

Geologisches Jahrbuch Reihe A

**Allgemeine und regionale Geologie Bundesrepublik Deutschland und
Nachbargebiete, Tektonik, Stratigraphie, Paläontologie**

Heft 82

GEROLD WEFER

**Die Verteilung stabiler Isotope in Kalkschalen
mariner Organismen**

Mit 43 Abbildungen und 18 Tabellen

**Herausgegeben von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den
Geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland**

**In Kommission: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Nägele u. Obermiller), Johannesstraße 3 A, D-7000 Stuttgart 1**

Hannover 1985

Redaktion: Dr. DIETER PFEIFFER
unter Mitarbeit von: B. MESSNER und A. ROSENOW

Für den sachlichen Inhalt ist der Autor verantwortlich.

Das Geologische Jahrbuch erscheint in
6 Reihen mit folgendem Inhalt:

- Reihe A: Allgemeine und regionale Geologie
Bundesrepublik Deutschland und Nachbargebiete,
Tektonik, Stratigraphie, Paläontologie
- Reihe B: Regionale Geologie Ausland
- Reihe C: Hydrogeologie, Ingenieurgeologie
- Reihe D: Mineralogie, Petrographie,
Geochemie, Lagerstättenkunde
- Reihe E: Geophysik
- Reihe F: Bodenkunde

ISSN 0341-6399

Anschrift des Herausgebers: Alfred-Bentz-Haus, Postfach 510153, 3000 Hannover 51

© Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
und Geologische Landesämter in der Bundesrepublik Deutschland

Herstellung: A. BERNECKER, Melsungen – Ausgabe 1985

Geol. Jb.	A 82	3-111	43 Abb.	18 Tab.	Hannover 1985
-----------	------	-------	---------	---------	---------------

Die Verteilung stabiler Isotope in Kalkschalen mariner Organismen

GEROLD WEFER

Stabile Isotope, C13, O16, O18, Isotopen-Fraktionierung, chemisches Verhältnis (O18-C13), Temperatur, Salinität, Meerwasser, Kalkschale, Kalkalgen, Foraminifera, Coelenterata, Polychaeta, Bryozoa, Brachiopoda, Mollusca, Arthropoda, Echinodermata, Otolith, Holozän

Nordwest-Atlantik (Bermuda), Persischer Golf, Philippinen-See, Südost-Pazifik (vor Peru)

Kurzfassung: Die kalkigen Hartteile heute lebender Organismen wurden bezüglich der Verteilung stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotope untersucht. Die relativ neue Kleinstmengen-Technik bot dabei im Gegensatz zu den früheren Pauschalmessungen den Vorteil, in einzelnen Gehäusen **Temperatur-Jahresgänge** und bestimmte **Entwicklungsschritte** der Organismen rekonstruieren zu können.

Das Analysenmaterial stammt von den Bermudas, den Philippinen, aus dem Persischen Golf und aus dem Seegebiet vor Peru. In diesen Lebensräumen sind die saisonalen Salzgehaltsschwankungen und damit auch die Variationen in der isotopischen Zusammensetzung des Meerwassers gering. Zudem sind in diesen Gebieten die Umweltbedingungen gut bekannt.

Die Aufzeichnung saisonaler Isotopen-Variationen in Kalk-Hartteilen hängt wesentlich davon ab, wie die Organismen Kalkschalen bilden. Günstig für Analysen ist ein Zuwachs am Außenrand, wie er z. B. bei den Mollusken gefunden wird. Schwieriger zu beproben sind z. B. rotaliine Großforaminiferen, die zwar randlich ihre Kammern anlagern, dabei jedoch auch ältere Kammern mit einer dünnen Kalklage bedecken. Besonders schwierig ist die gezielte Probennahme bei Gruppen, die nicht nur in die Länge oder Breite wachsen, sondern zugleich auch ältere Partien verdicken, wie Kalkalgen und Echinodermen.

Bei allen Organismen werden die Sauerstoff-Isotope in der Regel temperaturabhängig zwischen Wasser und Kalk fraktioniert. Dabei lagern

1. die meisten heutigen Organismen die Sauerstoff-Isotope in Übereinstimmung mit den bekannten $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur-Beziehungen ein (Tab. 18, Abb. 42). Es sind dies die meisten Arten der Tiefseeforaminiferen, planktische Foraminiferen, Serpuliden, Brachiopoden, Bryozoen, der überwiegende Teil der Mollusken, Seeigel sowie Fische, die ihre Otolithen aus Kalk bilden,
2. die Kalkalgen *Padina*, *Acetabularia* und *Penicillus* sowie Seepocken bevorzugt das schwerere Isotop ^{18}O ein,
3. die Kalkalgen *Amphiroa*, *Cymopolia* und *Halimeda*, die Großforaminiferen, Korallen, Seesterne und Seegurken bevorzugt das leichtere Isotop ^{16}O ein.

Auch außerhalb des isotopischen Gleichgewichts fraktionierende Organismen dokumentieren in ihren Hartteilen mit ihren Sauerstoff-Isotopen-Verhältnissen die saisonalen Temperatur-Variationen.

Mit Ausnahme der Grünalgen *Halimeda* und *Penicillus* zeigen alle untersuchten Organismen **niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte** als die Gleichgewichtsberechnungen erwarten lassen (Abb. 42, Tab. 18). Besonders mit dem leichteren Isotop ^{12}C angereichert sind symbiontenträgende Tiere wie hermatypische Korallen und Großforaminiferen, aber auch ahermatypische Korallen, Seesterne und Seegurken.

Innerhalb der Hartteile konnten im Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit zunehmendem Alter der Organismen **sieben unterschiedliche Tendenzen** beobachtet werden (Abb. 43):

1. Keine $\delta^{13}\text{C}$ -Änderungen sind bei benthischen Foraminiferen der Tiefsee zu erkennen, da relativ konstante Umweltbedingungen herrschen.

Anschrift des Autors: Prof. Dr. G. WEFER, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Postfach, D-2800 Bremen 33.

2. Abnehmende Werte werden bei miliolinen Großforaminiferen beobachtet und mit einer erhöhten Wachstumsrate mit zunehmendem Alter in Beziehung gebracht.
3. Zunehmende Werte finden sich bei den planktischen Foraminiferen und rotalinen Großforaminiferen und werden durch ein verlangsamtes Wachstum mit zunehmendem Alter erklärt.
4. Eine sprunghafte Verkleinerung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei einer bestimmten Gehäusegröße ist bei Mollusken zu erkennen und zeigt möglicherweise den Zeitpunkt der ersten Reproduktion an.
5. Eine Abfolge: niedrige-hohe-niedrige Werte wird bei Kalkalgen möglicherweise durch unterschiedliche Kalzifizierungs- oder Wachstumsstadien verursacht.
6. Eine positive Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten wird bei einigen hermatypen Korallen, allen ahermatypen Korallen, in den Septen von *Nautilus* und in den Otolithen der Fische gefunden. Bei den hermatypen Korallen aus tropischen Gebieten wird diese Korrelation durch einen gegensinnigen Verlauf von Temperatur und Licht verursacht; bei den anderen Gruppen werden Stoffwechsellvorgänge als Ursache angenommen.
7. Eine negative Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei den hermatypen Korallen aus den Subtropen wird durch den gleichsinnigen Verlauf von Temperatur und Licht erklärt.

Diese Tendenzen zeigen, daß die Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung weitgehend durch die Biologie der betreffenden kalkbildenden Organismen gesteuert wird. Damit kann die Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung Informationen zu den Wirt-Symbionten-Beziehungen, zu Stoffwechselaktivitäten und bestimmten Kalzifizierungs- und Wachstumsstadien während der Ontogenese kalkiger mariner Organismen liefern.

[Stable-Isotope Distribution in the Shells of Marine Organisms]

Abstract: Oxygen and carbon isotope analyses have been carried out on calcareous skeletons of important recent groups of organisms. Annual temperature ranges and distinct developmental stages can be reconstructed from single shells with the aid of the micro-sampling technique made possible by modern mass-spectrometers. This is in contrast to the results of earlier studies which used bulk samples.

The skeletons analysed are from Bermuda, the Philippines, the Persian Gulf and the continental margin off Peru. In these environments, seasonal salinity ranges and thus annual variations in the isotopic composition of the water are small. In addition, environmental parameters are well documented in these areas.

The recognition of seasonal isotopic variations is dependant on the type of calcification. Shells built up by carbonate deposition at the margin, such as molluscs, are suitable for isotopic studies. Analysis is more difficult where chambers are added at the margin of the shell but where older chambers are simultaneously covered by a thin veneer of carbonate e. g. in rotaliid foraminifera. Organisms such as calcareous algae or echinoderms that thicken existing calcareous parts as well as growing in length and breadth are the most difficult to analyse.

All organisms analysed show temperature related oxygen-isotope fractionation. The most recent groups fractionate oxygen isotopes in accordance with established $\delta^{18}\text{O}$ temperature relationships (Tab. 18, Fig. 42). These groups are deep-sea foraminifera, planktonic foraminifera, serpulids, brachiopods, bryozoa, almost all molluscs, sea urchins, and fish (otoliths). A second group of organisms including the calcareous algae *Padina*, *Acetabularia*, and *Penicillus*, as well as barnacles, cause enrichment of the heavy isotope ^{18}O . Finally, the calcareous algae *Amphiroa*, *Cymopolia* and *Halimeda*, the larger foraminifera, corals, starfish, and holothurians cause enrichment of the lighter isotope ^{16}O .

Organisms causing non-equilibrium fractionation also record seasonal temperature variations within their skeletons which are reflected in stable-oxygen-isotope patterns.

With the exception of the green algae *Halimeda* and *Penicillus*, all organisms analysed show lower $\delta^{13}\text{C}$ values than calculated equilibrium values (Tab. 18, Fig. 42). Especially enriched with the lighter isotope ^{12}C are animals such as hermatypic corals and larger foraminifera which exist in symbiosis with other organisms, but also ahermatypic corals, starfish, and holothurians.

With increasing age of the organisms, seven different $\delta^{13}\text{C}$ trends were observed within the skeletons (Fig. 43).

- 1) No $\delta^{13}\text{C}$ variations are observed in deep-sea foraminifera presumably due to relatively stable environmental conditions.
- 2) Lower $\delta^{13}\text{C}$ values occur in miliolid larger foraminifera and are possibly related to increased growth with increasing age of the foraminifera.
- 3) Higher values are found in planktonic foraminifera and rotaliid larger foraminifera and can be explained by a slowing down of growth with increasing age.
- 4) A sudden change to lower $\delta^{13}\text{C}$ values at a distinct shell size occurs in molluscs and is possibly caused by the first reproductive event.

- 5) A low-high-low cycle in calcareous algae is possibly caused by variations in the stage of calcification or growth.
- 6) A positive correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values is found in some hermatypic corals, all ahermatypic corals, in the septa of *Nautilus* and in the otoliths of fish. In hermatypic corals from tropical areas, this correlation is the result of the inverse relationship between temperature and light caused by summer cloud cover; in other groups it is inferred to be due to metabolic processes.
- 7) A negative correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values found in hermatypic corals from the subtropics is explained by the sympathetic relationship between temperature and light in these latitudes.

These trends show that the carbon isotope fractionation is controlled by the biology of the respective carbonate producing organisms. Thus, the carbon isotope distribution can provide information on the symbiont-host relationship, on metabolic processes and calcification and growth stages during ontogenesis of calcareous marine organisms.

[Распределение стабильных изотопов в известковых раковинах морских организмов]

Резюме: Известковые твердые части живущих в настоящее время организмов исследовались относительно распределения в них стабильных изотопов углерода и кислорода. Сравнительно новая техника, применяющая минимальные количества, в противоположность ранним общим измерениям имела преимущество реконструировать в отдельных раковинах изменения температуры в ходе года и определенные шаги эволюции организмов.

Материал по анализам происходит из Бермудских островов, Филиппинских островов и морской области перед Перу. В этих биосферах сезонные колебания солености низки и, тем самым, также вариации изотопного состава морской воды. Более того, в этих районах условия окружающей среды хорошо известны.

Выявление сезонных вариаций изотопов в известковых твердых частях зависит существенно от того, как организмы образуют известковые раковины. Пригодным для анализов является нарастание последних на внешней окраине, обнаруженное, например, у моллюсков. Труднее опробовать, например, роталииные крупные фораминиферы, которые хотя и наращивают их камеры на окраине, но при этом одновременно перекрывают и более древние камеры тонким известковым слоем. Особенно трудно целенаправленное опробование у таких групп, как известковых водорослей и иллокожих, которые не только удлиняются или ширяются, но и в то же время утолщают более древние части.

При всех организмах изотопы кислорода, как правило, фракционируются в зависимости от температуры в случае воды и известняка. При этом

1. Большинство современных организмов вставляет в их состав изотопы кислорода в соответствии с известными температурными отношениями $\delta^{18}\text{O}$ (табл. 18, рис. 42). Это — большинство видов глубоководных фораминиферов, планктонные фораминиферы, серпулиды, брахиоподы, мшанки, подавляющая часть моллюсков, морские ежи, а также рыба, образующая ее отолиты из известняка.

2. Известковые водоросли *Padina*, *Acetabularia* и *Penicillus*, а также баланиды вставляют в их состав преимущественно более тяжелый изотоп ^{18}O .

3. Известковые водоросли *Amphiroa*, *Cyrtopodia* и *Halimeda*, крупные фораминиферы, кораллы, морские звезды и морские огурцы вставляют в их состав преимущественно более легкий изотоп ^{16}O .

Организмы, вызывающие кинетическое или неравновесное фракционирование, отражают в их твердых частях с их отношениями изотопов кислорода сезонные вариации температуры.

За исключением зеленых водорослей *Halimeda* и *Penicillus*, все изученные организмы показывают более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$, чем следует ожидать по расчетам равновесия (рис. 42, табл. 18). Обогащены особенно более легким изотопом ^{12}C животные, например, герматипные кораллы и крупные фораминиферы, которые несут организмы, живущие в симбиозе, но и негерматипные кораллы, морские звезды и морские огурцы.

Внутри твердых частей с увеличением возраста организмов наблюдалось семь различных тенденций изменений значений $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 43):

1. Никаких изменений $\delta^{13}\text{C}$ не выявляются у бентонных глубоководных фораминиферов, так как доминируют относительно постоянные условия окружающей среды.

2. Уменьшающиеся значения наблюдаются у миллиолийных крупных фораминиферов и связаны с повышенной скоростью роста по мере увеличения возраста.

3. Возрастающие значения встречаются у планктонных фораминиферов и роталийных крупных фораминиферов, и они объясняются замедленным ростом по мере увеличения возраста.

4. Скачкообразное уменьшение значений $\delta^{13}\text{C}$ при определенной величине раковины выявляется у моллюсков, указывая, возможно, момент первого их размножения.

5. Последовательность низких — высоких — низких значений у известковых водорослей, возможно, вызывается различными стадиями кальцификации или роста.

6. Положительная корреляция между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ обнаруживается у некоторых герматипных кораллов, всех негерматипных кораллов, в перегородках *Nautilus* и отолитах рыбы. У герматипных кораллов из тропиков эта корреляция является результатом обратного отношения между температурой и светом, вызванного летним слоем облаков; у других групп эта корреляция, по-видимому, обусловлена процессами обмена веществ.

7. Отрицательная корреляция между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ у герматипных кораллов из субтропиков объясняется прямым отношением между температурой и светом на этих широтах.

Эти тенденции показывают, что фракционирование изотопов углерода в значительной мере управляется биологическими процессами данных известкообразующих организмов. Таким образом, распределение изотопов углерода может дать информацию о соотношениях хозяин — организма, живущего в симбиозе, процессах обмена веществ и определенных стадиях кальцификации и роста во время онтогенеза известковых морских организмов.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	9
1.1 Fragestellung	9
1.2 Isotopen-Fraktionierung	10
1.2.1 Sauerstoff-Isotope: Paläo-Temperatur-Gleichungen	12
1.2.2 Kohlenstoff-Isotope	16
1.2.3 Datenbehandlung	17
1.3 Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung des Meerwassers	19
1.4 Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung der CO ₂ -Verbindungen des Meerwassers	21
2. Methoden der Bestimmung stabiler Isotope	23
2.1 Meßverfahren	23
2.2 Probenbehandlung	23
2.3 Probennahme	26
2.4 Bestimmung der Bildungszeit des Carbonatmaterials	29
3. Untersuchungsgebiete: Harrington Sound, Ferry Reach und North Rock auf Bermuda	30
4. Stabile Isotope in Kalkalgen-Skeletten	33
4.1 Rhodophyceae	33
4.2 Phaeophyceae	36
4.3 Chlorophyceae	38
Dasycladaceae	38
Codiaceae	40
4.4 Chrysophyceae	43
4.5 Isotopen-Verteilung bei Kalkalgen: Zusammenfassung	43
5. Stabile Isotope in Foraminiferen-Wandungen	44
5.1 Planktische Foraminiferen	44
5.2 Benthische Foraminiferen der Tiefsee	47
Beziehung zwischen Gehäusegröße und Isotopen-Zusammensetzung	47
Isotopen-Unterschiede zwischen einzelnen Arten oder Gattungen	49
5.3 Benthische Großforaminiferen	52
Isotopen-Unterschiede zwischen Arten und Individuen	52
δ ¹⁸ O-Jahresgänge innerhalb einzelner Gehäuse	52
Kohlenstoff-Isotope	55
6. Stabile Isotope in Coelenteraten-Hartteilen	56
6.1 Hydrozoa	56
6.2 Octocorallia	56
6.3 Hermatypische Scleractinia	57
Beziehung zwischen Wachstumsrate und δ ¹³ C-Werten	59
Verzweigte Koralle: <i>Oculina valenciensis</i>	61
6.4 Ahermatypische Scleractinia	67
7. Stabile Isotope in Polychaeten-Röhren	69
8. Stabile Isotope in Bryozoen-Hartteilen	69
9. Stabile Isotope in Brachiopoden-Schalen	69
10. Stabile Isotope in Mollusken-Schalen	70

10.1	Polyplocophora	71
10.2	Gastropoda	72
10.2.1	Archaeogastropoda	72
10.2.2	Caenogastropoda	72
	<i>Strombus</i>	72
	<i>Cerithium litteratum</i>	74
10.2.3	Euthyneura	75
	Pteropoda	75
	Pulmonata	75
10.3	Scaphopoda	76
10.4	Bivalvia	77
10.4.1	Pteriormorphia	77
	<i>Arca zebra</i>	77
	<i>Pinna carnea</i>	79
	<i>Pecten ziczac</i>	80
10.5	Cephalopoda	82
	Nautiloidea	82
	Endocochlia	83
11.	Stabile Isotope in Arthropoden-Hartteilen	83
11.1	Cirrepedia	83
12.	Stabile Isotope in Skeletteilen von Echinodermen	84
12.1	Echinoidea	84
12.2	Asteroidea, Ophiuroidea, Crinoidea und Holothurioidea	85
13.	Stabile Isotope in Otolithen von Fischen	86
14.	Schlußfolgerungen: Organismen-typische Unterschiede zu Gleichgewichtswerten	89
14.1	Sauerstoff-Isotope	89
14.2	Kohlenstoff-Isotope	94
14.3	Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte innerhalb einzelner Kalkschalen	94
	Relativ konstante $\delta^{13}\text{C}$ -Werte	95
	Tendenz zu abnehmenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit zunehmendem Alter	95
	Tendenz zu ansteigenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit zunehmendem Alter	96
	Niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ab einer bestimmten Gehäusegröße	96
	Abfolge: niedrige-hohe-niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte	96
	Positive Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten	97
	Negative Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten	97
15.	Danksagung	98
16.	Schriftenverzeichnis	98

1. Einleitung

1.1 Fragestellung

Die **Palökologie** beschäftigt sich mit den Beziehungen der fossilen Organismen untereinander und zu ihrer Umwelt. Da eine direkte Beobachtung nicht möglich ist, werden Analogieschlüsse angewendet, die sich an rezenten ökologischen Modellen orientieren. Die heutige Arten-Verteilung der Organismen, ihre Funktion und ihre Beziehungen untereinander und zu ihrer Umwelt werden also als Schlüssel zur Vergangenheit aufgefaßt (sog. Aktualismus).

Aus der Zusammensetzung fossiler Organismen-Gemeinschaften können in Annäherung die früheren Lebensräume rekonstruiert werden, vor allem Aussagen zu Klima, geographischer Breite, Wassertiefe und Landentfernung sind möglich. Eine neue Dimension zur Ableitung früherer Umweltbedingungen bieten die **Verhältnisse stabiler Isotope** in den Kalkschalen fossiler Organismen. Genaue Temperaturen, Salinitäten und Sauerstoffgehalte bis zur Rekonstruktion einzelner Jahresgänge können daraus abgeleitet werden. Diese Methode hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Voraussetzung zur Interpretation („Eichung“) der Isotopen-Verhältnisse in fossilem Material sind jedoch detaillierte Kenntnisse zur Verteilung stabiler Isotope in heute lebenden Organismen. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Kenntnisse durch neue Analysen rezenter Organismen und eine Zusammenfassung bereits vorhandener Datensätze erweitert werden.

EPSTEIN et al. (1951, 1953) hielten marine Mollusken in Kulturen unter kontrollierten Temperaturbedingungen und stellten eine Beziehung zwischen dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Carbonat und der Fällungstemperatur her, die später als sogenannte **Paläo-Temperatur-Gleichung** in der Literatur bekannt geworden ist. Bei Temperatur-Bestimmungen wird davon ausgegangen, daß die Organismen den Kalk im „isotopischen Gleichgewicht“ einlagern, d. h. in Übereinstimmung mit der Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung bei langsam anorganisch ausgefälltem Kalzit. Solch eine Übereinstimmung wird bei den meisten Mollusken festgestellt. Andere Tiere und Algen zeigen dagegen abweichende oder überhaupt keine Beziehung zwischen den Isotopen-Verhältnissen und den Wachstumstemperaturen.

Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse werden zunehmend auch für **stratigraphische Zwecke** verwendet; wegweisend waren dafür EMILIANI (1955), SHACKLETON (1967) und SHACKLETON & OPDYKE (1973). Inzwischen sind die Fluktuationen stabiler Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse das stratigraphische Gerüst der Tiefseeablagerungen des Quartärs und eingeschränkt des Neogens. Träger des Isotopen-Signals sind vor allem planktische und benthische Foraminiferen, gelegentlich auch Mollusken (s. z. B. BUCHARDT 1978; SALTZMAN & BARRON 1982).

Im Gegensatz zu den Sauerstoff-Isotopen, bei denen eine temperaturabhängige Fraktionierung zwischen Wasser und Kalk zu erkennen ist, sind die Fraktionierungs-Mechanismen bei den Kohlenstoff-Isotopen komplizierter. Die Einflüsse des **Stoffwechsels** auf die Isotopen-Zusammensetzung wurden frühzeitig erkannt (UREY et al. 1951), eine genauere Bestimmung erfolgte Anfang der 60er Jahre durch WEBER und Mitarbeiter, später durch LAND et al. (1975), GOREAU (1977) und EREZ (1978b). Erschwert wird die Interpretation der Isotopen-Daten durch unterschiedliche Herkunft des Kohlenstoffs. Er kann sowohl aus dem gelösten CO_2 , dem Hydrogencarbonat, den Carbonationen des Wassers als auch den Stoffwechselprodukten des Organismus und seiner Symbionten entnommen werden.

Deshalb ist noch weitgehend ungeklärt, welche Aussagen von den Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnissen in den Kalkschalen überhaupt abgeleitet werden können.

In der vorliegenden Arbeit werden Isotopen-Daten vorgestellt, die drei Themenkreise berühren:

- Erstens soll genauer umgrenzt werden, welche Organismen-Gruppen die Sauerstoff-Isotope im sogenannten **isotopischen Gleichgewicht** fraktionieren. Bei einer Isotopen-Fraktionierung außerhalb des Gleichgewichts soll ermittelt werden, ob die Differenz zum Gleichgewicht während des gesamten Lebens der Organismen konstant bleibt. Sollte dieses der Fall sein, wären nach einer Korrektur der Isotopen-Werte ebenfalls Temperaturbestimmungen möglich.
- Zweitens soll über die Isotopen-Variationen in einzelnen Kalkschalen die Kenntnis über die **Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung** erweitert werden. Vor allem ist festzustellen, welche Aussagen mit den Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnissen überhaupt möglich sind.
- Drittens sollen erstmalig alle Daten über die Verteilung stabiler Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in rezenten marinen Carbonaten zusammengefaßt werden. Die Zusammenstellung soll als Grundlage zur Auswahl geeigneter Fossilgruppen für **palökologische** Analysen mit stabilen Isotopen dienen.

1.2 Isotopen-Fraktionierung

Bedingt durch die unterschiedlichen Atomgewichte der Isotope eines Elements bestehen Unterschiede in ihrem physikochemischen Verhalten (UREY 1947). Diese Unterschiede können zu Isotopen-Fraktionierungen bei unterschiedlichen chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen führen, im wesentlichen bei

1. Isotopen-Austauschreaktionen, die eine Umverteilung von Isotopen eines Elements zwischen unterschiedlichen Molekülen, die dieses Element enthalten, einschließen,
2. in eine Richtung verlaufenden Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeiten von der Isotopen-Zusammensetzung der reagierenden Verbindungen sowie ihrer Produkte abhängen,
3. physikalischen Prozessen wie Verdunstung und Niederschlag, Schmelzung und Kristallisation, Adsorption und Desorption und Diffusion von Ionen und Molekülen durch Konzentrations- oder Temperaturgradienten, bei denen Massendifferenzen eine Rolle spielen.

Die Theorie der Isotopen-Fraktionierung soll hier nur kurz diskutiert werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich bei BIGELEISEN (1965), BROECKER & OVERSBY (1971), FAURE (1977), FRITZ & FONTES (1980) und HOEFS (1980).

Da in dieser Arbeit vor allem die temperaturabhängige Fraktionierung zwischen Wasser und Kalk interessiert, wird kurz auf **Isotopen-Austauschreaktionen** eingegangen, die folgendermaßen geschrieben werden können:



Dabei sind A und B zwei Moleküle, die ein gemeinsames Element enthalten. Die Indizes 1 und 2 bedeuten, daß das Molekül entweder das leichte oder schwere Isotop des betreffenden Elements enthält. Die Anzahl der (im stöchiometrischen Sinne) reagierenden Moleküle wird mit a und b bezeichnet.

Bei isotopischen Gleichgewichtsbedingungen besteht nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen den Konzentrationen $[A_1]$, $[A_2]$, $[B_1]$ und $[B_2]$ die Beziehung:

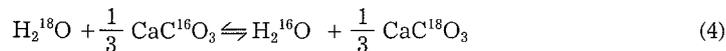
$$\frac{[A_2]^a [B_1]^b}{[A_1]^a [B_2]^b} = K, \quad (2)$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K eine Funktion der Temperatur ist.

Der **Fraktionierungsfaktor** α ist der Quotient der Isotopen-Verhältnisse in den Verbindungen A und B.

$$\frac{R_A}{R_B} = \alpha_{A-B} \quad (3)$$

Als ein Beispiel wird nach HOEFS (1980) der Fraktionierungsfaktor für den Austausch von ^{18}O und ^{16}O zwischen Wasser und Kalk angegeben. Die Reaktion läuft wie folgt ab:



Für die oben angeführte Reaktion beträgt der Fraktionierungsfaktor α bei einer Temperatur von 25°C:

$$\alpha_{\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CaCO}_3}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,031 \quad (5)$$

Falls die Isotope zufällig verteilt sind, steht α in folgender Beziehung zu der Gleichgewichtskonstante K :

$$\alpha = K^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Dabei ist n die Anzahl der ausgetauschten Atome.

Zur Vereinfachung werden Isotopen-Austausch-Reaktionen immer so geschrieben, als würde nur ein Atom ausgetauscht. In dem Fall ist die Gleichgewichtskonstante identisch dem Fraktionierungsfaktor, $K = \alpha$.

Abgesehen von Reaktionen des Wasserstoffs ist der Fraktionierungsfaktor nahe eins und kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\alpha = 1 + \frac{\varepsilon}{1000} \quad (7)$$

Deshalb werden Isotopen-Fraktionierungen normalerweise in ‰ angegeben (ε : Fraktionierung). α - und ε -Werte sind wie folgt verbunden:

$$\varepsilon_{A-B} = \left(\frac{R_A}{R_B} - 1 \right) \cdot 10^3 = (\alpha - 1) \cdot 10^3 (\text{‰}) \quad (8)$$

Im Labor wird jedoch nicht direkt die Isotopen-Fraktionierung gemessen, die sich beim Übergang des betrachteten Elements von einer Verbindung in eine andere ergibt, sondern das Isotopen-Verhältnis des Elements in den jeweiligen Verbindungen. Aus meßtechnischen Gründen wird dieses Isotopen-Verhältnis nicht absolut bestimmt, son-

dern die relative Abweichung von dem Isotopen-Verhältnis einer Vergleichs- oder Standardsubstanz. Die Isotopen-Zusammensetzung wird dann angegeben als:

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}) \quad (9)$$

bzw.

$$\delta_B = \left(\frac{R_B}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}) \quad (10)$$

Dabei ist R_{St} definiert als das Isotopen-Verhältnis einer Standardprobe.

Die δ -Werte sind wie folgt mit den α - und ε -Werten verbunden:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\frac{\delta_A}{10^3} + 1}{\frac{\delta_B}{10^3} + 1} = \frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3} \quad (11)$$

und

$$\varepsilon_{A-B} = \left(\frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}). \quad (12)$$

Auch Organismen können bei der Kalkanlagerung bestimmte Isotope fraktionieren (= biologische Isotopen-Fraktionierung). Es werden im allgemeinen leichte (^{12}C , ^{16}O), aber in Ausnahmefällen auch schwere (^{13}C , ^{18}O) Isotope bevorzugt eingelagert. Der Begriff „biologische Fraktionierung“ wird unterschiedlich verwendet; WEBER & RAUP (1966) benutzen ihn nur, wenn die Organismen die Isotope nicht im thermodynamischen Gleichgewicht fraktionieren, d. h. in Übereinstimmung mit der Isotopen-Fraktionierung bei langsam anorganisch ausgefälltem Kalk. Die Abweichung vom Gleichgewicht wird als **Vitaleffekt** (UREY et. al 1951) bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff der biologischen Fraktionierung für alle Isotopenänderungen zwischen Wasser und biogenem Carbonat benutzt, auch wenn diese Fraktionierung mit der thermodynamisch erwarteten übereinstimmt.

Die temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung zwischen Wasser und Kalk ermöglicht im Prinzip eine Rekonstruktion von Temperaturen, die während früherer Zeiten geherrscht haben (EPSTEIN et. al. 1953). Dazu ist es notwendig, an Kalken Isotopen-Temperatur-Beziehungen aufzustellen, die bei bekannten Umweltbedingungen gebildet wurden. Sie werden wegen ihrer Anwendung an fossilem Material Paläo-Temperatur-Gleichungen genannt.

1.2.1 Sauerstoff-Isotope: Paläo-Temperatur-Gleichungen

Die heute benutzten **Paläo-Temperatur-Gleichungen** wurden von EPSTEIN et al. (1953), CRAIG (1965), SHACKLETON (1974) und EPSTEIN (Manuskript) aufgestellt. EPSTEIN und Mitarbeiter bauten auf Vorarbeiten von UREY (1947), MCCREA (1950) und EPSTEIN et al. (1951) auf. Die Methode, mit Isotopen Paläo-Temperaturen zu bestimmen, basiert darauf, daß bei isotopischem Gleichgewicht die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im Wasser und im Kalzit temperatur-

abhängig Unterschiede zeigen. Im Vergleich zum Meerwasser sind grundsätzlich die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im Schalenmaterial angereichert mit ^{18}O . Mit zunehmender Bildungstemperatur nimmt jedoch die ^{18}O -Anreicherung ab.

EPSTEIN et al. (1953) analysierten Mollusken-Schalen, die bei bekannten Temperaturen und bekannter isotopischer Zusammensetzung des Meerwassers gewachsen waren. Sie ermittelten dabei durch eine Polynom-Anpassung eine Temperatur-Isotopen-Beziehung (Abb. 1), die von EPSTEIN & MAYEDA (1953) um die isotopische Zusammensetzung des Meerwassers ergänzt, wie folgt lautet:

$$T [^\circ\text{C}] = 16,5 - 4,3 (\delta_c - \delta_w) + 0,14 (\delta_c - \delta_w)^2, \quad (13)$$

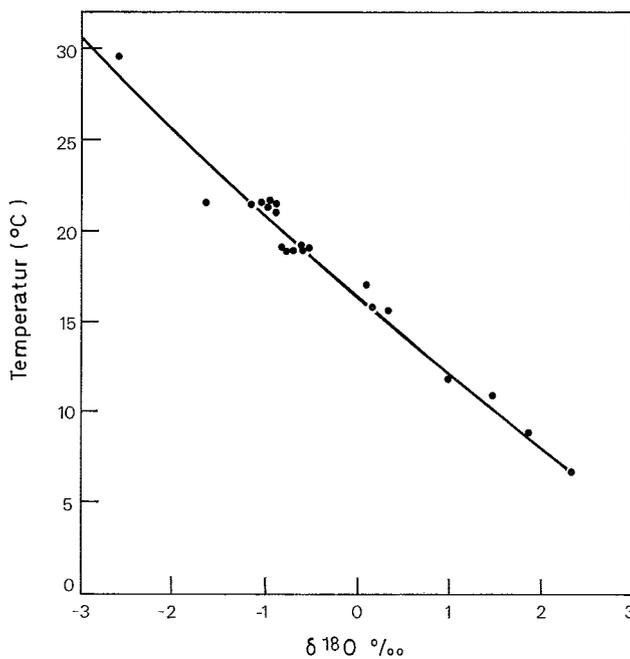


Abb. 1. Empirische Temperatur-Sauerstoff-Isotopen-Beziehung nach EPSTEIN et al. (1953).

wobei δ_c die relative Abweichung des Proben- $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ von dem des PDB-1-Standards, angegeben in Promill, ist.

$$\delta_c = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \text{ des CO}_2\text{-Gases der Probe}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \text{ des CO}_2\text{-Gases des Standards}} - 1 \right) \times 1000 \quad (14)$$

δ_w ist die Promill-Abweichung zwischen CO_2 , dessen $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis bei $25,3^\circ\text{C}$ mit dem des Wassers im Gleichgewicht steht, und dem CO_2 des PDB-1-Standards.

$$\delta_w = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \text{ von CO}_2 \text{ im Gleichgewicht mit H}_2\text{O bei } 25,3^\circ\text{C}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \text{ von CO}_2 \text{ vom PDB-1 Standard bei } 25,3^\circ\text{C}} - 1 \right) \times 1000 \quad (15)$$

Die von EPSTEIN et al. (1953) an Mollusken empirisch gefundene Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Gleichung stimmt mit der von MCCREA (1950) an langsam anorganisch ausgefälltem

Kalk ermittelten Beziehung überein. In der Literatur und auch in dieser Arbeit wird von isotopischem Gleichgewicht gesprochen, wenn die Isotopen-Verhältnisse im Schalenmaterial und Wasser und Fällungstemperaturen der Gleichung von EPSTEIN et al. (1953) gehorchen.

Als **Standard-Kalk** wurde ursprünglich der seit Jahren aufgebrauchte Belemnit (*Belemnitella americana*) der **Pee Dee-Formation (PDB)** aus South Carolina (USA) benutzt. Heute nimmt man andere Standards, z. B. NBS-20 (NBS = National Bureau of Standards, USA) aus Solnhofener Plattenkalk und bezieht sie auf den PDB-Standard (s. CRAIG 1957).

Für Wasser wurde von CRAIG (1961) der **Standard SMOW** (standard mean ocean water) eingeführt, bei dem der Nullpunkt auf der SMOW-Skala der Wert für ein hypothetisches Meerwasser ist. CRAIG & GORDON (1965) und DUPLESSY (1978) beziehen ihre Daten über die isotopische Zusammensetzung des Meerwassers auf den SMOW-Standard. EPSTEIN & MAYEDA (1953) dagegen geben die auf das CO₂ des PDB-Standards bezogenen Isotopen-Verhältnisse des Wasserproben-CO₂ an, die ohne Korrektur in die Paläo-Temperatur-Beziehung als Wert δ_w eingesetzt werden können. Sollen SMOW-Werte für die Beziehung von EPSTEIN et al. (1953) verwendet werden, so sind sie entsprechend der folgenden Beziehung um etwa 0,22% zu korrigieren.

$$\delta^{18}\text{O (SMOW)} = 1,00022 \delta_w + 0,22 \quad (16)$$

$$\delta_w = 0,99978 \delta^{18}\text{O (SMOW)} - 0,22 \quad (17)$$

Die Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O (PDB)}$ (δ_c genannt in der Gleichung von EPSTEIN et al. [1953]) und $\delta^{18}\text{O (SMOW)}$, ist

$$\delta^{18}\text{O (SMOW)} = 1,03086 \delta_c + 30,86 \quad (18)$$

$$\delta_c = \delta^{18}\text{O (PDB)} = 0,97006 \delta^{18}\text{O (SMOW)} - 29,94. \quad (19)$$

Die Beziehungen zwischen PDB, SMOW und anderen Sauerstoff-Isotopen-Standards wurden graphisch von FRIEDMANN & O'NEIL (1977) dargestellt (Abb. 2). Außerdem gehen RYE & SOMMER (1981) ausführlich auf die unterschiedlichen Paläo-Temperatur-Gleichungen und Standards ein. Einen Vergleich der unterschiedlichen Standards stabiler Isotope führten COPLEN et al. (1983) durch.

Ähnliche Beziehungen wie die Paläo-Temperatur-Gleichung von EPSTEIN et al. (1953) stellten CRAIG (1965), SHACKLETON (1974), EPSTEIN (Manuskript) und HORIBE & OBA (1972) auf; während eine wesentlich andere Beziehung von NAYDIN et al. (1956) gefunden wurde.

Aus Tabelle 1 kann entnommen werden, daß mit einer Ausnahme (NAYDIN et al. 1956) alle Paläotemperatur-Gleichungen nicht wesentlich von der von EPSTEIN et al. (1953) aufgestellten Beziehung abweichen, die jedoch nur für den Temperaturbereich 7°C bis 29,5°C (s. Abb. 1) gilt. Für tiefere Temperaturbereiche ist die Gleichung von SHACKLETON (1974) vorzuziehen. In der vorliegenden Arbeit wird in der Regel die Gleichung von EPSTEIN et al. (1953) benutzt. Obwohl nicht eindeutig geklärt ist, welche Minerale EPSTEIN et al. (1953) analysiert haben, wird diese Beziehung allgemein als „Kalzit“-Paläo-Temperatur-Gleichung angesehen. Nur für die Gleichgewichtsberechnungen bei benthischen Tiefseeforaminiferen wird die SHACKLETON (1974)-Beziehung verwendet.

Neben Kalzit sind bei den Organismen im Schalen- und Skelettmaterial auch Aragonit und Kalzite mit unterschiedlichem MgCO₃-Gehalt häufig. Bei einer Temperatur von 25°C liegen die isotopischen Gleichgewichtswerte des Sauerstoffs im **Aragonit** um 0,6% höher als die entsprechenden Werte für Kalzit (TARUTANI et al. 1969).

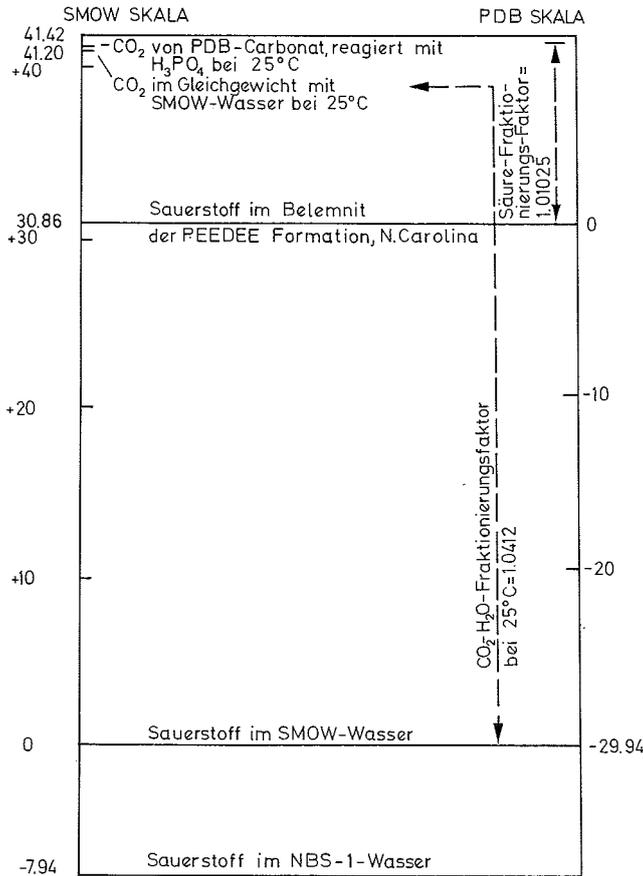


Abb. 2. Beziehung zwischen den PDB- und SMOW-Skalen (aus FRIEDMAN & O'NEIL 1977).

Tabelle 1: Unterschiedliche Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen

Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Gleichung	Temperaturbereich [°C]	Quelle
$T [^\circ\text{C}] = 16,0 - 5,17 (\Delta^{18}\text{O}^1) - \delta_w) + 0,092 (\Delta^{18}\text{O} - \delta_w)^2$	-1,2 - 79,8	MCCREA (1950) (20)
$T [^\circ\text{C}] = 16,5 - 4,3 (\delta_c - \delta_w) + 0,14 (\delta_c - \delta_w)^2$	7 - 29,5	EPSTEIN et al. (1953) (21) ergänzt von EPSTEIN & MAYEDA (1953)
$T [^\circ\text{C}] = 13,3 - 5,14 (\Delta^{18}\text{O}^2) + 0,068 (\Delta^{18}\text{O})^2$	10 - 46	NAYDIN et al. (1956) (22)
$T [^\circ\text{C}] = 16,9 - 4,2 (\delta_c - \delta_w) + 0,13 (\delta_c - \delta_w)^2$	7 - 29,5	CRAIG (1965) (23)
$T [^\circ\text{C}] = 16,9 - 4,38 (\delta_c - \delta_w) + 0,10 (\delta_c - \delta_w)^2$	0 - 500	O'NEIL et al. (1969) (24) SHACKLETON (1974)
$T [^\circ\text{C}] = 16,4 - 4,2 (\delta_c - \delta_w) + 0,13 (\delta_c - \delta_w)^2$	7 - 29,5	EPSTEIN (Manuskript) (25)

¹⁾ ‰-Abweichung von einem Arbeitsstandard, der 0,4 ‰ schwerer als PDB ist, EPSTEIN et al. (1953).

²⁾ ‰-Abweichung von einem Arbeitsstandard.

Anhand von Isotopen-Werten kalzitischer und aragonitischer benthischer Foraminiferen vom gleichen Lebensort nehmen SOMMER & RYE (1978) an, daß die Unterschiede in den Sauerstoffisotopen-Werten zwischen Aragonit und Kalzit von der Bildungstemperatur abhängen:

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = 1,37 - 0,037 T \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (26)$$

$\Delta\delta^{18}\text{O}$ ist darin die Differenz zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der aragonitischen Foraminifere *Hoeglundina* und der kalzitischen *Uvigerina*.

Untersuchungsergebnisse von GANSSEN (1983), GANSSEN & SARNTHEIN (1983), GROSSMANN (1982) sowie DUNBAR & WEFER (1984) (Abb. 21) bestätigen nicht die von SOMMER & RYE (1978) aufgestellte Beziehung. GANSSEN (1983) ermittelte anhand von 15 Datenpaaren für einen Temperaturbereich von 2,5 bis 14,5°C eine Durchschnittsdifferenz in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen *Uvigerina* und *Hoeglundina* in Höhe von $0,47\% \pm 0,16\%$. Sie entspricht nahezu dem Werte von 0,6%, den TARUTANI et al. (1969) für anorganische Fällung bei 25°C angeben. Deshalb wird auch den folgenden Berechnungen ein Unterschied von 0,6% zwischen Aragonit und Kalzit zugrunde gelegt. Auch zwischen dem Kalzit und den **Magnesium-Kalziten** bestehen Sauerstoff-Isotopen-Unterschiede. Nach TARUTANI et al. (1969) werden die Sauerstoff-Isotopen-Gleichgewichtsverhältnisse um 0,06% pro mol% MgCO_3 größer.

1.2.2 Kohlenstoff-Isotope

Die Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung zwischen den einzelnen Gliedern des Carbonsystems bestimmten z. B. DEUSER & DEGENS (1967), WENDT (1968), BOTTINGA (1969), EMRICH et al. (1970) und MOOK et al. (1974). In der Beziehung zwischen den einzelnen **Komponenten des CO_2 -Systems** des Wassers und dem CaCO_3 interessiert besonders die Fraktionierung zwischen dem Hydrogencarbonat und dem Kalk. Da der gelöste Kohlenstoff im Meerwasser überwiegend als HCO_3^- vorliegt, wird durch diese Komponente die Kohlenstoff-Isotopen-Ausgangssituation im Wasser charakterisiert. In Tabelle 2 sind die Isotopenänderungen zwischen den einzelnen Kohlenstoff-Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 2: Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung zwischen den einzelnen Gliedern des CO_2 -Systems und dem Calciumcarbonat (Kalzit)

$\delta^{13}\text{C}$ -Änderung (‰)	Temperatur beim Experiment	$\delta^{13}\text{C}$ -Änderung pro °C (Temperaturbereich 20 und 60°C)	Quelle
$\delta_{\text{CaCO}_3} - \delta_{\text{HCO}_3^-} = 1,2 \pm 0,8$	22°C		VOGEL (1961)
$\delta_{\text{CaCO}_3} - \delta_{\text{HCO}_3^-} = 0,9$	25°		RUBINSON und CLAYTON (1969)
$\delta_{\text{CaCO}_3} - \delta_{\text{HCO}_3^-} = 1,85 \pm 0,23$	20°C	$0,035 \pm 0,013\%$	EMRICH et al. (1970)
$\delta_{\text{HCO}_3^-} - \delta_{\text{CO}_2} = 8,38 \pm 0,12$	20°C	$- 0,109 \pm 0,005\%$	EMRICH et al. (1970)
$\delta_{\text{CaCO}_3} - \delta_{\text{CO}_2} = 10,17 \pm 0,18$	20°C	$- 0,063 \pm 0,008\%$	EMRICH et al. (1970)

Erste Daten über die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung zwischen den einzelnen Komponenten des CO_2 -Systems des Wassers und dem Kalk stammen von EMRICH et al. (1970). Zwischen Hydrogencarbonat und Kalzit beträgt sie 0,035‰ pro °C. Im Gegensatz zum Sauerstoff wird bei einer Temperaturerhöhung das schwerere Kohlenstoff-Isotop angereichert. Der Einfluß der Temperatur auf den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ist jedoch so gering, daß diese Beziehung nicht für Temperaturbestimmungen geeignet ist. Es zeigt sich zum Beispiel (s. folgende Kapitel), daß die jeweiligen Vitaleffekte für die Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung im Schalenmaterial mariner Organismen bedeutend wichtiger sind als der Einfluß der Temperatur.

EMRICH et al. (1970) geben für die ^{13}C -Anreicherung zwischen dem Hydrogencarbonat und dem Calciumcarbonat einen höheren Wert an als VOGEL (1961) und RUBINSON & CLAYTON (1969) (Tab. 2). Dieses könnte dadurch bedingt sein, daß EMRICH et al. (1970) in ihrem Reaktionsgefäß eine Mischung aus Kalzit und Aragonit hergestellt haben. Nach RUBINSON & CLAYTON (1969) ist Aragonit im Vergleich zum Kalzit um 1,8‰ mit ^{13}C angereichert.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtswerte für Kalzit werden den Hydrogencarbonat-Isotopenwerten dennoch 1,85‰ nach EMRICH et al. (1970) zugezählt, um Daten zu erhalten, die mit anderen Ergebnissen vergleichbar sind. Für aragonitisches Schalenmaterial wird der Kalzit-Gleichgewichtswert um weitere 1,8‰ nach RUBINSON & CLAYTON (1969) korrigiert. Die aus den beiden Beziehungen resultierende Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung von 3,65‰ zwischen dem Hydrogencarbonat und dem Aragonit erscheint zu groß. Bis zur Vorlage genauerer Fraktionierungsbeziehungen zwischen Hydrogencarbonat und Kalk sowie zwischen Kalzit und Aragonit wird jedoch nach den oben angegebenen Gleichungen verfahren. Über den Einfluß des Mg-Carbonats auf die Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung gibt es bisher keine Untersuchungen.

Wie für das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis, wird normalerweise auch für die Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung der Solnhofener Plattenkalk (NBS No. 20) als Standard benutzt. Anschließend werden die ermittelten Isotopen-Verhältnisse auf die PDB-Skala umgerechnet.

1.2.3 Datenbehandlung

Temperaturen, Salzgehalte, gemessene Isotopen-Verhältnisse und berechnete $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswerte für Kalzit und Aragonit sind für den Haarrington Sound (Bermuda), zwei Lokalitäten im Persischen Golf und für das Seegebiet vor Cebu (Philippinen) in Tabelle 3 zusammengestellt.

Diese Gleichgewichtswerte werden im folgenden Text sowie in Tabelle 18 und Abb. 42 mit den an Schalenmaterial gemessenen Isotopen-Verhältnissen verglichen. Die Gleichgewichtsabweichung ($\Delta \delta^{18}\text{O}$) ist definiert als der Unterschied zwischen berechneter und gemessener saisonaler $\delta^{18}\text{O}$ -Variation. Berechnet wird der saisonale Sauerstoffgang aus dem Jahresgang von Temperatur und isotopischer Zusammensetzung des Meerwassers. Liegen z. B. die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Jahresgang zwischen 2 und 4‰ und sollten die Gleichgewichtswerte zwischen 0 und 2‰ liegen, so beträgt die Gleichgewichtsabweichung 2‰. Beim Kohlenstoff wird als Gleichgewichtsabweichung ($\Delta \delta^{13}\text{C}$) ein Bereich angegeben, der durch den größten und kleinsten Unterschied zwischen berechneten und gemessenen Werten begrenzt ist. Beim Vergleich von Isotopen-Verhältnissen werden folgende

Tabelle 3: Zusammenstellung der Umweltfaktoren mit den berechneten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswerten für Kalzit und Aragonit für die wichtigsten Untersuchungsgebiete (erweitert nach WEFER et al. 1981)

Lokalität	Wasser- tiefe (m)	Salinität ¹⁾ (‰)	Tempe- ratur- bereich (°C) ¹⁾	$\delta^{18}\text{O}$ -Wasser ²⁾	$\delta^{13}\text{C}$ im gelösten ³⁾ HCO_3	$\delta^{18}\text{O}$ CaCO_3 im Gleichgewicht		$\delta^{13}\text{C}$ CaCO_3 im Gleichgewicht	
						Kalzit ⁴⁾	Aragonit ⁵⁾	Kalzit ⁶⁾	Aragonit ⁷⁾
Bermuda									
Harrington- Sound	10	36,08 ± 0,3	16 - 29,5	1,05 ± 0,1	1,9 - 2,1	1,25 bis -1,85	1,85 bis -1,25	3,6 - 4,4	5,4 - 6,2
Persischer Golf	15 30	38,3 ± 0,5 39,3 ± 0,5	22 - 33 20,5 - 33	1,4 ± 0,3 1,8 ± 0,3	~ 2	0,7 bis -2,2 1,4 bis -1,7	1,3 bis -1,6 2,0 bis -1,1	3,9 - 4,3	5,7 - 6,1
Philippinen	1 (bei Nied- rigwasser)								
Cebu, Mactan		34,5 ± 0,4	26 - 30	0,0 ± 0,2	2,2	-1,9 bis -3,1	-1,3 bis -2,5	4,2 - 4,5	6,0 - 6,3

Alle δ -Werte sind in ‰ angegeben und auf den PDB-Standard bezogen.

¹⁾ Daten nach B. VON BODUNGEN (pers. Mitt.); N. RAU (pers. Mitt.); BRETTSCHEIDER et al. (1970); EMERY (1956).

²⁾ Daten nach CRAIG & GORDON (1965) und DUPLESSY (1970) mit Ausnahme von Bermuda. Dort wurde der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert gemessen (siehe Tabelle 4). Für den Persischen Golf wurden die Werte aus den Indischen Ozean-Daten berechnet.

³⁾ Daten nach KROOPNICK et al. (1970, 1972, 1977) und DUPLESSY (1970). Für den Persischen Golf wurden die Werte geschätzt, da keine Daten für dieses Gebiet vorliegen.

⁴⁾ Berechnet nach der „Kalzit“-Paläotemperatur-Gleichung von EPSTEIN et al. (1953): $T [^\circ\text{C}] = 16,5 - 4,3 (\delta_c - \delta_w) + 0,14 (\delta_c - \delta_w)^2$

⁵⁾ Berechnet nach der Fraktionierungs-Beziehung von TARUTANI et al. (1969), $\delta^{18}\text{O}_{\text{Aragonit}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Kalzit}} = 0,6\text{‰}$.

⁶⁾ Berechnet nach der Fraktionierungs-Beziehung von EMRICH et al. (1970), $\delta^{13}\text{C}_{\text{Kalzit}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3} = 1,85\text{‰}$.

⁷⁾ Berechnet nach der Fraktionierungs-Beziehung von RUBINSON & CLAYTON (1969), $\delta^{13}\text{C}_{\text{Aragonit}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Kalzit}} = 1,8\text{‰}$.

Begriffe verwendet: Höhere (größere) Werte oder schwerere Isotopen-Zusammensetzung (relativ angereichert mit ^{13}C oder ^{18}O) und niedrigere (kleinere) Werte oder leichtere Isotopen-Zusammensetzung (relativ vermindert an ^{13}C oder ^{18}O).

1.3 Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung des Meerwassers

Bei der **Verdunstung** des Wassers findet eine kinetische Isotopen-Fraktionierung statt, bei der bevorzugt leichtes, d. h. ^{18}O -armes Wasser mobilisiert wird. Durch **Niederschläge** und **Flußzufuhr** wird dieses Wasser wieder dem Meer zugeführt. Die Niederschläge zeigen große Variationen in ihren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Je weiter die Wolken vom Verdunstungsort entfernt sind, um so weniger ^{18}O befindet sich in den Niederschlägen. Die Anreicherung des ^{16}O bei der Verdunstung und bevorzugte Kondensation von ^{18}O im Niederschlag führen letztlich zu den besonders niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (20–40‰) im Eis auf den Polkappen (COVEY & SCHNEIDER 1982). Die Fraktionierungsvorgänge bei Verdunstung und Niederschlag sind schematisch in Abb. 3 dargestellt. Die temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung zwischen dem Wasserdampf der Wolken und dem Niederschlag zeigt Abb. 4.

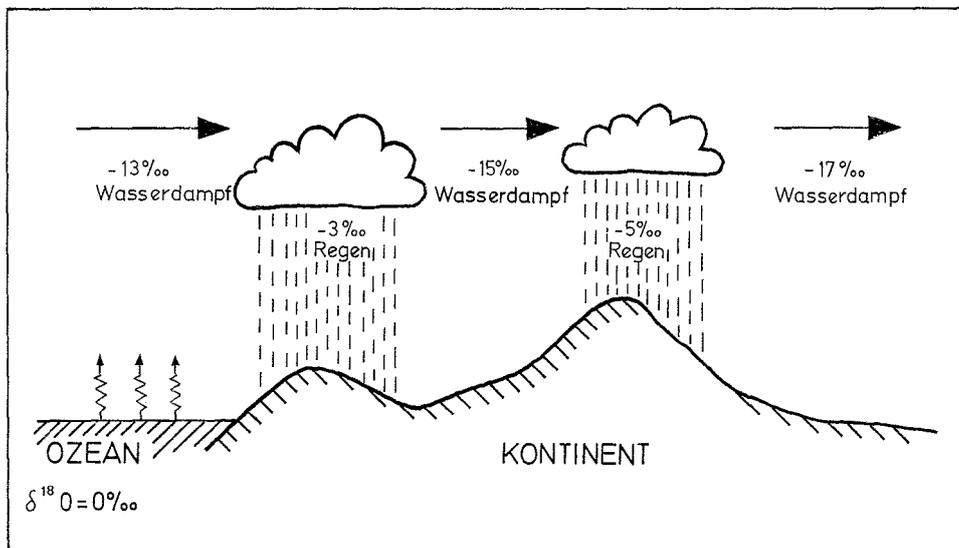


Abb. 3. Schematische Darstellung der Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung bei Verdunstung und Niederschlag (aus SIEGENTHALER 1979).

Niederschläge und Verdunstung regulieren auch den Salzgehalt des Meeres. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen dem Salzgehalt und dem $\delta^{18}\text{O}$ des Wassers: mit zunehmendem Salzgehalt wird der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert größer und umgekehrt. Diese Beziehung haben erstmals EPSTEIN & MAYEDA (1953) sowie CRAIG & GORDON (1965) anhand von Wasserproben aus allen Ozeanen dargestellt. Für Nordatlantisches Oberflächenwasser geben CRAIG & GORDON (1965) an:

$$\delta^{18}\text{O} = -21,2 + 0,61 \text{ S}, \quad (27)$$

wobei $\delta^{18}\text{O}$ der ^{18}O -Unterschied des Wassers gegenüber dem SMOW-Standard in ‰ und S der Salzgehalt in ‰ ist.

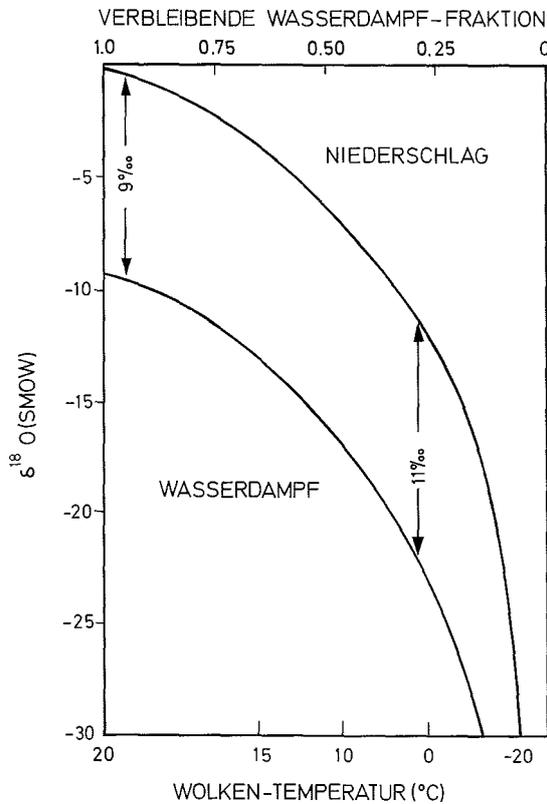


Abb. 4. Beziehung zwischen dem $\delta^{18}\text{O}$ im Wasserdampf der Wolken und daraus gebildetem Niederschlag und der Wolkentemperatur (aus DANSGAARD 1964).

Von FAIRBANKS (pers. Mitteilung) werden zur Zeit mit völlig neuem Datenmaterial für den gesamten Atlantik und den östlichen Pazifik neue Beziehungen berechnet.

Zur besseren Interpretation der Isotopenwerte dieser Arbeit wurde Wasser aus unterschiedlichen Wassertiefen aus dem Haarrington Sound und Castle Harbour (Bermuda) analysiert. Zusammen mit Daten von EPSTEIN & MAYEDA (1953) sind diese Ergebnisse in Tabelle 4 aufgeführt.

Die neuen Messungen stimmen gut mit den von EPSTEIN & MAYEDA (1953) ermittelten δ -Werten überein. Ursachen für die Differenz zwischen den Mittelwerten von etwa 0,1‰ sind nicht bekannt. Soweit es sich um Bermudamaterial handelt, wird für die folgenden Berechnungen des isotopischen Gleichgewichts nach der Temperatur-Isotopen-Beziehung von EPSTEIN et al. (1953) der δ_w -Durchschnittswert von 1,95‰ verwendet.

Tabelle 4: Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung des Meerwassers aus unterschiedlichen Gebieten der Bermuda-Plattform

Gebiet	Wassertiefe	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	δ_w ¹⁾
Harrington Sound	0 m	1,28	1,06
Harrington Sound	24 m	1,21	0,99
Castle Harbour	0 m	1,29	1,07
Castle Harbour	12 m	1,30	<u>1,08</u>
			$\bar{x} = 1,05 \pm 0,04$
Bermuda (North of Island)	~ 0 m		0,95 ²⁾
Bermuda (Garnet Rock)	~ 0 m		0,84 ²⁾
Bermuda	~ 0 m		1,13 ²⁾
Bermuda (Harrington Sound)	~ 0 m		0,80 ²⁾
Bermuda (Harrington Sound)	~ 18 m		<u>0,84²⁾</u>
			$\bar{x} = 0,91 \pm 0,13$

¹⁾ Unterschied zwischen CO_2 , das im Gleichgewicht mit dem Wasser steht, und PDB- CO_2 (δ_w in der Paläo-Temperatur-Gleichung). Für die Umrechnung von $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) auf δ_w wurde die Beziehung $\delta = 0,99978 \delta^{18}\text{O}$ (SMOW) - 0,22 verwendet.

²⁾ Aus EPSTEIN & MAYEDA (1953).

1.4 Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung der CO_2 -Verbindungen des Meerwassers

Die Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung der CO_2 -Verbindungen im Meerwasser hängt ab vom **CO_2 -Austausch** zwischen Ozean und Atmosphäre, von der Aufnahme der einzelnen Komponenten des CO_2 -Systems durch Organismen und von dem Abbau organischer Substanz in der Wassersäule. Beim **Aufbau organischer Substanz** durch Assimilation wird dem Wasser bevorzugt ^{12}C entzogen, was zu einer ^{13}C -Anreicherung im Wasser führen kann, z. B. zu Zeiten von Frühjahrsblüten. Der **Abbau organischer Substanz** erniedrigt die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, da mit ^{12}C angereichertes CO_2 an das Wasser abgegeben wird. Dieser Effekt zeigt sich sehr deutlich z. B. in den Sauerstoffminimum-Zonen der Ozeane (Abb. 5).

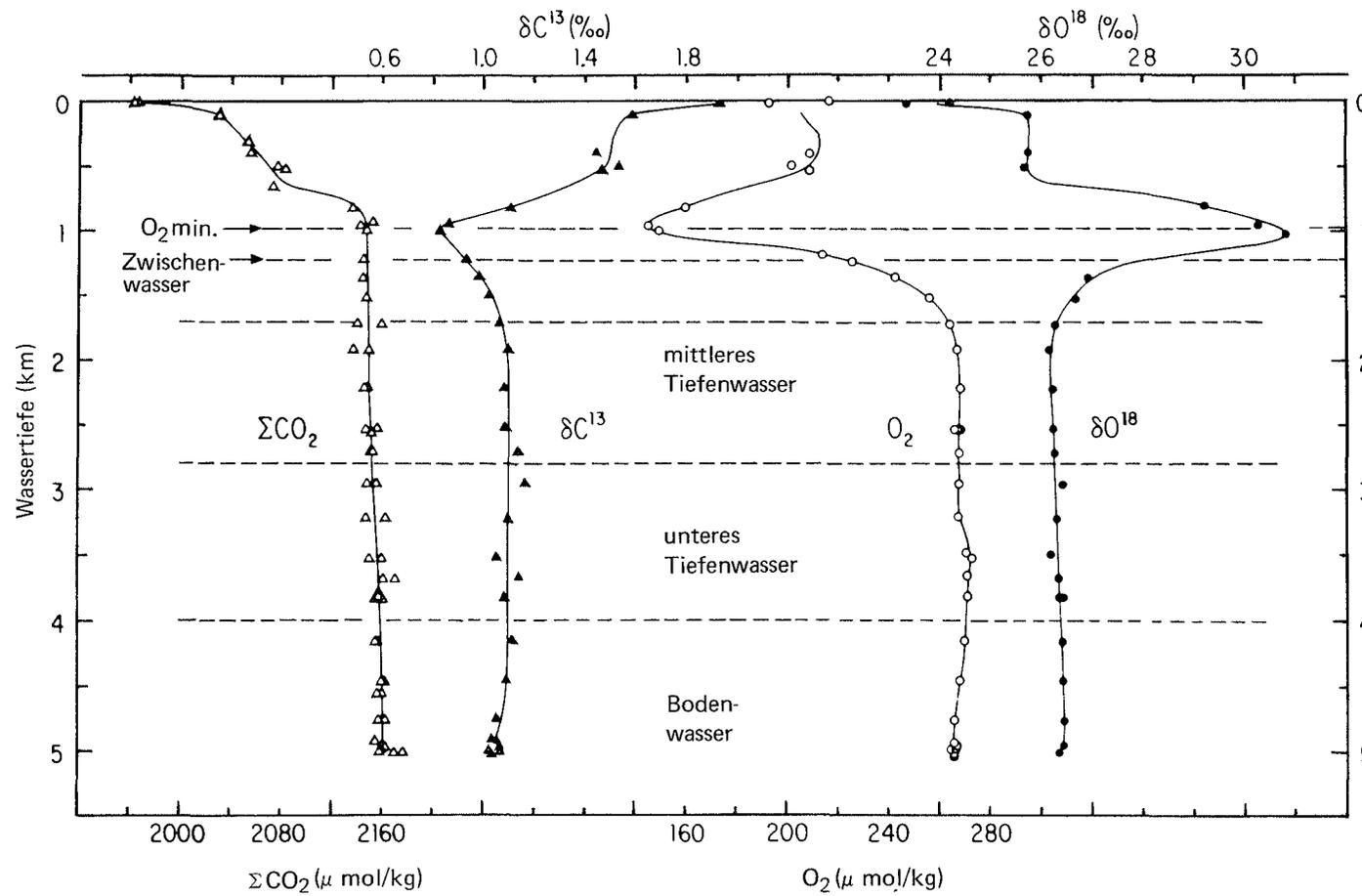


Abb. 5. Vertikalprofil von ΣCO_2 , $\delta^{13}C$ (bezogen auf PDB), gelöstem O_2 und $\delta^{18}O$ (bezogen auf SMOW) im gelösten O_2 im Nordatlantik bei 35°N 68°W (aus KROOPNICK et al. 1972).

2. Methoden der Bestimmung stabiler Isotope

2.1 Meßverfahren

Das Häufigkeitsverhältnis stabiler Isotope wird massenspektrometrisch an CO_2 -Gas gemessen. Das CO_2 -Gas wird durch Auflösung des Kalkmaterials in 100prozentiger Phosphorlösung bei definierter und konstanter Temperatur, meist $25,3^\circ$ oder 50°C , in einem mit dem **Massenspektrometer** verbundenen Vakuumsystem gewonnen. Eine genauere Beschreibung der Präparationstechnik ist zu finden bei DUPLESSY (1978).

Während bis Anfang der 70er Jahre mehrere hundert Milligramm Kalk für eine Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen-Analyse benötigt wurden, reichen heute nach der Entwicklung einer **Mikromengenanlage** durch SHACKLETON (1967) bereits $0,1-0,3$ mg oder weniger Kalk für eine Analyse aus. Mit neuesten Entwicklungen kann noch CO_2 von $0,01$ mg Kalk analysiert werden. Die Meßgenauigkeit (CO_2 -Präparation und Massenspektrometer) beträgt in dieser Untersuchung für den verwendeten NBS-20-Standard, angegeben als einfache Standardabweichung, beim Sauerstoff $0,07\%$ und beim Kohlenstoff $0,05\%$ (KILLINGLEY, pers. Mitteilung). Es wurde ein Massenspektrometer vom Typ V. G. Micromass 602 C benutzt.

Üblicherweise werden die Meßdaten bis auf zwei Stellen hinter dem Komma angegeben. Aufgrund der geringeren Meßgenauigkeit und zusätzlicher Verfälschung der Meßergebnisse durch Verunreinigungen werden aber bei der Interpretation der Isotopendaten nur Unterschiede berücksichtigt, die größer als $0,1\%$ sind.

2.2 Probenbehandlung

In diesem Kapitel werden Änderungen der ursprünglichen Isotopen-Signale in Kalkschalen behandelt, die bei der Lagerung oder anschließend bei der Vorbereitung des Probenmaterials zur Analyse entstehen können. Außerdem wird auf mögliche Verfälschungen des Meßwertes eingegangen, die sich durch Fremdpartikel in den Hohlräumen des zu analysierenden Kalkmaterials ergeben.

Isotopenänderungen bei der Lagerung des Probenmaterials

Biologische und geologische Proben werden in der Regel unterschiedlich konserviert. **Planktonproben** werden normalerweise in einer gepufferten Formalin-Seewasserlösung mit einer Formalin-Konzentration von etwa 5% aufbewahrt. Damit die Formalin-Seewasserlösung nicht Kalkschalen auflöst, wird zur Pufferung Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) oder Ammoniak zugegeben. **Sedimentproben** werden in der Regel mit Alkohol konserviert. Zur Unterscheidung zwischen noch lebenden Foraminiferen und leeren Gehäusen wird dem Seewasser-Alkohol-Gemisch der Farbstoff Bengalrosa (WALTON 1952, LUTZE 1964) zugegeben.

Eine Veränderung der ursprünglichen Isotopen-Zusammensetzung der Foraminiferen-Gehäuse ist nach KAHN (1979) bei einer Konservierung mit pH-gepuffertem Formalin oder Äthylalkohol nicht zu erwarten. Dagegen stellte GANSSSEN (1981) bei seinen mit Formalin fixierten Proben Änderungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bis zu $0,62\%$ und der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von $0,80\%$ fest und führte dieses auf eine teilweise **Anlösung der Schalen** aufgrund ungenügender Pufferung des Formalin-Seewasser-Gemisches zurück. Die Konservierung mit Alkohol hatte dagegen keine signifikanten Isotopen-Änderungen zur Folge. Auch das Bengalrosa zur Anfärbung des Foraminiferen-Protoplasmas beeinflusst nach GANSSSEN

(1981) die Isotopen-Zusammensetzung der Foraminiferen-Gehäuse nicht. Bei einer Formalin-Konversierung muß der pH gepuffert und während der Lagerung regelmäßig kontrolliert werden, um eine vollständige oder teilweise Lösung von Kalkgehäusen und eine Änderung der Isotopen-Verhältnisse im sauren pH-Bereich zu verhindern.

Isotopen-Änderungen durch Verunreinigung der Kalkschalen

Bisher ist noch ungeklärt, ob und inwieweit organische Substanzen, die sich in den Kammern der Gehäuse, in Hohlräumen der Skelette oder zwischen den einzelnen Kalkkristallen als Matrix befinden, die Probenaufbereitung beeinflussen und dadurch die isotopische Zusammensetzung des CO_2 -Gases verändern können.

Um dieses weitgehend auszuschließen, wird deshalb häufig die organische Substanz mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren vor der Auflösung des Carbonats entfernt. Übliche Verfahren sind die chemische Oxidation mit Chlorbleichlauge oder Wasserstoffperoxid, bzw. eine Erhitzung der Proben im Vakuum oder in einem Helium- oder Sauerstoffstrom. Wiederum könnten auch die unterschiedlichen Oxidations- oder Erhitzungsverfahren die Isotopen-Zusammensetzung verändern. In der Literatur wurden unterschiedliche Aussagen dazu gemacht (s. Tabelle 5).

Tabelle 5: Ausgewählte Literaturdaten zum Einfluß der Probenbehandlung auf die Isotopen-Zusammensetzung (aus GROSSMAN 1982)

Verfahren	Probe	$\Delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{13}\text{C}$	Literatur
Kalzit				
Erhitzung (Helium)	<i>Haliotis</i>	- 0,55		EPSTEIN et al. 1953
	kalkige Würmer	- 0,90		EPSTEIN et al. 1953
	Marmor V	0,0		EMILIANI 1966
	Belemniten	0,0		EMILIANI 1966
	<i>Globigerinoides sacculifera</i>	0,0		EMILIANI 1966
Erhitzung (Vakuum)	Marmor V	0		EMILIANI 1966
	Belemniten	- 0,4		EMILIANI 1966
	<i>G. sacculifera</i>	0		EMILIANI 1966
	<i>Globigerinoides ruber</i>	- 0,43	- 0,13	EREZ 1978a
	<i>G. sacculifera</i>	- 0,03	- 0,10	EREZ 1978a
	<i>Globoquadrina dutertrei</i>	- 0,18	- 0,13	EREZ 1978a
	anorganisch CaCO_3	- 0,22	- 0,07	GOODNEY 1977
	anorganisch CaCO_3 + organische Substanz (Algen)	- 0,14	- 0,01	GOODNEY 1977
	<i>Uvigerina</i>	+ 0,05	+ 0,23	KAHN 1977
	anorganisch CaCO_3	- 0,04	- 0,08	NIITSUMA, unpubl.
	<i>Cassidulina</i>	- 0,15	- 0,15	GROSSMANN 1982
	Coccolithen	- 0,12	- 0,13	VAN DONK 1970
	<i>Globigerina pachyderma</i>	- 0,11	- 0,14	VAN DONK 1970
	<i>Orbulina universa</i>	- 0,24	- 0,22	VAN DONK 1970
	<i>Globorotalia inflata</i>	- 0,18	- 0,03	VAN DONK 1970
<i>G. sacculifera</i>	- 0,27	- 0,12	VAN DONK 1970	
chem. Oxidation	Marmor V	0,0		EMILIANI 1966
	<i>G. sacculifera</i>	0,0		EMILIANI 1966
	Foraminiferen (?)	- 0,29	- 0,22	SAVIN & DOUGLAS 1973

Verfahren	Probe	$\Delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{13}\text{C}$	Literatur
Aragonit				
Erhitzung (Helium)	Schnecke (<i>Kelletia</i>)	- 1,10		EPSTEIN et al. 1953
	Schnecke (<i>Strombus</i>)	- 0,15		EPSTEIN et al. 1953
Erhitzung (Vakuum)	Muschel	- 0,10	- 0,10	NIITSUMA, unpubl.
	Kristall	- 0,03	- 0,01	NIITSUMA, unpubl.
	Schnecke (<i>Turritellas</i>)	- 0,76	- 0,53	VAN DONK 1970
chem. Oxidation	Korallen	- 0,29	- 0,20	LAND et al. 1975
Mineralogie nicht angegeben				
Erhitzung (Helium)	<i>Tridacna</i>	- 0,3		EMILIANI 1966
	Muschel	- 0,55	- 0,19	MOOK 1971
Erhitzung (Vakuum)	<i>Tridacna</i>	- 0,74	- 0,25	VAN DONK 1970
	<i>Tridacna</i>	- 0,20		EMILIANI 1966
	Muschel	- 0,56	- 0,23	MOOK 1971
chem. Oxidation	<i>Tridacna</i>	- 0,13	- 0,07	VAN DONK 1970
	<i>Tridacna</i>	0,0		EMILIANI 1966
nicht biogene Karbonate		- 0,05 \pm 0,09 (6)	- 0,05 \pm 0,04 (3)	
biogene Karbonate		- 0,29 \pm 0,29 (29)	- 0,15 \pm 0,14 (18)	
Foraminiferen		- 0,16 \pm 0,14 (12)	- 0,14 \pm 0,06 (8)	

Mit Ausnahme einiger besonders großer Abweichungen (z. B. EPSTEIN et al. 1953, VAN DONK 1970, MOOK 1971, EREZ 1978 b) liegen die Differenzen zwischen behandelten und unbehandelten Proben unter 0,3%. Ein Teil dieser Unterschiede kann möglicherweise auch auf bereits vorher vorhandene Isotopen-Unterschiede zwischen den analysierten Proben zurückgeführt werden.

Um den **Einfluß organischer Substanz** auf die Isotopen-Verteilung der hier analysierten Proben zu klären, wurden Algen-Segmente vor der Auflösung in Phosphorsäure unterschiedlichen Verfahren unterzogen. *Halimeda*-Segmente, die relativ viel organische Substanz in ihrem Skelettverband enthalten, wurden mit zehnpromzentiger, wäßriger H_2O_2 -Lösung eine halbe Stunde oxidiert. Anschließend wurden die Segmente in destilliertem Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Das Pulver dieser Stücke und die unbehandelten Segmente wurden bei 100, 200, 300 und 400°C unter Vakuum erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Durch die unterschiedliche Probenbehandlung werden im allgemeinen die Isotopen-Verhältnisse nicht wesentlich verändert. Alle $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen kaum außerhalb der analytischen Meßgenauigkeit von $\pm 0,1\%$. Nur bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der chemisch behandelten Segmente zeigt sich eine große Variabilität, die möglicherweise durch Isotopen-Unterschiede zwischen den einzelnen Segmenten bedingt ist (s. Abb. 12 e).

Eine weitere Verfälschung der Isotopen-Ergebnisse kann durch feine Sedimente entstehen, die in Hohlräumen verblieben sind. Häufig findet man z. B. Coccolithen in den Kammern planktischer Foraminiferen. Um die Fremdkörper zu entfernen, werden unterschiedliche Reinigungsverfahren benutzt (siehe z. B. EMILIANI 1966, SHACKLETON & OPDYKE 1973 oder DUPLESSY 1978).

Bei dem hier vorliegenden Analysenmaterial handelt es sich meistens um Bohrspäne festen Kalkmaterials. Auf eine besondere Reinigung konnte verzichtet werden. Nur die benthischen und planktischen Foraminiferen aus dem Seegebiet vor Peru wurden vor der

Tabelle 6: Isotopen-Verteilung in Segmenten der Kalkalge *Halimeda incrassata* nach einer Behandlung mit unterschiedlichen Reinigungsverfahren

Grünalge: <i>Halimeda incrassata</i>		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
unbehandelt und im Vakuum erhitzt bei	100°C	- 3,80	2,77
	200°C	- 3,52	3,11
	300°C	-	-
	400°C	- 3,69	2,38
		$\bar{x} = - 3,67 \pm 0,14$	$\bar{x} = 2,75 \pm 0,37$
gemahlen, oxidiert, gewaschen und im Vakuum erhitzt bei	100°C	- 3,62	2,63
	200°C	- 3,80	2,51
	300°C	- 3,80	2,80
	400°C	- 3,85	2,61
		$\bar{x} = - 3,77 \pm 0,10$	$\bar{x} = 2,64 \pm 0,12$

Analyse mehrfach im Ultraschallbad von Fremdkörpern gereinigt (s. BERGER & KILLINGLEY 1977). Kalkskelette, die einen höheren Anteil an organischer Substanz enthielten, wurden eine halbe Stunde mit zehnpromzentiger, wäßriger H_2O_2 -Lösung oxidiert. Danach wurde das Analysenmaterial mehrfach in destilliertem Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Direkt vor der Analyse wurden alle Proben 30 Minuten im Vakuum bei 200° erhitzt, um leichtflüchtige Verunreinigungen und niedrig-molekulare organische Substanzen zu entfernen.

2.3 Probennahme

Zum Vergleich der Isotopen-Verteilung innerhalb der Schalen oder Gehäuse mit den Umweltbedingungen müssen die Proben auf einem **Profil in Wachstumsrichtung** genommen werden (als Beispiel s. Abb. 35). Zur Analyse standen Kalkschalen oder -gehäuse von **drei Anlagerungstypen** zur Verfügung.

Zuwachs am Außenrand findet sich z. B. bei Mollusken, Brachiopoden und den Otolithen der Fische. Dies ist in der Regel auch an den Anwachsstreifen auf der Oberfläche der Schalen zu erkennen. Für Isotopen-Untersuchungen können die Proben relativ einfach auf der äußeren Schalenoberfläche in Wachstumsrichtung, also senkrecht zu den Anwachsflächen, genommen werden (vgl. die Internstruktur der Schale von *Mercenaria mercenaria* in Abb. 6).

Kammerbau am Außenrand ist typisch bei mehrkammerigen Foraminiferen. Häufig sind die Kammern linear, ringförmig oder spiralig angeordnet. Für Isotopen-Untersuchungen gut geeignet sind milioline Großforaminiferen, da diese ringförmig in der gleichen Anlagerungsebene eine Kammer nach der anderen bilden (Abb. 7).

Im Gegensatz zu miliolinen Großforaminiferen überdecken die rotaliinen Foraminiferen beim Bau einer neuen Kammer früher gebildete Kammern mit einer dünnen Kalkschicht (Abb. 8), was zu einer Verdickung der ersten (ältesten) Kammerwände führt. Um möglichst nur Kalk aus der ursprünglichen Kammer zu analysieren, wurde bei rotaliinen Foraminiferen (z. B. *Heterostegina*) versucht, die äußeren, später entstandenen Lagen vor der Probennahme weitgehend zu entfernen.

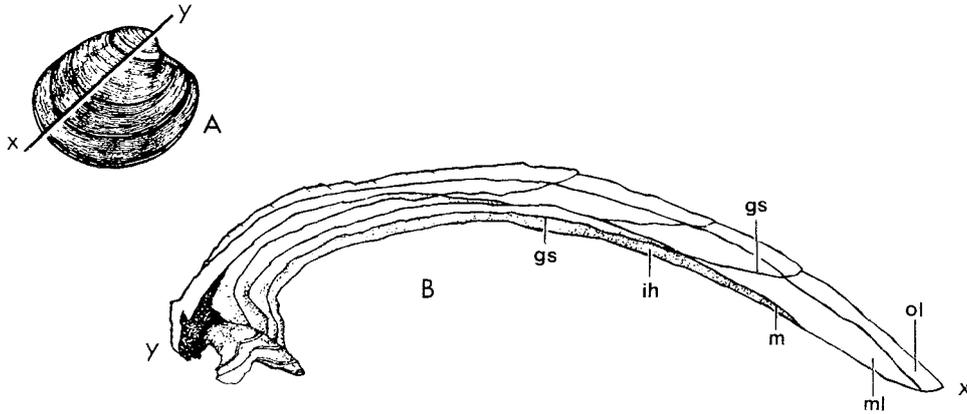


Abb. 6. Schale der Muschel *Mercenaria mercenaria*. A: Außenansicht mit Lage des vertikalen Schnittes x-y durch die Schale. B: Schnitt durch die Schale, gekennzeichnet sind frühere Schalenoberflächen (gs) und die vier Schalenlagen: innere homogene (ih), Myostracum (m), mittlere (ml) und äußere (ol) (aus PANNELLA & MACCLINTOCK 1968).

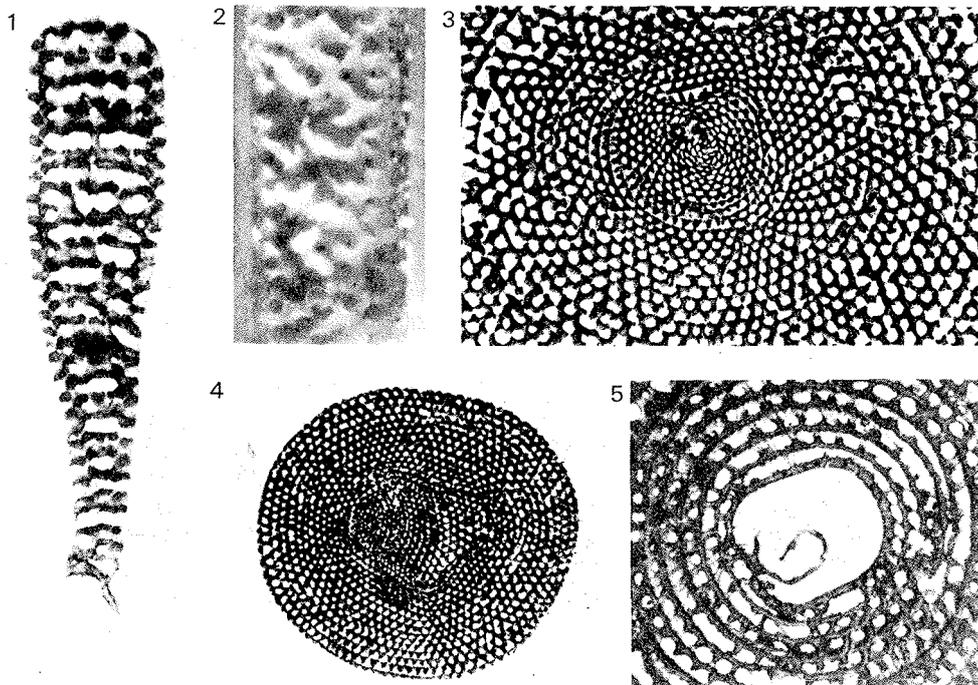


Abb. 7. Kammeranordnung bei der miliolinen Großforaminifere *Marginopora vertebralis* (Dünnschliffbilder): Teilstück eines Axialschnittes (1), Marginalseite (2), Zentralkammer einer mikrosphärischen Form (3), Gesamtansicht (4), Proloculus und Vorhof (5) (aus LEHMANN 1961).

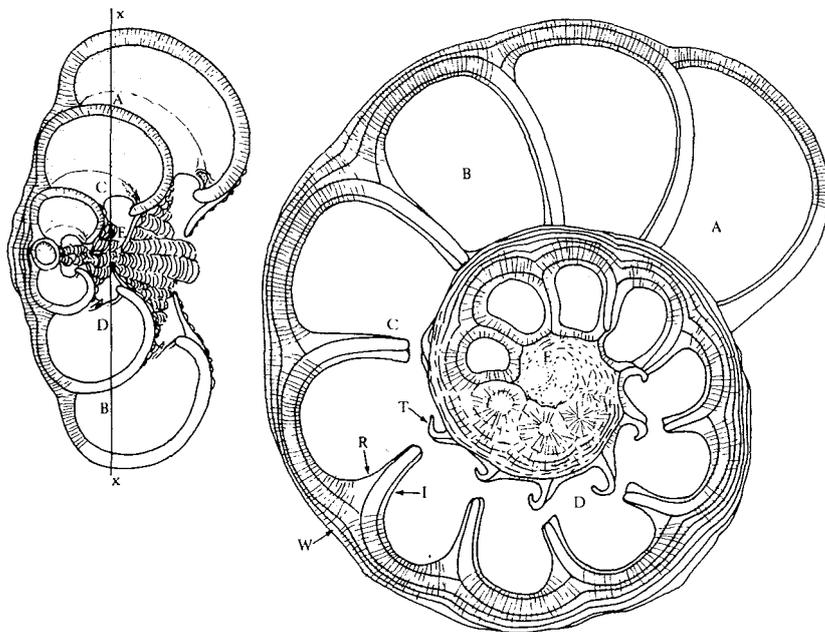


Abb. 8. Axial- und Äquatorialschnitt durch die rotaline, benthische Foraminifere *Ammonia* (schematisch, Gehäusedurchmesser etwa 0,8 mm). Der lagige Aufbau des Gehäuses entsteht durch die Überdeckung älterer Kammern bei der Anlagerung einer neuen Kammer (aus BANNER & WILLIAMS 1973).

Verkalkung in mehreren Schritten ist für die Probenahme besonders schwierig. Sie ist charakteristisch für Organismengruppen, die nicht nur in die Länge oder Breite wachsen, sondern zugleich auch alte, früher gewachsene Teile verdicken, wie z. B. Kalkalgen und Echinodermen. Bei der Grünalge *Halimeda* z. B. sind drei Kalzifizierungsschritte im Laufe der Verkalkung der Pflanze bekannt (FLAJS 1977) (Abb. 9). Bei diesen Organismen können folglich nur Mischproben unterschiedlicher Isotopen-Verhältnisse analysiert werden.

Der **Kalkbildungszeitraum**, den eine Probe jeweils umfaßt, ergibt sich aus der benötigten Probenmenge, der Größe der Schale oder des Gehäuses und der Wachstumsgeschwindigkeit des Organismus. Bei bestimmten Mollusken, z. B. bei *Pinna* (siehe Kap. 10.4) ist in einer Probe die Kalkablagerung von Wochen enthalten. Bei den benthischen Foraminiferen der Tiefsee umfassen die Proben vielleicht die Kalkablagerungen von Monaten oder Jahren. Wegen der geringen Masse der Foraminiferen sind ganze Gehäuse, z. T. viele Exemplare, für eine Analyse nötig.

Die Proben von größeren Schalen wurden in der Regel mit einem Zahnarztbohrer mit einem Durchmesser von 0,5 mm gewonnen, mit dem bis zu 0,5 mm tiefe Löcher gebohrt wurden. Sehr dünnschalige Organismen, z. B. die Muschel *Pinna*, wurde nur oberflächennah bis etwa 0,1 mm Tiefe beprobt, da bei größerer Tiefe bereits jüngere Lagen erwartet wurden. Den Foraminiferen wurden unter dem Mikroskop mit Nadel und Skalpell einzelne Kammern abpräpariert, und den Kalkalgen wurden mit der Schere einzelne Segmente oder Teile der Pflanze abgeschnitten.

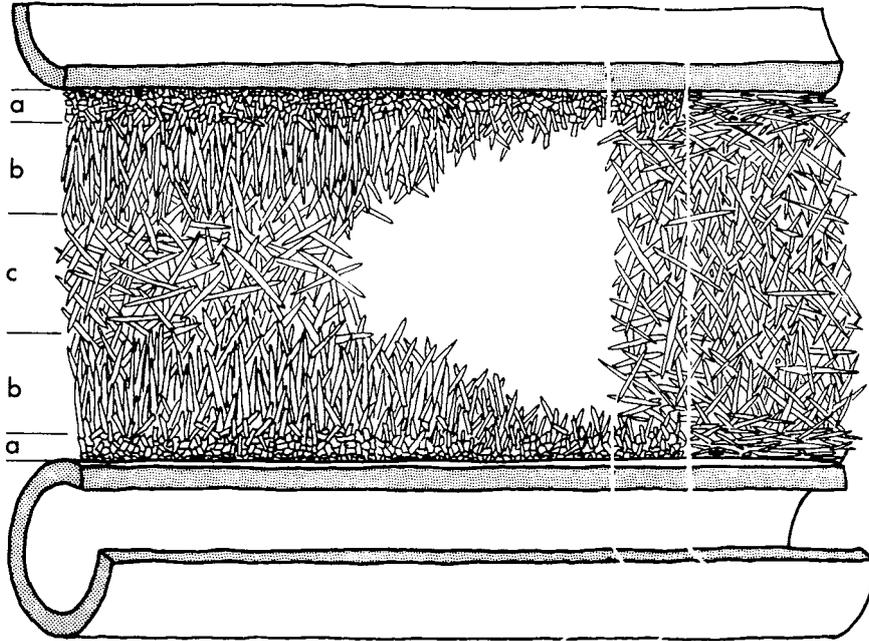


Abb. 9. Verkalkung bei *Cymopolia* sowie *Halimeda*, *Neomeris*, *Udotea* usw. (schematisch nach REM-Aufnahmen, ohne Maßstab). Die vollständige Verkalkungsabfolge besteht aus: kleinsten körnigen Kristallen auf allen organischen Wänden (a), langen Aragonitnadeln (b), miteinander verfilzten Nadeln in den Hohlräumen (c) (aus FLAJS 1977).

2.4 Bestimmung der Bildungszeit des Carbonatmaterials

Um die Isotopen-Daten mit den thermodynamischen Gleichgewichtswerten vergleichen zu können, muß die Bildungszeit des betreffenden Analysenmaterials bestimmt werden. Dafür werden unterschiedliche Methoden benutzt. Bei mehrjährig lebenden Organismen mit randlicher Kalkanlagerung ergibt sich der Zeitpunkt der Kalkanlagerung meistens aus den **Sauerstoff-Isotopen-Variationen** innerhalb der Schale, die parallel den saisonalen Veränderungen von Temperatur oder Salzgehalt am Bildungsort verlaufen.

Bei Kalkalgen, die bis zu voller Größe in ungefähr einem Monat wachsen können, wurde die Wachstumszeit mit dem **Alizarin-Farbstoff** als Zeitmarkierung bestimmt. Alizarin wird dafür dem durch ein Plastikzelt über den Algengemeinschaften abgeschlossenen Wasserkörper hinzugegeben. Die Algen bauen diesen Farbstoff dann gut erkennbar in den Kalk ein (Abb. 10). Nach einem Tag wird das Zelt entfernt und die Algengemeinschaft nach einigen Wochen abgesammelt. Mit Hilfe der Alizarin-Markierung kann das Wachstum zwischen dem Zeitpunkt des Experimentes und Sammlung der Algen bestimmt werden (WEFER 1980).

Das Wachstum der Korallen kann anhand von **Dichteunterschieden** im Skelett bestimmt werden. In Röntgenbildern von ungefähr 5 mm dicken Korallenscheiben zeigt die Wechselfolge dichter und weniger dichter Partien (dunkel und hell im Positiv) die Jahreszeiten an. Die Ursachen dieser Dichteunterschiede sind zur Zeit noch nicht vollstän-

dig geklärt. Sehr wahrscheinlich werden sie durch den Lichtjahresgang hervorgerufen, der die Aktivität der Korallen-Symbionten beeinflusst (J. PATZOLD, pers. Mitteilung).

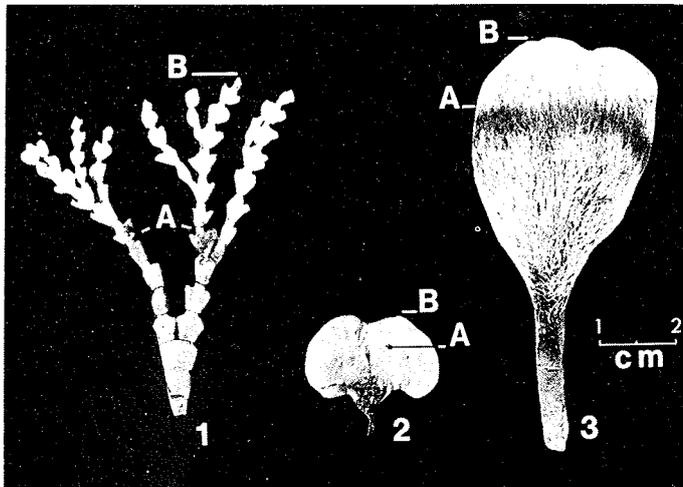


Abb. 10. Photographien der Kalkalgen *Halimeda incrassata* (1), *Padina sanctae-crucis* (2) und *Penicillus capitatus* (3) mit Alizarin-Markierungen. A = obere Grenze des Alizarin-Streifens, A-B = Wachstum zwischen Alizarin-Einlagerung und Sammlung (aus WEFER 1980).

3. Untersuchungsgebiete:

Harrington Sound, Ferry Reach und North Rock auf Bermuda (Abb. 11)

Die Bermudas (32° N, 65° W) sind eine Gruppe kleiner ozeanischer Inseln vulkanischen Ursprungs im Nordwesten des Atlantiks. Aus dem Wasser ragen ausschließlich verfestigte Dünen aus pleistozänem Kalksand.

Die Morphologie und die Sedimentations-Verhältnisse des Harrington Sound wurden von NEUMANN (1965), der Karbonatkreislauf von WEFER (1979) und die Beziehungen zwischen Wassersäule und Boden von HEMPEL & WEFER (1982) beschrieben. Die „Bermuda Inshore Waters Investigations“-Reports (MORRIS et al. 1977, BARNES & VON BODUNGEN 1978 und VON BODUNGEN et al. 1982) enthalten weitere Informationen über Hydrographie, Biologie und Geologie des Harrington Sound, des Ferry Reach und von North Rock. Für Isotopen-Untersuchungen sind folgende Umweltdaten wichtig:

Der Harrington Sound hat eine Fläche von etwa 5 km², davon entfällt etwa ein Viertel auf die bis zu 25 m tiefen Becken, der Rest ist meist weniger als 20 m tief. Der Harrington Sound ist voll marin. Die Salzgehaltsschwankungen lagen 1977 zwischen 35,8 und 36,4‰ (MORRIS et al. 1977). Der Tidenhub beträgt in Abhängigkeit von der Höhe der Außentide 10–24 cm. Im Sommer erwärmt sich die etwa 17 m mächtige Deckschicht von 16°C auf 29°C, darunter baut sich eine Temperatursprungschicht auf, die im Herbst in die Tiefe wandert.

Der Meeresboden im Harrington Sound gliedert sich in vier Fazies-Zonen (NEUMANN 1965): das durch Steine und Höhlen stark gegliederte Steilufer, den Bereich sandiger

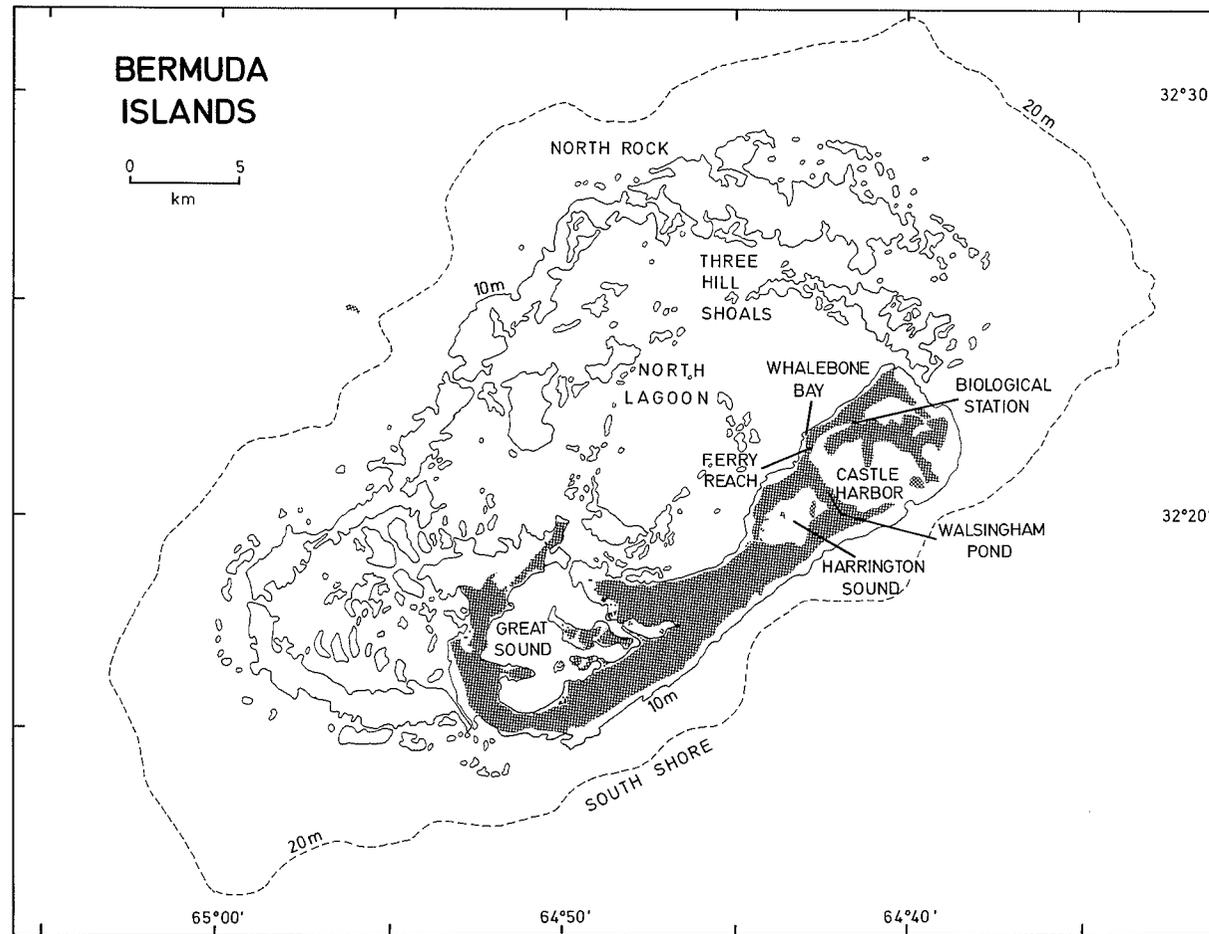


Abb. 11: Bermuda-Inselgruppe mit den Fundorten der analysierten Carbonat-Organismen.

Buchten und Flachwasserzonen bis 10 m Wassertiefe, die Korallenzone (*Oculina*-Zone) bis etwa 18 m Tiefe und daran anschließend den Schlickbereich, dessen obere Grenze etwa der Oberkante der sommerlichen Temperatursprungschicht entspricht.

Der etwa 4 m tiefe, künstlich angelegte Ferry Reach ist das südöstliche Ende des Kanals, der den nördlichen Teil der Inselgruppe (St. Georges Island) von der Hauptinsel abtrennt. Der Tidenhub von im Durchschnitt einem Meter bewirkt Tidenströme mit einer Geschwindigkeit bis zu 4 cm/sec und sorgt für einen guten Austausch des Meerwassers mit der North Lagoon. Die Salzgehalts- und Temperaturverhältnisse sind deswegen ähnlich wie in den anderen Becken der Bermuda-Inseln.

North Rock liegt im mittleren Teil des Korallenriffgürtels, der die North Lagoon von der Sargasso See abtrennt. Der Wasseraustausch mit dem offenen Ozean ist ungehindert. Die Umweltbedingungen sind, mit Ausnahme eines etwas größeren Temperaturjahresganges, ähnlich denen der Sargasso-See.

Weiteres Probenmaterial stammt aus dem Gebiet vor Peru, von den Philippinen und aus dem Persischen Golf. Die Positionen der Proben mit den wichtigsten Umweltparametern sind in WEFER et al. (1981), WEFER et al. (1983), DUNBAR & WEFER (1984) und LUTZE et al. (1971) enthalten.

4. Stabile Isotope in Kalkalgen-Skeletten

Vertreter der Kalkalgen sind in nahezu allen Algenstämmen vorhanden. Sie leben **benthisch**, wie die Corallinaceae, Dasycladaceae, Codiaceae oder die zu den Phaenophyceae gehörende Gattung *Padina* oder **planktisch**, wie die Coccolithineae und die kalkigen Dinoflagellaten. Überreste der Dinoflagellaten, besonders die Coccolithineae, bedecken große Flächen der Ozeanböden, während benthische Kalkalgen in Schelfgebieten von den Tropen bis in gemäßigte Breiten verbreitet sind (BERGER 1976, MILLIMAN 1974).

4.1 Rhodophyceae

In dieser Klasse sind nur die **corallinen Algen** (Mg-Kalzit) (Ordnung Cryptonemiales, Familie Corallinaceae mit Unterfamilien Melobesioideae und Corallineae) wichtige Kalkproduzenten. Die isotopische Zusammensetzung von Vertretern mehrerer Gattungen wurde bereits bestimmt. Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse gibt Tabelle 7.

Tabelle 7: Unterschiede zwischen gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und berechneten Gleichgewichtswerten bei Rotalgen

Art/Gattung	MgCO ₃ mol %	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ Gleichgew.	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ gemessen	$\Delta \delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ gemessen
<i>Lithophyllum</i> sp.	14 ¹⁾	-1,7 ²⁾	-4,4 ³⁾	-2,7	-0,2
<i>Porolithon crapedium</i>	21 ¹⁾	-1,2 ²⁾	-4,6 ³⁾	-3,4	+2,2
<i>P. onkodes</i>	21 ¹⁾	-1,2 ²⁾	-6,0 ³⁾	-4,8	-1,5
<i>Goniolithon</i>	19 ⁴⁾	-0,7 ⁵⁾	-4,38 ⁴⁾	-3,7	-1,38
<i>Goniolithon</i>	19 ⁴⁾	-0,7 ⁵⁾	-5,38 ⁴⁾	-4,7	-3,61
<i>Amphiroa</i>	19 ⁴⁾	-0,7 ⁵⁾	-4,26 ⁴⁾	-3,6	-0,55
<i>Amphiroa fragilissima</i>	17,5 ⁶⁾	-0,4 ⁷⁾	-3,24 ⁶⁾ -4,14 bis	-2,8 bis -3,7	1,74 bis 0,28

¹⁾ Aus MILLIMAN (1974: 64).

²⁾ -2,5‰, nach der Paläo-Temperatur-Gleichung von EPSTEIN et al. (1953) für $\delta^{18}\text{O}_w = 0,0\text{‰}$ und 28°C mittlere Jahrestemperatur; Werte korrigiert mit 0,06‰ pro mol% MgCO₃.

³⁾ Aus GROSS & TRACY (1966).

⁴⁾ Aus KEITH & WEBER (1965a).

⁵⁾ Berechnet wie bei Fußnote ²⁾, jedoch für $\delta^{18}\text{O}_w = 0,6\text{‰}$ und 28°C mittlere Jahrestemperatur.

⁶⁾ Aus WEFER & BERGER (1981), siehe Abb. 12 (Werte für September 1978).

⁷⁾ Berechnet wie bei Fußnote ²⁾, jedoch für $\delta^{18}\text{O}_w = 1,05\text{‰}$ und mittlerer Jahrestemperatur von 28°C.

GROSS (1964) macht in seiner Arbeit keine Angaben zur Wassertiefe, zum Salzgehalt und zur saisonalen Temperaturvariation. Dadurch ist leider die Berechnung von Gleichgewichtswerten und eine weitere Diskussion seiner Werte in Tabelle 7 nicht möglich.

Im Vergleich zu den berechneten Gleichgewichtswerten sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Rotalgen um 2,7 bis 4,8‰ vermindert an ^{18}O (Tab. 7). Zwei Ursachen sind für diese generelle **^{18}O -Verminderung** in den Kalkalgen denkbar:

1. Isotopisch leichtes **metabolisches CO₂** wird dem Seewasser-Hydrogencarbonat beigemischt und/oder 2. während des Transportes des Hydrogencarbonats zur Kalzifizierungsstelle findet eine **Isotopen-Fraktionierung** statt, die mit einer ^{18}O -Verminderung verbunden ist. Die Ursachen für die starke Streuung der Differenzen zwischen gemessenen

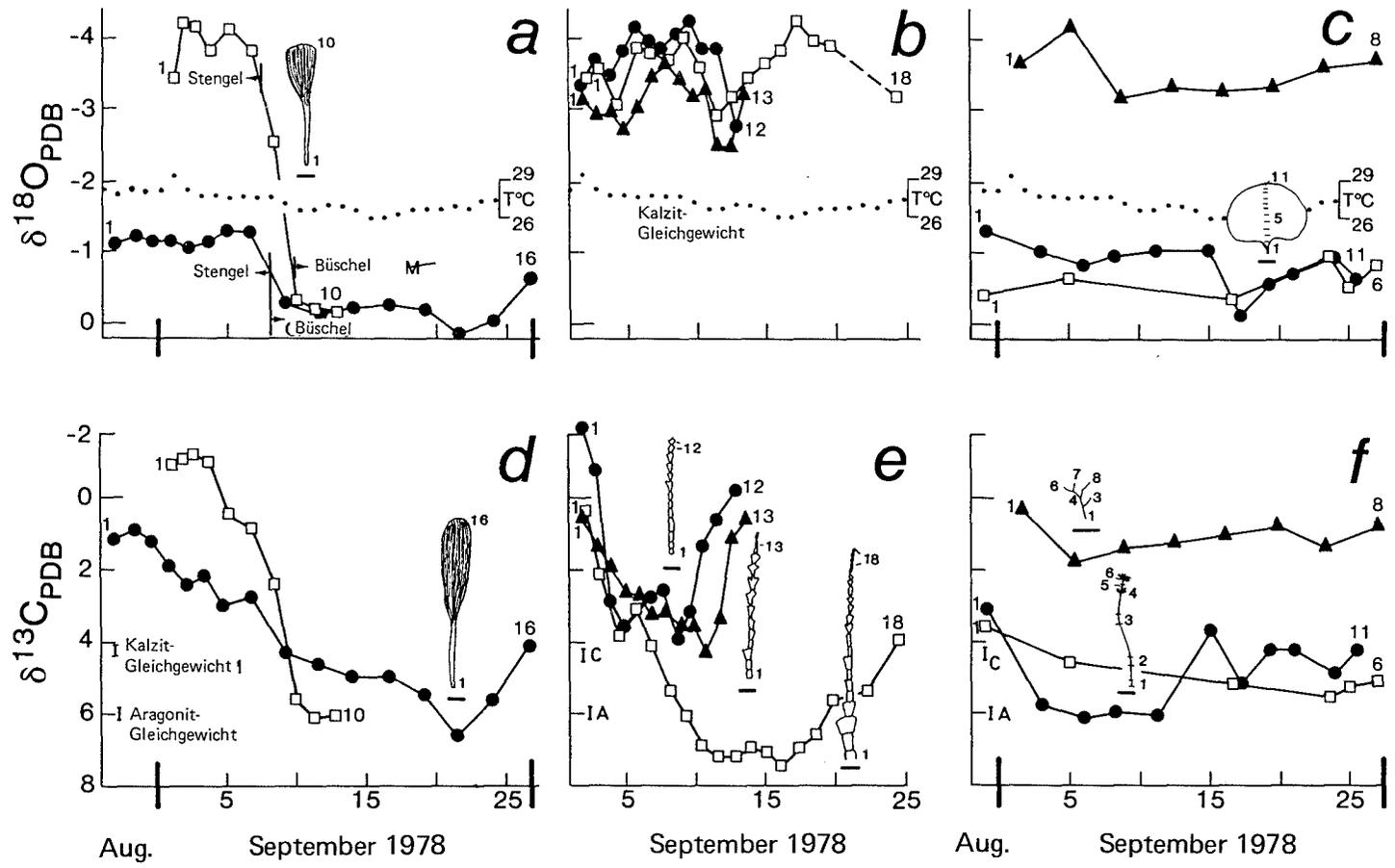
und berechneten Werten sind dabei völlig ungeklärt. Möglich wären Variationen in der isotopischen Zusammensetzung des Meerwassers oder wechselnde Vitaleffekte, d. h. unterschiedliche, individuelle Isotopen-Fraktionierungen während des Wachstums der Pflanzen. Aber auch diagenetische Einflüsse müssen in Betracht gezogen werden. Aufgrund der Instabilität des Hoch-Mg-Kalzits wurden besonders rasche und starke diagenetische Veränderungen beschrieben (FLAJS 1977).

Auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Rotalgen (Tab. 7) sind bedeutend niedriger als die berechneten Gleichgewichtswerte für Kalzit, die in der Karibik bei etwa 4‰ liegen (Tab. 3, Abb. 12).



Abb. 12. Isotopen-Verhältnisse benthischer Algen aus dem Harrington Sound, Bermuda. Die Zahlen an den Zeichnungen der Pflanzen entsprechen denen an den Kurven (Strich unter den Pflanzen = 1 cm) (aus WEFER & BERGER 1981).

a) $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in zwei Exemplaren von *Penicillus capitatus* aus 2 m (Quadrate) und 8 m (Punkte) Wassertiefe; b) $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in drei Exemplaren von *Halimeda incrassata* aus 2 m (Quadrate), 6 m (Dreiecke) und 10 m (Punkte) Wassertiefe; c) $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in *Amphiroa fragilissima* aus 1,5 m (Dreiecke), *Acetabularia crenulata* aus 6 m (Quadrate) und *Padina sanctae-crucis* aus 2 m (Punkte) Wassertiefe; d) $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in zwei Exemplaren von *P. capitatus* (siehe a); e) $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in drei Exemplaren von *H. incrassata* (siehe b); f) $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in *A. fragilissima*, *A. crenulata* und *P. sanctae-crucis* (siehe c).



Wachstumszeit

4.2 Phaeophyceae

Aus der Gruppe der Braunalgen scheidet nur *Padina* Carbonate ab. Neben ersten Isotopendaten für *Padina* mit einer Wachstumszeit im September 1978 (WEFER & BERGER 1981) liegen noch weitere Daten zum Vergleich für die Wachstumszeit Oktober/November 1979 und Dezember 1979 vor. Die stabilen Isotope wurden ebenfalls an den einzelnen Wachstumsringen von *Padina sanctae-crucis*-Blättern bestimmt. Es wurden nur solche Algenteile analysiert, deren genaue Wachstumszeit durch die Alizarin-Markierung (siehe Kap. 2.4) sichtbar gemacht war. Verglichen mit Gleichgewichtswerten für Aragonit sind die Daten der Algenteile bis zu 0,6‰ niedriger oder bis zu 0,8‰ höher (Abb. 13 und 14). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturbeziehung ist:

$$T [^\circ\text{C}] = 23,37 - 4,66 (\delta_c - \delta_w) \quad (28)$$

Padina fraktioniert somit die stabilen Sauerstoff-Isotope zwar nicht im absoluten isotopischen Gleichgewicht, jedoch eindeutig temperaturabhängig.

Die starke Streuung der einzelnen Probenpunkte und die Unterschiede in der Steigung der Geraden im Vergleich zu der Kurve von EPSTEIN et al. (1953) ist wohl dadurch bedingt, daß *Padina* nicht nur in die Länge wächst, sondern auch in älteren Partien Kalk abscheidet. Dies ist eindeutig an den durch den Alizarin-Farbstoff markierten Ringen zu erkennen. Bei allen Organismen dieses Kalkanlagerungstyps sind die Isotopendaten schwer zu interpretieren, da nicht mit Sicherheit der genaue Zeitpunkt der Carbonatbildung festgelegt werden kann. Zudem können im gleichen Skelettbereich unterschiedliche Temperatursignale enthalten sein.

Einige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen bei *Padina* nahe den Gleichgewichtswerten für Aragonit, andere sind vermindert an ^{13}C (Abb. 12 und 15). Mit Ausnahme einer Probe in der Mitte des Blattes (Nr. 6 in Abb. 12) werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von den jüngeren zu den älteren Teilen der Pflanze größer und dann wieder kleiner. Bei den beiden zwischen Oktober und Dezember 1979 gewachsenen Pflanzen werden hingegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von dem jüngeren zum älteren Teil der Pflanze hin größer (Abb. 15).

Zwei mögliche Ursachen werden von WEFER & BERGER (1981) für die in *Padina* gefundene Verteilung der Kohlenstoff-Isotope diskutiert. Zum einen wäre es möglich, daß während unterschiedlicher **Kalzifizierungsstadien** die Kohlenstoff-Isotope unterschiedlich fraktioniert werden. Zum anderen könnten während bestimmter **Wachstumsstadien** unterschiedliche Mengen metabolischen Kohlenstoffs, der angereichert mit ^{12}C ist, beige-mischt werden. Da die Kalzifizierung bei Braunalgen ähnlich ist wie bei Grünalgen (FLAJS 1977), werden mögliche Ursachen der Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung bei *Padina* im folgenden Kapitel ausführlicher diskutiert.

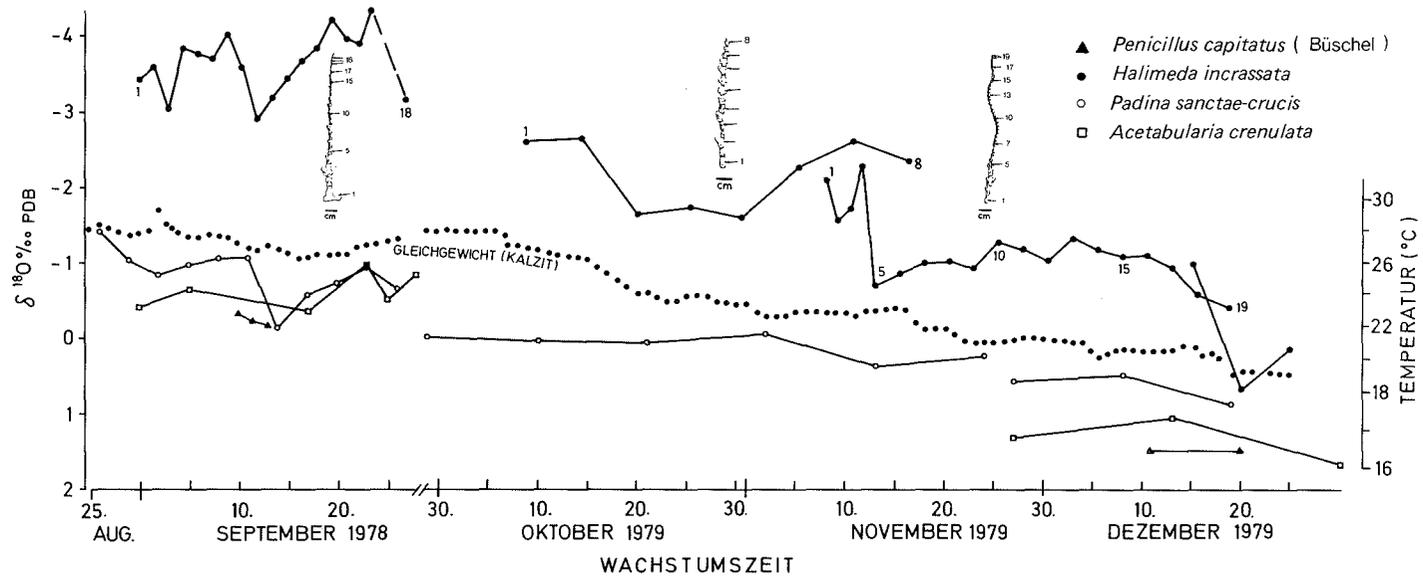


Abb. 13. Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse benthischer Algen aus dem Harrington Sound, Bermuda, aufgetragen entsprechend den Wachstumszeiten. Die Gleichgewichtswerte für Kalzit wurden nach EPSTEIN et al. (1953) berechnet.

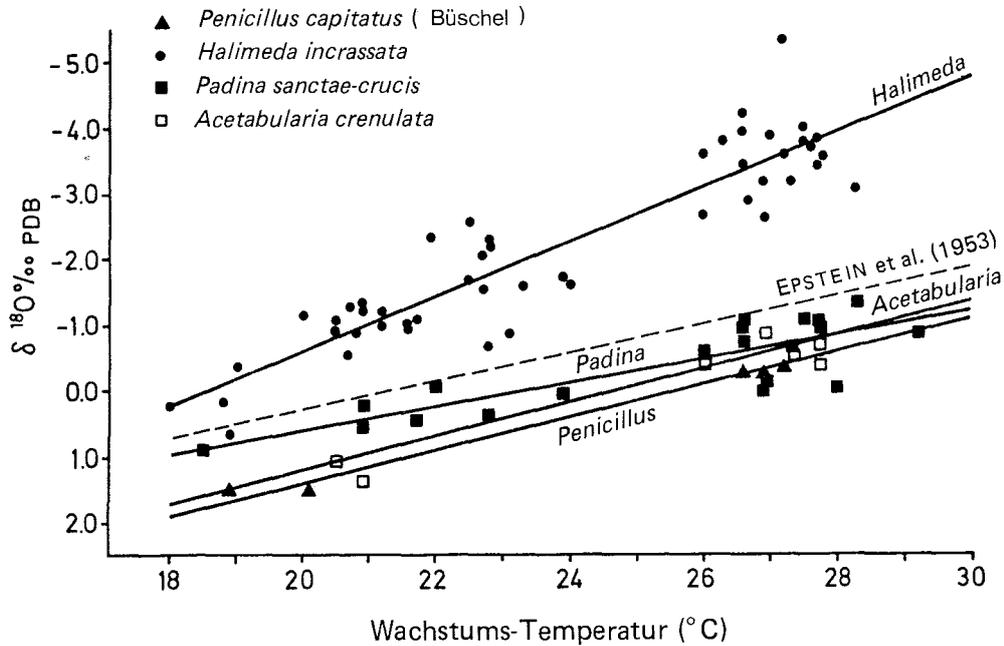


Abb. 14. Beziehungen zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und Wachstumstemperaturen bei den Grünalgen *Penicillus*, *Halimeda* und *Acetabularia* sowie bei der Braunalge *Padina*. Zur Orientierung ist die Paläo-Temperaturkurve (Kalzit) von EPSTEIN et al. (1953) zusätzlich gestrichelt eingezeichnet.

4.3 Chlorophyceae

Innerhalb der rezenten Grünalgen sind nur wenige Gattungen aus den Familien der Codiaceae (z. B. *Penicillus*, *Rhypocephalus*, *Halimeda* und *Udotea*) und der Dasycladaceae (*Acetabularia* und *Cymopolia*) für eine Bestimmung der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung verfügbar.

Dasycladaceae

Bei den Dasycladaceae wurden die Isotopen-Proben an Stengeln genommen, deren zylindrische Stammzellen (mit seitlichen Ästen) inkrustieren und charakteristische, im Inneren hohle Segmente bilden (JOHNSON 1961, FÜTTERER 1977). Das Carbonat liegt als Aragonit mit geringen Anteilen von SrCO_3 und unbedeutenden Mengen von MgCO_3 vor (BOROWITZKA et al. 1974).

Die Sauerstoff-Isotope wurden erstmals von WEFER & BERGER (1981) an *Acetabularia crenulata*-Ästen analysiert, deren Wachstumszeit in den September 1978 fiel. Weitere Daten eines *Acetabularia*-Astes und eines *Cymopolia barbata*-Zweiges liegen vom Wachstumszeitraum November/Dezember 1979 vor (vgl. Abb. 13–15 mit den Sauerstoff-Isotopen-Daten als Funktion der Wachstumszeit, der Wachstumstemperatur und des Abstands von der Basis der Äste).

Bei *Acetabularia* ist eine temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung zu sehen (Abb. 14); dabei wird das schwerere Isotop ^{18}O um etwa 0,8‰ angereichert. Diese

Alge gehört damit neben der Braunalge *Padina* und den Stengeln der Grünalge *Penicillus* zur Gruppe der „schweren“ Kalkalgen (nach WEFER & BERGER 1981). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturbeziehung lautet:

$$T [^\circ\text{C}] = 24,76 - 2,89 (\delta_c - \delta_w) \quad (29)$$

Auch bei der Grünalge *Acetabularia* kann die starke Streuung der Probenpunkte in Relation zur Regressionsgeraden (Abb. 14) daran liegen, daß Mischproben mit Isotopensignalen unterschiedlicher Temperaturen analysiert wurden.

Im Gegensatz zu *Acetabularia* sind alle *Cymopolia*-Proben um 2 bis 3% vermindert an ^{18}O im Vergleich zum Gleichgewicht (Abb. 15). *Cymopolia* gehört damit neben *Halimeda* und *Amphiroa* zur Gruppe der isotopisch „leichten“ Kalkalgen.

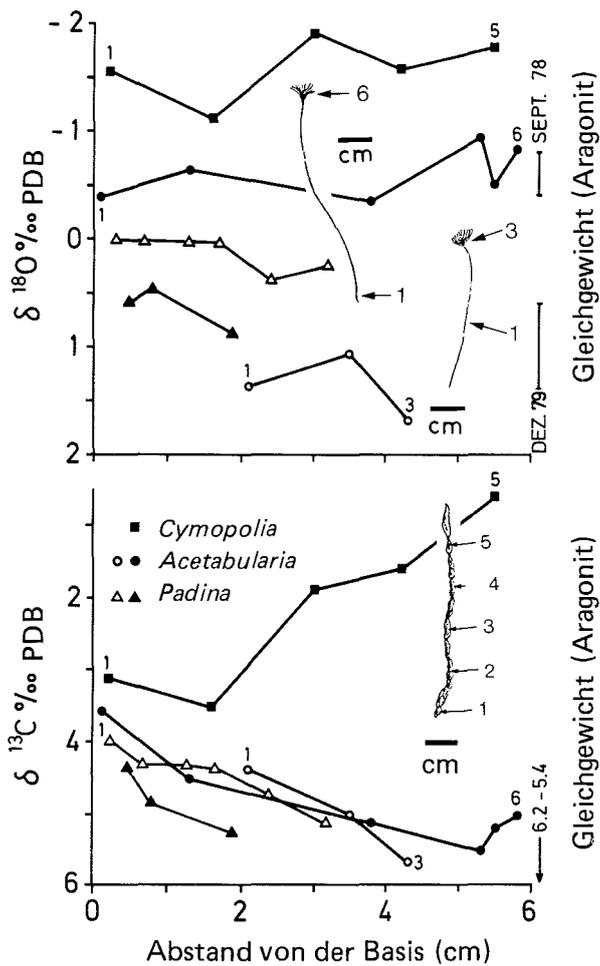


Abb. 15. Oben: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte einzelner Segmente der benthischen Algen *Acetabularia crenulata*, *Cymopolia barbata* und *Padina sanctae-crucis* von Bermuda. Der isotopische Gleichgewichtsbereich ist durch Balken gekennzeichnet. Unten: $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in den Segmenten benthischer Algen von Bermuda.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen bei *Acetabularia* zwischen 0 bis 2‰ und bei *Cymopolia* um 2 bis 5‰ niedriger als die berechneten Gleichgewichtswerte (Abb. 15). Bei zwei Pflanzen werden sie von den jüngeren zu den älteren Teilen größer und dann wieder kleiner. Ein ähnlicher Trend der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde bereits bei *Padina* beschrieben und auch bei den Codiaceae beobachtet.

Codiaceae

Wegen ihrer Bedeutung für die Carbonatproduktion in tropischen Gebieten standen Algen der Familie Codiaceae häufig im Vordergrund des Interesses. Die wichtigen Grünalgen *Halimeda*, *Rhypocephalus* und *Udotea* wurden von LOWENSTAM & EPSTEIN (1957) analysiert; es folgen Arbeiten von GROSS (1964) über weitere *Halimeda*-Arten, KEITH & WEBER (1965a) über *Halimeda* und *Udotea*, GROSS & TRACY (1966) über *Halimeda*, WEFER & BERGER (1981) über *Halimeda* und *Penicillus* und HOLMES (1983) über *Halimeda*. Diese Arbeiten beschäftigen sich meistens mit der **Sedimentpartikel-Identifizierung** oder mit den Isotopenunterschieden zwischen einzelnen Kalkalgengattungen. In der vorliegenden Studie soll geprüft werden, ob die kalkigen Grünalgen als Paläo-Temperaturanzeiger grundsätzlich geeignet sind, ob sie die Sauerstoff-Isotope überhaupt in Abhängigkeit von der Temperatur fraktionieren. Dieser Frage konnte bisher nicht nachgegangen werden, da kein geeignetes Analysenmaterial mit bekannten Wachstumszeiten vorlag.

Bei *Penicillus* wurden für die Analyse einzelne Abschnitte des Stengels oder Büschels abgeschnitten, bei *Halimeda* einzelne Segmente abgetrennt. In Abhängigkeit von der Größe der Proben betrug der analysierte Pflanzenabschnitt bei *Penicillus* ein bis sechs Millimeter. Bei *Halimeda* wurde das gesamte Segment oder nur ein Teil analysiert.

Sauerstoff-Isotope

Vier *Halimeda*-Pflanzen aus dem Harrington Sound, Bermuda, wurden untersucht. Alle $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind um einige Promill kleiner als die für Aragonit errechneten Gleichgewichtswerte (Abb. 13). Im September 1978, als höhere Temperaturen herrschten, war die Differenz zwischen den Algenwerten und dem isotopischen Gleichgewicht am größten. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturbeziehung (Abb. 14) für *Halimeda* lautet:

$$T [^\circ\text{C}] = 18,81 - 1,49 (\delta_c - \delta_w) \quad (30)$$

Die unterschiedliche Steigung dieser *Halimeda*-Kurve im Vergleich zu der Kurve von EPSTEIN et al. (1953) könnte bedingt sein: 1. durch eine artspezifische andersartige Isotopenfraktionierung, z. B. durch eine gesteigerte metabolische Aktivität bei erhöhten Temperaturen und höherem Lichtangebot, die zu einem zusätzlichen Einbau von ^{16}O führt oder 2. durch eine fehlende Kenntnis der Wachstumszeit (und damit der genauen Temperatur).

Da alle anderen untersuchten Kalkalgen eine ähnliche $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur-Beziehung wie die Mollusken – auf deren Daten die EPSTEIN et al. (1953)-Gleichung beruht – zeigen, wird bei *Halimeda* als Grund für die andersartige $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur-Gleichung die zweite Möglichkeit, also eine fehlende Kenntnis der genauen Wachstumszeit, angenommen. Durch eine Verkalkung in mehreren Schritten (s. Kap. 2.3) können bei *Halimeda* nur Mischproben unterschiedlicher Isotopen-Zusammensetzung analysiert werden.

Bei *Penicillus*-Pflanzen wurden bereits durch LOWENSTAM & EPSTEIN (1954) zwischen Stengel und Büschel derselben Pflanze Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten festgestellt. Anhand der nun vorliegenden Daten wird vermutet, daß dieser Unterschied mit dem

Lichtangebot zusammenhängt. Aus Abb. 16 geht hervor, daß der Isotopen-Unterschied zwischen Stengel und Büschel besonders groß ist, wenn das Lichtangebot hoch ist, wie z. B. im Sommer 1978 in 2 m Wassertiefe. Dagegen ist der Unterschied niedriger bei Pflanzen, die in Lebensräumen mit geringerer Lichteinstrahlung gewachsen sind, wie z. B. im Sommer in 8 m Wassertiefe oder während des Winters. In diesem Zusammenhang wurden im Sommer 1978 mittags im Harrington Sound folgende Lichtintensitäten gemessen: in 2 m Wassertiefe zwischen 130 und 160 Watt·m⁻² und in 8 m Wassertiefe zwischen 7 und 15 Watt·m⁻². Im Winter ist am Boden des Harrington Sounds das Lichtangebot geringer als im Sommer, da es hauptsächlich von der Sonneneinstrahlung abhängt, die während der Wintermonate auf dem weit nördlich gelegenen Bermuda (32° N) deutlich schwächer ist (FAIRBANKS & DODGE 1979).

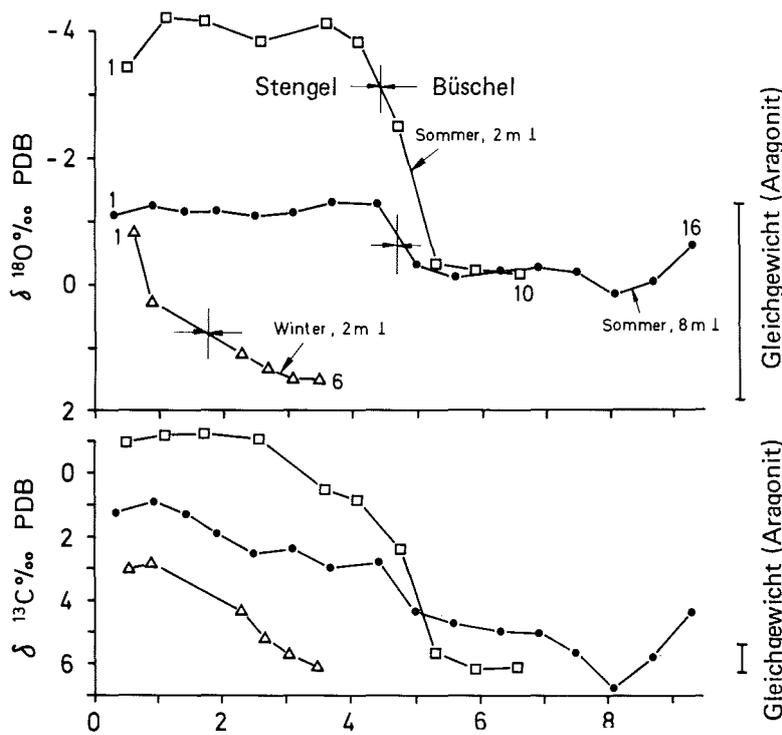


Abb. 16. Stabile Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in drei *Penicillus*-Pflanzen mit unterschiedlichen Wachstumszeiten aus dem Harrington Sound, Bermuda. Die Daten der beiden Algen vom Sommer sind aus WEFER & BERGER (1981) (dort wurden irtümlich die Symbole vertauscht).

Um zu zeigen, daß auch *Penicillus* die Sauerstoff-Isotope temperaturabhängig fraktioniert, sind in Abb. 13 und 14 Daten von Pflanzen aufgeführt, die etwa am gleichen Standort, jedoch während unterschiedlicher Jahreszeiten gewachsen sind. Da in den Stengeln die Isotopen-Fraktionierung nicht nur durch die Temperatur, sondern wahrscheinlich auch durch das Licht gesteuert wird, werden zur Aufstellung einer Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung nur die Daten aus den Büscheln der Pflanzen verwendet. Die *Penicillus*-Kurve (Büschel) in Abb. 14 verläuft parallel zur Paläo-Temperaturkurve von EPSTEIN et al. (1953). Nach Berücksichtigung des Fraktionierungsunterschieds zwischen Aragonit und Kalzit von

0,6% ergibt sich zwischen den beiden Kurven eine Differenz von nur etwa 0,5‰ (^{18}O -Anreicherung). Es resultiert folgende Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung:

$$T [^\circ\text{C}] = 26,01 - 3,15 (\delta_c - \delta_w) \quad (31)$$

Kohlenstoff-Isotope

Bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Grünalgen *Penicillus* und *Halimeda* wurde eine Abfolge niedrige-hohe-niedrige Werte von der Spitze zur Basis der Algen festgestellt (Abb. 12e). Auch Algen, die bei kälteren Temperaturen gewachsen sind, zeigen in ihren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten eine ähnliche Abfolge (Abb. 16). Bei einigen Algen fehlen die niedrigen Werte im jüngsten Teil der Pflanze, z. B. bei *Penicillus* in Abb. 16.

Zwei Prozesse werden als mögliche Ursachen für die beobachteten Isotopen-Unterschiede in Betracht gezogen:

1. während unterschiedlicher Kalzifizierungsstadien werden Kohlenstoff-Isotope unterschiedlich fraktioniert und/oder
2. während bestimmter Wachstumsstadien werden unterschiedliche Mengen metabolischen Kohlenstoffs, der angereichert an ^{12}C ist, zugefügt.

Drei unterschiedliche **Kalzifizierungsstadien** während der Verkalkung der Pflanze beschreiben WILBUR et al. (1969) und FLAJS (1977) in ihren detaillierten Untersuchungen zur Ultrastruktur von *Halimeda*: Zuerst wird die Wand der Algensegmente mit sehr feinkörnigem Aragonit imprägniert. Im zweiten Schritt kristallisieren lange Aragonit-Nadeln aus, die in den Interzellularraum hineinwachsen. Zuletzt wird der verbliebene Zwischenraum mit zufällig angeordneten Aragonit-Nadeln ausgefüllt (s. Abb. 9). Sind der erste und letzte Kalzifizierungsschritt mit einer ^{13}C -Verminderung und der zweite Schritt mit einer ^{13}C -Anreicherung verbunden, so könnte eine Abfolge von niedrigen zu hohen zu niedrigen Isotopen-Werten durch die drei aufeinanderfolgenden Kalzifizierungsabschnitte der Pflanze erklärt werden.

Eine mit **metabolischen Prozessen** verbundene Isotopen-Fraktionierung ist kompliziert. PARK & EPSTEIN (1960) und WHELAN et al. (1973) (zusammengefaßt in FAURE 1977) beschreiben eine Abfolge in drei Schritten beim Aufbau organischer Substanz in Pflanzen. Aus der Atmosphäre wird zunächst $^{12}\text{CO}_2$ bevorzugt aufgenommen und im Cytoplasma gelöst. Beim zweiten Schritt wird das im Cytoplasma gelöste $^{12}\text{CO}_2$ bevorzugt in Phosphor-Glycerin-Säure überführt. Dadurch wird ^{13}C im gelösten CO_2 angereichert. Beim darauffolgenden Aufbau einer Reihe von organischen Substanzen kommt es zu einer weiteren Isotopen-Fraktionierung. $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen an organischen Verbindungen, die aus marinem Plankton extrahiert wurden, zeigten z. B. im Vergleich zur gesamten organischen Substanz eine zunehmende Anreicherung von ^{12}C in Zellulose und in Fetten sowie einen relativen Entzug von ^{12}C in Gesamt-Kohlehydraten, Hemizellulose, Proteinen und Pectin (DEGENS et al. 1968). Werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Carbonaten also durch die Zumischung von metabolischem CO_2 kontrolliert, könnte eine Abfolge von niedrigen zu hohen zu wiederum niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten entstehen. Zur vollständigen Erklärung der beobachteten Isotopen-Variationen müßten die Wege des CO_2 zwischen der organischen Substanz und der Ablagerung im Carbonat jedoch näher bekannt sein. Vielleicht tragen parallele Analysen am Carbonat und an der organischen Substanz zur Beantwortung der Frage bei, welche der beiden eingangs diskutierten Prozesse die Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse in Grünalgen bestimmen.

Wie bei den Sauerstoff-Isotopen wird auch bei der Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung ein Zusammenhang mit dem Lichtangebot vermutet. Besonders große Abweichun-

gen vom Gleichgewichtswert zeigt der bei hoher Lichtintensität in 2 m Wassertiefe gewachsene Stengel von *Penicillus* (Abb. 12d).

4.4 Chrysophyceae

Zusammen mit den kieseligen Diatomeen und den Dinoflagellaten sind die **Coccolithineae**, die zur Ordnung der Chrysophyceae zählen, Hauptbestandteil des marinen Phytoplanktons pelagischer Ablagerungen. Unter dem Gesichtspunkt einer Eignung für paläoklimatologische Studien wurde die Verteilung stabiler Isotope in den Coccolithineae bereits mehrfach untersucht (z. B. MARGOLIS et al. 1975, GOODNEY 1977, DUDLEY & GOODNEY 1979 sowie GOODNEY et al. 1980). Die Ergebnisse sind widersprüchlich.

In **Sedimenten** fanden MARGOLIS et al. (1975) und GOODNEY (1977) eine gute Übereinstimmung in den **Sauerstoff-Isotopen-Verhältnissen** zwischen planktischen Foraminiferen und einer Artengemeinschaft von Nannofossilien, die hauptsächlich aus Coccolithen bestand. MARGOLIS et al. (1975) nehmen daher an, daß Nannofossilien die Sauerstoff-Isotope in ihrem Kalk im oder nahe dem Gleichgewicht mit dem ozeanischen Oberflächenwasser einbauen und als Paläo-Temperaturanzeiger geeignet sind.

Für rezente Nannofossilien bestimmte GOODNEY (1977) die folgende Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung:

$$T[^\circ\text{C}] = 25,6 - 3,6 (\delta_c - \delta_w), \quad (32)$$

die sich wesentlich von der von EPSTEIN et al. (1953) aufgestellten Beziehung unterscheidet. Auch die unter **Laborbedingungen** gewachsenen Coccolithen zeigten keine Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung im thermodynamischen Gleichgewicht (DUDLEY 1976, zitiert in GOODNEY 1977). Von DUDLEY & GOODNEY (1979) wurde bei in Kulturen gezüchteten Coccolithen vielmehr eine Beziehung zwischen Wachstumsrate und Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung festgestellt. Ferner zeigen sie, daß Coccolithinea nur unter konstanten Umweltbedingungen und mit gleicher Wachstumsrate die Sauerstoff-Isotopen temperaturabhängig fraktionieren.

Für fossile Nannofossilien stellte GOODNEY (1977) die folgende Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung auf:

$$T[^\circ] = 17,6 - 2,9 (\delta_c - \delta_w), \quad (33)$$

die sehr von der in rezenten Sedimenten gefundenen Gleichung abweicht, aber ähnlich der Beziehung von EPSTEIN et al. (1953) ist.

Die **Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung** der Coccolithen wurde von GOODNEY (1977) sowohl bei im Labor gewachsenen Exemplaren als auch bei kalkigen Nannofossilien aus rezenten und älteren Sedimenten untersucht. Bei den unter Laborbedingungen gewachsenen Coccolithen standen die Kohlenstoff-Isotope nicht im Gleichgewicht mit dem gelösten anorganischen Kohlenstoff des Kulturmediums. Außerdem waren die Werte nicht mit der Temperatur, den Lichtintensitäten und der Luftzufuhr zum Kulturmedium zu korrelieren. Anhand eines biologischen Fraktionierungsmodells versuchte DUDLEY (1976, zitiert in GOODNEY 1977), die Variationen in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zu erklären, die von intrazellulären Reaktionen abhängen sollten. Ebenfalls nicht im isotopischen Gleichgewicht mit dem gelösten anorganischen Kohlenstoff des Seewassers befanden sich die Kohlenstoff-Isotope der Kalzite der Nannofossilien aus den rezenten und känozoischen Sedimenten. Auch hier sind die Ursachen für die Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierung noch nicht bekannt.

4.5 Isotopen-Verteilung bei Kalkalgen: Zusammenfassung

Im großen und ganzen fraktionieren Kalkalgen die Sauerstoff-Isotopen **entsprechend der Paläo-Temperatur-Beziehung** von EPSTEIN et al. (1953) (Abb. 18). Die einzelnen Arten

fraktionieren jedoch nicht im Gleichgewicht, sondern reichern entweder ^{18}O oder ^{16}O an. Zwischen den Individuen der gleichen Art wurde kein signifikanter Unterschied in der Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung festgestellt, wohl aber ein wahrscheinlich lichtabhängiger zwischen Stengel und Büschel der Alge *Penicillus*. Eine Beziehung zwischen der Mineralogie der Kalke und der Isotopen-Zusammensetzung wurde nicht gefunden.

Bei fast allen Kalkalgen wurde ein Wechsel von **niedrigen zu hohen zu wiederum niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten** vom jungen zum älteren Teil der Pflanze beobachtet (s. z. B. Abb. 12). In einigen Fällen fehlten die niedrigen Werte dieser Abfolge im jüngsten Bereich der Pflanze (Abb. 12). Zwei mögliche Ursachen werden für die Abfolge diskutiert:

1. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Unterschiede werden durch eine Isotopen-Fraktionierung während einer in drei Schritten ablaufenden Kalzifizierung verursacht und/oder
2. sie wird durch die Isotopen-Fraktionierung bei der Bildung organischer Substanz gesteuert, die zeitlich ebenfalls in drei Schritten abläuft und in den Isotopen-Verhältnissen die gleiche Abfolge wie die Algen-Carbonate zeigt.

Die beobachteten Isotopen-Verhältnisse in Nannofossilien, die einander zum Teil widersprechen, sind zur Zeit noch schwer zu deuten.

5. Stabile Isotope in Foraminiferen-Wandungen

Die Isotopen-Untersuchungen an Foraminiferen lassen sich entsprechend ihrer Anwendung für palökologische Fragen wie folgt gliedern:

1. Sauerstoff-Isotopendaten **planktischer Foraminiferen** werden zur Rekonstruktion des Klimas der letzten 100 Millionen Jahre benutzt, soweit es sich aus den Oberflächentemperaturen der Ozeane ableiten läßt. Dementsprechend wurden auch Untersuchungen zur Isotopen-Fraktionierung rezenter planktischer Foraminiferen häufig durchgeführt.
2. In den letzten Jahren wurden vermehrt **benthische Tiefsee-Foraminiferen** analysiert, da anhand ihrer Artenverteilung und isotopischen Zusammensetzung die Tiefenwasserzirkulation in der Erdgeschichte in Ansätzen rekonstruiert werden kann.
3. Auch **benthische Großforaminiferen** wurden wegen ihres häufigen Vorkommens im tropischen und subtropischen Flachwasser intensiv untersucht. Wie bei den Korallen, können bei ihnen mit Hilfe stabiler Isotope die Beziehungen zwischen Wirt und Symbiont bei der Kalkbildung studiert werden.

5.1 Planktische Foraminiferen

Die Gehäuse planktischer Foraminiferen bedecken weite Teile des Ozeanbeckens der Tiefsee. Der sogenannte Globigerinenschlamm besteht zu einem großen Teil aus ihnen. Stabile Isotope in planktischen Foraminiferen wurden u. a. von DUPLESSY (1978), BERGER (1979), VINCENT & BERGER (1982) und GANSSEN (1983) ausführlich diskutiert. Neuere Arbeiten sind außerdem in einem Sonderband über stabile Isotope in Foraminiferen enthalten (BERGER et al. 1981). Viele planktische Foraminiferen, z. B. *Globigerinoides sacculifer* (EREZ & LUZ 1982), fraktionieren die Sauerstoff-Isotope weitgehend im isotopischen Gleichgewicht. Durch Vitaleffekte verursachte Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung liegen nur im Bereich von 2 °C, entsprechend 0,5 ‰ ^{18}O (BERGER & GARDNER 1975). Bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten werden dagegen größere Unterschiede zwischen den einzelnen Arten und einzelnen Gehäusegrößen festgestellt. Zum Beispiel variieren die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 15

rezenten Arten und sechs Gehäusegrößen zwischen +2,7 ‰ und -1,3 ‰ (BERGER et al. 1978). Alle Werte sind niedriger als die Gleichgewichtswerte, die bei etwa 4 ‰ liegen (Tab. 3).

In der hier vorliegenden Arbeit werden nur Untersuchungen behandelt, die dazu dienen sollen, anhand von Sauerstoff-Isotopen-Verhältnissen in planktischen Foraminiferen frühere küstennahe Hochproduktionsgebiete von Gebieten normaler ozeanischer Produktion zu unterscheiden (s. WEFER et al. 1983). Die untersuchten Foraminiferengehäuse stammen aus dem Seegebiet vor Peru. Dort werden die küstennahen Hochproduktionsgebiete durch Auftrieb oder Flußzufuhr gedüngt, in den küstenfernen Gebieten sind dagegen normale ozeanische Produktionsverhältnisse vorhanden. Mit Hilfe von Sieben wurden Gehäuse der planktischen Foraminifere *Neogloboquadrina dutertrei* in Größenklassen aufgeteilt und analysiert. Bei den Foraminiferen aus küstenfernen Gebieten mit normaler ozeanischer Produktion ändern sich die ^{18}O -Gehalte nicht während des Wachstums, oder es sind die größeren Gehäuse angereichert mit ^{18}O (Abb. 17b). Auch in anderen küstenfernen Seegebieten wird diese Beziehung zwischen Gehäusegruppen und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert beobachtet.

Konstante $\delta^{18}\text{O}$ -Werte während des Wachstums können zwei Ursachen haben: Die Foraminiferen lagern den Kalk vorwiegend in der gleichen Wassertiefe an, oder sie leben in einem Seegebiet, in dem der gesamte Lebensbereich der Foraminifere etwa die gleiche Temperatur aufweist (EMILIANI 1971, WEFER et al. 1982).

Für die **^{18}O -Anreicherung** bei größeren Gehäusegrößen sind verschiedene Ursachen, zusammengefaßt in BERGER (1979), möglich:

1. Im Laufe ihres Wachstums ändern die Foraminiferen ihren Wassertiefenbereich. Sinken sie mit zunehmender Größe in größere Wassertiefen, wo niedrigere Temperaturen vorherrschen, so wird in den äußeren Kammern eine schwerere Isotopen-Zusammensetzung gebildet (EMILIANI 1954, 1971).
2. Zwischen Temperatur und Gehäusegröße besteht eine Beziehung (BÉ & DUPLESSY 1976). Sind die Foraminiferen bei höheren Temperaturen bereits bei kleineren Gehäusegrößen ausgewachsen, so werden kleine Gehäuse mit niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten angereichert.
3. Ausgewachsene Individuen, die aus irgendwelchen Gründen nicht reproduzieren, sinken in die Tiefe unter Anbau von Schalenmaterial (BÉ & LOTT 1964, BÉ et al. 1966, BERGER 1971). Dadurch werden große Gehäuse mit hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten angereichert.
4. Die Schalen werden außerhalb des isotopischen Gleichgewichts gebildet (VERGNAUD-GRAZZINI 1976) und der Grad des Ungleichgewichts wechselt während des Wachstums. Besonders große Abweichungen (besonders leichte Isotopen-Verhältnisse) entstehen während schnellen Wachstums in den kleineren Gehäusegrößen. Mit zunehmender Gehäusegröße und abnehmender Wachstumsgeschwindigkeit nimmt auch das Ungleichgewicht ab.

Im Vergleich zu dem oben beschriebenen Trend zeigen die *N. dutertrei*-Gehäuse aus den küstennahen Hochproduktionsgebieten die umgekehrte Beziehung zwischen Gehäusegröße und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten: Höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte werden in den kleineren Gehäusegrößen festgestellt und mit zunehmender Gehäusegröße nimmt der ^{18}O -Anteil ab (Abb. 17a). Ein ähnlicher Trend wurde bisher nur von EMILIANI (1971) in Gehäusen von *Orbulina universa* und *Globigerinoides conglobata* beobachtet und damit erklärt, daß die Tiere mit zunehmendem Alter in flacheres Wasser wandern. Dies Ursache kann bei *N. dutertrei* ausgeschlossen werden, da dieser Trend nur auf die küstennahen Hochproduktionsge-

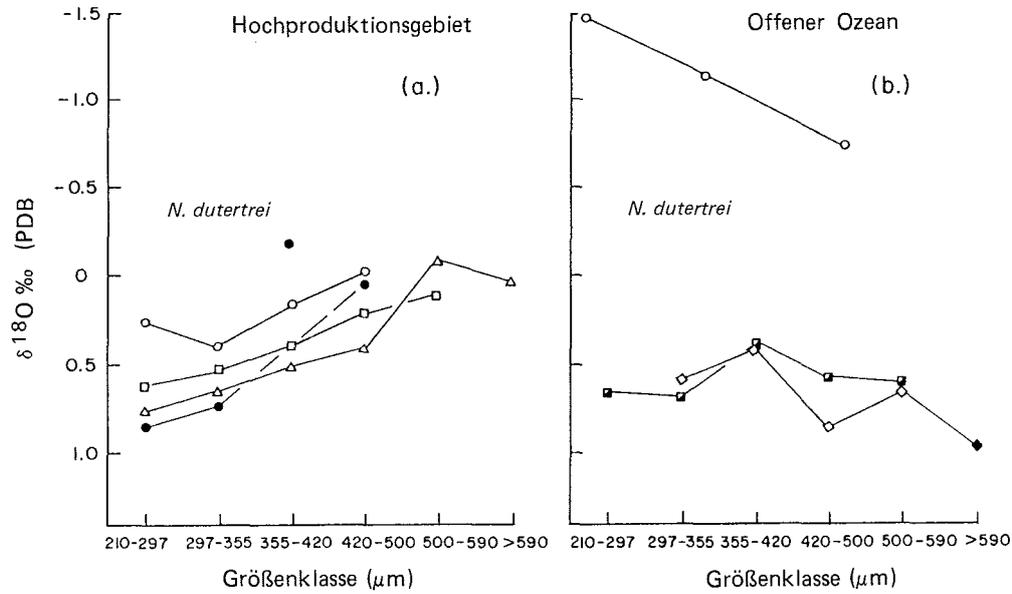


Abb. 17. Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung in der planktischen Foraminifere *Neogloboquadrina dutertrei* als Funktion der Gehäusegröße. a: Gehäuse aus küstennahen Hochproduktionsgebieten; b: Gehäuse aus küstenfernen ozeanischen Gebieten (aus WEFER et al. 1983).

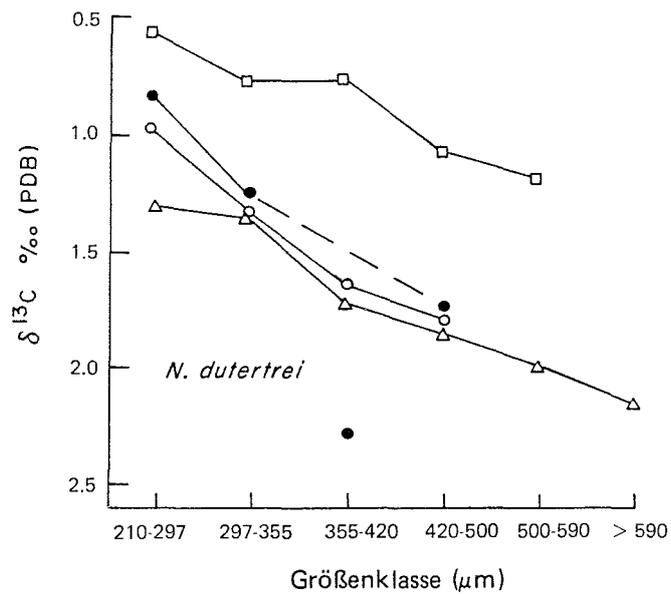


Abb. 18. Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung in der planktischen Foraminifere *Neogloboquadrina dutertrei* (aus WEFER et al. 1983).

biete beschränkt ist (Abb. 17a), und in küstenfernen Gebieten mit normaler ozeanischer Produktion der übliche Verlauf (Abb. 17b) beobachtet wird. Vor Peru ist wahrscheinlich der ausschlaggebende Faktor die **Beziehung zwischen Temperatur und Fruchtbarkeit**. Bei hoher Fruchtbarkeit, die im Auftriebsgebiet jeweils mit niedrigen Temperaturen verbunden ist, reproduzieren die Foraminiferen ebenfalls früher und bilden daher bevorzugt kleinere Gehäuse. Dadurch wird die Isotopen-Zusammensetzung der kleinen Gehäuseklassen in Richtung schwererer Verhältnisse verschoben. Umgekehrt werden bei geringerer Auftriebsintensität und somit wärmeren Wassertemperaturen größere Gehäuse wegen der später einsetzenden Reproduktion gebildet. Bestätigt wird diese Annahme durch DUNBAR (1981), der die gleiche Beziehung zwischen Gehäusegröße und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert bei den planktischen Foraminiferen *N. dutertrei*, *O. universa* und *Globigerina bulloides* aus Oberflächensedimenten der Auftriebsgebiete vor Südkalifornien feststellte.

Die Beziehung zwischen **Kohlenstoff-Isotopen-Werten** und Gehäusegrößen ist bei *N. dutertrei* in allen Seegebieten gleich: niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden bei kleinen Gehäusegrößen festgestellt, und mit zunehmender Gehäusegröße nimmt der ^{13}C -Anteil zu (Abb. 18). Dieser Trend wird dadurch erklärt, daß bei schnellem Wachstum und kleinen Gehäusegrößen mehr metabolisches CO_2 in den Kalk eingelagert wird als zu Zeiten verlangsamten Wachstums bei größeren Gehäusegrößen.

5.2 Benthische Foraminiferen der Tiefsee

Anhand der Verhältnisse stabiler Isotope in benthischen Tiefsee-Foraminiferen wurde versucht, die Veränderungen des Bodenwassers in den Ozeanen im Laufe der Erdgeschichte zu rekonstruieren (z. B. EMILIANI 1954, 1955; DUPLESSY et al. 1975; STREETER & SHACKLETON 1979). Bei diesen Untersuchungen wurde davon ausgegangen, daß bei den Foraminiferen der Tiefsee die Isotopen-Zusammensetzung nicht von der Gehäusegröße abhängt und Unterschiede in der Isotopen-Fraktionierung zwischen einzelnen Arten gering sind. Oder aber, daß die Unterschiede zwischen den Arten zumindest korrigiert werden können, falls bei der Analyse von Kernmaterial von einer Art zu einer anderen gewechselt werden muß, um eine kontinuierliche Isotopen-Abfolge zu erhalten.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Isotopen-Zusammensetzung benthischer Foraminiferen auf Unterschiede zwischen Arten oder Gattungen und Unterschiede zwischen einzelnen Größenklassen der gleichen Art untersucht. Auch dieses Analysenmaterial stammt aus dem Seegebiet vor Peru. Eine ausführliche Darstellung dieser Untersuchung findet sich bei DUNBAR & WEFER (1984). Im folgenden werden nur die wichtigsten Ergebnisse kurz geschildert.

Beziehung zwischen Gehäusegröße und Isotopen-Zusammensetzung

Mit Ausnahme von *Uvigerina peregrina* (s. l.) wird für alle untersuchten Arten oder Gattungen sowohl bei den Sauerstoff- als auch bei den Kohlenstoff-Isotopen ein relativ geringer Einfluß der Größenklassen beobachtet (Abb. 19a und b). *Uvigerina peregrina* zeigt folgenden Trend in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (Abb. 19c):

Die Größenklasse 420 bis 500 μm ist im Vergleich zu größeren und kleineren Gehäusen angereichert mit ^{18}O . Die Ursachen hierfür sind nicht bekannt. Möglich ist, daß Mischproben mit unterschiedlichen *Uvigerina*-Arten analysiert wurden. Die Artbestimmung ist bei der Gattung *Uvigerina* besonders schwierig, da sich einerseits bestimmte Merkmale, wie Kammeranordnung, Zahl und Dicke der Rippen fließend von einer Art zu anderen ändern,

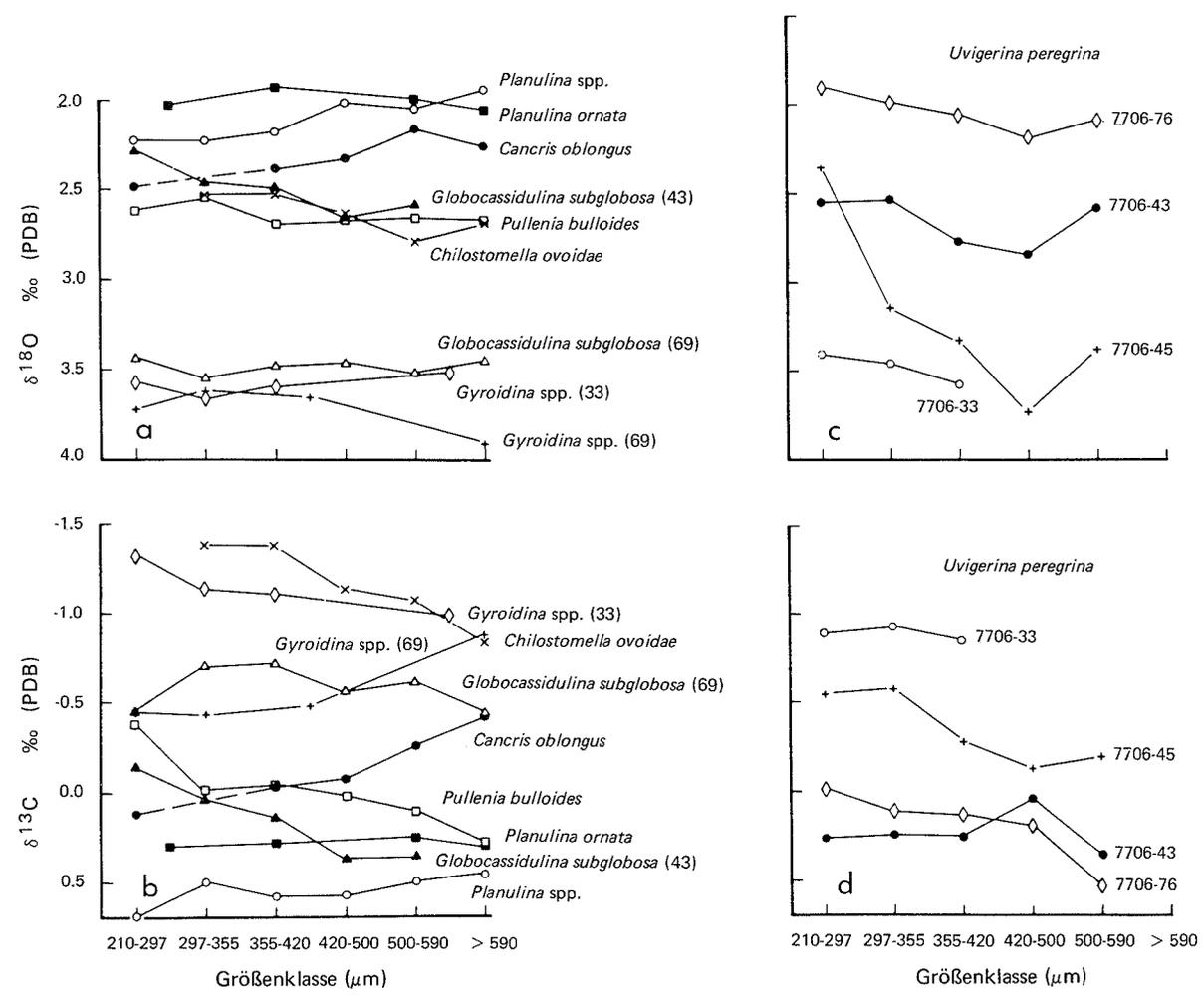


Abb. 19. Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse in benthischen Foraminiferen als Funktion der Gehäusegröße (aus DUNBAR & WEFER 1984).

andererseits besonders auffällige Merkmale (z. B. Auflösung der Rippen in Pusteln) als Trend in verschiedenen Arten vorkommen können (LUTZE, pers. Mitteilung).

Isotopen-Unterschiede zwischen einzelnen Arten oder Gattungen

Erste Hinweise auf Sauerstoff-Fraktionierungs-Unterschiede zwischen einzelnen Arten benthischer Foraminiferen stellten DUPLESSY et al. (1970) fest. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema führten WOODRUFF et al. (1980), VINCENT et al. (1981), BELANGER et al. (1981), GRAHAM et al. (1981) und GANSSEN (1983) durch.

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Unterschiede zwischen mehreren Arten und Gattungen benthischer Foraminiferen und *Uvigerina peregrina* zeigt Abb. 20. Diese Art wurde – obwohl die Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse in den einzelnen Gehäusegrößen nicht gleich waren (Abb. 19) – als Bezugspunkt gewählt, weil sie mit einer Ausnahme in allen untersuchten Proben gefunden wurde. *Uvigerina peregrina* ist die isotopisch am häufigsten untersuchte Tiefsee-Foraminifere und soll die Sauerstoff-Isotope im Einklang mit bekannten Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen fraktionieren (SHACKLETON 1974).

Im Vergleich zu *Uvigerina peregrina* sind die Gehäuse der meisten anderen Foraminiferen vermindert an ^{18}O und ^{13}C . Bei einigen Arten stimmten die Werte überein, andere haben mit ^{18}O oder ^{13}C angereicherte Gehäuse (Abb. 20). Die aragonitische benthische Foraminifere *Hoeglundina elegans* zeigt eine Anreicherung mit ^{18}O von 0,6 %. Dieser Wert entspricht den Ergebnissen von TARUTANI et al. (1969) und GANSSEN (1983). Wie auch WOODRUFF et al. (1980) feststellten, ist in Abb. 20 zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten eine generelle negative Korrelation zu erkennen, deren Ursache nicht bekannt ist.

Für häufige Arten oder Gattungen wurden die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und Temperaturen gegeneinander aufgetragen (Abb. 21). Die Proben stammen aus Wassertiefen zwischen 365 und 3540 Metern und umfassen den Temperaturbereich von 2 bis 9 °C. Soweit Temperaturen bekannt waren, wurden in Abb. 21 auch Literaturdaten aufgetragen. Die Werte der fünf untersuchten Arten (Gattungen oder verwandte Gattungen) zeigen mehr oder weniger die gleiche $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur-Beziehung wie sie von SHACKLETON (1974) aufgestellt wurde. Im Vergleich dazu sind *Planulina* und *Melonis* angereichert mit ^{16}O , *Hoeglundina* (Aragonit) und *Uvigerina* angereichert mit ^{18}O und *Pullenia* und *Cassidulina* zeigen errechnete Werte.

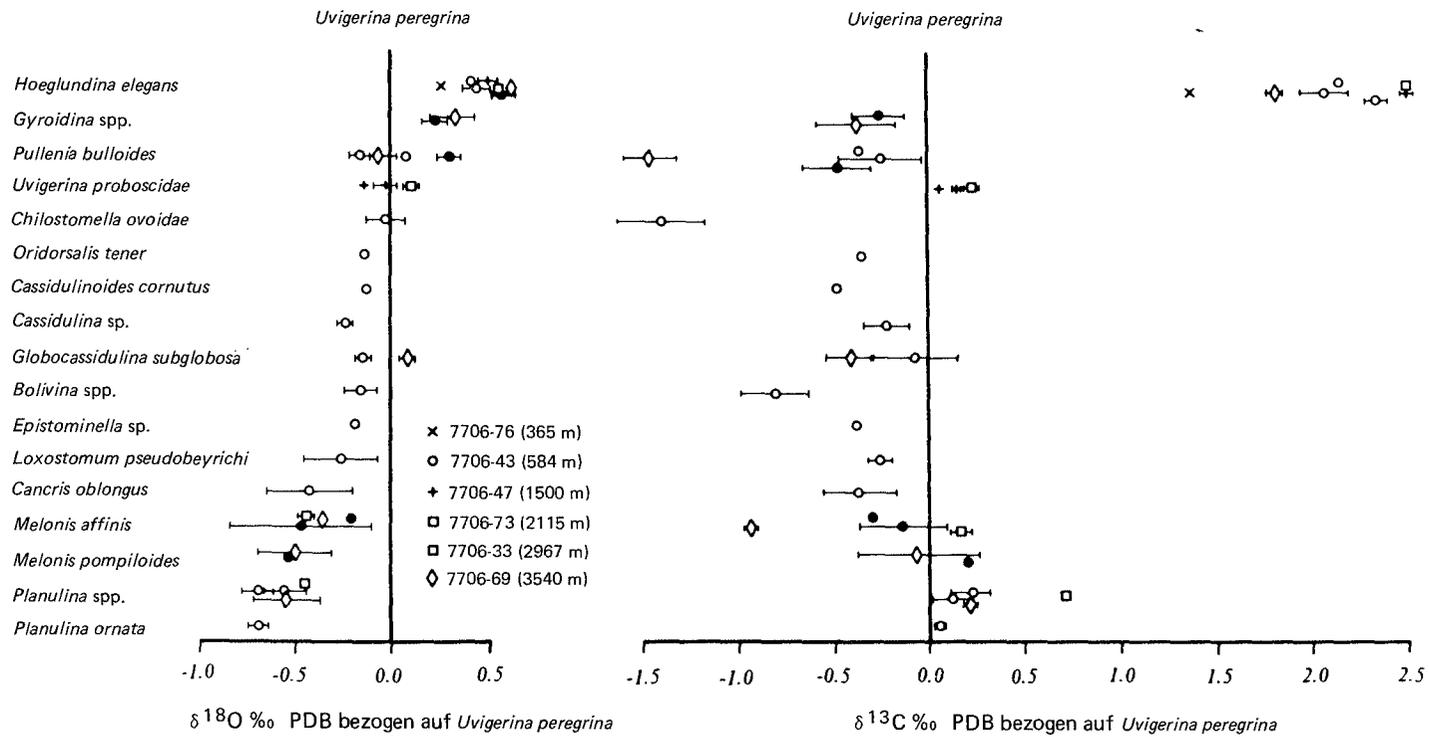


Abb. 20. Links: $\delta^{18}\text{O}$ -Unterschiede zwischen ausgewählten Arten oder Gattungen benthischer Foraminiferen und *Uvigerina peregrina* (s. l.). Die Punkte sind Mittelwerte der Isotopendaten einzelner Gehäusegrößen. Die Querbalken geben die Standardabweichungen an, falls mehr als zwei Gehäusegrößen analysiert wurden. Rechts: $\delta^{13}\text{C}$ -Unterschiede zwischen ausgewählten Arten oder Gattungen benthischer Foraminiferen und *Uvigerina peregrina* (s. l.) (aus DUNBAR & WEFER 1984).

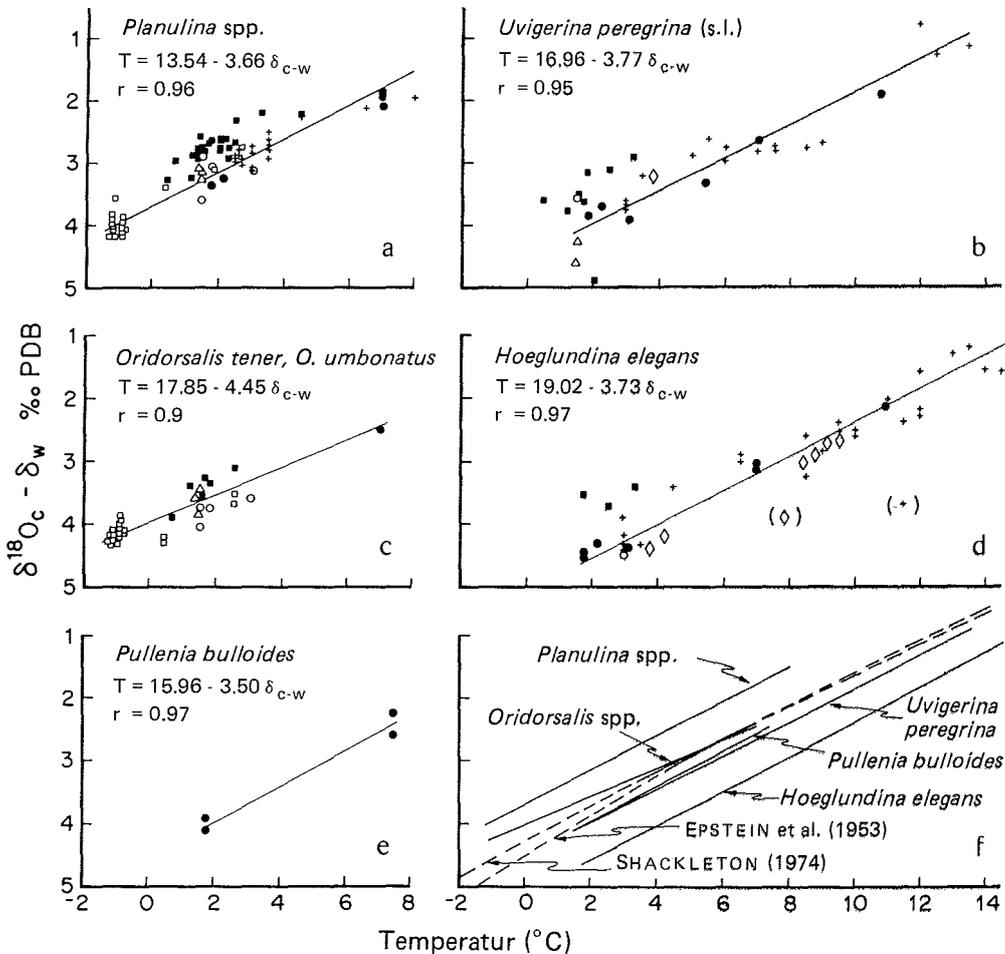


Abb. 21. Beziehung zwischen gemessenen und berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten für fünf Gruppen benthischer Foraminiferen aus dem Seegebiet vor Peru. Zum Vergleich sind Daten vom ostpazifischen Rücken (Dreiecke, WOODRUFF et al. 1980), vom äquatorialen Pazifik (Kreise, VINCENT et al. 1981), aus der norwegischen See und vom Rio Grande-Rücken (Quadrate, BELANGER et al. 1981) und aus dem Ostatlantik (Kreuze, GANSSSEN 1983) mit aufgeführt. In Abb. 21 f sind die linearen Regressionsgraden für diese fünf Gruppen mit den Paläo-Temperaturbeziehungen von EPSTEIN et al. (1953) und SHACKLETON (1974) aufgetragen (aus DUNBAR & WEFER 1984).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in der Regel keine Beziehung zwischen der Gehäusegröße und der isotopischen Zusammensetzung der benthischen Foraminiferen-Gehäuse besteht und daß ein solcher allenfalls bei *Uvigerina* berücksichtigt werden muß. Alle untersuchten Arten zeigen eine ähnliche $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturbeziehung wie die Beziehung von SHACKLETON (1974). Bei einigen Arten/Gattungen besteht diese Konstanz über einen Temperaturbereich von mehr als 10°C . Wird die ^{18}O -Anreicherung bzw. -Verminderung für die betreffenden Arten korrigiert, kann bei der Verwendung mehrerer Arten bei

Kernuntersuchungen davon ausgegangen werden, daß das ursprüngliche Isotopensignal, das durch Temperatur und isotopische Wasserzusammensetzung bestimmt wird, unverfälscht zu erkennen ist.

5.3 Benthische Großforaminiferen

Benthische Großforaminiferen wurden bereits häufig isotopisch untersucht, vor allem, um die Auswirkungen der **symbiotischen Algen** auf die Isotopen-Zusammensetzung zu studieren. Unter dem Begriff „Großforaminiferen“ werden großwüchsige Foraminiferenfamilien zusammengefaßt, die zu sehr verschiedenen systematischen Einheiten gehören. Die heute lebenden Vertreter gehören zu den beiden großen Unterordnungen Miliolina und Rotaliina, die sich vor allem in ihrem Wandungsbau unterscheiden (Miliolina = Kristalle ungerichtet, meist prozellanartig erscheinend; Rotaliina = Kristalle orientiert, Poren, Wandung glasig durchscheinend). Das Schalencarbonat ist Kalzit mit unterschiedlichen Anteilen von Mg-Carbonat.

Isotopen-Unterschiede zwischen Arten und Individuen

Unterschiede in den Isotopen-Verhältnissen zwischen einzelnen Individuen der gleichen Art von bis zu 2 ‰ wurden bereits von VINOT-BERTOUILLE & DUPLESSY (1973) bei im tropischen Flachwasser lebenden Großforaminiferen festgestellt. Sie schließen daraus, daß zur Charakterisierung der Umweltbedingungen jeweils eine größere Zahl von Individuen einer Art analysiert werden muß.

Zwischenartliche Isotopen-Unterschiede stellten BUCHARDT & HANSEN (1977) bei Großforaminiferen aus dem Golf von Elat (Akaba) fest. Im Vergleich zu Gleichgewichtswerten (Molluskendaten) sind die Werte der ohne Symbionten lebenden benthischen Foraminifere *Bolivina* sp. etwa 0,6 ‰ vermindert an ^{18}O . Symbiontentragende Arten zeigen dagegen bis zu 1,5 ‰ niedrigere Sauerstoff-Isotopenwerte als die Mollusken des gleichen Siedlungsorts. Mit zunehmender Wassertiefe nimmt die Differenz zu den Molluskendaten ab. Daraus schließen BURCHARDT & HANSEN (1977), daß auch durch die Symbionten produzierter **photosynthetischer Sauerstoff** neben gelöstem Hydrogencarbonat und metabolischem CO_2 für die Anlagerung von Carbonat verwendet wird. Die Kohlenstoff-Isotopen zeigen keine erkennbaren Unterschiede zwischen Symbionten-tragenden und -freien Foraminiferen. Alle analysierten Arten lagern die Kohlenstoff-Isotope in Verhältnissen an, die außerhalb der erwarteten Gleichgewichtswerte liegen.

Die oben geschilderten Ergebnisse wurden von WILLIAMS et al. (1981) und ZIMMERMANN et al. (1983) durch Isotopen-Daten der Symbionten-tragenden Großforaminifere *Heterostegina depressa* bestätigt. Es wurden sowohl lebende Individuen aus unterschiedlichen Wassertiefen aus einem Seegebiet nahe Hawaii gesammelt, als auch Foraminiferen unter kontrollierten **Laborbedingungen** gehalten. Beide Gruppen zeigen im Vergleich zum isotopischen Gleichgewicht an ^{18}O und ^{13}C verminderte Werte. Zudem wird eine Korrelation zwischen Isotopen-Zusammensetzung und der Intensität der symbiotischen Photosyntheserate gefunden. Wie bei den hermatypen Korallen (s. nächstes Kapitel) sind niedrige $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte jeweils mit hohen Lichtintensitäten gekoppelt.

$\delta^{18}\text{O}$ -Jahresgänge innerhalb einzelner Gehäuse

Einzelne Kammern milioliner Großforaminiferen analysierten WEFER & BERGER (1980). Bis zu 27 Unterproben konnten aus einem einzelnen Foraminiferen-Gehäuse gewonnen werden. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen innerhalb der einzelnen Gehäuse zeigen einen ähnlichen

Verlauf wie die Variationen, die nach den beobachteten Temperaturjahresgängen erwartet werden können (Abb. 22).

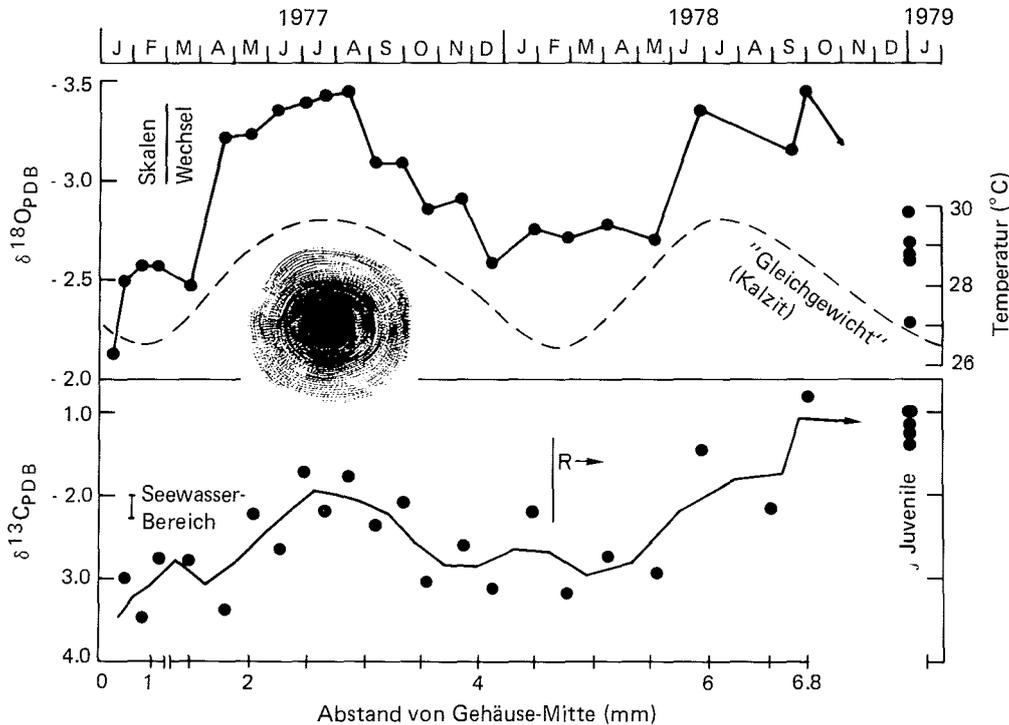


Abb. 22. Oben: Vergleich der Temperaturänderung (unterbrochene Linie) in 5 m Wassertiefe vor Maribago, Insel Mactan, Philippinen, zwischen Januar 1977 und Januar 1979 mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Änderungen (in ‰) in der Großforaminifere *Marginopora vertebralis* (durchgehende Linie).

Unten: $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in ‰ in *M. vertebralis* als Funktion des Abstandes von der Gehäusemitte (aus WEFER & BERGER 1980).

Im Vergleich zu den berechneten Gleichgewichtswerten für Kalzit sind die Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse bei *Marginopora vertebralis* um 0,5 ‰ vermindert an ^{18}O (Abb. 22), bei *Cyclorbiculina compressa* um 0,75 ‰ angereichert mit ^{18}O . Wird für die Gleichgewichtsberechnung der MgCO_3 -Gehalt der Foraminiferen berücksichtigt (s. TARUTANI et al. 1969), reichern beide Foraminiferen das leichtere Isotop ^{16}O an. Dann beträgt bei *Marginopora* die Differenz zum Gleichgewicht -1,5 ‰, bei *Cyclorbiculina* -0,75 ‰. Bei beiden Foraminiferen wurde ein MgCO_3 -Gehalt von 15 bis 18 % zugrunde gelegt (BLACKMON & TODD 1959).

Für *Cyclorbiculina* wurde eine **Wachstumszeit** von einem Jahr, für *Marginopora* von zwei Jahren ermittelt (Abb. 22). Beide Angaben stimmen gut mit Feld- und Laborbeobachtungen von LUTZE & WEFER (1980), ROSS (1972) sowie ROSS & ROSS (1978) überein. Für *Cyclorbiculina* wurde ein besonders schnelles Wachstum beim Aufbau der Vermehrungskammern ermittelt. Bei *Marginopora* fand zwischen Fertigstellung der Reproduktionskammern und Bildung juveniler Gehäuse offensichtlich während einiger Monate kein Wachstum statt. WEFER & BERGER (1980) zeigen, daß mit den Verhältnissen stabiler Isotope in Großforaminiferen Wachstumsraten und zeitliche Verläufe einzelner **Entwicklungspha-**

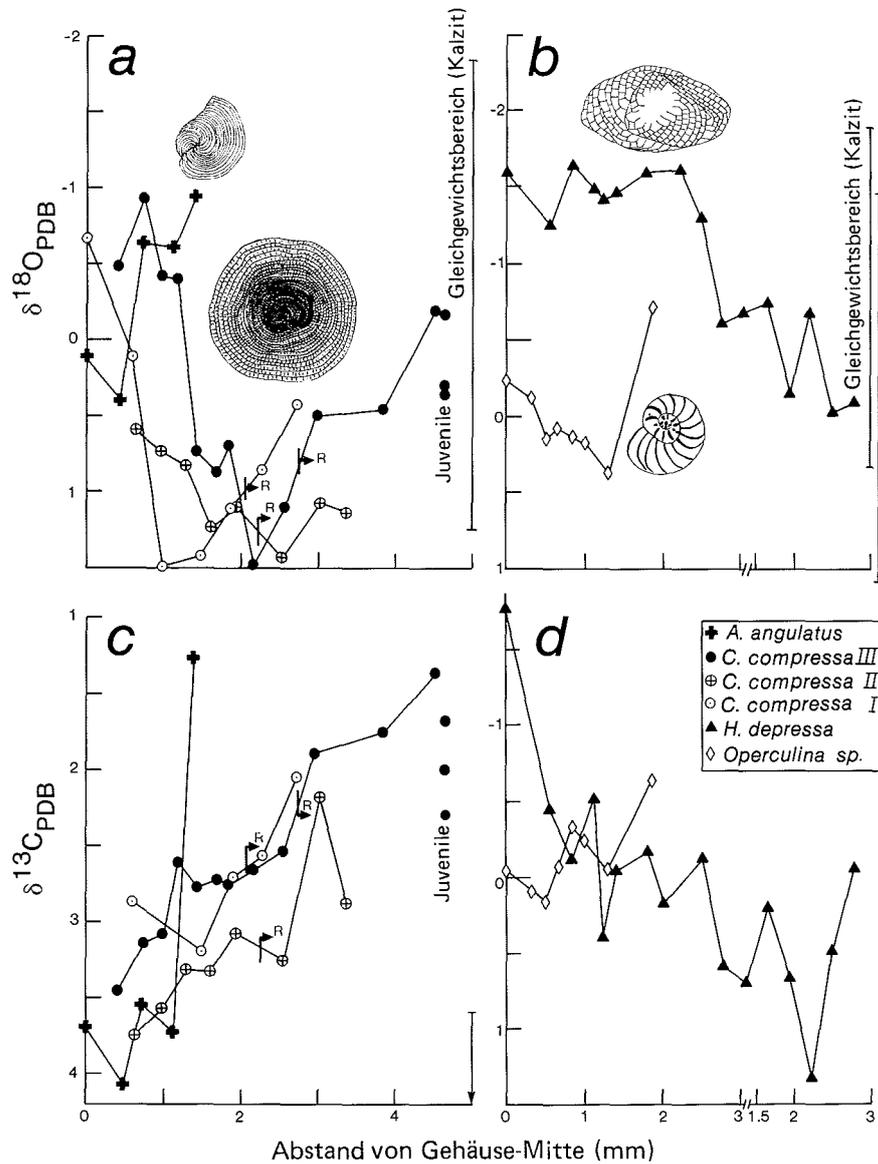


Abb. 23. $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in Foraminiferen aus dem Harrington Sound, Bermuda: *Archaias angulatus*, *Cyclorbiculina compressa* (a), aus dem Persischen Golf: *Heterostegina depressa* (Station 1095), *Operculina* sp. (Station 1186) (b). $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in Foraminiferen von Bermuda (c) und aus dem Persischen Golf (d). Die Zeichnungen der Foraminiferen zeigen die charakteristische Form der analysierten Exemplare. Die horizontalen Achsen in b) und d) sind unterbrochen, da *H. depressa* während des Wachstums die Richtung geändert hat, nachdem eine bestimmte Größe erreicht wurde (aus WEFER et al. 1981).

sen bestimmt werden können. Nach der gleichen Methode wurden weitere milioline, aber auch rotaliine Großforaminiferen von Bermuda, dem Persischen Golf und von den Philippinen untersucht (WEFER et al. 1981). Alle Foraminiferen zeigen in ihren $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen innerhalb der Gehäuse einen ähnlichen Verlauf wie die Variationen, die aufgrund der saisonalen Temperaturänderung erwartet wurden (Abb. 23). Daraus wird abgeleitet, daß die Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung in Großforaminiferen hauptsächlich eine Funktion der Wassertemperatur ist und somit den Temperaturjahresgang aufzeichnet. Falls die Foraminiferen gut erhalten sind, sollten anhand von Sauerstoff-Isotopen-Werten auch frühere Temperaturjahresgänge ermittelt werden können.

Im Gegensatz zu VINOT-BERTOUILLE & DUPLESSY (1973) zeigen die von WEFER et al. (1981) analysierten Exemplare der gleichen Art – analysiert wurden drei *C. compressa* und zwei *M. vertebralis* – ungefähr gleiche Variationen in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Bei diesen analysierten Arten scheint es nicht notwendig zu sein, eine größere Anzahl von Exemplaren zu analysieren, um korrekte Isotopen-Werte für die Temperaturen des Lebensortes der Foraminiferen zu erhalten.

Kohlenstoff-Isotope

Unabhängig vom Lebensraum zeigen die **miliolinen Arten** im allgemeinen bis zu 2,5% niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als nach den Gleichgewichtswerten erwartet wird (Abb. 23). Bei den **rotaliinen** Arten liegen die Kohlenstoffwerte jeweils mehr als 2% niedriger als die errechneten Gleichgewichtswerte (Abb. 23). Bei allen analysierten miliolinen Arten ist mit zunehmendem Alter eine Tendenz zu leichteren, bei allen rotaliinen eine Tendenz zu schwereren Isotopen-Verhältnissen zu erkennen. EREZ (1978 b) gibt Hinweise zur Erklärung der beobachteten Unterschiede in den Kohlenstoff-Isotopen-Werten zwischen diesen beiden Gruppen. Mit zunehmender Photosyntheserate wird mehr metabolisches CO_2 in das Kalkskelett von benthischen Foraminiferen eingebaut und dadurch das leichtere Kohlenstoff-Isotop angereichert (Abb. 24). Der höhere Gehalt an ^{12}C in den Gehäusen rotaliiner Foraminiferen im Vergleich zu den miliolinen läßt erwarten, daß rotaliine Foraminiferen eine **höhere Photosyntheserate** haben als milioline. Tatsächlich wird diese aus den Kohlenstoff-Isotopen geschlossene Analyse durch unabhängige Daten bestätigt (LEE & BOK 1976).

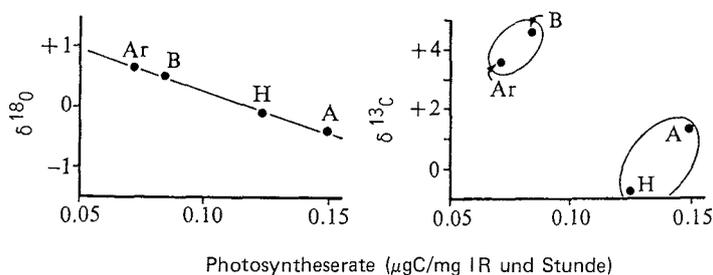


Abb. 24. Verteilung stabiler Isotope in Foraminiferen-Gehäusen aus dem Golf von Elat (~ 10 m Wassertiefe) als Funktion der Photosyntheserate ihrer symbiontischen Algen. A = *Amphistegina bifera*, Ar = *Amphisorus hemprichi*, H = *Heterostegina* sp., B = *Borelis* sp. Mit zu nehmender Photosyntheserate werden die Isotopen-Werte niedriger; mehr isotopisch leichtes metabolisches CO_2 wird in das Gehäuse eingebaut (IR = unlöslicher Rückstand) (aus EREZ 1978 b).

Der mögliche Zusammenhang zwischen Symbionten und Großforaminiferen zu Zeiten mächtiger Foraminiferen-Ablagerungen wurde von ROSS (1974) und LEE et al. (1979) diskutiert. Falls es zutrifft, daß $\delta^{13}\text{C}$ -Werte die Rolle der Symbionten beim Einbau von Kohlenstoff in Carbonate ausdrücken, bestünde eine Möglichkeit, die **Bedeutung von Symbionten** bei der Entwicklung von Großforaminiferen im Laufe der Erdgeschichte abzuschätzen. Zusammen mit den Sauerstoff-Isotopen-Verhältnissen, über die frühere Temperatur- und Salzgehaltsjahresgänge rekonstruiert werden können, hätten wir damit einen Schlüssel zur Deutung mächtiger fossiler Carbonatsedimente.

6. Stabile Isotope in Coelenteraten-Hartteilen

Isotopen-Untersuchungen an Coelenteraten sind von besonderem Interesse, da in den Korallenskeletten in den Verhältnissen stabiler Isotope hochauflösende und langfristige Umweltaufzeichnungen aus dem tropischen Flachwasser enthalten sind. Besonders geeignet für palökologische Studien sind die harten, sogenannten Steinkorallen mit ihren saisonalen Anwachsstreifen (Hydrozoa, Scleractinia und einige Octocorallia). Sonst kommen für Analysen noch biegsame, elastische Bäumchen oder Fächer (Octocorallia) in Betracht, die 10 bis 10000 μm lange kalkige Sklerite enthalten.

6.1 Hydrozoa

Mehrere Hydrozoen-Gattungen wurden von KEITH & WEBER (1965 a) isotopisch untersucht. Nur Werte von Individuen aus Jamaica können mit Gleichgewichtswerten verglichen werden, da nur für dieses Gebiet Umweltdaten angegeben wurden (Tab. 8).

Tabelle 8: $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Hydrozoa von Jamaica (Daten aus KEITH & WEBER 1965a) sowie Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten δ -Werten

Gattung	$\delta^{18}\text{O}$ -Gleichgewichtswert ¹⁾ (‰)	Gemessener $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (‰)	$\Delta \delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswert ²⁾ (‰)	Gemessener $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (‰)	$\Delta \delta^{13}\text{C}$
<i>Millepora</i>	-1,25	-2,14	-0,69	5,4 - 6,2	-0,36	-5,8 bis -6,6
<i>Stylaster</i>	-1,25	-3,00	-1,75	5,4 - 6,2	0,53	-4,9 bis -5,7
<i>Stylaster</i>	-1,25	-2,11	-0,86	5,4 - 6,2	1,25	-4,1 bis -5,0

¹⁾ Berechnet nach der Paläo-Temperatur-Gleichung von EPSTEIN et al. (1953) für $\delta^{18}\text{O}_w = 0,6$ ‰ und 28 °C mittlere Jahrestemperatur; Werte korrigiert mit 0,6 ‰ (TARUTANI et al. 1969).

²⁾ berechnet nach RUBINSON & CLAYTON (1969), siehe Tab. 3.

Im Vergleich zu Gleichgewichtswerten sind die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um 0,69 bis 1,75 ‰ vermindert an ^{18}O . Auch die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte waren bedeutend kleiner als berechnete Gleichgewichtswerte, und zwar um 4,1 bis 6,6 ‰ (Tab. 8).

6.2 Octocorallia

Für diese Gruppen liegen nur Einzeldaten von KEITH & WEBER (1965 b) vor. Angaben zu Temperatur- und Salzgehalts-Verhältnissen wurden nicht gemacht. Eine Abschätzung der

isotopischen Zusammensetzung des Seewassers und eine Berechnung von Gleichgewichtswerten ist somit nicht möglich. Große Unterschiede bestehen in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen der aragonitischen *Heliopora* (+ 3,76‰) und anderen kalzitischen Gattungen (- 0,36 bis 3,00‰). Sie sind wesentlich größer als die von RUBINSON & CLAYTON (1969) experimentell ermittelte Differenz von 1,8‰ zwischen Kalzit und Aragonit.

6.3 Hermatype Scleractinia

Bei den hermatypen Scleractinia wurden bisher fast alle Isotopen-Untersuchungen an **massiven** Korallen, wie *Montastrea* und *Diploria* durchgeführt, verzweigte Korallen dagegen vernachlässigt. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die **verästelte** Koralle *Oculina valenciensis* aus dem Harrington Sound, Bermuda, analysiert. Vor kurzem publizierten allerdings auch WEIL et al. (1981) und DUNBAR & WELLINGTON (1981) Isotopen-Daten von der verzweigten und häufig vorkommenden Koralle *Pocillopora*.

Die meisten hermatypen Korallen (riffbildend) leben in Symbiose mit Dinoflagellaten (Zooxanthellen). Sie kommen daher nur in den durchlichteten Bereichen der Ozeane vor, während die überwiegend solitär lebenden ahermatypen Arten in allen Wassertiefen verbreitet sind.

Im Skelett der Scleractinia führen Lichtunterschiede zu **Wachstumsstreifen**, an denen für Isotopen-Untersuchungen die Wachstumsrichtungen bestimmt und die Wachstumsrate abgeschätzt werden kann (für eine Übersicht siehe DODGE & VAIŠNYS (1980). Besonders gut sichtbar sind die jährlichen Kalkanlagerungen auf Röntgenbildern zu sehen. Aufgrund von Dichteunterschieden erscheinen Sommerablagerungen als dunkle und Winterablagerungen als helle Streifen. Als Beispiel zeigt Abb. 25 das Positiv einer Röntgenaufnahme von einer 5 mm dicken Scheibe der Koralle *Porites lobata* von den Philippinen. Solche Röntgenaufnahmen dienen als Grundlage für eine gezielte Isotopen-Analyse.

KEITH & WEBER (1965 a) stellten bereits fest, daß Korallen den Sauerstoff nicht entsprechend den bekannten Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen einbauen, sondern daß ein sogenannter Vitaleffekt (UREY et al. 1951) besteht. Allgemein wird angenommen, daß die bekannte, für ein thermodynamisches Gleichgewicht geltende Isotopen-Fraktionierung zwischen Wasser und Carbonat durch Effekte des **Stoffwechsels** der Korallen überlagert wird (WEBER & WOODHEAD 1970, 1972, WEBER 1974, LAND et al. 1975, 1977, GOREAU 1977, EREZ 1977, 1978 b).

Die durch Stoffwechselprozesse hervorgerufene Veränderung der Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung des **$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{HCO}_3$ -Speichers** der Korallen, von dem die Kalzifizierung ausgeht, wird von SWART (1983) zusammengefaßt. Danach soll die Aufnahme von CO_2 und die lichtgesteuerte Dissoziation von H_2O die Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung des internen Speichers nicht wesentlich verändern. Nur bei der Atmung werden Änderungen in Richtung niedrigerer $\delta^{18}\text{O}$ -Werte angenommen. Obgleich nicht im Gleichgewicht, zeigen die Sauerstoff-Isotope jedoch in der Regel die anhand des Temperaturjahresganges erwarteten Variationen, z. B. bei der massiven Koralle *Montastrea annularis* von Bermuda (FAIRBANKS & DODGE 1979).

Im Vergleich zum Sauerstoff sind beim Kohlenstoff die Isotopen-Variationen von Scleractinien bedeutend schwerer zu interpretieren. Die Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung der **internen Speicher**, die das Carbonat für den Skelettaufbau liefert, hängt nach CUMMINGS & McCARTY (1982) von folgenden Faktoren ab: 1. vom Austausch des Hydrogen-Carbonats zwischen Gewebe und Seewasser, 2. von der metabolischen CO_2 -Produktion durch das Korallengewebe und durch die Zooxanthellen, 3. von ihrer Abgabe

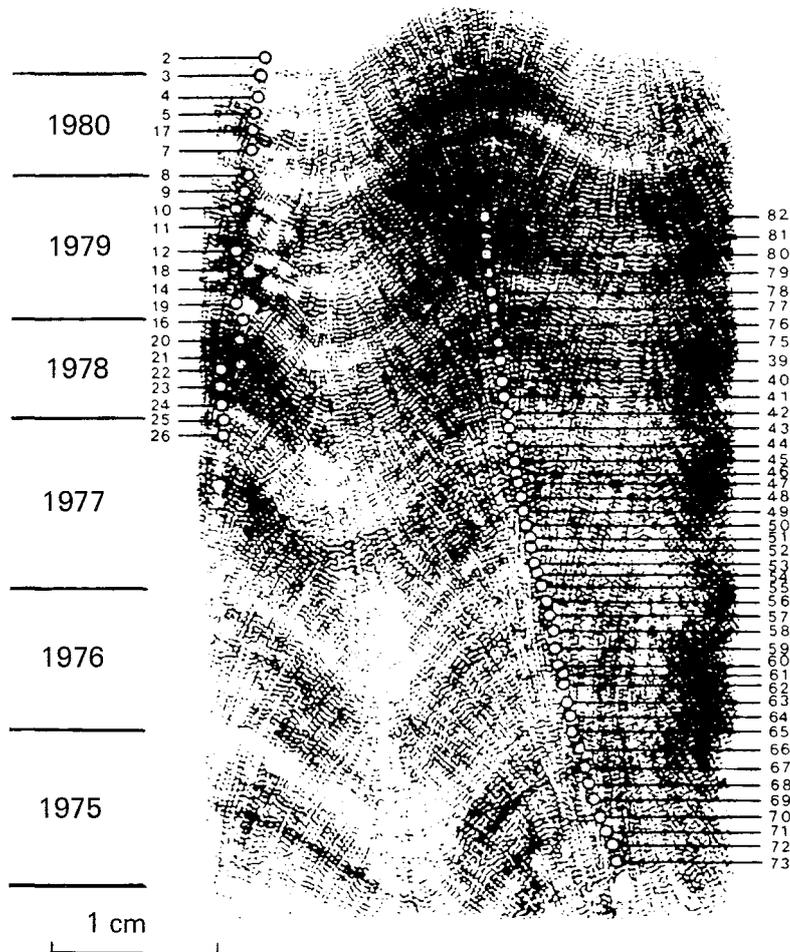


Abb. 25. Positiv der Röntgenaufnahme einer 5 mm dicken Scheibe der Koralle *Porites lobata* von den Philippinen. Die jährliche Kalkablagerung ist an der Wechselfolge zwischen dunklen (entsprechend dichteren Partien, die im Sommer angelagert werden) und helleren (entsprechend weniger dichten Partien, die im Winter angelagert werden) Streifen zu sehen. Die Kreise markieren Probenpunkte der Isotopen-Untersuchung (aus PARZOLD 1984).

nach außen an das Seewasser, 4. von der Aufnahme von CO_2 durch die Zooxanthellen bei der Photosynthese und 5. von der metabolischen Fraktionierung durch das Korallen- gewebe und die Zooxanthellen.

Mehrere **Umweltfaktoren** werden als spezifische Ursache für eine Beeinflussung der Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse in Betracht gezogen: 1. Licht (WEBER & WOODHEAD 1970, EMILIANI et al. 1978, FAIRBANKS & DODGE 1979), 2. Wachstumsraten (LAND et al. 1975, GOREAU 1977), 3. Photosyntheseraten der Zooxanthellen (EREZ 1978 b), 4. Zooxanthellen-Dichte (CUMMINGS & McCARTY 1982) und 5. Variationen im atmosphärischen und marinen $\delta^{13}\text{C}$, die z. B. durch Verbrennung fossiler Energieträger bedingt sind (NOZAKI et al. 1978).

Beziehung zwischen Wachstumsrate und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten

Mehrere Fälle sind bekannt, bei denen Wachstumsraten und Kohlenstoff-Isotopen-Zusammensetzung korreliert sind.

1. KEITH & WEBER (1965 b) stellten eine **negative Korrelation** zwischen Wachstumsrate und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten fest. Die schnellwachsenden Teile der Äste (Spitzen) von *Acropora cervicornis* zeigten niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als die langsamer wachsenden Kelche an der Seite der Äste (Abb. 26).

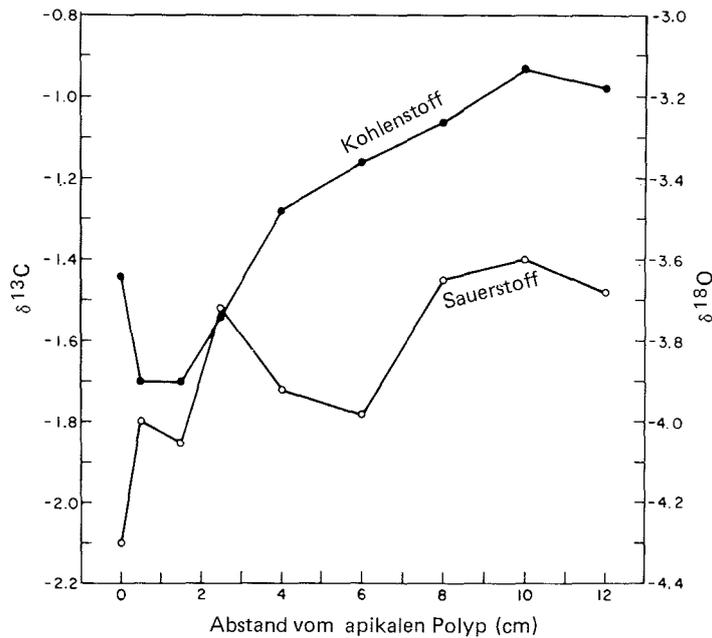


Abb. 26. $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen entlang eines Astes der Koralle *Acropora cervicornis* von Jamaica (nach KEITH & WEBER 1965 b, aus WEBER et al. 1976).

2. LAND et al. (1975) ermittelten bei *Montastrea cavernosa* ebenfalls eine **negative Beziehung** zwischen Wachstumsrate und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Kugelförmige Korallenstöcke des Flachwassers wachsen vorzugsweise in die Höhe, während flachere Kolonien des tieferen Wassers schneller in die Breite wachsen. Besonders niedrige Isotopen-Werte wurden bei einer kugelförmigen Kolonie von *M. annularis* im zentralen, bei der flacheren Form dagegen im randlichen Bereich gemessen (Abb. 27).
3. In einem anderen Fall waren Wachstumsraten und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte **positiv korreliert** (WEBER et al. 1976). *Montastrea annularis*-Kolonien des Flachwassers bis etwa 20 m Tiefe zeigten niedrigere Werte an den Rändern als an der Spitze. An den Rändern war die Wachstumsrate mit $\sim 4,7$ mm/Jahr bedeutend niedriger als an der Spitze, an der 9,8 mm/Jahr gemessen wurden.
4. Bei derselben Art aus tieferem Wasser wurde von WEBER et al. (1976) die übliche **negative Korrelation** festgestellt. Die flachere Wuchsform wächst dort am Rand schneller ($\sim 6,5$ mm/Jahr) als im Zentrum ($\sim 4,2$ mm/Jahr). Da bei dieser Koralle die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im

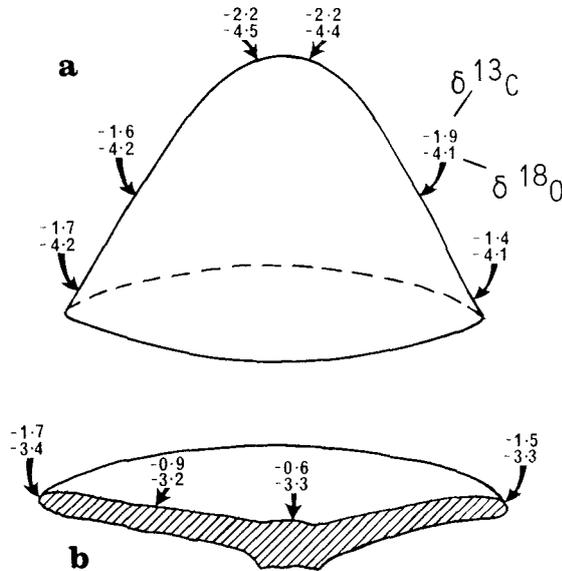


Abb. 27. *Montastrea cavernosa*: Unterschiede in der Isotopen-Zusammensetzung einzelner Kelche von unterschiedlichen Stellen einer Korallenkolonie: a) kegelförmige Kolonie aus 24 m Wassertiefe; b) flache Kolonie aus 40 m Wassertiefe (aus LAND et al. 1975).

Zentrum größer waren als am Rand, ergibt sich eine negative Korrelation zwischen Wachstumsraten und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten.

5. Eine **negative Beziehung** zwischen Photosynthese sowie Kalzifizierungsrate und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten fand auch EREZ (1978 b) bei Korallen aus dem Roten Meer. Zur Erklärung dieser fünf Beziehungen kann man zwei Modelle heranziehen:

1) Nach WEBER & WOODHEAD (1970, 1971), WEBER et al. (1976), GOREAU (1977) und SWART & COLEMAN (1980) entsteht die Isotopen-Zusammensetzung der Korallenkelche aus einer Mischung von isotopisch **schwerem Hydrogencarbonat** und isotopisch **leichtem metabolischen** (oder Atmungs-) CO_2 . Sie vermuten, daß auch die symbiontischen Algen aus dem internen anorganischen Kohlenstoffspeicher der Koralle metabolisches CO_2 zur Photosynthese entnehmen und daß dadurch bei zunehmender Photosynthese immer weniger metabolisches CO_2 zum Einbau in das Kalkskelett zur Verfügung steht. Dadurch würden dann auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Hartteilen erhöht werden. Ihr Modell basierte auf der Beobachtung, daß die von diesen Autoren analysierten Korallen in 20 m Wassertiefe niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als an der Oberfläche zeigen (Abb. 28). Sie setzten dabei voraus, daß die Photosyntheserate an der Wasseroberfläche am höchsten sei und zur Tiefe hin abnehme. Neuere Untersuchungen von BARNES & TAYLOR (1973) und EREZ (1978 b) zeigen jedoch, daß die Photosyntheserate in mittleren Tiefen (15–25 m) und nicht im Bereich der höchsten Lichtintensität ihr Maximum zu erreichen scheint.

2) Auch EREZ (1978 b) nimmt an, daß das Skelettcarbonat eine Mischung aus zwei Komponenten ist: (1) dem Seewasser-Hydrogencarbonat, das möglicherweise in isotopischem Gleichgewicht eingebaut wird und (2) dem metabolischen CO_2 , welches mit ^{12}C und ^{16}O angereichert ist. Nach EREZ (1978 b) wird allerdings durch die Aktivität der

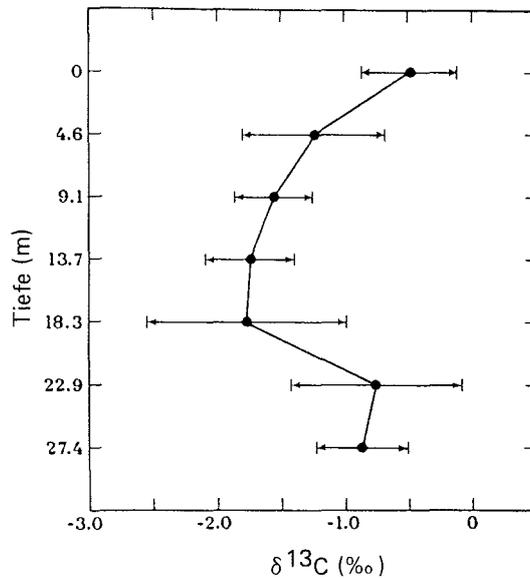


Abb. 28. Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung in Carbonatproben aus der Spitze der Koralle *Montastrea annularis* als Funktion der Wassertiefe. Die Länge der Balken repräsentiert eine Standardabweichung des Durchschnitts (aus WEBER et al. 1976).

symbiontischen Algen die **Gesamtaktivität des Wirt-Algen-Komplexes** und damit die Gesamtmenge des metabolischen CO_2 im internen CO_2 -Speicher des Tieres im Gegensatz zu Modell 1) erhöht. Dadurch würde auch der Anteil der metabolischen CO_2 -Komponente und der ^{12}C -Anteil beim Skelettaufbau vergrößert. Da mit zunehmender Photosynthese auch die Kalzifizierung erhöht wird (EREZ 1978 b), können die negativen Korrelationen zwischen Wachstumsraten und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit diesem Modell erklärt werden. Ursachen für die gegensätzliche positive Beziehung (s. Nummer 3) sind nicht bekannt.

Verzweigte Koralle: *Oculina valenciensis*

Die verzweigte Koralle *Oculina* bevorzugt im Harrington Sound, Bermuda, Schlickböden in Wassertiefen zwischen 10 und 18 m und gab dieser Fazieszone des Harrington Sounds ihren Namen (NEUMANN 1965).

Bei einem *Oculina*-Stock aus 13 m Wassertiefe (Probennahme: September 1978) wurden zum einen Proben in Richtung Dickenwachstums und zum anderen in Richtung des Längenwachstums entnommen. Dazu wurde ein 1,4 mm dicker Korallenast abgebrochen und anschließend an den Bruchflächen glattgeschliffen. Unter dem Mikroskop zeigte sich darauf eine ringförmig verlaufende Wechselfolge aus dunklen und hellen Lagen. Je nach Dicke wurde aus diesen einzelnen Lagen mit einem 0,5-mm-Bohrer eine oder mehrere Proben zur Analyse gewonnen (Abb. 29). Zwei weitere Proben wurden am Rand abgeschabt.

Das Material aus den dunklen Lagen zeigt niedrige, der Kalk aus den hellen Lagen hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (Abb. 29). *Oculina* bildet also seine dunklen Lagen im Sommer und helle Lagen

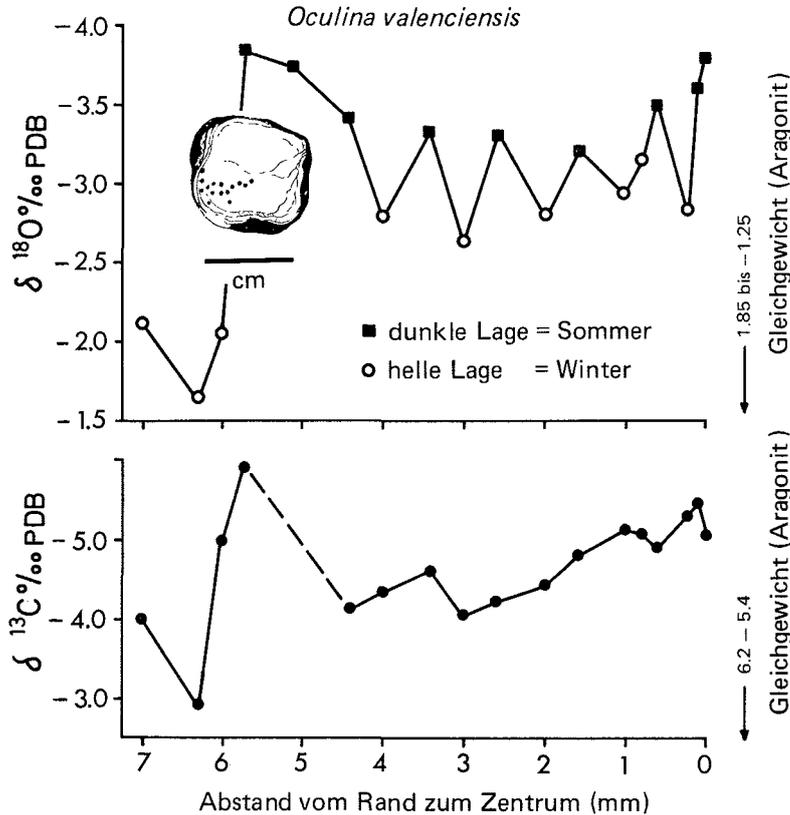


Abb. 29. Stabile Isotope in der verzweigten Koralle *Oculina valenciensis* aus dem Harrington Sound, Bermuda. Die Isotopen-Unterproben folgen dem Radius eines Astes. Oben: Beziehung zwischen Sauerstoff-Isotopen-Verhältnis und Abstand der Probenpunkte vom Rand. Unten: Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnis.

im Winter. Auch in Raster-Elektronenmikroskop-Bildern sind Unterschiede in der Mineralordnung zwischen den einzelnen Lagen zu erkennen (PÄTZOLD, pers. Mitteilung), welche wahrscheinlich den hell-dunkel-Wechsel bewirken.

Das **Wachstum** begann bei dem 14 mm dicken Ast wahrscheinlich im Winter 1972/73. Im ersten Jahr wuchs der Korallenast etwa 6 mm im Radius. In den darauffolgenden Jahren verlangsamte sich das Dicken-Wachstum auf 1 bis 2 mm pro Jahr. Begünstigt durch das schnelle Wachstum im ersten Jahr wurde fast der gesamte, in der Koralle gespeicherte Sauerstoff-Isotopenbereich von etwa 2,6‰, entsprechend einem jahreszeitlichen Temperaturwechsel von 13°C, erfaßt. Das Probenmaterial der folgenden Jahre enthielt jeweils eine Mischung der Isotopen-Verhältnisse eines halben Jahres, da die einzelnen Lagen im Randbereich des Korallenastes nur etwa 0,5 mm breit waren. Deshalb schwankten die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nur um etwa 0,5‰.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der *O. valenciensis* sind um 2,6 bis 3,4‰ vermindert an ^{18}O im Vergleich zu Gleichgewichtswerten für Aragonit (Abb. 29) und entsprechen mit diesen Differenzen denen anderer hermatypen Korallen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind im Vergleich zum Gleichgewicht um 8 bis 12‰ vermindert an ^{13}C . Nahe dem Zentrum des Korallenastes sind Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen-Werte positiv korreliert.

Das zweite Analysenstück der *Oculina*-Koralle, die etwa 8 cm lange Spitze eines Astes, wurde in **Längsrichtung** aufgeschnitten. An der Spitze beginnend, wurden in der Mitte des Astes in jeweils 1 bis 2 mm Abständen 31 Proben mit einem Bohrer entnommen (Abb. 30). An den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sind zwei Jahressgänge mit einer Sauerstoff-Isotopen-Differenz von etwa 1,6‰ (entsprechend $\sim 8^\circ\text{C}$) deutlich zu erkennen. Im Vergleich zum beobachteten Temperaturjahressgang von etwa 13°C (entsprechend einer erwarteten $\delta^{18}\text{O}$ -Differenz von

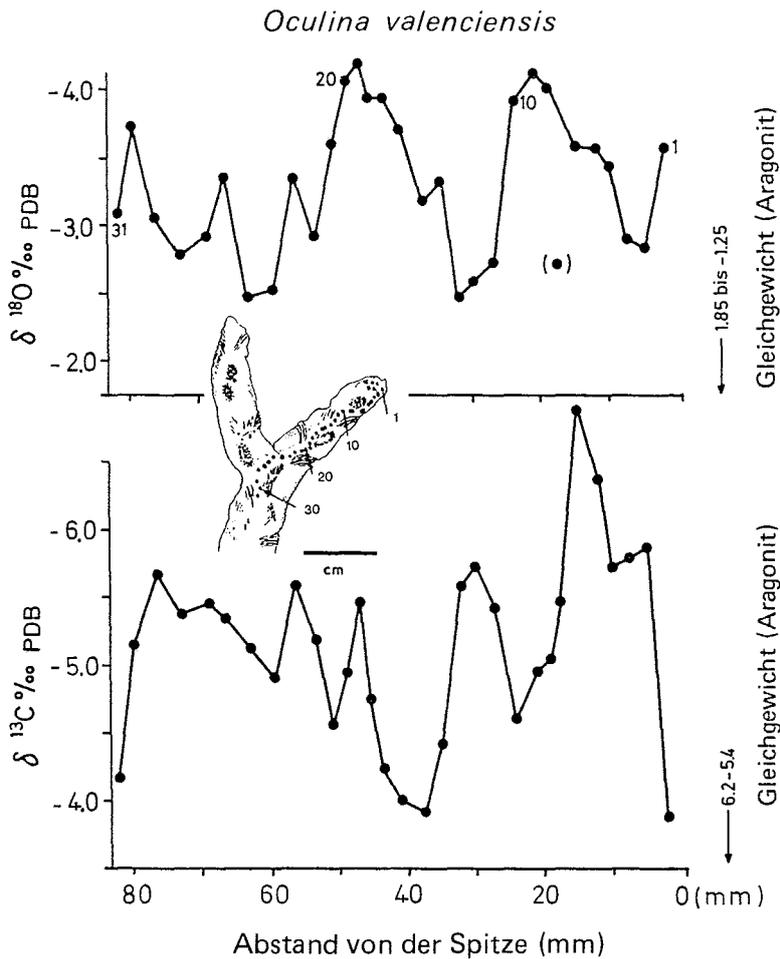


Abb. 30. Stabile Isotope in der verzweigten Koralle *Oculina valenciensis* aus 13 m Wassertiefe aus dem Harrington Sound, Bermuda. Die Isotopen-Proben wurden in der Mitte des Astes in Richtung der Längsachse entnommen. Oben: Beziehung zwischen dem Sauerstoff-Isotopen-Verhältnis und dem Abstand der Probenpunkte von der Spitze des Astes. Der eingeklammerte Einzelmeßwert wurde als möglicher Analysenfehler nicht berücksichtigt. Unten: Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse als Funktion des Abstandes der Proben von der Spitze des Korallenastes.

2,6‰) ist die beobachtete Isotopen-Differenz von 1,6‰ zu gering. Die Ursachen dafür sind noch nicht bekannt. Im gleichen Biotop lebende Organismen, wie die Schnecken *Cerithium litteratum* und *Vermicularia spirata* und die Muschel *Arca zebra* zeigen eine größere Isotopen-Differenz, die den erwarteten Werten entspricht.

Das **Korallenwachstum** beträgt somit im Bereich der Astspitze etwa 2,5 cm pro Jahr. Etwa 6 cm entfernt von der Spitze, im Bereich der Verzweigung des Astes, ist kein deutlicher Jahresgang mehr zu erkennen. Durch die Verzweigung bedingt, sind die Proben im älteren Teil des Korallenastes wohl nicht in der richtigen zeitlichen Reihenfolge und enthalten vielleicht Material, das zu unterschiedlichen Jahreszeiten (und Temperaturen) angelagert wurde. Diese Wachstumsraten (2,9 und 4,1 cm pro Jahr) wurden inzwischen auch von DUNBAR & WELLINGTON (1981) durch Sauerstoff-Isotopen-Variationen bei 5 Exemplaren der verzweigten hermatypen Koralle *Pocillopora damicornis* bestätigt.

Ähnlich wie beim anderen Analysenstück sind diese $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Vergleich zu Gleichgewichtswerten für Aragonit um 2,9 bis 4,3‰ vermindert an ^{18}O . Die Kohlenstoffwerte liegen um 9 bis 13‰ niedriger als $\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswerte. Im jüngeren Bereich des Korallenastes ist eine etwas phasenverschobene **positive**, im älteren Bereich eine **negative Korrelation** zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zu erkennen, ähnlich wie bei der massigen Koralle *Montastrea annularis* von Bermuda (FAIRBANKS & DODGE 1979).

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch in Skeletten verzweigter hermatyper Korallen über die Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse saisonale Temperaturschwankungen rekonstruiert werden können. Weitgehend alle untersuchten hermatypen Korallenarten zeigen ähnliche Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen. In Tabelle 9 sind die bisher bekannten Gleichungen mit ihren Abweichungen von errechneten Gleichgewichtswerten für Kalzit bei 20°C aufgeführt. Die Werte für die Achsenabschnitte variieren sehr stark. Dagegen ist die Steigung der Kurve in allen Fällen ähnlich. Diese Übereinstimmung spricht für eine **temperaturabhängige** Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung im Sinne der bekannten Beziehungen. Im Vergleich zum Gleichgewicht für Kalzit werden die Sauerstoff-Isotope bei 20°C mit einer Ausnahme (*Montipora* aus WEBER & WOODHEAD 1972) jedoch etwa um 2,5 bis 3‰ vermindert an ^{18}O eingelagert (Tab. 9). Mit der Kenntnis dieser gruppenspezifischen (Arten, Gattungen) Vitaleffekte sollte es möglich sein, die Isotopen-Zusammensetzung fossiler Korallen zu korrigieren, um genauere Paläotemperaturwerte zu erhalten.

Tabelle 9: Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Abweichungen von Gleichgewichtswerten bei 20°C für unterschiedliche hermatype Scleractinia

Gattung/Art	Lokalität	Wasser- tiefe (m)	T- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung	^{18}O -Ver- minderung bei 20°C ¹⁾	$\delta^{18}\text{O}$ des Wassers (SMOW)	Ursprung der Daten
<i>Pocillopora</i>	Indo-Pazifik		T [°C] = 9,05–3,28 $\delta^{18}\text{O}_c$	~ 2,5‰		WEBER & WOODHEAD (1972)
<i>Montipora</i>	Indo-Pazifik		T [°C] = 12,82–3,41 $\delta^{18}\text{O}_c$	~ 1,3‰		WEBER & WOODHEAD (1972)
<i>Pocillopora</i> <i>damicornis</i>	Labor		T [°C] = 3,76–4,29 ($\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w$)	~ 3 ‰	0,08 ± 0,09‰	WEIL et al. (1981)
<i>Montipora</i> <i>verrucosa</i>	Labor		T [°C] = 3,58–4,61 ($\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w$)	~ 2,8‰	0,08 ± 0,09‰	WEIL et al. (1981)
<i>Pocillopora</i> <i>damicornis</i>	Golf von Panama	1–4	T [°C] = 7,0 –3,6 ($\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w$)	~ 2,8–3,0‰	– 0,2 bis – 0,8‰ $\bar{x} = - 0,5‰$	DUNBAR & WELLINGTON (1981)
<i>Oculina</i> <i>valenciensis</i>	Harrington Sound, Bermuda	13		~ 2,0–2,8‰ ~ 2,3–3,7‰	1,27 ± 0,1‰	diese Arbeit
<i>Porites</i> „Kalzit“	Cebu, Philippinen	2	T [°C] = 16,5 –4,7 ($\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w$)	~ 2,8‰	0,2 ± 0,2‰	PÄTZOLD (1984) EPSTEIN et al. (1953) ²⁾

¹⁾ Im Vergleich zur Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung von EPSTEIN et al. (1953) = sogenanntes isotopisches Gleichgewicht für Kalzit.

²⁾ Lineare Beziehung der EPSTEIN et al. (1953)-Beziehung für den Temperaturbereich der analysierten Korallen (aus WEIL et al. 1981).

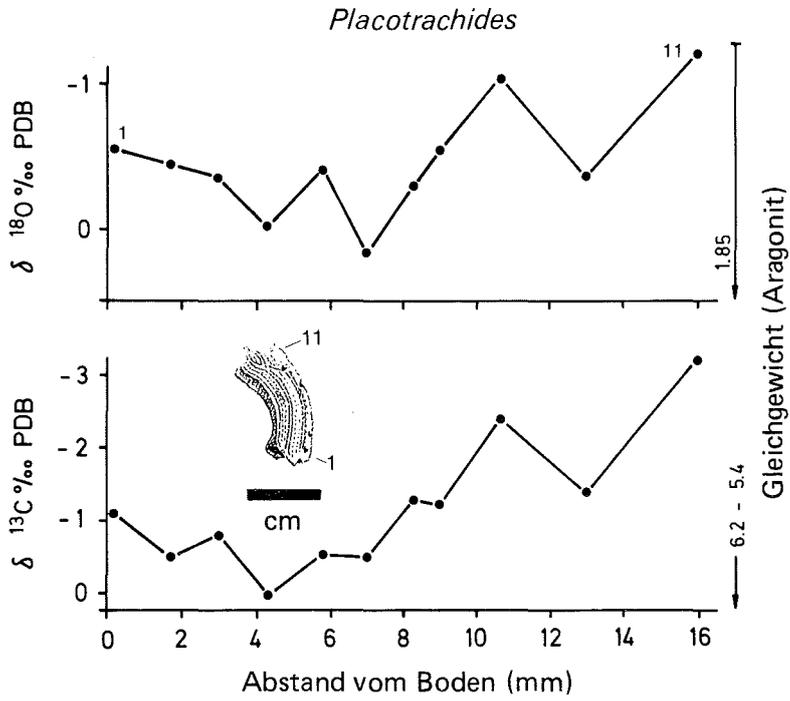


Abb. 31. Verteilung stabiler Isotope in der ahermatypen Koralle *Placotrachides* cf. *P. frusta* von North Rock, Bermuda.

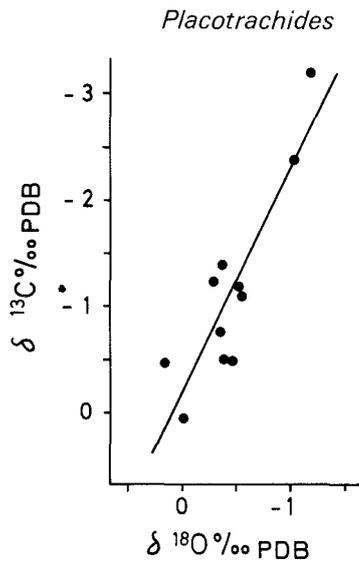


Abb. 32. Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in der ahermatypen Koralle *Placotrachides* cf. *P. frusta* von North Rock, Bermuda.

6.4 Ahermatype Scleractinia

Ahermatype Korallen, die sowohl im warmen tropischen Flachwasser als auch in kalten Tiefwassergebieten verbreitet sind, wurden von KEITH & WEBER (1965 a), WEBER (1973, 1974), LAND et al. (1977), EMILIANI et al. (1978) und MIKKELSEN et al. (1982) untersucht. In dieser Arbeit wird über Isotopen-Daten der ahermatypen Koralle *Placotrachides cf. P. frusta* berichtet, die bei North Rock (Bermuda) im Sommer 1979 aufgesammelt wurde (Abb. 31).

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen noch im Bereich der Gleichgewichtswerte für Aragonit. Ein Jahresgang ist nicht zu erkennen. Die Kohlenstoffwerte liegen um 5 bis 9‰ niedriger als $\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswerte für Aragonit. Zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten besteht eine positive Korrelation (Abb. 32) mit der Beziehung:

$$\delta^{13}\text{C} = -0,19 + 2,11 \delta^{18}\text{O} \quad (r = 0,88). \quad (34)$$

Diese Ergebnisse stimmen mit denen anderer Untersuchungen an tropischen ahermatypen Flachwasser-Korallen überein. Um bezeichnende Unterschiede zwischen ahermatypen Korallen aus dem tropischen Flachwasser und solchen aus Kaltwasserbiotopen in den $\delta^{13}\text{C}$ - zu $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen herauszuheben, werden in Tabelle 10 Isotopendaten dieser beiden Gruppen gegenübergestellt.

Setzt man den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert auf 0‰, so liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei den Tiefwasser-Korallen (Kaltwasser) zwischen -4,7 und -7,5‰, während alle Warmwasser-Korallen positive $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen oder bei 0‰ liegen. Die Steigung der Geraden aus den Gleichungen von Tabelle 10 ist bei den Kaltwasser-Korallen mit Ausnahme der *Lophelia*-Daten von WEBER (1973) geringer als bei den Korallen aus dem tropischen Flachwasser. Mit dem Temperaturunterschied zwischen den beiden Lebensräumen von etwa 20°C läßt sich nur ein Teil der Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}$ -/ $\delta^{13}\text{C}$ -Beziehungen erklären. Eine Temperaturänderung des Wassers von 20°C bewirkt zwar eine $\delta^{18}\text{O}$ -Änderung von etwa 4,5‰, jedoch nur eine $\delta^{13}\text{C}$ -Änderung von 0,7‰. Zudem sind die beiden Änderungen in der Isotopen-Zusammensetzung gegenläufig (s. EPSTEIN et al. 1953 und EMRICH et al. 1970). Durch eine Temperaturdifferenz von 20°C kann der Isotopen-Unterschied also im Höchstfall nur etwa 3,8‰ betragen. Die Ursache für die darüber hinausgehende Differenz in den Isotopen-Werten zwischen den ahermatypen Korallen aus den Kaltwasserbiotopen und aus dem tropischen Flachwasser ist nicht bekannt.

Tabelle 10: Beziehung zwischen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten bei ahermatypen Korallen aus Kaltwasserbiotopen und aus dem tropischen Flachwasser

	Gattung/Art	Lokalität	Wassertiefe (m)	$\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ -Beziehung	Korrelationskoeffizient (r)	Ursprung der Daten
Tropen:	unterschiedl. Gattungen	Jamaica, N-Atlantik, Philippinen	Flachwasser	$\delta^{13}\text{C} = 6,21 + 2,83 \delta^{18}\text{O}$	0,99	KEITH & WEBER (1965a)
	<i>Tubastrea</i> , <i>Dendrophyllia</i>	Heron Island, Australien	Flachwasser	$\delta^{13}\text{C} = 2 + 2,4 \delta^{18}\text{O}$	*	WEBER (1974)
	<i>Culicia</i> , <i>Astrangia</i>	Sydney, Australien	Flachwasser	$\delta^{13}\text{C} = 1,4 + 2,8 \delta^{18}\text{O}$	*	WEBER (1974)
	unterschiedl. Arten	Jamaica	1-85	$\delta^{13}\text{C} = 3,07 + 2,85 \delta^{18}\text{O}$	0,96	LAND et al. (1977)
	<i>Placotrachides</i> cf. <i>P. frusta</i>	North Rock, Bermuda	5	$\delta^{13}\text{C} = -0,19 + 2,11 \delta^{18}\text{O}$	0,88	diese Arbeit
Kaltwasser:	<i>Lophelia</i>	Espergrenfjord		$\delta^{13}\text{C} = -4,7 + 2,6 \delta^{18}\text{O}$	*	WEBER (1973)
	<i>Bathypsammia tintinnabulum</i>	Blake Plateau	850	$\delta^{13}\text{C} = -6,8 + 1,8 \delta^{18}\text{O}$	*	EMILIANI et al. (1978)
	<i>Lophelia pertusa</i>	Hitra, Norweg. Schelf	316	$\delta^{13}\text{C} = -5,59 + 1,51 \delta^{18}\text{O}$	0,93	MIKKELSEN et al. (1982)
	<i>Lophelia pertusa</i>	Röberg, Trondheimfjord	300	$\delta^{13}\text{C} = -7,49 + 0,81 \delta^{18}\text{O}$	0,75	MIKKELSEN et al. (1982)
	<i>Lophelia pertusa</i>	Drobak, Oslofjord	30	$\delta^{13}\text{C} = -7,11 + 2,08 \delta^{18}\text{O}$	0,48	MIKKELSEN et al. (1982)

*Die Beziehung wurde aus Abbildungen entnommen, da keine Daten angegeben wurden.

7. Stabile Isotope in Polychaeten-Röhren

Bei den Polychaeten können nur die Serpulidae Kalk abscheiden und damit die Umweltsignale in Form von Isotopen-Verhältnissen in Hartteilen speichern. Ihre Wurm-röhre besteht aus Hoch- oder Niedrig-Mg-Kalzit oder aus Aragonit. Eine Mischung aller Mineralphasen ist jedoch auch möglich. In küstennahen Schelfsedimenten können Wurm-röhren in großen Mengen vorkommen (SARNTHEIN 1971, MILLIMAN 1972). Bei günstigen Lebensbedingungen kann es ein riffähnliches Wachstum geben (BEHRENS 1968).

Zwei *Serpula*-Röhren aus 10 m Wassertiefe des Harrington Sounds, Bermuda, mit einem $MgCO_3$ -Gehalt von 12 mol% wurden analysiert (Tabelle 11). Ihre $\delta^{18}O$ -Werte liegen im Bereich der errechneten Gleichgewichtswerte für Hoch-Mg-Kalzit (= -1,1 bis 2,0‰); entsprechend 12 mol% wurden für diese Aussage die Kalzit-Gleichgewichtswerte (s. Tabelle 3) nach TARUTANI et al. (1969) um 0,06‰ pro mol% $MgCO_3$ verändert. Dagegen sind die Kohlenstoff-Isotopen im Vergleich zu Gleichgewichtswerten für Kalzit um 4 bis 7,3‰ vermindert an ^{13}C (Tabelle 11). Isotopen-Daten anderer Autoren liegen nicht vor.

Tabelle 11: Isotopen-Daten von zwei *Serpula*-Röhren aus dem Harrington Sound, Bermuda

Lebensraum, Wassertiefe, Sammlungstag	$\delta^{18}O$ ‰	$\delta^{13}C$ ‰
angeheftet an <i>Agaricia</i> , Harrington Sound, Bermuda, 10 m, 1. 9. 1978	- 0,74	- 2,27
angeheftet an <i>Arca</i> , Harrington Sound, Bermuda, 10 m, 16. 9. 1978 Spitze	0,35	- 0,40
10 cm von der Spitze entfernt	- 0,43	- 1,24

8. Stabile Isotope in Bryozoen-Hartteilen

Mehrere rezente Arten und Gattungen der Cheilostomata und Cyclostomata wurden von FORESTER et al. (1973) isotopisch untersucht. Cyclostomata bilden meist parallel angeordnete Kalkröhren. Cheilostomata bestehen aus kurzen, kastenähnlichen Kammern. Sie sind am meisten differenziert und am weitesten verbreitet.

Nach FORESTER et al. (1973) stimmen die aus den $\delta^{18}O$ -Meßwerten berechneten Temperaturen im allgemeinen mit den am Lebensort der Bryozoen gemessenen überein; die Unterschiede betragen in Einzelfällen nur bis zu 2°C. Die $\delta^{13}C$ -Werte liegen zwischen -1,30 und +1,65‰. Sie sind damit um 1,2 bis 5,3‰ an ^{13}C vermindert im Vergleich zu Gleichgewichtswerten für Kalzit, die zwischen 2,9 und 4,5‰ liegen (Tabelle 3). Eigene Meßwerte liegen nicht vor.

9. Stabile Isotope in Brachiopoden-Schalen

Bei den Brachiopoden werden nur innerhalb der Klasse der Articulata Schalen aus Kalzit gebildet. Für die rezente Sedimentbildung sind Brachiopoden unbedeutend, in fossilen Ablagerungen jedoch häufig. Obwohl die Struktur der Brachiopoden-Schale völlig anders ist als die der Mollusken, ist die zeitliche Abfolge der Kalkablagerung auf der

Außenseite der Klappen ähnlich. Isotopen-Proben können deshalb auch in ähnlicher Weise genommen werden.

Erste Isotopen-Untersuchungen wurden an fossilen und rezenten Brachiopoden aus Bermuda von LOWENSTAM (1961) durchgeführt. Weitere Daten liegen nur von einem Individuum der Art *Argyrotheca bermudana* vor, das aus 1 m Wassertiefe aus dem Walsingham Pond, Bermuda, stammt. Nach LOGAN (1975) liegen auf der Bermuda-Plattform die bevorzugten Siedlungsgebiete der *A. bermudana* auf den Unterseiten der hermatypen Korallen *Montastrea annularis* und *Agaricia fragilis*.

Die geringe Gehäusegröße von *A. bermudana* (0,5 cm Ø) ließ nur 3 Isotopen-Analysen zu, die zusammen mit den älteren Brachiopoden-Daten in Tabelle 12 aufgeführt sind.

Tabelle 12: Isotopen-Daten der Brachiopoden *Argyrotheca bermudana* von Bermuda

Art	Ort der Probennahme	Wassertiefe (m)	Probe	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
<i>Argyrotheca bermudana</i>	Bermuda, Walsingham Pond	1	Nr. 1	-0,89	-0,41
			Nr. 2	-0,33	-0,50
			Nr. 3	-0,46	-0,32
<i>Argyrotheca bermudana</i>	North Rock	13		-0,32*	-
<i>Argyrotheca bermudana</i>	North Rock	13		-0,01*	-
<i>Argyrotheca bermudana</i>	Harrington Sound	1		-0,18*	-
<i>Argyrotheca bermudana</i>	Harrington Sound	1		-0,14*	-
				\bar{x} -0,33	-0,41

*) Aus LOWENSTAM (1961).

Der Durchschnitts- $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-0,33\text{‰}$ ergibt nach der Beziehung von EPSTEIN et al. (1953) eine durchschnittliche Carbonat-Fällungstemperatur von $22,4^\circ\text{C}$. Dieser Wert erhöht sich um 1°C auf $23,4^\circ\text{C}$, wenn der MgCO_3 -Gehalt der Schale von 3 mol% (LOWENSTAM 1961) berücksichtigt wird. Diese Temperatur stimmt sehr gut mit der von LOWENSTAM (1961) für den Lebensort angegebenen Durchschnittstemperatur von 23°C überein. Danach fraktioniert *Argyrotheca bermudana* die Sauerstoff-Isotope im thermodynamischen Gleichgewicht. Dagegen sind die Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse im Vergleich zu den Gleichgewichtswerten für Kalzit um 4 bis 5% vermindert an ^{13}C (Tabelle 3 und Tabelle 12).

10. Stabile Isotope in Mollusken-Schalen

Bei diesem umfangreichen Stamm sollen nur die Isotopen-Untersuchungen der rezent wichtigen Klassen behandelt werden. Dies sind: Polyplacophora (Käferschnecken i. e. S.), Gastropoda (Schnecken), Scaphopoda (Grabfüßler), Bivalvia (Muscheln) und Cephalopoda (Kopffüßler). Die taxonomische Bestimmung des Analysenmaterials richtet sich im wesentlichen nach TUCKER ABBOTT (1974) und SCHWEIMANN (1979).

Die Gehäuse der Mollusken sind trotz der morphologischen Unterschiede zwischen den Vertretern der verschiedenen Klassen etwa ähnlich aufgebaut (BANDEL 1981). Sie

setzen sich aus einem Verbund von organischer Substanz mit Calciumcarbonat zusammen. Weil der Aufbau der Schalen oder Gehäuse für die Interpretation der Isotopen-Daten wichtig ist, wird er für die drei weitverbreiteten Klassen Gastropoda, Bivalvia und Cephalopoda kurz geschildert. Sofern erforderlich, wird später bei den einzelnen Gruppen dann noch detaillierter auf Mineralogie und Struktur der Kalkschalen eingegangen.

Die Gehäuse der **Gastropoden** sind hauptsächlich flache Kegel aus Calciumcarbonat, meist Aragonit, die am weiten Ende durch Zuwachs vergrößert werden (VERMEIJ 1980). Einige Schnecken weichen vom spiraligen Gehäuseaufbau durch die Anlage einer Lippe ab, die mit zunehmendem Alter von innen her verdickt wird.

Einen einfacheren Gehäusebau zeigen die **Bivalvier**. Die beiden seitlich zusammengedrückten kalkigen Klappen werden durch randliche Kalkanlagerung vergrößert, die in der Regel an konzentrischen Wachstumslinien auf der Außenseite der Schale zu sehen sind. Die Klappen sind aus Aragonit, Kalzit oder aus beiden Mineralen aufgebaut. Wenn beide Minerale vorkommen, so sind sie in den Klappen als getrennte Lagen zu unterscheiden. Kalzit baut häufig den Außenbereich der Klappe auf (CARTER 1980).

Nur zwei kalkabscheidende Vertreter der **Cephalopoden** kommen heute häufiger vor: *Nautilus* und Sepien. *Nautilus* besitzt ein planspiral aufgerolltes, aragonitisches Außengehäuse. Die Sepien haben ein vielkammeriges, inneres aragonitisches Gehäuse, den Schulp. Bei beiden wird das Gehäuse (der Schulp) durch randliche Kalkablagerungen vergrößert.

10.1 Polyplacophora

Käferschnecken – häufig ist die Gattung *Chiton* – leben vorzugsweise auf Felsen in der Brandungszone. Das Gehäuse ist aragonitisch. *Chiton*-Schalen bestehen aus acht gelenkig verbundenen, sich überlappenden Platten. Zwischen den Gelenken befinden sich kleine Kalkkörner, die in organisches Material eingebettet sind. Der etwa 8 cm lange *Chiton* wird etwa zwei Jahre alt gewesen sein, als er aufgesammelt wurde; GLYNN (1970) gibt für *Chiton tuberculatus* eine Wachstumsrate von 30 bis 40 mm/Jahr an. Die Kalkkörner und eine der Endplatten wurden isotopisch untersucht (Tabelle 13). Von der Platte wurden fünf Isotopen-Proben auf der Oberseite und eine auf der Unterseite genommen.

Tabelle 13: Isotopen-Daten des *Chiton tuberculatus* aus dem Tidenbereich der Whalebhone Bay, Bermuda

Ort der Probennahme	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$
Kleine Kalkkörner an den Gelenken	1,00	3,38
Platte: Oberseite		
äußerer Rand	0,64	2,97
Zwischenprobe	0,53	3,15
Zwischenprobe	0,69	2,45
Zwischenprobe	-0,34	2,84
innerer Rand	1,46	2,68
Unterseite	1,08	2,97
	$\bar{x} = 0,72$	$\bar{x} = 2,92$

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen, wie bereits jene von EPSTEIN & LOWENSTAM (1953), im Bereich erwarteter Gleichgewichtswerte. Die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Wert

beträgt jedoch 1,8‰ und entspricht nur einer Temperaturdifferenz von etwa 9°C. Wahrscheinlich sind die fünf analysierten Proben zur Erfassung eines Jahresganges nicht ausreichend; FAIRBANKS & DODGE (1979) halten dafür zwölf und mehr Probennahmen pro Jahresgang für erforderlich. Auch ist eine Mischung unterschiedlicher Isotopen-Verhältnisse in den einzelnen analysierten Proben denkbar, da nicht genau bekannt ist, in welcher zeitlichen Abfolge der Kalk in die *Chiton*-Platten eingebaut wird.

Die Kohlenstoff-Isotopen-Werte liegen nahe berechneter Gleichgewichtswerte für Kalzit (Tabelle 3, Tabelle 13). Wird der Fraktionierungsunterschied zwischen Kalzit und Aragonit von 1,8‰ berücksichtigt (RUBINSON & CLAYTON 1969), lagert *Chiton tuberculatus*, ähnlich wie andere Mollusken, den Kohlenstoff zwischen 2 und 3,7‰ vermindert an ^{13}C ein.

10.2 Gastropoda

Gastropoden sind die formenreichste und am weitesten verbreitete Klasse der Mollusken mit den beiden Unterklassen Prosobranchia (Vorderkiemer; Ordnungen: Archaeogastropoda und Caenogastropoda) und Euthyneura. Die meisten Gastropoden-Schalen bestehen aus Aragonit. Einige wichtige Gattungen, z. B. *Patella*, *Haliotis*, *Fissurella*, können auch aus Aragonit und Kalzit zusammengesetzt sein.

10.2.1 Archaeogastropoda

Das Analysenmaterial für die klassischen Untersuchungen von EPSTEIN et al. (1951, 1953) über die Fraktionierung stabiler Sauerstoff-Isotope kalkschalenbildender Organismen wurde von zwei Arten der Gattung *Haliotis* sowie von *Fissurella volcana* gewonnen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten zur Aufstellung der bekannten Paläo-Temperatur-Gleichung, die heute zur Berechnung der fossilen Temperaturverhältnisse häufig verwendet wird (s. Kap. 1.2.1).

10.2.2 Caenogastropoda

Zu den Caenogastropoda gehört die Mehrzahl der heute lebenden Gastropoden. Isotopen-Untersuchungen führten EPSTEIN et al. (1951, 1953), EPSTEIN & LOWENSTAM (1953), GROSS (1964), KEITH et al. (1964), KEITH & PARKER (1965), LLOYD (1964), BANDEL & HOEFS (1975), WEFER & KILLINGLEY (1980) durch. In dieser Arbeit wird über Isotopen-Daten von Schnecken aus unterschiedlichen Seegebieten von Bermuda berichtet.

Strombus

Große marine Schnecken der Gattung *Strombus*, vor allem *S. gigas*, sind in der Karibik häufig. Als Nahrungsmittel und als Exportartikel sind sie von ökonomischer Bedeutung für die Einwohner dieser Region. Wachstumsraten für diese Schnecken waren nur für einzelne Entwicklungsstadien bekannt: für das frühe Veliger Stadium, für juvenile Schnecken und für große Individuen (s. BROWNELL 1977). Die Isotopen-Untersuchungen an *Strombus*-Gehäusen dienen der Beantwortung folgender Fragen:

1. Werden saisonale Temperaturänderungen im Lebensraum der Schnecken in den Verhältnissen stabiler Isotope gespeichert? 2. Zeigen die Isotopen-Verhältnisse die einzelnen Stadien in der Entwicklungsgeschichte des Organismus an? 3. Läßt sich anhand der Verhältnisse stabiler Isotope die Wachstumsrate der Schnecken ermitteln? Im folgenden werden die Antworten auf diese Fragen zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich bei WEFER & KILLINGLEY (1980).

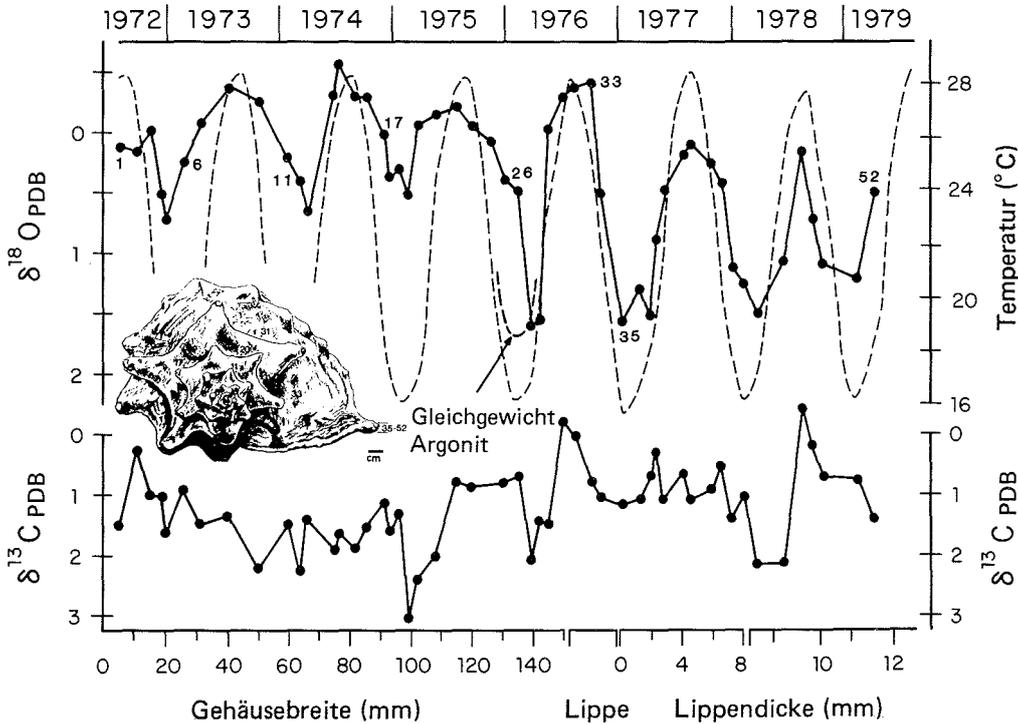


Abb. 33. Oben: Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in *Strombus gigas* (durchgehende Linie) mit dem Temperaturjahresgang in 10 m Wassertiefe (unterbrochene Linie) in der North Lagoon, Bermuda, zwischen August 1972 und September 1979. Zur Anpassung der $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen an den Temperaturjahresgang wurde dieser um 0,5‰ (= 2°C) in Richtung höherer $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (niedrigere Temperaturen) verschoben. Die Temperatur- und $\delta^{18}\text{O}$ -Skalen sind einander über die Paläo-Temperatur-Gleichung (EPSTEIN et al. 1953) mit einer Aragonit-Korrektur von 0,6‰ (TARUTANI et al. 1969) angeglichen. Unten: $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in *Strombus gigas* (aus WEFER & KILLINGLEY 1980).

Alle analysierten *Strombus*-Exemplare, eine *S. gigas* von North Rock und zwei *S. costatus* aus dem Harrington Sound, zeigen in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten die erwartete **Periodizität** (Abb. 33). Sie wird als Auswirkung des Temperaturjahresganges auf die Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung gedeutet. *S. gigas* reichert vor allem in jüngeren Jahren das schwerere Isotop ^{18}O an, während die $\delta^{18}\text{O}$ -Daten beider *S. costatus*-Schalen im Bereich errechneter Gleichgewichtswerte liegen. Es werden keine Anzeichen dafür gefunden, daß zwischen den einzelnen Wachstumsstadien (spiraliger Kammerbau, Lippenwachstum und Verdickung der Lippe) Fraktionierungsunterschiede bestehen. Als **Wachstumsdauer** werden folgende Zeiten angegeben: sieben Jahre für die 24,8 cm lange und 1890 g schwere *S. gigas*, fünf Jahre für die 19,3 cm lange und 962 g schwere *S. costatus* und zwei Jahre für die 7,8 cm lange und 51 g schwere *S. costatus*. Aus dem Isotopen-Jahresgang, der nicht den gesamten errechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Bereich umfaßt, wird auf eine Beschränkung des Schalenwachstums auf die wärmere Jahreszeit geschlossen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte umfassen einen bedeutend größeren Isotopen-Bereich als anhand berechneter Gleichgewichtswerte (s. Tabelle 3) erwartet wird. Zudem sind sie um 2,3 bis 6,9‰ vermindert an ^{13}C im Vergleich zu Aragonit-Gleichgewichtswerten. In dem *Strombus*

gigas-Gehäuse und in dem adulten *S. costatus*-Exemplar wird eine **positive Korrelation** zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß die Gleichgewichtsfractionierung von Vitaleffekten überlagert wird, da sich sonst eine negative Korrelation mit einer $\delta^{13}\text{C}$ -Variation von nur etwa 0,6‰ (EMRICH et al. 1970) ergeben müßte.

Bei dem juvenilen *S. costatus*-Exemplar sind die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte **negativ korreliert** (WEFER & KILLINGLEY 1980). Beide *S. costatus*-Exemplare stammen aus dem gleichen Seegebiet und müßten unter ähnlichen Umweltbedingungen gelebt haben. Ursachen für die deutlichen Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen zwischen den beiden *S. costatus*-Exemplaren sind nicht bekannt.

Cerithium litteratum

Hauptverbreitungsgebiete der Gattung *Cerithium* sind in der Karibik sandige Böden und Gebiete mit Pflanzenbewuchs. Im Harrington Sound, Bermuda, wurden in 2 m

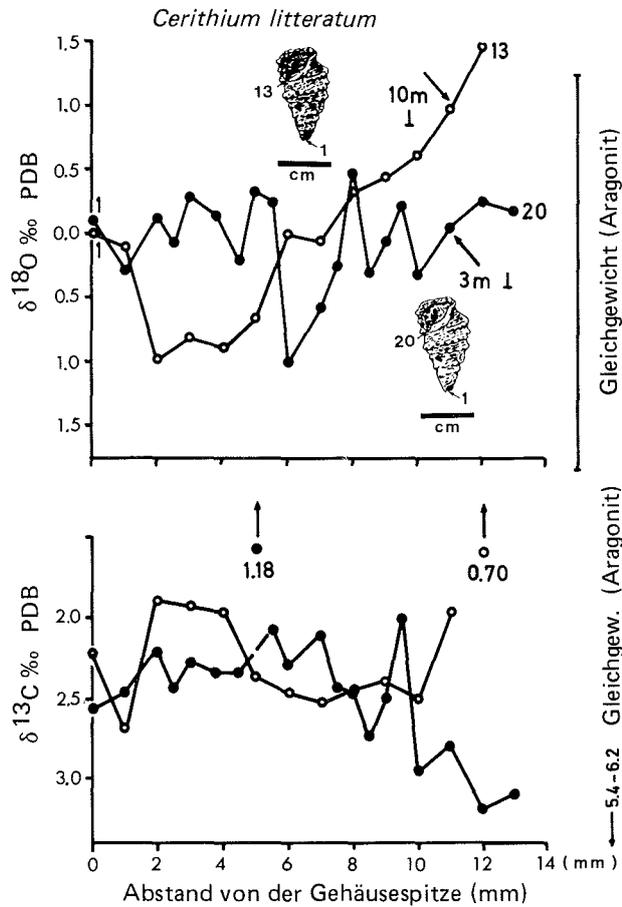


Abb. 34. Verteilung stabiler Isotope in zwei *Cerithium litteratum*-Schnecken aus dem Harrington Sound, Bermuda. Kreise: Exemplar aus 10 m, Punkte: Exemplar aus 3 m Wassertiefe.

Wassertiefe bis zu 1000 Exemplare pro m² gezählt (WEFER 1979). Wegen ihres häufigen Vorkommens sollte festgestellt werden, wie die Umweltfaktoren in den Verhältnissen stabiler Isotope im Schalenmaterial dieser Art dokumentiert werden.

Alle Sauerstoff-Isotopen-Werte der beiden analysierten *Cerithium*-Gehäuse aus dem Harrington Sound, von Rabbit Island aus 3 m und von Old Shoals aus 10 m Wassertiefe liegen im Bereich errechneter Gleichgewichtswerte für Aragonit (Abb. 34). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Exemplares aus 3 m Wassertiefe erlauben allerdings keine Aussagen zur Wachstumsgeschwindigkeit, da kein Jahresgang zu erkennen ist. Beim anderen Exemplar sind niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im jüngeren Teil des Gehäuses (12 mm Abstand von der Gehäusespitze) zu finden (Abb. 34). Mit zunehmender Entfernung zur Spitze des Gehäuses werden die Proben angereichert mit ^{18}O . Zwischen 2 und 4 mm Entfernung zur Spitze werden die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte erreicht. Der älteste Teil des Gehäuses (Spitze) ist wieder vermindert an ^{18}O . Dieser Verlauf zeigt, daß die Schnecke gerade ein Jahr alt war, als sie Ende August 1979 gesammelt wurde. Dieses Alter stimmt sehr gut mit Wachstumsdaten von HOUBRICK (1974) überein, der für *C. litteratum* eine Lebensdauer von einem Jahr annimmt.

Der Sauerstoff-Isotopen-Bereich von 2,45‰ entspricht einem Temperaturjahresgang des Wassers von etwa 12°C. Ähnliche Temperaturunterschiede wurden im Laufe eines Jahres im Harrington Sound gemessen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen für beide Exemplare zwischen 1,9 und 3,2‰ mit Ausnahme von zwei besonders niedrigen Werten (Abb. 34). Werden diese beiden Werte ausgeklammert, so sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen 2,2 und 4,3‰ vermindert an ^{13}C im Vergleich zu errechneten Gleichgewichtswerten, die für Aragonit zwischen 5,4 und 6,2‰ (Tabelle 3) liegen.

10.2.3 Euthyneura

Zu dieser Unterklasse gehören die Opisthobranchia (Hinterkiemer) und Pulmonata (Lungenschnecken), wobei die erste Überordnung fast ausschließlich marin lebt und die zweite das Süßwasser oder das Festland bewohnt. Zu den Opisthobranchia gehören die Pteropoden. Obwohl die Pulmonata nicht marin leben, werden sie der Vollständigkeit wegen auch in dieser Arbeit berücksichtigt.

Pteropoda

Pteropoda sind marine, nektonisch lebende Tiere vor allem des tropischen und subtropischen Klimabereichs. Die Gehäuse sind gerade bis gebogen, auch trichterförmig aufgerollt und in der Regel nur einige Millimeter lang. Sie bestehen immer aus Aragonit. Erste Isotopen-Daten von Pteropoden-Gehäusen wurden von DEUSER & DEGENS (1969) und HOEFS & SARNTHEIN (1971) publiziert.

Nach HOEFS & SARNTHEIN (1971) liegen bei *Cavolina longirostris* aus dem Persischen Golf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -1,0 und 0,8‰; die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte variieren zwischen 0,2 und 0,8‰. Für dieses Gebiet liegen Berechnungen der Gleichgewichtswerte für Aragonit vor (s. Tabelle 3). Wird der Fraktionierungsunterschied zwischen Kalzit und Aragonit berücksichtigt, liegen alle bei HOEFS & SARNTHEIN (1971) angegebenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Gleichgewichtsbereich. Dagegen sind die Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse, ähnlich wie bei den anderen Gastropoden, im Vergleich zum Gleichgewicht um 4,9 bis 5,9‰ vermindert an ^{13}C .

Pulmonata

Isotopen-Verhältnisse in Landschnecken werden zur Unterscheidung zwischen **marinen und limnischen** Ablagerungsbedingungen und zur Beantwortung paläoklimatischer

und paläohydrologischer Fragen (FRITZ & POPLAWSKI 1974) benutzt. Süßwasserschnecken lagern den Sauerstoff in isotopischem Gleichgewicht mit dem Wasser ihres Lebensraums ein und sind daher als Paläoumwelt-Indikatoren gut geeignet (STUIVER 1970). Ist die Wachstumstemperatur ungefähr bekannt, kann aus den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten die isotopische Zusammensetzung des Wassers ermittelt werden.

Auch für den Kohlenstoffeinbau wird angenommen, daß er im Gleichgewicht mit den Carbonaten des Wassers abläuft (MOOK & VOGEL 1968). Unterschiedliche Meinungen bestehen jedoch darüber, ob und in welchem Umfange ^{12}C -angereichertes Material zugemischt wird, das z. B. aus der Nahrung kommt (KEITH et al. 1964) und die Isotopen-Zusammensetzung des anorganisch gelösten Kohlenstoffs beeinflusst (MOOK & VOGEL 1968, STUIVER 1970). Unter dieser Fragestellung analysierten FRITZ & POPLAWSKI (1974) Schnecken, die unter kontrollierten Bedingungen gewachsen waren. Ihre Ergebnisse zeigen, daß hauptsächlich der anorganisch gelöste Kohlenstoff die ^{13}C -Gehalte des Schalenmaterials kontrolliert.

Um mögliche Zusammenhänge zwischen Isotopen-Gehalten und der taxonomischen Stellung der Gastropoden festzustellen, analysierten BANDEL & HOEFS (1975) 56 rezente Gastropodenarten aus marinen und limnischen Lebensräumen. Sie fanden dafür keine Hinweise, allerdings auch keine spezielle Beziehung zum Lebensraum und zur Lebensweise außer einem deutlichen Unterschied zwischen Meeres- und Süßwasserbewohnern. BANDEL & HOEFS (1975) nehmen daher an, daß Stoffwechselfvorgänge bei der Kalzifizierung die Isotopen-Zusammensetzung sehr stark beeinflussen. Weitere Analysen von Pulmonata-Material führten MAGARITZ & HELLER (1980) und MAGARITZ et al. (1981) durch.

10.3 Scaphopoda

Scaphopoda leben grabend im weichen Sediment. Sie bilden eine aragonitische, röhrenförmige Schale. Für diese Arbeit wurden zwei Scaphopoden-Gehäuse, *Cadulus quadridentatus* und *Calcum* sp. aus dem Harrington Sound, Bermuda, isotopisch untersucht. Wegen der geringen Größe der Scaphopoden-Röhren mußten einzelne Gehäuseabschnitte oder ganze Röhren analysiert werden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Isotopen-Daten von zwei Scaphopoda-Gehäusen aus dem Harrington Sound, Bermuda

Art	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<i>Cadulus quadridentatus</i> Probe 1	-0,57	1,70
Probe 2	-0,51	2,11
<i>Calcum</i> sp.	0,85	1,25

Alle Sauerstoff-Isotopen-Daten liegen im Bereich der Gleichgewichtswerte für Aragonit. Auch wenn anhand der drei Bestimmungen nicht entschieden werden kann, ob die untersuchten Scaphopoda den Sauerstoff entsprechend der EPSTEIN et al. (1953)-Beziehung fraktionieren, zeigen die Werte zumindest, daß mögliche Unterschiede nicht größer als etwa 2‰ sein können. Berechnete Temperaturen ergeben für *Cadulus quadridentatus* 26,5°C und für *Calcum* sp. 20°C unter Zugrundelegung eines Wasserwertes von 1,05‰. Dieses sind Wassertemperaturen, die im Harrington Sound im Laufe des Jahres über mehrere Wochen hinweg vorkommen. Die Kohlenstoffwerte sind im Vergleich zu Gleich-

gewichtswerten um 3,3 bis 5‰ vermindert an ^{13}C . Ähnliche Unterschiede werden in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Gastropoda aus dem gleichen Lebensraum festgestellt.

10.4 Bivalvia

Zusammen mit den Archaeogastropoda wurden rezente Muscheln der Unterklasse Pteriomorpha und Heterodonta bereits im Rahmen der ersten Arbeiten über die Isotopenfraktionierung in Kalkschalen analysiert (EPSTEIN et al. 1951, 1953). Später kam eine große Anzahl von Daten durch die Arbeiten von EPSTEIN & LOWENSTAM (1953), GROSS (1964), KEITH et al. (1964), KEITH & PARKER (1965), LLOYD (1964), MOOK (1971), FRITZ & POPLAWSKI (1974), ERLLENKEUSER (1976), KILLINGLEY & BERGER (1979), KILLINGLEY et al. (1980), ERLLENKEUSER & WEFER (1981), WILLIAMS et al. (1982), ARTHUR et al. (1983) hinzu, so daß heute Daten über rezente Muscheln unterschiedlicher Familien und aus den unterschiedlichsten Lebensräumen vorliegen. An **fossilen** Muschelschalen arbeiteten z. B. TOURTELOT & RYE (1969), BUCHARDT (1978), STEVENS & VELLA (1981), SALTZMAN & BARRON (1982).

Viele Bivalvier bauen Aragonit ein, kalzitische Muscheln oder solche mit beiden Mineralen sind jedoch auch häufig.

In dieser Arbeit wird über Isotopen-Daten berichtet, die von Schalenmaterial der Gattungen *Arca*, *Pinna* und *Pecten* stammen.

10.4.1 Pteriomorpha

Arca zebra

Diese Muschel ist häufig im Flachwasser der Karibik zu finden. Sie wird seit der Steinzeit in einigen Gebieten als Nahrungsmittel verwendet. Die Schalen bestehen aus Aragonit und werden zur Schmuckherstellung benutzt. **Wachstumsraten** waren bisher für diese Muschel nicht bekannt, konnten jedoch über die Variationen der stabilen Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse bestimmt werden (ERLLENKEUSER & WEFER 1981).

Bei den beiden analysierten Exemplaren ist ein zyklischer Verlauf der Sauerstoff-Isotopen zu sehen, der durch die Temperaturänderungen im Jahresgang hervorgerufen wird. Bei dem Exemplar aus 3 m Wassertiefe (Abb. 35) wird aus den $\delta^{18}\text{O}$ -Daten eine Mindestwachstumszeit von acht Jahren angenommen. Es ist möglich, daß dabei zwei oder drei Jahresgänge nicht erfaßt wurden. Das älteste Schalenmaterial war bereits durch bohrende Organismen z. T. zerstört und der Abstand der Probenentnahme möglicherweise zu weitständig, so daß keine weiteren Jahresgänge zu erkennen waren. Deshalb nehmen ERLLENKEUSER & WEFER (1981) für die 74 mm lange *Arca zebra* aus 3 m Wassertiefe eine Wachstumszeit von **insgesamt zehn Jahren** an.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Daten umfassen nur einen Bereich von 2,5‰ (entsprechend 12,5°C Temperaturdifferenz), der um 0,5‰ geringer ist als die erwartete $\delta^{18}\text{O}$ -Differenz von 3,0‰ (entsprechend 15°C saisonaler Temperaturdifferenz). Dieser Unterschied zwischen errechnetem und gemessenem Isotopen-Bereich wird auf ein **begrenztes Wachstum** zwischen April und Dezember zurückgeführt, wenn die Wasser-Temperaturen im Harrington Sound höher als 19° liegen. Aus der Kurvenform der Sauerstoff-Isotopen-Verteilung – im allgemeinen breit im oberen (wärmeren) und schmal im unteren (kälteren) Bereich – wird auf ein schnelleres Wachstum während wärmerer Perioden und den Anbau von weniger Kalk während der kälteren Jahreszeit geschlossen.

Die Sauerstoff-Isotopen-Daten der *Arca*-Muschel aus 16,5 m Wassertiefe zeigen einen ähnlichen Verlauf. Wie beim Exemplar aus 3 m Wassertiefe wird auch hier eine Wachstums-

dauer von etwa zehn Jahren angenommen; ebenso ein größeres Wachstum während der wärmeren Jahreszeit.

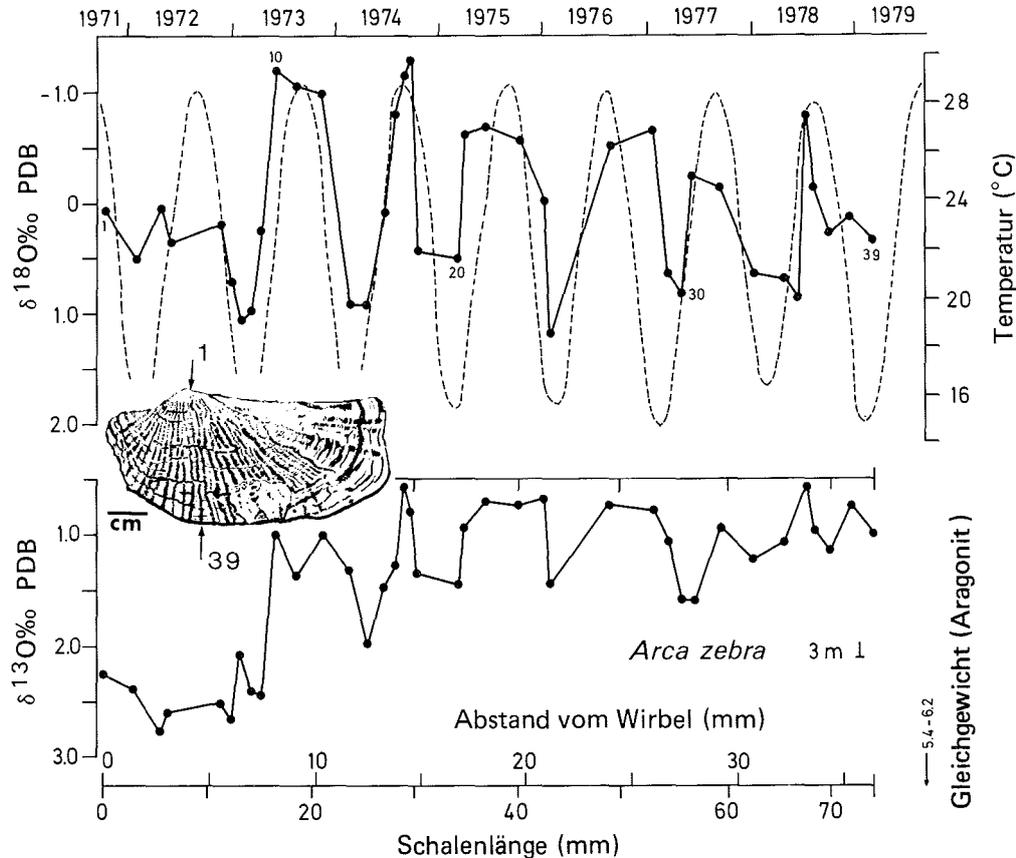


Abb. 35. Oben: Vergleich der Temperaturänderung (unterbrochene Linie) in 10 m Wassertiefe im Harrington Sound, Bermuda, zwischen 1971 und 1979 mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in der Muschel *Arca zebra* aus 3 m Wassertiefe (aus ERLÉNKEUSER & WEFER 1981).

Unten: $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in *Arca zebra* als Funktion des Abstandes vom Wirbel.

Auch EPSTEIN & LOWENSTAM (1953) publizierten (Pauschal-) Analysen von mehreren *A. zebra*-Klappen aus unterschiedlichen Lebensräumen von Bermuda. Ihre Werte liegen zwischen $-0,51$ und $-1,23$ ‰ und entsprechen einer durchschnittlichen Bildungstemperatur von 23 bis 27°C .

Im Vergleich zu berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswerten sind beide analysierten *Arca*-Klappen um $2,4$ bis $5,6$ ‰ vermindert an ^{13}C . Bei beiden Klappen werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit zunehmendem Alter der Tiere kleiner, bei dem Exemplar aus 3 m Wassertiefe sprunghaft bei etwa 15 mm Schalenlänge, beim anderen Exemplar mehr oder weniger kontinuierlich.

Postuliert man, daß die sprunghafte Verkleinerung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die einen höheren ^{12}C -Anteil bedeutet, mit der **Geschlechtsreife** und der ersten Vermehrungsphase zusam-

menhängt, so bedeutet dies, daß das *Arca*-Exemplar aus 3 m Wassertiefe bei einer Schalenlänge von etwa 18 mm, das Exemplar aus 16,5 m Wassertiefe erst bei etwa 21 mm Größe geschlechtsreif wurde. Ausführlicher werden diese möglichen Zusammenhänge zwischen Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung in der Schale und Entwicklungsstadien der Tiere im Kapitel 14.3 behandelt.

Bei beiden untersuchten Klappen wird eine **positive Korrelation** zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ gefunden. Obwohl der Korrelationskoeffizient nur 0,51 (3 m Wassertiefe) und 0,39 (16,5 m Wassertiefe) beträgt, ist bei beiden Datensätzen zu erkennen, daß negative $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit niedrigen Kohlenstoffwerten zusammenfallen. Da bei Gleichgewichts-Fraktionierung der entgegengesetzte Trend (negative Korrelation) entstehen müßte, wird angenommen, daß bei schnellem Wachstum während wärmerer Wassertemperaturen ^{12}C -Isotope bevorzugt eingelagert werden.

Pinna carnea

Die langen, fächerförmigen Schalen der Muschel *Pinna* stecken mit ihrem spitzen Ende im Sand oder sandigem Schlick und sind mit Byssusfäden an kleine Steine oder Schalenbruchstücke angeheftet. Das Schalenmaterial besteht aus prismatisch aufgebautem, teilweise perlmuttartigem Kalzit. Wegen der großen Schalen sollte bei dieser Art der Temperaturjahresgang besonders detailliert in den stabilen Sauerstoff-Isotopen dokumen-

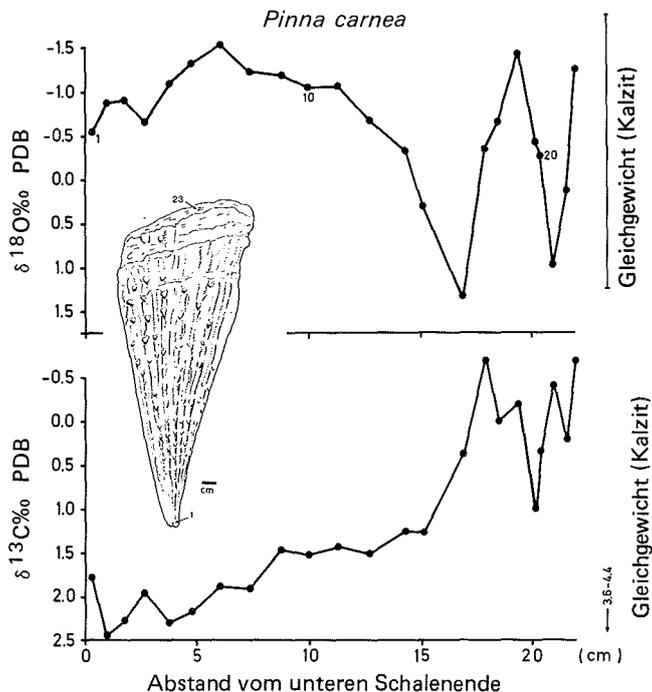


Abb. 36. Stabile Isotope in der Steckmuschel *Pinna carnea* aus dem Ferry Reach, Bermuda. Beziehung zwischen dem Sauerstoff-Isotopen-Verhältnis (oben), dem Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnis (unten) und dem Abstand der Probenpunkte vom unteren Schalenende.

tiert sein. Da *Pinna*-Schalen sehr dünn sind und deshalb zu befürchten ist, daß tieferliegendes jüngeres Material mit abgebohrt werden könnte, wurde jeweils nur oberflächennah Kalk für die Analysen abgeschabt.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen etwa im Bereich erwarteter Gleichgewichtswerte für Kalzit (Abb. 36). Die Sauerstoff-Isotopen-Kurve ergibt ein Alter von zweieinhalb Jahren für die 22 cm lange Klappe. Mit dem Bau der Schale wurde offensichtlich im Frühjahr/Frühsummer 1977 begonnen. Bis zum Winter 1977/78 wurde die Schale bis zu einer Länge von etwa 17 cm aufgebaut, im darauffolgenden Jahr bis 21 cm Länge, zwischen Winter 1978/79 und Spätsommer 1979 wurden nur noch die letzten Zentimeter hinzugefügt. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im jüngsten Teil der Klappe von $-1,25\%$, der einer Bildungstemperatur von $27,2^\circ\text{C}$ entspricht, stimmt gut mit den im Ferry Reach, Bermuda, im Juli und August 1979 gemessenen Wassertemperaturen von $25,3$ bis $29,0^\circ\text{C}$ überein. Ähnlich wie bei *Arca zebra* beobachtet, wird auch bei *Pinna* während der wärmeren Jahreszeit mehr Kalk angelagert als während der Wintermonate.

Im Vergleich zu Gleichgewichtswerten enthält die Schale zwischen 1,1 bis 5,1% weniger ^{13}C . Im älteren Teil der Schale werden relativ hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen. Mit zunehmendem Alter werden die Werte kontinuierlich, ab 15 cm Entfernung vom unteren Schalenende sprunghaft niedriger. Als mögliche Ursache für diese Änderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei 15 cm Entfernung vom unteren Schalenende wird der Beginn Geschlechtsreife des Organismus angenommen (s. Kap. 14.3). Dieser $\delta^{13}\text{C}$ -Verlauf ist ähnlich wie bei der Muschel *Arca*.

Zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff besteht eine **negative Korrelation**, die phasenverschoben ist. Hohe Sauerstoffwerte gehen den entsprechenden niedrigen Kohlenstoffwerten jeweils voraus (z. B. die Maxima bei 17 cm für Sauerstoff und bei 18 cm für Kohlenstoff in Abb. 36). Eine negative Korrelation stimmt mit der thermodynamisch bedingten Gleichgewichts-Isotopen-Fraktionierung überein, da bei einer Temperaturerhöhung das Isotop ^{18}O vermindert, das Isotop ^{13}C jedoch angereichert eingelagert wird. Die aus der jahreszeitlichen Temperaturänderung erwartete $\delta^{13}\text{C}$ -Änderung beträgt nur etwa $0,6\%$ und nicht, wie hier bei *Pinna* gemessen, über 3% . Wie bei anderen Organismen werden auch bei *Pinna* die Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse durch den bevorzugten Einbau von ^{12}C in Richtung niedriger Werte verändert.

Pecten ziczac

Pecten sind freibewegliche Muscheln mit zwei unterschiedlichen Klappen. Die linke (obere) Klappe ist flach, die untere konvex gewölbt. Da Schalen einer den *Pecten* verwandten Art häufig in Sedimentkernen aus dem Harrington Sound, Bermuda, gefunden werden und an diesem Material Isotopen-Untersuchungen zum Klima der letzten 1000 Jahre geplant sind, wurde auch diese Art in die Untersuchung einbezogen.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen an, daß die Muschel etwa eineinhalb Jahre alt war, als sie im August 1979 getötet wurde (Abb. 37). Von 1977 bis 1978 betrug das Klappenwachstum etwa 80 mm, im letzten Jahr nur noch etwa 20 mm. Die Differenz zwischen dem kleinsten und dem größten $\delta^{18}\text{O}$ -Meßwert beträgt $2,7\%$; aufgrund der jährlichen Temperaturvariation wird dagegen ein Unterschied von 3% erwartet. Aus diesem relativ geringen Unterschied zwischen gemessener und berechneter Sauerstoff-Isotopen-Differenz wird geschlossen, daß das analysierte Exemplar das ganze Jahr hindurch Kalk angelagert hat. Im Vergleich zum Gleichgewicht sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um etwa 1% angereichert mit ^{18}O ; Ursachen dafür sind bisher nicht bekannt. Ausgeschlossen werden können jedoch größere Variationen in

den Umweltfaktoren, da für den Harrington Sound, Bermuda, viele Messungen vorliegen. Außerdem bestätigen auch andere Bivalvier aus dem gleichen Untersuchungsgebiet, z. B. *Arca zebra* (Abb. 35) mit ihren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten den gemessenen Variationsbereich der Umweltfaktoren.

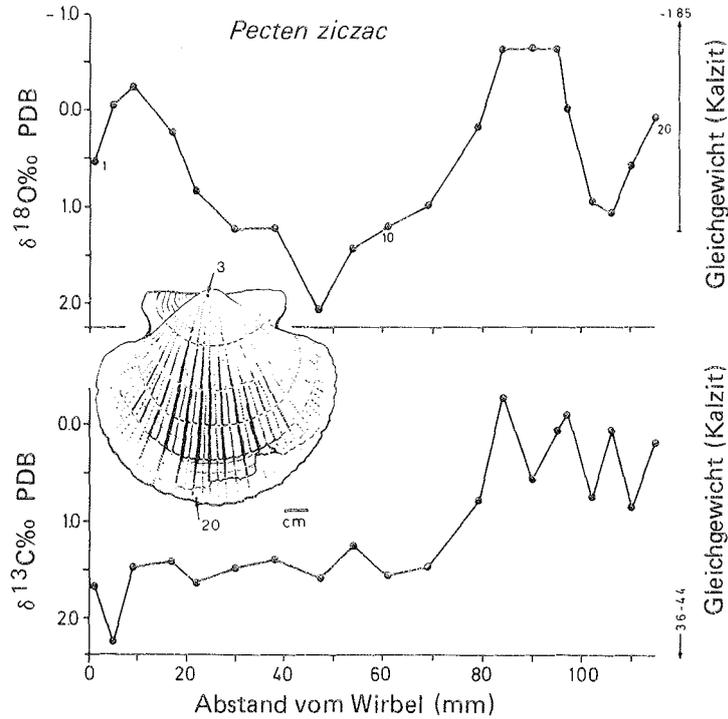


Abb. 37. Stabile Isotope in der Muschel *Pecten ziczac*. Oben: Beziehung zwischen dem Sauerstoff-Isotopen-Verhältnis und dem Abstand der Probenpunkte vom Schloß. Unten: Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse als Funktion des Abstandes vom Schloß.

Die Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse in der Klappe zeigen ein ähnliches Bild wie bei *Pinna carnea* (Abb. 36). Im älteren Material wurden besonders hohe Werte gemessen, die langsam, ab 70 mm Abstand vom Wirbel sprunghaft niedriger werden. Ab 85 mm Abstand steigen die $\delta^{18}\text{C}$ -Werte bis zum Rand der Schale wieder etwas an. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind um 1,3 bis 4,7‰ verringert an ^{13}C im Vergleich zu berechneten Gleichgewichtswerten für Kalzit. Auch hier wird als Ursache für die sprunghafte Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die etwa nach einem Jahr Wachstum stattfindet, ein Zusammenhang mit dem Erreichen der **Geschlechtsreife** angenommen (s. Kap. 14.3). Bei dieser Art ist jedoch nicht bekannt, wann die Geschlechtsreife erreicht wird. Bei *Pecten maximum* soll dies nach zwei Jahren der Fall sein (MASON 1957) und bei einer anderen etwa gleichgroßen verwandten Art, *Argopecten* (= *Aeguipecten*) *irradians*, wird die Geschlechtsreife nach 12 Monaten erreicht (SASTRY 1979). *A. irradians* laicht an der Ostküste Nordamerikas (North Carolina) im September/Oktober und lebt nur 18 bis 24 Monate. Nur einige Exemplare der Population überleben, um ein zweites Mal zu laichen. Es wird vermutet, daß auch *Pecten ziczac* nach etwa einem Jahr im Frühjahr 1978 mit dem Laichen begonnen und die damit verbundene erhöhte Stoffwechselaktivität zu einem erhöhten Einbau von ^{12}C geführt hat.

10.5 Cephalopoda

Von den sieben Klassen der Cephalopoda sind nur zwei rezent vertreten: Nautiloidea und Coleoidea (Endocochlia). Zu den seit dem Kambrium bekannten Nautiloidea gehört als einzige rezente Gattung *Nautilus* (Perlboot). Die Hartteile der Cephalopoda bestehen aus Aragonit.

Nautiloidea

Weil angenommen wurde, daß die Hartteile besonders gut erhalten sind, waren **Belemniten** früher ein bevorzugtes Studienobjekt für isotopische Untersuchungen. Wie bereits erwähnt, werden auch heute noch die Isotopen-Daten auf den PDB-Standard, einen Belemniten der Pee Dee-Formation, bezogen (Kap. 1.2.1).

An Ammoniten aus dem Jura bestimmten STAHL & JORDAN (1969) sowie JORDAN & STAHL (1970) Paläo-Temperaturen mit Hilfe stabiler Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse, u. a. konnten von ihnen jahreszeitlich bedingte Temperaturkurven erstellt werden. Außerdem machten sie Vorschläge für die Gewinnung von diagenetisch unverfälschtem Probenmaterial.

Anhand von Belemniten-Daten nahmen z. B. UREY et al. (1951) an, daß während Jura und Kreide in den Lebensräumen dieser Organismen ähnliche Temperaturen wie heute geherrscht haben. Seit einigen Jahren werden Isotopen-Daten von Belemniten-Rostren jedoch kritisch betrachtet, da möglicherweise ein wesentlicher Anteil des Kalks **sekundäre Zemente** sind. Anhand von Überlegungen über die Schwimmverhältnisse bei Belemniten sieht SPAETH (1975) eine ursprüngliche Porosität in den Rostren von über 20 Volumenprozent als möglich an und zieht in Betracht, daß die periodischen Schwankungen der Sauerstoff-Isotopen in den Rostren möglicherweise nicht durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden, sondern während der Diagenese durch sekundäre Auffüllung ursprünglich poröser Lamellen.

Die einzigen rezenten Vertreter der Nautiloidea analysierten EICHLER & RISTEDT (1966 a und b), TAYLOR & WARD (1983) und COCHRAN et al. (1981). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der beiden von EICHLER & RISTEDT (1966 b) analysierten Gehäuse von *Nautilus pompilius* liegen im Bereich erwarteter Gleichgewichtswerte. Ein Teil der Sauerstoff-Isotopen-Variation wird auf einer Migration der Tiere vom warmen in kälteres (tieferes) Wasser zurückgeführt. Die Kohlenstoffwerte von EICHLER & RISTEDT (1966 b) und TAYLOR & WARD (1983) liegen zwischen $-1,4$ und $1,5\%$ und sind um $4,5$ bis $7,8$ vermindert an ^{13}C im Vergleich zu berechneten Gleichgewichtswerten für Aragonit.

TAYLOR & WARD (1983) fanden bei *Nautilus* einen zyklischen Verlauf in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, der sich alle fünf bis sieben Septen wiederholt. Sie konnten jedoch nicht entscheiden, ob eine saisonale Migration oder Temperaturschwankungen im Lebensraum der Tiere die Ursachen für die gemessenen Variationen sind. Zwischen den ersten Septen und den folgenden wurden plötzliche Änderungen in den Isotopen-Verhältnissen, in der Regel mit einer Tendenz zu schwereren Verhältnissen sowohl beim Sauerstoff als auch beim Kohlenstoff, beobachtet. Auch COCHRAN et al. (1981) sahen diesen Verlauf in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und erklärten das isotopische Ungleichgewicht bei den ersten Kammern damit, daß diese während des **Embryonalstadiums** im Ei in einer Flüssigkeit gebildet wurden, die nicht im Gleichgewicht mit dem Meerwasser stand.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß beim rezenten *Nautilus*, abgesehen von den jüngsten Kammern, die Sauerstoff-Isotope im isotopischen

Gleichgewicht eingebaut werden. In den ersten sechs bis acht Septen (Embryonalstadium) werden an ^{18}O verminderte Verhältnisse beobachtet. Auch bei den Kohlenstoff-Isotopen wird das leichte Isotop ^{12}C bevorzugt eingebaut.

Endocochlia

Mehrer Schulp von *Sepia officinalis* und *S. orbigniana* sowie *Spirula*-Schalen und eine *Argonauta*-Schale wurden von BANDEL & HOEFS (unveröffentlichte Daten) untersucht. Ihre Werte werden durch zwei Proben eines *Sepia*-Schulps, der im April 1980 vor Olango (Cebu, Philippinen) gefunden wurde, ergänzt. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, $-1,28$ und $-1,60\%$, liegen beide im Bereich der Gleichgewichtswerte für Aragonit, während die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($0,72$ und $-0,70\%$) um 5 bis 7‰ an ^{13}C vermindert sind. Beide Datenpaare bestätigen die bereits bei den Nautiloidea gefundene Beobachtung, daß Cephalopoden die Sauerstoff-Isotopen im isotopischen Gleichgewicht fraktionieren. Dagegen werden die Kohlenstoff-Isotope im Vergleich zum Gleichgewicht um 5 bis 7‰ vermindert an ^{13}C eingebaut.

11. Stabile Isotope in Arthropoden-Hartteilen

Während Ostracoden und höhere Krebse isotopisch noch nicht untersucht wurden, liegen für Cirrepedia (Seepocken) Daten vor (KILLINGLEY et al. 1980, KILLINGLEY 1980, KILLINGLEY & NEWMAN 1982 sowie KILLINGLEY & LUTCAVAGE 1982).

11.1 Cirrepedia

14 Seepocken-Gehäuse (neun Gattungen, elf Arten) aus einem Temperaturbereich von -2°C bis 26°C wurden von KILLINGLEY & NEWMAN (1982) untersucht. Im Vergleich zur „Mollusken“-Paläotemperatur-Beziehung von EPSTEIN et al. (1953) waren alle Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse der Seepocken um etwa 1,3‰ angereichert mit ^{18}O . Ihre Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung lautet:

$$T [^\circ\text{C}] = 22,2 - 4,65 (\delta_c - \delta_w) + 0,14 (\delta_c - \delta_w)^2 \quad (35)$$

Diese Gleichung gilt vorerst nur für die Familie der **Balanoidea**. Erste Analysen an Gehäusen anderer Familien ergaben $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, die zwischen den Mollusken- und Balanoidea-Werten liegen.

Die vorliegende Arbeit bringt neue Werte für die Seepocke *Balanus eburneus* (Tabelle 15). Solche Seepocken-Gehäuse bestehen aus bis zu acht sich seitlich überlappenden kalkigen Platten, zwei Klappen zum Verschließen des Gehäuses sowie einer Basalplatte, die nicht immer verkalkt ist (s. BOURGET 1980). Alle Gehäuseteile können durch randliche Kalkanlagerung vergrößert werden. Die Proben wurden aus der Basalplatte entnommen, da dieses Gehäuseteil am größten war und zudem deutliche Anwachsringe zeigte. Wird die $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur-Beziehung von KILLINGLEY & NEWMAN (1982) benutzt, so ergeben die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eine Wachstumstemperatur von $22,2^\circ\text{C}$ bis $28,1^\circ\text{C}$. Diese Temperaturen kommen zwischen Mai und Ende Oktober auch im Harrington Sound vor (MORRIS et al. 1977, von BODUNGEN, pers. Mitteilung) und bestätigen also die von KILLINGLEY & NEWMAN (1982) aufgestellte Beziehung.

Die Kohlenstoff-Isotopenwerte sind im Vergleich zu Gleichgewichtswerten für Kalzit um 1,9 bis 4,1‰ vermindert an ^{13}C .

Tabelle 15: Isotopen-Daten der Basalplatte von *Balanus eburneus* (Seepocke) aus dem Harrington Sound, Bermuda

	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Temperatur $^{\circ}\text{C}^*$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
Seepocken Zentrum	0,37	25,4	0,72
Zwischenprobe 1	- 0,18	28,1	1,65
Zwischenprobe 2	0,10	26,7	1,08
Zwischenprobe 3	0,53	24,7	0,97
Rand	1,05	22,2	0,29

*) Berechnet nach Gleichung (32) von KILLINGLEY & NEWMAN (1982).

12. Stabile Isotope in Skeletteilen von Echinodermen

Im Kap. 2.2 (Probennahme) wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei den Echinodermen die Probennahme besonders schwierig ist. Da kein randliches Gehäusewachstum stattfindet, können die Proben nicht in einer zeitlichen Abfolge genommen werden. Beim Wachstum des Körpers werden einzelne Skeletteile vergrößert oder neue Teile in den Skelettverbund eingefügt. Die Skeletteile der Echinodermen bestehen aus Mg-Kalzit.

12.1 Echinoidea

Isotopen-Daten von Seeigelstacheln und -gehäusen publizierten CRAIG (1953), GROSS (1964) sowie WEBER & RAUP (1966, 1968). Für die hier vorliegende Arbeit wurden Stacheln und Körperteile des Seeigels *Diadema antillarum* und Körperteile des Seeigels *Leodia sexiesperforata* (Sanddollar) untersucht.

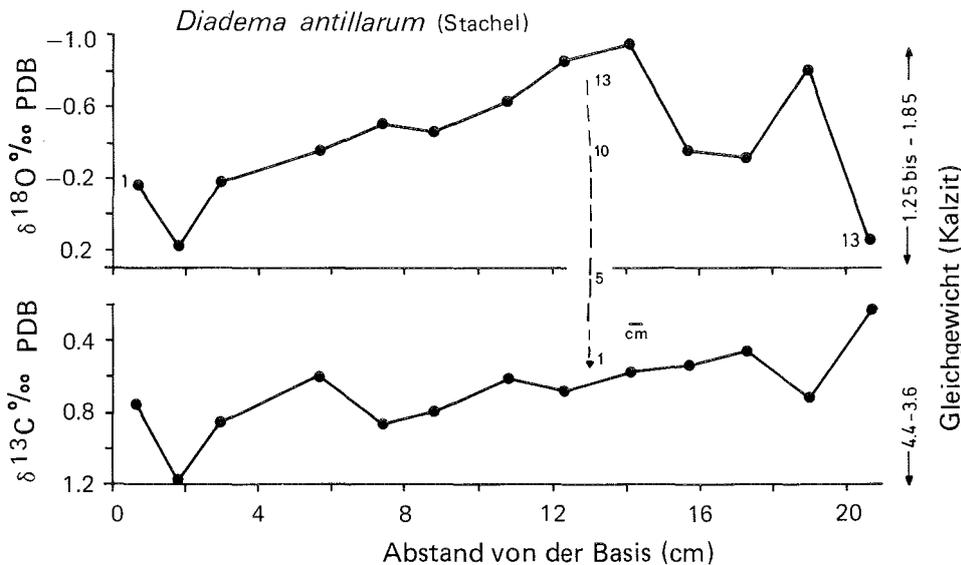


Abb. 38. Stabile Isotope in einem Stachel des Seeigels *Diadema antillarum* von North Rock, Bermuda.

Aus einem **Stachel** des Seeigels *Diadema antillarum* von North Rock (Bermuda) wurden einige millimetergroße Stücke herausgeschnitten und analysiert (Abb. 38). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen eine geringere Variationsbreite als anhand des Temperaturjahrganges erwartet wurde, liegen aber im Bereich der für Bermuda erwarteten Gleichgewichtswerte für Kalzit. Die relativ geringe $\delta^{18}\text{O}$ -Variation in dem Seeigelstachel hat sehr wahrscheinlich ihre Ursache in der Analyse von Mischproben mit unterschiedlicher Isotopen-Zusammensetzung, die mit den heute verfügbaren Methoden noch nicht getrennt werden können. Die Mischproben entstehen durch die gleichzeitig mit dem Längenwachstum stattfindende Verdickung älterer Stachelteile.

Ähnliche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wie im Stachel wurden im Skelettmaterial des Seeigelkörpers (Tab. 16) festgestellt. Dagegen fanden WEBER & RAUP (1966) Unterschiede zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Gehäuses und des Stachels für unterschiedliche Seeigelordnungen, die zum Teil jedoch innerhalb der Standardabweichung für die Mittelwertbildung liegen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Seeigelstachels sind im Vergleich zu den Gleichgewichtswerten um einige Promill vermindert an ^{13}C . Dabei liegen die Werte des Körpermaterials um 1 bis 3% niedriger als die des Stachels (Abb. 38, Tab. 16). Für die Diadematoida wurden z. B. von WEBER & RAUP (1966) als Differenz zwischen dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Körpers und des Stachels $-3,59 \pm 1,39\%$ angegeben. Auch fast alle anderen Seeigelordnungen zeigen höhere ^{13}C -Anteile in den Stacheln als im Körpermaterial.

Tabelle 16: Verhältnisse stabiler Isotope in Skeletteilen des Seeigels *Leodia sexiesperforata* (Sanddollar) von der Südküste Bermudas, des Seeigels *Diadema antillarum* von North Rock und der Seegurke *Isostichopus badionothus* aus dem Harrington Sound, Bermuda

		$\delta^{18}\text{O}\%$	$\delta^{13}\text{C}\%$
<i>Leodia sexiesperforata</i> (Sanddollar)	Oberteil	- 0,73	2,44
	Unterteil	- 0,34	2,05
	Rand	- 0,34	1,33
		$\bar{x} = - 0,47$	$\bar{x} = 1,94$
<i>Diadema antillarum</i>	(Körpermaterial)	0,15	- 0,83
	(Körpermaterial)	- 0,62	- 2,01
<i>Isostichopus badionothus</i>		- 2,94	- 5,82

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Seeigel die Sauerstoff-Isotope sowohl im Skelett als auch im Stachel im oder nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht einbauen. Eine Bestimmung der **Wachstumsrate** ist anhand der Analyse von Stachelabschnitten nicht möglich. Die Kohlenstoff-Isotope sind im Vergleich zu errechneten Gleichgewichtswerten vermindert an ^{13}C , in den Skeletteilen des Körpers mehr als in den Stacheln.

12.2 Asteroidea, Ophiuroidea, Crinoidea und Holothurioidea

Seesterne, Schlangensterne und Seelilien wurden von WEBER (1968), Kleinstmengen der Skeletteile einer Seegurke auch in der vorliegenden Arbeit untersucht. WEBER (1968) kam zu folgenden Ergebnissen: In den Isotopen-Werten bestehen relativ große Unterschie-

de zwischen den unterschiedlichen Skelettelementen eines Individuums, wobei die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte **positiv korreliert** sind. Auch zwischen den einzelnen Arten fand er signifikante Unterschiede in der isotopischen Zusammensetzung des kalkigen Skelettmaterials. Als Ursache wird ein Isotopen-Austausch am Ort der Kalkabscheidung angenommen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Differenz zum isotopischen Gleichgewicht beträgt bei den Seesternen von Bermuda -1 bis -5,7‰, bei denen von den Philippinen -3 bis -4,2‰ (Tab. 17 und Tab. 3). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind bei den Seesternen aus beiden Lebensräumen um 7,5 bis 10‰ vermindert an ^{13}C .

Tabelle 17: Isotopen-Daten von Seesternen von Bermuda und den Philippinen (aus WEBER 1968)

Art (Lokalität, Wassertiefe, Größe)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
<i>Luidia clathrata</i> (Bermuda, 0,1 m, 73 mm)	- 3,48	- 3,95
<i>Stolasterias tenuispina</i> (Bermuda, 0,1 m, 41 mm)	- 2,86	- 5,20
<i>Stolasterias tenuispina</i> (Bermuda, 0,1 m, 46 mm)	- 2,63	- 5,04
<i>Stolasterias tenuispina</i> (Ferry Reach, B., 0,1 m, 58 mm)	- 1,90	- 4,71
	$\bar{x} = - 2,72$	$\bar{x} = - 4,73$
<i>Arcaster typicus</i> (Negros, Phil., 0,1 m, 48 mm)	- 5,14	- 5,66
<i>Echinaster luzonicus</i> (Cebu, Phil., 0,1 m, 38 mm)	- 5,08	- 4,28
	$\bar{x} = - 5,11$	$\bar{x} = - 4,97$

Bei den Skeletteilen der Seegurke *Isostichopus badionothus* aus dem Harrington Sound, Bermuda, beträgt die Differenz zu Gleichgewichtswerten für Mg-Kalzit bei $\delta^{18}\text{O}$ -2,1 bis -5,2‰ und bei $\delta^{13}\text{C}$ -9,4 bis -10,2‰ (Tab. 16, Tab. 3)

13. Stabile Isotope in Otolithen von Fischen

Alle Fische besitzen in ihrem Gehörssystem anorganische Körper. Einige Gruppen verwenden Fremdkörper, die durch organische Substanz miteinander verbunden werden. Andere Fische scheiden kalkige Körper ab, die Otolithen (Ohrsteine) genannt werden. Bei den Teleostern, einer Oberordnung der Knochenfische, zu der die Mehrzahl aller Fische seit der Kreide gehören, befinden sich drei Otolithen im Gehörapparat: Lapillus, Sagitta und Astericus. Sagittae, die größten Otolithen, zeigen in ihrem Inneren einen konzentrisch-schaligen Aufbau. Die unterscheidbaren Lagen, die als Tages-, Monats- oder saisonale Ablagerungen gedeutet werden, sind um einen Kern im Inneren der Sagittae angeordnet (Abb. 39).

Isotopen-Daten von einzelnen Otolithen liegen bisher von DEVEREUX (1967), DEGENS et al. (1969) und MULCAHY et al. (1979) vor. Alle Autoren kommen zu dem Schluß, daß Fische die Sauerstoff-Isotope in ihre Otolithen im isotopischen Gleichgewicht mit dem Wasser ihres Lebensraumes einbauen. Nach DEGENS et al. (1969) können Isotopen-Daten fossiler Otolithen dazu dienen, zwischen **marinen** und **Süßwasser**-Fischen zu unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit wird über Isotopen-Daten von einem etwa 15 mm breiten Otolithen eines 75 cm langen Jolthead Porgy (*Calamus bajonado*) berichtet. Der Fisch

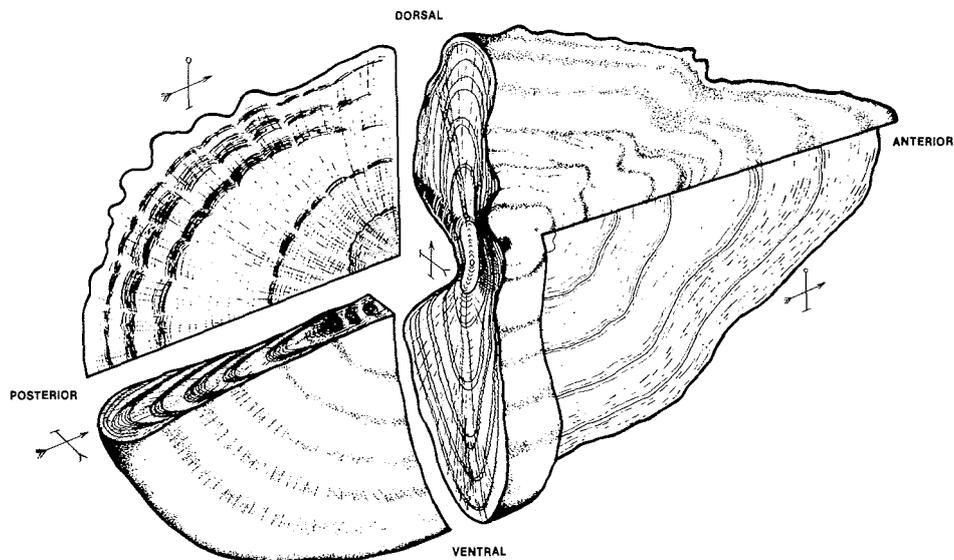


Abb. 39. Schematische Darstellung des lagigen Aufbaus einer Sagitta (Otolith) (nach WERNER 1928, aus PANNELLA 1980).

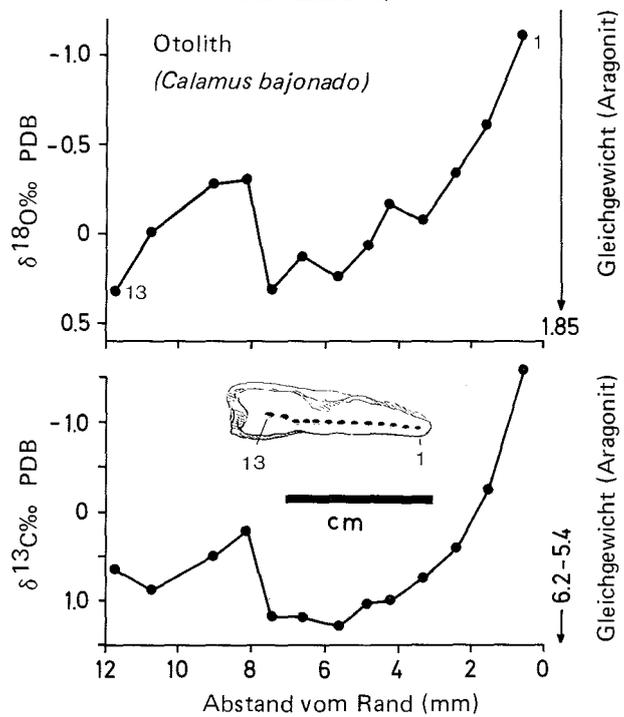


Abb. 40. Stabile Isotope in einem Otolith des Fisches *Calamus bajonado* aus der North Lagoon, Bermuda. Oben: Beziehung zwischen Sauerstoff-Isotopen-Verhältnis und dem Abstand der Probenpunkte vom Rand. Unten: Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnis als Funktion des Abstandes vom Rand.

wurde am 18. 9.1979 in der North Lagoon (Bermuda) in etwa 7 m Wassertiefe gefangen. Am längs durchgebrochenen Gehörknochen wurden mit einem Zahnarztbohrer am Rand beginnend bis zur Mitte 14 Unterproben entnommen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen nur einen Temperaturjahresgang von etwa 7 °C an (Abb. 40). Am Sammelort beträgt die jährliche Temperaturvariation jedoch 12 bis 13 °C. Die geringere Isotopen-Differenz könnte zwei Ursachen haben: 1. Der Fisch hat zu Beginn seines Lebens in tieferem Wasser mit einer geringeren jährlichen Temperaturdifferenz gelebt und ist erst kurz vor seinem Fang in flacheres Wasser gewandert. 2. In den einzelnen Proben ist wegen der geringen Größe des Otolithen die Kalkablagerung mehrerer Monate enthalten. Dadurch entsteht ein Isotopen-Durchschnittswert, der eine geringere Isotopen-Differenz vortäuscht, als im Otolith tatsächlich vorhanden ist. Anhand dieser Daten kann das Otolithenwachstum nicht genau bestimmt werden, obwohl die Abfolge der Sauerstoff-Isotopen-Daten in Abb. 40 ähnlich derjenigen ist, die durch saisonale Temperaturvariationen verursacht wird.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind um 4,1 bis 7,8% vermindert an ^{13}C im Vergleich zu Gleichgewichtswerten für Aragonit (Abb. 40). Im Gegensatz zu den Ergebnissen von MULCAHY et al. (1979) nimmt die Differenz zu den Gleichgewichtswerten für Aragonit mit zunehmender Entfernung vom Zentrum (also mit zunehmendem Alter) zu.

Zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten besteht eine **positive Korrelation** (Abb. 41), die durch eine lineare Beziehung beschrieben werden kann:

$$\delta^{13}\text{C} = 0,81 + 1,80 \delta^{18}\text{O}. \quad (36)$$

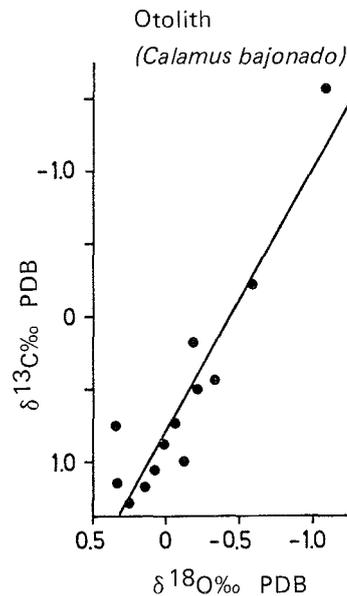


Abb. 41. Beziehungen zwischen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Otolith des Fisches *Calamus bajonado* aus der North Lagoon, Bermuda ($r = 0,93$).

Auch die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Daten von DEGENS et al. (1969), die von 25 verschiedenen Fischen aus unterschiedlichen Lebensräumen stammen, sind positiv korreliert:

$$\delta^{13}\text{C} = -2,75 + 0,94 \delta^{18}\text{O}. \quad (37)$$

Auch drei Otolithen-Exemplare des in mehreren hundert Meter tieferem Wasser lebenden Fisches *Coryphaenoides* zeigen nach MULCAHY et al. (1979) eine lineare Beziehung:

$$\delta^{13}\text{C} = -16,04 + 4,48 \delta^{18}\text{O} \quad (38)$$

zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen, wenn die Einzelprobe eines jungen Fisches ausgeklammert wird. Die drei oben angeführten $\delta^{18}\text{O}$ -/ $\delta^{13}\text{C}$ -Beziehungen zeigen alle eine positive Korrelation zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen. Daraus wird vermutet, daß bei den Fischen die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenfraktionierung miteinander verbunden ist. Artspezifisch weichen die Beziehungen jedoch stark voneinander ab.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß Fische den Kalk in ihre Otolithen in Übereinstimmung mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturbeziehung von EPSTEIN et al. (1953) einbauen. Bei großen Otolithen und nach Verbesserung der Probennahmetechnik sollten über stabile Sauerstoff-Isotopen evtl. das Wachstum und/oder Migrationswege der Fische zu bestimmen sein. Dagegen werden die Kohlenstoff-Isotope nicht im Gleichgewicht, sondern mit einer ^{13}C -Verminderung von 5 bis 6‰ eingebaut.

14. Schlußfolgerungen: Organismen-typische Unterschiede zu Gleichgewichtswerten

14.1 Sauerstoff-Isotope

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit bereits vermerkt, muß bei der Verwendung von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zur Bestimmung der **Paläotemperaturen** bekannt sein, ob die analysierten Organismen die Sauerstoff-Isotope in isotopischem Gleichgewicht fraktionieren. Bei einer Fraktionierung außerhalb des Gleichgewichts müßten Informationen darüber vorliegen, ob die Sauerstoff-Isotopen-Werte für die Bestimmung von Bildungstemperaturen fossiler Kalkschalen korrigiert werden können.

Genaue Aussagen, ob die Organismen aus früheren Zeiten die stabilen Sauerstoff-Isotope im isotopischen Gleichgewicht in ihren Kalk eingebaut haben, sind natürlich nicht möglich. Hinweise von rezenten Vertretern oder rezenten Verwandten sind jedoch vielleicht übertragbar. Alle bekannten Abweichungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von den Gleichgewichtswerten sind in Tabelle 18 und Abb. 42 zusammengefaßt. Der überwiegende Teil der analysierten biogenen Kalke stammt aus den Gewässern Bermudas, vor allem aus dem Harrington Sound. Wegen der fast gleichen isotopischen Zusammensetzung des Meerwassers in diesen Lebensräumen können die Daten der einzelnen Organismengruppen besonders gut miteinander verglichen werden.

Über die Hälfte der analysierten Organismen lagert die Sauerstoff-Isotope mehr oder weniger im Einklang mit der von EPSTEIN et al. (1953) gefundenen Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung in ihren Kalk ein (Abb. 42). Es sind dies einige benthische Foraminiferen der Tiefsee, Serpuliden, Brachiopoden, Bryozoen, der überwiegende Teil der Mollusken von den Polyplacophora zu den Endocochlia, Seeigel und Fische, die Kalk für den Bau der Otolithen verwenden. Andere Gruppen, wie einige Kalkalgen (*Amphiroa*, *Cymopolia* und *Halimeda*) und Balaniden reichern das schwerere Isotop ^{18}O , einige Kalkalgen (*Padina*, *Acetabularia* und *Penicillus*), Großforaminiferen, Korallen, Seesterne und Seegurken das leichtere Isotop ^{16}O an.

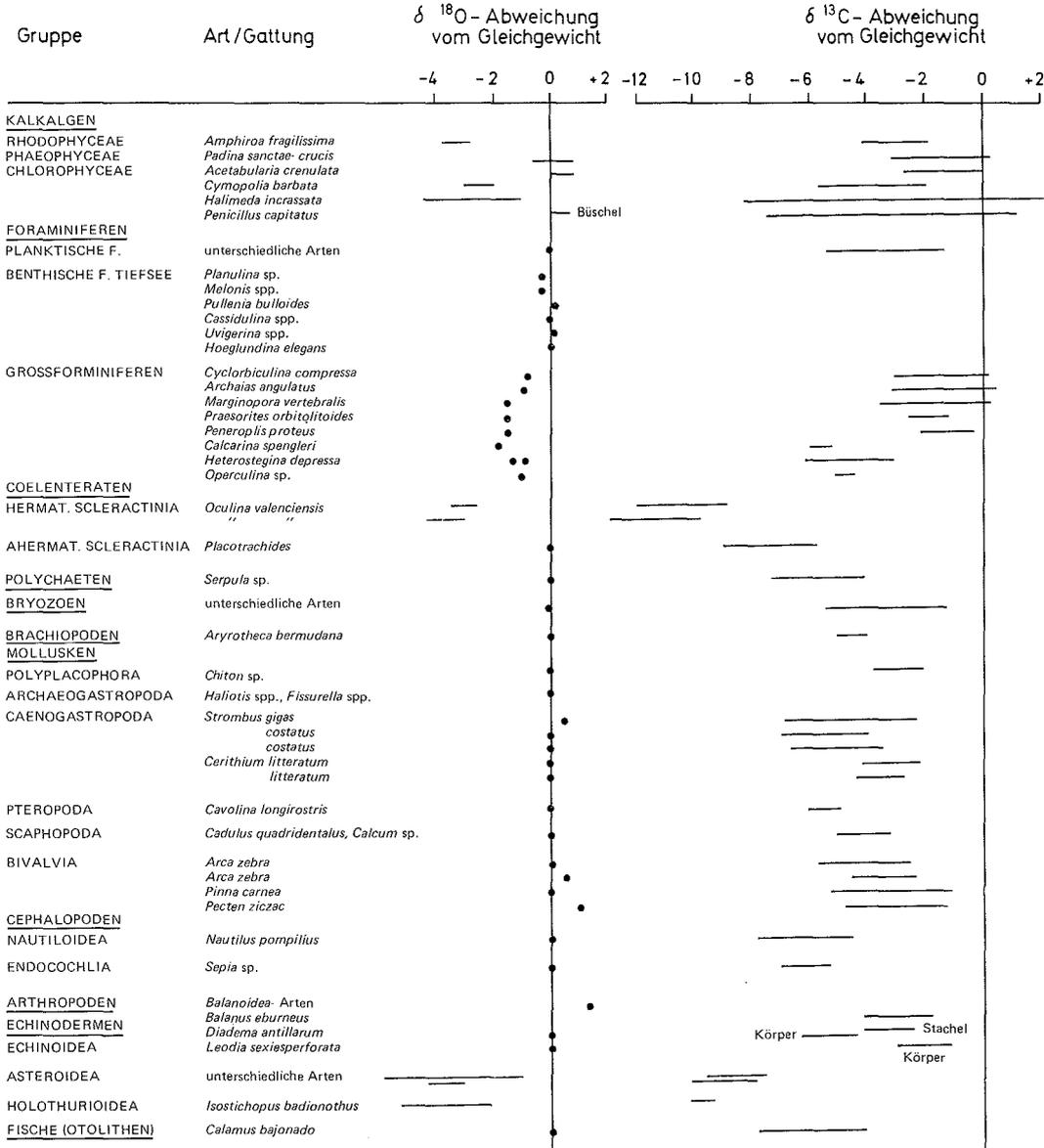


Abb. 42. δ¹⁸O- und δ¹³C-Abweichungen vom Gleichgewichtswert für unterschiedliche Organismengruppen (für den Ursprung der Daten s. Tabelle 18).

Ursachen für die **¹⁶O-Anreicherung** bei den Kalkalgen *Padina*, *Acetabularia* und *Penicillus* sowie bei den Seesternen und Seegurken sind weitgehend unbekannt. Bei *Penicillus* wird vermutet, daß die Sauerstoff-Isotopen-Verteilung durch das Lichtangebot am Lebensort der Pflanze beeinflusst wird (s. Kap. 4.3). Eine mangelnde Kenntnis der Umweltfaktoren als Ursache für die Abweichungen von Gleichgewichtswerten kann

ausgeschlossen werden, da in den betreffenden Lebensräumen genaue Aufzeichnungen darüber vorliegen. Die genaue Differenz zu Gleichgewichtswerten ist bei diesen Gruppen nicht zu bestimmen, da der Zeitraum der Kalkbildung wegen des für Isotopen-Untersuchungen ungünstigen Skelettaufbaus nicht genau festgelegt werden kann (s. Kap. 2.3).

Bei den in Symbiose mit Algen lebenden hermatypen Korallen wird angenommen, daß durch die Atmung der Tiere an ^{18}O -angereichertes CO_2 an den internen $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{HCO}_3^-$ -Speicher, von dem die Kalzifizierung ausgeht, abgegeben wird. Der Zusammenhang zwischen Photosynthese-/Kalzifizierungsraten und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Skelettmaterial – mit zunehmender Rate werden die Werte zunehmend niedriger – wird dadurch erklärt, daß durch die Algen die metabolische Aktivität des Wirt-Algen-Komplexes erhöht und dadurch vermehrt metabolisches CO_2 an den internen CO_2 -Speicher abgegeben wird. In ähnlicher Weise wird bei den benthischen Großforaminiferen die ^{18}O -Verminderung gedeutet, da deren Wirt-Symbionten-Beziehung ähnlich ist wie bei hermatypen Korallen.

Eine ^{18}O -Anreicherung ist selten und wird in größerem Maße nur bei einigen Kalkalgen und Seepocken gefunden. Während bei Mollusken wegen der Gleichgewichts-Fraktionierung ein offener Austausch mit dem Meerwasser angenommen wird, sprechen diese Daten dafür, daß die Seepocken die Carbonationen aus einem mit ^{18}O angereicherten internen Speicher entnehmen. Noch nicht zu erklären sind die Ursachen für die beobachtete ^{18}O -Anreicherung bei Kalkalgen.

Auch außerhalb des Gleichgewichts fraktionierende Organismen wie benthische Foraminiferen und Korallen registrieren in ihren Sauerstoff-Isotopen-Verhältnissen die Wassertemperaturen zur Zeit der Kalkbildung. Die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte müssen zur Berechnung absoluter Temperaturen jedoch um den sogenannten Vitaleffekt korrigiert werden. Zusammenfassend sind diese Gleichgewichtsabweichungen in Tabelle 18 aufgeführt. Bei Kalkalgen sind jedoch nur grobe Temperaturbestimmungen möglich. Es ist zwar bekannt, daß diese Gruppe die Isotopen temperaturabhängig fraktioniert, die Abweichung vom Gleichgewicht kann wegen der vorher geschilderten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der genauen Wachstumszeit jedoch nur grob angegeben werden.

Aus der Gruppe der im Gleichgewicht fraktionierenden Organismen sind die Hartteile der Mollusken und Brachiopoden besonders gut für Paläotemperatur-Bestimmungen geeignet. Da sie ihre Schalen oder Gehäuse durch randliche Anlagerung von Kalkmaterial vergrößern, können die Proben zur Ermittlung von Temperatur- und/oder Salinitäts-Jahresgängen relativ einfach auf der äußeren Schalenoberfläche in der richtigen zeitlichen Reihenfolge genommen werden. Zudem wird durch die massiven Schalen der Mollusken und Brachiopoden die Bildung von sekundären Zementen erschwert, welche wesentlich andere Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisse besitzen können als die primär biogenen Carbonate (für eine Übersicht siehe HUDSON 1977). Je weniger Hohlräume im ursprünglichen Kristallit-Verband vorhanden sind, um so geringer ist die Menge an sekundären Zementen, die in diesen Hohlräumen auskristallisieren kann. Dennoch muß auch bei Mollusken und Brachiopoden vor der Analyse mit mikroskopischen Methoden überprüft werden, ob die Carbonate Anzeichen für diagenetische Änderungen zeigen. Nur Proben ohne Anzeichen von Zementation, Auflösung oder Rekrystallisation sollten für Paläotemperatur-Bestimmungen verwendet werden. An Kreide-Muscheln aus Tiefseekernen haben z. B. SALTZMAN & BARRON (1982) gezeigt, daß diagenetisch veränderte Schalen im Vergleich zu gut erhaltenen um mehrere ‰ vermindert an ^{18}O und um 1 bis 2 ‰ vermindert an ^{13}C waren.

An Megafossilien aus dem Jura haben JORDAN & STAHL (1970) gezeigt, daß postmortale Veränderungen der ursprünglich aragonitischen Kalkschalen an der Umwandlung des primären Aragonits zu sekundärem Kalzit zu erkennen sind. An kalzitischen Fossilien ist es

dagegen oft schwierig, primären und sekundären Kalzit zu unterscheiden und sie schlagen deshalb vor, Temperaturbestimmungen an Kalzit-Fossilien nur dann durchzuführen, wenn die Proben mit Fossilien in Aragoniterhaltung vergesellschaftet sind.

14.2 Kohlenstoff-Isotope

Mit Ausnahme der Grünalgen *Halimeda* und *Penicillus* zeigen **alle untersuchten Organismen-Gruppen niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte** als nach Gleichgewichtsberechnungen zu erwarten wären (Abb. 42, Tab. 18). Bei der Mehrzahl der analysierten Organismen beträgt der Unterschied bis zu 6‰. Wahrscheinlich sind diese Unterschiede etwa 0,85‰ zu hoch (Abb. 42), da die Literaturdaten über die Isotopen-Fraktionierung zwischen dem Hydrogencarbonat und Calciumcarbonat nicht einheitlich sind und die ^{13}C -Anreicherung möglicherweise nur etwa 1‰, und nicht, wie hier vorausgesetzt, 1,85‰ beträgt (s. Kap. 1.2.2).

Besonders stark mit dem leichten Isotop ^{12}C angereichert, zum Teil über 10‰, sind die hermatypen Korallen, Seesterne und Seegurken. Bei den hermatypen Korallen wird als Ursache für diese Anreicherung vor allem die Abgabe von metabolischem CO_2 durch die Symbionten (Dinoflagellaten) angenommen. Der Zusammenhang zwischen den Stoffwechselprodukten des Wirts, seinen Symbionten und der Kalkanlagerung ist jedoch nicht so ausreichend bekannt, um die beobachteten Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse in den symbiontenträgenden Organismen jeweils bis in alle Einzelheiten erklären zu können. Deshalb kann auch nicht beantwortet werden, warum z. B. Seesterne und Seegurken, die nicht in Symbiose mit Algen leben, stärker vermindert an ^{13}C sind als symbiontenenthaltende Großforaminiferen. Oder warum ahermatypen Korallen um 5 bis 9‰ vermindert an ^{13}C sind, obwohl sie im Gegensatz zu den hermatypen Korallen keine Symbionten enthalten. Große Kohlenstoff-Isotopen-Unterschiede werden bei einigen Organismen auch zwischen unterschiedlichen Skeletteilen beobachtet, z. B. zwischen Körpermaterial und Stachel bei Seeigeln oder zwischen Büschel und Stengel bei der Kalkalge *Penicillus*.

Die Kenntnis der $\delta^{13}\text{C}$ -Abweichung für unterschiedliche Organismengruppen ist besonders wichtig. Aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen in Carbonaten und $\delta^{34}\text{S}$ -Variationen in Sulfaten werden Ablagerungszyklen von Kohlenstoff und Schwefel während des Phanerozoikums rekonstruiert (für eine Übersicht siehe HOLSER 1984). Dabei werden mögliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Carbonate nicht berücksichtigt. Die großen $\delta^{13}\text{C}$ -Unterschiede zwischen den einzelnen Organismengruppen (Abb. 42) zeigen jedoch, daß die beobachteten $\delta^{13}\text{C}$ -Zyklen während des Phanerozoikums auch dadurch hervorgerufen werden könnten (s. BERGER et al. 1984).

14.3 Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte innerhalb einzelner Kalkschalen

Wegen der großen Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen den Organismen müssen einzelne Gruppen getrennt betrachtet werden. In den Schalen (Gehäusen) werden vom älteren zum jüngeren Teil hin sieben unterschiedliche $\delta^{13}\text{C}$ -Tendenzen beobachtet, die schematisch in Abb. 43 dargestellt sind:

1. Konstante $\delta^{13}\text{C}$ -Werte
2. Tendenz zu abnehmenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (^{13}C -Verminderung) mit zunehmendem Alter
3. Tendenz zu ansteigenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (^{13}C -Anreicherung) mit zunehmendem Alter
4. Hohe Werte zu Beginn des Wachstums mit einer sprunghaften Veränderung zu niedrigeren Werten (^{13}C -Abnahme) ab einer bestimmten Gehäusegröße
5. Ein U-förmiger Verlauf mit niedrigen Werten zu Beginn und am Ende des Wachstums

6. Eine positive Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Fluktuationen
 7. Eine negative Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Fluktuationen

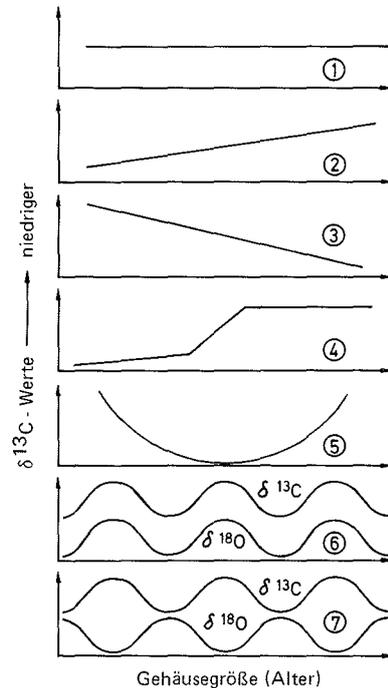


Abb. 43. Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Schalenmaterial mariner Organismen.

1. Konstante $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Unwesentliche Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen einzelnen Gehäusegrößen werden bei den benthischen Foraminiferen der Tiefsee (DUNBAR & WEFER 1984) festgestellt. Nur die häufige benthische Tiefseeart *Uvigerina peregrina* macht eine Ausnahme: Die Gehäuse in der Größenklasse 420 bis 500 μm sind um einige Zehnerpromill angereichert mit ^{18}O .

Sehr wahrscheinlich sind die konstanten Umweltbedingungen die Ursache für die geringen Änderungen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Gehäusen benthischer Tiefsee-Foraminiferen. Die Temperatur- und Salzgehaltsschwankungen sind minimal.

Diese Untersuchung zeigt, daß im Gegensatz zu planktischen Foraminiferen bei der Analyse von Tiefsee-Foraminiferen nicht unbedingt die gleiche Größenklasse benutzt werden muß.

2. Tendenz zu abnehmenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit zunehmendem Alter

Eine Verkleinerung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit zunehmendem Alter wurde bisher nur bei miliolinen Großforaminiferen (Abb. 23) beobachtet (WEFER et al. 1981). Zwei Möglichkeiten kommen dafür als Ursache in Frage: 1. Die Abhängigkeit des Organismus von symbiontischen Algen nimmt während des Wachstums kontinuierlich zu. 2. Die Wachstumsrate

steigt mit zunehmendem Alter. Während für die erste Möglichkeit keine Hinweise gefunden wurden, beobachteten WEFER & BERGER (1980) eine Beziehung zwischen schnellem Wachstum und niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei *Cyclorbiculina compressa* während des Aufbaus der Reproduktionskammern.

Da die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte Aussagen zu den Symbiont-Wirt-Beziehungen erlauben, sind möglicherweise Hinweise über ähnliche Beziehungen während der Ablagerung mächtiger Foraminiferenkalke im jüngeren Paläozoikum (Fusulinen) und im Tertiär (Nummuliten) möglich.

3. Tendenz zu ansteigenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit zunehmendem Alter

Eine Tendenz zu einer $\delta^{13}\text{C}$ -Anreicherung mit zunehmendem Alter wird bei den planktischen Foraminiferen (VERGNAUD-GRAZZINI 1976, BERGER et al. 1978, KAHN 1979), rotaliinen Großforaminiferen (WEFER et al. 1981) und ahermatypen Korallen (EMILIANI et al. 1978) beobachtet. Dieser Isotopen-Verlauf ist in allen Fällen verbunden mit einer Abnahme der Differenz zu $\delta^{13}\text{C}$ -Gleichgewichtswerten mit zunehmendem Alter der Tiere. Allgemein wird dieser Entwicklungsgang mit verlangsamtem Wachstum mit zunehmendem Alter in Zusammenhang gebracht. Man nimmt an, daß dadurch geringere Mengen an metabolischem CO_2 , das angereichert mit ^{12}C ist, für die Kalkanlagerung verwendet werden.

4. Niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ab einer bestimmten Gehäusegröße

Diese Tendenz wurde bei den Muscheln *Arca zebra* (Abb. 35), *Pinna carnea* (Abb. 36) und *Pecten ziczac* (Abb. 37) beobachtet. Es wird angenommen, daß die sprunghafte Veränderung der Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnisse bei einer bestimmten Gehäusegröße mit der Erreichung der Geschlechtsreife und dem Einsetzen der Reproduktion zusammenhängt. Diese Vermutung kann bisher nicht durch andere Daten bestätigt werden, da für die hier untersuchten Arten keine Wachstumsraten mit Größenangaben zur Geschlechtsreife vorliegen. Ein ähnlicher Isotopen-Verlauf ist bei den *Strombus gigas*-Exemplaren zu beobachten. Mit Beginn der Geschlechtsreife (Beginn des Lippenwachstums) werden besonders niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen (Abb. 33).

5. Abfolge: niedrige-hohe-niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Eine Abfolge, die mit zunehmendem Alter der Organismen von niedrigen zu hohen und wiederum zu niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führt, wurde bei Kalkalgen der Gattungen *Halimeda* und *Penicillus* beobachtet (Abb. 12). Nach WEFER & BERGER (1981) können zwei Prozesse als Ursache in Betracht gezogen werden:

1. Während der unterschiedlichen Kalzifizierungsstadien werden Kohlenstoff-Isotope unterschiedlich fraktioniert und/oder
2. während bestimmter Wachstumsstadien werden unterschiedliche Mengen von metabolischem Kohlenstoff – angereichert mit ^{12}C – dem internen Kohlenstoff-Speicher der Pflanze beigemischt.

Bei der Kalzifizierung der Kalkalgen wurde eine Abfolge in drei Schritten beobachtet (FLAJS, s. Kap. 4.3). Isotopen-Daten liegen für die resultierenden einzelnen Kalktypen bisher jedoch noch nicht vor. Dagegen wurde beim Aufbau organischer Substanzen mit zunehmendem Alter eine $\delta^{13}\text{C}$ -Abfolge: niedrig-hoch-niedrig beobachtet (s. FAURE 1977). Nach Kenntnis der Ursachen der beobachteten Isotopen-Variationen sind vielleicht Hinweise über Art und Weise der biogenen Kalkbildung bei Kalkalgen zu erhalten. Parallele Isotopen-Analysen am Carbonat und an der organischen Substanz zeigen, daß ein Zusam-

menhang mit metabolischen Prozessen nicht wahrscheinlich ist (WEFER & KILLINGLEY, Manuskript).

6. Positive Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten

Eine positive Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten wird häufig gefunden: bei der hermatypen Koralle *Montastrea annularis* von Jamaica und Barbados (FAIRBANKS & DODGE 1979), bei allen ahermatypen Korallen (KEITH & WEBER 1965a, WEBER 1973, 1974, LAND et al. 1977, EMILIANI et al. 1978, MIKKELSEN et al. 1982 und diese Arbeit, Abb. 32); bei den Schnecken *Strombus gigas* und *S. costatus* (WEFER & KILLINGLEY 1980); in den Septen aus dem Embryonalstadium von *Nautilus pompilius* (EICHLER & RISTEDT 1966a und b, TAYLOR & WARD 1983, COCHRAN et al. 1981) und in den Otolithen der Fische (DEGENS et al. 1969, MULCAHY et al. 1979 und diese Arbeit, Abb. 41). Die Ursachen für die beobachtete positive Korrelation sind jedoch unterschiedlich. Bei den mit Dinoflagellaten in Symbiose lebenden hermatypen Korallen werden parallel verlaufende $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen durch die Temperatur und das Lichtangebot gesteuert: Hohe Temperaturen verursachen niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und geringere Lichtintensitäten niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Als Ergebnis des gegenläufig verlaufenden Jahresganges von Temperatur und Licht in den Tropen stellt sich eine positive Beziehung zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in den hermatypen Korallen ein. Verlaufen diese beiden Parameter nicht genau gegensinnig, sondern geht einer zeitlich etwas voraus, kann eine phasenverschobene Korrelation entstehen (FAIRBANKS & DODGE 1979).

Bei den ahermatypen Korallen, den beiden adulten *Strombus*-Exemplaren und den Otolithen der Fische wird angenommen, daß die positive Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten durch Stoffwechselfvorgänge der Tiere verursacht wird, die in ähnlicher Weise die Fraktionierung beider Elemente beeinflussen.

Obwohl die Ursachen unterschiedlich sind, kommt eine positive Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten sowohl bei hermatypen als auch bei ahermatypen Korallen vor. Eine Unterscheidung dieser beiden Gruppen mit Hilfe stabiler Isotope wird daher nicht möglich sein.

7. Negative Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten

Eine negative Korrelation wurde bisher nur beim juvenilen *Strombus gigas*-Exemplar (WEFER & KILLINGLEY 1980), von EMILIANI et al. (1978) bei der hermatypen Koralle *Montastrea annularis* aus dem Seegebiet vor Florida, sowie etwas phasenverschoben von FAIRBANKS & DODGE (1979) bei der gleichen Korallenart von Bermuda gefunden. Die Beziehung im juvenilen *S. costatus*-Exemplar verläuft entgegengesetzt derjenigen, die im adulten *Strombus costatus*-Exemplar aus dem gleichen Lebensraum beobachtet wurde. Gründe für diese deutlichen Unterschiede sind nicht bekannt. Die negative Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ bei den hermatypen Korallen von Südflorida (EMILIANI et al. 1978) und Bermuda (FAIRBANKS & DODGE 1979) wird dadurch erklärt, daß in diesen subtropischen Gebieten hohe Temperaturen und hohe Lichtintensitäten zusammenfallen, die mit niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten einhergehen.

Alle beobachteten $\delta^{13}\text{C}$ -Tendenzen zeigen, daß in der Regel biologische Faktoren wie Wachstumsraten und Stoffwechselfvorgänge oder das Zusammenspiel zwischen Symbiont und Wirt die Kohlenstoff-Isotopen-Verteilung innerhalb der Schale steuern. Bis zu 14% Unterschied in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen den untersuchten Organismengruppen und bis zu 7% Unterschied zwischen einzelnen Teilen von Kalkalgen wurden beobachtet. Diese Variationen sind bedeutend größer als natürliche $\delta^{13}\text{C}$ -Änderungen des Kohlenstoffs im

Meerwasser. Wichtige geologische Aussagemöglichkeiten bieten die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte benthischer Tiefsee-Foraminiferen, da sie das „Alter“ des Bodenwassers anzeigen und damit die abyssale Zirkulation während früherer Zeitabschnitte rekonstruiert werden kann. Auch lassen sich wahrscheinlich über die unterschiedlichen Korrelationen zwischen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten bei den hermatypen Korallen mögliche Änderungen im Jahresgang des Lichtes während früherer Zeiten erkennen. Bei den anderen beobachteten $\delta^{13}\text{C}$ -Tendenzen sind weitere Beobachtungen zur Erklärung der Ursachen notwendig. Es ist jedoch zu erwarten, daß sich dann neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben, die vor allem in der Klimaforschung liegen könnten.

15. Danksagung

Das Material für die vorliegende Untersuchung zur Verteilung stabiler Isotope in marinen Carbonaten wurde seit 1977 im Rahmen der Projekte des Sonderforschungsbereichs 95 der Universität Kiel auf Bermuda und den Philippinen gesammelt. Weitere Proben stellten zur Verfügung: Dr. B. VON BODUNGEN: Kalkalgen und Mollusken von Bermuda, Prof. Dr. G. F. LUTZE: Großforaminiferen aus dem Persischen Golf, Dr. A. LOGAN: Brachiopoden von Bermuda, Prof. Dr. E. SUESS: Sedimentproben aus dem Ostpazifik. Unveröffentlichte Umweltdaten zur Interpretation der Isotopenwerte erhielt ich von Dr. B. VON BODUNGEN für Bermuda.

Bei den oben genannten Kollegen sowie bei Dr. E. ERLLENKEUSER, Prof. Dr. O. FRANZLE, Prof. Dr. P. FRITZ, Prof. Dr. G. F. LUTZE, Dipl. Geol. J. PÄTZOLD, Dr. C. SAMTLEBEN, Prof. Dr. M. SARNTHEIN, Prof. Dr. H. D. SCHULZ und Prof. Dr. H. WILLKOMM möchte ich mich für die vielen Diskussionen und kritischen Bemerkungen zum Manuskript herzlich bedanken.

Die eigenen Isotopen-Analysen wurden während eines einjährigen Aufenthaltes am Scripps Institution of Oceanography in La Jolla, Kalifornien, durchgeführt. Für die Benutzung des dortigen Massenspektrometers und die Einführung in die Arbeit mit stabilen Isotopen danke ich Prof. Dr. W. H. BERGER und Dr. J. S. KILLINGLEY.

Besonderer Dank gilt auch Frau C. SCHMIDTMANN, Frau M. STAHLBERG und Herrn N. FILLA für umfangreiche technische Hilfen bei Laborarbeiten und der Reinschrift des vorliegenden Textes.

Finanziell wurde diese Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen der SFB 95-Förderung, durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst und die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch USA-Stipendien unterstützt. (Publikation Nr. 995 der Bermuda Biological Station.)

6. Schriftenverzeichnis

- ARTHUR, M. A., WILLIAMS, D. F. & JONES, D. S. (1983): Seasonal temperature-salinity changes and thermocline development in the mid-Atlantic Bight as recorded by the isotopic composition of Bivalves. – *Geology*, **11**: 655–659.
- BANDEL, K. (1981): Struktur der Molluskenschale im Hinblick auf ihre Funktion. – In: Paläontologische Kursbücher, **1**: REIF, W.-E. (Hrsg.): Funktionsmorphologie: 25–47; München (Paläontol. Ges., Selbstverl.).

- & HOEFS, J. (1975): Die Isotopenzusammensetzung von Molluskenschalen am Beispiel der Gastropoden. — N. Jb. Geol. Paläontol., Mh., 1975, **1**: 1–11; Stuttgart.
- & —: Paläont. Inst. Erlangen und Geochem. Inst. Göttingen, FRG (unveröffentl. Daten).
- BANNER, F. T. & WILLIAMS, E. (1973): Test structure, organic skeleton and extrathalamous cytoplasm of *Ammonia* Brünnich. — J. foram. Res., **3**: 49–69.
- BARNES, J. A. & BODUNGEN, B. von (Eds.) (1978): The Bermuda environment, **II**: — Spec. Publ. Bermuda biol. Station, **17**: 190 pp.; St. George's West, Bermuda.
- BARNES, D. J. & TAYLOR, D. L. (1973): In situ studies of calcification and photosynthetic carbon fixation in the coral *Montastrea annularis*. — Helgoländer Wiss. Meeresunters., **24**: 284–291.
- BÉ, A. W. H. & DUPLESSY, J. C. (1976): Subtropical convergence fluctuations and Quaternary climates in middle latitudes of the Indian Ocean. — Science, **194**: 419–422; Washington.
- & LOTT, L. (1964): Shell growth and structure of planktonic Foraminifera. — Science, **145**: 823–824; Washington.
- MCINTYRE, A. & BREGER, D. L. (1966): The shell microstructure of a planktonic foraminifera, *Globorotalia menardii* (d'ORBIGNY). — Eclogae geol. Helv., **59**: 885–896; Basel.
- BEHRENS, E. W. (1968): Cyclic and current structures in a serpulid reef. — Contr. Mar. Sci., **13**: 21–27.
- BELANGER, P. E., CURRY, W. B. & MATTHEWS, R. K. (1981): Core-top evaluation of benthic foraminiferal isotopic ratios for paleo-oceanographic interpretations. — Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., **33**: 205–220.
- BERGER, W. H. (1971): Sedimentation of planktonic Foraminifera. — Mar. Geol., **11**: 325–358.
- (1976): Biogenous deep sea sediments: production, preservation and interpretation. — In: RILEY, J. P. & CHESTER, R. (Eds.): Chemical Oceanography, **5**, 2nd Ed.: 265–388; London. (Academic Press).
- (1979): Stable isotopes in foraminifera. — In: LIPPS, J. E. et al. (Eds.): Foraminiferal ecology and paleoecology: 156–198, SEPM Short Course, **6**: Houston, Texas.
- , BÉ, A. W. H. & VINCENT, E. (Eds.) (1981): Oxygen and carbon isotopes in foraminifera. — Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoec., Spec. Issue, **33**: 1–277.
- , FÜCHTBAUER, H., HOLLAND, H. D., HOLSER, W. T., JENKINS, W. J., KULKE, H. G., LASAGA, A. C., SARNTHEIN, M., SEILACHER, A., VALETON, I., WALLISER, O. H. & WEFER, G. (1984): Short-term changes affecting atmosphere, oceans, and sediments in the Phanerozoic. — In: HOLLAND, H. D. & TRENDALL, A. F. (Eds.) (1984): Patterns of Change in Earth Evolution. — Dahlem-Konferenzen; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (Springer).
- & GARDNER, J. V. (1975): On the determination of Pleistocene temperatures from planktonic foraminifera. — J. foram. Res., **5**: 102–113.
- & KILLINGLEY, J. S. (1977): Glacial-Holocene transition in deep-sea carbonates: selective dissolution and the stable isotope signal. — Science, **197**: 563–566; Washington.
- , — & VINCENT, E. (1978): Stable isotopes in deep-sea carbonates: Box Core ERDC-92, west equatorial Pacific. — Oceanologica Acta, **1**: 203–216.

- BIGELEISEN, J. (1965): Chemistry of isotopes, **147**: 463–471.
- BLACKMOND, P. D. & TODD, R. (1959): Mineralogy of some foraminifera as related to their classification and ecology. – *J. Paleontology*, **33**: 1–15.
- BODUNGEN, B. von: Inst. für Meerskunde, Kiel, FRG (pers. Mitteilung).
- , JICKELLS, T. D., SMITH, S. R., WARD, J. A. D. & HILLIER, G. B. (1982): The Bermuda Marine Environment, **III**. – Spec. Publ. Bermuda biol. Station, **18**: 123 pp.; St. George's West, Bermuda.
- BOROWITZKA, M. A., LARKUM, A. W. D. & NICKOLDS, C. E. (1974): A scanning electron microscope study of the structure and organisation of the calcium carbonate deposits of algae. – *Phycologia*, **13**: 195–203.
- BOTTINGA, Y. (1969): Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. – *Earth planet. Sci. Letters*, **5**: 301–307 Amsterdam.
- BOURGET, E. (1980): Barnacle shell growth and its relationship to environmental factors. – In: RHOADS, D. C. & LUTZ, R. A. (Eds.): *Skeletal growth of aquatic organisms*: 469–491; New York (Plenum Press).
- BRETTSCHEIDER, G., GRASSHOFF, K., KOSKE, P. H. & TREPKA, L. VON (1970): Physikalische und chemische Daten nach Beobachtungen des Forschungsschiffes „Meteor“ im Persischen Golf 1965. – „Meteor“ Forsch.-Ergebn., **A, 8**: 43–90.
- BROECKER, W. S. & OVERSBY, V. M. (1971): *Chemical equilibria in the earth*. – New York (Mc Graw Hill).
- BROWNELL, W. N. (1977): Reproduction, laboratory culture, and growth of *Strombus gigas*, *S. costatus* and *S. pugilus* in Los Roques, Venezuela. – *Bull. Mar. Sci.*, **27, 4**: 668–680.
- BUCHARDT, B. (1978): Oxygen isotope palaeotemperatures from the Tertiary Period in the North Sea area. – *Nature*, **275**: 121–123; London.
- & HANSEN, H. J. (1977): Oxygen isotope fractionation and algal symbiosis in benthic foraminifera from the Gulf of Elat, Israel. – *Bull. geol. Soc. Denmark*, **26**: 185–194.
- CARTER, J. G. (1980): Environmental and biological controls of bivalve shell mineralogy and microstructure. – In: RHOADS, D. C. & LUTZ, R. A. (Eds.): *Skeletal growth of aquatic organisms*: 69–113; New York (Plenum Press).
- COCHRAN, J. K., RYE, D. M. & LANDMAN, N. H. (1981): Growth rate and habitat of *Nautilus pompilius* inferred from radioactive and stable isotope studies. – *Paleobiology*, **7**: 469–480.
- COPLEN, T. B., KENDALL, C. & HOPPLE, J. (1983): Comparison of stable isotope reference samples. – *Nature*, **302**: 236–238; London.
- COVEY, C. C. & SCHNEIDER, S. H. (1982): Isotopic composition of snow calculated from the trajectories of air parcels in storms. – In: BERGER, A. & IMBRIE, J. (Eds.): *Milankowitch and Climate, Abstract-Volume*, Lamont-Doherty Geol. Obs.; Palisades, N. Y., USA.
- CRAIG, H. (1953): The geochemistry of the stable carbon isotopes. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **3**: 53–92; Oxford, London.
- (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **12**: 133–149; Oxford, London.

- (1961): Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. — *Science*, **133**: 1833–1834; Washington.
- (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. — In: TONGIORGI, E. (Ed.): *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Spoleto: 161–182; Pisa (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare).
- & GORDON, L. I. (1965): Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. — In: TONGIORGI, E. (Ed.): *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Spoleto: 9–130; Pisa (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare).
- CUMMINGS, C. E. & McCARTY, H. B. (1982): Stable carbon isotope ratios in *Astrangia danae*: evidence for algal modification of carbon pools used in calcification. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **46**: 1125–1129; Oxford, London.
- DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. — *Tellus*, **16**: 436–468; Stockholm.
- DEGENS, E. T., BEHRENDT, M., GOTTHARDT, B. & REPPMANN, E. (1968): Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton — II: Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. — *Deep-Sea Res.*, **15**: 11–20.
- , DEUSER, W. G. & HAEDRICH, R. L. (1969): Molecular structure and composition of fish otoliths. — *Mar. Biol.*, **2**: 105–113.
- DEUSER, W. G. & DEGENS, E. T. (1967): Carbon isotope fractionation in the system CO₂ (gas) — CO₂ (aq.) — HCO₃⁻ (aq.). — *Nature*, **215**: 1033; London.
- & — (1969): O¹⁸/O¹⁶ and C¹³/C¹² ratios of fossils from the hot-brine deep area of the central Red Sea. — In: DEGENS, E. T. & ROSS, D. A. (Eds.): *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*: 336–347; New York (Springer).
- DEVEREUX, I. (1967): Temperature measurements from oxygen isotope ratios of fish otoliths. — *Science*, **155**: 1684–1685; Washington.
- DODGE, R. E. & VAISNYS, J. R. (1980): Skeletal growth chronologies of recent and fossil corals. — In: RHOADS, D. C. & LUTZ, R. A. (Eds.): *Skeletal growth of aquatic organisms*: 493–517; New York (Plenum Press).
- DONK, J. VAN (1970): The oxygen isotope record in deep-sea sediments. — Ph. D. Diss., Columbia-Univ.: 228 p.; New York.
- DUDLEY, W. C. (1976): Paleooceanographic application of calcareous nannoplankton grown in culture. — Ph. D. Diss. Univ. of Hawaii.
- & GOODNEY, D. E. (1979): Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture. — *Deep-Sea Res.*, **26A**: 495–503.
- DUNBAR, R. B. (1981): Sedimentation and the history of upwelling and climate in high fertility areas of the Northeastern Pacific Ocean. — Ph. D. Diss. Univ. of California: 226 p.; San Diego.
- & WEFER, G.: Stable isotopic fractionation in benthic foraminifera from the Peruvian continental margin. — *Mar. Geol.*, **59**. — [Im Druck]
- & WELLINGTON, G. M. (1981): Stable isotopes in a branching coral: a high resolution record of seasonal temperature variation. — *Nature*, **293**: 453–455; London.

- DUPLESSY, J.-C. (1970): Note préliminaire sur les variations de la composition isotopique des eaux superficielles de l'Océan Indien: la relation ^{18}O -salinité. — C. R. Acad. Sci., Paris **271**: 1075–1078; Paris.
- (1978): Isotope studies. — In: GRIBBIN, J. (Ed.): Climatic Change: 46–67; Cambridge University Press.
- , CHENOUDARD, L. & VILLA, F. (1975): Weyl's theory of glaciation supported by isotopic study of Norwegian Core K 11. — Science, **188**: 1208–1209; Washington.
- , LALOU, C. & VINOT, A. C. (1970): Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed. — Science, **168**: 250–251; Washington.
- EICHLER, R. & RISTEDT, H. (1966 a): Isotopic evidence on the early life history of *Nautilus pompilius* (LINNÉ). — Science, **153**: 734–736 Washington.
- & RISTEDT, H. (1966 b): Untersuchungen zur Frühontogenie von *Nautilus pompilius* (LINNÉ). — Paläont. Z., **40**: 173–191.
- EMERY, K. O. (1956): Sediments and water of Persian Gulf. — Bull. amer. Assoc. Petrol. Geol. **40**: 2354–2383; Tulsa.
- EMILIANI, C. (1954): Depth habitats of some species of pelagic foraminifera as indicated by oxygen isotope ratios. — Amer. J. Sci., **252**: 149–158; New Haven, Conn.
- (1955): Pleistocene temperatures. — J. Geol., **63**: 538–578.
- (1966): Paleotemperature analysis of Caribbean cores P 6304-8 and P 6304-9 and a generalized temperature curve for the past 425,000 years. — J. Geol., **74**: 109–126.
- (1971): Depth habitats of growth stages of pelagic foraminifera. — Science, **173**: 1122–1124; Washington.
- , HUDSON, H. J., SHINN, E. A. & GEORGE, R. J. (1978): Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. — Science, **202**: 627–629; Washington.
- EMRICH, K., EHHALT, D. H. & VOGEL, J. C. (1970): Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. — Earth planet. Sci. Lett., **8**: 363–371; Amsterdam.
- EPSTEIN, S.: A revised oxygen isotope paleotemperature scale. — [Manuskript zur Publikation eingereicht, zitiert in WOODRUFF et al. (1980).]
- , BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H. A. & UREY, H. C. (1951): Carbonate-water isotopic temperature scale. — Bull., geol. Soc. Amer., **62**: 417–426.
- , —, — (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. — Bull., geol. Soc. Amer. **64**: 1315–1325.
- & LOWENSTAM, H. A. (1953): Temperature-shell-growth relations of recent and interglacial Pleistocene shoalwater biota from Bermuda. — J. Geol., **61**: 424–438.
- & MAYEDA, T. K. (1953): Variations of the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratio in natural waters. — Geochim. cosmochim. Acta, **4**: 213–224; Oxford, London.
- EREZ, J. (1977): Influence of symbiotic algae on the stable isotope composition of hermatypic corals: a radioactive tracer approach. — Proc. 3rd int. Coral Reef-Symp., Miami, **2**: 563–569.

- (1978a): The influence of differential production and dissolution on the stable isotope composition of planktonic foraminifera. – Ph. D. Thes. Massachusetts Inst. Technol./ Woods Hole Oceanogr. Inst. (WHOI-79-54): 119 p.
- (1978b): Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. – *Nature*, **273**: 199–202; London.
- & LUZ, B. (1982): Temperature control of oxygen-isotope fractionation of cultured planktonic foraminifera. – *Nature*, **297**: 220–222; London.
- ERLENKEUSER, H. (1976): ^{14}C and ^{13}C isotope concentration in modern marine mussels from sedimentary habitats. – *Naturwissenschaften*, **63**: 338.
- & WEFER, G. (1981): Seasonal growth of bivalves from Bermuda recorded in their 0–18 profiles. – *Proc. 4th int. Coral Reef Symp.*, Manila **2**: 643:648.
- FAIRBANKS, R. G.: Lamont Doherty, Geol. Obs., Palisades, N. Y., USA (pers. Mitteilung).
- & DODGE, R. E. (1979): Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **43**: 1009–1020; Oxford, London.
- FAURE, G. (1977): *Principles of Isotope Geology*. – 464 p.; New York (Wiley).
- FLAJS, G. (1977): Die Ultrastrukturen des Kalkalgenskeletts. – *Palaeontographica*, Abt. B., **160**: 69–128.
- FORESTER, R. M., SANDBERG, P. A. & ANDERSON, T. F. (1973): Isotopic variability of Cheilostome Bryozoan skeletons. – In: LARWOOD, G. P. (Ed.): *Living and fossil Bryozoa*: 79–94; London, New York (Academic Press).
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J. R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. – In: FLEISCHER, M. (Ed.): *Data of Geochemistry*, 6th ed. Prof. Pap. U.S. geol. Surv., 440 KK.
- FRITZ, P. & FONTES, J. CH. (1980): *Handbook of environmental isotope geochemistry*, **1**. The terrestrial environment. – 545 S., Amsterdam (Elsevier).
- & POPLAWSKI, S. (1974): ^{18}O and ^{13}C in the shells of freshwater molluscs and their environments. – *Earth planet. Sci. Lett.*, **24**: 91–98; Amsterdam.
- FÜTTERER, D. (1977): Die Feinfraktion (Silt) in marinen Sedimenten des ariden Klimabereichs: Quantitative Analysenmethoden, Herkunft und Verbreitung. – Habilitationsschrift, Universität Kiel: 246 S.
- GANSSEN, G. (1981): Isotopic analysis of foraminifera shells: Interference from chemical treatment. – *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **3**: 271–276.
- (1983): Dokumentation von Küstenauftrieb anhand stabiler Isotope in rezenten Foraminiferen vor Nordwest-Afrika. – „Meteor“-Forsch.-Ergebn. Reihe B.
- & SARNTHEIN, M. (1983): Stable isotope composition of foraminifera: The surface and bottom water record of coastal upwelling. – In: SUESS, E. & THIEDE, J. (Eds.): *Coastal upwelling. Its sediment record*, **I**; Plenum Press.
- GLYNN, P. W. (1970): In the ecology of the Caribbean chitons. *A Canthopleura granulata Gmelin and Chiton tuberculatus LINNÉ*: Density, mortality, feeding, reproduction, and growth. – *Smithon. Contrib. Zool.* **66**: 1–21.

- GOODNEY, D. E. (1977): Non-equilibrium fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen during precipitation of calcium carbonate by marine phytoplankton. – Ph. D. Diss. Univ. of Hawaii: 146 p.
- , MARGOLIS, S. V., DUDLEY, W. C., KROOPNICK, P. & WILLIAMS, D. F. (1980): Oxygen and carbon isotopes of recent calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. – *Mar. Micropaleontology*, **5**: 31–42.
- GOREAU, T. J. (1977): Coral skeletal chemistry: physiological and environmental reputation of stable isotopes and trace metals in *Montastrea annularis*. – *Proc. roy. Soc. London B.*, **196**: 291–315; London.
- GRAHAM, D. W., CORLISS, B. H., BENDER, M. L. & KEIGWIN, L. D. Jr. (1981): Carbon and oxygen isotopic disequilibria of recent deep-sea benthic foraminifera. – *Mar. Micropaleontology*, **6**: 483–497.
- GROSS, G. (1964): Variations in the O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda Islands. – *J. Geol.*, **72**: 170–194.
- & TRACY, J. I. (1966): Oxygen and carbon isotopic composition of limestones and dolomites, Bikini and Eniwetok Atolls. – *Science*, **151**: 1082–1084; Washington.
- GROSSMAN, E. L. (1982): Stable isotopes in live benthic foraminifera from the southern California borderland. – Ph. D. Thes. Univ. of Southern California: 164 p.
- HEMPEL, G. & WEFER, G. (1982): Harrington Sound – Systemstudien an einer subtropischen Lagune. – *Naturw. Rdsch.*, **35**: 198–203.
- HOEFS, J. (1980): Stable isotope geochemistry. – In: *Minerals and rocks*, **9**: 208 p.; Berlin (Springer).
- & SARNTHEIN, M. (1971): $^{18}O/^{16}O$ ratios and related temperatures of Recent pteropod shells (*Cavolina longirostris* LESUEUR) from the Persian Gulf. – *Mar. Geol.*, **10**: M 11–M 16.
- HOLMES, C. W. (1983): $\delta^{18}O$ variations on the *Halimeda* of Virgin Islands sands: evidence of cool water in the northeast Caribbean Late Holocene. – *J. sediment. Petrology*, **53**: 429–438.
- HOLSER, W. T. (1984): Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during Phanerozoic time. – In: HOLLAND, H. D. & TRENDALL, A. F. (Eds.): *Patterns of Change in Earth Evolution*. – Dahlem-Konferenzen; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (Springer).
- HORIBE, Y. & OBA, T. (1972): Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems. – *Fossils* **23/24**: 69–79.
- HOUBRICK, R. S. (1974): Studies on the reproductive biology of the genus *Cerithium* (Gastropoda, Prosobranchia) in the western Atlantic. – *Bull. Mar. Sci.*, **23**: 875–904.
- HUDSON, J. D. (1977): Stable isotopes and limestone lithification. – *J. geol. Soc. London* **133**: 637–660; London.
- JOHNSON, J. H. (1961): Lime-building algae and algal limestones. – 297 p.; Boulder (Johnson).
- JORDAN, R. & STAHL, W. (1970): Isotopische Paläotemperatur-Bestimmungen an jurassischen Ammoniten und grundsätzliche Voraussetzung für diese Methode. – *Geol. Jb.*, **89**: 33–62; Hannover.

- KAHN, M. I. (1979): Non-equilibrium oxygen and carbon isotopic fractionation in tests of living planktonic foraminifera. – *Oceanologica Acta*, **2**: 195–208.
- KEITH, M. L. & WEBER, J. N. (1965 a): Systematic relationships between carbon and oxygen isotopes in carbonates deposited by modern corals and algae. – *Science*, **150**: 498–501; Washington.
- & WEBER, J. N. (1965 b): Vital effects on the carbonate isotopic composition of reef communities. – In: TONGIORGI, E. (Ed.): *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Spoleto: 267–283; Pisa (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare). – [Publiziert 1970]
- & PARKER, R. H. (1965): Local variation of ^{13}C and ^{18}O content of mollusk shells and the relatively minor temperature effect in marginal marine environments. – *Mar. Geol.*, **3**: 115–129.
- , ANDERSON, G. M. & EICHLER, E. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **28**: 1757–1786; Oxford, London.
- KILLINGLEY, J. S.: Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, USA (pers. Mitteilung).
- (1980): Migrations of California gray whales tracked by oxygen-18 variations in their epizoic barnacles. – *Science*, **207**: 759–760; Washington.
- & BERGER, W. H. (1979): Stable isotopes in a mollusk shell: detection of upwelling events. – *Science*, **205**: 186–188; Washington.
- , —, MACDONALD, K. C. & NEWMAN, W. A. (1980): $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ variations in deep-sea carbonate shells from the Rise hydrothermal field. – *Nature*, **288**: 218–221; London.
- & LUTCAVAGE, M. (1982): Loggerhead turtle movements reconstructed from ^{18}O and ^{13}C profiles from commensal barnacle shells. – *Estuarine Coast and Shelf Science*.
- & NEWMAN, W. A. (1982): ^{18}O fractionation in barnacle calcite: a barnacle paleotemperature equation. – *J. Mar. Res.*, **40**: 893–901.
- KROOPNICK, O., DEUSER, W. G. & CRAIG, H. (1970): Carbon 13 measurements on dissolved inorganic carbon at the North Pacific (1969) GEOSECS station. – *J. geophys. Res.*, **75**: 7668–7671.
- , MARGOLIS, S. V. & WONG, C. S. (1977): $\delta^{13}\text{C}$ variations in marine carbonate sediments as indicators of the CO_2 balance between the atmosphere and oceans. – In: ANDERSEN, N. R. & MALAHOFF, A. (Eds.): *The Fate of Fossil Fuel CO_2 in the Oceans*: 295–321; New York (Plenum Press).
- , WEISS, R. F. & CRAIG, H. (1972): Total CO_2 , ^{13}C , and dissolved oxygen- ^{18}O at Geosecs II in the North Atlantic. – *Earth planet. Sci. Lett.*, **16**: 103–110; Amsterdam.
- LAND, L. S., LANG, J. C. & BARNES, D. J. (1975): Extension rate: a primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. – *Mar. Biol.*, **33**: 221–233.
- , — & — (1977): On the stable carbon and oxygen isotopic composition of some shallow water, ahermatypic, scleractinian coral skeletons. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **41**: 169–172; London, Oxford.
- LEE, J. J. & BOCK, W. D. (1976): The importance of feeding in two species of soritid foraminifera with algae symbionts. – *Bull. Mar. Sci.*, **26**: 530–537.

- , McENERY, M. E., KAHN, E. G. & SCHUSTER, F. E. (1979): Symbiosis and the evolution of larger foraminifera. — *J. foram. Res.*, **25**: 118–140.
- LEHMANN, R. (1961): Strukturanalyse einiger Gattungen der Subfamilie Orbitolitinae. — *Eclogae geol. Helv.*, **54**: 597–667; Basel.
- LLOYD, M. R. (1964): Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. — *J. Geol.*, **72**: 84–111.
- LOGAN, A. (1975): Ecological observations on the Recent articulate brachiopod *Argyrotheca bermudana* DALL from the Bermuda platform. — *Bull. Mar. Sci.*, **25**: 186–204.
- LOWENSTAM, H. A. (1961): Mineralogy, O-18/O-16 ratios and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. — *J. Geol.*, **69**: 241–260.
- & EPSTEIN, S. (1954): Paleotemperatures of the post-Aptian Cretaceous as determined by the oxygen isotope method. — *J. Geol.*, **62**: 207–248.
- & — (1957): On the origin of sedimentary aragonite needles of the great Bahama Bank. — *J. Geol.*, **65**: 364–375.
- LUTZE G. F.: Geol.-Paläont. Inst., Kiel, FRG (pers. Mitteilung).
- (1964): Zum Färben rezenter Foraminiferen. — *Meyniana*, **14**: 43–47.
- , GRABERT, B. & SEIBOLD, E. (1971): Lebendbeobachtungen an Groß-Foraminiferen (Heterostegina) aus dem Persischen Golf. — „Meteor“ Forsch.-Ergebn., **C 6**: 21–40.
- & WEFER, G. (1980): Habitat and asexual reproduction of *Cyclorbiculina compressa* (ORBIGNY), Soritidae. — *J. foram. Res.*, **10**, **4**: 251–260.
- MARGARITZ, M. & HELLER, J. (1980): A desert migration indicator — oxygen isotopic composition of land snail shells. — *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **32**: 153–162.
- , — & VOLOKITA, M. (1981): Land-air boundary environment as recorded by the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in the shells of land snails. — *Earth planet. Sci. Lett.*, **52**: 101–106; Amsterdam.
- MARGOLIS, S. V., KROOPNICK, P., GOODNEY, D. E., DUDLEY, M. C. & MAHONEY, M. E. (1975): Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. — *Science*, **189**: 555–557; Washington.
- MASON, J. (1957): The age and growth of the scallop *Pecten maximus* (L.) in Manx waters. — *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, **36**: 473–492.
- MCCREA, J. M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. — *J. Chem. Physics.*, **18**: 849–857.
- MIKKELSEN, N., ERLKENKEUSER, H., KILLINGLEY, J. S. & BERGER, W. H. (1982): Norwegian corals: Radiocarbon and stable isotopes in *Lophelia pertusa*. — *Boreas*, **11**: 163–171.
- MILLIMAN, J. D. (1972): Atlantic Continental Shelf and Slope of the United States. Petrology of the sand fraction of sediments, Northern New Jersey to Southern Florida. — In: Prof. Pap. U.S. geol. Surv., **529-J**: J1–J40.
- (1974): *Marine Carbonates*. — 375 p.; Berlin (Springer).
- MOOK, W. G. (1971): Paleotemperatures and chlorinities from stable carbon and oxygen isotopes in shell carbonate. — *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **9**: 245–263.

- , BOMMERSON, J. C. & STAVERMAN, W. H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. — *Earth planet. Sci. Lett.*, **22**: 169–176; Amsterdam.
- & VOGEL, J. C. (1968): Isotopic equilibrium between shells and their environment. — *Science*, **159**: 874–875; Washington.
- MORRIS, B., BARNES, J., BROWN, F. & MARKHAM, J. (1977): The Bermuda Marine Environment. — *Spec. Publ. Bermuda biol. Station*, **15**; St. George's West, Bermuda.
- MULCAHY, S. A., KILLINGLEY, J. S., PHLEGER, C. F. & BERGER, W. H. (1979): Isotopic composition of otoliths from a benthopelagic fish, *Coryphaenoides acrolepis*, Macrorridae: Gadiformis. — *Oceanol. Acta*, **2**: 423–427.
- NAYDIN, D. P., TERS, R. V. & CHUPALSHIN, M. A. (1956): Determination of climate conditions of some regions of the USSR during the Upper Cretaceous period by the method of isotopic paleothermometry. — *Geochemistry*, **8**: 752–764.
- NEUMANN, A. C. (1965): Processes of recent carbonate sedimentation in Harrington Sound, Bermuda. — *Bull. Mar. Sci.*, **15**: 987–1035.
- NOZAKI, Y., RYE, D. M., TUREKIAN, K. K. & DODGE, R. E. (1978): A 200 year record of carbon-13 and carbon-14 variations in a Bermuda coral. — *Geophys. Res. Lett.*, **5**, **10**: 825–828.
- O'NEIL, J. R., CLAYTON, R. N. & MAYEDA, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. — *J. Chem. Phys.*, **31**: 5547–5558.
- PÄTZOLD, J.: Geol.-Paläont. Inst., Kiel, FRG (pers. Mitteilung).
- Growth rhythms recorded in stable isotopes and density bands in the reef coral *Porites lobata* (Cebu, Philippines). — [In press]
- PANNELLA, G. (1980): Growth patterns in fish sagittae. — In: RHOADS, D. C. & LUTZ, R. A. (Eds.): *Skeletal growth of aquatic organisms*: 519–560; New York (Plenum Press).
- & MACCLINTOCK, C. (1968): Biological and environmental rhythms reflected in molluscan shell growth. — *J. Paleontol. Mem.*, **42**: 64–80.
- PARK, R. & EPSTEIN, S. (1960): Carbon isotope fractionation during photosynthesis. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **21**: 110–126; Oxford, London.
- ROSS, C. A. (1972): Biology and ecology of *Marginopora vertebralis* (Foraminiferida), Great Barrier Reef. — *J. Protozool.*, **19**: 181–192.
- (1974): Evolutionary ecological significance of large calcareous Foraminiferida (Protozoa), Great Barrier Reef. — *Proc. 2nd int. Coral Reef Sympos.*, Brisbane, **1**: 327–333.
- & ROSS, J. R. P. (1978): Adaptive evolution in the soritids *Marginopora* and *Amphisorus* (Foraminiferida). — *Scanning Electron Microscopy, 1978*, **II**: 53–60, AMF O'Hare, SEM, Inc.
- RUBINSON, M. & CLAYTON, R. N. (1969): Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **33**: 997–1002; Oxford, London.
- RYE, D. M. & SOMMER, M. A. II (1981): Reconstructing paleotemperature and paleosalinity regimes with oxygen isotopes. — In: RHOADS, D. & LUTZ, R. A. (Eds.): *Skeletal growth of aquatic organisms*: 169–202; New York (Plenum Press).

- SALTZMAN, E. S. & BARRON, E. J. (1982): Deep circulation in the late Cretaceous: Oxygen isotope paleotemperatures from *Inoceramus* remains in D.S.D.P. core. – *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoec.*, **40**: 167–181.
- SARNTHEIN, M. (1971): Oberflächensedimente im Persischen Golf und Golf von Oman. II. Quantitative Komponentenanalyse der Grobfraction. – „Meteor“ Forsch.-Ergebn., **C 5**: 1–113.
- SASTRY, A. N. (1979): Paleocypoda (excluding Ostreidae). – In: GIESE, A. C. & PEARSE, J. S. (Eds.): Reproduction of marine invertebrates, **V**: Molluscs: Paleocypoda and lesser classes: 113–292; New York (Academic Press).
- SAVIN, S. M. & DOUGLAS, R. G. (1973): Stable isotope and magnesium geochemistry of Recent planktonic foraminifera from the South Pacific. – *Bull., geol. Soc. Amer.*, **84**: 2327–2342.
- SCHROEDER, E. & STOMMEL, H. (1969): How representative is the series of *Panulirus* stations of monthly mean conditions off Bermuda? – *Progr. Oceanogr.*, **5**: 31–40.
- SCHWEIMANN, M. (1979): Die Verteilung von Gastropoden und Bivalviern (Mollusca) im Harrington Sound, Bermuda. – Diplomarbeit Univ. Kiel: 75 S.
- SHACKLETON, N. J. (1967): The measurement of paleotemperatures in the Quaternary era. – Ph. D. Thesis, University of Cambridge.
- SHACKLETON, N. (1974): Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial. – *Centre nat. Recherche Sci. Colloques Internat.*, **219**: 203–209.
- & OPDYKE, N. D. (1973): Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28–238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 year and 10^6 year scale. – *Quaternary Res.*, **3**: 39–55.
- SIEGENTHALER, U. (1979): Stable hydrogen and oxygen isotopes in the water cycle. – In: JÄGER, E. & HUNZIKER, J. C. (Eds.): Lectures in isotope geology: 264–273; Berlin (Springer).
- SOMMER, M. A., II, & RYE, D. M. (1978): Oxygen and carbon isotope internal thermometry using benthic calcite and aragonite foraminifera pairs. – In: Short Papers of the Fourth International Conference, Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology: 408–410. U.S. geol. Surv. Open File Rep., **78–701**.
- SPAETH, C. (1975): Zur Frage der Schwimmverhältnisse der Belemniten in Abhängigkeit vom Primärgefüge der Hartteile. – *Paläont. Z.*, **49**: 321–331.
- STAHL, W. & JORDAN, R. (1969): General considerations on isotopic paleotemperature determinations and analysis on Jurassic ammonites. – *Earth planet. Sci. Lett.*, **6**: 173–178; Amsterdam.
- STEVENS, K. F. & VELLA, P. (1981): Palaeoclimatic interpretation of stable isotope ratios in molluscan fossils from middle Pleistocene marine strata, Wanganui, New Zealand. – *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **34**: 257–265.
- STREETER, S. S. & SHACKLETON, N. J. (1979): Paleocirculation of the deep North Atlantic: 150,000 – year record of benthic foraminifera and oxygen – 18. – *Science*, **203**: 168–171; Washington.

- STUIVER, M. (1970): Oxygen and carbon isotope ratios of freshwater carbonates as climatic indicators. – *J. geophys. Res.*, **75**: 5247–5257.
- SWART, P. (1983): Carbon and oxygen fractionation in Scleractinian corals: a review. – *Earth-Science Reviews*, **19**: 51–80.
- & COLEMAN, M. L. (1980): Isotopic data for scleractinian corals explain their palaeotemperature uncertainties. – *Nature*, **283**: 557–559; London.
- TARUTANI, T., CLAYTON, R. N. & MAYEDA, T. K. (1969): The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **33**: 987–996; Oxford, London.
- TAYLOR, B. E. & WARD, P. D. (1983): Stable isotopic studies of *Nautilus macromphalus* Sowerby (New Caledonia) and *Nautilus pomilius* Linné (Fiji). – *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **41**: 1–16.
- THIERSTEIN, H.: Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Ca, USA (pers. Mitteilung).
- TOURTELOT, H. A. & RYE, R. O. (1969): Distribution of oxygen and carbon isotopes in fossils of late Cretaceous age, Western Interior Region of North America. – *Bull. geol. Soc. Amer.*, **80**: 1903–1922.
- TUCKER, ABBOTT, R. (1974): *American seashells*. – 663 p.; New York (van Nostrand Reinhold).
- UREY, H. C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. – *J. chem. Soc.*: 562–581.
- , LOWENSTAM, H. A., EPSTEIN, S. & MCKINNEY, C. R. (1951): Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. – *Bull. geol. Soc. Amer.*, **62**: 399–416.
- VERGNAUD-GRAZZINI, C. (1976): Non-equilibrium isotopic compositions of shells of planktonic foraminifera in the Mediterranean Sea. – *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **20**: 263–276.
- VERMEIJ, G. J. (1980): Gastropod shell growth rate, allometry, and adult size: environmental implications. – In: RHOADS, D. C. & LUTZ, R. A. (Eds.): *Skeletal growth of aquatic organisms*: 379–394; New York (Plenum Press).
- VINCENT, E. & BERGER, W. H. (1982): Planktonic foraminifera and their use in paleoceanography. – In: EMILIANI, C. (Ed.): *The Sea*, **7**: 1025–1119; New York (Wiley).
- , KILLINGLEY, J. S. & BERGER, W. H. (1981): Stable isotope composition of benthic foraminifera from the equatorial Pacific. – *Nature*, **289**: 639–643; London.
- VINOT-BERTOUILLE, A.-C. & DUPLESSY, J. C. (1973): Individual isotopic fractionation of carbon and oxygen in benthic foraminifera. – *Earth planet. Sci. Lett.*, **18**: 247–252; Amsterdam.
- VOGEL, J. C. (1961): Isotope separation factors of carbon in the equilibrium system CO_2 - HCO_3 - CO_3 . In: *Summer course on Nuclear Geology Varenna 1960*; Pisa.
- WALTON, W. R. (1952): Techniques for recognition of living Foraminifera. – *Contr. Cushman Fnd. foram. Res.*, **3**, **2**: 56–60.
- WEBER, J. N. (1968): Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates – the Asterozoidea, Ophiurozoidea and Crinozoidea. – *Geochim. cosmochim. Acta*, **32**: 33–70; Oxford, London.

- (1973): Deep-sea ahermatypic scleratinian corals: isotopic composition of the skeleton. — *Deep-Sea Res.*, **20**: 901–909.
- (1974): $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios as natural isotopic tracers elucidating calcification processes in reefbuilding and non-reef-building corals. — *Proc. 2nd int. Coral Reef Symp.*, Brisbane, **2**: 289–298.
- , DEINES, P., WEBER, P. H. & BAKER, P. A. (1976): Depth related changes in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of skeletal carbonate deposited by the Caribbean reef-frame building coral *Montastrea annularis*: further implications of a model for stable isotope fractionation by scleractinian corals. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **40**: 31–39.
- & RAUP, D. M. (1966): Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in marine calcareous organisms — the Echinoidea. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **30**: 681–736; Oxford, London.
- & — (1968): Comparison of $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ and $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ in the skeletal calcite of recent and fossil echinoids. — *J. Paleont.*, **42**: 37–50.
- & WOODHEAD, P. M. J. (1970): Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonates of reef-building corals. — *Chem. Geol.*, **6**: 93–117.
- & — (1971): Diurnal variations in the isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater from coral reef environments. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **35**: 891–902; Oxford, London.
- & — (1972): Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. — *J. geophys. Res.*, **77**: 463–473.
- WEFER, G. (1979): Der Karbonat-Kreislauf in einer subtropischen Lagune. — *Umschau in Wissenschaft und Technik*, **22**: 699–705.
- (1980): Carbonate production by algae *Halimeda*, *Penicillus* and *Padina*. — *Nature*, **285**: 323–324; London.
- & BERGER, W. H. (1980): Stable isotopes in benthic foraminifera: seasonal variation in large tropical species. — *Science*, **209**: 803–805; Washington.
- & — (1981): Stable isotope composition of benthic calcareous algae from Bermuda. — *J. sediment. Petrol.*, **51**: 459–465.
- , DUNBAR, R. B. & SUESS, E. (1983): Stable isotopes in foraminifera off Peru recording high fertility and changes in upwelling history. — In: THIEDE, J. & SUESS, E. (Eds.): *Coastal Upwelling: Its Sediment Record*, **II**: 295–308; New York (Plenum Press).
- & KILLINGLEY, J. S. (1980): Growth histories of strombid snails from Bermuda recorded in their O-18 and C-13 profiles. — *Mar. Biol.*, **60**: 129–135.
- & —: Carbon isotopes in organic matter from a benthic algae *Halimeda incrassata* (Bermuda): effects of light intensity. — [Manuskript]
- , — & LUTZE, G. F. (1981): Stable isotopes in Recent larger foraminifera. — *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **33**: 253–270.
- , SUESS, E., BALZER, W., LIEBEZEIT, G., MÜLLER, P. J., UNGERER, C. A. & ZENK, W. (1982): Differential fluxes of biogenic components from sediment trap deployment in circumpolar waters of the Drake Passage. — *Nature*, **299**: 145–147; London.

- WEIL, S. M., BUDDEMEIER, R. W., SMITH, S. V. & KROOPNICK, P. (1981): The stable isotopic composition of coral skeletons: control by environmental variables. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 1147–1153; London, Oxford.
- WENDT, I. (1968): Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system CO_2 -gas – CO_2 in solution and HCO_3^- – CO_2 in solution. – *Earth planet. Sci. Lett.*, **4**: 64–68; Amsterdam.
- WERNER, C. F. (1928): Studien über die Otolithen der Knochenfische. – *Z. Wiss. Zool.*, **131**: 502–587.
- WHELAN, T., SACKLETT, W. M. & BENEDICT, C. R. (1973): Enzymatic fractionation of carbon isotopes by phosphoenopyruvate carboxylase from C_4 plants. – *Plant. Physiol.*, **51**: 1051–1054.
- WILBUR, K. M., COLINVAUX, L. H. & WATABE, N. (1969): Electron microscope study of calcification in the alga *Halimeda* (order Siphonales). – *Phycol.*, **8**: 27–35.
- WILLIAMS, D. F., RÖTTGER, R., SCHMALJOHANN, R. & KEIGWIN, L. (1981): Oxygen and carbon isotopic fractionation and algal symbiosis in the benthic foraminifera *Heterostegina depressa*. – *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, **33**: 231–251.
- , ARTHUR, M. A., JONES, D. S. & HEALY-WILLIAMS, N. (1982): Seasonality and mean annual sea surface temperatures from isotopic and sclerochronological records. – *Nature*, **296**: 432–434; London.
- WOODRUFF, F., SAVIN, S. M. & DOUGLAS, R. G. (1980): Biological fractionation of oxygen and carbon isotopes by recent benthic foraminifera. – *Marine Micropaleontology*, **5**: 3–11.
- ZIMMERMAN, M. A., WILLIAMS, D. F. & RÖTTGER, R. (1983): Symbiont-influenced isotope disequilibrium in *Heterostegina depressa*. – *J. foram. Res.*, **13**: 115–121.

In der Reihe A des Geologischen Jahrbuchs sind bisher erschienen*):

- Heft 46: SCHWERD, K.: Über die Bausteinschichten der Allgäuer und östlichen Voralberger Faltenmolasse zwischen Lech und Bregenzer Ach. — S. 3–24, 3 Abb., 1978.
 BADER, K. & JERZ, H.: Die glaziale Übertiefung im Iller- und Alpseeal (Oberes Allgäu). — S. 25–45, 4 Abb., 1 Tab., 1978.
 HAÜSSLER, H. & BADER, K.: Präwürmzeitliche Ablagerungen bei Sonthofen im Allgäu. — S. 47–67, 5 Abb., 1978.
 KOHLER, E. E. & HAÜSSLER, H.: Zur Entstehung von Phosphorit- und Glaukonitvorkommen der Mittel- und Oberkreide im Helvetikum des Allgäus. — S. 69–91, 4 Abb., 6 Tab., 1 Taf., 1978. 46,20 DM
- Heft 47: SCHULZ, M.-G.: Morphometrisch-variationsstatistische Untersuchungen zur Phylogenie der Belemniten-Gattung *Belemnella* im Untermaastricht NW-Europas. — S. 3–157, 66 Abb., 7 Tab., 12 Taf., 1979. 68,— DM
- Heft 48: LOOK, E.-R., DRESCHHOFF, E., HENNIG, E.-W., MÜLLER, D. & SCHMIDT, U.: Das Archiv der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung. — Eine geowissenschaftliche Informationsstelle. — S. 3–311, 41 Abb., 9 Anl., 1979. 25,— DM
- Heft 49: HÖFLE, H.-CHR. & SCHLENKER, B.: Das Pleistozänprofil der Kreidegrube Hemmor bei Stade (Elbe-Weser-Dreieck). — S. 3–23, 10 Abb., 2 Tab., 1979.
 EHLERS, J.: Gefügekundliche und sediment-petrographische Untersuchungen im Pleistozän der Kreidegrube Hemmoor (Nordwest-Niedersachsen). — S. 27–37, 8 Abb., 1979. 23,— DM
- Heft 50: MEINE, K.-H.: Gestaltung, Reproduktion und Druck in der geowissenschaftlichen Kartographie. — S. 3–47, 10 Abb., 4 Tab., 12 Taf., 1984 36,40 DM
- Heft 51: CLAUSEN, C.-D., LEUTERITZ, K. & ZIEGLER, W.: Biostratigraphie und Lithofazies am Südrand der Elspe-Mulde (hohes Mittel- und tiefes Oberdevon; Sauerland, Rheinisches Schiefergebirge). — S. 3–37, 9 Abb., 7 Tab., 1 Taf., 1979.
 JORDAN, H. & KOCH, J.: Inkohlung der Unterkarbon- und Eifelschichten im Nordwestharz und ihre Ursachen. — S. 39–55, 5 Abb., 1 Tab., 1 Taf., 1979.
 LEPPER, J.: Zur Struktur des Solling-Gewölbes. — S. 57–77, 3 Abb., 3 Taf., 1979. 36,40 DM
- Heft 52: ROLL, A.: Versuch einer Volumenbilanz des Oberrheintalgrabens und seiner Schaltern. — S. 3–82, 38 Abb., 6 Tab., 1979. 31,60 DM
- Heft 53: PREUSS, H.: Die holozäne Entwicklung der Nordseeküste im Gebiet der östlichen Wesermarsch. — S. 3–84, 25 Abb., 5 Tab., 1979. 56,40 DM
- Heft 54: HERRMANN, R.: Die Verfestigungsschrumpfung des mitteldeutschen Kupferschiefers. — S. 5–27, 5 Abb., 3 Taf., 1980.
 HINSCH, W.: Profiltypen des Miozäns im Gebiet der Kreise Steinburg, Pinneberg und Segeberg Süd (Holstein). — S. 29–55, 6 Abb., 3 Tab., 1980.

*) Titel und Preise von Heft 1–45 können bei der E. Schweizerbart'schen Verlagsbuchhandlung erfragt werden.

- GRAMANN, F., HARRE, W. & KREUZER, H.: A K-Ar Glauconite Age for Early Eocharian Asterigerina Beds within the German Oligocene. — S. 57–60, 1 Tab., 1980.
- KREUZER, H., KUSTER, H., DANIELS, C. H. von, HINSCH, W., SPIEGLER, D. & HARRE, W.: K-Ar Dates for Late Oligocene Glauconites from NE Lower Saxony (NW Germany). — S. 61–74, 3 Fig., 1 Tab., 1980. 31,60 DM
- Heft 55: HOFFMANN, K., unter Mitarbeit von JORDAN, R.: Die Stratigraphie, Paläogeographie und Ammonitenführung des Unter-Pliensbachium (Carixium, Lias gamma) in Nordwest-Deutschland. — S. 3–439, 32 Abb., 3 Tab., 40 Taf., 1982. 182,— DM
- Heft 56: SCHREINER, A., unter Mitarbeit von WERNER, J.: Zur Quartärgeologie in der Umgebung des Eem-Interglazials von Krumbach/Saulgau (Baden-Württemberg). — S. 5–43, 7 Abb., 4 Tab., 1 Taf., 1980.
- SIMON, T.: Erdfälle im Muschelkalkkarst der westlichen Hohenloher Ebene zwischen Kocher und Jagst. — S. 45–75, 13 Abb., 7 Tab., 1980 28,— DM
- Heft 57: KELCH, H.-J. & PAULUS, B.: Die Tiefbohrung Velpke-Asse Devon 1. — S. 3–175, 20 Abb., 10 Tab., 17 Taf., 1980 85,— DM
- Heft 58: ČEPEK, P. & KEMPER, E.: Der Blättertonstein des nordwestdeutschen Barrême und die Bedeutung des Nannoplanktons für die fein laminierten, anoxisch entstandenen Gesteine. — S. 3–13, 2 Taf., 1981.
- GAIDA, K.-H., GEDENK, R., KEMPER, E., MICHAELIS, W., SCHEUCH, R., SCHMITZ, H.-H. & ZIMMERLE, W.: Lithologische, mineralogische und organisch-geochemische Untersuchungen an Tonsteinen und Tonmergelsteinen der Unterkreide Nordwestdeutschlands (unter besonderer Berücksichtigung der Schwarzschiefer). — S. 15–47, 8 Abb., 2 Tab., 2 Taf., 1981. 29,40 DM
- Heft 59: SCHREINER, A. & EBEL, R.: Quartärgeologische Untersuchungen in der Umgebung von Interglazialvorkommen im östlichen Rheingletschergebiet (Baden-Württemberg). — S. 3–64, 9 Abb., 5 Tab., 3 Taf., 1981. 36,40 DM
- Heft 60: RUSSELL, D. E.: International Geological Correlation Programme. Project 124: The Northwest European Tertiary Basin. Tetrapods of the Northwest European Tertiary Basin. — S. 5–72, 1 Tab., 1982 34,— DM
- Heft 61: SCHMID, F. et al.: Die Maastricht-Stufe in NW-Deutschland. T. 2: Fossilien aus der Schreibkreide. — S. 5–293, 40 Abb., 9 Tab., 38 Taf., 1982 85,— DM
- Heft 62: SCHMIDT-THOMÉ, P.: Geologische Karte von Helgoland mit Erläuterungen. — S. 3–17, 4 Abb., 3 Taf., 1982 24,40 DM
- Heft 63: BARTZ, J. mit Beiträgen von G. VON DER BRELIE & H. MAUS: Quartär und Jungtertiär II im Oberrheingraben im Großraum Karlsruhe. — S. 3–237, 28 Abb., 8 Tab., 2 Taf., 1982 72,80 DM
- Heft 64: KELLER, S.: Die Oberkreide der Sack-Mulde bei Alfeld (Cenoman – Unter-Coniac) – Lithologie, Biostratigraphie und Inoceramen. — S. 3–171, 61 Abb., 2 Tab., 8 Taf., 1982 56,— DM
- Heft 65: Das späte Apt und frühe Alb Nordwest-Deutschlands, Versuch der vollständigen Analyse einer Schichtenfolge. Koordiniert von EDWIN KEMPER. — S. 5–703, 76 Abb., 27 Tab., 68 Taf., 1982 126,— DM
- Heft 66: KLOSTERMANN, J.: Die Geologie der Venloer Scholle (Niederrhein). — S. 3–115, 40 Abb., 6 Tab., 1983 43,80 DM
- Heft 67: UNGER, H. J.: Versuch einer Neugliederung der Oberen Süßwassermolasse. — S. 5–35, 6 Abb., 3 Tab., 1983.

- UNGER, H. J.: Die Makro-Flora der Mergelgrube Aubenham nebst Bemerkungen zur Lithologie, Ökologie und Stratigraphie. – S. 37–129, 5 Abb., 2 Tab., 30 Taf., 1983 29,- DM
- Heft 68: JÄGER, M.: Die Maastricht-Stufe in NW-Deutschland. Teil 3. Serpulidae (Polychaeta sedentaria) aus der norddeutschen höheren Oberkreide – Systematik, Stratigraphie, Ökologie – S. 3–219, 7 Abb., 15 Tab., 16 Taf., 1983 . . . 59,80 DM
- Heft 69: LÜTKE, F. & KOCH, J.: Das Inkohlungsbild des Paläozoikums im Westharz und seine Interpretation. – S. 3–40, 3 Abb., 2 Tab., 3 Taf., 1983 24,40 DM
- Heft 70: Die Automatische Datenverarbeitung als Hilfsmittel bei der Aufnahme und Konstruktion geowissenschaftlicher Karten. Zusammengestellt von RENIER VINKEN. – 1983 61,- DM
- Heft 71: SCHIRMER, W. et al.: Holozäne Talentwicklung – Methoden und Ergebnisse. – S. 5–370, 2 Abb., 1983 78,- DM
- Heft 72: WEISS, W.: Heterohelicidae (seriale planktonische Foraminiferen) der tethyalen Oberkreide (Santon bis Maastricht). – S. 3–93, 10 Abb., 9 Taf., 1983 . . . 36,40 DM
- Heft 73: 25 Jahre Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung. – 418 S., 1984 145,60 DM
- Heft 74: COLIN, H.-J. & TIMPE, CHR.: Erfassung, Speicherung und geologische Auswertung der Schichtenverzeichnisse von Bohrungen unter Anwendung von Datenverarbeitungsverfahren. – S. 3–37, 13 Abb., 1 Taf., 1984 17,- DM
- Heft 75: Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. Friedrich Bender. – S. 3–736, 268 Abb., 57 Tab., 7 Taf., 1984 229,- DM
- Heft 76: MENKE, B. & TYNNI, R.: Eeminterglazial und das Weichselfrühglazial von Rederstall/Dithmarschen und ihre Bedeutung für die mitteleuropäische Jungpleistozän-Gliederung. – S. 3–120, 18 Abb., 7 Tab., 9 Taf., 1984 59,60 DM
- Heft 77: ERNST, H.: Die Maastricht-Stufe in NW-Deutschland, Teil 4. Ontogenie, Phylogenie und Autökologie des inarticulaten Brachiopoden *Isocrania* in der Schreibkreidefazies NW-Deutschlands (Coniac bis Maastricht). – S. 3–105, 37 Abb., 3 Tab., 8. Taf., 1984 36,40 DM
- Heft 78: LOOK, E.-R.: Geologie und Bergbau im Braunschweiger Land (Nördliches Harzvorland, Asse, Elm-Lappwald, Peine-Salzgitter, Allertal) – Dokumentation zur Geologischen Wanderkarte 1:100 000. – S. 3–467, 143 Abb., 17 Tab., 1 Kt., 1984 74,40 DM
- Heft 79: BREUEL, B.: Die Rolle der Geowissenschaften bei der Strukturentwicklung des Landes Niedersachsen. – S. 3–8, 1984.
- BENDER, F.: Festvortrag aus Anlaß der Errichtung des Niedersächsischen Landesamtes für Wasserwirtschaft. – S. 9–14, 1984.
- BENDER, F. & DELISLE, G.: Wachsende Rohstoffprobleme trotz wachsender Rohstoffreserven. – S. 15–39, 12 Abb., 1984 19,40 DM
- Heft 80: SCHULZ, M.-G.: Das Maastricht in NW-Deutschland, Teil 5. Die Evolution der Echiniden-Gattung *Galerites* im Campan und Maastricht Norddeutschlands. – S. 3–93, 14 Abb., 15 Taf., 1985 43,80 DM
- Heft 81: ORTLAM, D.: Neue Aspekte zur Deutung von *Menaspis armata* EWALD (Kupferschiefer, Zechstein 1, Deutschland) mit Hilfe der stereoskopischen Röntgentechnik. – S. 3–57, 12 Abb., 2 Tab., 13 Taf., 1985.