558	1144	88	10	2,07	-3,37
0,25	2117	1178	128	13	1,91	-4,36
0,35	1812	1198	80	8	1,86	-3,68
0,50	2623	1208	75	5	2,03	-3,12
0,65	2674	1241	67	8	2,06	-3,67
0,75	2624	1253	85	9	1,93	-3,90
0,85	2426	1322	53	6	2,02	-4,11
1,00	2256	1166	93	10	1,74	-3,82
1,10	2472	1232	67	8	2,41	-3,36
1,30	2171	1240	133	20	2,17	-4,22
1,45	2074	1213	128	14	1,92	-4,52
1,60	1845	1244	47	4	1,87	-3,80
1,95	2072	1254	54	7	2,02	-3,63
2,05	2153	1228	54	7	2,23	-3,20
2,30	2681	1324	94	11	1,97	-4,46
2,40	2485	1331	90	10	1,96	-4,45
2,50	2327	1248	68	8	2,09	-3,30
3,20	2466	1282	54	5	2,15	-3,53
3,50	3127	1289	116	12	2,03	-4,34
3,60	2629	1236	124	19	1,97	-4,09
3,70	2465	1302	60	3	1,91	-3,07
3,80	2980	1205	136	13	2,16	-4,08
3,90	2970	1230	115	10	2,30	-3,46
4,00	3207	1379	106	7	2,23	-3,75
4,10	2914	1264	103	9	1,88	-4,02
4,40	2662	1321	62	4	1,73	-3,91
4,50	3210	1368	29	2	2,16	-3,26
4,70	2442	1232	23	1	1,75	-3,42
4,85	3364	1299	118	6	1,98	-4,06
4,95	2204	1227	127	5	1,73	-3,68
5,10	2178	1274	76	2	1,79	-3,36
5,50	2258	1287	93	2	1,81	-3,73
5,60	2982	1286	100	5	1,98	-3,82
5,90	2816	1237	112	2	1,69	-4,23
6,10	2235	1241	75	2	1,91	-3,55
6,25	2426	1347	83	2	1,73	-4,22
6,40	2770	1433	90	2	1,84	-4,47
8,55	3702	1264	149	9	2,38	-3,94
9,00	3401	1463	129	4	2,33	-4,02
9,10	2946	1337	113	2	2,27	-3,42
9,30	1950	1270	87	1	2,28	-3,10
9,50	2716	1427	85	1	2,12	-4,10
9,90	3116	1307	122	3	2,26	-3,85
10,00	2973	1342	85	1	2,15	-3,36
10,20	3459	1342	111	2	2,27	-3,71

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
10,30	2749	1327	83	1	2,11	-3,51
10,50	2341	1280	109	1	1,72	-3,76
10,75	3303	1349	101	2	2,32	-3,57
10,90	3076	1269	110	3	2,35	-3,35
MW	2641	1280		MW	2,03	-3,77
Maximum	4442	1463		Maximum	2,41	-3,07
Minimum	1812	1144		Minimum	1,26	-4,84
<i>5,25</i>	<i>1948</i>	<i>1352</i>	<i>82</i>	<i>2</i>	<i>1,26</i>	<i>-4,49</i>
<i>5,35</i>	<i>1841</i>	<i>1342</i>	<i>84</i>	<i>2</i>	<i>1,56</i>	<i>-4,84</i>
<i>10,40</i>	<i>2973</i>	<i>1325</i>	<i>139</i>	<i>3</i>	<i>1,64</i>	<i>-4,62</i>

**H 553 Vaccinites cornuvaccinum****Keratovouna (Griechenland)****88,2 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	1569	1262	5	17	2,00	-4,97
0,20	1643	1225	9	13	2,05	-4,74
0,40	1374	1277	4	9	1,77	-4,57
0,55	1347	1173	4	6	1,63	-4,18
0,70	1065	1128	5	5	2,04	-3,87
0,85	1132	1125	7	12	2,30	-3,71
1,00	1019	1106	44	14	2,36	-3,95
1,20	1226	1207	51	14	2,28	-4,18
1,40	1562	1275	5	9	2,12	-4,59
1,60	1696	1295	4	8	2,13	-4,80
1,80	1284	1256	4	11	1,62	-4,54
2,20	1127	1139	10	12	2,12	-3,97
2,40	1069	1101	5	11	2,18	-3,47
2,70	1450	1234	4	7	2,23	-3,80
2,80	1564	1240	4	10	2,31	-5,02
2,95	1919	1289	5	12	2,14	-5,03
3,05	1730	1240	31	15	1,76	-4,86
3,20	1609	1239	4	7	1,89	-5,02
3,35	1622	1165	5	9	1,54	-4,26
3,45	1289	1120	22	10	2,10	-3,79
3,55	1205	1192	44	13	2,14	-3,80
3,80	1355	1249	27	10	2,34	-3,92
4,25	1474	1157	4	5	2,37	-4,08
4,40	1916	1208	4	4	2,74	-4,47
4,55	2020	1228	4	7	2,53	-4,61
4,70	1735	1228	3	8	2,19	-4,89
4,80	1649	1237	3	8	2,35	-4,44
4,90	1443	1149	4	5	2,23	-4,11
5,15	1313	1161	4	3	2,35	-3,94
5,30	1486	1125	4	7	2,52	-3,92
6,60	1389	1166	4	11	2,40	-3,87
6,70	1258	1163	5	4	2,24	-3,50
6,80	1219	1134	4	4	2,53	-3,15
6,90	1846	1167	4	7	2,61	-3,52
7,00	2088	1237	39	12	2,68	-4,33
7,10	1683	1198	20	11	2,37	-4,20
7,20	1668	1121	4	7	2,14	-4,26
7,30	1915	1268	5	8	2,34	-4,69
7,40	2444	1218	5	6	2,26	-4,21
7,60	1389	1115	4	2	2,29	-3,63
7,80	1048	1134	4	2	2,41	-3,21
8,00	1091	1123	5	5	2,12	-3,74
8,15	1169	1210	4	7	2,47	-3,22
8,35	1510	1295	4	4	2,40	-3,60
8,55	1369	1306	6	3	1,80	-4,86

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
8,75	1632	1360	5	3	1,83	-4,68
8,90	1527	1306	5	6	2,02	-4,28
9,00	1808	1414	5	3	1,85	-4,83
9,10	2147	1329	6	9	2,00	-4,87
9,20	1728	1177	6	9	1,94	-3,51
9,95	1207	1125	4	2	2,30	-2,81
10,10	1182	1193	5	3	2,28	-3,10
10,35	1193	1297	4	2	2,26	-3,38
10,45	1232	1386	4	4	2,24	-3,61
10,65	1354	1399	6	1	2,11	-3,98
10,85	1415	1406	3	2	2,07	-4,11
10,95	1454	1414	5	3	2,14	-4,28
11,10	1849	1336	4	7	2,20	-4,22
11,25	1809	1333	4	9	2,12	-4,66
11,55	1687	1197	3	4	1,95	-4,02
11,80	1256	1129	4	2	2,13	-3,21
11,95	1137	1170	4	1	2,13	-3,18
12,10	1403	1182	7	1	2,43	-3,39
12,20	1960	1257	5	5	2,45	-3,73
12,35	1541	1269	5	4	2,16	-4,18
12,65	2000	1296	5	3	2,41	-4,71
12,75	1990	1309	5	6	2,21	-4,31
13,00	1915	1219	5	3	2,20	-4,05
13,10	1628	1178	3	6	2,38	-3,46
13,25	1157	1147	4	2	2,48	-3,19
13,35	1462	1195	3	3	2,48	-3,53
13,85	2007	1316	3	7	2,18	-4,79
13,95	2396	1260	30	13	2,28	-4,37
14,20	1888	1183	7	9	2,22	-3,87
14,40	1655	1191	4	4	2,62	-3,88
MW	1541	1225		MW	2,21	-4,08
Maximum	2396	1414		Maximum	2,74	-2,81
Minimum	1019	1101		Minimum	1,63	-5,03

**H 544 Vaccinites vredenburgi****Paleokastron (Griechenland)****88,7 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
0,10	4845	662	5	291
0,20	4543	614	4	278
0,30	4559	613	3	270
0,40	4275	579	3	349
0,50	4209	543	3	327
0,60	4460	620	5	404
0,70	4320	608	3	354
0,80	4239	596	4	267
0,90	4400	599	4	286
1,00	4641	580	4	310
1,10	4877	610	4	361
1,20	4271	568	4	255
1,30	4463	621	5	134
1,40	4561	613	4	237
1,50	4313	577	5	271
1,60	4530	620	4	176
1,70	4498	616	3	174
1,80	5026	670	4	323
1,90	4953	668	4	245
2,00	4417	607	4	336
2,10	4338	647	4	176
2,20	4672	655	4	200
2,30	4868	672	4	194
2,40	4871	710	5	159
2,50	4936	694	5	204
2,60	4887	651	4	253
2,80	4511	599	3	326
2,90	4433	586	5	364
3,00	4478	592	4	191
3,10	4751	601	5	216
3,20	5099	625	4	261
3,30	5119	635	3	415
3,40	4851	614	4	245
3,50	4085	539	4	394
3,60	3728	582	3	341
3,70	4042	696	4	158
3,80	4472	703	4	237
3,90	5085	833	3	322
4,00	5138	844	3	279

**H 691 Vaccinites inaequicostatus**  
**Theresienstein, Strobel (Österreich)**

**88,7 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,15	1217	1064	4	4	1,73	-3,65
0,20	1244	1062	13	3	1,59	-3,85
0,25	1482	1047	4	2	1,30	-4,16
0,30	1992	981	6	9	1,23	-4,09
0,35	2430	897	43	24	1,41	-3,66
0,45	1980	840	18	13	1,03	-3,50
0,50	1756	995	5	5	0,95	-3,82
0,55	1719	1093	6	6	1,36	-3,59
0,60	1405	1149	5	3	1,17	-3,65
0,65	1329	1101	6	5	1,33	-3,69
0,70	1428	1004	6	4	1,45	-4,61
0,75	1458	1089	5	1	1,47	-4,94
0,80	1289	1130	5	1	1,42	-4,96
0,85	1394	1258	101	1	1,22	-4,09
0,90	1268	1326	5	1	0,75	-4,65
0,95	1224	1279	6	1	1,27	-4,24
1,00	1210	1302	6	1	1,22	-4,03
1,05	1406	1328	5	1	1,38	-4,01
1,10	1229	1301	5	1	1,34	-4,10
1,15	1262	1333	6	1	1,34	-4,25
1,20	1161	1301	6	1	1,27	-3,98
1,25	1549	1315	6	1	1,41	-4,07
1,30	1664	1431	6	1	1,44	-4,01
1,35	1629	1361	103	4	1,35	-4,24
1,40	2318	1299	11	14	1,35	-4,74
1,50	1919	1175	6	1	1,35	-4,66
1,55	1550	1309	5	1	1,37	-4,81
1,65	1342	1354	5	1	1,60	-4,63
1,70	1318	1378	5	1	1,47	-4,58
1,75	1367	1381	4	1	1,47	-4,76
1,90	1305	1384	4	1	0,89	-3,88
1,95	1317	1295	5	1	0,88	-4,02
2,00	1253	1421	6	1	1,23	-3,79
2,05	1718	1453	6	1	1,17	-4,29
2,10	1436	1276	6	1	1,43	-4,17
2,15	1436	1332	4	1	1,35	-4,18
2,20	1399	1404	5	1	1,17	-4,12
2,25	1472	1453	6	1	1,09	-3,89
2,30	1542	1337	5	1	1,23	-4,08
2,35	1827	1317	6	12	1,27	-4,14
2,40	2334	1307	6	1	1,20	-4,37
2,45	2332	1264	82	12	1,16	-4,47
2,50	2199	1081	98	21	1,06	-4,20
2,55	1801	1219	6	1	0,89	-4,66
2,60	1436	1290	5	1	0,97	-4,88

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
2,65	1400	1331	56	1	0,70	-4,09
2,70	1260	1250	6	1	0,45	-4,40
2,75	1247	1326	5	1	1,03	-3,78
2,80	1259	1364	5	1	1,02	-3,82
2,85	1182	1337	6	1	1,16	-4,04
2,90	1152	1442	5	1	1,23	-4,14
2,95	1161	1424	5	1	1,15	-4,10
3,00	1185	1406	6	1	1,19	-4,12
3,05	1248	1433	5	1	1,16	-4,52
3,10	1181	1313	6	1	1,45	-4,63
MW	1502	1261		MW	1,23	-4,20
Maximum	2430	1453		Maximum	1,73	-3,50
Minimum	1152	840		Minimum	0,45	-5,00
<i>0,05</i>					<i>1,74</i>	<i>-3,54</i>
<i>0,10</i>					<i>1,48</i>	<i>-3,79</i>
<i>0,40</i>	<i>2831</i>	<i>865</i>	<i>118</i>	<i>35</i>	<i>0,99</i>	<i>-3,21</i>
<i>1,45</i>	<i>2738</i>	<i>1042</i>	<i>155</i>	<i>42</i>	<i>1,43</i>	<i>-4,51</i>
<i>1,85</i>	<i>1302</i>	<i>1384</i>	<i>439</i>	<i>1</i>	<i>1,27</i>	<i>-4,71</i>
<i>3,15</i>					<i>1,47</i>	<i>-4,61</i>

**A 1 Hippurites resectus**  
**Brandenberg, Atzlgraben (Österreich)**  
**88,9 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	4779	1185	10	8	1,91	-4,15
0,15	4626	1039	11	2	1,57	-4,40
0,25	4472	932	87	17	1,55	-4,39
0,65	4029	1368	6	16	1,67	-4,86
0,80	4237	1532	6	15	1,73	-4,54
0,90	3968	1424	81	17	1,54	-4,68
1,00	4447	1528	6	20	1,51	-4,88
1,25	4693	1235	5	21	1,32	-5,26
1,35	4693	1278	5	16	1,35	-5,21
1,45	4843	1346	5	17	1,25	-5,14
2,00	4800	1212	6	13	1,30	-5,26
2,10	4943	1230	5	11	1,22	-5,08
2,20	4916	1226	4	10	1,31	-5,05
2,80	4073	1091	22	13	1,18	-4,92
MW	4537	1259		MW	1,46	-4,85
Maximum	4943	1532		Maximum	1,91	-4,15
Minimum	3968	932		Minimum	1,18	-5,26
<i>1,10</i>	<i>4294</i>	<i>1326</i>	<i>354</i>	<i>23</i>		
<i>2,30</i>	<i>5350</i>	<i>1405</i>	<i>458</i>	<i>45</i>		
<i>2,40</i>	<i>5366</i>	<i>1391</i>	<i>419</i>	<i>26</i>		
<i>2,50</i>	<i>5650</i>	<i>1476</i>	<i>918</i>	<i>48</i>		
<i>2,60</i>	<i>5449</i>	<i>1539</i>	<i>332</i>	<i>39</i>		
<i>2,70</i>	<i>5788</i>	<i>1549</i>	<i>1200</i>	<i>97</i>		

**A 2 Hippurites resectus**  
**Brandenberg, Atzlgraben (Österreich)**

**88,9 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>δ<sup>13</sup>C ‰ (PDB)</b>	<b>δ<sup>18</sup>O ‰ (PDB)</b>
0,00	4307	1735	28	18	2,92	-4,29
0,35	4154	1720	19	18	2,44	-3,04
0,40	4030	1469	98	14	2,20	-2,46
0,70	4490	1811	36	24	2,20	-2,85
0,80	4915	2070	138	22	2,69	-3,06
0,85	5121	2074	120	56	2,64	-3,51
0,90	5445	2175	59	61	2,59	-3,46
1,40	4209	1864	32	25	3,02	-3,07
MW	4584	1865		MW	2,59	-3,22
Maximum	5445	2175		Maximum	3,02	-2,46
Minimum	4030	1469		Minimum	2,20	-4,29
<i>0,10</i>	<i>4062</i>	<i>1637</i>	<i>175</i>	<i>16</i>		
<i>0,20</i>	<i>4069</i>	<i>1750</i>	<i>5</i>	<i>1541</i>		
<i>0,30</i>	<i>4177</i>	<i>1826</i>	<i>27</i>	<i>1437</i>		
<i>0,50</i>	<i>4259</i>	<i>1502</i>	<i>170</i>	<i>17</i>		
<i>0,60</i>	<i>4237</i>	<i>1552</i>	<i>157</i>	<i>16</i>		
<i>1,05</i>	<i>4749</i>	<i>2084</i>	<i>1286</i>	<i>23</i>		
<i>1,15</i>	<i>4917</i>	<i>2121</i>	<i>870</i>	<i>32</i>		
<i>1,25</i>	<i>4898</i>	<i>2108</i>	<i>1200</i>	<i>24</i>		
<i>1,35</i>	<i>4413</i>	<i>1927</i>	<i>6</i>	<i>1406</i>		

**AG 3 Vaccinites inaequicostatus**  
**Brandenberg, Atzlgraben (Österreich)**

**88,9 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	3566	1121	40	20	1,84	-4,02
0,10	3485	1192	193	17	1,77	-4,07
0,30	3446	1188	14	10	1,39	-3,84
0,40	2745	1254	31	6	1,60	-3,76
0,50	2927	1236	127	9	1,83	-3,43
0,60	2407	1238	46	9	1,62	-3,65
0,70	2401	1246	4	5	1,68	-3,65
0,80	2425	1267	5	4	1,76	-3,23
0,90	2415	1223	4	4	1,80	-3,30
0,95	1884	1325	5	3	1,52	-4,04
1,05	1940	1347	6	3	1,58	-4,04
1,15	2412	1241	140	14	1,69	-4,05
1,25	2839	1293	5	3	1,72	-4,13
1,35	3063	1169	154	26	1,82	-4,27
1,55	3233	1245	5	5	1,77	-4,36
1,65	2841	1256	77	7	1,81	-4,15
1,75	3439	1289	9	5	1,75	-4,27
1,90	3032	1336	5	3	2,10	-4,53
2,00	3420	1346	5	4	2,20	-4,59
2,10	3090	1360	3	10	2,07	-4,78
2,30	3903	1389	4	4	2,09	-4,56
2,40	3015	1324	5	4	2,05	-4,70
2,50	2624	1356	4	2	2,18	-4,60
2,60	2658	1351	4	5	2,28	-4,52
2,70	3330	1291	4	5	2,16	-4,63
2,80	3185	1292	17	3	2,11	-4,47
2,90	3276	1261	5	2	2,00	-4,54
3,00	3212	1318	6	4	1,91	-4,49
3,10	3775	1174	22	6	1,37	-4,73
3,20	3163	1188	17	5	0,84	-4,43
3,30	2208	1203	4	3	1,43	-3,86
3,40	2158	1218	4	4	1,47	-3,94
3,50	2126	1193	4	4	1,50	-3,81
3,60	2015	1290	4	3	1,59	-4,29
3,70	2120	1268	5	4	1,67	-4,22
3,80	2659	1301	5	2	1,90	-4,30
3,90	2910	1293	5	2	2,06	-4,18
4,00	3566	1219	129	19	1,92	-4,35
4,10	4408	1192	115	22	1,95	-4,38
4,20	3892	1223	113	14	2,13	-4,21
4,30	4530	1207	5	12	1,85	-4,61
4,45	4239	1142	6	11	1,86	-4,15
4,55	4194	1322	21	7	2,25	-4,51
4,65	3610	1290	5	2	2,05	-4,43
4,75	4078	1242	5	2	1,23	-4,28

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
4,85	3795	1127	37	6	0,83	-4,77
4,95	3582	1151	32	6	0,84	-5,06
5,05	3161	1192	37	4	1,38	-4,49
5,15	3492	1190	26	5	1,62	-4,38
5,25	4502	1242	5	8	1,38	-4,68
5,35	4719	1267	5	5	1,59	-4,84
5,50	4846	1218	5	13	1,75	-4,05
5,55	4789	1305	4	3	1,79	-4,36
5,70	4691	1300	5	5	1,89	-4,37
5,85	2851	1302	4	1	2,09	-4,02
MW	3242	1255		MW	1,75	-4,26
Maximum	4846	1389		Maximum	2,28	-3,23
Minimum	1884	1121		Minimum	0,83	-5,06
<i>0,20</i>	<i>3747</i>	<i>1146</i>	<i>616</i>	<i>21</i>		
<i>2,20</i>	<i>4596</i>	<i>1189</i>	<i>465</i>	<i>43</i>		

**Poly 1 Polyconites operculatus****Ile Madame (Frankreich)****95,4 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	992	1144	67	1	2,55	-3,28
0,20	902	1228	31	1	2,63	-3,63
0,60	1459	1189	40	1	2,42	-3,87
0,70	1552	1251	9	1	2,27	-4,07
1,20	1524	1122	10	1	2,35	-3,79
1,35	1206	1177	4	1	2,17	-3,44
1,45	1144	1140	4	1	2,32	-3,15
1,60	764	1082	4	1	2,54	-2,04
1,80	831	1053	4	1	2,42	-3,00
1,95	617	1083	5	1	2,48	-3,86
2,15	623	1039	4	1	2,21	-4,35
2,25	862	1199	4	1	2,09	-3,49
2,40	723	885	4	1	2,55	-1,85
2,50	1442	1251	4	1	2,42	-2,11
2,65	1691	1122	4	1	2,48	-2,08
2,75	1084	1061	3	1	2,31	-3,29
2,90	830	1071	4	1	2,35	-2,40
3,05	755	1099	5	1	2,45	-2,20
3,15	563	915	4	1	2,54	-1,99
MW	1030	1111			2,40	-3,05
Maximum	1691	1251			2,63	-1,85
Minimum	563	885			2,09	-4,35

**Poly 2 Polyconites operculatus****Ile Madame (Frankreich)****95,5 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	899	1077	5	1	2,65	-3,35
0,15	778	1225	5	1	2,42	-3,13
0,30	797	915	4	1	2,43	-2,78
0,45	944	1096	4	1	2,10	-2,50
0,60	1311	1131	3	1	1,84	-3,40
0,75	1182	951	4	1	2,08	-3,43
0,90	1619	936	79	1	2,39	-3,51
1,05	1736	1207	4	1	2,28	-3,91
1,20	2027	1102	8	1	2,34	-4,32
1,35	1707	1159	49	1	2,83	-4,04
1,50	1367	1091	5	1	2,87	-3,38
1,65	881	1270	3	1	2,85	-3,12
1,80	860	1237	4	1	2,55	-2,90
1,95	701	1177	4	1	2,83	-2,58
2,10	638	1179	5	1	2,85	-2,29
2,25	697	1047	4	1	2,88	-2,16
2,40	816	951	5	1	2,70	-2,18
MW	1115	1103		MW	2,52	-3,12
Maximum	2027	1270		Maximum	2,88	-2,16
Minimum	638	915		Minimum	1,84	-4,32

## CR 2 Polyconites operculatus

## Vinkuran/Pula (Kroatien)

97,5 Ma

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,40	1088	1355	4	68	2,28	-4,52
0,50	1050	1429	4	72	2,42	-4,21
0,60	1060	1420	188	2	2,03	-4,97
0,80	1051	1440	122	68	2,21	-4,31
0,90	1212	1438	178	2	2,14	-4,16
1,00	1109	1453	117	65	2,28	-3,72
1,10	975	1398	156	77	2,26	-3,92
1,40	942	1376	4	67	2,21	-3,90
1,50	834	1342	4	65	2,30	-3,94
1,80	1234	1292	5	77	1,98	-3,67
2,00	897	1264	152	61	2,16	-3,24
2,15	814	1336	4	71	2,25	-3,17
2,25	845	1350	5	80	2,15	-3,21
2,35	837	1301	24	3	2,20	-2,96
2,45	775	1240	4	61	2,31	-3,10
2,55	853	1331	5	81	2,33	-3,19
2,65	922	1362	4	73	2,19	-3,28
2,75	966	1370	4	67	2,01	-3,23
2,85	939	1402	5	79	2,08	-2,97
2,95	914	1383	5	76	1,97	-3,25
3,05	910	1359	5	78	2,27	-2,86
3,40	1070	1347	4	73	2,03	-3,19
3,50	895	1324	5	88	1,98	-2,97
3,60	952	1364	4	70	2,00	-3,01
3,70	939	1361	5	81	1,96	-3,12
3,80	903	1349	4	73	2,08	-2,98
3,90	974	1270	53	68	1,92	-3,08
MW	961	1358		MW	2,15	-3,49
Maximum	1212	1453		Maximum	2,42	-2,86
Minimum	775	1240		Minimum	1,82	-4,97
<i>0,00</i>	<i>1157</i>	<i>1384</i>	<i>1483</i>	<i>21</i>	<i>2,34</i>	<i>-4,71</i>
<i>0,10</i>	<i>1102</i>	<i>1404</i>	<i>694</i>	<i>889</i>	<i>2,32</i>	<i>-4,30</i>
<i>0,25</i>	<i>1225</i>	<i>1317</i>	<i>511</i>	<i>800</i>	<i>2,23</i>	<i>-4,69</i>
<i>0,70</i>	<i>1044</i>	<i>1413</i>	<i>231</i>	<i>2</i>	<i>2,28</i>	<i>-4,24</i>
<i>1,20</i>	<i>921</i>	<i>1405</i>	<i>483</i>	<i>5</i>	<i>2,29</i>	<i>-3,74</i>
<i>1,60</i>	<i>1176</i>	<i>1242</i>	<i>218</i>	<i>2</i>	<i>2,16</i>	<i>-3,90</i>
<i>1,90</i>	<i>801</i>	<i>1336</i>	<i>254</i>	<i>3</i>	<i>2,17</i>	<i>-3,18</i>
<i>3,15</i>	<i>870</i>	<i>1346</i>	<i>186</i>	<i>69</i>	<i>1,95</i>	<i>-3,01</i>
<i>3,30</i>	<i>872</i>	<i>1345</i>	<i>1069</i>	<i>59</i>	<i>1,98</i>	<i>-3,30</i>

**CR 4 Polyconites operculatus****Vinkuran/Pula (Kroatien)****97,5 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	772	1215	5	1	1,52	-4,61
0,10	894	1252	5	1	1,61	-4,45
0,20	869	1226	5	1	1,81	-4,66
0,30	908	1233	4	1	1,89	-4,79
0,45	822	1136	4	1	2,16	-4,49
0,55	901	1169	6	1	2,10	-4,58
0,65	830	1243	6	1	2,06	-4,70
0,80	895	1239	5	1	2,16	-4,45
1,00	860	1220	4	1	2,24	-4,52
1,10	839	1227	4	1	2,39	-4,31
1,20	1018	1236	3	1	2,28	-4,17
1,30	943	1238	5	1	2,14	-4,53
1,40	898	1209	5	1	2,27	-4,40
1,60	985	1189	5	1	2,41	-4,34
1,85	1058	1218	5	1	2,43	-4,48
2,00	1150	1230	5	1	2,42	-4,15
MW	915	1217		MW	2,12	-4,48
Maximum	1150	1252		Maximum	2,43	-4,15
Minimum	772	1136		Minimum	1,52	-4,79

**CR 5 Polyconites operculatus****Vinkuran/Pula (Kroatien)****97,5 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	845	1421	4	1	1,62	-3,05
0,10	859	1310	5	1	1,67	-3,02
0,20	874	1307	5	5	1,85	-2,77
0,30	842	1305	5	14	1,20	-4,24
0,40	885	1293	5	1	1,78	-2,51
0,50	756	1234	4	16	1,78	-2,32
0,65	911	1267	5	1	1,40	-3,55
0,75	879	1227	6	1	1,39	-2,48
0,85	834	1218	4	1	1,47	-2,55
0,95	988	1142	5	1	2,41	-2,17
1,10	969	1161	5	1	1,83	-2,79
1,20	949	1179	5	1	1,66	-2,99
1,30	1036	1198	5	1	1,78	-2,92
1,40	839	1189	5	1	1,63	-2,90
1,50	961	1238	3	7	1,85	-2,34
1,60	931	1212	4	1	1,23	-4,19
1,70	805	1240	4	1	1,71	-2,99
1,80	883	1258	5	1	1,76	-2,74
1,90	870	1212	4	1	1,76	-3,04
2,00	871	1254	3	1	1,86	-2,74
2,10	978	1187	55	3	1,79	-3,07
2,20	913	1139	4	1	1,77	-2,84
2,30	899	1205	4	1	1,67	-3,49
2,40	1079	1156	31	4	1,59	-3,14
2,55	891	1193	5	1	1,82	-3,21
2,65	899	1216	5	1	1,56	-3,45
2,75	858	1265	5	17	1,63	-3,28
2,85	1000	1347	4	1	1,76	-3,34
3,00	1014	1319	4	3	1,85	-3,47
MW	907	1238		MW	1,69	-3,02
Maximum	1079	1421		Maximum	2,41	-2,17
Minimum	756	1139		Minimum	1,20	-4,24

**C 740 Pseudotoucasia****San Vicente (Spanien)****106,0 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
1,60	2282	1279	16	3	2,15	-4,90
3,45	2456	1224	93	6	2,09	-4,85
3,65	2217	1296	59	3	2,10	-5,03
4,55	1490	1245	71	4	1,96	-4,94
4,70	1698	1241	66	4	1,78	-4,88
4,85	1949	1243	72	5	1,67	-5,10
MW	2015	1255		MW	1,96	-4,95
Maximum	2456	1296		Maximum	2,15	-4,85
Minimum	1490	1241		Minimum	1,67	-5,10
<i>0,00</i>	<i>1741</i>	<i>941</i>	<i>712</i>	<i>59</i>	<i>2,05</i>	<i>-4,67</i>
<i>0,20</i>	<i>1938</i>	<i>1179</i>	<i>194</i>	<i>16</i>	<i>2,01</i>	<i>-4,70</i>
<i>0,35</i>	<i>3175</i>	<i>766</i>	<i>771</i>	<i>70</i>	<i>2,38</i>	<i>-4,10</i>
<i>0,45</i>	<i>2185</i>	<i>941</i>	<i>492</i>	<i>45</i>	<i>2,20</i>	<i>-4,81</i>
<i>0,70</i>	<i>2146</i>	<i>1148</i>	<i>190</i>	<i>16</i>	<i>2,22</i>	<i>-5,04</i>
<i>1,00</i>	<i>3070</i>	<i>1080</i>	<i>362</i>	<i>39</i>	<i>2,10</i>	<i>-5,03</i>
<i>1,15</i>	<i>3048</i>	<i>968</i>	<i>669</i>	<i>49</i>	<i>2,21</i>	<i>-5,14</i>
<i>3,25</i>	<i>2377</i>	<i>1208</i>	<i>111</i>	<i>5</i>	<i>2,11</i>	<i>-4,93</i>
<i>3,80</i>	<i>2958</i>	<i>1046</i>	<i>476</i>	<i>34</i>	<i>2,30</i>	<i>-4,63</i>
<i>4,35</i>	<i>2482</i>	<i>1050</i>	<i>452</i>	<i>37</i>	<i>2,11</i>	<i>-4,55</i>
<i>5,20</i>	<i>1988</i>	<i>1176</i>	<i>238</i>	<i>15</i>	<i>1,83</i>	<i>-4,50</i>
<i>5,40</i>	<i>1329</i>	<i>1175</i>	<i>119</i>	<i>8</i>	<i>1,48</i>	<i>-4,71</i>

## C 741 Pseudotoucasia

## San Vicente (Spanien)

106,0 Ma

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	431	993	5	1	1,85	-2,42
0,20	374	872	5	4	1,83	-2,27
0,35	507	956	5	4	1,76	-2,30
0,45	450	1029	5	4	1,67	-2,16
0,55	423	1017	5	1	1,75	-2,25
0,65	396	989	5	1	1,73	-2,75
0,75	366	840	5	1	1,88	-2,40
0,85	387	917	5	1	1,84	-2,68
0,95	597	962	5	2	1,72	-2,94
1,05	499	990	5	1	1,78	-3,27
1,15	608	1054	5	1	1,72	-3,19
1,25	1012	1073	5	1	1,87	-3,56
1,35	856	1030	5	2	1,78	-3,69
1,45	932	1100	5	5	1,77	-3,78
1,55	962	1126	5	1	1,85	-3,93
1,65	1254	1136	5	3	1,93	-3,90
1,70	994	1199	5	4	1,91	-3,84
1,75	968	1176	5	9	1,92	-3,78
1,85	940	1158	5	12	1,63	-3,97
1,95	710	1146	5	2	1,73	-3,81
2,10	710	1208	5	2	1,61	-3,65
2,20	673	1169	5	2	1,87	-3,52
2,35	620	1117	5	1	1,87	-3,92
2,45	649	1213	5	2	1,72	-4,37
2,65	559	1071	5	2	1,72	-3,38
2,75	489	999	4	8	1,78	-3,11
2,85	498	1053	5	1	1,13	-4,21
2,95	490	1136	5	1	1,72	-2,61
3,05	377	970	5	1	1,62	-3,00
3,30	410	875	5	1	1,36	-4,00
3,45	385	880	5	1	1,77	-2,75
3,60	490	887	4	1	1,91	-2,15
3,70	535	1015	4	1	2,09	-2,82
3,80	452	915	5	1	1,93	-3,15
3,90	501	992	5	1	1,77	-2,86
4,00	735	1217	5	1	1,69	-3,16
4,15	1136	979	5	1	2,02	-3,26
MW	366	840		MW	1,36	-4,37
Maximum	1254	1217		Maximum	2,09	-2,15
Minimum	632	1039		Minimum	1,77	-3,21
2,55	581	1116	1258	21		
3,20	405	941	3571	46		
4,25	1783	958	5	1		

## GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
<i>4,40</i>	<i>2084</i>	<i>1241</i>	<i>5</i>	<i>1</i>		
<i>4,55</i>	<i>2483</i>	<i>1070</i>	<i>5</i>	<i>1</i>		

## C 746 Pseudotoucasia

## San Vicente (Spanien)

106,1 Ma

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,10	474	1270	5	1	2,13	-2,75
0,20	584	1504	6	1	2,26	-2,85
0,30	479	1472	5	1	2,05	-3,36
0,40	434	1399	6	1	2,01	-3,66
0,70	488	1452	7	1	2,18	-3,73
0,90	499	1448	5	1	2,22	-3,72
1,00	550	1448	6	1	2,33	-3,91
1,40	435	1528	6	1	2,21	-3,89
1,50	442	1337	5	1	2,32	-3,81
1,60	407	1468	6	1	2,47	-3,60
1,70	400	1421	6	1	2,42	-3,39
1,80	349	1405	6	1	2,41	-3,16
1,90	369	1429	5	1	2,22	-2,97
2,00	434	1348	6	1	2,32	-3,16
2,10	430	1307	6	1	2,26	-3,39
2,20	370	1281	5	1	2,55	-2,51
2,30	367	1266	6	1	2,36	-2,61
2,40	447	1363	5	1	2,37	-2,53
2,50	383	1322	6	1	2,78	-1,91
2,70	340	1105	5	1	3,01	-1,49
3,00	388	1312	6	1	2,50	-1,56
3,10	440	1364	5	1	2,30	-1,70
3,20	415	1312	6	1	1,87	-3,23
3,40	895	1131	6	1	2,13	-3,86
3,60	576	1046	6	1	2,04	-4,09
3,70	633	1180	6	1	1,98	-4,26
3,80	644	1142	6	1	1,99	-3,83
3,90	524	1034	6	1	2,13	-3,89
4,00	1210	1365	6	3	2,17	-3,80
4,10	838	1360	6	1	2,09	-3,81
4,20	628	1215	6	1	2,14	-4,03
4,30	409	1252	6	1	2,24	-3,90
4,40	662	1352	6	1	2,33	-3,86
4,50	473	1314	6	1	2,16	-3,87
4,60	471	1323	6	1	2,38	-3,57
4,70	491	1158	6	1	2,32	-3,45
4,80	461	1125	6	1	2,21	-3,57
4,90	462	1020	6	1	2,19	-3,61
MW	508	1305		MW	2,26	-3,32
Maximum	1210	1528		Maximum	3,01	-1,49
Minimum	340	1020		Minimum	1,87	-4,26
<i>0,00</i>	<i>615</i>	<i>911</i>	<i>11909</i>	<i>130</i>		
<i>0,50</i>	<i>395</i>	<i>1399</i>	<i>201</i>	<i>2</i>		

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB) <math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
<i>0,60</i>	<i>391</i>	<i>1390</i>	<i>532</i>	<i>4</i>	
<i>0,80</i>	<i>432</i>	<i>1415</i>	<i>1045</i>	<i>11</i>	
<i>1,10</i>	<i>562</i>	<i>1370</i>	<i>853</i>	<i>11</i>	
<i>1,20</i>	<i>676</i>	<i>1426</i>	<i>952</i>	<i>10</i>	
<i>1,30</i>	<i>467</i>	<i>1384</i>	<i>978</i>	<i>12</i>	
<i>2,60</i>	<i>399</i>	<i>1138</i>	<i>194</i>	<i>1</i>	
<i>2,80</i>	<i>338</i>	<i>1231</i>	<i>751</i>	<i>7</i>	
<i>2,90</i>	<i>366</i>	<i>1313</i>	<i>198</i>	<i>4</i>	
<i>3,30</i>	<i>439</i>	<i>1229</i>	<i>5410</i>	<i>59</i>	
<i>3,50</i>	<i>604</i>	<i>1154</i>	<i>661</i>	<i>12</i>	
<i>5,00</i>	<i>612</i>	<i>1265</i>	<i>1338</i>	<i>16</i>	

**Ma 24 Pseudotoucasia****El Carche (Spanien)****111,0 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	1,46	-3,91
0,15	2,20	-4,24
0,30	2,30	-4,02
0,45	2,67	-3,68
0,60	3,24	-3,92
1,00	3,18	-2,98
1,30	3,15	-2,84
1,40	2,99	-3,05
1,55	2,89	-2,65
1,65	2,86	-2,88
1,75	2,73	-2,87
1,85	2,81	-2,68
2,00	2,82	-2,21
2,15	2,47	-2,66
2,30	2,52	-2,55
2,45	2,48	-2,49
2,60	2,26	-2,53
2,70	2,58	-2,23
2,85	2,83	-2,14
3,00	2,58	-2,17
3,15	2,54	-2,52
3,30	2,50	-2,34
3,40	2,53	-1,71
3,65	2,45	-2,12
4,75	2,19	-2,67
4,90	2,54	-2,99
5,05	2,51	-2,94
5,20	2,50	-3,10
5,35	2,52	-3,11
5,55	2,42	-3,07
5,70	2,36	-3,16
5,85	2,29	-3,53
6,00	2,36	-3,45
6,15	2,34	-3,53
6,30	2,46	-3,51
6,45	2,32	-3,73
6,60	2,42	-3,95
6,75	2,65	-3,68
6,90	2,72	-4,14
7,05	2,17	-4,35
7,15	2,25	-4,10
7,30	2,27	-4,18
7,45	2,34	-3,57
7,70	2,60	-3,39
7,90	2,54	-3,76

## GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
8,10	2,51	-4,07
8,40	2,32	-4,04
8,60	2,55	-4,05
8,75	2,53	-4,14
8,90	2,60	-3,89
9,00	2,36	-3,77
9,35	2,75	-3,93
MW	2,53	-3,25
Maximum	3,24	-1,71
Minimum	1,46	-4,35

**Ma 22 Pseudotoucasia****El Carche (Spanien)****115,5 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	3,14	-3,76
0,15	2,45	-3,07
0,25	2,34	-2,67
0,35	1,69	-3,09
0,75	3,13	-3,31
0,90	2,57	-2,75
1,05	2,70	-2,73
1,20	2,03	-2,98
1,35	1,69	-3,27
1,50	1,24	-3,68
1,65	1,63	-3,72
1,80	2,85	-3,99
1,95	3,11	-4,12
2,40	2,61	-4,03
2,60	2,41	-2,96
5,00	1,87	-2,40
5,15	2,27	-2,32
5,30	2,16	-2,70
5,40	2,08	-2,59
5,50	2,07	-2,70
5,65	2,25	-2,85
5,80	2,23	-2,70
6,00	2,27	-3,10
6,15	2,59	-3,07
6,30	2,34	-3,18
6,40	2,45	-3,14
6,50	2,59	-3,79
6,60	2,35	-4,15
6,70	2,47	-3,93
6,85	2,94	-4,21
7,05	1,97	-4,08
7,20	1,69	-3,15
7,35	1,53	-3,64
7,50	1,71	-3,49
7,65	2,08	-3,19
7,80	2,48	-3,14
7,95	2,62	-2,87
8,05	2,88	-3,41
8,15	2,86	-3,40
8,40	1,83	-2,79
8,55	2,18	-2,89
8,70	2,10	-3,13
9,00	2,96	-3,70
9,35	2,16	-3,45
9,60	2,65	-2,67

## GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
MW	2,32	-3,24
Maximum	3,14	-2,32
Minimum	1,24	-4,21

**Ma 23 Toucasia**  
**El Carche (Spanien)**  
**115,9 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	5,21	-2,86
0,20	5,14	-2,46
0,40	4,95	-1,82
0,55	4,95	-1,84
1,00	4,77	-3,22
1,15	5,12	-2,94
1,30	5,22	-3,26
1,45	5,19	-3,13
1,80	4,71	-2,83
2,25	4,87	-2,02
2,65	4,65	-1,06
2,85	4,68	-1,99
3,55	5,12	-2,70
3,70	4,92	-2,75
3,85	4,91	-2,16
4,00	4,98	-1,56
4,20	5,28	-1,17
4,50	5,05	-1,37
4,60	5,37	-0,65
4,75	5,12	-1,05
4,85	5,02	-1,18
5,00	4,73	-1,36
5,10	4,70	-1,70
5,50	4,92	-2,51
5,60	4,89	-2,49
MW	4,96	-2,17
Maximum	5,37	-0,65
Minimum	4,65	-3,26

**Ma 20 Toucasia**  
**El Carche (Spanien)**  
**117,0 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	3,77	-3,48
0,15	3,92	-3,59
0,30	2,77	-3,58
0,45	2,80	-2,83
0,60	3,12	-2,24
0,75	3,07	-3,08
0,90	3,14	-2,59
1,05	3,30	-2,83
1,20	3,25	-1,90
1,35	3,00	-2,02
1,50	3,36	-1,49
1,65	2,97	-2,83
1,80	3,04	-3,28
1,95	3,33	-3,12
2,10	3,03	-3,75
2,25	3,04	-4,37
2,40	3,48	-4,32
2,55	3,83	-4,57
2,70	3,52	-4,55
2,85	3,78	-4,00
MW	3,28	-3,22
Maximum	3,92	-1,49
Minimum	2,77	-4,57

**Ma 19 Toucasia**  
**El Carche (Spanien)**  
**117,5 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	3,26	-2,37
0,10	3,33	-2,21
0,30	2,94	-2,10
0,50	2,97	-2,21
0,70	3,10	-1,94
0,85	3,13	-1,71
1,05	3,11	-1,98
1,35	3,18	-1,91
1,55	3,39	-2,76
1,70	2,98	-3,11
1,80	3,53	-3,00
1,95	3,66	-2,86
2,05	3,80	-2,85
2,25	3,55	-2,89
2,35	3,64	-3,12
2,50	3,36	-3,12
2,65	2,65	-3,66
2,80	2,93	-2,97
3,00	3,15	-3,28
3,10	3,23	-3,27
3,20	3,41	-3,69
3,35	3,61	-3,42
3,45	2,96	-4,14
3,85	3,48	-4,14
3,95	3,74	-3,86
4,05	3,93	-3,97
4,15	3,97	-3,65
4,30	3,97	-3,12
4,40	3,83	-2,60
4,55	3,90	-1,93
4,70	4,15	-1,48
4,85	3,73	-1,25
4,95	3,42	-2,31
5,05	3,37	-2,85
5,20	3,29	-2,61
5,40	3,96	-1,85
5,55	4,03	-2,02
5,75	3,71	-2,63
5,90	3,78	-2,84
6,05	3,49	-3,08
6,15	3,38	-2,97
6,30	3,53	-2,83
6,45	3,49	-1,87
6,60	3,40	-1,45
6,75	3,44	-1,69

## GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
MW	3,46	-2,70
Maximum	4,15	-1,25
Minimum	2,65	-4,14

**Ma 16 Toucasia**  
**Vercors (Frankreich)**  
**118,9 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	592	1164	5	1	1,55	-3,81
0,10	931	1063	5	23	1,66	-3,45
0,20	768	1090	5	4	1,62	-3,76
0,35	887	1145	4	8	1,74	-3,86
0,45	899	1129	5	8	1,91	-3,64
0,55	651	1074	6	1	1,62	-3,73
0,65	657	1176	5	1	1,69	-3,72
0,75	758	1146	5	3	1,81	-3,48
0,90	998	1016	6	23	1,91	-3,46
1,00	579	1142	5	1	1,94	-3,44
1,10	948	1025	5	36	1,80	-3,31
1,20	795	1091	5	27	1,74	-3,30
1,30	686	1132	5	20	1,98	-3,25
1,45	644	1204	5	6	1,52	-3,49
1,65	650	1140	5	11	1,79	-3,32
1,75	513	1115	41	6	1,86	-3,52
1,85	592	1033	5	8	2,00	-3,32
2,30	508	1039	5	10	1,86	-2,69
2,40	615	1031	5	14	1,89	-3,11
2,50	524	1023	5	6	1,98	-2,67
2,60	426	1078	6	1	1,99	-2,19
2,75	451	1056	5	1	1,87	-2,30
2,90	524	1061	11	4	2,00	-2,42
3,10	455	1055	5	1	2,18	-2,36
3,25	443	947	43	1	2,05	-2,35
3,40	537	1010	5	4	2,03	-2,36
3,60	553	1098	5	3	2,13	-2,63
3,70	575	1140	5	1	2,15	-2,74
3,80	698	1163	6	1	2,19	-2,76
3,90	724	1126	5	6	1,98	-2,72
4,00	683	1187	4	1	1,82	-2,94
4,10	668	1185	5	1	1,93	-2,91
4,20	673	1190	5	1	2,08	-3,26
4,30	774	1175	5	1	2,22	-3,10
4,40	762	1212	6	1	2,10	-3,37
4,50	866	1229	5	1	2,11	-3,32
4,60	1030	1249	5	1	2,07	-3,66
4,70	1366	1262	5	1	2,08	-3,49
4,80	1997	1252	5	8	2,13	-3,84
MW	728	1119		MW	1,92	-3,15
Maximum	1997	1262		Maximum	2,19	-2,19
Minimum	426	947		Minimum	1,52	-3,86

## GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
1,95	748	1077	410	30		
2,10	491	1069	428	9		
3,50	563	1061	177	8		
4,90	1877	1224	1144	33		
5,00	1612	1248	2485	46		
5,10	1507	1239	1877	28		

**Ma 42 Requienia**  
**Vaucluse (Frankreich)**  
**119,5 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	2,36	-3,26
0,15	2,33	-3,08
0,30	2,15	-3,14
0,45	2,13	-3,16
0,60	2,00	-3,53
0,75	1,89	-3,09
0,85	1,82	-2,93
1,00	1,96	-3,09
1,30	1,94	-2,67
1,45	1,93	-3,11
1,60	1,60	-2,86
1,70	1,70	-2,75
1,80	1,81	-2,72
1,90	1,89	-2,43
2,00	1,74	-2,46
2,10	1,72	-2,46
2,20	1,90	-2,02
2,30	1,83	-1,62
2,40	1,63	-1,67
2,50	1,58	-1,69
2,65	1,87	-1,95
2,75	1,68	-1,97
2,90	1,90	-1,74
3,05	2,20	-1,60
3,20	2,06	-1,68
3,35	2,13	-1,66
3,40	1,84	-1,84
4,20	2,16	-1,64
4,35	2,22	-1,83
4,50	2,27	-2,25
4,65	2,33	-2,21
4,85	2,10	-2,43
5,00	2,33	-2,23
5,45	2,21	-2,38
5,70	2,12	-2,50
5,85	2,08	-2,75
6,00	2,24	-2,77
6,15	2,34	-2,77
6,30	2,35	-3,06
6,40	2,45	-2,91
6,50	2,33	-3,09
6,60	2,39	-3,11
6,85	2,29	-3,17
7,05	2,29	-3,25
7,55	2,16	-3,18

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
7,65	2,17	-3,25
7,85	2,15	-3,34
8,00	2,02	-3,23
8,10	2,12	-3,35
8,20	1,88	-3,40
8,45	2,11	-3,37
8,60	1,79	-3,19
8,70	1,77	-3,11
8,80	1,89	-2,95
8,95	1,78	-2,86
9,05	1,68	-2,71
9,15	1,81	-2,20
9,25	1,91	-2,25
9,40	1,81	-2,49
9,70	1,79	-2,39
9,85	1,79	-2,00
10,00	1,76	-2,03
10,15	1,91	-1,33
10,35	1,83	-1,53
10,50	1,97	-1,22
10,65	1,92	-1,07
10,80	1,89	-1,16
10,95	2,00	-1,30
11,10	2,13	-1,01
11,25	2,11	-1,20
11,40	2,39	-1,32
11,50	2,35	-1,20
11,65	2,38	-1,11
11,80	2,25	-1,22
12,00	2,55	-1,39
12,20	2,22	-1,99
12,40	2,46	-1,93
12,55	2,59	-1,97
12,70	2,62	-1,96
12,90	2,58	-1,89
13,10	2,58	-2,15
13,25	2,45	-2,23
13,40	2,44	-2,34
13,55	2,18	-2,43
13,75	2,19	-2,95
13,95	2,27	-3,00
14,10	2,22	-2,92
14,25	2,10	-3,16
14,40	2,08	-3,13
14,50	2,13	-3,23
14,70	1,79	-3,42
14,80	1,79	-3,42
15,00	2,06	-3,21
15,10	1,87	-3,43
15,30	1,99	-3,30
15,40	1,83	-3,30

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
15,60	1,69	-3,18
15,90	1,56	-2,91
16,20	1,68	-2,77
16,35	1,62	-2,81
16,60	1,42	-2,68
16,75	1,51	-2,57
16,90	1,62	-2,31
17,05	1,60	-2,45
17,20	1,74	-1,99
17,35	1,84	-2,01
17,45	1,90	-2,02
17,60	1,88	-1,88
17,70	1,92	-1,60
18,00	1,91	-1,34
18,10	1,96	-1,21
18,25	2,00	-1,48
MW	2,02	-2,42
Maximum	2,62	-1,01
Minimum	1,42	-3,53
<i>3,90</i>	<i>2,01</i>	<i>-2,52</i>
<i>4,05</i>	<i>2,08</i>	<i>-2,72</i>
<i>5,15</i>	<i>2,08</i>	<i>-2,88</i>
<i>5,30</i>	<i>1,92</i>	<i>-2,86</i>
<i>7,30</i>	<i>2,33</i>	<i>-3,45</i>
<i>7,45</i>	<i>2,35</i>	<i>-3,89</i>
<i>16,45</i>	<i>1,66</i>	<i>-3,06</i>

**Ma 43 Toucasia****Vaucluse (Frankreich)****120,1 Ma**

<b>cm</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	1,56	-3,64
0,15	1,54	-4,53
0,30	1,62	-4,02
0,45	1,62	-3,89
0,60	1,54	-4,11
0,75	1,51	-3,84
0,90	1,47	-3,86
1,05	1,53	-4,13
1,20	1,59	-3,93
1,35	1,57	-3,47
1,50	1,64	-3,63
1,65	1,63	-3,37
1,80	1,32	-3,39
2,30	1,26	-2,79
2,50	1,32	-2,61
2,70	1,04	-2,14
2,90	0,92	-2,46
3,10	1,24	-1,93
3,30	1,11	-1,99
3,50	1,09	-1,88
3,65	1,17	-1,59
3,80	1,17	-1,77
4,00	1,24	-1,97
4,85	1,24	-3,25
5,00	1,24	-3,21
5,15	1,22	-3,43
5,30	1,18	-3,52
5,45	1,07	-3,86
5,65	1,14	-3,82
5,85	1,24	-3,84
6,00	1,27	-3,76
6,15	1,36	-3,95
6,30	1,45	-3,69
6,45	1,32	-3,71
6,60	1,32	-3,90
MW	1,34	-3,37
Maximum	1,62	-1,77
Minimum	0,92	-4,53

**Ma 15 Toucasia**  
**Murs (Frankreich)**  
**121,0 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	1695	1292	5	1	1,34	-3,97
0,15	1651	1250	5	1	1,36	-4,05
0,30	1554	1290	5	1	1,42	-4,11
0,40	1574	1258	5	1	1,44	-4,24
0,50	1516	1253	5	1	1,46	-4,18
0,60	1482	1275	5	1	1,40	-4,56
0,95	1946	1272	5	1	1,55	-4,64
1,05	1856	1241	5	1	1,70	-4,58
1,15	1770	1191	5	1	1,60	-4,74
1,30	1677	1174	5	1	1,68	-4,56
1,40	1391	1257	5	1	1,57	-4,26
1,50	1259	1205	5	1	1,29	-4,19
1,70	1143	1103	5	1	1,05	-3,39
1,80	968	968	6	1	1,20	-3,00
1,90	1190	1005	4	1	1,20	-2,94
2,10	1102	938	5	1	1,09	-2,40
2,25	935	997	5	1	1,49	-2,42
2,40	1071	1071	5	1	1,34	-2,97
2,55	1209	1120	5	1	1,43	-3,25
2,75	1247	1046	5	1	1,35	-3,67
2,95	1200	1194	5	1	1,27	-3,95
3,10	1208	1219	5	1	1,28	-4,01
3,25	1211	1208	5	1	1,30	-4,05
3,40	1549	1281	5	1	1,52	-4,50
3,60	1523	1231	5	1	1,47	-4,59
3,75	1411	1258	5	1	1,52	-4,25
3,90	1558	1197	5	1	1,55	-4,64
3,95	1660	1247	5	1	1,63	-4,67
4,05	1573	1158	5	1	1,67	-4,69
4,15	1443	1227	5	1	1,53	-4,35
4,25	1335	1112	4	1	1,11	-3,90
4,50	1040	978	5	1	1,02	-2,63
4,80	908	1002	5	1	1,27	-2,32
4,95	799	1086	5	1	1,45	-2,26
5,10	957	1100	5	1	1,30	-2,57
5,25	883	1065	65	1	1,29	-2,59
5,40	873	1109	5	1	1,23	-3,06
5,55	891	1196	5	1	1,28	-3,34
5,70	1135	1143	5	1	1,29	-3,61
5,80	1255	1227	242	1	1,14	-3,77
5,90	1042	1190	5	1	1,09	-3,41
6,00	1009	1197	5	1	0,94	-3,54
6,40	1324	1279	5	1	1,15	-4,11
6,50	1266	1257	5	1	0,99	-4,09
6,70	1369	1222	5	1	1,05	-4,53

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
7,30	1012	1155	5	1	1,17	-3,73
7,65	775	1027	5	1	1,10	-2,11
7,80	1054	908	5	1	1,28	-2,24
7,95	660	1041	5	1	1,16	-2,14
8,05	777	1092	5	1	1,26	-2,15
8,15	773	1237	5	1	1,30	-2,27
8,25	796	1215	4	1	1,23	-2,44
8,35	784	1101	5	1	1,18	-2,32
8,60	911	1197	5	1	0,97	-3,09
8,80	935	1261	5	1	0,88	-3,13
8,90	1072	1329	5	1	0,87	-3,49
9,00	944	1267	5	1	0,91	-3,80
9,10	1084	1334	5	1	0,80	-4,21
9,20	1097	1363	5	1	0,96	-4,17
9,30	1125	1290	5	1	1,10	-4,27
9,45	1056	1156	5	1	1,07	-4,86
9,60	1247	1160	5	1	1,21	-4,55
9,70	1590	1356	5	1	1,33	-4,73
9,85	1563	1004	5	1	0,67	-3,89
10,00	820	833	5	1	1,14	-2,74
10,15	703	1060	5	1	1,36	-2,64
10,30	897	1228	5	1	1,41	-3,04
10,40	800	1076	5	1	1,45	-3,68
10,55	860	1152	5	1	1,33	-3,81
10,65	881	1127	5	1	1,49	-3,84
10,80	1073	1201	5	1	1,53	-4,29
10,95	1527	1252	5	1	1,46	-4,64
MW	1187	1167		MW	1,28	-3,64
Maximum	1946	1363		Maximum	1,70	-2,11
Minimum	660	833		Minimum	0,67	-4,69

**Ma 44 Agriopleura****Orgon (Frankreich)****121,1 Ma**

<b>cm</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> ‰ (PDB)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (PDB)</b>
0,00	865	1154	4	1	0,91	-3,61
0,15	727	1218	4	1	1,08	-3,36
0,30	694	1173	5	1	1,30	-3,10
0,45	699	1139	5	1	1,31	-3,09
0,60	721	1034	4	1	1,22	-3,54
0,75	631	1050	4	1	1,42	-2,69
0,90	652	1093	4	1	1,52	-2,50
1,05	620	1061	5	1	1,26	-3,05
1,20	607	1095	4	1	1,49	-2,00
1,35	582	1098	4	1	1,30	-2,22
1,50	582	1083	5	1	1,64	-1,92
1,65	590	1109	5	1	1,61	-1,62
1,80	536	1035	4	1	1,72	-1,70
1,95	515	1001	4	1	1,77	-1,57
2,10	507	1017	5	1	1,78	-1,55
2,60	687	1094	5	1	1,35	-3,96
2,75	682	1080	5	1	1,16	-3,54
2,90	687	1125	4	1	1,30	-3,46
3,05	681	1119	4	1	1,47	-3,30
3,20	667	1038	5	1	1,56	-3,27
3,35	612	1089	5	1	1,49	-2,86
3,50	628	1056	4	1	1,55	-2,58
3,65	597	1000	4	1	1,45	-2,86
3,80	581	1054	4	1	1,45	-2,30
MW	640	1084		MW	1,42	-2,74
Maximum	865	1218		Maximum	1,78	-1,56
Minimum	507	1000		Minimum	0,91	-3,96

**C 334 Requienia**  
**Orgon (Frankreich)**  
**121,2 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	579	1026	155	1	1,19	-2,62
0,30	619	1081	13	1	1,42	-3,36
0,45	662	1086	17	1	1,30	-3,50
0,60	674	1058	39	1	1,35	-3,36
0,70	723	1036	76	1	1,35	-3,35
1,10	756	1064	34	3	1,24	-3,76
1,20	737	999	37	1	0,94	-3,75
1,40	782	948	28	1	0,61	-4,21
1,50	860	1059	43	1	1,05	-3,95
1,65	782	1154	31	1	1,23	-3,73
1,80	835	1106	30	1	1,12	-3,67
1,95	802	1188	25	2	1,22	-3,49
2,10	706	1185	31	1	1,08	-2,73
2,25	732	1136	29	1	1,44	-3,23
2,40	701	997	39	1	1,31	-3,35
2,60	725	936	29	2	1,21	-3,80
3,05	814	922	44	2	0,67	-3,81
3,15	722	1148	52	1	0,93	-2,93
3,45	705	1180	37	1	0,92	-2,75
3,55	674	1092	48	1	0,89	-2,97
3,75	666	1106	87	2	0,97	-2,58
3,90	632	1111	72	1	1,05	-2,50
4,30	654	1050	61	1	1,08	-2,37
4,50	678	1044	73	2	0,94	-2,70
4,65	643	1063	67	1	0,81	-2,64
5,25	593	1009	32	1	1,36	-1,89
5,40	589	1012	87	2	1,27	-2,22
5,55	621	1026	86	1	1,34	-2,34
5,70	663	1148	17	0	1,39	-2,38
5,95	666	1165	68	1	1,43	-2,37
6,10	680	1130	85	1	1,55	-2,23
6,20	694	1104	49	1	1,38	-2,67
6,35	716	1067	53	1	1,30	-3,04
6,50	726	1196	10	1	1,29	-3,20
6,70	759	1237	38	1	1,24	-2,78
6,85	768	1230	7	5	1,34	-3,49
7,00	762	1182	55	1	1,33	-3,20
7,10	802	1230	9	1	1,55	-3,35
7,25	739	1099	36	1	1,26	-3,59
7,50	743	1123	19	1	1,60	-3,16
7,65	768	1161	52	1	1,61	-3,32
7,80	736	1066	32	1	1,81	-3,29
7,95	805	1123	38	1	1,72	-3,83
8,05	803	1121	35	1	1,56	-3,93
8,20	785	1103	35	1	1,71	-3,86

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
8,35	799	1100	51	1	1,67	-3,99
8,45	788	1076	35	1	1,30	-4,32
8,60	770	1008	54	1	1,44	-4,39
10,55	863	1121	41	1	1,08	-4,53
11,00	744	1237	38	1	0,82	-3,06
11,15	753	1232	48	1	0,99	-3,22
11,30	662	998	45	1	1,35	-2,60
11,75	586	1074	89	7	1,35	-2,15
11,95	579	1115	70	1	1,54	-1,67
12,10	584	1026	45	2	1,29	-1,95
12,25	577	1022	54	3	0,86	-2,65
12,40	539	986	37	3	1,37	-1,91
12,55	572	1048	63	2	1,23	-1,67
12,65	514	1011	68	1	1,43	-1,64
12,80	560	1078	1	1	1,36	-1,80
12,95	576	1099	1	1	1,40	-2,59
13,15	675	1060	1	1	1,68	-2,74
13,50	888	1247	1	1	1,43	-3,47
13,65	718	1225	1	1	1,71	-2,96
13,80	802	1227	1	1	1,48	-3,31
13,95	847	1160	1	1	1,27	-3,96
14,15	850	1117	1	1	1,37	-3,82
14,30	849	1061	1	1	1,52	-3,81
14,45	904	1006	1	1	1,48	-3,98
14,60	915	948	1	1	1,04	-4,41
MW	717	1094		MW	1,28	-3,11
Maximum	915	1247		Maximum	1,81	-1,64
Minimum	514	922		Minimum	0,61	-4,53
2,75	797	1077	27	3		
2,90	728	1075	107	3		
3,25	714	1154	163	3		
4,10	657	1004	117	3		
4,80	613	1032	187	1		
4,95	658	750	119	1		
5,10	628	879	70	1		
8,75	834	749	36	1		

**Ma 11 Toucasia cf. carinata****Orgon (Frankreich)****121,4 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	910	1289	5	1	1,78	-3,73
0,15	919	1316	4	1	1,86	-3,74
0,25	894	1300	5	1	1,77	-4,01
0,40	791	1278	5	1	2,04	-3,63
0,55	809	1266	4	1	1,65	-4,07
0,70	774	1283	4	1	1,89	-3,86
0,85	683	1301	5	1	1,72	-3,85
1,20	729	1359	4	1	1,84	-3,85
1,30	732	1363	4	1	1,83	-3,41
1,40	663	1289	4	1	1,87	-3,27
1,65	600	1278	4	1	1,81	-3,24
1,75	646	1259	4	1	1,93	-3,30
1,85	572	1211	19	1	1,93	-2,69
2,00	523	1167	5	1	1,78	-2,47
2,15	445	1155	4	1	1,89	-2,21
2,30	494	1199	5	1	1,73	-2,06
2,45	519	1279	3	1	1,66	-2,14
2,60	580	1325	5	1	1,58	-2,18
2,75	432	1229	4	1	2,02	-1,34
2,90	478	1213	3	1	2,12	-1,85
3,05	402	1230	4	1	2,15	-1,91
3,20	339	1214	4	1	2,04	-1,66
3,35	376	1214	5	1	1,95	-1,79
3,45	346	1245	4	1	2,03	-1,26
3,55	365	1252	4	1	1,76	-1,72
3,65	413	1220	4	1	2,05	-1,97
3,75	382	1199	4	1	2,02	-1,98
3,85	398	1190	4	1	1,74	-2,28
3,95	420	1245	5	1	1,72	-2,19
4,05	475	1250	5	1	1,78	-2,49
4,15	475	1254	5	1	1,95	-2,50
4,25	475	1208	4	1	2,60	-2,77
4,35	482	1186	4	1	2,39	-2,95
4,45	554	1288	7	1	2,69	-2,97
4,55	624	1160	4	1	2,29	-3,33
4,75	722	1312	5	1	2,05	-3,44
4,85	696	1270	5	1	2,16	-3,39
4,95	751	1280	5	1	2,16	-3,57
5,15	796	1143	6	1	2,10	-4,06
5,25	839	1290	4	1	1,86	-4,17
5,35	834	1359	5	1	1,84	-4,08
5,50	859	1318	64	1	2,04	-4,07
5,65	894	1302	6	1	2,25	-4,10
5,80	849	1239	84	1	2,15	-4,30
5,95	953	1260	4	1	2,35	-4,28

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

---

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
6,05	850	1248	5	1	1,92	-4,12
6,15	826	1224	3	1	1,79	-4,15
6,25	897	1280	6	1	1,90	-4,20
6,40	687	1317	5	1	1,98	-3,79
6,55	686	1278	5	1	1,86	-3,76
6,70	620	1295	5	1	1,67	-3,50
6,85	654	1296	5	1	1,65	-3,71
6,95	668	1295	5	1	1,61	-3,39
7,05	510	1241	5	1	1,64	-2,84
7,15	440	1268	4	1	1,61	-2,63
7,25	430	1211	5	1	1,82	-2,32
7,40	395	1255	5	1	2,01	-1,81
7,50	371	1235	5	1	1,60	-1,71
7,60	373	1176	5	1	1,38	-2,00
7,70	439	1196	5	1	1,19	-1,99
7,80	505	1112	5	1	1,50	-1,82
7,90	437	1230	5	1	1,83	-1,89
8,00	425	1110	5	1	1,59	-2,31
8,10	456	1185	5	1	1,47	-2,46
8,30	512	1163	5	1	1,43	-2,80
MW	601	1248		MW	1,88	-2,94
Maximum	953	1359		Maximum	2,69	-1,34
Minimum	339	1110		Minimum	1,19	-4,30

**Ma 41**  
**Martigues (Frankreich)**  
**124,4 Ma**

cm	Mg	Sr	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (PDB)}$
0,00	724	814	4	1	1,93	-3,59
0,20	646	634	5	1	1,91	-4,51
0,45	645	633	5	1	1,57	-4,88
0,60	651	531	4	1	1,48	-5,46
0,75	544	288	5	1	0,63	-5,87
1,00	531	385	5	1	0,25	-5,50
1,15	619	612	5	1	1,60	-5,08
1,30	518	430	5	1	-0,72	-4,77
1,45	553	618	5	1	-0,62	-4,61
1,60	540	596	5	1	-0,30	-4,35
1,75	569	734	5	1	-0,47	-4,26
1,90	660	854	5	1	1,02	-3,97
2,05	725	1062	4	1	1,73	-3,41
2,20	706	882	5	1	1,10	-3,86
2,35	738	963	5	1	1,47	-3,37
2,55	694	940	5	1	1,27	-3,29
2,80	645	879	5	1	0,61	-3,58
2,95	580	762	5	1	0,22	-3,73
3,05	560	384	5	1	-0,89	-5,02
3,20	574	733	4	1	0,05	-3,58
3,35	486	554	5	1	-0,71	-3,86
3,50	392	469	4	1	-1,03	-4,12
3,65	523	872	4	1	0,66	-2,83
3,80	573	816	5	1	-0,19	-2,69
3,95	527	751	5	1	-0,14	-2,53
4,10	559	769	4	1	-0,06	-2,67
4,25	546	929	5	1	0,86	-1,51
4,40	546	923	5	1	0,27	-1,75
4,55	547	1031	4	1	1,44	-1,48
4,75	620	853	4	1	0,63	-2,10
4,90	613	700	4	1	0,35	-2,77
5,15	527	899	4	1	1,29	-1,57
5,30	564	948	4	1	0,67	-1,42
5,45	640	1080	5	1	1,07	-2,00
5,60	571	1010	5	1	1,45	-1,88
5,75	647	1094	5	1	0,69	-2,34
5,90	654	1044	4	1	0,51	-2,14
6,05	613	876	5	1	0,08	-3,05
6,20	607	878	4	1	-0,15	-2,96
6,35	598	837	5	1	-0,11	-3,28
6,55	566	770	5	1	-0,21	-3,20
6,85	628	742	17	1	-0,26	-3,31
6,95	655	881	5	1	0,31	-3,11
7,10	656	852	3	1	-0,19	-3,48
7,25	680	833	5	2	1,36	-3,81

GEOCHEMIE VON RUDISTENSCHALEN

7,40	687	685	5	4	1,26	-4,71
7,50	676	628	5	4	1,00	-5,09
8,05	602	445	5	6	1,10	-5,77
8,20	556	399	5	7	1,30	-5,36
8,35	561	410	5	6	1,23	-5,27
8,55	596	526	4	4	0,81	-5,25
8,95	597	528	4	4	0,55	-5,09
9,10	642	510	5	4	0,65	-5,34
9,25	581	411	5	5	0,62	-5,67
9,40	548	478	5	4	1,38	-5,13
9,65	542	474	5	6	1,18	-4,92
9,90	536	434	5	4	1,45	-5,26
10,05	552	534	5	1	1,15	-4,51
10,20	575	563	3	3	1,62	-4,83
10,30	536	489	5	3	1,36	-4,88
10,40	549	563	5	2	1,41	-4,32
10,50	526	571	5	3	0,86	-4,12
10,60	521	594	4	2	1,08	-4,01
10,70	524	504	5	2	-0,14	-4,32
10,80	509	530	5	1	-0,53	-3,90
10,95	440	423	5	3	1,28	-4,24
11,40	504	443	5	4	1,72	-4,61
11,55	511	471	5	4	1,45	-4,55
11,65	486	438	5	3	1,66	-4,89
11,75	472	400	5	6	1,59	-4,84
11,85	477	428	5	3	1,45	-4,84
12,10	445	352	5	4	1,32	-5,16
12,30	532	484	5	4	1,42	-4,23
12,45	577	609	5	3	1,85	-3,67
12,95	559	911	5	1	2,25	-1,44
13,15	602	907	5	1	2,19	-2,02
13,35	570	916	5	1	2,20	-2,21
13,50	551	901	5	1	2,30	-2,07
13,70	565	844	5	1	2,45	-2,53
13,80	568	779	5	1	2,42	-3,08
13,90	598	851	5	1	2,39	-3,66
14,05	630	928	5	1	2,48	-2,97
14,15	704	927	5	1	2,44	-3,20
14,50	726	754	5	3	2,38	-4,47
14,65	720	626	5	5	2,23	-4,72
14,75	792	913	5	1	2,46	-3,84
14,90	770	923	5	1	2,46	-3,26

## Danksagung

Da eine Arbeit wie die hier vorliegende nur mit der Hilfe vieler anderer Menschen zustandekommen kann, möchte ich mich dafür bedanken.

Zuerst einmal herzlichen Dank an Herrn HD Dr. T. Steuber der mir diese Arbeit ermöglichte. Die Unterstützung, Diskussionen, Tips und Anregungen haben mir bei meiner Arbeit während der zurückliegenden drei Jahre sehr geholfen.

Herrn Prof. Dr. J. Mutterlose möchte danken, daß er als Zweitgutachter zur Verfügung steht, dies gilt ebenso für Herrn Prof. Dr. Marschner für seine Tätigkeit als Drittgutachter.

Ein weiteres Dankeschön geht an Frau B. Raczek, deren Hilfe mir die Laborarbeit sehr erleichtert hat. Herrn M. Born sei an dieser Stelle für die Geduld und die hervorragende Präparation der vielen Dickschliffe gedankt. Herr Dr. R. Neuser war mir bei den REM-Aufnahmen eine große Hilfe.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn W. Gosda vom Geographischen Institut; er war eine unverzichtbare Hilfe bei der Entwicklung einer neuen Meßmethode und den unzähligen Messungen an der ICP-AES.

Meinen Kollegen Dipl.-Geol. F. Frauenstein, Dipl.-Geol. S. Kaiser und Dipl.-Geol. M. Hagmaier möchte ich für die Unterstützung während meiner Arbeit am Institut danken. Ein ganz spezieller Dank geht hierbei an F. Frauenstein, mit dem ich das Arbeitszimmer an der Ruhr-Universität geteilt habe. Er war mir bei allen Problemen rund um den Computer durch seine Kompetenz und auch Geduld eine große Unterstützung. Für unseren unvergessenen Geländeaufenthalt in Südafrika möchte ich mich noch einmal ganz besonders bedanken.

Schließlich möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützten und zu mir gestanden haben.

Der größte Dank geht an meine Familie; meine Frau Marietheres und unsere Kinder Sarah und Alexander. Sie haben in den letzten Jahren viel Verständnis und Geduld für mich aufbringen müssen. Ihre Unterstützung und die gemeinsamen Wochenenden waren die beste Motivation für meine Arbeit.

## Lebenslauf

### Daten

#### Markus Rauch

geb. am: 13.02.1972 in Balve (Sauerland)  
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder  
Nationalität: deutsch

### Ausbildung

1978-1982 Katholische Grundschule St. Marien, Sundern  
1982-1991 Städt. Gymnasium Sundern  
06/1991 Abitur  
10/1991-07/1992 Studium der Geologie an der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität in Bonn  
09/1992-12/1992 Zivildienst im Naturfreundehaus in Sunder-Altenhellefeld  
01/1993-12/1993 Zivildienst im evangelischen Altenheim in Arnsberg  
04/1994-12/2001 Studium der Geologie an der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität in Bonn  
01/2002 Diplom im Fach Geologie

### Praktika/Berufspraxis

02/1994-04/1994 Praktikum der Verfahrenstechnik bei der Firma Brökelmann, Jäger & Busse (BJB) in Arnsberg-Neheim  
03/1998-04/1998  
und  
07/1998-08/1998 Berufspraktikum im Ingenieurbüro für Prüftechnik Mörchen (PTM) in Arnsberg  
01/2001-07/2001 studentische Hilfskraft am Mineralogischen Institut der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität in Bonn  
03/2002-02/2005 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Sediment- und Umweltgeologie im Bereich Isotopengeologie der Ruhr-Universität Bochum

## **Erklärung**

Die vorliegende Dissertation wurde in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Fakultät oder Hochschule eingereicht. Ich versichere, diese Arbeit selbständig angefertigt, sowie keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet zu haben.

Markus Rauch

1. Gutachter: HD Dr. T. Steuber
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Mutterlose
3. Gutachter: Prof. Dr. B. Marschner

Datum der mündlichen Prüfung: 15.07.2005